

논문 23-4-14

## 스프레이법으로 제작된 투명 MWCNT 박막

### Transparent MWCNT Thin Films Fabricated by using the Spray Method

장경욱<sup>1,a</sup>  
(Kyung-Uk Jang<sup>1,a</sup>)

#### Abstract

Carbon nanotubes (CNTs) have excellent electrical, chemical stability, mechanical and thermal properties. The MWCNT films were investigated as a transparent electrode for the solar cell, OLED, and field-emission display. MWCNT films were fabricated by air spray method, whose process is quite low-costed, using the multi-walled CNTs solution on glass substrates. Moreover, the most stable film was fabricated when the spraying time was 60 sec. The film that was sprayed with the MWCNT dispersion for 60 sec, has 300nm thick. And its electric resistivity, transmittance rate, mobility and carrier concentration are  $6 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ , 50% at  $\lambda=550\text{nm}$ ,  $4.3 \times 10^{-2} \text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$  and  $2.1 \times 10^{21} \text{cm}^{-3}$ , respectively. Also, absorption energy of MWCNT films show from 3.9 eV to 4.6 eV. Furthermore, we can use MWCNT films fabricated by the spray method for the transparent electrode.

**Key Words :** MWCNT (Multi-walled carbon nano tube), Transparent conduction film, Spray method, XRD, Raman analysis, Absorption energy

#### 1. 서 론

본 실험에서는 탄소 유도체인면서 전기적, 화학적 안정성, 기계적 및 열적 안정성을 갖는 MWCNT를 이용하여 태양전지, 유기발광소자 및 전계방출표시(field emission display) 장치에 응용하기 위한 투명 전도막을 제작하고자 하였다[1,2]. 또한, 화학적으로 안정된 MWCNT를 이용하여 스프레이 법으로 투명 전도막을 만들고, 제작된 박막에 대해 X-선 회절 스펙트럼을 통하여 구조적 특성을 분석하였고, 4 프로브법으로 박막의 전기저항을, 캐리어 농도 및 이동도를 측정하였다. 그리고 제작된 MWCNT 박막에 대해 광투과도를 측정하였으며, 또한 광에너지와 흡수계수( $\alpha^{-2}$ )의 관계를 분석하였다.

#### 2. 실험

본 실험에서는 CNT사에서 열적 CVD법 공정으로 제조된 MWCNT를 이용하였으며, 그의 물성은 표 1과 같다.

표 1에서 보는 바와 같이 사용된 MWCNT는 순도가 93% 이상이고, 직경은 30 nm이었으며, 비표면적은 200  $\text{m}^2/\text{g}$ 였다.

그림 1은 본 실험에서 사용된 MWCNT의 TGA 분석 결과 보이고 있다. MWCNT의 TGA 분석 결과에서 볼 수 있는 바와 같이 543.80°C와 561.46°C에서 두 개의 질량 감소 피크를 관찰할 수 있으며,

#### 표 1. MWCNT의 물성.

Table 1. The physical properties of MWCNT.

	평균직경 [nm]	평균길이 [ $\mu\text{m}$ ]	순도 [%]	밀도 [g/cm <sup>3</sup> ]	비표면적 [m <sup>2</sup> /g]
MWCNT powder	30	13	> 93	0.04	200

1. 경원대학교 전기공학과

(경기도 성남시 수정구 복정동 산65)

a. Corresponding Author : kujang@kyungwon.ac.kr

접수일자 : 2010. 2. 10

1차 심사 : 2010. 3. 12

심사완료 : 2010. 3. 17

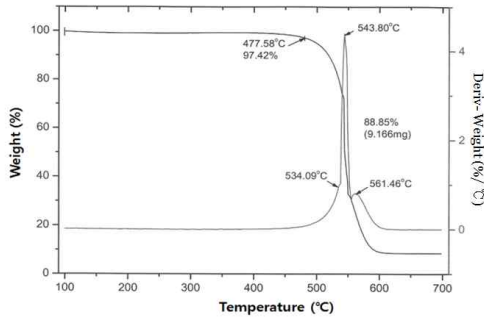


그림 1. MWCNT의 TGA 스펙트럼.  
Fig. 1. TGA spectrum for MWCNT.

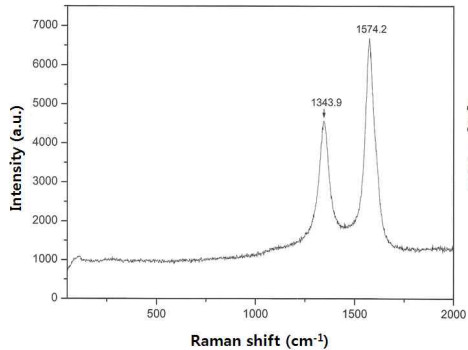


그림 2. MWCNT의 라만 스펙트럼.  
Fig. 2. Raman spectrum for MWCNT.

또한 534.09°C에서도 오버랩된 피크를 관찰할 수 있었다[3].

그림 2는 라만 스펙트럼을 보여주고 있으며, 그림에서 알 수 있는 바와 같이 전형적인 MWCNT에서 볼 수 있는 1343.9 cm<sup>-1</sup>에서 D 밴드피크와 1574.2 cm<sup>-1</sup>에서 G 밴드피크가 분포하고 있다. I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub>의 비는 MWCNT에서의 그라파이트화 정도를 비례적으로 보여주는 인자로 활용된다[4]. 일반적으로 MWCNT 성장 온도가 높을수록 I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub>의 비는 1.165에서 0.600 쪽으로 이동하는 것을 고려할 때, 본 실험에서 사용된 MWCNT는 I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub>=0.655로서 양질의 MWCNT라고 판단할 수 있다[5].

MWCNT 박막을 만들기 위해, 16 mg MWCNT 분말과 100 ml의 에탄올 용제를 혼합하여 MWCNT 용액을 만들고, 이를 30°C의 분위기에서 4시간 동안 초음파를 이용하여 MWCNT를 분산시켜 분산체를 만들었다.

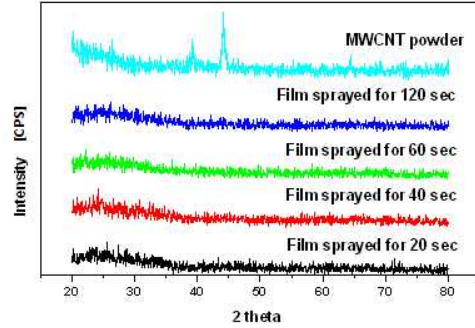


그림 3. 스프레이 시간에 따른 MWCNT막의 XRD 패턴.  
Fig. 3. XRD patterns of MWCNT films with the various spray time.

제작된 분산체는 2 kgf/cm<sup>2</sup> 압력의 스프레이법으로 이격거리 30 cm으로 하여 기판위에 MWCNT 박막을 제작하였다. 안정된 막을 얻기 위하여 스프레이 시간은 20, 40, 60 및 120 sec로 하였다. 또한 유리기판위에 스프레이된 MWCNT막이 구조적으로 안정되도록 하기 위해서 120°C의 핫플레이트에서 20분간 annealing하였다.

제작된 MWCNT 박막의 구조적 특성을 분석하기 위해서 X-선 회절분석(RINT 2000 series, Rigaku)을 하였다.

또한, 제작된 MWCNT 막에 대해서 4 프로브법으로 전기 전도도, 캐리어 농도 및 이동도는 HEM-3000(Ecopia co, Korea)를 이용하여 실온에서 측정하였다. 또한, 제작된 MWCNT 박막에 대해서 막의 광투과도를 측정하기 위해서 UV-visible system (Agilent 8453)를 이용하였다.

### 3. 실험결과 및 검토

그림 3은 MWCNT분말과 MWCNT 박막의 XRD 회절 패턴을 보이고 있다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 MWCNT 분말의 경우 전형적인 그라파이트의 육사고각 구조이므로 43.3°에서 (101) 피크를 보이고 있지만, 스프레이된 MWCNT 박막의 경우 (101)피크를 확인할 수 없었다. 이는 MWCNT분말을 박막으로 제작하는 과정에서 초음파로 분산시키면서 결정성이 저하되는 것으로 판단된다[6].

그림 4는 스프레이 시간에 따른 성막 두께를 보이고 있다. 그림 4에서 알 수 있는 바와 같이 스프

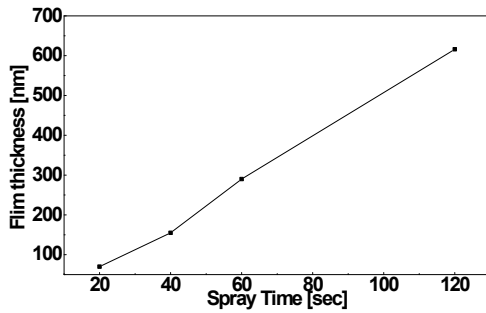
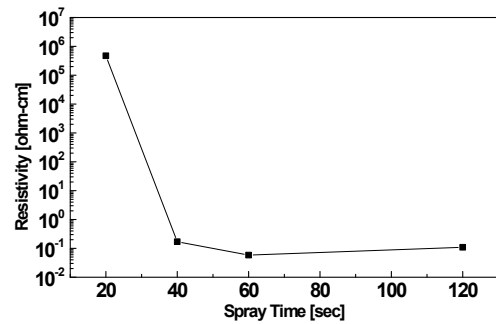


그림 4. 스프레이 시간에 따른 막의 두께.  
Fig. 4. Film thickness with the spray time.

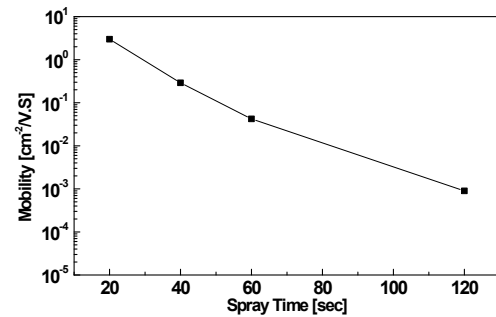
레이 시간에 따라서 비례적으로 균일하게 성막이 되지 않는 이유는 유리기판위에 MWCNT를 스프레이 법으로 성막 시킬 때, 스프레이건과 기판의 각도, 스프레이 압력 및 스프레이 입자 크기의 불균일성과 스프레이 된 MWCNT 분산체들의 표면장력 등의 차이 때문이라고 생각된다.

그림 5는 제작된 MWCNT 박막에 대해서 4 프로브 법으로 전기 저항율, 이동도 및 캐리어농도를 측정할 결과를 보이고 있다. 그림 5(a)에서 알 수 있는 바와 같이 스프레이 시간이 40 sec 될 때 까지는 박막의 저항율이 급격히 저하되는 것을 알 수 있었으며, 스프레이 시간이 40 sec 이후부터는 저항율이 서서히 감소하는 것을 확인 할 수 있었다. 이는 MWCNT 박막의 성막 균질도에 기인하는 것으로 생각된다. 즉 스프레이 시간이 20 sec 성막한 경우에는 막이 균일하게 성장되지 않아 전도 경로인 CNT가 막 표면에 균일하게 네트워크가 되지 않게 되어 전기저항율이 높아지고, 40 sec 이후 부터는 어느 정도 CNT 네트워크가 막 표면에 잘 형성되어 전도 경로가 만들어져서 전기저항율이 낮아지는 것으로 이해된다. 스프레이 시간이 60 sec 에서는 저항율의 감소 경향이 줄어드는 것을 볼 수 있었다. 이는 스프레이 시간이 60 sec 정도에서는 막 표면에 충분히 MWCNT 네트워크가 형성되어 더 두껍게 막이 형성되더라도 저항율의 감소폭이 낮아지는 것으로 판단된다.

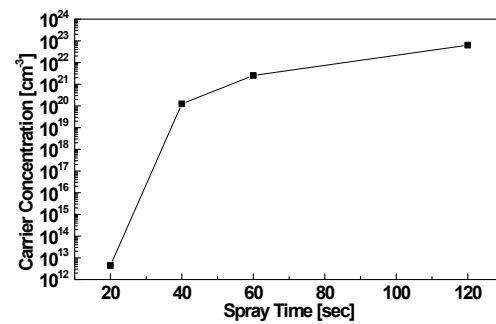
그림 5(b), (c)에서 각각 알 수 있는 바와 같이 MWCNT 박막의 이동도는 두께가 증가함에 따라 감소하는 경향을 보였으며, 반대로 캐리어 농도가 증가하는 것을 알 수 있다. 이러한 결과를 종합적으로 고려하였을 때 두께가 증가함에 따라 전기저항율은 박막의 네트워크가 잘 형성되어 캐리어가 쉽게 이동할 수 있는 통로가 형성되어 전기저항율이 낮아지는 것으로 이해 할 수 있었다.



(a)



(b)



(c)

그림 5. MWCNT 막의 전기적 특성: (a) 저항율 (b) 이동도 (c) 캐리어 농도.

Fig. 5. Electrical properties of MWCNT films : (a) resistivity, (b) mobility, and (c) carrier concentration.

표 2에 제작된 MWCNT 박막에 대해서 두께, 저항율, 이동도 및 캐리어의 농도 등에 대해서 상세한 정보를 정리하였다. 표에서 알 수 있는 바와 같이 성막시간에 따라서 막의 두께는 증가하였으며, 막 두께의 증가에 따라서 전기전도율 및 캐리어 농도는 증가하지만, 이동도는 두께의 증가에 따라서 감소하는 경향을 보였다.

**표 2.** MWCNT 막의 전기적 및 구조적 특성  
**Table 2.** Electrical and structure properties for MWCNT films.

Film	Spray time [sec]	Thickness [nm]	R [ $\Omega \cdot \text{cm}$ ]	$\mu$ [ $\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ ]	n [ $\text{cm}^{-3}$ ]
1	20	70	$5.5 \times 10^5$	$3.1 \times 10^0$	$5.1 \times 10^{12}$
2	40	130	$1.5 \times 10^{-1}$	$4.2 \times 10^{-1}$	$1.3 \times 10^{20}$
3	60	300	$6.0 \times 10^{-2}$	$4.3 \times 10^{-2}$	$2.1 \times 10^{21}$
4	120	600	$7.0 \times 10^{-2}$	$3.1 \times 10^{-3}$	$5.9 \times 10^{22}$

그림 6은 제작된 MWCNT 박막에 대해서 스프레이 시간의 증가에 따른 광 투과도와 흡수계수 ( $\alpha^{-2}$ )를 측정된 결과를 보이고 있다. 그림 6(a)의 광 투과도 곡선에서 알 수 있는 바와 같이 20 sec 동안 MWCNT를 스프레이 한 박막의 광 투과도는 가시광선 영역에서 거의 100% 정도의 광 투과도를 보였고, 또한 이 박막의 전기 저항율이 높게 나타난 것을 고려 해볼 때, 이는 MWCNT 막의 표면이 균일하게 네트워크가 이루어지지 않은 것으로 생각된다. 또한, 그림 6(b)에서 알 수 있는 바와 같이 스프레이 시간이 증가함에 따라 MWCNT 막의 두께가 증가함에 따라서 광 투과도가 감소하는 것을 확인 할 수 있었다. 40 sec로 스프레이 된 막의 광투과도는 파장  $\lambda=550 \text{ nm}$ 에서 65%를 보였으며, 이는 유리 기판에 MWCNT 막이 어느 정도 성장하였다는 것으로 이해 할 수 있으며, 60 sec로 스프레이 한 MWCNT 막의 경우 광투과도는 50% 정도를 보이고 있다.

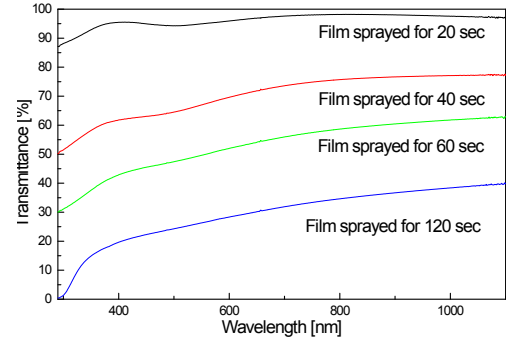
이상의 실험 결과로부터 필름의 두께가 증가함에 따라 필름의 광투과도는 감소하였으며, 이는 막의 에너지 밴드갭을 광에너지와 투과율과의 관계로부터 유도한 다음의 식을 적용하여 생각 할 수 있다[7].

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln\left(\frac{1}{T}\right) \quad (1)$$

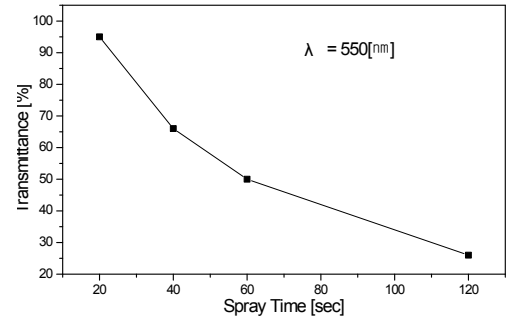
$$h\nu = \frac{1}{\alpha} A \sqrt{(h\nu - E_g)} \quad (2)$$

여기서,  $\alpha$ 는 흡수계수,  $d$ 는 박막의 두께,  $T$ 는 광투과도를 나타내며,  $A$ 는 상수,  $h$ 는 플랑크 상수,  $\nu$ 는 진동수 및  $E_g$ 는 에너지 밴드갭을 나타낸다.

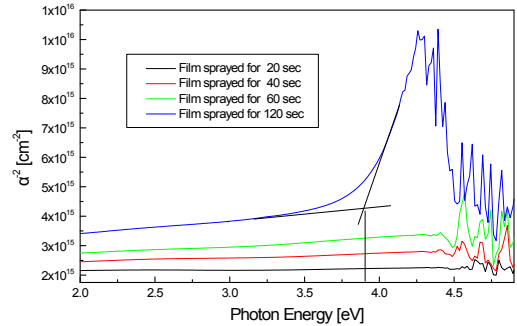
그림 6(c)에  $\alpha^2$  vs.  $h\nu$ 의 관계를 보였으며, 그림에서 알 수 있는 바와 같이 흡수에너지와 광에너지



(a)



(b)



(c)

**그림 6.** MWCNT 막의 투과도와 흡수계수 ( $\alpha^{-2}$ ): (a) 투과도와 파장과의 관계 (b) 분사시간에 따른 투과도와와의 관계 (c) 흡수계수와 광에너지의 관계

**Fig. 6.** Transmittance and absorption coefficient ( $\alpha^{-2}$ ) for the MWCNT film: (a) Transmittance vs. wavelength, (b) Transmittance vs. spray time, and (c) absorption coefficient ( $\alpha^{-2}$ ) vs. photon energy.

의 관계로부터 에너지 밴드갭은 3.9 eV에서 4.6 eV의 값을 갖는 다는 것을 알 수 있었으며, 여기

서 박막의 전기저항율이 에너지 밴드 갭의 값에 비례한다는 결론을 얻었다[9]. 즉, 에너지 밴드 갭이 크면 클수록 전기 저항율이 낮아진다는 것을 확인하였다.

제작된 박막의 저항율과 미세구조적인 측면 및 광투과도를 고려한 결과 스프레이 시간을 60 sec로 하여 얻은 MWCNT 박막이 연속적으로 균질한 막이 형성되었으며, 저항율이  $6 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ , 이동도가  $4.3 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$  및 캐리어 농도가  $2.1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 로서 투명 전도막으로의 활용이 가능하리라고 판단된다.

#### 4. 결 론

화학적으로 안정되고, 높은 전기전도성을 갖는 MWCNT 분산체를 이용하여 성막 공정비용이 저렴한 스프레이 법으로 투명전도막을 제작하였으며, 제작된 박막에 대해서 미세구조 특성 분석, 전기적 특성 및 광학 특성을 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다. MWCNT 분산체를 이용하여 60 sec 동안 스프레이한 막의 표면이 연속적으로 균일한 MWCNT의 네트워크가 형성되었다. 또한, MWCNT 분산체를 60 sec 동안 스프레이 한 막의 두께, 전기 저항율 및 광투과율은 각각 300 nm,  $6 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$  및 50% ( $\lambda=550 \text{ nm}$ )를 보였다. 이때 형성된 막의 저항율이  $6 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ , 이동도가  $4.3 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$  및 캐리어 농도가  $2.1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 로서 투명 전도막으로의 활용이 가능한 물리상수를 나타내고 있다. 또한, 제작된 박막들의 광투과도로부터 구한 광 흡수 에너지의 밴드 갭은 3.9 eV에서 4.6 eV의 값을 얻었으며, 박막의 전기저항율은 에너지 밴드갭의 값에 비례한다는 사실을 확인하였다.

#### 감사의 글

이 연구는 2010년도 경원대학교 지원에 의한 결과임.

#### 참고 문헌

[1] S. C. Lim, D. S. Lee, H. K. Choi, I. H. Lee, and Y. H. Lee, "Field emission of carbon-

nanotube point electron source", *Diamond and Related Materials*, Vol. 18, Issue 12, p. 1435, 2009.

[2] T. Sawatsuk, A. Chindaduang, C. Sae-Kung, S. Pratontep, and G. Tumcharern, "Dye-sensitized solar cells based on  $\text{TiO}_2$  - MWCNTs composite electrodes: Performance improvement and their mechanisms", *Diamond and Related Materials*, Vol. 18, Issues 2-3, p. 524, 2009.

[3] R. Philippe, B. Caussat, A. Falqui, Y. Kihn, P. Kalck, S. Bordère, D. Plee, P. Gaillard, D. Bernard, and P. Serp, "An original growth mode of MWCNTs on alumina supported iron catalysts", *Journal of Catalysis*, Vol. 263, Issue 2, p. 345, 2009.

[4] E. F. Antunes, A. O. Lobo, E. J. Corat, V. J. Trava-Airoldi, A. A. Martin, and C. Verissimo, "Comparative study of first- and second-order Raman spectra of MWCNT at visible and infrared laser excitation", *Carbon*, Vol. 44, Issue 11, p. 2202, 2006.

[5] C.-S. Huang, C.-Y. Yeh, Y.-H. Chang, Y.-M. Hsieh, C.-Y. Ku, and Q.-T. Lai, "Field emission properties of CNT - ZnO composite materials", *Diamond and Related Materials*, Vol. 18, Issues 2-3, p. 452, 2009.

[6] P. Saini, V. Choudhary, B. P. Singh, R. B. Mathur, and S. K. Dhawan, "Polyaniline - MWCNT nanocomposites for microwave absorption and EMI shielding", *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 113, Issues 2-3, p. 919, 2009.

[7] S.-M. Kim, H.-W. Choi, K.-H. Kim, S.-J. Park, and H.-H. Yoon, "Preparation of ITO and thin films by using the facing targets sputtering (FTS) method", *Journal of the Korean Physical Society*, Vol. 55, No. 5, p. 1996, 2009.

[8] Stephen K. O'Leary and P. K. Lim, "On determining the optical gap associated with an amorphous semiconductor: A generalization of the Tauc model", *Solid State Communications*, Vol. 104, Issue 1, p. 17, 1997.