

전자소자로의 응용을 위한 CNT/PVDF 복합막에서 CNT 조성에 의한 정전용량과 출력전류 제어

Capacitance and Output Current Control by CNT Concentration in the CNT/PVDF Composite Films for Electronic Devices

이 선 우* · 노 임 준** · 신 백 균** · 김 용 진†
(Sunwoo Lee · Im-Jun No · Paik-Kyun Shin · Yongjin Kim)

Abstract - The carbon nanotube/poly-vinylidene fluoride (CNT/PVDF) composite films for the use of electronic devices were fabricated by spray coating method using the CNT/PVDF solution, which was prepared by adding PVDF pellets into the CNT dispersed N-Methyl-2-pyrrolidone (NMP) solution. The CNT/PVDF composite films were peeled off from the glass substrate and were investigated by the scanning electron microscopy, which revealed that the CNTs were uniformly dispersed in the PVDF films and thickness of the films were approximately 20 μm . The capacitance of the CNT/PVDF films increased dramatically by adding CNTs into the PVDF matrix, and finally saturated approximately 1880 pF. However, the I-V curves didn't show any saturation effect in the CNT concentration range of 0 ~ 0.04 wt%. Therefore we can control the performance of the devices from the CNT/PVDF composite film by adjusting the current level resulted from the CNT concentration with the uniform capacitance value.

Key Words : CNT/PVDF composite film, Spray coating, Capacitance, Output current, Performance control

1. 서 론

전자 소자의 새로운 개발 방향으로써 유연(flexible)한 전자 소자의 개발이 활발히 이루어지고 있다[1-3]. 기존의 투명 도전성 물질로 대표되던 ITO는 자원의 고갈과 더불어 유연한 소자로의 적용이 불가능하여 대체 물질의 개발이 시급한 실정이다[4,5]. 또한 전자 소자에 적용 가능한 투명한 도전성 고분자 재료의 개발에 대한 연구가 진행되고 있으나, 전기적인 특성과 빛의 투과성을 모두 만족시키는 물질에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다[6,7].

본 연구에서는 CNT 와 PVDF 복합체를 구현함으로써, 투명하면서도 전기적인 특성을 확보할 수 있는 새로운 복합체를 제안하고자 한다. PVDF (Poly-vinylidene fluoride)는 화학적으로 안정한 상태를 유지하면서 높은 유전율로 인한 압전소자로의 응용이 기대되는 고분자 물질 중의 하나이다. PVDF는 결정의 배열 형태에 따라 α (Form II), β (Form I), γ (Form III), δ (Form IV) 형의 4종이 존재하며, 이중 능동 전자 소자로의 적용이 가능한 압전 특성을 나타내는 것이 β 형 PVDF이다[8]. 그러므로 압전 특성을 갖는

PVDF 소재를 만들기 위해서는 반드시 β 형 결정이 존재하여야 한다. 일반적으로 β 형 결정을 얻는 방법은 PVDF 필름을 길이 방향으로 4배 이상 연신 하여 얻는 방법과 필름 양단에 수~수십 MV의 높은 고전계를 인가하여 얻는 방법이 이용되고 있다[9]. 이러한 공정을 이용하여 β 형 PVDF를 제작하여 상용화하고 있으나, 전기전도성은 기대할 수 없다. 따라서 도전성을 확보하기 위해 여러 가지의 도전성 물질을 혼합한 복합체에 대한 연구가 진행되고 있다[10-12].

복합재료에 도전성을 부여하기 위해 사용되는 물질 중에 대표적인 것이 탄소나노튜브 (CNT)이다. CNT는 1차원 구조를 가지고 있기 때문에 완전한 결정에서는 층돌에 의해 발생하는 저항이 존재하지 않을 수 있지만, 실제의 CNT에서는 결함에 의해 발생하는 층돌로 인한 저항이 발생한다. 그럼에도 불구하고 CNT는 탄소 원자가 강한 공유결합으로 구성되어 있기 때문에 일렉트로 마이그레이션에 대한 내성이 크고[13] 기계적인 강도가 우수하여[14], 전기적인 전도성 뿐만 아니라 허용전류량 측면에서도 매우 우수한 재료이다. CNT의 이와 같은 특성을 이용하면 복합재료에 도전성을 부여하여, 고분자 재료를 이용한 유연한 전자 소자의 개발을 위한 우수한 재료로써 응용이 가능할 것이라 기대되고 있다.

본 연구에서는 공정이 간단하여 대면적화와 대량생산에 유리한 스프레이 분사 방식을 이용하여 CNT와 PVDF의 복합체를 제조하는 공정을 구현하고, 이 방법으로 제조된 CNT/PVDF 복합체의 전기적인 특성에 대해 연구한 결과를 보고한다. CNT/PVDF 복합체에서 CNT의 조성에 따른 저항과 정전용량을 측정하여 유연한 전자 소자의 제작을 위한 재료로서의 가능성에 대해 고찰한다. 또한, 투명 도전성 물질로의 사용을 위한 투과도에 대해서 고찰한다. 마지막으로

* Dept. of Electric Information, Inha Technical College, Korea

** Dept. of Electrical and Electronic Engineering, Inha University, Korea

† Corresponding Author : Dept. of Electric Information, Inha Technical College, Korea

E-mail : yongjink@inhac.ac.kr

Received : January 31, 2013; Accepted : July 29, 2013

CNT/PVDF 복합체에서 CNT가 전기적인 특성을 결정하는 메커니즘에 대한 가설을 제안하고, 응용 가능한 전자 소자의 성능을 조절하기 위한 새로운 방법에 대해서도 제안한다.

2. 본 론

2.1 실험

2.1.1 CNT/PVDF 복합막의 제조

본 연구에 사용된 CNT는 다중벽 탄소나노튜브 (Multi-walled carbon nanotube)이며, CNT의 분산을 위해 유기용매인 N-Methyl-2-pyrrolidone (NMP)를 사용하였다. NMP는 여러 가지의 유기 용매 중 CNT를 잘 분산시킬 수 있으며, 복합재료의 주성분인 PVDF를 녹이는 용매로서의 역할도 가능하다[15]. 100 ml의 NMP에 0.01 ~ 0.04 wt%의 CNT를 넣고 48시간 동안 초음파 처리하여 분산하였다. 분산이 끝난 CNT가 NMP 안에서 잘 분산된 것을 확인하였고, 이후 분산된 CNT/NMP 용액 안에 1 wt%의 PVDF 펠렛을 첨가하여 교반기 위에서 85°C의 온도에서 250 rpm의 속도로 24시간 동안 스테어링하였다. 이후 다시 3시간 동안 초음파 처리를 실시하여 CNT/PVDF 혼합용액을 제작하였다.

CNT/PVDF의 혼합용액을 이용하여 스프레이 분사 방식으로 박막을 제작하였으며, 박막을 박리하기 전의 기판으로는 코닝 글라스를 이용하였다. 분사 중 공급되는 CNT/PVDF 혼합용액은 CNT가 뭉치는 것을 최대한 억제하기 위하여 초음파처리 되는 상태에서 지속적으로 공급하였다. 분사는 노즐의 직경이 0.3 μm인 펜슬형 스프레이건을 이용하였다. 분사에 필요한 캐리어 가스는 질소가스를 이용하였고 레귤레이터를 통하여 분사 압력을 조절하였다. 본 연구에서는 2 bar의 분사압력을 가하였다. CNT/PVDF 혼합용액을 스프레이건을 통하여 분사하는 동안에 교반기를 통하여 기판에 210 °C의 열을 가하여 분산 용매로 쓰인 NMP를 박막 제작 과정에서 완전히 제거하였다.

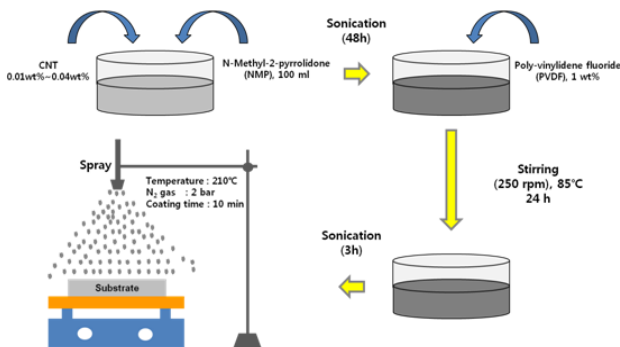


그림 1 CNT/PVDF 혼합용액 및 박막 제작 공정
 Fig. 1 Fabrication process for CNT/PVDF mixture solution and resulting films.

이러한 기판온도에서 스프레이건을 이용하여 혼합용액을 분사하게 되면 혼합용액의 미세한 입자가 기판 위에 흡착되는데, 입자들이 기판에 닿고 아주 짧은 시간 안에 NMP는

증발하여 고체상태의 CNT/PVDF 혼합체만 남게 된다. 이러한 반응들이 연속적으로 일어나 CNT/PVDF 혼합체들이 쌓여 박막을 형성하게 된다. 본 연구에서는 동일조건외의 공정으로 4개의 샘플을 제작하여 평균과 산포를 고려하였다. 이상의 공정을 그림 1에 나타내었다.

2.1.2 CNT/PVDF 복합막의 전기적 특성 평가

코닝 글라스 기판 (75 x 25 mm²) 위에 제작된 CNT/PVDF 복합막의 전기적 특성을 평가하기 위해서는 박막의 양면에 전극을 형성할 필요가 있다. 따라서 본 연구에서는 기판 위에 형성된 CNT/PVDF 복합막을 박리하여 사용하였다. 스프레이 분사공정을 통해 박막이 증착된 시편을 폴리에틸렌 재질의 랩을 이용하여 봉지공정을 거친 후, 온도차를 이용한 박막의 수축과 팽창 작용을 이용하여 기판과 박막의 박리를 실시하였다. 박리된 복합막의 양면에 진공증착법을 이용하여 Al 전극 (13 x 13 mm²)을 형성하였다.

전기적인 특성으로는 전압-전류 특성과 정전용량을 측정하였으며, 전류-전압 특성은 Keithley 2400을 이용하여 측정하였고, 정전용량은 HP 4192A를 이용하여 측정하였다. 정전용량으로부터 유전율을 도출하기 위해 필요한 박막의 두께는 주사전자현미경 (SEM)을 이용하여 측정하였다.

2.2 결과 및 고찰

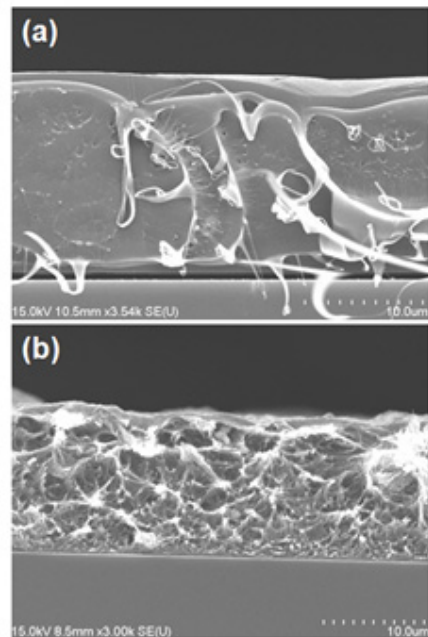


그림 2 스프레이 코팅법으로 제작한 박막의 SEM 단면 이미지; (a) PVDF 박막, (b) CNT/PVDF 복합막
 Fig. 2 SEM images of films prepared by spray coating method; (a) the PVDF film, and (b) the CNT/PVDF composite film.

CNT/PVDF 혼합용액으로부터 스프레이 코팅법을 이용하여 CNT/PVDF 복합막을 제작하였다. 그림 2는 기판 위에 증착된 PVDF 박막 (그림 2(a))과 CNT/PVDF 복합막 (그림

2(b))의 SEM 단면 이미지이다. PVDF 박막과 CNT/PVDF 복합막의 단면 이미지로부터 증착된 박막의 두께는 약 20 μm 라는 사실을 확인하였다. 또한, CNT/PVDF 복합막에서는 PVDF 사이에 CNT가 네트워크를 형성하며 혼합되어 있는 것을 확인할 수 있다.

박막을 기판으로부터 분리하는 박리공정을 거쳐 얻은 PVDF 박막과 CNT/PVDF 복합막의 투명도를 확인하기 위해 그림 3에 박막의 사진을 나타내었다. 그림 3에서 알 수 있듯이 CNT의 조성이 증가함에 따라 박막의 투명도는 감소하는 것을 확인할 수 있다. 복합막에 첨가하는 CNT의 양을 적절히 조절하고 상부와 하부 전극재를 투명한 재료를 이용한다면 향후 투명 혹은 반투명한 복합막을 이용한 전자소자의 응용이 가능할 것이라 판단된다.

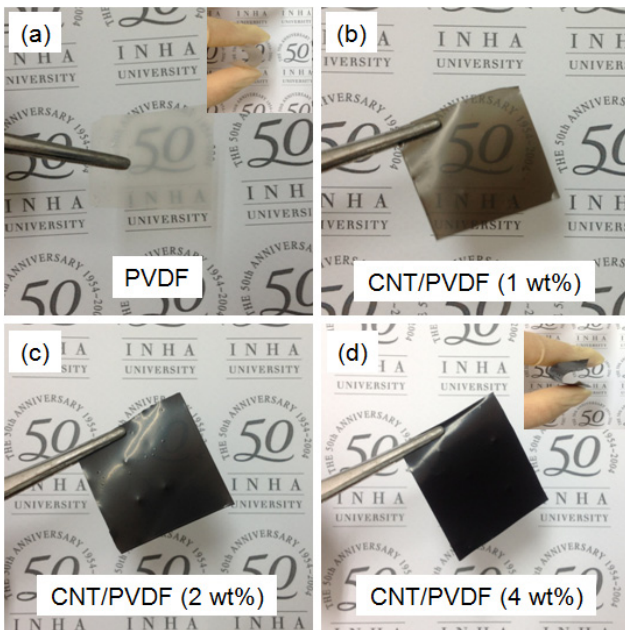


그림 3 PVDF 박막과 CNT/PVDF 복합막의 투명도
 Fig. 3 Transparency of the PVDF film and the CNT/PVDF composite film

제조한 CNT/PVDF 복합막의 전자소자의 응용 가능성을 확인하기 위해 전기적인 특성을 측정하였다. 그림 4에 복합막의 정전용량 측정결과와 정전용량으로부터 도출한 유전율을 나타내었다.

PVDF 박막에서는 평균적으로 22.75 pF의 정전용량을 나타내었고, PVDF에 CNT를 혼합하면 정전용량이 증가하며 이후에 포화하는 특징을 나타내었다. 4 wt%의 CNT 함유량을 가지는 CNT/PVDF 복합막에서는 1880 pF의 정전용량을 나타내었다. 이것은 CNT가 유전체 내에서 수많은 슈퍼 캐패시터를 형성하는 효과와 PVDF 내부의 비표면적 증가에 의한 것으로 설명할 수 있다[16-18].

제조된 PVDF 박막과 CNT/PVDF 복합막의 전류-전압 특성을 측정하였으며, 그 결과를 그림 5에 나타내었다. PVDF 박막에서는 인가전압이 증가해도 불구하고 전류가 전혀 흐르지 않지만, CNT를 첨가한 경우에는 일정전압 이상에서 전류가 흐르는 것을 관찰하였다. 그리고 CNT의 함

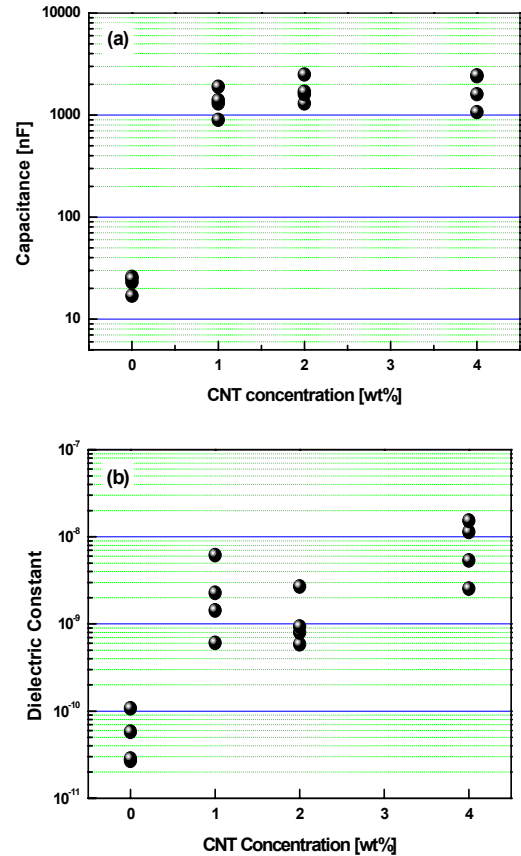


그림 4 CNT의 함유량에 따른 CNT/PVDF 복합막의 (a) 정전용량과 (b) 정전용량으로부터 도출한 유전율
 Fig. 4 (a) Capacitance and (b) dielectric constant derived from the capacitance of the CNT/PVDF composite films with the CNT concentration.

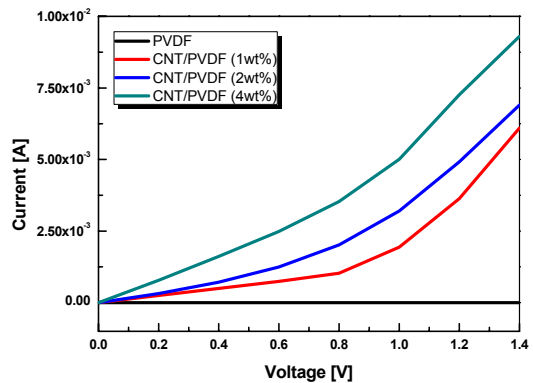


그림 5 CNT의 함유량에 따른 CNT/PVDF 복합막의 전류-전압 특성
 Fig. 5 I-V curves of the CNT/PVDF composite films with the CNT concentration.

유량이 증가함에 따라 더 낮은 전압에서 전류가 흐르기 시작하는 것을 알 수 있으며, 본 연구에서 사용한 CNT의 농도범위 안에서는 전류-전압 특성은 포화하는 경향을 나타내지 않았다. 이것은 침투 문턱값 이론에 근거하여 본 연구에

서 제작한 CNT/PVDF 복합막에서는 침투 문턱에 근접하여 유전체 내에서 CNT가 네트워크를 형성하여 전하가 이동할 수 있다는 사실을 증명하는 결과이다[19].

이상의 전기적인 특성을 정리하면, CNT의 함유량이 증가함에 따라 출력 전류는 증가하지만 정전용량은 포화되는 경향을 나타내었다. 따라서, 본 연구에서 제작한 CNT/PVDF 복합막을 사용하여 전자소자를 제작하는 경우에 소자의 성능은 CNT 함유량을 조절하여 출력 전류값을 선택하기만 하면 CNT의 함유량에 관계없이 일정한 정전용량을 얻을 수 있다. 따라서 유전체의 큰 정전용량을 유지하면서 도체에 상응하는 전기전도도를 가지는 전자소자의 제작에 유용하며, 정전용량은 일정하게 유지하면서 출력전류는 CNT의 함유량으로 조절이 가능한 소자를 제작할 수 있으리라 기대할 수 있다.

3. 결 론

CNT/PVDF 복합막은 유기용매인 NMP를 이용하여 분산시킨 CNT에 PVDF를 용해시킨 CNT/PVDF 혼합 용액을 스프레이 분사법으로 도포하여 약 20 μ m 두께의 박막을 제작하였다. 박리공정을 통해 기판과 분리된 CNT/PVDF 복합막의 단면 SEM 이미지로부터 CNT가 PVDF의 내부에 균일하게 분산되어 분포하고 있는 것을 확인하였다.

PVDF 박막에서는 평균적으로 22.75 pF의 정전용량이 관찰되었지만, CNT/PVDF 복합막에서는 CNT의 첨가에 따라 증가하다가 포화하는 경향을 나타내었으며 최대 1880 pF의 정전용량을 나타내었다. 이 결과는 CNT가 유전체 내에서 수많은 슈퍼 캐패시터를 형성하는 효과와 PVDF 내부의 비표면적 증가에 의한 것으로 설명할 수 있다. 또한, PVDF 박막에서는 인가전압이 증가함에도 불구하고 전류가 전혀 흐르지 않지만, CNT를 첨가한 경우에는 일정전압 이상에서 전류가 흐르는 것을 관찰하였다. 그리고 CNT의 함유량이 증가함에 따라 더 낮은 전압에서 전류가 흐르기 시작하는 것을 알 수 있다. 이것은 침투 문턱값 이론에 근거하여 본 연구에서 제작한 CNT/PVDF 복합막에서는 침투 문턱에 근접하여 유전체 내에서 CNT가 네트워크를 형성하여 전하가 이동할 수 있기 때문인 것으로 생각할 수 있다.

마지막으로, 본 연구에서 제작한 CNT/PVDF 복합막을 사용하여 제작한 전자소자는 CNT 함유량을 조절함으로써 정전용량은 일정하게 유지하면서 출력전류를 조절할 수 있는 전자소자를 제작할 수 있을 것이라 기대할 수 있다.

감사의 글

이 논문은 2012년도 교육과학기술부의 재원으로 한국연구재단의 신진연구비지원을 받아 수행된 연구결과임. (No. 2012-0003707)

References

[1] W. J. Yu, S. H. Chae, S. Y. Lee, D. L. Duong and Y. H. Lee, "Ultra-Transparent, Flexible Single-walled

Carbon Nanotube Non-volatile Memory Device with an Oxygen-decorated Graphene Electrode", *Adv. Mater.*, vol. 23, pp. 1889-1893, 2011.

[2] Y. H. Kim, J. S. Heo, T. H. Kim, S. J. Park, M. H. Yoon, J. W. Kim, M. S. Oh, G. R. Yi, Y. Y. Noh and S. K. Park, "Flexible metal-oxide devices made by room temperature photochemical activation of sol-gel films", *Nature*, vol. 489, pp. 128-133, 2012.

[3] K. A. Sierros, D. S. Hecht, D. A. Banerjee, N. J. Morris, L. Hu, G. C. Irvin, R. S. Lee, D. R. Cairns, "Durable transparent carbon nanotube films for flexible device components", *Thin Solid Films*, vol. 518, pp. 6977-6983, 2010.

[4] T. Minami, "Transparent conducting oxide semiconductors for transparent electrodes", *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 20, pp. S35-S44, 2005.

[5] R. M. Krishna, T. C. Hayes, D. Krementz, G. Weeks, A. M. Torres, K. Brinkman, and K. C. Mandal, "Characterization of transparent conducting oxide thin films deposited on ceramic substrates", *Materials Letters*, vol. 66, pp. 233-235, 2012.

[6] D. Kumar and R. C. Sharma, "ADVANCES IN CONDUCTIVE POLYMERS", *Eur. Polym. J.*, vol. 34, No. 8, pp. 1053-1060, 1998.

[7] A. D. Bendrea, L. Cianga and I. Cianga, "Review paper: Progress in the Field of Conducting Polymers for Tissue Engineering Applications", *Journal of biomaterials applications*, vol. 26, pp. 3-84, 2013.

[8] W. Ma, J. Zhang, S. Chen, and X. Wang, "Crystalline Phase Formation of Poly(vinylidene fluoride) from Tetrahydrofuran/N,N dimethylformamide Mixed Solutions", *J. Macromol. Sci. Phys.*, vol. B47, No. 3, pp. 434-449, 2008.

[9] V. Sencadas, S. Lanceros-Mendez and J. F. Mano, "Characterization of poled and non-poled β -PVDF films using thermal analysis techniques", *Thermochimica Acta*, vol. 424, pp. 201-207, 2004.

[10] V. Eswaraiah, V. Sankaranarayanan and S. Ramaprabhu, "Functionalized Graphene-PVDF Foam Composites for EMI Shielding", *Macromol. Mater. Eng.*, vol. 296, pp. 894-898, 2011.

[11] S. A. C. Carabineiro, M. F. R. Pereira, J. N. Pereira, C. Caparros, V. Sencadas and S. Lanceros-Mendez, "Effect of the carbon nanotube surface characteristics on the conductivity and dielectric constant of carbon nanotube/poly(vinylidene fluoride) composites", *Nanoscale Research Letters*, vol. 6, pp. 1-5, 2011.

[12] E. El Shafee, M. El Gamal and M. Isa, "Electrical properties of multi walled carbon nanotubes/poly(vinylidene fluoride/trifluoroethylene)nanocomposites", *J. Polym. Res.*, vol. 19, pp. 1-8, 2012.

[13] K. Balasubramanian and M. Burghard, "Chemically Functionalized Carbon Nanotubes", *Small*, vol. 1, No.

2, pp. 180-192, 2005.

- [14] R. Khare and S. Bose, "Carbon Nanotube Based Composites-A Review", *Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering*, vol. 4, No. 1, pp. 31-46, 2005.
- [15] M. Yoo, C. W. Frank, S. Mori, S. Yamaguchi, "Effect of poly(vinylidene fluoride)binder crystallinity and graphite structure on the mechanical strength of the composite anode in a lithium ion battery", *Polymer*, vol. 44, pp. 4197-4204, 2003.
- [16] J. K. Yuan, W. L. Li, S. H. Yao, Y. Q. Lin, A. Sylvestre and J. Bai, "High dielectric permittivity and low percolation threshold in polymer composites based on SiC-carbon nanotubes micro/nano hybrid", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 98, pp. 032901, 2011.
- [17] M. Panda, V. Srinivas and A. K. Thakur, "On the question of percolation threshold in polyvinylidene fluoride/nanocrystalline nickel composites", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 92, pp. 132905, 2008.
- [18] L. Wang and Z. M. Dang, "Carbon nanotube composites with high dielectric constant at low percolation threshold", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 87, pp. 042903, 2005.
- [19] L. Pezze, M. Robert-de-Saint-Vincent, T. Bourdel, J-P Brantut, B Allard, T Plisson, A Aspect, P Bouyer and L Sanchez-Palencia, "Regimes of classical transport of cold gases in a two-dimensional anisotropic disorder", *New J. Phys.*, vol. 13, pp. 095015, 2011.

저 자 소 개



이 선 우 (李善雨)

1997년 인하대학교 전기공학과 졸업 (공학사). 1999년 인하대학교 대학원 전기공학과 졸업 (공학석사). 2004년 일본 Univ. of Tokyo 대학원 전자공학과 졸업 (공학박사). 2004-2010년 삼성전자 반도체연구소 책임연구원. 2010-현재 인하공업전문대학 전기정보과 조교수.

E-mail : swlee@inhac.ac.kr



노 임 준 (李善雨)

1979년 1월 3일생. 2006년 명지대학교 전기공학과 졸업 (공학사). 2008년 인하대학교 대학원 전기공학과 졸업 (공학석사). 2013년 인하대학교 대학원 전기공학과 졸업 (공학박사).

E-mail : oknhij@hotmail.com



신 백 군 (申白均)

1990년 인하대학교 전기공학과 졸업 (공학사). 1992년 인하대학교 대학원 전기공학과 졸업 (공학석사). 2000년 독일 Univ. Erlangen-Nuernberg 대학원 전기전자공학부 졸업 (공학박사). 2002-2004년 일본 Kumamoto 대학 외국인방문연구원. 2004-2007년 인하대학교 전기공학부 조교수. 2008-2012년 인하대학교 전기공학부 부교수. 2013-현재 인하대학교 전기공학부 교수. 2008.09-2010.08 인하대학교 IT공과대학 부학장.

E-mail : shinsensor@inha.ac.kr



김 용 진 (金容進)

1970년 3월 13일생. 1992년 인하대학교 전기공학과 졸업 (공학사). 1999년 오하이오주립대학교 대학원 전기공학졸업 (공학석사). 2003년 오하이오주립대학교 대학원 전기공학과 졸업 (공학박사). 2003 - 2007년 삼성전자 종합기술원 전문연구원. 2007 - 현재 인하공업전문대학 전기정보과 부교수.

E-mail : yongjink@inhac.ac.kr