

전기중합법으로 PEDOT가 코팅된 탄소 나노튜브의 색도 특성

박종실, 김부중, 황영진, 박진석
한양대학교 전자시스템공학과

Color properties of CNTs coated by PEDOT via electropolymerization

Jong-Seol Park, Bu-Jong Kim, Young-Jin Hwang, Jin-Seok Park
Department of Electronic Systems Engineering, Hanyang University

Abstract - In this study, electro-polymerization was used for coating PEDOT:SDS films on CNTs, thereby producing hybrid-type electrodes. The CNTs were deposited on PET substrates using a spray method. For the fabricated hybrid electrodes, their surface morphologies, electric sheet resistances, visible transmittances, and chromatic properties were characterized as functions of the polymerization conditions used for coating PEDOT, and compared with those of conventional CNTs. The experiment results confirmed that the sheet resistance of CNTs was decreased significantly by coating of PEDOT via electropolymerization, and also indicated that the fabricated hybrid electrodes revealed desirable properties as a transparent electrode for touch screen panels.

1. 서 론

인듐-주석-산화물(Indium-Tin-Oxide, ITO)은 최근 터치 스크린 패널, 태양전지, 디스플레이 등 많은 전자기기의 투명전극으로 가장 널리 사용되고 있다. 하지만 ITO는 부서지기 쉬운 특성과 높은 공정 온도로 인하여 유연성을 요구하는 차세대 전자기기에 응용하는데 있어 제한적인 문제가 있다.[1] 따라서 ITO를 대체하는 투명 전극 소재에 대한 연구가 활발히 진행 중이며, 대체 소재로는 탄소나노튜브(carbon nanotubes, CNTs), 그래핀(graphene), 은-나노와이어(Ag-nanowires), 메탈 메쉬(Metal mesh), 전도성 고분자(conducting polymer) 등이 있다. 이 중에서 CNTs는 화학적 안정성, 열 및 전기 전도성, 기계적 강도 및 유연성이 우수한 장점을 이용하여, 바이오센서, 슈퍼커패시터, X-ray 튜브용 냉음극, 투명전극 등 다양한 분야에서 응용 개발이 진행되고 있다. 하지만, 튜브 형태 구조로 인해 균일한 코팅이 어렵고 접촉 부분에서 발생하는 큰 접촉저항으로 인하여 투명전극에 요구되는 전기적 특성을 만족하기에는 아직까지 미흡한 실정이다.[2] 이러한 문제를 해결하기 위해 CNTs-그래핀, CNTs-은-나노와이어, CNTs-전도성 고분자와 같은 복합 형태의 전극에 대한 연구들이 보고되고 있다. 또한, 전도성 고분자를 코팅한 복합 전극과 관련하여 스핀 코팅(spin coating), 롤링 코팅(roll coating), 슬롯다이 코팅(slot die coating) 등 전도성 고분자 증착 방법에 따라 다양한 연구 결과가 보고되고 있다. 하지만, 기존 연구에서 제시한 대부분의 전도성 고분자 증착 방법들은 CNTs 위 뿐만 아니라 CNTs와 CNTs 사이 공간인 기판 위에도 증착이 되어 투과율이 크게 감소되는 문제가 있으며, 전도성 고분자의 자체 특성으로 파란색을 띠면서 시인성이 높아 투명 전극으로의 사용이 어렵다.[3] 따라서, 본 연구에서는 전도성 고분자인 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)(poly(3,4-Ethylenedioxythiophene), PEDOT)을 전기중합(electropolymerization) 방법으로 CNTs 위에만 증착하여 복합 형태의 투명전극을 제작하였고, PEDOT:SDS를 CNTs 위에 증착한 모든 시료들의 전기적 면 저항과 시인성 감소를 확인하기 위해 가시광 투과율과 색도에 대한 특성들을 확인 하였다.

2. 본 론

2.1 실험방법

본 연구에서 CNTs 및 그 위에 PEDOT가 코팅된 복합 전극의 기판으로는 PET(polyethylene terephthalate)를 사용하였으며 CNTs와의 접합력을 향상시키기 위하여 코로나 전처리를 수행하였다.[4] 또한, CNTs를 코팅하는 방법으로는 스프레이 코팅 방법을 사용 하였으며, 스프레이 코팅에 사용된 CNTs 용액의 제작은 다음 과정과 같이 진행 하였다. CNTs 생산 시에 필연적으로 발

생하는 부산물과 CNTs 내에 불순물들을 제거하기 위해 정제(purification) 과정을 진행하며 정제 과정은 다음과 같이 2:1 부피 비율의 황산(H₂SO₄)과 질산(HNO₃)에 CNTs 10mg을 넣고 초음파 처리기와 교반기(agitator)를 이용하여 20분 동안 정제를 하였다. 정제된 CNTs는 진공여과장치(vacuum filtering system)를 이용하여 걸러낸 뒤 증류수(Deionized water, D.I. water) 50ml에 도데실황나트륨(Sodium Dodecyl Sulfate, SDS) 40mg를 함께 넣은 뒤 30분 동안 초음파기를 이용하여 분산을 하였다. 분산과정에서 사용한 SDS는 흡이온 계면활성제로 CNTs의 응집(aggregation) 현상을 억제 하는 역할을 한다. 마지막으로 원심분리기(centrifugal separator)를 30분간 4000rpm의 속도로 가동한 후 분산이 잘 되어 있는 상층액만을 추출하였다. 이후, 분사압력 0.2MPa, 분사량 0.5ml/min, 열판의 온도는 80°C 그리고 분사 시간은 240s로 유지하며 스프레이 코팅을 수행하여 CNTs를 증착하였다. CNTs 증착 후 질산처리를 30초 동안 수행하여 박막내의 SDS를 제거 하여 CNTs 전극을 제작하였다.[5] 제작한 CNTs 전극 위에 PEDOT를 코팅하기 위해 EDOT:SDS(3,4-ethylene-dioxythiophene:sodium dodecyl sulfate) 용액을 이용하여 전기중합을 진행하였다. EDOT:SDS 용액은 D.I. water 200ml에 EDOT 용액 0.8ml와 SDS 240mg을 혼합하고 30분 동안 초음파를 진행하여 용액을 제작하였다.

전기중합을 할 때, 작업 전극(Working Electrode, V₁)에는 CNTs가 코팅 된 PET, 상대 전극(Counter Electrode, V₂)에는 백금바(platinum bar), 기준 전극(Reference Electrode, V₃)에는 은-염화은 전극(silver-silver chloride electrode, Ag/AgCl)을 위치하였고 각 전극들의 간격은 10mm를 유지 한 채 앞서 제작한 EDOT:SDS 용액 안에 전극들을 넣고 전기중합을 진행하였다. 이때, V₁와 V₃에 인가되는 전압과 V₃와 V₂ 사이에 인가되는 전압은 같으며, 일정 수준 이상의 전압이 인가되면 V₂에 있는 백금바에서 환원(reduction) 반응이 일어나면서 발생하는 전자가 V₁으로 이동하여 V₁에 있는 전극에서 산화(oxidation) 반응이 일어난다. 이때, V₁전극 주위에 있는 EDOT와 SDS가 같이 반응 하여 CNTs 위에 PEDOT가 증착된다.[6] 선형주사전위법(Linear Sweep Voltammetry, LSV)은 중합에 사용되는 용액 안에서 전압을 0-10 V 까지 인가하여 전류의 변화를 확인하는 측정 방법으로 그 결과를 통하여 확인한 결과 PEDOT:SDS 용액은 1V 이상에서 전류의 크기가 증가하는 바, 이는 1V 이상에서 중합이 이루어지는 것으로 예상 할 수 있다. 본 실험에서는 중합 전압을 1V 이상의 범위에서 실험을 진행하여 복합 전극을 제작하였고, 중합 시간은 60-120초로 변화 시켜 실험을 진행하였다.

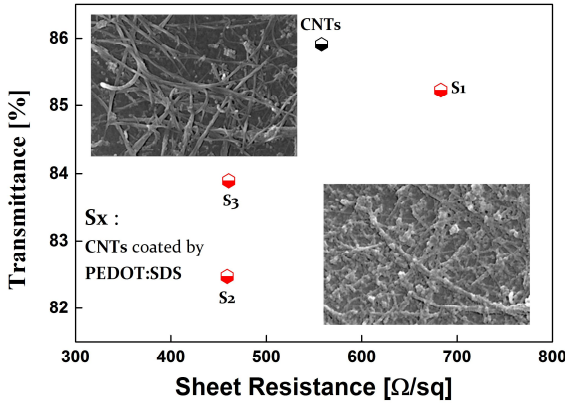
〈표 1〉 시료 제작 조건

Electrode specimen	Electro-polymerization		R _o (Ω/sq)	T _{vis} (%)	b*
	Applied voltage (V)	Process Time (s)			
CNTs	-	-	557.89	85.91	1.61
S ₁	1	120	682.9	85.23	1.16
S ₂	3	120	458.97	82.47	0.53
S ₃	3	60	460.60	83.89	1.05

표 1은 본 연구에 사용된 모든 시료 제작 시 사용한 조건(중합 전압 및 시간 등) 및 각 시료에 대한 물성(전기적 면 저항, 가시광 투과율, 황색지수 등) 측정 결과들을 정리한 것이다. 제작된 시료들의 면 저항은 4-Point Probe(Chang Min Tech, C

RT-SR-100)를 사용하여 측정하였고, 광학적 특성을 확인하기 위한 투과율과 황색지수(yellowness)를 포함한 색도 특성을 Spectrum Colorimeter (Konica Minolta, CM-5)를 사용하여 측정하였다. 또한 전기중합 조건에 따른 CNTs 위에 증착된 PEDOT 전극의 표면을 비교하기 위하여 FESEM(field-emission scanning electron microscope, SIGMA, Carl Zeiss)을 사용하여 시료의 표면을 확인 하였다.

2.2 결과 및 고찰



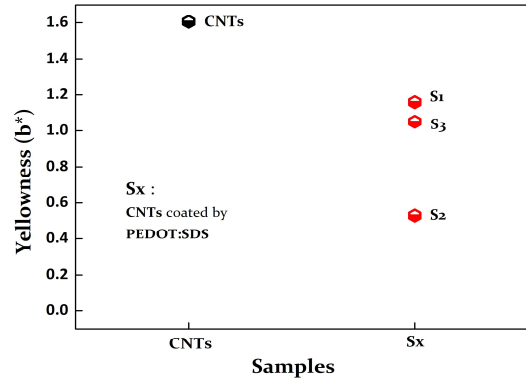
〈그림 1〉 전기중합 전의 CNTs와 PEDOT:SDS를 전기중합한 시료의 FESEM과 면저항 및 투과율

CNTs 전극의 표면과 그 위에 전기중합 방법으로 PEDOT:SDS를 증착한 복합 전극의 표면 형상을 FESEM을 이용하여 관찰하였고, 그 결과를 그림 1에 실험 데이터와 함께 비교하였다. 여기서, CNTs의 전극 표면을 나타낸 것과 전기중합으로 제작한 복합 전극의 표면 형상이다. 사진들의 비교를 통하여, 전기중합을 하면 CNTs 표면 위에 혹은 CNTs와 CNTs의 사이에 PEDOT:SDS가 증착되는 것을 확인할 수 있다.

CNTs 전극 및 그 위에 PEDOT:SDS가 증착된 복합 시료들(denoted by 'S_x')에 대하여 가시광선 영역(400nm-700nm 범위의 파장)에서의 평균 투과율 및 면저항을 측정하였고, PEDOT:SDS가 증착되기 이전에 CNTs의 투과율은 약 85.91%, 면저항은 약 557.89Ω/sq를 각각 가지고 있는 것으로 측정되었다. PEDOT:SDS의 중합 전압이 높을수록 (3V 즉, S₁ & S₃) 혹은 중합 시간이 긴 시료일수록 (120s 즉, S₃ & S₂) 투과율이 감소하였는데, 이는 CNTs에 더 많은 양의 PEDOT:SDS가 증착되어 복합 전극의 두께가 증가하였기 때문이다. 또한, S₁에 비해 더 많은 PEDOT:SDS가 증착되어 있는 S₂와 S₃ 복합전극의 경우 CNTs에 비해 면저항이 감소한 것을 알 수 있다. 이는 PEDOT:SDS가 CNTs 사이의 공극을 효과적으로 메워줌으로써 전자이동을 보다 용이하게 하는 전도다리를 형성하게 되고, 이는 삼투임계점(percolation threshold) 및 튜브와 튜브 사이의 접합저항을 감소시키는 효과를 유발하였기 때문이라 사료된다.[7]

CNTs가 투명전극으로 사용되기 위해서는 가시광영역의 빛을 85%이상 투과하는 높은 광투과율 및 낮은 면저항 특성을 가져야 할 뿐 아니라 전극의 패턴이 보이지 않도록 하거나 시인성을 줄이기 위해 색도 측면에서도 무색에 가까운 특성을 가져야 한다. 색도 특성 중에서 황색지수(b*)는 양(+의 값)으로 증가할수록 노란색을, 음(-의 값)으로 증가할수록 파란색을 띠게 됨을 나타낸다.

그림 2는 CNTs 전극 및 CNTs 위에 전기중합 방법으로 PEDOT가 코팅된 복합 전극들의 황색지수 특성 측정 결과를 나타낸 것이다. 그 결과 전기중합에 의해 CNTs에 PEDOT를 코팅한 경우 b*값이 감소하였으며, 특히 PEDOT의 중합이 더 많이 이루어진 복합 전극일수록 b*값이 '0'에 더 근접하는 특성을 보였다. 이러한 특성으로 CNTs와 PEDOT의 색도 특성이 보색 관계를 갖는다는 것을 확인할 수 있다. 그리고 b* 값은 PEDOT의 경우 두께가 증가할수록 점차 음의 값으로 증가하는 반면에 CNTs의 경우는 두께가 증가할수록 점차 양의 값으로 증가한다고 보고된 바 있다.[8] 즉, 상호 보색관계를 가지고 있는 PEDOT를 CNTs 위에 코팅함으로써 황색지수 특성이 투명 전극으로 활용할 수 있도록 더 향상된 것이라고 판단된다.



〈그림 2〉 전기중합 전의 CNTs와 PEDOT:SDS를 전기중합한 시료(S₁, S₂, S₃)의 색도 측정 결과

3. 결 론

본 연구에서는 CNTs 위에 PEDOT를 전기중합 방법으로 증착하여 복합 전극을 제작하였고, 중합 조건에 따른 표면 형상, 면저항, 투과율 및 색도의 변화를 분석하였다. PEDOT는 CNTs 위에 증착됨으로써 튜브와 튜브사이에서의 접합저항을 낮추어 면저항을 개선하였다. 하지만, PEDOT가 증착됨으로써 복합 전극의 두께가 증가하여 투과율은 소폭 감소한 결과를 확인하였다. 또한, 터치스크린 패널에 응용하기 위하여 고려해야 할 중요한 요소 중 하나인 색도 특성에 대하여 분석한 결과, CNTs는 증착할수록 b*이 증가(노란색), PEDOT는 증착할수록 b*이 감소(파란색)으로 확인하였고, 이로 인해 서로 보색 관계인 CNTs와 PEDOT를 복합 형태의 전극으로 제작하였을 경우 색도 특성이 더 향상된 결과를 확인하였다. 본 연구의 결과는 전기중합 방법으로 PEDOT를 CNTs 위에 증착한 전극재료가 전도성 향상뿐만 아니라 시인성 개선을 할 수 있기 때문에 투명 전극 소자의 전극 재료에 대한 연구 개발에서 근거 자료가 될 것이라고 판단된다.

[참 고 문 헌]

- [1] J.M. Park, Z.J. Wang, D.J. Kwon, G.Y. Gu, K.L. DeVries, "Electrical properties of transparent CNT and ITO coatings on PET substrate including nano-structural aspects", *Solid-State Electron.* 79, 147-151, 2013.
- [2] B. Hu, D. Li, P. Manandharm, W. Fan, D. Kasilingam, P. Calvert, "CNT/conducting polymer composite conductors impart high flexibility to textile electroluminescent devices", *J. Mater. Chem.* 22, 1598, 2012.
- [3] D. S. Hecht, D. Thomas, L. Hu, C. Ladous, T. Lam, Y. Park, P. Drzaic, J. "Carbon-nanotube film on plastic as transparent electrode for resistive touch screens", *Soc. Inf. Disp.*, 17, 941-946, 2009.
- [4] S.h. Han, B.J. Kim, J.S. Park, "Effects of the corona pretreatment of PET substrates on the properties of flexible transparent CNT electrodes", *Thin Solid Films*, 572, 73-78, 2014.
- [5] G. Inzelt, M. Pineri, J.w. Schultze, M.A. Vorotyntsev, "Electron and proton conducting polymers_ recent developments and prospects", *Electrochim. Acta*, 45, 2403-2421, 2000.
- [6] H.Z. Geng, K.K Kim, K.P. So, Y.S. Lee, Y.K. Chang, Y.H. Lee, "Effect of Acid Treatment on Carbon Nanotube-Based Flexible Transparent Conducting Films", *J. Am. Chem. Soc.* 129, 7758-7759, 2007.
- [7] D.S. Hecht, L.B. Hu, G. Irvin, "Emerging transparent electrodes based on thin films of carbon nanotubes, graphene, and metallic nanostructures", *Adv. Mater.* 23, 1482-1513, 2011.
- [8] B.J. Kim, S.H. Han, J.S. Park, "Sheet resistance, transmittance, and chromatic property of CNTs coated with PEDOT:PSS films for transparent electrodes of touch screen panels", *Thin Solid Films*. 572, 68-72, 2014.