

유연성 폴리이미드 기판 위의 금 나노망

김현웅* · 백광현** · 김지현*** · 장수환*†

*단국대학교 화학공학과
448-701 경기도 용인시 수지구 죽전로 152
**홍익대학교 재료공학부
339-701 충남 연기군 조치원읍 세종로 2639
***고려대학교 화공생명공학과
136-701 서울시 성북구 안암로 145
(2012년 12월 13일 접수, 2013년 1월 28일 채택)

Gold Nanonetworks on a Flexible Polyimide Substrate

Hyonwoong Kim*, Kwang Hyeon Baik**, Jihyun Kim*** and Soohwan Jang*†

*Department of Chemical Engineering, Dankook University, 152 Jukjeon-ro, Suji-gu, Yongin-si, Gyeonggi 448-701, Korea

**Department of Materials Science and Engineering, Hongik University, 2639 Sejong-ro, Jochiwon-eup, Yeongi-gun, Chungnam 339-701, Korea

***Department of Chemical and Biological Engineering, Korea University, 145 Anam-ro, Seongbuk-gu, Seoul 136-701, Korea

(Received 13 December 2012; accepted 28 January 2013)

요 약

불규칙한 나노선의 모임인 금 나노망이 간단한 수용액 합성법을 통하여 합성되었다. 직경이 10-15 nm 크기의 금 나노망은 APTMS (3-aminopropyltrimethoxysilane) 처리를 통하여 기판과의 접착력을 크게 향상시킬 수 있었다. 코팅 횟수의 조절을 통하여 기판 위 금 나노망의 밀도 조절이 가능하였으며, 균일하게 코팅된 나노망은 물리적 및 전기적으로 서로 연결된 구조를 보였다. 유연성 PI(polyimide) 기판에 증착된 금 나노망은 구부리기 전, 후 및 구부렸다 편 상태에서 동일한 전기 전도성을 나타내었다.

Abstract – By using a simple solution based method, gold nanonetworks which are randomly distributed gold nanowires arrays were synthesized. After APTMS (3-aminopropyltrimethoxysilane) treatment, adhesion of gold nanonetworks with 10-15 nm diameters to the substrate was greatly enhanced. Density of gold nanonetworks increased with number of coating, and uniformly coated nanonetworks were connected physically and electrically. Gold nanonetworks deposited on the flexible polyimide substrate shows constant electrical conductivity for physical bending of the substrate.

Key words: Flexible, Gold, Nanonetworks, APTMS

1. 서 론

최근 들어 구부리거나 휘어도 작동이 가능한 유연 소자(flexible device)에 대한 관심이 날로 증가하고 있으며 이와 관련된 연구도 활발히 진행되고 있다[1-5]. 두루마리 디스플레이(roll-up display), 전자신문(electronic paper), 멀티미디어 및 센서 용 착용가능 기기(wearable device)의 구현은 기존의 실리콘 등의 무기물 반도체를 기반으로 하는 반도체 공정법을 벗어난 기판의 선택과 공정을 요한다[6-8]. 유연 소자 용 기판으로는 polyimide(PI), polyethylene(PE), polyethylene terephthalate(PET) 등의 고분자 물질이 연구되고 있으나, 높은 온도 환경에서의 열화 특성으로 인하여 후속 고온 공정의 적용이 제한적이다. 그럼에도 불구하고 최근에 개발된 PI 계열의 기판은 300 °C 이상의 공정에도 안정한 특성을 보이므로 유연 소자 용 기판으로 널리

사용되고 있으며, 이를 이용한 유연성 기판 위의 트랜지스터, 발광다이오드, 센서 등이 보고되었다[9-11].

유연 소자의 특성 중 가장 중요한 점 중 하나는 외력에 의한 기판의 변형시, 소자의 각 부분에 가해지는 스트레인(strain)을 최소화하면서 평평한 상태에서의 전기적 성질을 유지하는 것이다. 이를 위해서는 소자를 구성하는 반도체 물질 및 금속 전극과 유연 기판(flexible substrate)의 강한 결합력이 요구된다. 반도체 물질 및 금속 전극과 유연 기판과의 결합력을 높이기 위한 방법으로는 유연 기판을 플라즈마 처리하여 결합력을 증대시키는 방법, 유연 기판의 표면을 아미노기(amino group)를 비롯한 각종 작용기로 치환하는 화학처리 방법, 접착층(adhesive interlayer)을 이용하는 방법 등이 있다. 또한 금속 전극을 리본 및 mesh 형태로 제작함으로써 금속 기판에 가해지는 스트레인을 최소화하여 결합력을 증가시키는 방법 등이 있다[12-18].

금은 전연성 및 화학적 내구성, 전기 전도도가 매우 우수한 금속으로 반도체 산업 전반에서 전극 물질로 널리 사용되는 물질이다. 나

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: jangmountain@dankook.ac.kr

노미터 크기의 점(*particle*), 선(*wire*), 망(*network*) 형태로 이루어진 금은 일반적인 벌크(*bulk*) 형태에 비해서 매우 다른 전기적, 광학적, 화학적, 물리적 특성을 나타낸다[19]. 예를 들어, 금 나노점의 크기가 드브로이 파장(*de Broglie wavelength*)에 근접할 때 양자 크기 효과(*quantum size effect*)에 의하여 가전자대(*valence band*)와 전도대(*conduction band*)가 분리되어 벌크 형태 금의 전도성과는 상이한 밴드갭을 가지는 반도체적 성질을 나타낸다. 또한, 불규칙한 방향성을 가진 나노선의 집합인 금 나노망(*nanonetwork*)의 경우 직경이 나노미터 사이즈로 줄어들어 따라 신축성 및 유연성이 크게 증가하므로 유연 소자의 전극 물질로 활용이 가능하다. 나아가, 수용액 방법으로 합성된 금 나노망은 기존의 반도체 공정에서 전극 박막 증착을 위해 사용되는 스퍼터(*sputter*) 및 전자선증발기(*ebeam evaporator*) 방법 대비 소량의 원재료를 요하므로 공정상 원가를 크게 낮출 수 있는 장점을 가지고 있다.

본 연구에서는 공정이 간단하고 경제적인 수용액 합성법을 이용하여 10~15 nm 직경의 금 나노망을 형성하였다. 합성된 금 나노망은 SiO₂/Si 및 PI 기판에 효과적으로 접착되었으며 밀도가 조절되었다. 또한, 유연 소자의 전극 물질 적용을 위하여 PI 유연 기판 위에서 금 나노망의 전기적 특성이 고찰되었다.

2. 실험

금 나노망을 합성하기 위하여 0.25 mM의 sodium tetrachloroaurate (III) dihydrate (NaAuCl₄·2H₂O) 수용액 200 mL가 가열되며 교반되었다. 80 °C로 가열된 용액에 1.5 mM의 trisodium citrate (C₆H₅Na₃O₇) 수용액 10 mL를 첨가한 뒤 강하게 교반하여 금 나노망을 합성하였다. 합성된 금 나노망 용액은 TEM (*transmission electron microscope*) 용구리 그리드(*copper grid*) 및 SiO₂/Si 기판에 스프레이를 이용하여 한 방울 떨어뜨려진 후 자연 건조하여 모양 및 표면 특성이 TEM과 SEM (*scanning electron microscope*)을 통하여 관찰되었다.

합성된 금 나노망과 기판 사이의 결합력을 향상시키기 위하여 APTMS (3-aminopropyltrimethoxysilane)가 접착층으로 사용되었다. 준비된 기판은 1,000 mM의 APTMS 수용액에 5분 동안 담지되었다. 탈이온수(*deionized water*)와 질소 가스로 세척 및 건조 후 120 °C 오븐에 5분간 열처리되었다. APTMS 처리된 기판과 처리되지 않은 기판 상의 금 나노망 분포 및 밀도가 SEM을 통하여 관찰되었다.

구부린 상태 및 구부림 전, 후 금 나노망의 전기 전도성 변화가 관찰되었다. PI 유연 기판에 포토 리소그래피(*photolithography*) 및 리프트 오프(*lift-off*) 방법을 통하여 Ti/Au (20/200 nm) 금속 패드를 전자선증발기를 사용하여 증착시킨 후 금 나노망을 접착하여 구부린 상태 및 구부림 전, 후의 전기 전도도가 반도체 특성 분석기(*semiconductor parameter analyzer, Agilent 4156B*)를 통하여 분석되었다.

3. 결과 및 고찰

불규칙한 나노선의 모임인 금 나노망이 합성되었다. 나노선의 모양을 만들기 위한 별도의 시약(*capping agent*) 첨가 없이 시트르산 이온(*citrate*)은 수용액 상에서 금 전구체 표면을 감싸면서 동시에 환원제의 역할을 하여 환원된 금 입자들이 무작위로 선의 형태로 결합하게 한다[20]. 이와 같은 간단한 단일 과정(*one-step process*)의 반응을 통하여 80 °C에서 금 나노망이 합성되었다. Fig. 1은 합성된 금

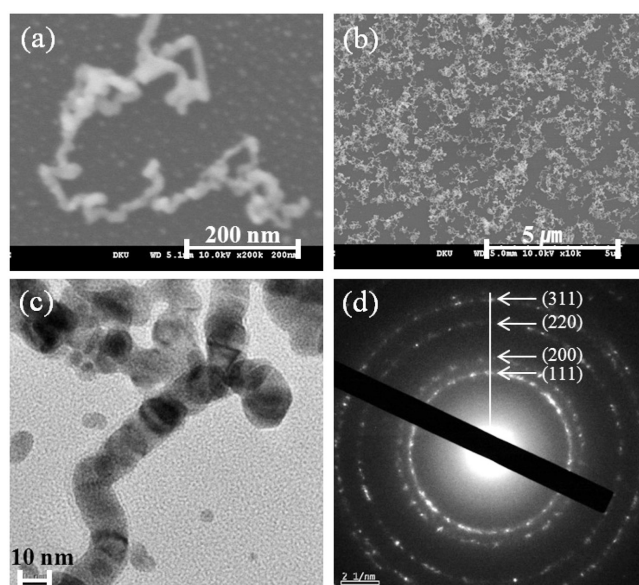


Fig. 1. SEM images of (a) isolated Au nanowire, and (b) Au nanowire networks. (c) TEM image of isolated Au nanowires, and (d) SAED (selected area electron diffraction) pattern of Au nanonetwork.

나노망의 TEM 및 SEM 이미지를 나타낸다. 합성된 금 나노망의 지름은 10~15 nm, 단일 나노선의 길이는 약 1 μm이었다. 기판의 표면에 고르게 분포되어 있었으며 구불구불한 금 나노선은 서로 연결된 그물 구조로 존재한다(Fig. 1(b)). Fig. 1(d)의 SAED (selected area electron diffraction) 패턴을 통해, 금 나노망의 결정면이 (111), (200), (220), (311) 면으로 구성되어 있음을 확인할 수 있다. 이를 통하여 금 나노망은 각각 독립적인 방향으로 성장된 단결정(*single crystal*) 나노선이 결합되어 이루어졌음을 유추해 볼 수 있다[20-21].

합성된 금 나노망과 기판의 결합력 강화를 통한 유연 소자용 전극 활용을 위하여, 기판의 접착 물질인 APTMS 처리 여부에 따른 금 나노망의 표면 접착력 영향이 조사되었다. APTMS의 분자식은 [(CH₃O)₃-Si(CH₂)₃NHCH₂CH₂NH₂]으로써 분자 구조의 한 쪽 끝은 메톡시기(*methoxy group, CH₃O-*)가 위치하고 다른 한 쪽 끝은 금과 결합력이 강한 아미노기(*amino group, -NH₂*)로 종결되는 이작용기(*bifunctional*) 분자이다[18]. APTMS 처리를 통하여 SiO₂ 또는 Polyimide 표면에 존재하는 -OH(*hydroxyl group*)를 APTMS로 대체하여 기판에 APTMS를 부착할 수 있고 그 결과 APTMS가 코팅된 기판 표면의 상태를 금과 결합력이 강한 아미노기로 치환할 수 있다[22]. Fig. 2는 APTMS 처리된 기판과 APTMS 처리가 되지 않은 기판을 금 나노망 용액에 담근 후 건조한 모습의 SEM 이미지이다.

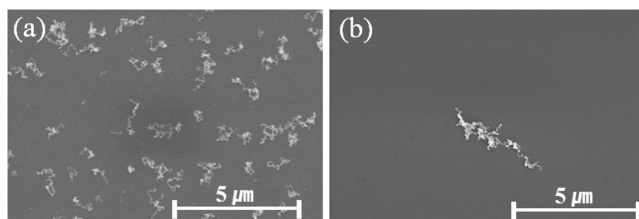


Fig. 2. SEM images of Au nanonetworks on SiO₂/Si substrate which is treated (a) with APTMS, and (b) not with APTMS.

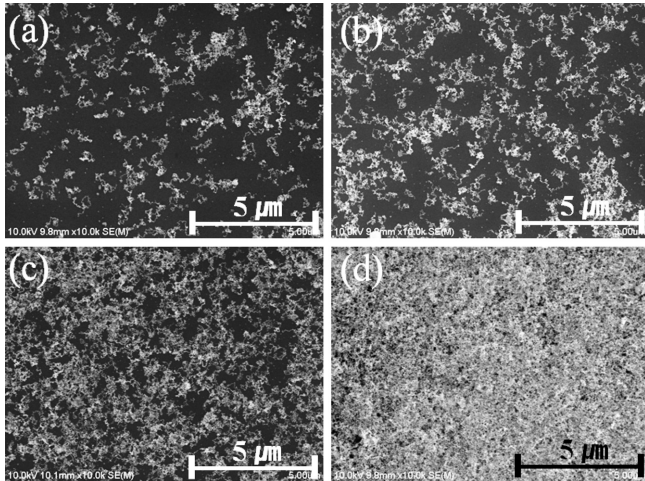


Fig. 3. SEM images of Au nanonetworks immersed in the solution for 8 hrs (a) 1, (b) 2, (c) 3, and (d) 4 times.

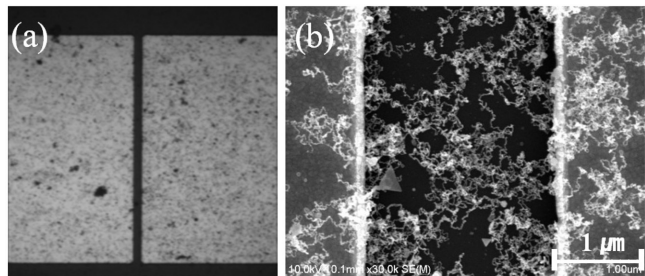


Fig. 4. (a) Optical image and (b) SEM image of Au nanonetworks between 2 Ti/Au pads.

APTMS 처리 후 금 나노망과 APTMS의 인력 증가로 인해 금 나노망의 기판 접착력이 크게 향상되었음을 알 수 있다. Fig. 3은 APTMS 처리된 기판의 코팅 횟수에 따른 금 나노망의 밀도 변화를 나타낸 결과이다. 코팅 횟수가 늘어남에 따라 기판 표면에 코팅된 금 나노망의 밀도가 증가함을 알 수 있다. 1회 코팅 시 각각의 금 나노망은 서로 연결되지 않고 분리되어 있으나, 2회 코팅 시 각각의 서로 연결된 금 나노망의 집합이 관찰되었으며, 코팅 횟수를 세 번으로 늘린 경우에는 표면의 모든 금 나노망이 서로 연결되었다. Fig. 4는 Ti/Au (20/200 nm)의 금속 패드 사이에 코팅된 금 나노망의 SEM 이미지를 나타낸다. 금 나노망이 금속 패드와 기판 사이의 높이 차이에 관계 없이 모두 연결되어 있음을 확인할 수 있다. 패드 사이에 접착된 금 나노망은 아세톤 스프레이 등의 세척 과정에서 손실되지 않았다.

나노미터 크기의 나노선으로 이루어진 금속 나노망은 뛰어난 신축성을 갖는다. 구부러지거나 휘어지는 기판 위의 금 나노망은 압력 또는 장력을 받아 변형이 되는 경우에 금 나노망의 구불구불한 곡선부는 퍼지거나 수축됨으로써 기판의 변형에 따른 스트레인을 감내할 수 있다[23]. Ti/Au (20/200 nm)가 증착된 PI 유연 기판 위에 합성된 금 나노망이 코팅되었다. 곡률 반경(radius of curvature)이 7.5 mm인 상태로 구부러진 상태에서 -10 mV~10 mV의 전압 변화에 따른 전류 변화가 측정되었다(Fig. 5). 지름 10~15 nm의 나노망 저항에 의한 열적 변형을 최소화하기 위하여 전압 변화는 최소화되었다. Fig. 6는 구부러지기 전, 구부린 상태, 구부린 후 퍼진 상태에서 금속 패드 사이에 코팅된 금 나노망의 전압변화에 따른 전류 변화를 나타낸다. 전

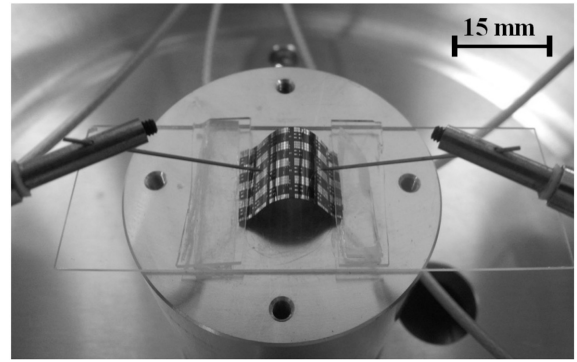


Fig. 5. Photograph of bent flexible PI substrate on which Au nanonetworks are coated.

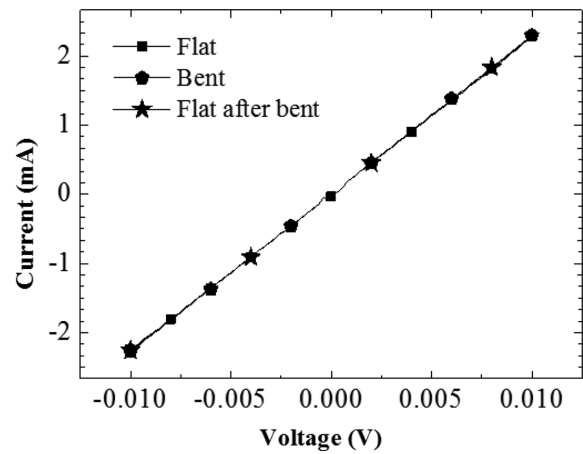


Fig. 6. Current-voltage characteristics of Au nanonetworks on flat (black), bent (red), and flat after bent (blue) PI substrate.

압의 증가에 비례하여 전류 값이 증가하는 옴(ohmic) 특성을 나타내며, 이는 금속 패드와 금 나노망 사이에 수용액 합성으로 인한 유기물 층이 존재하지 않음을 의미하며 물리적 전기적으로 연결되어 있음을 의미한다. PI 유연 기판에 증착된 금 나노망은 기판의 물리적 변화에 관계 없는 전기 전도성을 나타내었다.

4. 결 론

공정이 간단하고 경제적인 수용액 합성법을 이용하여 80 °C에서 지름 10~15 nm의 금 나노망이 합성되었다. 기판의 APTMS 처리를 통하여 기판과 금 나노망 사이의 결합력을 크게 향상시킬 수 있었으며, 기판에 코팅된 금 나노망은 코팅 횟수의 증가에 따라 증가된 밀도를 나타내었다. 기판에 균일한 분포로 증착된 금 나노망은 물리적, 전기적으로 연결된 형태를 지녔다. PI 유연 기판에 증착된 금 나노망은 구부러지기 전, 구부린 상태, 구부린 후 퍼진 상태에서 일정한 전기 전도성을 나타내었으며, 유연 소자의 금속 전극 용 활용 가능성을 보여주었다.

감 사

이 논문은 2012년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업입니다(No. 2012R1A1B4002649).

참고문헌

- Lu, X. and Xia, Y., "Electronic Materials: Buckling Down for Flexible Electronics," *Nat. Nanotechnol.*, **1**, 163-164(2006).
- Sun, Y. and Rogers, J. A., "Inorganic Semiconductors for Flexible Electronics," *Adv. Mater.*, **19**(15), 1897-1916(2007).
- Kim, D., Ahn, J., Choi, W. M., Kim, H., Kim, T., Song, J., Huang, Y. Y., Liu, Z., Lu, C. and Rogers, J. A., "Stretchable and Foldable Silicon Integrated Circuits," *Science*, **320**, 507-511(2008).
- Shin, G. and Ha, J. S., "Fabrication of Flexible Passive Matrix by Using Silicon Nano-ribbon," *Korean Chem. Eng. Res.(HWA-HAK KONGHAK)*, **49**(3), 338-341(2011).
- Hahn, Y., "Zinc Oxide Nanostructures and Their Applications," *Korean J. Chem. Eng.*, **29**(9), 1797-1813(2011).
- Viventi, J., Kim, D., Vigeland, L., Frechette, E. S., Blanco, J. A., Kim, Y., Avrin, A. E., Tiruvadi, V. R., Hwang, S., Vanleer, A. C., Wulsin, D. F., Davis, K., Gelber, C. E., Palmer, L., Spiegel, J. V. D., Wu, J., Xiao, J., Huang, Y., Conteras, D., Rogers, J. A. and Litt, B., Wu, Y.-F., Kopolnek, D., Ibbetson, J. P., Parikh, P., Keller, B. P. and Mishra, U. K., "Flexible, Foldable, Actively Multiplexed, High-density Electrode Array for Mapping Brain Activity *in vivo*," *Nat. Neurosci.*, **14**, 1599-1605(2011).
- Rothberg, J. M., Hinz, W., Rearick, T. M., Schultz, J., Mileski, W., Davey, M., Leamon, J. H., Johnson, K., Milgrew, M. J., Edwards, M., Hoon, J., Simons, J. F., Marran, D., Myers, J. W., Davdson, J. F., Branting, A., Nobile, J. R., Puc, B. P., Light, D., Clark, T. A., Huber, M., Branciforte, J. T., Stoner, I. B., Cawley, S. E., Lyons, M., Fu, Y., Homer, N., Sedova, M., Miao, X., Reed, B., Sabina, J., Feierstein, E., Schorn, M., Alanjary, M., Dimalanta, E., Dressman, D., Kasinskas, R., Sokolsky, T., Fidanza, J. A., Namsarev, E., Mckernan, K. J., Williams, A., Roth, G. T. and Bustillo, J., "An Integrated Semiconductor Device Enabling Non-optical Genome Sequencing," *Nat.*, **475**, 348-352(2011).
- Venkatesan, B. M. and Bashir, R., "Nanopore Sensors for Nucleic Acid Analysis," *Nat. Nanotechnol.*, **6**, 615-624(2011).
- Zhou, L., Wanga, A., Wu, S., Sun, J. and Park, S., "All-organic Active Matrix Flexible Display," *Appl. Phys. Lett.*, **88**, 083502 (2006).
- Kim, Y. S., "Microheater-intergrated Single Gas Sensor Array Chip Fabricated on Flexible Polyimide Substrate," *Sens. Actuators B-Chem.*, **114**, 410-417(2006).
- Engel, J., Chen, J. and Liu, C., "Development of Polyimide Flexible Tactile Sensor Skin," *J. Micromech. Microeng.*, **13**, 359-366 (2003).
- Nakamura, Y., Suzuki, Y. and Watanabe, Y., "Effect of Oxygen Plasma Etching on Adhesion Between Polyimide Films and Metal," *Thin Solid Films*, **290-291**, 367-369(1996).
- Lommatzshch, U., Pasedag, D., Baalman, A., Ellinghorst, G. and Wagner, H., "Atmospheric Pressure Plasma jet Treatment of Polyethylene Surfaces for Adhesion Improvement," *Plasma Process Polym.*, **4**, S1041-S1045(2007).
- Yun, H. K., Cho, K., Kim, J. K., Park, C. E., Sim, S. M., Oh, S. Y. and Park, J. M., "Adhesion Improvement of Epoxy Resin/Polyimide Joints by Amine Treatment of Polyimide Surface," *Polymer*, **38**(4), 827-834(1997).
- Seol, Y. G., Lee, N.-E., Park, S. H. and Bae, J. Y., "Improvement of Mechanical and Electrical Stabilities of Flexible Organic Thin Film Transistor by Using Adhesive Organic Interlayer," *Org. Electron.*, **9**, 413-417(2008).
- Kim, D. and Rogers, J. A., "Stretchable Electronics : Materials Strategies and Devices," *Adv. Mater.*, **20**, 4887-4892(2008).
- Shin, G., Bae, M. Y., Lee, H. J., Hong, S. K., Yoon, C. H., Zi, G., Rogers, J. A. and Ha, J. S., "SnO₂ Nanowire Logic Devices on Deformable Nonplanar Substrates," *ACS nano*, **5**(12), 10009-10016 (2011).
- Sato, T., Brown, D. and Johnson, B. F. G., "Nucleation and Growth of Nano-Gold Colloidal Lattices," *Chem. Commun.*, 1007-1008(1997).
- Daniel, M. and Astruc, D., "Gold Nanoparticles : Assembly, Supramolecular Chemistry, Quantum-size-related Properties, and Applications Toward Biology, Catalysis, and Nanotechnology," *Chem. Rev.*, **104**, 293-346(2004).
- Pei, L., Mori, K. and Adachi, M., "Formation Process of Two-dimensional Networked Gold Nanowires by Citrate Reduction of AuCl₄⁻ and the Shape Stabilization," *Langmuir*, **20**(18), 7837-7843(2004).
- Vasilev, K., Zhu, T., Wilms, M., Gillies, G., Lieberwirth, I., Mittler, S., Knoll, W. and Kreiter, M., "Simple, One-step Synthesis of Gold Nanowires in Aqueous Solution," *Langmuir*, **21**(26), 12399-12403(2005).
- O'mahony, T., Owens, V. P., Murrhy, J. P., Guihen, E., Holmes, J. D. and Glennon, J. D., "Alkylthiol Gold Nanoparticles in Open-tubular Capillary Electrochromatography," *J. Chromatogr. A*, **1004**, 181-193(2003).
- Azulai, D., Belenkova, T., Gilon, H., Barkay, Z. and Markovich, G., "Transparent Metal Nanowire Thin Films Prepared in Meso-structured Templates," *Nano Lett.*, **9**(12), 4246-4249(2009).