

신축성있는 Ag 나노와이어 전극의 제조 및 전기변색 응용

이진영¹ · 한송이² · 나윤채^{2†} · 박종운^{1†}

¹한국기술교육대학교 전기·전자·통신공학부, ²한국기술교육대학교 에너지신소재화학공학부

Fabrication of Stretchable Ag Nanowire Electrode and its Electrochromic Application

Jin-Young Lee¹, Song-Yi Han², Yoon-Chae Nah^{2†} and Jongwoon Park^{1†}

¹School of Electrical, Electronic, and Communication Engineering, Korea University of Technology and Education, Cheonan, Chungnam 31253, Republic of Korea

²School of Energy, Materials, and Chemical Engineering, Korea University of Technology and Education, Cheonan, Chungnam 31253, Republic of Korea

(Received December 16, 2018 : Revised December 19, 2018 : Accepted December 19, 2018)

Abstracts We report on stretchable electrochromic films of poly(3-hexylthiophene) (P3HT) fabricated on silver nanowire (AgNW) electrodes. AgNWs electrodes are prepared on polydimethylsiloxane (PDMS) substrates using a spray coater for stretchable electrochromic applications. On top of the AgNW electrode, poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrene sulfonate) (PEDOT:PSS) is introduced to ensure a stable resistance over the electrode under broad strain range by effectively suppressing the protrusion of AgNWs from PDMS. This bilayer electrode exhibits a high performance as a stretchable substrate in terms of sheet resistance increment by a factor of 1.6, tensile strain change to 40 %, and stretching cycles to 100 cycles. Furthermore, P3HT film spin-coated on the bilayer electrode shows a stable electrochromic coloration within an applied voltage, with a color contrast of 28.6 %, response time of 4-5 sec, and a coloration efficiency of 91.0 cm²/C. These findings indicate that AgNWs/PEDOT:PSS bilayer on PDMS substrate electrode is highly suitable for transparent and stretchable electrochromic devices.

Key words silver nanowires(AgNWs), PEDOT:PSS, bilayer structure, spray coating, electrochromic devices.

1. 서 론

최근 신축성 전자 소자는 신축성 디스플레이, 센서 및 에너지 수확기(energy harvester)를 비롯한 잠재적 응용 분야에서 많은 관심을 받고 있다.^{1,2)} 신축성 전자 소자를 제작하기 위해서는 높은 신축성과 우수한 전기 전도도를 갖는 전극이 필요하다. 그러나 광 투과도와 전기 전도도가 뛰어나다는 장점 때문에 가장 널리 사용되고 있는 indium-tin-oxide(ITO)는 휘틀림이나 휘어짐 등의 변형에 의해 쉽게 파괴가 일어나고, 고가의 가격으로 인해 저비용으로 신축성 소자를 제작하기에는 적합하지 않다. 이러한 이유로 PEDOT:PSS [poly(3,4-ethylenedioxythiophene):

poly(styrenesulfonate)]와 같은 전도성 고분자(conducting polymer), 탄소나노튜브(carbon nanotube), 은나노와이어(silver nanowires, AgNWs)와 같은 대체 물질들이 주목 받고 있다.³⁻⁶⁾ 이 중 AgNWs는 높은 종횡비를 갖는 와이어가 외부 변형에 서로 정렬할 수 있고, 신축 시에도 쉽게 파괴되지 않는 뛰어난 유연성을 가지고 있어 유망한 대체 전극으로 여겨지고 있다. 하지만 기판에 직접 코팅된 AgNWs는 일반적으로 높은 거칠기를 가지며, 기판에 대한 접착력 또한 좋지 않아 이를 개선하기 위한 연구가 진행되어 왔다. 예를 들어, 신축성 전극에 사용되는 AgNWs의 접착력을 높이기 위해 polydimethylsiloxane (PDMS) 기판 위에 polydopamine을 코팅하는 방법이

[†]Corresponding author

E-Mail : ycnah@koreatech.ac.kr (Y.-C. Nah, Koreatech)

pjwup@koreatech.ac.kr (J. Park, Koreatech)

© Materials Research Society of Korea, All rights reserved.

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

제시되었고,⁶⁾ AgNWs의 표면 거칠기를 제어할 수 있는 다양한 평탄화 공정이 연구되었다. 평탄화 방법으로는 AgNWs를 기계적으로 눌러 전도성 고분자인 polyaniline 안에 삽입하거나 플렉서블 기판에 AgNWs를 침투시키는 방식 등이 있다.⁷⁻¹¹⁾ 하지만 이러한 방식들은 AgNWs와 PDMS 간의 결합을 향상시키는 물질을 사용해야 하는 peeling-off 공정이 요구되거나 레이저 조사 또는 버퍼층 코팅¹²⁾과 같은 부가적인 공정이 요구된다.

본 논문에서는 경화되지 않은 PDMS 기판에 AgNWs를 스프레이 코팅하는 방식으로 부가적인 공정 없이 AgNWs의 표면 거칠기와 접착력을 향상시키는 연구를 진행하였다. 신축성 테스트를 통해 AgNWs/PEDOT:PSS 이중층 구조가 인장 변형(tensile strain)이 가해질 때 매우 안정적인 저항 변화를 보였다. 기존 문헌에서 PEDOT:PSS는 주로 AgNWs 사이에서 퍼콜레이션(percolation) 네트워크를 형성하고 표면을 향상시키는 데 사용되어 왔으나,^{13,14)} 본 연구에서는 PEDOT:PSS의 코팅으로 인해 AgNWs가 표면으로 노출되는 것을 효과적으로 억제하면서 AgNWs 간의 전기적 접촉이 유지되도록 하는 중요한 역할을 수행한다는 것을 확인하였다. 이와 함께 AgNWs/PEDOT:PSS 이중층 구조의 신축성 전극이 도전체로의 역할을 효과적으로 수행하는지 확인하기 위해, 전극 위에 poly(3-hexylthiophene) (P3HT)를 코팅하여 전기변색 특성을 평가하였다. 제조된 전기변색 소자는 인가 전압 범위 내에서 안정적이고 효율적인 색 변화를 구현하였다.

2. 실험 방법

2.1 PDMS 기판 제작

신축성 기판을 제작하기 위해 우선 PDMS 용액(i-Nexus사)과 경화제를 10:1의 비율로 섞고 10분간 교반한 후, 진공 챔버에 10분간 보관하여 용액 내에 존재하는 기포를 제거하였다. 지지층이 되는 유리기판에서 PDMS기판을 떼어낼 때 손상이 가지 않도록, polyethersulfone (PES) 필름을 유리 위에 부착한 뒤 PDMS 용액을 1000 rpm의 속도로 스프레이 코팅 한 후 80 °C에서 20분간 경화시킨다. 이 후 신축성 기판에 적합한 PDMS 두께를 얻기 위해 코팅 및 경화 과정을 1회 추가로 실시한다. PDMS 기판의 표면 거칠기는 atomic force microscope (AFM, XE-100)을 이용해 측정하였으며, PES 필름 [피크 투 피크 표면 거칠기(R_{pv}): 15.8 nm]에 비해 표면 거칠기가 4.4 nm로 감소하는 것을 확인하였다.

2.2 AgNWs 전극 제작

전극으로 사용되는 AgNWs(Nanopyxis사)의 지름은 32 ± 5 nm, 길이는 25 ± 5 μ m이다. 전극을 형성하기 위해 스

프레이 코팅 방식을 이용하였으며 코팅 온도(100 °C), 노즐압력(14 psi), 노즐 속도(60 mm/s), 노즐 반경(0.2 mm), 높이(14 cm), 용액의 점성 등의 공정 조건을 고정하고, 주로 유량만을 조절하여 코팅을 진행하였다. 단일 코팅으로 제작된 AgNWs전극의 경우, AgNWs가 전극 전체에 균일하게 코팅되지 않았으며, 평균 거칠기(R_a) 값이 24.3 nm로 나타났다. AgNWs의 균일한 분포 및 표면 거칠기 향상을 위해 다중 코팅을 적용하여 동일한 면저항을 갖는 전극을 제작하였다. 이중 코팅한 AgNWs 전극의 경우 평균 거칠기 값이 17.6 nm, 삼중 코팅한 전극의 경우 16.2 nm까지 거칠기 값이 감소하였다. 즉, 다중 스프레이 코팅은 AgNWs를 고르게 퍼지게 하여 균일한 표면이 가능함을 확인하였고, 따라서 모든 AgNWs 전극은 삼중 스프레이 코팅을 통해 제작되었다.

2.3 AgNWs 평탄화 및 이중층 전극 제작

AgNWs의 표면 거칠기를 보다 개선하기 위해 Fig. 1과 같은 평탄화 공정을 진행하였다. 먼저, 경화되지 않은 PDMS 기판에 AgNWs 용액을 삼중 코팅하고, 80 °C의 온도에서 4분간 부분 경화시킨다. 이 후 AgNWs 표면 위에 유리를 부착하고, 마지막으로 유리가 부착된 표면이 아래를 향하도록 하여 80 °C의 온도에서 12시간 동

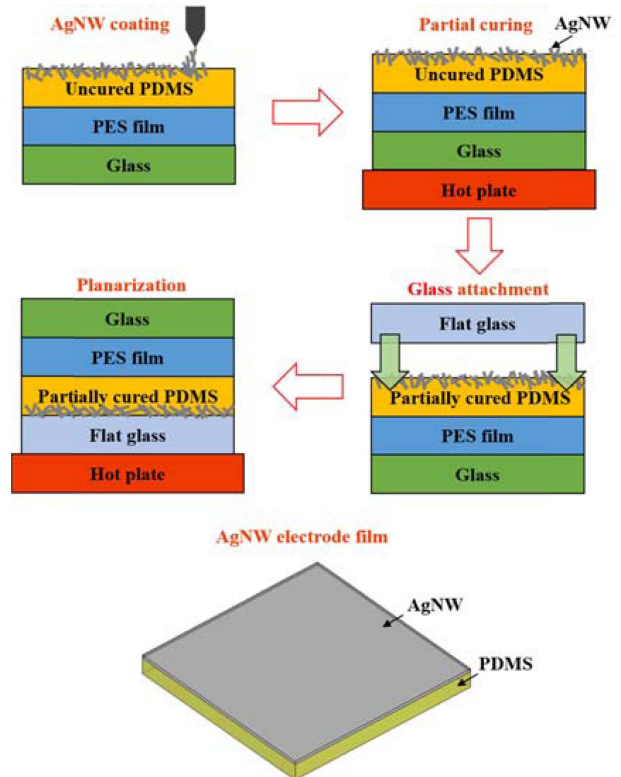


Fig. 1. Schematic view of planarization process of AgNWs electrode film.

안 완전 경화시킨다.

이중층 전극은 전도성 고분자 물질인 PEDOT:PSS (PH1000, Clevios)를 AgNWs 전극 위에 추가로 코팅하여 제작하였다. 코팅된 박막의 전도성 향상을 위해 PEDOT:PSS 용액에 5 wt%의 dimethylsulfoxide(DMSO)를 혼합하였다. DMSO가 혼합된 PEDOT:PSS 용액을 평탄화 공정을 거친 AgNWs 전극 위에 2,000 rpm의 속도로 스핀 코팅한 뒤 70 °C의 온도에서 20분간 건조하였다.

제조된 전극의 면저항 측정을 위해 4-point probe방법 [FPP-RS 8 (DASOL ENG)]을 사용하였다.

2.4 전기변색 박막의 제조 및 특성 평가

제조된 AgNWs 전극이 전기변색 소자로 적용이 가능한 지 확인하기 위해, 전기변색 특성을 갖는 고분자 P3HT를 사용하였다. 이를 위해 chlorobenzene에 0.7 wt% 농도의 P3HT(Aldrich) 용액을 제조하고, 이중층 전극 위에 1,500 rpm의 속도로 15초 동안 스핀 코팅하여 박막을 형성한 후 hot plate 위에 60 °C의 온도에서 10분간 건조하였다. P3HT 박막의 전기변색 특성은 전기화학 시스템을 통해 평가하였다. AgNWs 전극 위의 P3HT 박막, Ag/Ag⁺와 Pt 메쉬를 각각 작업전극, 기준전극 및 상대전극으로 사용하였고, 0.5 M LiClO₄가 용해된 propylene carbonate 용액을 전해질로 사용하였다. P3HT 박막의 광학적 특성 변화를 확인하기 위해 autolab PGSTAT 302N potentiostat/galvanostat과 UV-vis spectrophotometer(Cary 100; Agilent Technologies Inc.)를 함께 사용하였다. 시간대전류법(chronoamperometry)을 시행하면서 인가된 전압은 -0.2 V와 0.8 V 였고, 20초 동안 5회 반복하였다.

3. 결과 및 고찰

PDMS의 경화 공정이 전극의 표면 거칠기에 미치는 영향을 확인하기 위해 경화된 PDMS 기판에 코팅된 AgNWs 전극(경화 AgNWs 전극)과 경화 되지 않은 PDMS 기

판에 코팅된 AgNWs 전극(미경화 AgNWs 전극)의 표면 거칠기를 AFM을 이용하여 비교하였다. Fig. 2(a)와 (b)에 보이는 것과 경화 AgNWs 전극의 경우 표면 거칠기가 R_a: 25.7 nm와 R_{pv}: 341.3 nm인 반면, 미경화 AgNWs 전극의 표면 거칠기는 R_a: 12.1 nm와 R_{pv}: 155.9 nm로 감소하는 것을 확인하였다. 미경화 AgNWs 전극의 표면 거칠기 감소는 스프레이 코팅 시의 노즐 압력에 의해 AgNWs가 미경화된 PDMS 기판 안으로 일부 침투하여 거칠기가 낮아지는 것으로 판단된다. 평탄화 공정을 거친 후 AgNWs 전극의 표면 거칠기 값은 R_a: 9.5 nm와 R_{pv}: 58.2 nm로 더욱 낮아지는 것을 확인하였다. AgNWs에 PEDOT:PSS를 코팅하여 제작된 이중층 전극의 AFM 이미지는 Fig. 2(c)에 나타내었다. PEDOT:PSS를 AgNWs 표면에 코팅할 경우 R_{pv} 값은 76.8 nm로 다소 상승하는데, 이는 전도성 고분자의 R_{pv}는 약 63 nm로 평탄화된 AgNWs에 비해 크기 때문으로 판단된다. 이와 달리 R_a의 경우 9.5 nm에서 5.6 nm로 감소하는 것을 확인할 수 있는데 이는 AgNWs 간의 공간에 고분자가 채워져 평균 거칠기를 낮추기 때문인 것으로 보인다.

Fig. 3(a)는 PDMS 기판에 형성된 이중층 전극의 광투과도를 측정된 결과이다. 전극의 광 투과도는 가시광선 영역에서 약 60% 수준을 보였다. 신축성 있는 PDMS에 AgNWs를 코팅하는 경우 AgNWs가 PDMS 내부로 함몰되고, 낮은 저항을 요구하는 전극의 경우에 많은 함량의 AgNWs 전극이 필요하여 광 투과도는 낮아지게 된다. 이중층 전극의 면저항은 9.8 Ω/sq로 전기변색 소자의 전극으로서 우수한 저항 값을 보였고, 이 때의 광투과도 60%는 다른 문헌에서 보고된 바와 비슷한 결과이다.¹⁵⁾ 전극의 신축성 정도를 알아보기 위해 인장 변형에 따른 면저항 변화를 측정하여 Fig. 3(b)와 같이 나타내었다. 이중층 전극은 인장 변형이 증가함에 따라 전극의 저항이 점차 늘어났으며, 20%의 변형이 가해질 때 9.8 Ω/sq에서 15.5 Ω/sq로 약 1.6배 증가함을 알 수 있다. AgNWs가 도입된 PDMS 기판¹⁵⁾ 또는 탄소나노튜브/

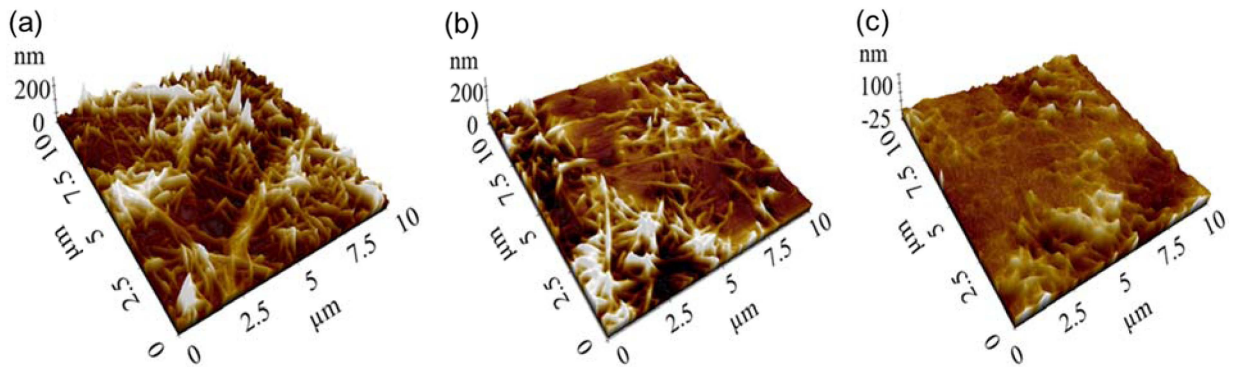


Fig. 2. AFM images of AgNWs electrodes (a) on cured, (b) on uncured PDMS substrates, and (c) coated with PEDOT:PSS layer.

PDMS 기판¹⁶⁾의 경우 1.5-2.0배의 저항 증가가 있음을 고려할 때, 본 전극은 기존 문헌과 비슷한 수준의 안정적인 저항 변화를 보였다.

사이클에 따른 전극의 안정성을 확인하기 위해 반복적인 신축성 실험을 실시하였다. 저항의 변화는 $\Delta R/R_0$ 로 나타내었고 ΔR 은 신축 후의 저항의 변화, R_0 는 초기 저항 값을 의미한다. 평탄화 되지 않은 AgNWs 전극의 경우 20%의 인장 변형을 100회 반복 했을 때 $\Delta R/R_0$ 값이 11.5 이상인 반면 Fig. 3(c)에서 보는 바와 같이, 이중층 전극의 경우 저항 변화가 약 3정도로 증가 폭이 적게 나타났다. 즉, 이중층 전극은 반복적인 신축에서도 안정적인 저항 특성을 나타낸다.

이중층 전극 위에 스핀 코팅된 P3HT 박막의 전기변색 특성을 Fig. 4에 나타내었다. 일정한 전압에 따른 흡수 스펙트럼을 분석한 결과[Fig. 4(a)], 전압이 증가할수록 파장 540 nm에서의 흡수가 줄어드는 반면, 650 nm 이상의 파장에서 점차적으로 증가하는 것을 알 수 있다. 이러한 결과는 플렉시블 기판¹⁷⁻¹⁹⁾ 및 반사형 금속 기판²⁰⁾에서의 P3HT 변화와 같은 경향성이 있음을 확인할 수 있다. P3HT는 중성상태에서 착색되고, 충분한 전압이 인가된 산화상태에서 소색되는 특성이 있음을 상기할 때, 이러한 결과는 이중층 전극에서의 전자 전달로 인해 P3HT의 산화/환원 반응이 원활히 일어났음을 의미한다.

Fig. 4(b)는 -0.2 V와 0.8 V의 전압에서 시간대전류법을 시행하면서 측정된 투과율 변화를 보여준다. 5회 반복되는 전압의 변화에 투과율이 안정적으로 변화하는 것을 알 수 있다. 일반적으로 Ag박막 또는 AgNWs가 함유된 전극은 Li^+ 이 함유된 전해질 내에서 매우 취약한 안정성을 보이는데,¹⁸⁾ 본 전극의 안정적인 투과율 변화는 AgNWs위에 PEDOT:PSS를 도포함으로써 Ag와 전해질과의 직접적인 접촉을 방지하였기 때문으로 풀이된다. 즉, 이중층 전극은 전기전도성과 신축성뿐만 아니라 안정적인 전기변색 변화에 있어서도 장점을 갖는 것을 확인할 수 있다. 투과율은 소색시 28.6%, 착색시 16.9%로 11.7%의 변화를 보였으며, 투과율 변화량의 90%를 기준으로 측정된 응답속도는 착/소색시 각각 4.5초, 5.5초의 결과를 보였다. 전기변색 평가 요소 중 가장 중요한 항목 중 하나인 변색 효율(coloration efficiency, CE)은 아래의 식으로 정의된다.

$$\Delta OD = \log\left(\frac{T_b}{T_c}\right)$$

$$CE = \frac{\Delta OD}{Q_d}$$

여기서 T_b 와 T_c 는 각각 소색, 착색시의 투과율 값이고, 는 전기변색 반응에 참여한 전자(또는 이온)의 전하량을

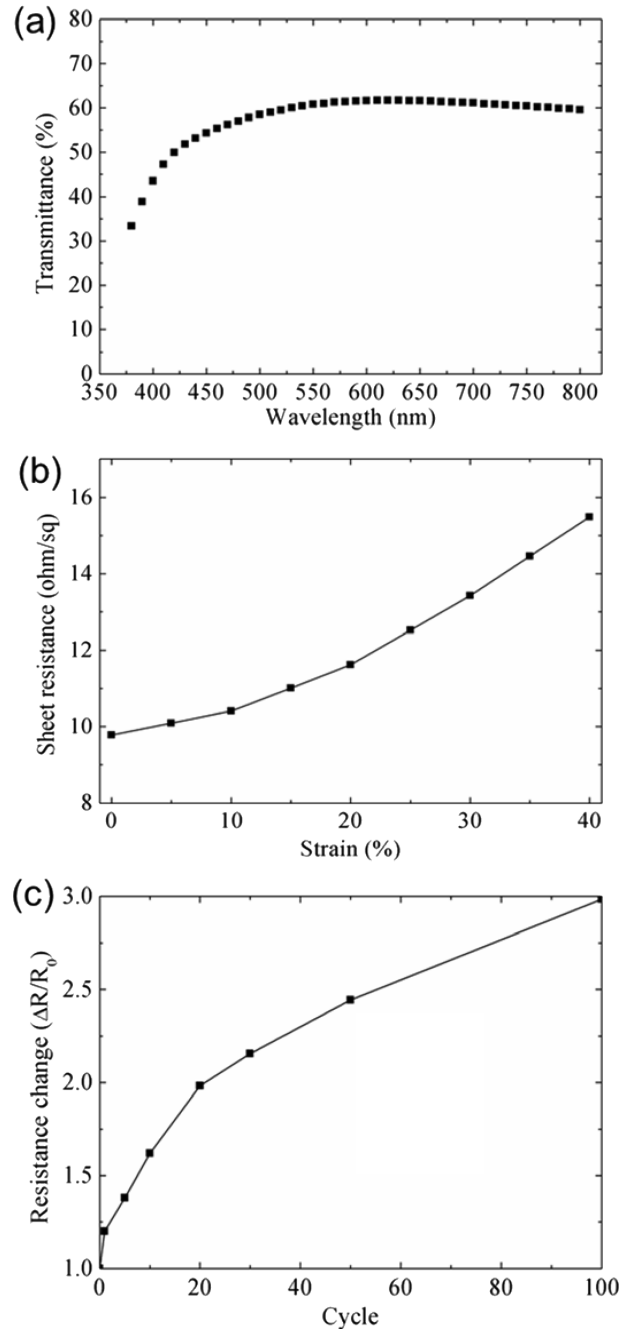


Fig. 3. (a) Transmittance, (b) sheet resistance of the double-layered electrode fabricated on a PDMS substrate, and (c) sheet resistance changes for the double-layered electrode with stretching cycles when tensile strain of 20% is applied.

의미한다. 시간대전류법을 통해 얻은 전류값 역시 사이클에 따라 큰 변화 없이 안정적인 값을 보였고, 이를 통해 Q_d 는 2.51 mC/cm^2 로 계산되었으며, 변색효율은 $91.0 \text{ cm}^2/\text{C}$ 임을 알 수 있다. ITO 기판에 코팅된 P3HT의 경우, 응답속도는 1초 이내, 변색효율은 200 mC/cm^2 이상임을 감안할 때, 본 연구에서 제조된 P3HT는 전기변색 성능에 있어 개선이 필요할 것으로 보인다. 이는 이중

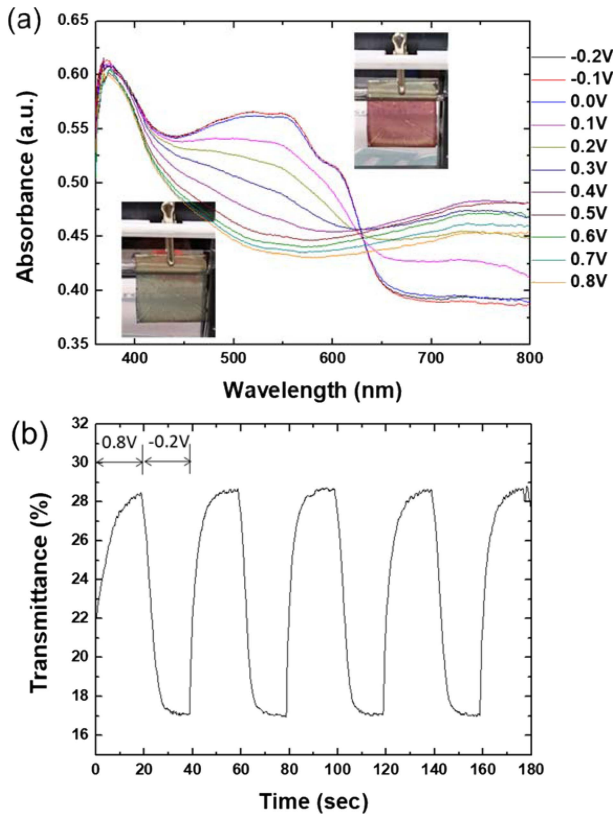


Fig. 4. (a) Absorbance spectra for the P3HT film on the AgNWs/PEDOT:PSS bilayer electrode. The inset shows the bleached and the colored states of the sample. (b) In situ transmittance spectra for P3HT film measured at 540 nm when a voltage pulse was applied with an interval of 20 s.

층 전극의 면저항, 표면 거칠기, 그리고 이에 따른 P3HT 박막과 전극과의 계면저항 특성 향상에 의해 달성될 수 있을 것이며 이에 대한 후속 연구를 진행할 예정이다.

4. 결 론

본 논문에서는 변형에 안정적인 저항 특성을 갖는 이중층 전극을 제작하기 위한 효율적인 방법을 개발하고, 제작된 전극을 전기변색 소자에 적용하였다. 미경화 상태의 PDMS 위에 AgNWs를 바로 스프레이 코팅하고 전도성 PEDOT:PSS를 추가 코팅하여 이중층 전극을 제작하였다. 단일 AgNWs 전극에서 가장 낮은 R_{pv} 값을 얻었고 이중층 전극은 가장 안정적인 저항 특성을 보였다. 이처럼 이중층 전극이 안정적인 저항 특성을 보이는 것은 PEDOT:PSS 층이 PDMS 기판에서 AgNWs가 노출되는 것을 효과적으로 억제하면서 신축 시 AgNWs 사이의 연결을 유지할 수 있기 때문으로 판단된다. 제작된 이중층 전극에 전기변색 고분자인 P3HT를 코팅하고 전기변색 특성을 평가한 결과, 인가 전압 범위에서

안정적인 변색 특성이 관찰되었다. 이를 통해 본 연구에서 개발된 이중층 전극은 전기변색 소자의 투명 전극으로 활용될 수 있음을 확인하였다.

Acknowledgement

This paper was supported by the Graduate School Research Program of KOREATECH in 2017.

References

1. S. Wagner and S. Bauer, *MRS Bull.*, **37**, 207 (2012).
2. S. Yao and Y. Zhu, *Adv. Mater.*, **27**, 1480 (2015).
3. K. Fehse, K. Walzer, K. Leo, W. Lövenich and A. Elschner, *Adv. Mater.*, **19**, 441 (2007).
4. C. Yu, C. Masarapu, J. Rong, B. Wei and H. Jiang, *Adv. Mater.*, **21**, 4793 (2009).
5. H. Jiang, K.-S. Moon, Y. Li and C. Wong, *Chem. Mater.*, **18**, 2969 (2006).
6. J. Kim and W. S. Kim, *IEEE Nanotechnol. Mag.*, **8**, 6 (2014).
7. D. Y. Choi, H. W. Kang, H. J. Sung and S. S. Kim, *Nanoscale*, **5**, 977 (2013).
8. A. B. V. K. Kumar, J. Jiang, C. W. Bae, D. M. Seo, L. Piao and S.-H. Kim, *Mater. Res. Bull.*, **57**, 52 (2014).
9. L. Li, Z. Yu, W. Hu, C.-H. Chang, Q. Chen and Q. Pei, *Adv. Mater.*, **23**, 5563 (2011).
10. S. Nam, M. Song, D.-H. Kim, B. Cho, H. M. Lee, J.-D. Kwon, S.-G. Park, K.-S. Nam, Y. Jeong, S.-H. Kwon, Y. C. Park, S.-H. Jin, J.-W. Kang, S. Jo and C. S. Kim, *Sci. Rep.*, **4**, 4788 (2014).
11. L. Li, J. Liang, S.-Y. Chou, X. Zhu, X. Niu, Z. Yu and Q. Pei, *Sci. Rep.*, **4**, 4307 (2014).
12. H. Lee, D. Lee, Y. Ahn, E.-W. Lee, L. S. Park and Y. Lee, *Nanoscale*, **6**, 8565 (2014).
13. S. Kim, S. Y. Kim, J. Kim and J. H. Kim, *J. Mater. Chem. C*, **2**, 5636 (2014).
14. Y. Qingqing, Y. Jinliang and M. Delan, **36**, 123005 (2015).
15. H.-S. Liu, B.-C. Pan and G. S. Liou, **9**, 2633 (2017).
16. H. Park, D. S. Kim, S. Y. Hong, C. Kim, J. Y. Yun, S. Y. Oh, S. W. Jin, Y. R. Jeong, G. T. Kim and J. S. Ha, *Nanoscale*, **9**, 7631(2017).
17. S.-H. Park, S.-M. Lee, E.-H. Ko, T.-H. Kim, Y.-C. Nah, S.-J. Lee, J. H. Lee and H.-K. Kim, *Sci. Rep.*, **6**, 33868 (2016).
18. T.-H. Kim, S.-H. Park, D.-H. Kim, Y.-C. Nah and H.-K. Kim, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **160**, 203 (2017).
19. H.-J. Seo, Y.-C. Nah and H.-K. Kim, *RSC Adv.*, **8**, 26968 (2018).
20. T.-H. Kim, H. J. Jeon, J.-W. Lee and Y.-C. Nah, *Electrochem. Commun.*, **57**, 65 (2015).