

탄소계나노소재 기반의 플렉시블 전극 기술 동향

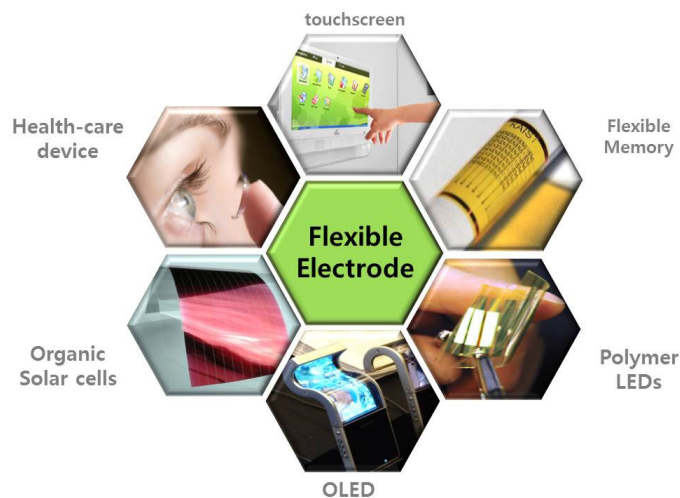
이경수 (울산과학기술대학교)

I. 서론

지난 세기부터 지속되어 온 전자산업의 발전은 인류의 생활 방식을 개선하고 삶의 패러다임을 변화시키는 원동력으로 작용해 왔다. 특히 우리나라의 전자산업은 1962년 금성사가 처음으로 국산 라디오를 수출하면서 본격적인 행보를 시작하였고 현재는 메모리 반도체, 디스플레이, 스마트폰을 중심으로 세계 시장을 주도할 만큼 급속한 성장을 이루어 냈다. 이러한 전자산업은 90년대 이후 사실상 우리나라의 경제성장을 이끌고 있다. 하지만 우리나라의 전자산업은 성장산업에서 성숙산업으로 진입하고 있어 지속적인 성장을 위한 대안이 요구되고 있다. 90년대 소니를 중심으로 세계 전자산업을 주도했던 일본의 정체와 아이폰, 아이패드 등 혁신적인 제품으로 위기를 극복하고 과거의 영광을 되찾은 애플사의 엇갈린 행보는 우리에게 시사하는 바가 크다. 즉, 전자산업은 새

로운 기술로 트렌드를 이끌기 위한 발 빠른 대응이 요구되고 있는 실정이다.

최근의 전자산업은 급격한 디지털 네트워크로의 진입으로 사용자들의 니즈(needs)가 다양해지고 있는데 이는 결국 초경량, 저전력, 저가격, 휴대성, 고기능성 등의 특징을 가진 전자소자로 귀결될 것이며 플렉시블(flexible) 전자소자가 그 대표적인 기술로 대두되고 있다. 최근, OLED(organic light emitting diode)를 위시한 플렉시블 디스플레이가 차세대 디스플레이의 주역으로 자리매김할 것으로 예상되고 있으며, 디스플레이 등 전자소자 구동에 필수적인 박막트랜지스터(Thin film Transistor) 역시 유기물 혹은 용액(solution) 기반의 산화물 반도체를 사용하여 플렉시블한 형태로 제작하는 연구가 활발하게 이루어지고 있다. 이 외에도 터치패널, 센서 등의 입력소자, 스피커 등의 출력소자, 플렉시블 전지 등의 전원소자 등 플렉시블 디스플레이 구현을 위한 요소 기술들



〈그림 1〉 플렉시블 전극의 응용 범위

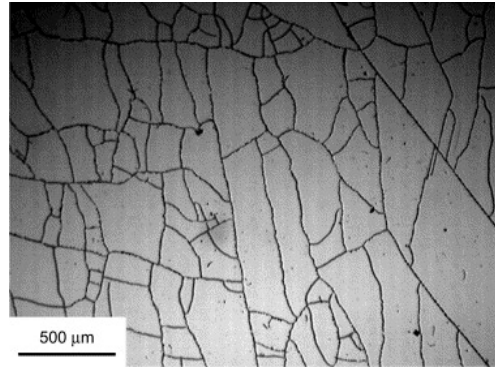
뿐만 아니라 태양전지, 2차 전지로 대표되는 친환경 에너지 소자와 메모리와 같은 정보소자도 플렉시블한 형태로 제작하기 위한 연구가 활발하게 진행되고 있다.

플렉시블 소자의 가장 큰 특징은 휘어짐이 가능하다는 것이다. 그 동안의 전자 소자는 주로 무기물을 이용하여 제조하고 있지만 휘어짐을 극대화하기 위해서는 유연성이 우수한 신소재의 개발이 중요하다. 간단한 예로, 현재 투명 전극으로 사용되고 있는 ITO (indium tin oxide) 는 휘어짐에 취약해 이를 대체할 수 있는 소재 기술과 소자 구현을 위한 공정 기술이 핵심 과제이다. 본고에서는 모든 전자 소자의 기반 기술이자 핵심 기술 중 하나인 전극을 플렉시블한 형태로 구현할 수 있는 소재와 공정에 대한 정보를 제공하고 플렉시블 전자소자에 적용한 예를 소개한다. <그림 1>은 플렉시블 전극의 대표적인 응용 범위를 보여주고 있다.

II. 기존 전극 소재의 한계

기존에 사용되어 온 금, 은, 구리 등 우수한 전기적 특성을 지닌 금속전극 및 배선 소재가 플렉시블 전자소자에 적용하기 힘든 가장 큰 이유는 기계적인 파괴(brittleness) 때문이다. 필름을 구부릴 경우, 필름의상하부에는 인장 응력(tensile stress)과 압축 응력(compressive stress)이 가해진다. 인장 응력에 의해 기판과 박막간의 접착 특성이 좋더라도 깨짐/갈라짐(cracking)에 의한 파괴가 발생하며 접착 특성이 나쁠 경우 압축 응력에 의해 층간 분리(delamination)에 의한 기계적 파괴가 진행된다.

한편, 우수한 전기적 특성을 가진 금속의 사용을 유지하면서 플렉시블 전자소자에 적용할 수 있는 방법이 연구되고 있다. 대표적인 경우가 금속나노입자와 같은 전도성 잉크를 이용한 프린팅(printing)방법이다. 하지만 인쇄전자에서 많이 연구되고 있는 은 전극의 경우, 높은 전도성에도 불구하고 이온 마이그레이션(ion migration)에 의한 단선(short)문제와 부식에 취약한 특성을 가지고 있다. 실장배선으로 상용화되어 있는 금의 경우에도 500m 정도의 후막으로 사용되고 있기 때문에 유연성이 우수하지 못하다는 단점을 가지고 있다. 더불어, 구리의 경우 우수한 전도성과 저렴한 가격이 경쟁력이지만 쉽게 산화되어 비전도성의 산화막을 형성한다는 문제점을 가지고 있다. 금속 잉크를 사용하는 방법 외에도 전극 및 배선을 박막화 하는 방법이 있다. 하지만 금속 박막의 표면 강도가 약하기 때문에 마찰저항이 충분하지 못하게 되고, 플라스틱 기판과 같은 플렉시블 기판과의 접착력(adhesion)이 우수하지 못하고 대전류를 흘리지 못하다는 단점을 가지고 있다.



<그림 2> 휘어짐에 의한 ITO박막의 갈라짐

플렉시블 전극이 투명하다면 플렉시블 디스플레이용 투명 전극으로도 사용이 가능하다. 대표적인 투명 전극은 산화물 반도체의 일종인 ITO이다. ITO는 약 4 eV 정도의 밴드갭을 가지고 있는데, 이는 대부분의 가시광선 영역이 투과할 수 있는 반면 자외선과 적외선 영역은 투과하지 못하게 한다. 또한 우수한 전도성을 가지고 있기 때문에 거의 모든 평판 디스플레이(LCD, PDP, OLED 등)의 전면 전극(화소 전극)으로 사용되고 있을 뿐만 아니라, LED, 태양전지 등의 전극에도 사용된다. 하지만 ITO가 플렉시블 전자소자에 응용되기 힘든 이유 역시 기계적 강도가 약하고 유연성이 낮아 쉽게 크랙(crack)이 발생될 수 있기 때문이다. 또한 휘어짐에 의해 전극의 표면 저항이 증가하는 문제점도 지니고 있다.

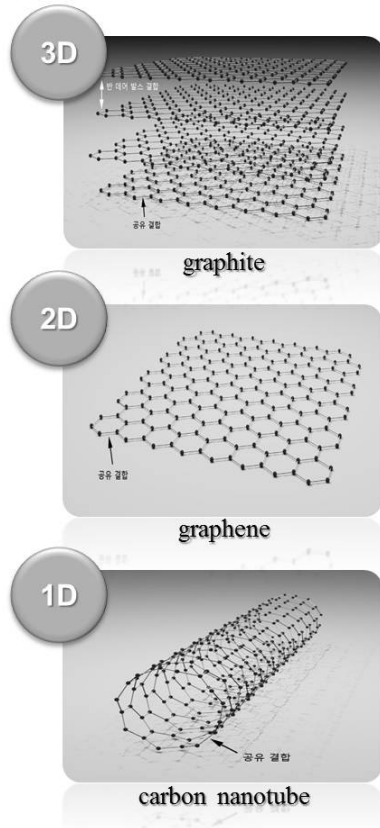
III. 플렉시블 전극용 탄소계나노소재

투명 전극소재로 사용되기 위해서는 특별한 광학적인 특성을 가져야 한다. 우선 가시광선영역(400nm~700nm)에서 90% 정도의 광투과도와 함께 투명 전극의 응용소자에 따라 적합한 전기전도를 가져야 한다(그림 3). 이런 특성을 기반으로 휘어짐에 의한 기계적 파괴가 발생하지 않는 신소재들을 중심으로 다양한 연구가 진행되고 있다. 그 대표적인 소재로는 탄소계나노소재, 금속 산화물, 유기물 등이 있는데, 여기서는 탄소계나노소재에 대해 집중적으로 다루기로 한다.

대표적인 탄소계나노소재로는 그래핀과 탄소나노튜브가 있다(그림 4). 두 소재 모두 sp² 결합을 기반으로 탄소원자가 육



<그림 3> 투명 전극의 면저항 별 적용 가능 소자



〈그림 4〉 탄소나노튜브와 그래핀의 구조

방정계(hexagonal) 구조를 이루고 있으며 수평방향으로는 강한 공유결합을 이루고 있기 때문에 화학적, 기계적으로 안정하다. 두 소재의 차이점은 탄소나노튜브는 그래핀이 말려 있는 형태로 두 소재 모두 우수한 전기적 특성을 보유하고 있으며 탄소나노튜브의 경우 밀도 조절을 통해 투명도를 증가시킬 수 있고, 그래핀은 원자층 한 개에서 수 개의 두께를 가지고 있어 구조적으로 투명하다. 이런 특성을 바탕으로 투명 전극 및 투명 전도성 필름에 응용이 가능하다. 전 세계적으로 탄소계나소재를 이용한 투명 전극에 대한 기술 개발은 양적으로는 엄청나지만 질적으로는 초보적 수준의 응용제품 출시 단계에 머물러 있다.

1. 탄소나노튜브 기반의 플렉시블 투명 전극

탄소나노튜브를 이용한 투명 전극(혹은 투명 전도성 필름)에 대한 연구는 지속적으로 진행되어 왔다. 탄소나노튜브는 물성적으로 투명 전도성 필름 제작에 적합한 것으로 알려졌으며 오래전부터 투명 전도성 필름에 활발하게 진행되어 왔다(그림 5). 하지만 아직 소규모 시장에서 상용화 되었을 뿐 본격적인 시장은 형성하지 못하고 있다. 탄소나노튜브를 이용한 투명 전극의 제작은 탄소나노튜브를 용매(solvent)나 계면활성제(surfactant)를 이용하여 분산한 후 이를 기판에

Broad range of conductivity 10~10 ⁷ Ω/□	Uniform and linear conductance
Good adhesion	Durability
Excellent transparency	Abrasion resistance
Low reflectivity	Good chemical resistance
Neutral color tone	flexibility

〈그림 5〉 투명 전극에 유리한 탄소나노튜브의 물성



〈그림 6〉 Eikos사의 탄소나노튜브 투명 전도성 필름

코팅하는 방법이 주로 이용된다. 대표적으로는 미국의 Eikos사에서 플렉시블 기판인 PET위에 단일벽 탄소나노튜브(single walled carbon nanotube)를 코팅하여 면저항 233Ω/□에 투과도 90%의 투명 전도성 필름을 생산하고 있다(그림 6). 더불어 미국의 Unidym 사에서도 탄소나노튜브를 이용하여 터치스크린 등 디스플레이에 응용하기 위한 투명 전도성 필름을 생산하고 있다. 그러나 이러한 노력에도 불구하고 투과도 대비 전도도가 우수한 편은 아니다. 이는 탄소나노튜브 자체의 전도도를 향상시키는 것이 중요하다. 탄소나노튜브의 전도도를 향상시키기 위해 탄소나노튜브를 화학적 도핑하거나 탄소나노튜브 내 산재해있는 반도체성탄소나노튜브를 금속성 탄소나노튜브로부터 분리해내는 방법 등이 있다. 대표적인 예로, Rice University의 Smalley Institute for Nanoscale Science and Technology에서는 원심분리를 이용하여 반도체성탄소나노튜브와 금속성탄소나노튜브를 성공적으로 분리해 냈다. 앞으로 금속성 탄소나노튜브의 분리와 효율적인 분산기술을 확립함으로써 전도성과 투과도를 갖춘 투명 전극 개발을 실현할 수 있을 것으로 기대한다.

2. 그래핀 기반의 플렉시블 투명 전극

상업적으로는 탄소나노튜브를 이용한 투명 전극 개발이 그래핀 보다는 한 발 앞서 있다. 초보적이긴 하지만 제품이 상용화되기 시작한 탄소나노튜브 기반의 투명 전극에 비해 그래핀은 아직 연구 단계이다. 하지만 그 가능성은 그 어떤 소재보다 높다고 평가하고 있다. 그래핀이 투명 전극 소재로 유용한 이유는 다음과 같다. 이론적으로 그래핀은 그래핀 격

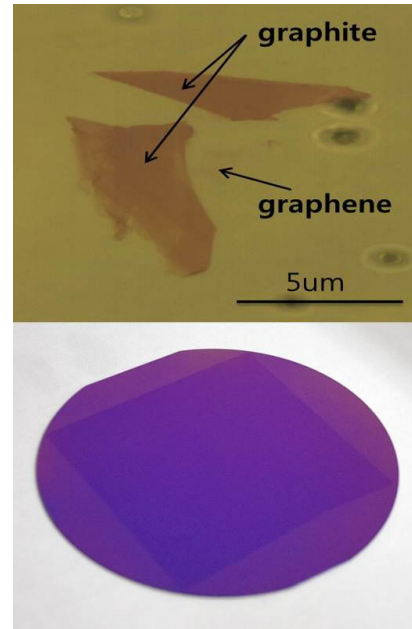
자를 통해 이동하는 전자의 유효질량이 거의 없다. 이는 그래핀의 전자가, 격자를 이루는 탄소원자의 방해(산란) 없이 빛의 속도로 이동 가능하다는 것이다. 실제로 그래핀의 비저항은, $10^{-6} \Omega \text{cm}$ 로 가장 낮은 비저항을 가지고 있다고 알려진 은(Ag)의 비저항보다 낮다. 또한, 높은 투과도를 가지고 있어 ITO 대체 물질로 각광받고 있다.

그래핀이 투명 전극 물질로 각광 받기 시작한 계기는 대면적 합성이 가능하기 시작하면서 부터이다. 그래핀을 합성하는 방법에는 여러 가지가 있다. 흑연으로부터 그래핀을 추출, 이론적으로만 존재하던 그래핀을 최초로 추출해낸 공로로 노벨상을 받은 안드레 가임(Andre Konstantin Geim) 그룹의 추출법은 기계적 박리법(mechanical exfoliation)으로 스카치 테이프와 같은 접착력 있는 테이프로 흑연에서 그래핀을 떼내는 방법이다. 이 방법은 가장 고품질의 그래핀을 얻을 수 있는 방법이지만 흑연의 그래인(grain) 사이즈에 영향을 받아 재현성이 떨어지며, 얻을 수 있는 그래핀 크기에 한계가 있어 실용적이지는 못하다. 그 외에도 구리 호일과 같은 촉매금속에 메탄(CH_4), 수소, 아르곤 등의 가스를 주입하여 그래핀을 성장시키는 화학기상증착(Chemical Vapor Deposition) 성장법과 그래핀 산화물(graphene oxide)을 이용한 화학적 합성법, SiC(실리콘 카바이드)와 같은 탄소 소재의 기판을 고온 분위기에서 열처리하여 그래핀을 합성하는 에피택시 합성법(epitaxial growth) 등이 있다. 하지만 화학적 합성법과 에피택시 합성법은 기계적 박리법이나 화학기상증착법에 의한 그래핀 보다는 그 특성이 우수하지 못하다는 단점이 있다. 2009년 화학기상증착법을 이용한 대면적 그래핀 합성이 성공하면서 대표적인 그래핀 합성법이 되었다(그림 7). 대면적 성장이 이루어지면서 실제적으로 소자 응용이 가능해졌으며 이를 계기로 전 세계적으로 그래핀 및 그래핀 응용소자에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다.

최근 성균관대학교의 홍병희, 안종현 교수 그룹은 Roll-to-roll 방식을 이용해 우수한 전도도를 갖는 투명 전극을 제작하였다. 최초 화학기상증착법으로 면저항 $125 \Omega/\square$, 투과도 97%를 갖는 그래핀을 제작한 뒤, Roll-to-roll을 통해 도핑된 그래핀을 네 층으로 쌓아 $30 \Omega/\square$, 투과도 90%의 우수한 투명 전도성 필름을 제작하였다.

Rice University의 Tour 그룹에서는 금속격자(metal grid) 위에 그래핀을 증착한 하이브리드 투명 전극을 제작하였다. 이 하이브리드 투명 전극은 면저항 $3 \Omega/\square$ 에서 투과도 80%, 면저항 $20 \Omega/\square$ 에서 투과도 90%를 달성하였다.

MIT의 Jing Kong 그룹은 그래핀 전극을 유기태양전지에 응용하였다. 그래핀을 유기태양전지에 적용하지 못하는 가장 큰 이유는 그래핀과 정공수송층(hole transporting layer)간의 계면 문제로 접촉이 원활하지 못하는데, 그래핀에 AuCl_3



〈그림 7〉 기계적 박리법에 의해 추출된 그래핀(상)과 화학기상증착법으로 합성된 대면적 그래핀(하)

를 도핑하여 접촉문제를 해결함과 동시에 전극의 전도도도 높였다는 연구 결과를 보고하였다.

우리나라에서는 삼성테크윈이 성균관대와 공동으로 화학증착방식 기술을 적용해 전도성을 향상시킨 30인치급 대면적 그래핀의 합성에 성공했다. 포스코와 한화케미칼의 경우 미국 탄소 나노소재 전문 연구기업 XG사이언스의 지분을 인수, 각각 최대주주와 2대주주로서 그래핀 응용소재 개발 연구에 착수했다. 또한 UNIST의 박장웅 교수팀은 금속합금을 화학기상증착법의 촉매로 사용하여 합성시 그래핀 층수를 조절하는 기술과, 그래핀과 흑연으로 디바이스를 구성하여 유연성이 매우 우수하고 곤충표면 등의 곡면에 디바이스를 쉽게 부착할 수 있는 기술을 개발하였다.

IV. 맺음말

최근 플렉시블 전자소자에 대한 연구가 활발하게 진행되면서 그 요소 기술에 대한 원천 기술 개발이 필수적이다. 특히 최근 일본의 예로 알 수 있듯이, 전환이 늦어지면 전자산업에서 도태될 수 있다. 플렉시블 전자소자에 대한 연구가 전 세계적으로 확산되면서 유연성이 우수한 신소재에 대한 연구도 활발히 진행 중이다. 특히 탄소계나노소재가 주목 받고 있는 상황에서 이 분야에 대한 연구개발이 늦춰지면 플렉시블 전자산업의 패러다임에 편승하지 못하게 될 것이다. 특히 플렉시블 투명 전극 소재는 핵심 기술 중 하나이고, 그 응용분야와 파급효과가 매우 크리라 예상된다.



참고문헌

- [1] SukangBae, et al., Nature Nanotechnology, 5, 574 (2010).
- [2] Yu Zhu, et al., ACS nano, 5, 6472 (2011).
- [3] Hyesung Park, et al, Nanotechnology, 21, 505204 (2010).
- [4] Jang-Ung Park, et al. Nature Materials, 11, 120 (2012).
- [5] 강호상, 전자산업의 개황, 한국전자정보통신산업진흥회, 2010.
- [6] 홍병희, 대면적 그래핀 합성과 응용, 물리학과 첨단기술 2009.
- [7] <http://acsmaterial.com>
- [8] <http://www.eikos.com/>
- [9] <http://www.unidym.com/>
- [10] <http://www.technologyreview.com>



이 경 수

1998년 2월 인하대학교 물리학과 이학사.
 2005년 2월 고려대학교 물리학과 이학석사.
 2011년 8월 고려대학교 전자전기공학과 공학석사.
 2007년 03월~2009년 02월 한국과학기술연구원(KIST) 나노소자센터.
 <관심분야> 나노 테크놀로지