

주울 열에 의한 투명 전도성 탄소나노튜브 필름의 표면저항 저감 효과

Reduction effect of surface resistance of transparent carbon nanotube film by using joule heating

*윤 여환¹, 송 진원², #한 창수³

*Yeo-Hwan Yoon¹, Jin-Won Song², #Chang-Soo Han³ (cshan@kimm.re.kr)
^{1,2,3} 한국기계연구원 지능형정밀기계연구본부

Key words : Joule heating, Single wall carbon nanotube, Transparent conductive film

1. 서론

탄소나노튜브 (Carbon Nanotube, CNT)의 우수한 물리적 특성을 이용하여 electrical device, field emitters, field effect transistors[1], ultracapacitor, composite, electrical and chemical sensor[2] 등 다양한 분야에 연구가 이루어 지고 있으며, 탄소나노튜브의 고세장비(High aspect ratio) 특성으로 인해 박막 필름으로 제작했을 때 투명성이 유지되는 성질을 이용하여 전도성 투명필름으로 개발하기 위한 연구가 활발히 이루어 지고 있다.

투명전극재료 중에서 터치스크린과 같은 전도성 필름으로 사용되기 위해서는 우선 가시광영역(400nm ~ 700nm)에서 80%정도의 광투과도를 가지며 $10^3 \Omega/\text{sq}$ 이하의 표면전도도를 가지는 것이 바람직하다. 또한 optical bandwidth 가 3.5eV 정도이기 때문에 자외선영역은 모두 투과 시키고 적외선영역의 높은 반사율, 적절한 에칭 특성을 가지고 있어야 한다. 기존의 투명전도성 필름으로는 유리에 코팅되어 있는 ITO(Indium Tin Oxide)가 주로 이용되고 있다.[4,5] 그러나 ITO는 sputtering 으로 제작 시 열처리 조건과 증착 두께에 따라 저항값이 변화하는데 낮은 저항을 얻기 위하여 200℃ 정도에서 열처리를 할 경우 플라스틱 재료에는 적용이 매우 어려워 대면적의 유연(flexible) 전극 제작이 어렵다. 또한 ITO는 주원료 In 에 의한 재료비의 상승, In 의 확산으로 인한 소자열화, 수소 plasma 하에서의 In, Sn 의 높은 환원성, 그에 따라 수반되는 소자의 불안정성 등의 문제점을 가진다. 하나의 대안으로 전도성 폴리머를 이용할 경우 기존의 코팅 방법을 이용할 수 있고 기관과의 접착력 및 열 팽창력 측면에서 우수한 특성을 나타내기 때문에 공정 비용과 공정이 단순해지는 장점은 있으나 전도성 고분자 자체의 저항이 금속에 비하여 크며, 가시광선 영역의 빛을 대부분 흡수하기 때문에 코팅두께를 얇게 하여 투명도를 유지할 경우 저항이 커지는 단점이 있다. 이러한 문제점들을 보완할 수 있는 새로운 물질의 개발이 요구되었고, 다양한 재료의 개발이 이루어져 왔다.

최근 전도성 고분자의 도핑상태를 조절함과 동시에 코팅된 나노입자들의 연결 상태, 접촉 저항 등을 조절하여 유기투명전극의 표면저항은 수백 Ω/sq 수준이다.

LCD, 유기 EL 등 기존의 평판디스플레이의 ITO 투명전극을 대체하여 저가의 디스플레이를 구현하려면 저항값을 수십 Ω/sq 수준으로 낮추어 하는데 이를 위해서는 CNT 의 나노스케일의 분산, 금속 성질의 CNT 와 반도체 성질의 CNT 를 분리시키는 연구가 선행되어야 하며 이렇게 개발된 투명전극은 folding 에 의한 전기적 특성의 변화가 매우 적으며 코팅공정을 이용하므로 진공, 에칭에 의한 제조원가 절감과 환경에 유해한 화학약품으로 인한 문제점도 해결할 수 있다.

따라서 본 연구에서는 전기적 특성이 월등히 뛰어나고 소량의 첨가만으로도 percolation threshold[3]와 투명성을

보장하는 단일벽 탄소나노튜브 (single wall carbon nanotube, SWNT)를 이용하여 투명 전도성 필름을 제작하고 joule 발열에 의한 저항 값 저감효과 연구를 수행하였다.

2. 실험

2.1 Transparent CNT film

Arc-discharge 방법으로 합성된 SWNT 시료는 SWNT 외 에 amorphous, fullerene 등의 carbonaceous materials 와 catalyst 로 작용되는 transition elements 가 포함되어 있으며 이러한 부산물들은 SWNT 의 응용측면에서 최상의 성능을 제한시킬 수 있다. 따라서 본 연구에서는 고순도 95%의 SWNT 를 사용하여 필름을 제작함으로써 일련의 정제과정에서 발생할 수 있는 SWNT 의 물리적 특성저하를 최소화하고 SWNT 가 투명전극으로써 최상의 성능을 구현하도록 연구를 수행하였다. SWNT 의 우수한 전도 특성에도 불구하고 percolation 에 의해 전도도의 향상을 가져오기 위해서는 적은 양의 SWNT 를 혼합하여야 하며, 마이크로 스케일로 응집된 SWNT 들은 전극의 투명도를 크게 저하시키므로 투명전극으로 이용하기에는 부적절할 수 있다.

따라서 본 연구에서는 정제와 분산으로 발생될 수 있는 SWNT 의 특성저하를 최소화 하기 위하여 계면활성제 (Sodium dodecyl sulfate, SDS)를 사용하여 SWNT 를 DI-water 에 분산하였다. SWNT 용액의 농도는 1 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 이며 1wt%의 SDS 는 SWNT 표면을 코팅하여 SWNT 간에 발생하는 van der waals force 를 억제하는 역할을 하여 용매상에 SWNT 가 원활히 분산되게 하며, 이렇게 분산된 용액을 0.5~4 ml까지 0.5 ml 씩 증가시키면서 진공필터 방법을 이용하여 투명전도성 필름을 제작하였다. 이때 필터로는 AAO(Anodic Aluminum Oxide; pore size 200nm)를 사용하였으며 과량의 DI-water 로 필터링함으로써 SWNT 표면에 코팅된 계면활성제를 세척하는 과정을 실시하였다. 이렇게 제작된 AAO 층과 SWNT 층으로 이루어진 filter 에서 SWNT 필름만을 얻기 위하여 염기성인 $\text{NaOH}_3(3\text{M})$ 용액에 두 층으로 이루어진 AAO filter 를 60 분간 넣어 AAO 층을 녹이고 과량의 DI-water 로 중화시키면서 SWNT 층만을 유리에 접합하여 투명전도성 필름을 제작하였다.

UV/Vis spectrophotometer(Optizen 2120 UV plus; mecasys)와 4-point probe(CMT-series; AIT) 장비를 이용하여 투명도와 표면저항 값을 측정하여 Fig.1 에서 보는 바와 같이 SWNT 용액의 첨가량에 대하여 각각 97~65%까지의 투명도를 얻었으며 3.5k ~ 240ohm/sq 까지의 표면저항 값을 얻을 수 있었다.

2.2 Joule heating 에 의한 표면저항 감소

본 연구에서 제작된 Transparent CNT film 의 joule heating 을 위하여 Fig. 2 에서 보는 바와 같이 회로를 구성하여 전압

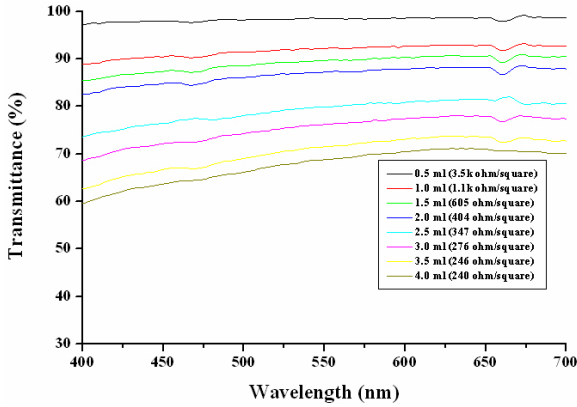


Fig. 1 Transparent CNT film a transparency and resistance by CNT solution content

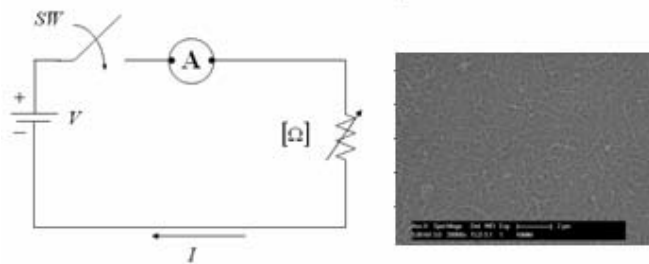


Fig. 2 Schematic of (a) circuit (b) SEM image of SWCNT uniform network

을 인가하고 실시간으로 전류와 온도를 측정하였다. 제작된 시료 중 투명도 76%, 저항 값 253ohm, 투명도 82%, 저항 값 371ohm 을 이용하여 joule heating 실험을 실시 하였다. 또한 joule heating 이 아닌 외부열원으로부터 시료가 발열되어 발생하는 저항변화도 측정하여 비교하였다.

3. 결과

각각 253ohm, 371ohm 의 저항 값을 가진 시료에 전압을 인가하여 joule heating 을 실시하고 다시 상온으로 냉각시킨 후 저항 값을 측정하여 Fig. 3 에 도시하였다. Fig. 3(a)에서 보는 바와 같이 최초 253ohm 이었던 시료는 joule heating 후 202ohm 로 감소되었으며 Fig.3(b)의 경우도 371ohm 의 저항 값을 나타내던 시료가 346ohm 로 감소하는 것을 확인하였다.

반면 Joule heating 이 아닌 외부열원으로부터 시료를 가열한 경우는 Fig. 4 에서 보는 바와 같이 최초 300ohm 의 저항 값을 가진 시료가 발열 후 상온으로 냉각하면 450ohm 로 저항 값이 오히려 증가한 것을 확인하였다.

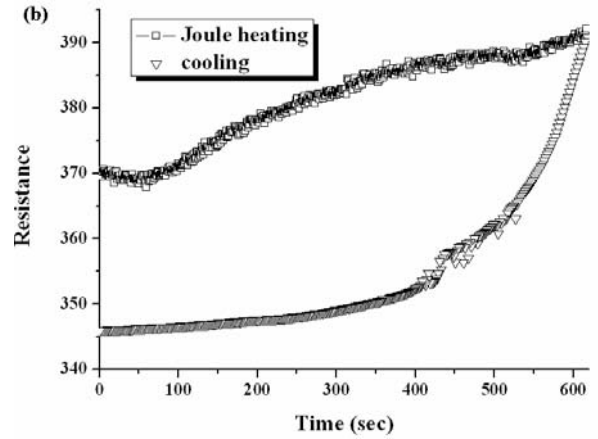
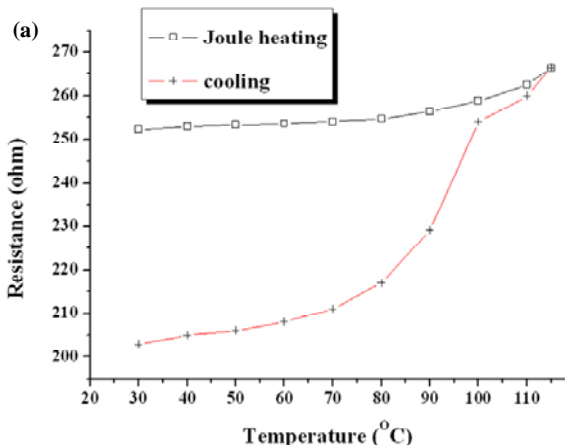


Fig. 3 Resistance changes by a joule heating. Surface resistance of the film was improved about (a) 20.1%, (b) 6.7%.

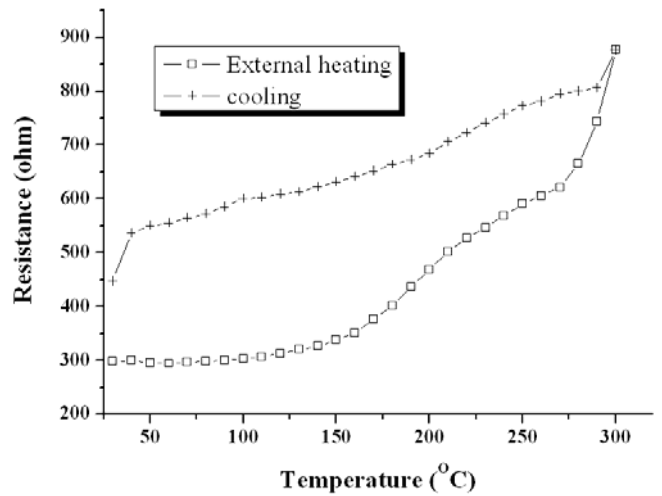


Fig. 4 Resistance change by the external heat source.

후기

이 논문은 과학기술부의 21 세기 프런티어 사업인 나노 메카트로닉스센터의 지원에 의해 이루어진 것입니다.

참고문헌

1. H. W. Ch. Postma, T. Teepen, Z. Yao, M. Grifoni and C. Dekker, Science 293, 76 (2001).
2. J. Kong, N. R. Franklin, C. Zhou, M. G. Chapline, S. Peng, K. Cho, and H. Dai, Science 287, 622(2000).
3. J. Sandler, M. S. P. Shaffer, T. Prasse, W. Bauhofer, K. Schulte and A. H. Windle, Polyme40, 5967 (1999).
4. M. Zhang, S. Fang, A. A. Zakhidov, S. B. Lee, A. E. Aliev, C. D. Williams, K. R. Atkinson, R. H. Baughman, Science 2005, 309, 1215-1219.
5. Z. Wu, Z. Chen, X. Du, J. M. Logan, J. Sippel, M. Nikolou, K. Kamaras, J. R. Reynolds, D. B. Tanner, A. F. Hebard, A. G. Rinzler, Science 2004, 305, 1273-1276.