



이온빔 처리를 통한 은나노와이어 전극의 전기적 특성과 안정성 향상

정성훈, 이승훈, 김도근*

재료연구소 표면기술연구본부 플라즈마공정연구실

Improvement of Electrical Property and Stability of Silver Nanowire Transparent Electrode Via Ion-beam Treatment

Sunghoon Jung, Seunghun Lee, and Do-Geun Kim*

Plasma Processing Technology Department, Korea Institute of Materials Science, 797 Changwondaero, Changwon, Gyoungnam, 51508, Korea

(Received November 2, 2017 ; revised November 28, 2017 ; accepted December 4, 2017)

Abstract

The development of flexible transparent electrode has been paid attention for flexible electronics. In this study, we have developed transparent electrode based on silver nanowires with improved electrical property and stability through ion-beam treatment. The energetic particles of ion-beam could sinter junctions of each silver nanowires and etch out polyvinylpyrrolidone(PVP) coated on silver nanowires. The sheet resistance of silver nanowire transparent electrode was reduced by 74%, and the resistance uniformity was increased about 3 times after exposure of ion beam. Moreover, the stability at 85°C of temperature and 85% of relative humidity could be also improved.

Keywords : Silver nanowire, Ion-beam, stability, Transparent electrode, Flexible electronics

1. 서 론

최근, 유연정보전자 시장의 급격한 성장과 함께 유연한 투명전극은 이의 핵심부품으로써 주목 받고 있다. 투명전극은 디스플레이, 터치스크린, 태양전지 등 다양한 광전자 장치에 활용되고 있다 [1-2]. 현재까지 수십~수백 나노미터 두께의 Indium-tin-oxide (ITO) 박막을 투명전극으로 가장 많이 활용되고 있으나, 유연성이 낮기 때문에 유연 투명전극으로써 활용하기에는 어려움이 있다. 많은 연구자들이 그래핀, 전도성 고분자, 금속 나노선 등의 새로운 투명전극 소재를 개발하고 있다. 하지만 이러

한 대체 투명전극은 높은 유연성은 확보하였으나, ITO에 비해 전기전도도, 가시광 투과도가 현저히 부족한 모습을 보인다[3-5].

ITO 대체 유연투명전극 중의 하나인 은나노선(AgNW) 투명전극은 수십 나노미터의 굵기와 수십 마이크로미터의 길이를 가지는 고종횡비의 은나노선이 무작위로 분포되어 서로 겹쳐지는 접점을 통한 전기적인 전도성과 물리적으로 비어있는 부분을 활용한 광학적인 투명성을 동시에 확보할 수 있다. 이러한 특성을 활용한 은나노선은 다양한 유연투명전극 중 가장 투과도 대비 전도도가 높고, 용액공정을 통해 형성이 가능한 장점을 가지고 있다. 하지만, 나노선을 용액에 분산하기 위해 존재하는 분산제인 PVP(polyvinylpyrrolidone)로 인해 각각의 나노선 사이에 높은 접촉 저항을 보인다. 또한, 대기 중 안정성이 낮고, 열을 가하면 매우 쉽게 끊어지면서 저항이 높아지는 문제가 존재한다. 이러한 단

*Corresponding Author: Do-Geun Kim

Plasma Processing Technology Department, Korea Institute of Materials Science

Tel: +82-55-280-3507 ; Fax: +82-55-280-3570

E-mail: dogeunkim@kims.re.kr

점을 보완하기 위해서 코팅된 은나노선 기판 상부에 다양한 물질을 코팅하여 해결하고자 하는 연구가 수행되었다. 본 연구팀에서는 나노선 상부에 Graphene Oxide (GO)를 코팅하여 대기 안정성을 향상시킨 연구 결과를 보고하였고, 그 외에도 Chemical Vapor Deposition (CVD)로 합성한 Graphene을 은나노선 상부에 전사하거나, Atomic Layer Deposition을 통해 Titanium Dioxide 층을 형성하는 연구가 보고된 바 있다 [6-8]. 이러한 방법들은 효과적으로 나노선 투명전극의 전기적 특성을 향상시키고, 장기 안정성을 향상시켰으나 이중의 물질 형성으로 인해 전극 패터닝이 어렵고, 가시광선 투과도가 낮아지는 문제가 존재한다.

본 연구에서는 이온빔 기술을 도입하여 은나노선 투명전극의 특성을 향상시켰다. 가속된 수소 이온빔의 충돌을 통해 분산제를 제거하고 은나노선 사이의 결합을 강화할 수 있었다. 이온빔 처리가 수행된 은나노선 투명전극은 저항이 낮아지고, 전체적인 저항 균일도가 향상되었다. 또한, 85°C, 85%의 환경에서 수행된 가속 수명 평가를 수행한 결과, 안정성이 비약적으로 향상된 결과를 얻었다.

2. 실험방법

은나노선의 형성 및 이온빔 표면처리 방법은 그림 1과 같다. 5분간 UV-오존 표면처리를 통해 친수성으로 개질한 PET 상에 0.1 wt.%의 은나노선 용액(에이든)을 스프레이 코팅 방법을 통해 형성하였다. 이 때 스프레이 조건은 유량 200 µl/min, 노즐-기판 거리 80 mm의 조건에서 2회 수행하였다. 이렇게 형성한 은나노선의 용매를 증발시키기 위해 100°C의 기판에 10분 열처리를 진행하였다. 열처리가 완료된 은나노선 투명전극을 진공챔버로 옮겨 이온빔 처리를 수행했다. 이 때 이온빔 처리는 30 sccm 유량의 혼합 가스, 1.2 kV의 가속 전압 하에서 수행되었다.

제작한 전극의 면저항은 4 Point Probe (RSP-2400, Dasol ENG)를 이용하여 측정하였다. 시편은 100 mm by 100 mm 크기로 준비하였고, 한 시편을 일정한 간격으로 16 지점에 대해 면저항을 측정하였다. 또한, 시편을 85°C, 85%의 항온항습 조건에서 지속적으로 저항을 측정하여 환경적인 안정성을 평가하였고, 이 때에는 Contact Pad 형성을 하여 선저항을 측정하였다. 전극표면을 관찰하기 위하여 Field Emission Scanning Electron Microscope (FESEM)를 사용하였고, 표면 성분 변화를 관찰하기 위해 X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)를

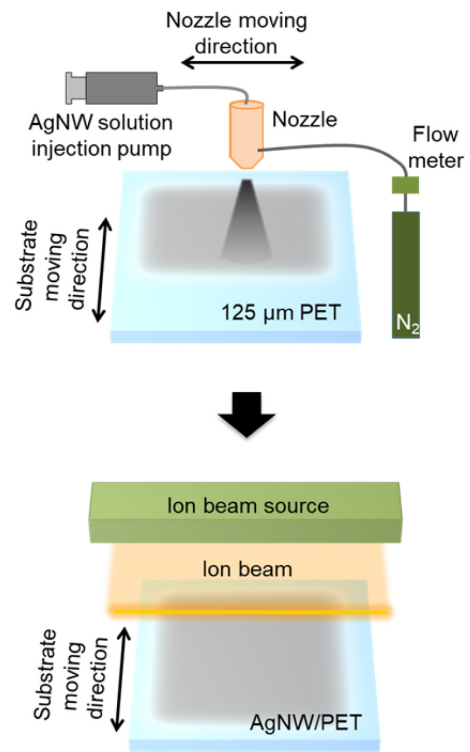


Fig. 1. Schematic diagram of fabrication method of ion-beam treated AgNW transparent electrode.

사용하였고, 광학적 특성을 확인하기 위해 파장별 투과도 측정 장비 (Cary 5000, Varian)를 활용해 380-800nm 파장에 대하여 광학적 투과도를 측정하다.

3. 결과 및 고찰

그림 2는 측정된 전극의 FESEM 사진이다. 그림

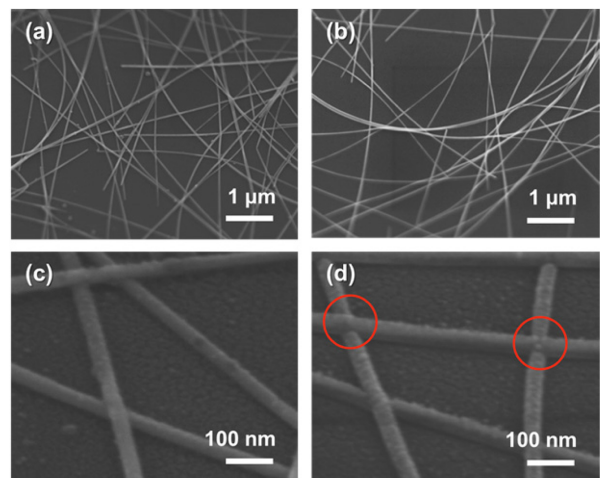


Fig. 2. 45° tilted view of FESEM images of AgNW a) without ion-beam treatment b) with ion-beam treatment. c) and d) are the images of a) and b) observed at a high magnification, respectively.

2의 a)와 b)는 이온빔을 처리하지 않은 은나노선 투명전극과 이온빔 처리한 투명전극을 45도 경사각으로 저배율에서 각각 관찰한 사진이고, 이온빔 처리 전 후에 큰 차이가 보이지 않음을 통해 거시적으로 은나노선 구조에는 큰 변화가 없음을 확인하였다. 그림 2의 c)와 d)는 고배율에서 관찰한 사진으로, 그림 2. c)는 이온빔을 맞지 않은 은나노선 투명전극의 사진이다. 이온빔을 처리하지 않은 은나노선의 경우 나노선들이 다른 나노선 위에 단순히 얹혀져 있음을 확인할 수 있다. 반면 그림 2. d)에서 볼 수 있듯이, 이온빔 처리 후의 은나노선 투명전극에서는 나노선이 서로 접촉되는 부분에서 국부적으로 결합이 되어 있음을 확인할 수 있다.

그림 3은 이온빔 처리 전 후의 저항 변화 사진이다. 비교를 위해 120°C에서 1시간 열처리를 수행한 은나노선 투명전극의 저항을 함께 측정했다. 전극의 저항과 저항 균일도를 함께 확인하기 위하여 100 mm × 100 mm의 시편을 제작하여 각각의 시편

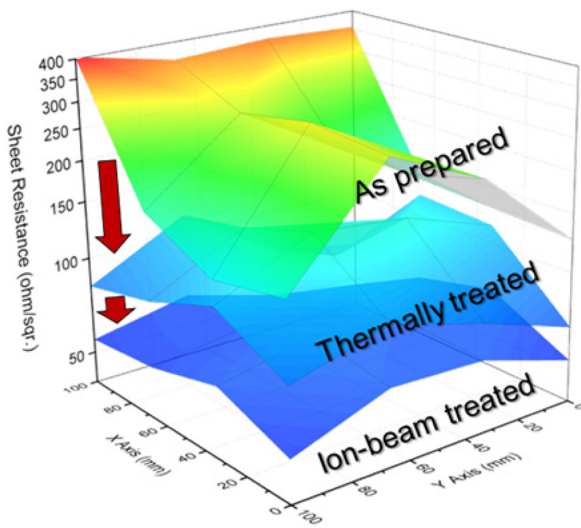


Fig. 3. Sheet resistance distributions of as prepared, thermally treated and ion-beam treated AgNW transparent electrode at 100 mm by 100 mm size.

당 총 16 지점을 일정한 간격으로 측정하였다. 표 1에는 각각의 전극에 대한 저항의 평균값과 최대, 최소값과 표준편차, 변동계수와 전극의 광학적 특성을 나타내었다. 이온빔 처리 전후에 있어 광학적 특성은 거의 바뀌지 않았음을 알 수 있다. 전극의 전기적 특성에 대해 살펴보면 아무런 처리를 하지 않은 은나노선 투명전극은 239.8 Ω/□를 보이고, 열처리를 수행한 은나노선 투명전극은 101.9 Ω/□, 이온빔 처리를 수행한 은나노선 투명전극은 61.3 Ω/□로 전기적 특성이 향상됨을 확인하였다. 이온빔 처리를 수행한 은나노선 투명전극은 아무런 처리를 하지 않은 은나노선 투명전극에 비해 74% 감소한 저항을 보여 주었다. 낮아진 저항과 더불어 저항의 균일도 또한 향상된 모습을 보이는데, 저항 균일도의 절대값을 나타내는 표준편차는 97.9 Ω/□에서 8.0 Ω/□로 감소하였으며, 평균대비 표준편차를 나타내는 변동계수 또한 0.41에서 0.13으로 크게 감소하였음을 확인할 수 있다. 저항이 감소하고 저항 균일도가 향상되는 이유는 그림 2의 SEM 사진을 통해 확인 할 수 있듯이, 은나노선끼리의 국부적인 접합이 형성되었음을 알 수 있다. 각각의 나노선끼리의 접합을 통해 나노선 사이의 접촉 저항이 감소하고 전기적 특성이 향상되었다. 이온빔 내에 존재하는 높은 전압으로 가속된 이온이 은나노선에 물리적으로 충돌하게 되면, 이온이 가진 에너지가 은나노선에 전달되고 열에너지로 변화하여 표면에 국부적으로 열이 발생하게 된다. 또한, 양이온의 충돌로 인해 은나노선 내부에서 자유전자의 이동이 발생하고 이로 인해 나노선 내부에서 전류가 흘러 전기적인 흐름이 발생한다. 앞서 서술한 두 가지 원인이 복합적으로 작용하여 나노선 사이의 결합이 일어나게 된다. 스프레이 코팅한 은나노선 투명전극에서 위치에 따라 각각의 은나노선끼리의 접합 정도가 차이가 나서 저항 균일도가 낮다. 하지만 이온빔 조사 후에는 전체적으로 균일하게 소결이 일어나고, 전체적으로 은나노선 사이의 접촉 저항이 균일해진다. 이로 인해 투명전극의 전체적인 저항균일도가 향상된다.

Table 1. Average, maximum, minimum sheet resistance, standard deviations of sheet resistance, coefficient of variations and average transmittance (380-800 nm) of as prepared, thermally treated and ion-beam treated AgNW transparent electrode at 100 mm by 100 mm size.

	Sheet resistance (Ω/□)				Coefficient of Variation (A/B)	Average Transmittance at 380-800 nm (%)
	Average (A)	Maximum	Minimum	Standard deviation (B)		
As prepared	239.8	405.0	126.1	97.9	0.41	89.2
Thermal treatment	101.9	152.9	75.1	25.8	0.25	89.1
Ion-beam treatment	61.3	75.7	46.8	8.0	0.13	89.2

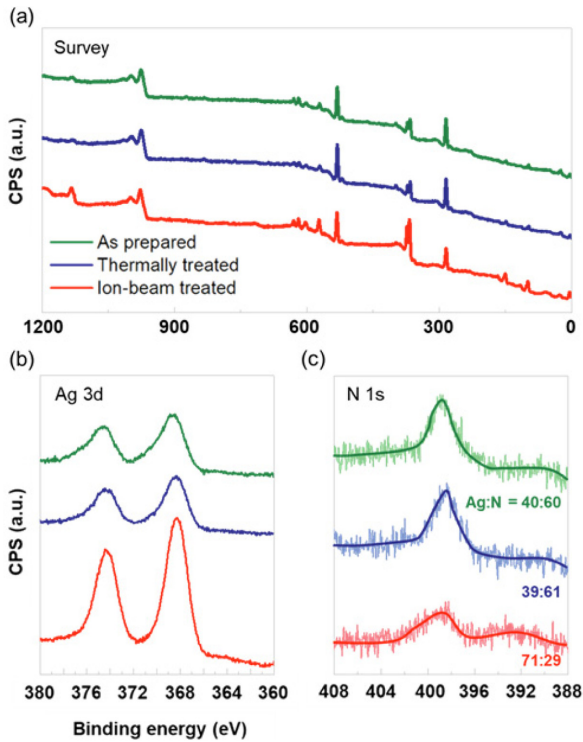


Fig. 4. X-ray photoelectron spectra of as prepared, thermally treated and ion-beam treated AgNW transparent electrode.

Table 2. Atomic percentages from XPS for silver, oxygen, nitrogen and carbon on the surface of as prepared, thermally treated and ion-beam treated AgNW transparent electrode.

	Atomic percentages (%)			
	Ag	N	C	O
As prepared	2.8	4.2	29.2	63.8
Thermal treatment	2.2	3.2	32.6	62.0
Ion-beam treatment	7.0	2.9	33.1	57.0

그림 4와 표 2는 XPS를 통해 은나노선 투명전극의 표면 성분을 분석한 결과이다. 그림 4의 a)는 각각의 시편에 대한 표면 조성에 대한 전체적인 분석 결과이고 b)와 c)는 Ag 3d 픽과 N 1s 픽을 세부적으로 분석한 결과이다. 표 2는 Ag, N, O, C에 대한 원소의 비율을 나타내는데, 이 중 O와 C는 은나노선과 기판으로 사용하는 PET에 모두 포함되어 있는 원소이고, Ag는 은나노선에만 존재하고, N은 은나노선의 분산제인 PVP에만 존재한다. 따라서 은과 질소의 원소비율 비교를 통해 이온빔 처리 전후의 은나노선과 분산제의 비율 변화를 살펴볼 수 있다. XPS를 통해 측정된 전극 표면의 Ag와 N의 상대 원소비를 비교하면, 아무런 처리를 하지 않은 은

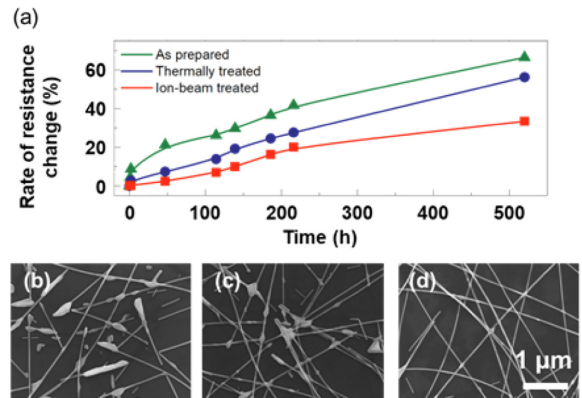


Fig. 5. Environmental stability of as prepared, thermally treated and ion-beam treated AgNW transparent electrode at 85°C of Celsius degree and 85% of relative humidity.

나노선 투명전극과 열처리한 은나노선 투명전극은 Ag:N = 40:60으로 거의 변화하지 않지만, 이온빔 처리한 은나노선 투명전극에서는 Ag:N의 상대비가 71:29로 Ag의 비율이 급격히 증가하였다. PVP의 열 분해온도는 일반적으로 400°C 정도로 알려져 있으며, 본 실험에서 사용한 열처리 온도는 150°C로 PVP의 분해가 일어나기에는 충분하지 않아서 열처리 전후에는 Ag와 N의 상대적인 비율이 변화하지 않는다. 반면에 이온빔 처리를 통해 물리적인 충돌과 혼합가스에 포함된 수소 이온의 화학적인 작용을 통해 은나노선 표면에 존재하는 PVP를 효율적으로 제거할 수 있음을 알 수 있었다.

그림 5는 은나노선의 85°C, 85%의 가속 안정성 평가 결과이다. 그림 5의 a)는 시간에 따른 저항 변화율을 보이는데, 전체적으로 아무런 처리를 하지 않은 은나노선 투명전극, 열처리한 은나노선 투명전극, 이온빔 처리한 은나노선 투명전극 순서로 저항변화율이 낮아진다. 10% 저항이 변한 시점을 살펴보면 아무런 처리를 하지 않은 은나노선 투명전극은 3시간, 열처리한 은나노선 투명전극은 60시간, 이온빔 처리한 은나노선 투명전극은 140시간으로 은나노선 전극의 안정성이 비약적으로 향상됨을 확인하였다. 그림 5의 b), c), d)는 520시간 안정성 평가 후의 FESEM 사진으로, 이온빔 처리한 은나노선 투명전극의 표면은 변화가 없으나, 다른 조건에서 제작된 은나노선 투명전극들은 원형 유지를 못하고 은나노선들이 뭉치는 현상이 발생하였다. 이러한 뭉침 현상 저항을 높인데 크게 기여했을 것이라 생각한다. Ion-beam treated 투명전극의 저항 변화가 가장 적은 이유는 PVP의 제거로 판단된다. PVP는 매우 잘 알려진 흡습성을 가진 물질이고, 물

과 만나게 되면 발열 반응이 발생한다. 따라서 85%의 습도로 인해 PVP에 많은 수분이 접촉을 하게 되고, 이를 PVP가 흡수하면서 발열반응을 통해 국부적으로 85°C 보다 높은 온도가 형성된 것으로 예측된다. 이로 인해 은나노선이 표면적을 줄이기 위해 국부적으로 뭉치게 되어 저항이 상승한 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 스프레이 코팅을 통한 은나노선 투명전극 형성과 은나노선 투명전극에 이온빔 공정을 적용하여 저저항, 고안정성을 부여하는 기술에 대한 연구를 수행하였다. 이온빔 처리는 은나노선 투명전극 내에 존재하는 각각의 은나노선의 국부적인 결함을 유도하고 이를 통해 접촉저항을 최소화하여 전기적 저항 특성을 75%까지 낮추고, 저항 균일도를 크게 향상할 수 있었다. 이는 은나노선 투명전극의 제품화 시 품질 향상과 더불어 품질 균일성을 향상시킬 수 있을 것으로 기대된다. 이러한 이온빔 처리는 은나노선 투명전극의 광학적인 특성 변화없이, 전기전도도 향상과 전극의 안정성 또한 함께 향상시킬 수 있었다. 흡습성이 높은 PVP를 제거함으로써 대기중 수분 영향을 덜 받게 되고, 이는 은나노선 투명전극의 안정성이 향상되는 결과로 이어졌다. 이온빔 처리를 통해 85°C, 85%에서 은나노선 투명전극의 저항이 5% 변화하는 시점이 1.1 시간에서 82시간으로, 10% 이상 변하는 시점이 3.2 시간에서 140시간으로 늘어났다. 이온빔 처리 방법은 기존의 이종 물질 형성 방법에 비해 매우 간단하고, 패터닝 문제 또한 발생하지 않을 수 있어 향후 상용화 적용에 유리하다고 판단된다. 따라서 본 연구에서 개발된 이온빔 처리를 통한 은나노선 투명전극은 향후 디스플레이, 태양전지 등 다양한 분야에 응용될 수 있을 것으로 기대된다.

Reference

- [1] Tae-Hee Han, Youngbin Lee, Mi-Ri Choi, Seong-Hoon Woo, Sang-Hoon Bae, Byung Hee Hong, Jong-Hyun Ahn, and Tae-Woo Lee, Extremely efficient flexible organic light-emitting diodes with modified graphene anode, *Nat. Photonics*, 6 (2012) 105-110.
- [2] Sunghoon Jung, Sunghun Lee, Myungkwan Song, Do-Geun Kim, Dae Sung You, Jong-Kuk Kim, Chang Su Kim, Tae-Min Kim, Kwon-Hyeon Kim, Jang-Joo Kim and Jae-Wook Kang, Extremely flexible transparent conducting electrodes for organic devices, *Adv. Energy Mater.*, 4 (2014) 1300474.
- [3] Sukang Bae, Hyeongkeun Kim, Youngbin Lee, Xiangfan Xu, Jae-Sung Park, Yi Zheng, Jayakumar Balakrishnan, Tian Lei, Hye Ri Kim, Young Il Song, Young-Jin Kim, Kwang S. Kim, Barbaros Özyilmaz, Jong-Hyun Ahn, Byung Hee Hong, and Sumio Iijima, Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes, *Nat. Nanotechnol.*, 5 (2010) 574-578.
- [4] Hee Jin Jeong, Hae Deuk Jeong, Ho Young Kim, Jun Suk Kim, Seung Yol Jeong, Joong Tark Han, Dae Suk Bang, and Geon-Woong Lee, All-carbon nanotube-based flexible field-emission devices: from cathode to anode, *Adv. Funct. Mater.*, 21 (2011) 1526-1532.
- [5] Erik C. Garnett, Wenshan Cai, Judy J. Cha, Fakhruddin Mahmood, Stephen T. Connor, M. Greyson Christoforo, Yi Cui, Michael D. McGehee, and Mark L. Brongersma, Self-limited plasmonic welding of silver nanowire junctions, *Nat. Mater.*, 11 (2012) 241-249.
- [6] Sunghoon Jung, Wonmin Ahn and Do-Geun Kim, Development of AgNW/reduced graphene oxide hybrid transparent electrode with long-term stability using plasma reduction, *J. Kor. Inst. Surf. Eng.*, 49 (2016) 87-91.
- [7] Mi-Sun Lee, Kyongsoo Lee, So-Yun Kim, Heejoo Lee, Jihun Park, Kwang-Hyuk Choi, Han-Ki Kim, Dae-Gon Kim, Dae-Young Lee, SungWoo Nam, and Jang-Ung Park, High-performance, transparent, and stretchable electrodes using graphene-metal nanowire hybrid structures, *Nano Lett.*, 13 (2013) 2814-2821.
- [8] Dong Geon Lee, Dongjun Lee, Jin Sun Yoo, Sangwook Lee and Hyun Suk Jung, Effective passivation of Ag nanowire-based flexible transparent conducting electrode by TiO₂ nanoshell, *Nano Convergence* (2016) 3:20. <https://doi.org/10.1186/s40580-016-0080-z>.