



ISSN 1225-8024(Print)
ISSN 2288-8403(Online)

한국표면공학회지
J. Kor. Inst. Surf. Eng.
Vol. 49, No. 1, 2016.

<http://dx.doi.org/10.5695/JKISE.2016.49.1.87>

<연구논문>

플라즈마 환원 기술을 응용한 장수명의 은나노와이어/Reduced Graphene Oxide 하이브리드 투명전극 개발

정성훈, 안원민, 김도근*

재료연구소 표면기술연구본부 플라즈마공정 연구실

Development of AgNW/Reduced Graphene Oxide Hybrid Transparent Electrode with Long-Term Stability Using Plasma Reduction

Sunghoon Jung, Wonmin Ahn, Do-Geun Kim*

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

(Received February 15, 2016 ; revised February 26, 2016 ; accepted February 29, 2016)

Abstract

The development of high performance transparent electrode with flexibility have been required for flexible electronics. Here, we demonstrate the silver nanowire and reduced graphene oxide hybrid transparent electrode for replacing brittle indium-tin-oxide electrode by spray coating technique and plasma reduction. The spray coating system is applied to deposit silver nanowire and over coated graphene oxide films and it has a great potential to scale-up. The resistance of silver nanowire transparent electrode is reduced by 10% and the surface roughness is decreased after graphene oxide coating. The over-coated graphene oxide is successfully reduced by H₂ plasma treatment and it is effective in increasing the environmental stability of electrode. The lifetime of silver nanowire and reduced graphene oxide hybrid electrode at 85°C of Celsius degree of temperature and 85% of relative humidity has much increased.

Keywords : Silver nanowire, Transparent electrode, Plasma reduction, Graphene oxide

1. 서 론

최근 유연하고 입을 수 있는 정보전자기기가 각광을 받으면서, 유연 소자를 위한 소재에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 특히 투명전극에 있어서, 기존의 Indium-tin-oxide (ITO)는 높은 가시광 투과도와 높은 전도도를 가지고 있지만 유연하지 않기 때문에, 유연 정보전자 기기를 위해서는 유연성을 지닌 투명전극 소재의 개발이 요구된다. 그래핀, 탄소나노튜브 등 이를 대체하기 위한 소재에 대

한 연구가 활발히 진행되고 있으며, 이러한 카본계 투명전극 소재의 경우 유연성이 우수하지만, 전기적 특성과 광학적 특성에 대해서는 아직 기존의 ITO를 극복하지 못하고 있다[1-3].

은나노와이어(Silver Nanowire, AgNW) 투명전극은 고종횡비의 은 나노선이 무작위로 분포되어 있는 형태의 투명전극으로 최근에 ITO와 유사한 전기, 광학적 특성을 가짐과 동시에 높은 유연성까지 지니고 있어 차세대 투명전극으로 많은 관심을 받고 있다[4-5]. 더욱이 전극의 형성이 용액공정을 통해 상온의 대기중에서 이루어 질 수 있기에 저가로 형성이 가능하다. 이러한 다양한 장점에도 불구하고, 각각의 나노와이어 사이의 접촉 저항, 낮은 표면 평탄도, 낮은 환경적인 안정성은 실제 제품에 적용하

*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

기에 충분하지 않다. 나노와이어 사이의 접촉을 강화시키기 위해, Prof. Brongersma 그룹에서는 2012년에 Intensive Pulse Light를 은나노와이어에 가하여 나노와이어 사이를 소결시켜, 전기적 특성을 향상시켰다[6]. 2013년에는 형성한 은나노와이어 전극을 기계적으로 눌러 나노와이어 사이의 접촉을 강화시키고 평탄도를 향상시킨 연구결과가 보고되었다[7]. 하지만 이러한 방법은 전기적 특성을 향상시키는 데에는 매우 효과적이거나, 환경적 안정성을 향상시키는데에는 크게 도움이 되지 않는다. 따라서 은나노와이어 위에 다른 층을 형성하여 두가지 특성을 동시에 향상시키기 위한 연구가 진행되었다. 박장용 교수 그룹은 CVD로 합성한 그래핀을 은나노와이어 위에 전사하는 연구를 수행하였고, 성공적으로 전기적 특성과 안정성을 향상시켰으나, 그래핀의 형성 및 전사는 아직 실용화에 적용하기에는 복잡하고 고가의 공정이다[8]. 이효영 교수 그룹은 은나노와이어 상 산화그래핀(Graphene Oxide, GO)을 형성하는 방법을 통해 전기적 특성과 안정성을 확보하고자 하였으나, 산화 그래핀의 부전도체 특성으로 인해 수직 방향의 저항을 높이는 문제가 발생할 수 있는 문제점을 내재하고 있다[9].

본 연구에서는 은나노와이어와 산화그래핀을 이용하여 하이브리드 전극을 형성하고, 플라즈마를 통해 산화그래핀을 환원하여 은나노와이어/환원 산화그래핀 (Reduced Graphene Oxide, RGO) 하이브리드 투명전극을 제작했다. 기존의 산화그래핀 환원은 500°C 정도의 고온의 상태에서 수행하거나, 독성이 강한 N_2H_4 등의 용매에 넣어서 24시간 이상 두는 방법을 통해 수행하는 방법이 보고되고 있고, 이로 인해 환원 산화그래핀을 먼저 형성 후 은나노와이어 위에 코팅을 수행해야만 한다[10-12]. 하지만 산화 환원그래핀 분산 용액은 장기 분산 안정성이 떨어지기에 양산 공정에 적합하지 않다. 따라서, 본 연구에서는 플라즈마를 이용하여 상온, 단시간에 환원을 진행했고, 본 공정은 은나노와이어/산화그래핀 전극을 형성 후 진행을 할 수 있다. 제작한 은나노와이어/환원 산화그래핀 하이브리드 투명전극은 기존 은나노와이어 전극에 비해 약 10% 정도 향상된 전기적 특성을 보였고, 85°C의 온도, 85% 습도에서의 환경적인 안정성 또한 비약적으로 향상된 모습을 보였다.

2. 실험방법

전극 제작. 은나노와이어/환원 산화그래핀 하이브리드 투명전극의 형성 방법은 그림 1과 같다. UV-오

존 표면처리를 통해 친수성으로 개질한 $50 \times 50 \text{ mm}^2$ 크기의 PET 상에 0.1 wt%의 은나노와이어 용액(나노픽시스)을 스프레이 코팅 방법을 통해 형성하였다. 이 때 스프레이 조건은 유량 200 $\mu\text{l}/\text{min}$, 노즐-기판 거리 80 mm의 조건에서 횡수를 달리하며 코팅하였다. 이렇게 형성한 은나노와이어 용매를 증발시키기 위해 100°C의 기판에 10 분 열처리를 진행하였다. 열처리가 완료된 투명전극 위에 10 mg/ml의 산화그래핀 용액(Graphene Supermarket)을 스프레이 코팅을 진행했고, 이 때 스프레이 조건은 유량 200 $\mu\text{l}/\text{min}$, 노즐-기판 거리 80 mm이다. 제작한 은나노와이어/산화그래핀 전극은 1.0×10^{-5} torr의 Base Pressure의 진공챔버에서 자체 제작한 이온빔 소스를 활용해 H_2 이온빔을 조사하였다. 이 때 1 kV의 DC 전압을 인가하여 60초 동안 환원을 수행하였다.

전극 특성 분석. X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)를 사용하여 산화그래핀의 플라즈마 처리 전후의 성분 변화를 확인하였다. 그리고 4 Point Probe (RSP-2400, DasolENG)를 통해 제작한 전극의 면저항을 측정했고, 이 때 면저항은 5부분을 무작위로 측정하여 평균을 냈다. UV-vis-NIR Spectrophotometer (Cary5000, Varian)를 사용하여 350-800 nm 영역에서의 가시광 투과도를 측정하였다. 또한 85°C, 85%의 온습도 조건에서 지속적으로 저항을 측정하여 환경적인 안정성을 확인하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 2는 PET에 코팅한 은나노와이어 전극의 면저항과 투과도이다. 스프레이를 1회 수행하였을 경우 $402.7 \Omega/\square$, 98.3%의 가시광 투과도를 보인다. 스프레이 코팅 횡수가 증가할수록 저항이 감소하고 투과도도 또한 감소하는 모습을 보인다. 3회 스프레이 코팅 수행시 $31.4 \pm 1.5 \Omega/\square$, 95.2%, 4회 수행시 $28.6 \pm 1.2 \Omega/\square$, 92.7%의 저항, 투과도를 보인다. 제작한 전극의 투명전극으로써의 성능을 평가하기 위하여 Dc to Optical Conductivity 를 계산

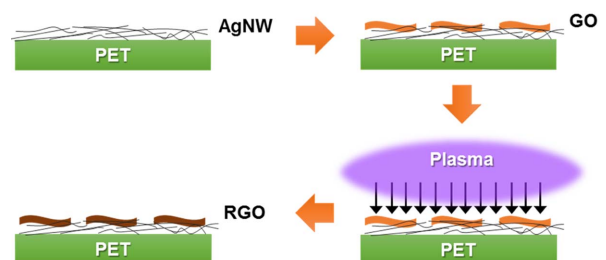


Fig. 1. Schematic diagram of fabrication method of AgNW/RGO transparent electrode.

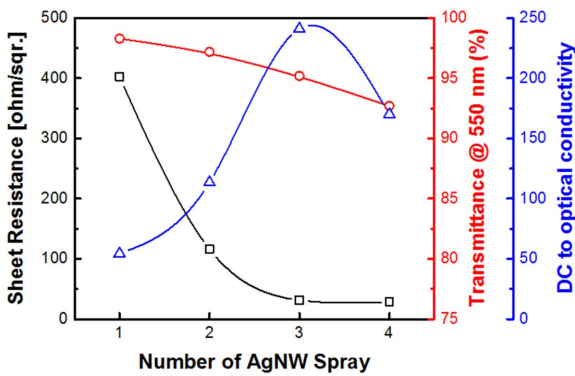
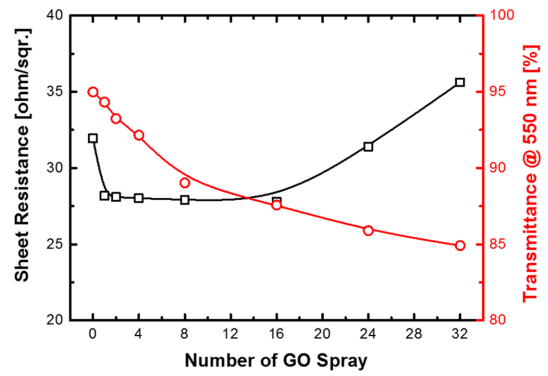


Fig. 2. Sheet resistance, transmittance and DC to optical conductivity of AgNW electrode according to number of AgNW spray.

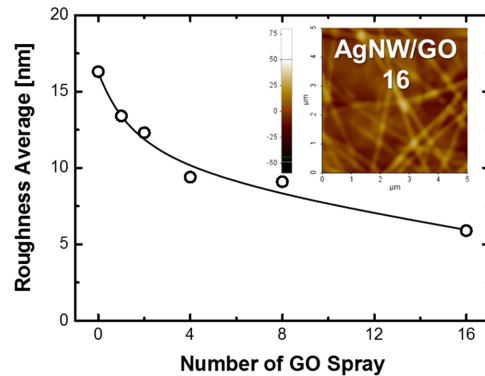
했다. 3회 스프레이 코팅한 시편이 241로 가장 높은 모습을 보임을 알 수 있다[13].

제작한 은나노와이어의 저항과 표면 조도 특성을 향상시키기 위해 스프레이 공정을 활용해 산화그래핀을 코팅하였다. 그림 3(a)는 은나노와이어를 3회 스프레이 코팅한 시편 위에 산화그래핀을 스프레이 코팅을 하고 저항과 투과도를 측정된 결과이다. 산화그래핀을 1회 코팅했을 시 저항이 약 10% 감소하여 $28.0 \pm 1.1 \Omega/\square$ 가 된 결과를 보인다. 이는 산화그래핀이 각 나노와이어 사이의 접촉을 강화시켜 주기 때문이다[14]. 전극의 저항은 산화그래핀 코팅 횟수가 16회까지 늘어나도 큰 변화없이 $28.1 \pm 1.0 \Omega/\square$ 정도를 보이는 것으로 보아 1회 코팅으로만으로도 전기적 특성 향상이 최적화 되었음을 알 수 있다. 16회 이상 산화그래핀의 코팅횟수가 늘어나게 되면 저항이 증가하는 모습을 보이는 것을 알 수 있다. 이는 부도체인 산화그래핀이 은나노와이어 위에 두 겹씩 형성되었기 때문이다. 투과도는 산화그래핀 코팅 횟수가 늘어날수록 감소하는 모습을 보이는 것을 알 수 있다. 투과도는 산화그래핀을 1회 코팅시 94.3%를 보임으로써, 산화그래핀을 형성하기 이전의 95.2%에 비해 0.9% 감소하였고, 16회 코팅시에는 87.6%, 32회 코팅을 수행했을시 84.9%까지 감소했다.

그림 3(b)는 은나노와이어를 3회 스프레이 코팅한 샘플 위에 산화그래핀의 두께에 따라 형성된 투명전극의 평균 표면 조도 결과이다. 산화그래핀의 코팅 횟수가 증가할수록 전극의 평탄도가 향상되는 모습을 보인다. 산화그래핀이 코팅되지 않은 은나노와이어 전극은 평균 16.3 nm의 평탄도를 보이고, 은나노와이어/산화그래핀 1회는 13.4 nm, 2회는 12.3 nm로 점차적으로 낮아지며 16회의 경우는 5.9 nm까지 낮아진 모습을 보인다. 이 결과를 통해 산화그래핀



(a)



(b)

Fig. 3. (a) Sheet resistance and transmittance of AgNW/GO electrode and (b) average roughness of AgNW/GO electrode and topology image of AgNW/16 times coated GO transparent electrode (inset).

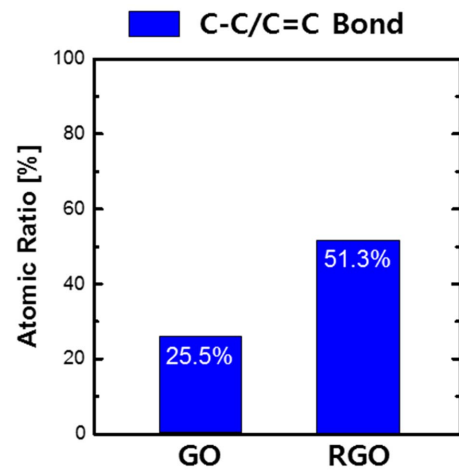


Fig. 4. Atomic percentage of single and double bonded carbon to the total carbon bonding.

코팅을 통해 은나노와이어의 표면조도를 효과적으로 낮출 수 있음을 알 수 있다.

앞서 제작한 은나노와이어/산화그래핀 전극에 H₂ 플라즈마를 조사하여 산화그래핀 환원을 수행했다. 그림 4는 플라즈마를 통해 환원을 수행한 후 XPS를 통해 탄소 결합의 성분 분석을 한 결과이다. 아무 처리하지 않은 산화그래핀은 단일 또는 이중결

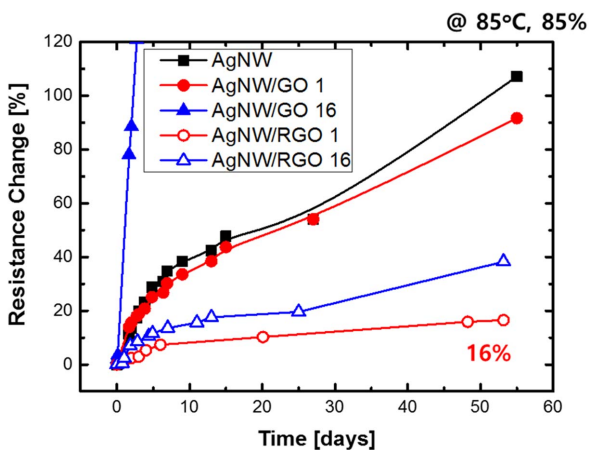


Fig. 5. Environmental stability of AgNW, AgNW/GO and AgNW/RGO transparent electrode at 85°C of Celsius degree and 85% of relative humidity.

합을 한 탄소의 비율이 25.5%이고 나머지는 산소 등과 결합한 탄소의 비율이다. 반면, H₂ 플라즈마 처리 이후의 비율을 살펴보면 탄소단일/탄소이중 결합이 51.3%로 증가하고, 산소를 포함한 결합의 비중이 48.7%로 줄어들었음을 알 수 있다. 본 결과를 통해 수소 가스를 활용한 플라즈마 환원은 단시간에 효과적으로 산화그래핀을 환원시킴을 확인할 수 있다.

이러한 산화그래핀의 환원 효과는 전기적 특성에는 크게 영향을 끼치지 않았다. 그 원인은 환원 산화그래핀이 산화그래핀보다는 저항이 낮지만 여전히 높은 저항을 가지고 있기 때문이다[10]. 하지만 전극의 안정성 향상에는 크게 효과가 있음을 확인했다. 그림 5의 수명 결과를 보면 은나노와이어 전극은 85°C의 온도, 85%의 습도에서 50일 후 저항이 약 97.7% 증가했다. 은나노와이어/산화그래핀을 1회 코팅한 경우 저항 변화가 84.7%로 안정성이 향상되었다. 은나노와이어/산화그래핀을 16회 코팅한 시편은 2일 후에 저항이 89.2% 이상 저항이 높아지는 모습을 보였고 이 원인은 산화그래핀의 흡습성으로부터 유추할 수 있다. 흡습성이 강한 산화그래핀의 양이 증가하게 되면, 많은 양의 수분을 흡수하게 되고, 이는 은나노와이어와 수분이 직접적으로 닿는 것을 초래한다. 이로 인해 은나노와이어가 손상되어 저항이 향상되는 것으로 보인다. 반면, 플라즈마 환원 과정을 통해 형성된 은나노와이어/환원 산화그래핀 전극은 현저히 향상된 수명 특성을 보인다. 1회 산화그래핀을 코팅한 것을 환원한 은나노와이어/환원 산화그래핀 전극은 50일 후에도 저항 변화가 16%로 매우 낮은 모습을 보였다. 이는 환원 처리하지 않은 은나노와이어/환원 산화그

래핀 전극과 비교하면 저항 증가량이 1/6 수준으로 줄어든 것이다. 또한, 저항이 매우 급격히 증가했던 은나노와이어/산화그래핀 16회 시편을 환원한 은나노와이어/환원 산화그래핀 전극은 2일 후 7% 저항이 증가했고, 50일 후에도 38%만 저항이 증가한 모습을 보였다. 이는 환원하지 않은 전극에 비해 안정성이 매우 향상된 결과이다.

4. 결 론

본 연구에서는 스프레이 코팅과 플라즈마 공정을 적용하여 은나노와이어/환원 산화그래핀 전극을 형성하였고, 이의 전기적 특성과 광학적 특성, 온습도 안정성을 살펴보았다. 은나노와이어 상 산화그래핀 코팅을 통해 은나노와이어의 전기적 특성을 10% 향상시킬 수 있었으나, 일정두께 이상으로 산화그래핀이 두꺼워지면 오히려 저항이 증가하였다. 또한 코팅한 산화그래핀이 두꺼워질수록 투과도는 감소하고, 전극의 평탄도는 점차 향상되었다. 플라즈마를 통한 산화그래핀의 환원은 단시간, 상온에서 효과적으로 이루어졌고, 이러한 산화그래핀의 환원은 전극의 온습도 안정성에 지대한 영향을 끼침을 확인했다. 제작한 은나노와이어/환원 산화그래핀 전극은 은나노와이어 또는 은나노와이어/산화그래핀 전극에 비해 6배 이상 향상된 온습도 안정성을 가졌다. 본 연구를 통해 전기적 특성과 환경적인 안정성이 향상된 은나노와이어/환원 산화그래핀 전극은 향후 터치 패널, 투명 열선 등에 응용될 수 있을 것이다.

Acknowledgement

본 연구는 산업통상자원부와 한국산업기술진흥원의 “감성터치플랫폼개발 및 신산업화지원사업”의 지원을 받아 수행된 연구결과임

References

- [1] 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
- [2] 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
- [3] Byeong-Joo Lee, and Goo-Hwan Jeong, Graphene Doping by Ammonia Plasma Surface Treatment, *J. Kor. Inst. Surf. Eng.*, 48 (2015) 163-168
- [4] Myungkwan Song, Dae Sung You, Kyounga Lim, Sujin Park, Sunghoon Jung, Chang Su Kim, Dong-Ho Kim, Do-Geun Kim, Jongk-Kuk Kim, Juyun Park, Yong-Cheol Kang, Jinhee Heo, Sung-Ho Jin, Jong Hyun Park, and Jae-Wook Kang, Highly Efficient and Bendable Organic Solar Cells with Solution-Processed Silver Nanowire Electrodes, *Adv. Funct. Mater.*, 23 (2013) 4177-4184
- [5] Liangbing Hu, Han Sun Kim, Jung-Yong Lee, Peter Peumans, and Yi Cui, Scalable Coating and Properties of Transparent, Flexible, Silver Nanowire Electrodes, *ACS Nano*, 4 (2010) 2955-2963
- [6] 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
- [7] Tate C. Hauger, S. M. Ibrahim Al-Rafia, and Jillian M. Buriak, Rolling Silver Nanowire Electrodes: Simultaneously Addressing Adhesion, Roughness, and Conductivity, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 5 (2013) 12663-12671
- [8] 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
- [9] In Kyu Moon, Jae Il Kim, Hanleem Lee, Kangheon Hur, Woon Chun Kim, and Hyoyoung Lee, 2D Graphene Oxide Nanosheets as an Adhesive Over-Coating Layer for Flexible Transparent Conductive Electrodes, *Scientific Reports*, 3 (2013) 1-7
- [10] Songfeng Pei, and Hui-Ming Cheng, The reduction of graphene oxide ; *Carbon*, 50 (2012) 3210-3228
- [11] Li Song, Fitri Khoerunnisaa, Wei Gao, Weihong Dou, Takuya Hayashi, Katsumi Kaneko, Morinobu Endo, and Pulickel M. Ajayana, Effect of high-temperature thermal treatment on the structure and adsorption properties of reduced graphene oxide, *Carbon*, 52 (2013) 608-612
- [12] Yumi Ahn, Youngjun Jeong, and Youngu Lee, Improved thermal oxidation stability of solution-processable silver nanowire transparent electrode by reduced graphene oxide, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 4 (2012) 6410-6414
- [13] Sukanta De, Thomas M. Higgins, Philip E. Lyons, Evelyn M. Doherty, Peter N. Nirmalraj, Werner J. Blau, John J. Boland, and Jonathan N. Coleman, Silver Nanowire Networks as Flexible, Transparent, Conducting Films: Extremely High DC to Optical Conductivity Ratios, *ACS Nano*, 3 (2009) 1767-1774
- [14] Jiajie Liang, Lu Li, Kwing Tong, Zhi Ren, Wei Hu, Xiaofan Niu, Yongsheng Chen, and Qibing Pei, Silver Nanowire Percolation Network Soldered with Graphene Oxide at Room Temperature and Its Application for Fully Stretchable Polymer Light-Emitting Diodes, *ACS Nano*, 8 (2014) 1590-1600