

## 탄소 나노튜브가 코팅된 은 메탈-메쉬 전극의 특성

김부종 · 박종설 · 황영진 · 박진석<sup>†</sup>

<sup>†</sup>한양대학교 전자시스템공학과

### Characteristics of Silver Metal-mesh Electrodes Coated by Carbon Nanotubes

Bu-Jong Kim, Jong-Seol Park, Young-Jin Hwang and Jin-Seok Park<sup>†</sup>

<sup>†</sup>Dept. of Electronic Systems Engineering, Hanyang University

#### Abstract

This study demonstrates hybrid-type transparent electrodes for touch screen panels. The hybrid-type electrodes were fabricated by coating carbon nanotubes (CNTs) on metal meshes. To form the metal-meshes, thin films of silver (Ag) were deposited on glass substrates using the sputtering method and then patterned via photolithography to obtain mesh structures whose line width was 10  $\mu\text{m}$  and line-to-line spacing was 300  $\mu\text{m}$ . CNTs were coated on Ag-meshes by using two different methods, such as spray coating and electrophoretic deposition (EPD). For the samples of a Ag-meshes and CNTs-coated Ag-meshes, their surface morphologies, electrical sheet resistances, and visible-range transmittances and reflectances were characterized and compared. The experimental results indicated that the reflectance of Ag-mesh electrodes was substantially reduced by coating of CNTs. Especially, the hybrid electrodes of Ag-meshes with EPD-coated CNTs showed excellent properties such as sheet resistance lower than 20  $\Omega/\square$ , transmittance higher than 90 %, and reflectance lower than 8%.

**Key Words** : Metal-meshes, Carbon nanotubes, Transparent electrodes, electrophoretic deposition, Spray-coating, Reflectance, Transmittance, Sheet resistance

#### 1. 서 론

현재, 디스플레이, 태양전지, 터치 스크린 패널 등 다양한 전자소자의 전도성 투명전극 소재로서 가장 널리 사용되고 있는 인듐-주석-산화물(indium-tin-oxide, ITO)은 높은 광투과율과 낮은 전기적 저항 등의 우수한 특성을 가지고 있다. 그러나, ITO는 깨지기 쉬운 특성과 양질의 물성을 확보하기 위해서 비교적 높은 공정온도가 요구되기 때문에 향후 많은 응용이 기대되고 있는 유연한 전자소자(flexible electronic devices)의 전극재료로서 적용되기에는 어려움이 있다[1,2]. 또한, ITO는 희귀 원소로서 그 매장량이나 생산량이 제한적이기 때문에 이를 대체할 새로운 투명 전도성 박막재료 개발의 필요성이 대두되고 있다. 최근 이러한 ITO를 대체할 목적으로 탄소 나노튜브(carbon nanotube,

CNT), 그래핀(graphene), 메탈-메쉬(metal-mesh), 은-나노와이어(Ag-nanowire), 전도성 고분자(conductive polymer) 등에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다[3-7].

이 중에서 메탈-메쉬는 다른 대체 전극보다 낮은 전기적 면저항(sheet resistance) 및 높은 가시광 투과율(visible transmittance)의 장점으로 투명전극으로 상용화하기에는 가장 유력한 상황이며, 이에 따라 관련 연구도 증가하고 있다[8-10]. 최근 메탈-메쉬 관련 연구에서는 메탈-메쉬 패턴 설계 및 금속막 증착 방법에 대한 연구가 활발하게 이루어지고 있으며 상용화에 접근한 결과를 도출하고 있다[11-14]. 그러나, 금속의 공통적인 성질인 높은 반사율로부터 발생할 수 있는 시인성의 문제가 여전히 존재하고 있는데, 아직까지 반사율(reflectance)을 효과적으로 감소시키는 연구는 미비한 실정이다. 메탈-메쉬와 비교하여, 또 다른 ITO 대체 소재로서 개발이 기대되고 있는 탄소 나노튜브는 우수한 시인성 및 화학적, 기계적 안정성의 장점을 가지고

<sup>†</sup>E-mail : jinsp@hanyang.ac.kr

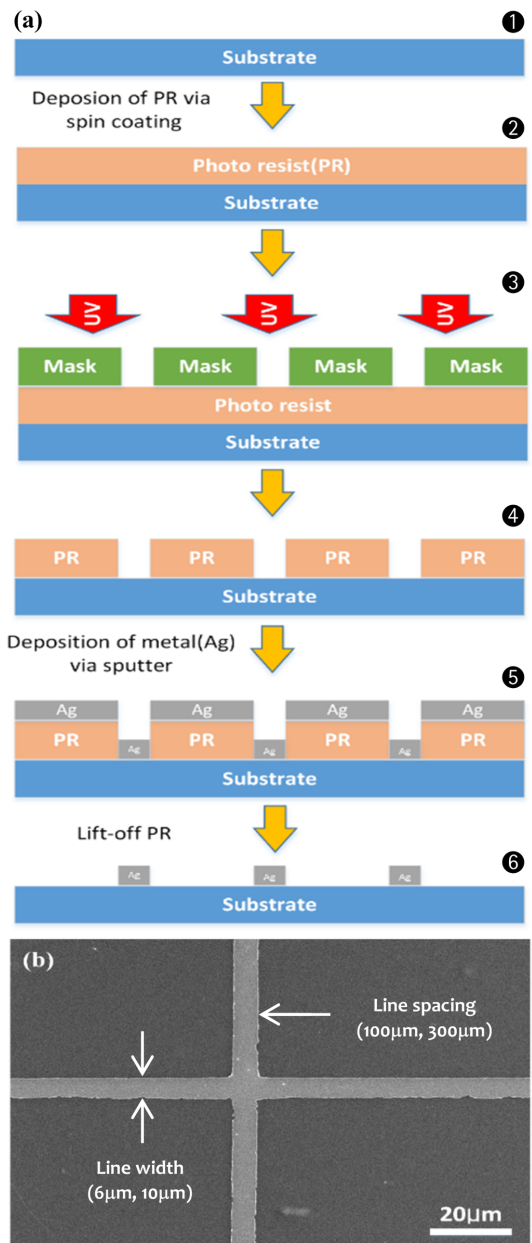
있는 반면에 튜브 형태의 구조적 특성으로 인하여 튜브 사이의 큰 접합저항(junction resistance)이 존재하기 때문에 전기적 면저항이 다소 높은 문제를 보이고 있다. 최근에 이를 보완하기 위하여 탄소 나노튜브 기반의 다양한 복합(hybrid) 전극에 대한 연구들이 많이 이루어지고 있으나[15,16], 투명전극에 요구되는 전기적 특성을 만족하기에는 아직까지 다소 미흡한 실정이다.

본 연구에서는 탄소 나노튜브와 메탈 메쉬의 단점을 상호 보완하여 투명전극으로서의 특성을 최적화하기 위하여 메탈-메쉬 위에 탄소 나노튜브를 코팅하는 방법으로 복합 전극을 제작하고, 투명전극으로서의 특성 분석 결과를 제시하였다. 특히, 전기영동증착(electrophoretic deposition, EPD) 및 스프레이 코팅(spray coating) 등 2가지 방법으로 탄소 나노튜브를 은 메탈-메쉬 위에 코팅하였고, 이에 따른 전극 시료들의 전기적 면저항, 투과율 및 반사율 특성들을 비교, 분석하였다.

## 2. 실험방법

본 연구에서는 은 메탈-메쉬 전극을 제작하기 위하여 포토리소그래피(photolithography) 방법을 이용하여 Fig. 1(a)와 같은 공정 순서로 진행하였다. 유리 기판 위에 선폭이  $6\ \mu\text{m}$  및  $10\ \mu\text{m}$ 이고 선간격이  $100\ \mu\text{m}$  및  $300\ \mu\text{m}$ 인 마스크를 사용하여 패턴을 형성하였고,  $100\ \text{nm}$  두께의 은 박막을 DC스퍼터링(sputtering) 방법으로 증착한 후 리프트 오프(lift-off) 방법을 수행하여 제작하였다. 이와 같은 방법으로 제작한 은 메탈-메쉬의 형상을 FESEM (field-emission scanning electron microscope, SIGMA, Carl Zeiss)을 이용하여 촬영하였고 그 결과를 Fig. 1(b)에 나타내었다.

이와 같이 제작한 메탈 메쉬 전극 위에 탄소 나노튜브를 코팅하기 위하여 사용한 탄소 나노튜브 현탁액(suspension)의 제작과정은 다음과 같다. 단일벽(single-walled) 탄소 나노튜브 파우더(powder)에 포함되어 있는 비정질 탄소 및 금속 촉매 성분 등을 제거하기 위하여 2:1 부피 비율의 황산( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )과 질산( $\text{HNO}_3$ ) 혼합 용액에 탄소 나노튜브 파우더  $10\ \text{mg}$ 을 넣고 초음파 분산기를 이용하여 혼합시킨 후, 교반기(agitator)를 사용하여 약 35분 동안 정제를 수행하였다. 정제된 탄소 나노튜브를 진공여과장치(vacuum filtering system)를 사용하여 걸러내고 IPA (isopropyl alcohol,  $50\ \text{ml}$ )와 질산 마그네슘( $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $15\ \text{mg}$ )을 함께 넣고 초음파 처리기에서 약 10분간 분산(dispersion) 공정을 수행한 후 원심분리를 이용하여 약 30분간  $4000\ \text{rpm}$ 의



**Fig. 1.** (a) Fabrication procedure of Ag metal-meshes and (b) FESEM image.

속도로 가동한 후 분산이 잘 되어 있는 상층부 용액을 추출하였다. 이와 같이 제작한 탄소 나노튜브 현탁액의 분산 정도를 확인하기 위하여 제타포텐셜(zeta-potential)을 측정하였으며, 그 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 제타포텐셜값이 약  $36.1\ \text{mV}$  정도로 나타난 바, 분산정도가 매우 안정된 탄소 나노튜브 용액이 제작되

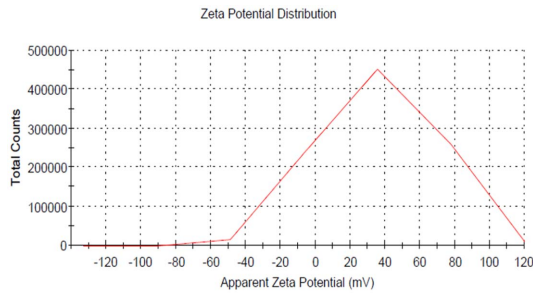


Fig. 2. The measured zeta-potential of CNTs.

있음을 알 수 있다.

스프레이 방법을 이용한 탄소 나노튜브의 코팅시 분사압력은 0.1 MPa, 분사량은 1 ml/min, 그리고 열판의 온도는 60°C로 각각 고정시켰다. 또한, 전기영동법을 이용한 경우에는, 탄소 나노튜브 현탁액 용기안에 메탈-메쉬 음극(cathode)과 구리(Cu) 양극(anode)를 넣고 두전극 사이의 거리를 10 mm로 고정된 후 100 V를 인가함으로써, 현탁액 속의 마그네슘 이온( $Mg^{2+}$ )을 흡수하여 양전하로 대전된 탄소 나노튜브를 음극인 메탈-메쉬 쪽으로 이동시켜 탄소 나노튜브를 코팅하였다[17].

메탈-메쉬 전극 및 상기한 2가지 방법으로 탄소 나노튜브가 코팅된 메탈 메쉬 복합 전극 시료들의 표면 형상을 FESEM을 이용하여 관찰하였다. 전기적 면저항은 비접촉 면저항 측정기(NAPSON, EC-80P)를 사용하여 측정하였으며, 가시광 투과율 및 반사율은 Spectrum Colorimeter (Konica Minolta, CM-5)를 사용하여 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

Fig. 3은 스프레이 방법을 이용하여 메탈-메쉬 위에 탄소 나노튜브를 코팅하여 제작한 복합 전극의 반사율, 투과율 및 면저항 측정 결과를 나타낸 것이다. Fig. 3(a)에 나타난 반사율 측정 결과에서 보면, 탄소 나노튜브를 코팅하지 않은 메탈-메쉬 전극의 경우 약 12.6%이었던 반사율이 탄소 나노튜브를 코팅한 메탈-메쉬 복합 전극의 경우에는 약 7.2%로 현저히 감소되었음을 알 수 있다.

그러나, Fig. 3(b)에 나타난 결과에서 보면, 탄소 나노튜브 코팅 이전에는 투과율이 약 95.2%이었던 것에 비하여 탄소 나노튜브 코팅 이후에는 약 78.5%로 16.7% 정도 급격한 감소를 나타내었다. 또한, Fig. 3(c)의 면저항 측정 결과에서 보면 메탈-메쉬 전극의 경우

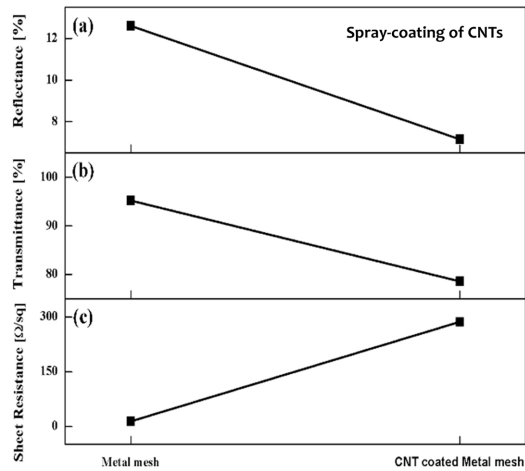


Fig. 3. Effects of spray coating of CNTs on metal meshes: (a) reflectance, (b) transmittance, and (c) sheet resistance.

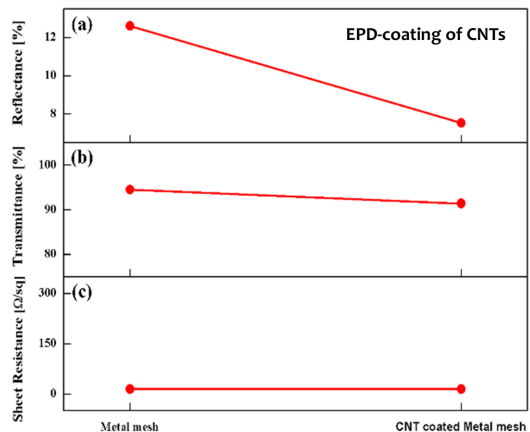


Fig. 4. Effects of electrophoretic deposition of CNTs on metal meshes: (a) reflectance, (b) transmittance, and (c) sheet resistance.

에는 약  $13.7 \Omega/\square$ 이었으나, 탄소 나노튜브가 코팅된 복합 전극의 경우에는 약  $286.2 \Omega/\square$  정도로 현저히 상승하였다.

Fig. 4는 메탈 메쉬 위에 전기영동법으로 탄소 나노튜브를 코팅하여 제작한 복합 전극에 대한 특성을 나타낸 것이다. Fig. 4(a)의 반사율에서는 탄소 나노튜브 코팅 전에 약 12.6%으로부터 약 7.53%로 탄소 나노튜브의 스프레이 코팅시와 거의 동일한 결과를 나타내었다. Fig. 4(b)의 투과율 결과에서는 탄소 나노튜브 코팅 이전에 약 94.5%으로부터 증착 이후 약 91.4%로 불

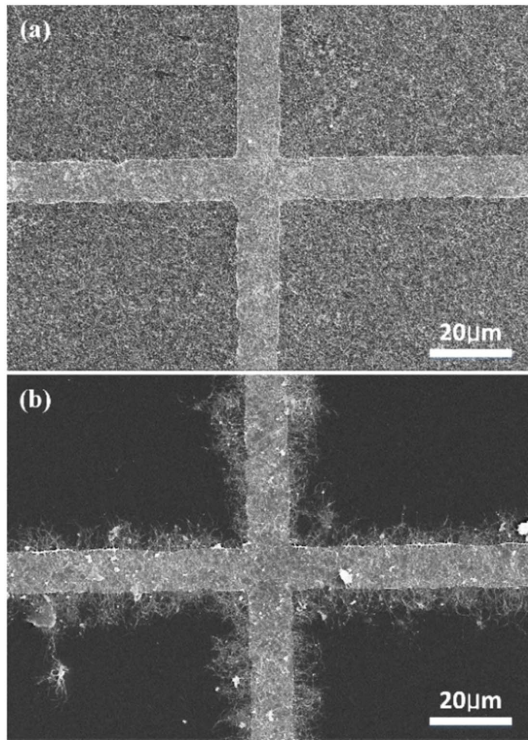


Fig. 5. FESEM images of metal meshes coated by CNTs via (a) spray coating and (b) EPD.

과 3.1% 정도가 감소한 것으로 나타났는데, 이는 스프레이 방법으로 탄소 나노튜브를 코팅한 경우에 투과율 약 16.7% 정도로 크게 감소한 경우와 대비되는 결과이다. 또한, Fig. 4(c)의 면저항 결과에서는 스프레이 방법으로 탄소 나노튜브를 코팅한 경우에 면저항이 크게 증가했던 것과는 달리, 코팅 이전에 약  $14.5 \Omega/\square$ 로부터 코팅 이후 약  $14.4 \Omega/\square$ 로 거의 변화가 없는 것으로 나타났다.

이러한 결과는 스프레이 방법을 사용한 경우에는 탄소 나노튜브가 메탈-메쉬의 존재 여부에 관계없이 표면 전체에 코팅되는 반면에 전기영동법을 사용한 경우에는 메탈-메쉬와 같은 전도성 물질이 존재하는 영역에만 탄소 나노튜브가 선택적으로 코팅되기 때문에 도출된 차이로 사료된다.

이를 확인하기 위하여 메탈-메쉬 위에 스프레이 및 전기영동 방법으로 탄소 나노튜브를 코팅한 복합 전극 시료들의 표면 형상을 FESEM을 이용하여 관찰한 결과를 Fig. 5에 비교하여 나타내었다. Fig. 5(a)는 스프레이 방법으로 탄소 나노튜브를 코팅한 경우의 표면 형상으로서 은 메탈-메쉬가 형성된 영역 뿐 아니라 유

리 기판이 들어나 있는 영역까지 거의 균일하게 탄소 나노튜브가 코팅되어 있는 것을 알 수 있다. 이와 대조적으로, Fig. 5(b)에 나타난 바와 같이, 전기영동법을 사용한 경우에는 탄소 나노튜브가 전도성 메탈-메쉬 표면 혹은 그 주변에만 선택적으로 코팅되었음을 확인할 수 있다.

즉, 메탈-메쉬 위에 탄소 나노튜브를 코팅함으로써 금속면으로부터의 가시광선 반사를 효과적으로 감소시킬 수 있으나, 스프레이 코팅의 경우에는 유리 기판 위에도 탄소 나노튜브가 코팅됨으로써 복합 전극 전체의 광투과율의 저하가 크게 나타났으며, 은 금속막에 비하여 상대적으로 비저항이 큰 탄소 나노튜브가 복합 전극 내에 차지하는 부분이 넓기 때문에 전기적 면저항이 현저히 증가한 것으로 나타났다. 전기영동법으로 탄소 나노튜브를 코팅한 경우에는 유리 기판으로부터의 가시광 반사는 거의 없기 때문에 반사율에 영향을 미치는 은-메쉬막의 표면을 탄소 나노튜브가 선택적으로 차단함으로써 스프레이 방법의 경우와 마찬가지로 복합 전극 전체의 반사율 감소효과는 그대로 나타나지만, 유리 기판에는 탄소 나노튜브가 코팅되지 않아 투과율의 감소가 미미하며, 전기적 면저항이 증가하는 현상도 거의 나타나지 않은 것으로 사료된다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 은 메탈-메쉬 위에 탄소 나노튜브를 코팅한 복합 전극 구조를 제작하였고, 탄소 나노튜브의 코팅에 따른 전기적 면저항, 가시광 투과율 및 반사율의 변화를 분석하였다. 특히, 탄소 나노튜브를 스프레이 방법 및 전기영동법 등 2가지 방법으로 코팅하여 그 특성 결과를 비교하였다. 상기한 코팅 방법의 종류에 관계없이 메탈 메쉬 위에 탄소 나노튜브의 코팅 이후에 복합 전극의 반사율이 현저히 감소되었음을 확인하였다. 그러나, 탄소 나노튜브를 메탈-메쉬 패터위에만 선택적으로 증착시킬 수 있는 전기영동법을 사용한 경우에는 스프레이 방법으로 코팅한 경우에 나타나는 탄소 나노튜브의 코팅에 따른 광투과율의 감소나 전기적 면저항의 증가현상이 현저히 억제될 수 있음을 확인하였다. 이러한 연구 결과를 바탕으로 메탈-메쉬의 선폭 및 선간격 또한, 탄소 나노튜브의 두께 등의 최적 조건 도출을 통하여 메탈-메쉬 기반 탄소 나노튜브 복합 전극의 특성을 더 최적화할 수 있을 것으로 기대된다. 또한, 본 연구를 통하여 대기 중의 노출시 금속재료의 산화에 따른 메탈-메쉬 전극의 특성 열화 현상이 탄소 나노튜브의 코팅에 의해 상당히 억제될 수 있을

을 확인한 바, 이러한 복합전극의 신뢰성 및 유연성과 관련한 상세한 결과 및 분석 내용에 대해서도 곧 별지에 발표할 계획이다.

### 감사의 글

이 논문은 2012년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 기초연구사업(No. 2012008365)의 지원을 받아 수행된 것임.

### 참고문헌

- Park, J. M., Wang, Z. J., Kwon, D. J., Gu, G. Y., and DeVries, K. L., "Electrical properties of transparent CNT and ITO coatings on PET substrate including Nano-structural aspects," *Solid-State Electronics.*, 79, pp. 147-151, (2013).
- Hecht, D. S., Hu, L., and Lrvin, G., "Emerging Transparent Electrodes Based on Thin Films of Carbon Nanotubes, Graphene, and Metallic Nanostructures," *Advanced Materials.*, 23, pp. 1482-1513, (2011).
- Lee, J. Y., Connor, S. T., Cui, Y., and Peumans, P., "Solution-Processed Metal Nanowire Mesh Transparent Electrodes," *Nano Letters.*, 8, pp. 689-692, (2008).
- Kim, J. W., Lee, S. W., Lee, Y., Jung, S. B., Hong, S. J., and Kwak, M. G., "Synthesis of Ag Nanowires for the Fabrication of Transparent Conductive Electrode," *Journal of Nanoscience and Nanotechnology.*, 13, pp. 6244-6248, (2013).
- Lipomi, D. J., Lee, J. A., Vosgueritchian, M., Tee, B. C. K., Bolander, J. A., and Bao, Z., "Electronic Properties of Transparent Conductive Films of PEDOT:PSS on Stretchable Substrates," *Chemistry of Materials.*, 24, pp. 373-382, (2012).
- Cho, N. K., Jung, Y. U., Chung, K. B., and Kang, S. J., "Electrical, Electronic and Optical Characterization of Multilayer Graphene Films for Transparent Electrodes," *Current Nanoscience.*, 9, pp. 521-524, (2013).
- Shin, K., Park, R. K., Yu, L., Park, C. Y., Lee, Y. S., Lim, Y. S., and Han, J. H., "Improvement of single-walled carbon nanotube transparent conductive films using substrate pretreatment," *Synthetic Metals.*, 161, pp. 1596-1599, (2011).
- Kim, H. J., Lee, S. H., Lee, J. H., Lee, E. S., J. Choi, H., Jung, J. H., Jung, J.Y., and Choi, D. G., "High Durable AgNW Nanomesh film for a transparent Conducting Electrode," *Nano Small Micro.*, 18, pp. 3767-3774, (2014).
- Jang, H. Y., Lee, S. K., Cho, S. H., Ahn, J. H., and Park, S. H., "Fabrication of Metallic Nanomesh: Pt Nano-Mesh as a Proof of Concept for Stretchable and Transparent Electrodes," *Chemistry of Materials.*, 25, pp. 3535-3538, (2013).
- Lee, T. M., Moh, J. H., Kwak, S. W., Kim, B. M., Jo, J. d., and Kim, I. Y., "Design and Fabrication of Printed transparent electrode with silver mesh," *Microelectronic Engineering.*, 98, pp556-5560, (2012).
- Choi, Y. M., Kim, K. Y., Lee, E. S., and Lee, J. D., "Fabrication of a single-layer metal-mesh touch screen sensor using reverse-offset printing," *Journal of Information Display.*, 16, pp. 37-41, (2014).
- Tang, Z., Wei, Q., and Wei, A., "Metal mesh Lithography," *Applied Materials and Interfaces.*, 3, pp. 4812-4818, (2011).
- Im, H. G., Jin, J. H., Ko, J. H., Lee, J. M., Lee, J. Y., and Bae, B. S., "Flexible transparent conducting composite films using a monolithically embedded AgNW electrode with robust performance stability," *Nanoscale.*, 6, pp. 711-715, (2014).
- Choi, H. J., Choo, S. Y., Jung, P. H., Shin, J. H., Kim, Y. D., and Lee, H., "Uniformly embedded silver nanomesh as highly bendable transparent conducting electrode," *Nanotechnology.*, 26, pp. 055305(8p), (2015).
- Cheng, H., Dong, Z., Hu, C., Zhao, Y., Hu, Y., Qu, L., Chen, N., and Dai, L., "Textile electrodes woven by carbon nanotube-graphene hybrid fibers for flexible electrochemical capacitors," *Nanoscale.*, 5, pp 3428-3434, (2013).
- Afraz, A., Rafati, A. A., and Hajian, A., "Analytical sensing of hydrogen peroxide on Ag nanoparticles-multiwalled carbon nanotube-modified glassy carbon electrode," *JOURNAL OF SOLID STATE ELECTROCHEMISTRY.*, 17, pp. 2017-2025, (2013).
- Boccaccini, A. R., Cho, J., Roether, J. A., Thomas, B. J. C., Minay, E. J., Shaffer, M. S. P., "Electrophoretic deposition of carbon nanotubes," *CARBON.*, 44, pp. 3149-3160, (2006).

접수일: 2015년 3월 3일, 심사일: 2015년 3월 13일,  
게재확정일: 2015년 3월 23일