

산 처리를 이용한 탄소 나노튜브 투명전극 특성 향상

전주희 · 최지혁 · 문경주 · 이태일 · 문호준* · 김형열* · 명제민[†]

연세대학교 신소재공학부, *주식회사 나노솔루션

Improved Characteristics of Carbon Nanotube Transparent Electrode Films Using Acid Treatments

Joohee Jeon, Ji-Hyuk Choi, Kyeong-Ju Moon, Tae Il Lee, Hojun Moon*,
Hyung Yeol Kim* and Jae-Min Myoung[†]

Information and Electronic Materials Research Laboratory, Department of Materials Science and Engineering,
Yonsei University

*Nanosolution Co., Ltd., 729, Palbokdong, 2-ga, Jeonju-si

(2009년 12월 8일 접수 : 2010년 1월 20일 최종수정 : 2010년 1월 20일 채택)

Abstract Transparent conductive films of single wall carbon nanotube (SWCNT) were prepared by spray coating method. The effect of acid treatment on the SWCNT films was investigated. The field emission scanning electron microscope (FESEM) shows that acid treatment can remove dispersing agent. The electrical and optical properties of acid-treated films were enhanced compared with those of as deposited SWCNT films. Nitric acid (HNO₃), sulfuric acid (H₂SO₄), nitric acid:sulfuric acid (3:1) were used for post treatment. Although all solutions reduced sheet resistance of CNT films, nitric acid can improve electrical characteristics efficiently. During acid treatment, transmittance was increased continuously with time. But the sheet resistance was decreased for the first 20 minutes and then increased again. Post-treated SWCNT films were transparent (85%) in the visible range with sheet resistance of about 162 Ω/sq. In this paper we discuss simple fabrication, which is suitable for different types of large-scale substrates and simple processes to improve properties of SWCNT films.

Key words SWNTs, TCFs, acid treatment, transparent, HNO₃.

1. 서 론

현대사회가 고도의 정보화 시대로 발전하면서 언제 어디서나 정보를 얻을 수 있는 유비쿼터스(ubiquitous) 환경에 적용이 가능한 새로운 디스플레이 산업에 대한 관심이 증가하고 있다. 이러한 환경을 구현하기 위해서 저가격화, 대면적화, 경량화를 기반으로 하는 OLED, OTFT, 그리고 유기 태양전지와 같은 transparent/flexible 소자에 대한 관심이 높아지고 있으며 차세대 디스플레이 산업의 핵심 기술 확보를 목표로 많은 연구가 진행되고 있다.

이러한 차세대 디스플레이 소자의 구성요소 중 하나인 디스플레이용 전극 재료는 투명하면서도 낮은 저항값을 가지며, 휘었을 때에도 물리적/전기적으로 안정성을 유지해야 한다. 투명전극에 사용될 수 있는 도전성 재료로 금속, 금속산화물, 전도성 고분자, 탄소재료 등을 들 수 있다. 은, 구리 등의 금속재료는 전도도는 우수하지만, 박

막으로 제조하였을 때 낮은 투과도 때문에 투명전극 재료로는 적절하지가 않다. 대표적인 도전성 재료인 indium tin oxide(ITO)의 경우, 우수한 투과성과 낮은 면저항을 기반으로 차세대 디스플레이용 전극으로 사용되고 있다.¹⁾ 하지만 ITO 전극의 경우 brittle 하여 플라스틱 기판에 증착된 ITO 박막을 휘거나 접을 때 기계적 안정성이 취약하며, 기판과의 열팽창계수 차이에 의한 열 변형으로 인하여 특성이 변하는 문제점을 나타내고 있다.²⁾ 이러한 문제들을 극복하기 위해서는 전도성이 뛰어나며 높은 탄성계수를 가지며, 저온에서 대면적 공정이 가능한 새로운 물질에 대한 필요성이 대두되고 있다.

최근 탄소 육각형이 서로 연결된 나노튜브 형태인 탄소 나노튜브(CNT)를 이용한 투명 전극 연구가 활발히 진행되고 있다. 네트워킹 된 탄소 나노튜브 박막의 경우 ITO 전극 수준의 전기 전도성과 가시영역에서의 높은 투과도 값을 보이기 때문에 전계 효과 트랜지스터, 유기 태양전지 등의 재료로 주목 받고 있다. 또한, 탄소 나노튜브는 뛰어난 탄성계수와 기계적 강도를 갖고 있어 flexible 디스플레이 등에 적용 할 수 있다.^{3,4)} 하지만 탄소 나노

[†]Corresponding author

E-Mail : jmmyoung@yonsei.ac.kr (J. -M. Myoung)

튜브 간에 van der waals 인력에 의한 응집 현상은 분산의 불안정성을 일으킨다. 분산도를 높이기 위해서 사용되는 분산제의 경우, 탄소 나노튜브 박막의 전도성과 투과도를 낮추기 때문에 이를 제거하는 공정이 필수적이다.

본 연구에서는 spray coating,⁵⁾ vacuum filtration,⁶⁾ spin coating,⁷⁾ dip-coating,⁸⁾ electro-phoretic deposition⁹⁾의 다양한 박막 제작 방법 중 대면적 증착이 가능하고 간단하며 저가의 공정인 spray coating 방법을 이용하여 단일벽 탄소 나노튜브 투명 전도성 박막을 제작하였다. 또한, 산 처리를 하여 분산제를 제거하여 전기적, 광학적 특성의 변화를 측정하여 투명 전극으로써 가능성을 평가하였다.¹⁰⁾

2. 실험 방법

본 실험에는 주식회사 나노솔루션에서 공급한 아크 방전 공정으로 합성한 single wall 구조의 탄소 나노튜브를 sodium dodecyl sulfate(SDS)에 분산한 용액(제품명:SA-210)을 사용하였다. 합성된 탄소 나노튜브는 air 분위기에서 열처리를 하여 불순물을 제거하였으며, 30 mg의 탄소 나노튜브와 30 mg의 SDS를 증류수 100 mL에 넣고 진동수 20 KHz, power 700 W가 발생하는 초음파분사기(주식회사 울쏘하이텍, ULH-700S)로 30분간 분산하였다. 분산한 용액은 원심분리기를 이용하여 10,000G에서 20분간 원심분리 한 후 상부 50%를 수거하여 용액을 제조하였다.

실험에 사용된 유리 기판은 TCE-아세톤-메탄올에서 각각 15분씩 초음파 세척을 하고, 탈이온수로 헹군 뒤 질소 가스로 기판의 수분을 제거하였다. 탄소 나노튜브 용액

은 15분 동안 초음파 세척기에 넣어 잘 혼합하고 나서 spray coating 방법으로 박막을 형성하였다. 탄소 나노튜브 간의 van der waals 힘에 의해 다시 응집하는 현상을 막아주기 위하여, 200°C hot plate에서 용매를 증발 시키면서 증착하였다. 탄소 나노튜브의 후처리에 가장 효과적인 산용액으로 알려져 있는 질산을 사용하여, 시간에 따라 감소되는 면저항과 가시영역에서의 투과도 값을 측정하였다.¹¹⁾ 또한 산용매의 종류에 따른 특성 변화를 관찰하기 위해 탈이온수, 질산(3M), 황산(4M), 질산:황산(3:1)용액에 20분 동안 넣어서 산 처리를 하였다.^{12,13)} 처리된 샘플은 탈이온수로 여러 번 세척하여 남아있는 산을 제거한 뒤 전기적, 광학적 특성의 변화를 관찰하였다. 성장 시킨 탄소 나노튜브는 field emission scanning electron microscope (FESEM)과 transmission electron microscopy (TEM)을 사용하여 그 형태를 분석하였다. 전기적 특성은 four point probe를 이용하여 면저항을 측정하였으며, UV-vis 장비를 이용하여 가시영역(380~750 nm)에서 광학적인 투과도를 측정하였다. 제조된 박막의 표면의 형태는 FESEM을 이용하여 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 아크 방전 공정과 air 산화 공정으로 합성한 탄소 나노튜브를 (a)SEM과 (b)TEM을 이용하여 그 형태를 분석한 것이다. Fig. 1(a)은 합성된 탄소 나노튜브의 SEM 이미지이다. Fig. 1(b)의 TEM 사진은 합성된 탄소 나노튜브들이 2 nm 이하의 single wall 구조를 가지는 것

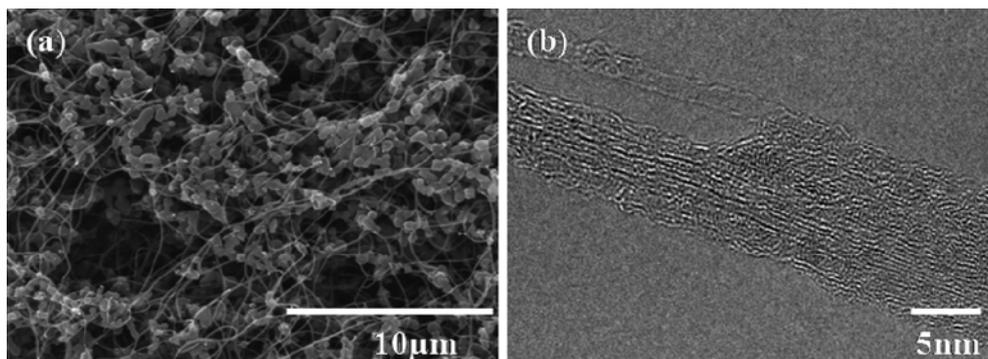


Fig. 1. (a) SEM and (b) TEM images of synthesized SWCNTs.

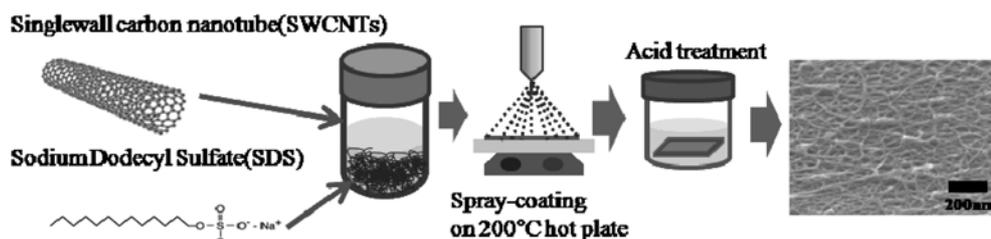


Fig. 2. Schematic of the fabrication of CNT films by spray-coating method and their acid treatment.

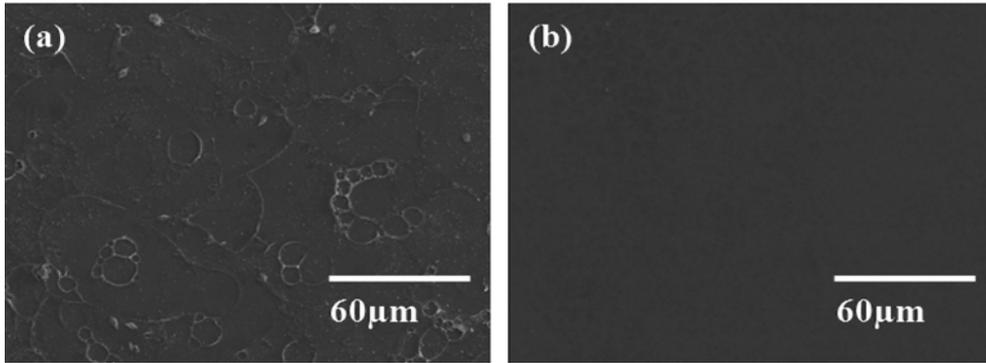


Fig. 3. SEM images of (a) non-treated SWCNT film and (b) HNO₃-treated SWCNT film.

을 보여준다.

Fig. 2는 spray coating 방법을 이용한 단일벽 탄소 나노튜브 박막의 증착 방법을 나타내는 모식도와 20분 동안 3M의 질산을 이용하여 산 처리 후 네트워킹 된 탄소 나노튜브 박막 표면을 관찰한 FESEM 사진으로 90도 각도에서 측정된 것이다. Fig. 2에서 볼 수 있듯이 얇은 두께의 탄소 나노튜브가 네트워킹을 이루어 조밀한 박막으로 형성된 것을 관찰할 수 있었다.

대부분의 분산제들은 절연의 특성을 갖기 때문에 탈이온수에 행구거나 산 처리를 통하여 제거하는 공정이 필요하다. 본 연구에서는 분산제로 이용한 SDS 제거를 통한 박막의 표면 특성을 평가하기 위해 FESEM 측정을 하였다. Fig. 3는 증착한 탄소 나노튜브 박막의 표면을 FESEM으로 90도 각도에서 관찰한 것이다. Fig. 3(a)는 spray 방법으로 증착한 탄소 나노튜브 박막의 산처리 전 표면이며, Fig. 3(b)는 질산 3M로 20분 동안 산 처리를 한 뒤의 박막의 표면이다. Fig. 3에서 알 수 있듯이, 산 처리를 하기 전의 박막의 경우 분산제들이 거품 형태로 남아 있는 것을 확인할 수 있었다. 하지만, 산처리 후에는 Fig. 3(b)처럼 표면의 분산제들이 제거되어 평탄한 박막이 관찰되었다.

Fig. 4은 질산을 이용하여 시간에 따른 면저항과 투과도의 변화를 측정된 결과이다. 산 처리를 하기 전의 박막은 291 Ω/sq의 면저항을 가지며, 투과도는 가시영역(380 nm ~750 nm)에서 유리 대비 78%의 투과도를 나타내었다. 산 처리는 10분, 20분, 40분, 60분 간격으로 이루어졌다. 그 결과 각각 195, 176, 201, 254 Ω/sq의 면저항을 가졌으며 20분의 산 처리에서 가장 효율적인 면저항의 감소가 나타났다. 이는 10분의 산 처리에서는 SDS가 완전히 제거되지 못하였기 때문이며, 40분과 60분의 20분 이상의 산 처리에서는 점착성이 약한 탄소 나노튜브의 박막이 떨어지면서 저항 값이 다시 높아지는 결과를 나타내었다. Fig. 4에서 볼 수 있듯이 spray coating 방법으로 증착된 탄소 나노튜브 박막은 가시영역에서 유리 대비 78%의 투과도 값을 나타내었다. 시간에 따른 산처리 후 박막 투과도의

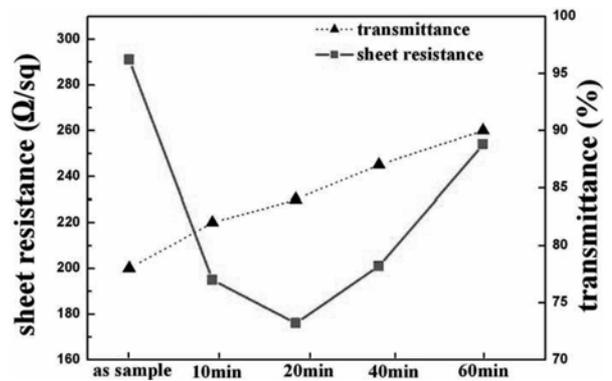


Fig. 4. The change of electrical resistance and optical transmittance of SWCNT films according to the time of acid treatment.

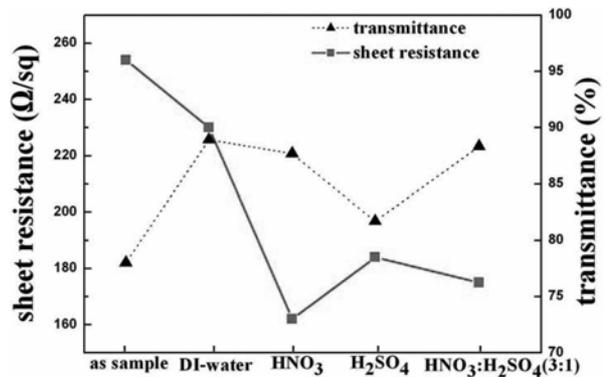


Fig. 5. The change of electrical resistance and optical transmittance for SWCNT film under different post-treatment conditions.

경우 각각 82, 84, 87, 90%의 값을 가졌다. 이는 산 처리가 진행되면서 투과도에 영향을 미치는 분산제의 제거가 이루어졌기 때문이며, 40분과 60분에서는 SDS 제거 외에 네트워킹 된 탄소 나노튜브 산에 의해 박막이 떨어져 나가면서 높은 투과도 값을 가진 것으로 판단된다.

탄소 나노튜브 투명 전극 후처리 공정 최적의 용매를 찾기 위하여 질산(3M), 황산(4M), 질산:황산(3:1)의 산 용

액에 20분 동안 담가 두어 면 저항의 감소를 확인하였다. Fig. 5는 산 용액과 탈이온수를 이용한 후처리 공정으로 감소된 면저항과 투과도 값을 나타낸다. 증착된 박막은 254 Ω/sq 의 면저항 값과 유리 대비 78%의 투과도 값을 가졌다. 탈이온수, 질산, 황산, 질산:황산(3:1)를 이용한 산 처리 후, 면저항은 각각 230, 162, 184, 175 Ω/sq 를 값을 나타내었다. 이는 박막 두께의 감소로 조밀한 박막의 형성과 절연의 특성을 가지는 분산제인 SDS의 제거로 인한 면저항의 감소 효과로 판단된다. 탈이온수 보다 산용액에서 더 많은 면저항의 감소가 일어나는 것은 산용액에서 더 효과적으로 분산제의 제거가 일어나기 때문이다. 또한 산용액은 기능기들이 탄소 나노튜브에 붙어서 박막이 도핑 되어 화학적 전하 이동이 일어나는 효과를 가져오며, 이는 탄소 나노튜브의 fermi level을 valance band 쪽으로 이동시켜 저항 값을 낮춘다.¹²⁾ 투과도 측정 결과는 가시영역에서 산 처리 되지 않은 박막의 경우 78% 값을 나타내었으며 탈이온수, 질산, 황산, 질산:황산(3:1) 처리를 통하여, 91, 85, 88, 87%의 투과도 값을 얻을 수 있었다.

4. 결 론

Spray coating 방법으로 네트워킹 된 단일벽 탄소 나노튜브 박막을 제작하였다. 제작한 박막을 산 처리를 통하여 분산제가 제거되는 것을 FESEM을 통하여 관찰할 수 있었다. 질산을 이용하여 시간의 변화를 주어 산 처리를 하여 20분에서 면저항이 40% 정도 감소하여 가장 효과적이라는 것을 확인하였다. 또한 탈이온수, 질산, 황산, 질산:황산(3:1)의 산 처리를 통한 면저항 측정결과 전기적 특성을 향상시키는 가장 효율적이 용액이 질산임을 확인하였다. 이렇게 처리된 박막의 면저항은 162 Ω/sq 를 가졌으며 투과도는 가시영역(380 nm~750 nm)에서 유리 대비 85%의 값을 가져 터치패널의 사양인 300 Ω/sq 이하

의 면저항 값과 80% 이상의 투과도 값을 나타내 투명 전극 적용 가능성을 확인 할 수 있었다.¹⁴⁾

감사의 글

이 논문은 LG Display 산학연구프로그램의 지원을 받아 수행된 연구입니다.

참 고 문 헌

1. B. Lewis and D. Paine, MRS Bull., **25**, 22 (2000).
2. N. Saran, K. Parikh, D. Suh, E. Munoz, H. Kolla and S. Manohar, J. Am. Chem. Soc., **126**(14), 4462 (2004).
3. Q. Cao, Z. Zhu, M. Lemaitre, M. Xia, M. Shim and J. Rogers, Appl. Phys. Lett., **88**(11), 113511 (2006).
4. S. Iijima, Nature, **354**, 56(1991).
5. M. Kaempgen, G. S. Duesberg and S. Roth, Appl. Surf. Sci., **252**(2), 425 (2005).
6. Z. Wu, Z. Chen, X. Du, J. Logan, J. Sippel, M. Nikolou, K. Kamaras, J. Reynolds, D. B. Tanner, A. Hebard and A. Rinzler, Science, **305**, 1273 (2004).
7. J. Yim, Y. Kim, K. Koh and S. Lee, J. Vac. Sci. Technol. B, **26**(2), 851 (2008).
8. M. H. A. Ng, L. T. Hartadi, H. Tan and C. H. P. Poa, Nanotechnology **19**, 205703 (2008).
9. M. Meitl, Y. Zhou, A. Gaur, S. Jeon, M. Usrey, M. Strano and J. Rogers, Nano Lett., **4**(9), 1643 (2004).
10. J. Wang, J. Sun, L. Gao, Y. Wang, J. Zhang, H. Kajiura, Y. Li and K. Noda, J. Phys. Chem. C, **113**, 17685 (2009).
11. H. Geng, K. Kim, K. So, Y. Lee, Y. Chang and Y. Lee, J. Am. Chem. Soc., **129**(25), 7758 (2007).
12. R. Graupner, J. Abraham, A. Vencelova, T. Seyller, F. Hennrich, M. Kappes, A. Hirsch and L. Ley, Phys. Chem. Chem. Phys., **5**, 5472 (2003).
13. H. Tantang, J. Ong, C. Loh, X. Dong, P. Chen, Y. Chen, X. Hu, L. Tan and L. Li, Carbon, **47**, 1867 (2009).
14. D. Oh, Y. Kang, H. Jung, H. Song, Y. Cho and D. Kim, Kor. J. Mater. Res., **19**(9), 488 (2009).