

## 論文

## 자체-감지능 및 광투과도를 지닌 CNT 및 ITO/PET 다기능성 나노복합소재의 계면 조절 연구

왕작가\*, 권동준\*, 구가영\*, 박종만\*\*

### Interfacial Control of Multi-functional CNT and ITO/PET Nanocomposites having Self-Sensing and Transparency

Zuo-Jia Wang\*, Dong-Jun Kwon\*, Ga-Young Gu\*, Joung-Man Park\*\*

#### Abstract

Transparent and conductive carbon nanotube on polyethylene terephthalate (PET) were prepared by dip-coating method for self-sensing multi-functional nanocomposites. The changes in the electrical and optical properties of CNT coating mainly depended on the number of dip-coating, concentration of CNT solution. Consequently, the surface resistance and transmittance of CNT coating were sensitively controlled by the processing parameters. Surface resistance of CNT coating was measured using four-point method, and surface resistance of coated CNT could be better calculated by using the dual configuration method. Optical transmittance of PET film with CNT coating was evaluated using UV spectrum. Surface properties of coated CNT investigated by wettability test via static and dynamic contact angle measurement were consistent with each other. As dip-coating number increased, surface resistance of coated CNT decreased seriously, whereas the transmittance exhibited little lower due to the thicker CNT networks layer. Interfacial microfailure properties were investigated for CNT and indium tin oxide (ITO) coatings on PET substrates by electrical resistance measurement under cyclic loading fatigue test. CNT with high aspect ratio exhibited no change in surface resistance up to 2000 cyclic loading, whereas ITO with brittle nature showed a linear increase of surface resistance up to 1000 cyclic loading and then exhibited the level-off due to reduced electrical contact points based on occurrence of many micro-cracks.

#### 초 록

자체-감지능 있는 다기능성 나노복합소재를 위해, 투명하고 전도성 있는 카본나노튜브 (CNT)로 코팅된 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET)를 함침 방법으로 제조하였다. CNT 코팅의 전기적 광학적 특성의 변화는 함침 횟수와 CNT용액의 농도에 주로 의존하였다. 결과적으로, CNT 코팅의 표면저항과 투과도는 제조공정의 변수들에 따라 예민하게 조절되었다. CNT 코팅의 표면저항은 4점법과 이중 배열법에 의해 측정되었으며, 광학적 투과도는 UV 스펙트럼을 사용하여 평가하였다. CNT 코팅의 표면특성을 측정할 정적 및 동적 접촉각은 상호 일치함을 보여주었다. 함침 코팅수가 증가함에 따라, CNT코팅한 PET의 표면저항은 현저하게 저하했으나, 투명도는 CNT 네트워크의 특성으로 거의 감소하지 않았다. CNT와 인듐틴옥사이드 (ITO)의 계면 및 전기적 특성들은 피로 시험을 통하여 비교하였다. CNT는 2000회 반복 후에도 표면저항의 변화가 없는 반면에, ITO는 1000회 반복까지 표면저항의 급격한 증가를 보여주었다가 안정화하였다. 이는 형상비가 큰 CNT는 전기 접촉점을 계속 유지하는 반면에, 취성이 있는 ITO는 미세 균열이 발생하여 전기 접촉점을 많이 상실하기 때문이다.

**Key Words** : CNT 코팅(CNT coating), 표면저항(surface resistance), 4점법(four-point method), 투과도(transmittance), 젖음성(wettability), 소수성(hydrophobicity)

\*+ 경상대학교 나노·신소재공학부, 공학연구원, 교신저자(E-mail:jmpark@gnu.ac.kr)

### 1. 서론

최근, 카본나노재료 (CNMs)은 다기능성 목적을 위한 독특한 기계적 전기적 특성으로 인해 연구기관과 산업체 분야에서 큰 관심이 되고 있다[1]. 카본나노 복합재료는 비교적 낮은 농도의 강화용 나노소재를 첨가함으로써 좋은 전기적 특성을 가지게 된다. 탄소나노튜브(CNT)의 전도성과 큰형상비는 최소의 첨가로 전도성 복합재료를 제조할 수 있는 좋은 특성을 가지고 있다. CNT의 전기전도성은 매우 높은 것으로 알려져 있다. 단일벽 CNT로 만들어진 필름은 통상적으로 사용되는 인듐틴옥사이드 (ITO)와 비교하여 낮은 면저항과 가시광선 영역에서 좋은 투과도를 보여 주고 있다[2, 3]. 특히, 폴리에틸렌 테레프탈레이트 (PET)와 같은 휘는 기저소재 위에 코팅된 투명한 전도성 CNT는 화학적, 기계적으로 안정하며 넓은 전기화학적 범위를 나타낼 수 있는 ITO/PET 복합재료로 사용될 수 있다. CNT를 사용한 투명한 전도성 필름은 디스플레이어 산업, 솔라셀, 휘는 전자제품, 자동차, 그리고 광학제품을 포함하는 여러 분야에서 큰 관심을 받고 있다 [4-6]. 그 중 한 부류는 투명하고 전도성 있는 네트워크를 갖기 위한 코팅체로 사용된다[7]. 이를 위한 여러 기술들, 예를 들어 합침-코팅, 스프레이, 스핀-코팅, 진공 필트레이션, Langmuir-Blodgett 적층, 그리고 전기영동 코팅이 조사 되어져 왔다. 이 중에서, 담침 코팅은 CNT 두께 조절을 용이하게 하며, 경제적이며, 단순한 공정 및 균질한 적층을 제공한다. 그러나, 충분한 전기전도성을 확보하기 위하여 수없이 반복적인 합침-코팅 단계를 거쳐야 한다[8].

접촉각 측정은 여러 재료의 표면 특성을 연구하기 위하여 널리 사용되고 있다. 재료의 표면에너지는 접착, 흡착, 윤활, 접착 강도, 젖음성을 조절한다. 고체 표면에 대한 젖음성은 표면과학과 그 실용적인 응용에 매우 중요한 요소이다[9].

Young 식 (1)은 젖음성을 설명하기 위한 기본식이며, 대략 90도는 소수성과 친수성을 구별하는 경계각도이다. 거시적인 Young-Dupre 식 (2)은 접촉각과 표면과 계면 접착력을 상호관련 시켜주고 있다.

$$\gamma_s - \gamma_{SL} = \gamma_L \cos \theta \tag{1}$$

$$W_a = \gamma_L (1 + \cos \theta) = 2 \left[ \gamma_L^+ \gamma_s^+ \right]^{\frac{1}{2}} + 2 \left[ \left( \gamma_s^- \gamma_L^+ \right)^{\frac{1}{2}} + \left( \gamma_s^+ \gamma_L^- \right)^{\frac{1}{2}} \right] \tag{2}$$

전기-미세역학 시험법은 경화와 계면특성, 그리고 비파괴 거동을 감지하기 위한 경제적이면서 효율적인 방법으로 알려져져 다수 연구되고 있다[10-12]. 이것은 특히 강화제로서 뿐만 아니라 자체-센서로서 작용하는 다기능성 전도성 복합재료에서 유용한 방법이다.

본 연구에서는 CNT와 ITO 코팅의 투명하고 전도성있는 특성을 4점법을 사용하여 표면 전기저항과 젖음성 측정을 통

하여 조사하였다. 또한, 합침 횟수에 따른 CNT 및 ITO네트워크의 소수성을 동적 및 정적 접촉각 시험을 통하여 연구하였다. 피로 시험을 통한 미세 손상에 따른 표면저항의 변화도 함께 조사하였다.

### 2. 실험

#### 2.1 재료

다중벽 카본탄소튜브 (다중벽CNT, 일진나노텍)과 인듐틴 옥사이드(ITO, 미지텍)이 코팅소재로 사용되었다. 코팅공정에서 CNT와 ITO 용액을 제조하기 위하여, CNT의 분산 용매로 2-프로판올과 ITO의 분산용액으로 에탄올이 사용되었다.

#### 2.2. 실험 방법

##### 2.2.1. 산처리 및 CNT 코팅 공정

CNT의 표면처리는 황산을 사용하여 물에 30 wt%의 농도로 10분동안 50도의 오븐에서 처리하였다. 산처리 후에는 이중 증류수를 사용하여 여러 차례 세척한 후, 50도 오븐에서 3일간 건조하였다. 산처리된 CNT는 2-프로판올에 12시간 동안 소니케이션하여 분산되었다. 0.05 wt% 인 CNT의 용액을 사용하여 코팅층을 합침 횟수를 달리하여 제조하였다. 에탄올로 미리 세척한 PET 필름을 기저층으로 사용하였으며 이중 증류된 물에서 소니케이션 시켰으며, 최종적으로 다시 세척시켰다. 합침-코팅 공정 후에 시편이 남아있는 물을 완전히 증발시키기 위해 60도의 청정 오븐에서 건조시켰다.

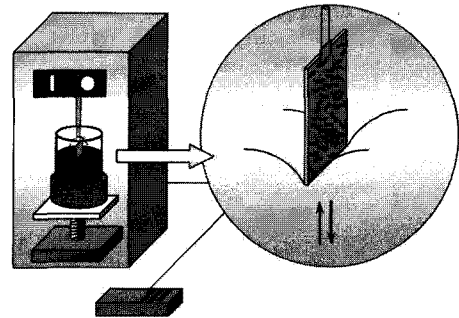


Fig.1 Scheme of CNT dip-coating on PET substrate.

##### 2.2.2 전기저항 측정

PET위에 코팅된 CNT의 표면저항은 4점법을 사용하여 측정하였다. 표면저항은 단일배열법과 비교하여, 이중배열법은 모서리 영향을 제거하게 되어, 보다 더 균일한 전기저항을 구할 수 있다. 이중배열법에 대한 식은 식 (3), (4)와 같다.

$$R_s = k_a \times R_o \tag{3}$$

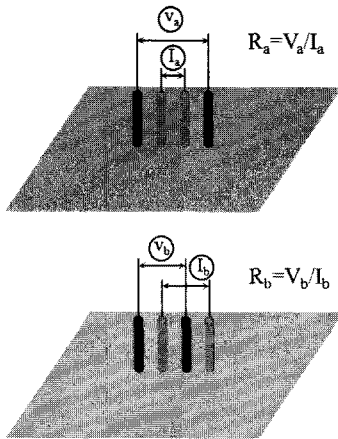


Fig. 2 Scheme of surface resistance measurement.

$$k_v = -14.696 + 25.173 \left( \frac{R_u}{R_b} \right) - 7.872 \left( \frac{R_u}{R_b} \right)^2 \quad (4)$$

2.2.3 젖음성 측정

장력계 방법(tensiometric method)은 평판 또는 필라민트 시편에 대한 정적 또는 동적 접촉각에 대한 가장 다양한 실험을 할 수 있는 적절한 방법이다. CNT 로 코팅된 PET의 동적접촉각이 Wilhemly 플레이트 법 (쓰그마 70, KSV사, 필란드)을 사용하여 측정하였다. 이중으로 정제된 물을 함침 용액으로 사용하였으며, PET기저시편을 CNT 코팅 횟수를 달리하여 측정하였다.

$$F = mg + P\gamma_{lv} \cos \theta - F_b \quad (5)$$

여기서,  $F$ 는 전체 힘,  $m$ 는 플레이트의 질량,  $g$ 는 중력 가속도,  $F_b$ 는 부력,  $P$ 는 섬유의 둘레,  $\gamma_{lv}$ 는 액체의 표면장력이며,  $F-mg$  는 측정된 힘과 동일하다.

2.2.4 투과도 측정과 피로 시험

코팅 시편의 투과도는 자외선-가시 (UV) 스펙트럼을 이용하여 측정하였다. 이는 근접-적외선 영역부터 자외선 영역까지 넓은 범위에서 투과 및 반사 스펙트럼을 미세하게 측정할 수 있다. 시편을 투과하는 빛의 강도 ( $I$ )를 측정하여 이를 시편을 통과하기 전의 세기 ( $I_0$ )와 비교한 비인 ( $I/I_0$ )를 투과도라고 한다.

$$T = \frac{I}{I_0} \times 100\% \quad (6)$$

나노 시편의 피로시험은 실험실에서 제작한 기기 시스템을 사용하여 변형을 1%에 시편을 고정하여 1Hz의 주파수로 측정하였다. 일정한 변형하에서 반복적인 응력 약 2,000회를 가하여 미세파손 상태를 유발시키는 것이다.

3. 결과 및 토론

3.1 코팅된CNT의 형상

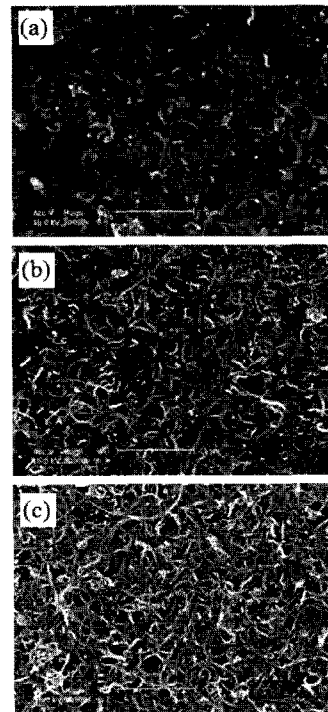


Fig. 3 FE-SEM photos of the surface of CNT coating plate with different cycles.

코팅된 CNT 네트워크는 FE-전자현미경을 사용하여 관찰하였으며, Fig. 3은 CNT 코팅된 PET 필름의 표면을 (a) 1회, (b) 2회, 그리고 (c) 3회 반복한 코팅한 형상을 각각 보여준다.

1회 반복 코팅한 경우에는, CNT가 PET 필름 위에 단지 부분적으로 코팅되어 있으며, CNT 네트워크의 밀도도 다른 경우보다 훨씬 낮았다. 이에 비해, 1회 반복 코팅된 시편은 중간 정도의 상태를 보여 주었으며, CNT 네트워크 밀도도 첫 번째 시편과 비교하여 증가하였다. 한편, 3회 반복 코팅한 경우에는 PET 필름이 CNT로 완전하게 덮혀져서, 다른 두 경우보다 더 조밀하였다. 특별하게 전기 접촉을 제한시키는 분산제를 사용하지 않았기에, CNT들이 서로 접촉하여 전기전도성이 증가하였다.

3.2 CNT 코팅의 투과도 대 전기적 특성

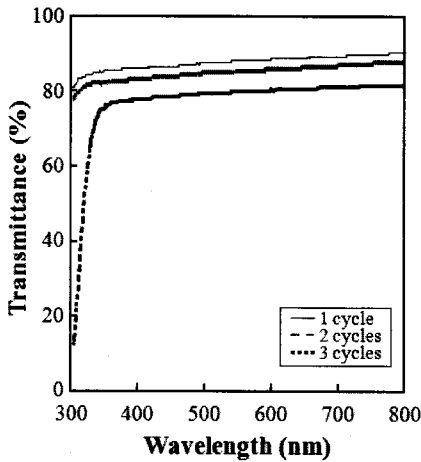


Fig. 4 Transmittance of CNT coatings with different cycles.

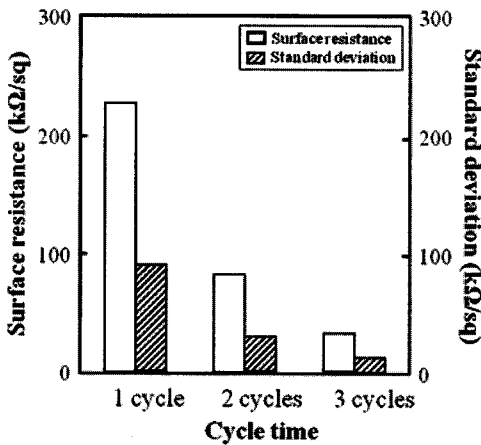


Fig. 5 Surface resistance of CNT coated specimens with different cycles.

CNT 네트워크를 PET 기판 위에 코팅한 시편에서 남아 있는 분산 용매를 완전하게 제거한 후 잘 건조시키는 이유는, 잔류 용매가 투과도와 전도성에 영향을 줄 수 있기 때문이다. 투과도는 UV 스펙트럼을 사용하여 측정하였다. Fig. 4는 다른 횟수의 반복코팅을 한 PET의 파장 대 투과도를 보여준다. 순수 PET 필름은 표준으로 100%의 투과도로 기준을 잡았다. 예상한대로, 반복 코팅 횟수가 증가할수록 투과도는 감소하였다. CNT가 코팅된 PET 필름의 투과도는 78%에서부터 증대하여 90% 정도를 보여주었다. 이는 함침 횟수가 증가함에 따라 CNT 네트워크의 밀도와 두께가 증가하기 때문일 것이다. 세 번 반복 코팅한 PET 시편은 가시광선 영역에서 가장 낮은 투과도를 나타내었다.

Fig. 5는 함침 반복 횟수를 달리한 CNT로 코팅된 PET 필름의 표면저항을 나타낸다. 3회 반복 함침한 표면 저항값은 1회 함침 코팅한 값 보다 훨씬 낮았으며, 표면저항의 결과는 투과도의 경향과 상호 일치하였다. 반복 함침 횟수가 증가함에 따라 표면저항은 감소하였다. 이것은 CNT 3회 반복 코팅된 PET 필름이 다른 두 경우보다도 더 전도성이 좋다는 것을 의미한다. 저항값의 표준편차 정도로 비교해 보면 3회 반복한 경우가 1, 2회 코팅한 경우 보다 훨씬 더 작았다. 이는 CNT 네트워크의 밀도와 두께가 증가하여 좀 더 조밀하게 전기적 접촉을 이루고 있다는 것을 의미한다.

3.3 CNT 코팅에 대한 젖음성

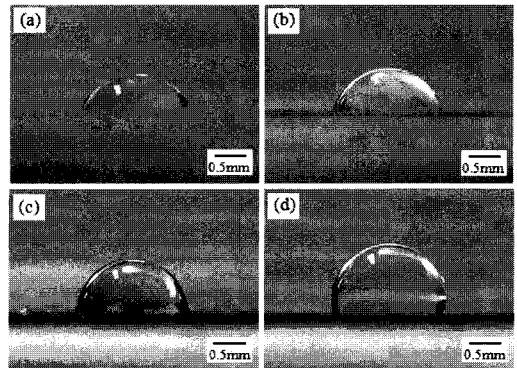


Fig. 6 Static contact angle of CNT coated plates with three different dipping cycles.

Fig. 6은 (a) 순수 PET 필름, (b) 1회 반복 코팅, (c) 2회 반복 코팅, 그리고 (d) 3회 반복 코팅한 PET 필름에 대한 정적인 접촉각 측정에서 물방울의 광학적 사진들을 각각 보여 준다. CNT 코팅된 시편은 실험에서 설명한 바와 같이 제조되어, 정적 접촉각은 세척과 건조 과정을 거친 후에 약 2 mm의 물방울 직경으로 유사하게 측정하였다. 3회 반복 CNT 코팅된 시편이 약 100도 정도의 더 큰 소수성을 보여주었다. 이에 비해, 순수 PET 필름은 정적 접촉각이 훨씬 낮았다. 반복 코팅 횟수가 증가함에 따라, 정적 접촉각은 점차적으로 증대하였다. CNT 코팅된 필름의 소수성은 표면의 CNT 네트워크의 미세 구조 때문으로 생각된다.

Fig. 7(a)는 3가지 다른 반복 코팅수가 있는 CNT 코팅된 PET 필름의 물에 대한 동적 접촉각의 그림을 보여 준다. 3번 반복 코팅한 시편은 1회 또는 2회 반복 코팅한 경우보다 더 큰 소수성을 보여 주었다. 순수 PET 필름이 가장 접촉각이 작았으며, 이는 큰 친수성을 나타낸다. 특히, 동적 접촉각의 경향은 Fig. 6에서 보여준 정적 접촉각과 상호 일치를 보여 주었다. Fig. 7(b)는 CNT 반복 코팅 수 대 동적 접촉각간의 상호관계를 보여준다. 초기 3회 코팅 수까지는 증가하다가, 그 이후에는 거의 일정함을 보여 주었다.

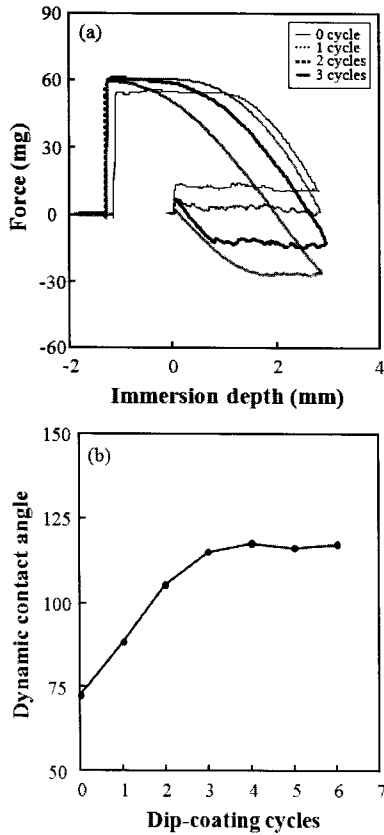


Fig. 7 Dynamic contact angle of CNT coated specimen for: (a) plots of dynamic contact angle test, and (b) dynamic contact angle results with different cyclic coating.

3.4 반복하중하의 피로 및 전기적 특성

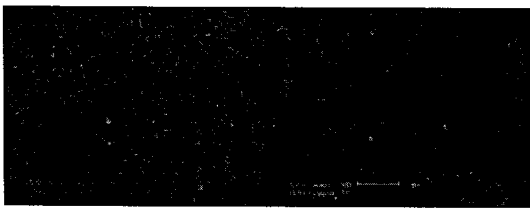


Fig. 8 FE-SEM photo of CNT and ITO coatings.

Fig. 8은 (a) CNT 코팅과 (b) ITO 코팅된 PET 필름의 표면 형상에 대한 FE-전자현미경 사진을 보여 준다. 코팅면의 형상과 두께는 코팅 횟수에 의해 조절되며, 충분한 코팅은 세번 이상으로 이루어 졌다. CNT와 ITO 모두 초기에는 충분한 전기적 접점으로 좋은 전기적 특성을 이루게 된다.

Fig. 9는 피로 실험후의 PET기저소재 위에 코팅된 CNT와 ITO의 표면저항의 변화를 보여 준다. 2000회수의 반복에도 CNT에서는 저항의 변화가 없었으나, ITO의 경우에는 처음 1,000회까지는 표면저항이 급격한 증가를 보여 주었다.

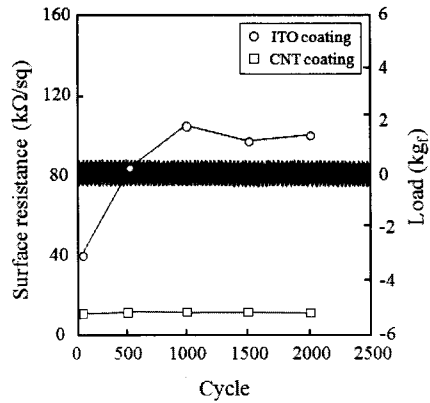


Fig. 9 Fatigue test of ITO and CNT coating on PET substrate.

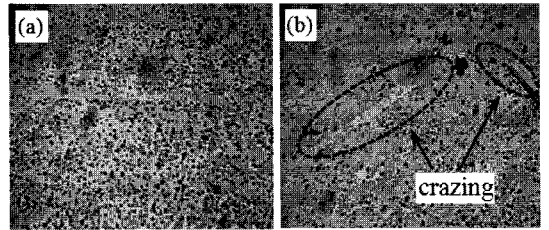


Fig. 10 Optical photos of ITO coating in fatigue test: (a) before test, (b) after test.

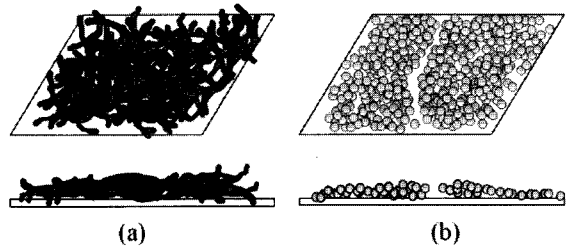


Fig. 11 Schematic modeling of microcrack after fatigue test: (a) CNT coating, (b) ITO coating.

Fig. 10은 피로시험 전후의 ITO 코팅면 상태의 광학 사진을 보여준다. 미세 크랙이 피로 시험후에 ITO 코팅면에 나타났으며, 이로 인해 표면저항이 증가하는 이유가 될 것이다. CNT 및 ITO의 미세 크랙의 대략적인 모델을 Fig. 11에서 보여 준다. 형상비가 큰 CNT는 반복 피로 시험후에도 안전한 전기적 접점들을 보여주는 반면에, ITO의 경우에는 본래 취성이 있는 성질로 인하여 반복하중으로 인하여 전기적 접점이 좀 더 용이하게 파손되어 미세 크랙이 형성되는 것을 보여 주고 있다.

4. 결론

PET위에 코팅된 CNT의 투과도와 전도성을 UV 스펙트럼

과 표면저항, 그리고 접촉각 측정을 통하여 연구하였다. 투과도와 표면저항은 합침 방법을 통한 코팅 횟수에 따라서 조절되었다. 나노 구조로 코팅된 표면은 전반적으로 소수성을 보여 주었다. CNT 코팅의 경우, 높은 투과도와 전도성은 3회 코팅 횟수로 제조되었다. 반복 횟수가 증가함에 따라서, CNT의 표면저항은 급격하게 감소하였으나, 투명도는 거의 저하하지 않았다. 반복 굽힘 피로 시험의 경우에, CNT 코팅이 ITO보다도 더 안정함을 보여 주었다. CNT 코팅된 PET 필름이 형상비가 큰 나노구조에 기인하여 계면접착력에 대한 내구성이 ITO의 경우 보다 낫다는 것을 의미한다.

### 감사의 글

이 연구는 한국연구재단 (계약번호: 2009-0072538)의 지원으로 수행되었습니다. 본 연구자 중 왕작가는 2단계 BK-21의 지원에 감사 드립니다.

### 참고문헌

- 1) Allaoui, S. Bai, H. M. Cheng, and J. B. Bai, "Mechanical and electrical properties of a MWNT/epoxy composite," *Compos. Sci. & Technol.* 62, 1993 (2002).
- 2) Z. Wu, Z. Chen, X. Du, J. M. Logan, J. Sippel, M. Nikolou, K. Kamaras, J. R. Reynolds, D. B. Tanner, A. F. Hebard, and A. G. Rinzler, "Transparent, Conductive Nanotube Films," *Science* 305, 1273 (2004).
- 3) M. Zhang, S. Fang, A. A. Zakhidov, S. B. Lee, A. E. Aliev, C. V. Williams, K. R. Atkinson, and R. H. Baughman, "Strong, Transparent, Multifunctional, Carbon Nanotube Sheets," *Science* 309, 1215 (2005).
- 4) D. Zhang, K. Ryu, X. Liu, E. Polikarpov, J. Ly, M. E. Tompson, C. Zhou, "Transparent, conductive, and flexible carbon nanotube films and their application in organic light-emitting diodes," *Nano Lett.* 2006, 6, 1880.
- 5) H. E. Unalan, G. Fanchini, A. Kanwal, A. D. Pasquier, M. Chowalla, "Design Criteria for Transparent Single Walled Carbon Nanotube Thin Film Transistors," *Nano Lett.* 2006, 6, 677.
- 6) H. Z. Geng, K. K. Kim, K. P. So, Y. S. Lee, Y. Chang, Y. H. Lee, "Effect of acid treatment on carbon nanotube-based flexible transparent conducting films," *J. Am. Chem. Soc.* 2007, 129, 7758.
- 7) J. F. Gao, Z. M. Li, Q. J. Meng, Q. Yang, "CNTs/UHMWPE composites with a two-dimensional conductive network," *Mater. Lett.* 62, 3530 (2008).
- 8) Y. I. Song, C. M. Yang, D. Y. Kim, H. Kanoh, and K. Kaneko, "Flexible transparent conducting single-wall carbon nanotube film with network bridging method," *J. Colloid Interface Sci.* 318, 365 (2008).
- 9) C. T. Hsieh, J. M. Chen, Y. H. Huang, R. R. Kou, C. T. Lee, and H. C. Shih, "Influence of fluorine/carbon atomic ratio on superhydrophobic behavior of carbon nanofiber arrays," *J. Vac. Sci. Technol. B* 24(1), 113 (2006).
- 10) 왕작가, 공조엘, 박종만, 이우일, 박종규, "Interfacial properties of gradient specimen of CNT-epoxy nanocomposites using micromechanical technique and wettability," *한국복합재료 학회지*, 22(5), 8 (2009).
- 11) J. M. Park, P. G. Kim, J. H. Jang, Z. j. Wang, W. I. Lee, J. G. Park, K. L. DeVries, "Self-sensing and dispersion evaluation of single carbon fiber/carbon nanotube (CNT)-epoxy composites using electro-micromechanical technique and nondestructive acoustic emission," *Composites Part B: Engineering*, 39, 1170 (2008).
- 12) J. M. Park, Z. J. Wang, J. H. Jang, N. J. R. Gnidakoung, W. I. Lee, J. G. Park, and K. L. DeVries, "Interfacial and hydrophobic evaluation of glass fiber/CNT-epoxy nanocomposites using electro-micromechanical technique and wettability test," *Composites: Part A*, 40, 1722 (2009).