Korean Chem. Eng. Res., 61(3), 456-462 (2023)
https://doi.org/10.9713/kcer.2023.61.3.456
PISSN 0304-128X, EISSN 2233-9558

무정제 단일벽 탄소나노튜브와 은나노와이어가 적층으로 코팅된 투명전도성 고분자 필름의 전기 전도성, 광학 투과도 및 산화안정성

이영실†

금오공과대학교 산학협력단
39177 경상북도 구미시 대학로 61
(2023년 2월 13일 접수, 2023년 4월 11일 수정본 접수, 2023년 5월 26일 채택)

Electrical Conductivity, Optical Transmittance, and Oxidation Stability of Transparent Conductive Polymer Film Coated With Layered Pristine Single-walled Carbon Nanotube and Silver Nanowire

Young Sil Lee†

Industry-Academic Cooperation Foundation, Kumoh National Institute of Technology, 61 Daehak-ro (yangho-dong), Gumi, Gyeongbuk 39177, Korea
(Received 13 February 2023; Received in revised from 11 April 2023; Accepted 26 May 2023)

요 약

탄소나토튜브를 투명 전극에 활용하기 위한 필수요소인 정제과정없이 무정제 단일벽 탄소나노튜브(single-walled carbon nanotube, SWCNT)와 은나노와이어(silver nanowire) 분산액을 제조하여 폴리에틸렌 테레프탈레이트(polyethylene terephthalate, PET) 필름에 바 코팅을 이용하여 전기전도성 투명전극을 제조하였다. PET 기판 위에 SWCNT 및 은 나노와이어를 각각 포함하는 코팅층을 상호 교차시켜 적층함으로서 은나노와이어의 전기 전도도와 투과도를 극대화시키고 헤이즈 (haze)가 증가되는 단점을 극복하기 위해 SWCNT를 도입하였고, 무정제 SWCNT내에 존재하는 금속 촉매의 산화에 의해서 항온항습 테스트 후 저항이 급격하게 증가하는 문제를 은 나노와이어가 전기적 네트워크 형성에 기여하여 산화에 대한 안정성을 확보할 수 있었다. SWCNT함량이 0.025 wt% 인 분산액을 PET 기판에 먼저 코팅하고 그 위에 은 나노와이어의 함량이 0.05 wt%인 분산액을 코팅한 투명전극의 시트 저항은 47 Ω/□, 투과도는 96.72%, 헤이즈는 1.93% 로 전기적 광학적 특성이 우수하게 나왔고, 산화 안정성 평가를 위한 항온 항습 실험 후 시트 저항의 변화율이 6.4% 로 적게 나타나서 장기적 사용에 적합하다는 것을 알 수 있었다. 무정제 SWCNT 사용함으로 저비용, 친환경 하이브리드 투명전극을 상업적으로 활용 가능한 수준의 제품이 개발되었다.

Abstract – An electrically conductive and transparent electrode was created by applying a dispersion of pristine single-walled carbon nanotubes (SWCNTs) and silver nanowires to a polyethylene terephthalate (PET) film using a bar coating method. The SWCNTs were added to increase the electrical conductivity and transmittance of the silver nanowires while also preventing the haze from increasing due to the stacking of multiple layers containing SWCNTs and silver nanowires on the PET substrate. The silver nanowires in the electrode were also found to be stable against oxidation. The transparent electrode displayed excellent electrical and optical properties, with a sheet resistance of 47 Ω/□, transmittance of 96.72%, and haze of 1.93%. Additionally, the sheet resistance of the electrode remained stable over time, with a change of only 6.4% after a constant temperature and humidity test, making it suitable for long-term use. A hybrid transparent electrode that is economically feasible and environmentally sustainable has been developed through the utilization of pristine SWCNT and silver nanowire.

Key words: Single-walled carbon nanotube, Silver nanowire, Polyethylene terephthalate film, Sheet resistance, Transmittance

1. 서 론

최근 투명전극용 소재에 대한 관심이 높아짐에 따라 얇고, 가벼운 디스플레이 분야의 기술이 비약적으로 진보하며 관심의 대상이 되어 왔다. 전기전도성을 가지면서 동시에 투명한 성질을 가지는 필름은

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: youngsil@kumoh.ac.kr
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.

평판디스플레이(flat panel display), 터치스크린 패널(touch screen panel)과 같은 첨단 디스플레이 기기에 주로 응용되고 있으며 특히 최근에는 화면이 접히는 폴더블(foldable) 스마트폰이 상업화되어 시판되어지고 말려지는 롤러벌(rollable) 스마트폰 및 디스플레이도 상업화에 근접함에 따라 유연한 고분자 투명전극용 필름의 수요 및 연구가 활발히 진행되고 있다[1-3].

이와 같은 평판디스플레이 분야에서 투명전극으로 사용되는 재료는 보통 인듐 주석 산화물(Indium Tin Oxide, ITO), 인듐 아연 산화물(Indium Zinc Oxide, IZO) 와 같은 금속 산화물 전극을 유리 또는 플라스틱 기판 상에 스퍼터링(sputtering)과 같은 증착 방법을 이용하여 코팅하여 사용하여 왔다. ITO나 IZO 같은 금속 산화물을 이용하여 제조된 투명전극 필름은 높은 전도성과 투명도를 가지지만 마찰저항이 낮고 구부림(bending)에 대한 취약한 성질을 가지고 있다. 또한, 주재료로 사용되는 인듐(indium)은 천연 매장량이 한정되어 가격이 매우 높을 뿐만 아니라 가공성이 좋지 않은 문제점을 가진다.

이러한 기계적 물성의 취약성과 가공성 문제를 해결하기 위하여 폴리아닐린, 폴리티오펜과 같은 전도성 고분자를 이용한 투명전극의 개발이 이루어지고 있다. 전도성 고분자를 이용한 투명전극필름은 도핑에 의해 높은 전도성을 얻을 수 있으며 코팅막의 접합도가 우수하고 구부러짐 특성이 우수하다는 장점이 있다. 그러나, 전도성 고분자를 이용한 투명 필름은 투명전극에 사용될 정도의 우수한 전기전도도를 얻기가 어려우며 또한 투명도가 낮다는 문제가 있다. 전도성 고분자의 낮은 전기전도도와 투과도 개선을 위해서 인듐 주석 산화물 필적할 수 있는 소재로 탄소나노튜브(carbon nanotube)를 개발되어졌다. 탄소나노튜브는 여러 분야에서 이용되고 있는데, 특히 우수한 전기전도성으로 인한 이차전지 전도성 첨가제로서의 전극 재료로서의 연구가 활발하게 이루어지고 있다[4-11].

탄소나노튜브는 흑연면(graphite sheet)이 나노 크기 직경의 실린더 형태를 가지며, sp2 결합 구조를 갖는다. 이 흑연면이 말리는 각도 및 구조에 따라서 도체 또는 반도체의 특성을 보인다. 또한 벽을 이루고 있는 결합 수에 따라서 단일벽 탄소나노튜브(single-walled carbon nanotube, SWCNT). 이중벽 탄소나노튜브(double-walled carbon nanotube, DWCNT), 다중벽 탄소나노튜브(multi-walled carbon nanotube, MWCNT), 다발형 탄소나노튜브(rope carbon nanotube)로 분류될 수 있다. 특히 SWCNT는 금속적 특성과 반도체적인 특성을 가지고 있어 다양한 전기적, 화학적, 물리적 및 광학적 특성을 나타내며 이러한 특성들을 이용하여 더욱 세밀하고 집적된 소자들을 구현할 수 있다[12-18]. 현재 연구되고 있는 탄소나노튜브의 응용분야는 유연한 또는 일반 투명전기 전도성 필름(flexible and/or transparent conductive film), 정전분산필름, 전계방출 소자(field emission device), 면발열체, 광전자 소자(optoelectronic device) 및 각종 센서(sensor), 트랜지스터 등이 있다. 또한 동일한 탄소소재인 그래핀(graphene)을 기상증착을 통해서 합성하여 이를 고분자 필름에 전사시켜서 유연한 투명전극을 개발하는 시도가 활발히 이루어지고 있다. 그래핀을 이용한 투명전극의 경우 합성 및 전사 시 주름(wrinkle) 발생으로 인한 전도도와 투과도의 일관성이 부족하고 단일층으로 제조하면 전기전도도가 떨어지고 여러 층으로 제조하면 투과도가 감소하는 문제가 있다[19-21].

탄소나노튜브나 그래핀의 한 종으로 이루어진 투명전극은 현재까지 상업화에 근접한 연구결과들이 다수 보고되고 있지만 아직까지 상업화에 성공한 경우는 희박하다[22-24]. 또한 최근 투명전극용 물질로 각광을 받고 있는 은 나노 와이어(silver nanowire)는 전기전도도가 우수하고 플렉시블 기판 위에 코팅이 가능하나 필연적으로 산화 안정성에서 우수하지 못하고 헤이즈(haze)의 증가로 인해 위층에 고분자의 오버코팅 (overcoating)의 방법을 취하고 있어 상용화 제품에의 적용은 어려운 실정이다[25-27].

탄소나노튜브는 전도성 재료로서 활발하게 사용되고 있으나, 투명전극에 사용하는 경우에는 금속 나노와이어보다 전기전도성이 충분히 확보되지 못하는 문제점을 가진다. 다만, 탄소나노튜브와 그래핀 등은 비교적 헤이즈 값이 낮으므로 금속 나노와어어보다 광학적 시인성을 확보하는 것이 용이하기 때문에 금속 나노와이어와 함께 사용하는 방법을 연구해 왔다[28-30]. 그리고 전기전도성과 광학적 우수성을 극대화하기 위해 SWCNT를 사용하지만 합성되는 SWCNT의 경우 pristine으로 사용하면 촉매 및 비결정형 탄소(amorphous carbon)의 비율이 50% 이상이라 이를 제거하기 위해 산처리나 열처리를 하여 제거하는 정제 과정이 필수적인데 이에 사용되는 비용과 환경적인 문제가 심각하기 때문에 상용화에 더욱 어려움이 존재한다.

본 연구는 산 처리나 열 처리의 정제 과정 없이 아크방전공법으로 합성된 단일벽 탄소나노튜브를 그대로 사용하고 은나노와이어를 포함하는 적층형 투명 전극을 제조하는 것으로 PET 기판 위에 탄소나노튜브 및 은나노와이어를 각각 포함하는 코팅층을 상호 교차시켜 적층함으로서 은나노와이어의 전기 전도도를 극대화시키고 탄소나노튜브와의 접합에 있어 메탈나노와이어의 산화 방지 및 안정된 코팅 표면을 유지하게 함으로써 투명전극의 경제성과 효율성과 함께 안정성을 확보할 수 있는 가능성에 대한 연구를 목적으로 한다. 전도성 재료가 각각 가지는 장점을 동시에 취하고자 탄소나노튜브와 은 나노와이어를 전도성 재료로서 동시에 도입하되, 메탈나노 와이어 코팅층과 탄소나노튜브 코팅층을 접합시키면 각 층의 일함수(work function)의 차이에 의해 탄소나노튜브 로부터 은 나노와이어로 전자가 이동하여 산화를 방지한다는 원리에 기인하여 투명전극의 투명성 및 전도성을 확보할 수 있는 특성을 관찰하였다.

2. 실 험

2-1. 시약 및 재료

투명전극을 구성하는 물질로는 베이스필름으로 PET (polyethylene terephthalate), 코팅용으로 탄소나노튜브, 그리고 은나노와이어를 사용하였다. 본 실험에서 사용된 베이스 기판은 PET (polyethylene terephthalate) 필름은 도레이첨단소재사에서 구매한 XU46H로 전체 광학 투과도(total optical transmittance)는 93.06%이고, 헤이즈(haze)는 1.06이다. PET 필름에 코팅을 하기 위한 탄소나노튜브와 은 나노와이어 용액을 각각 제조하였다. 탄소나노튜브는 아크방전(arcdischarge) 방법으로 제조된 나노솔루션 사의 SA210 제품인 SWCNT을 사용하였으며, 직경은 1.4~1.7 nm, 길이는 5~20 mm, 탄소 순도(carbon purity)는 50 wt% 이다. SWCNT의 종횡비는 대략 8000 정도이다. 은나노와이어는 Cambrios 사에서 구매하였으며 제품명은 ClearOhm^{TM}으로 평균 직경이 40 nm이고 평균 길이가 32 mm의 은 나노와이어 1%가 물에 분산되어 있는 용액을 희석시켜서 사용하였다. 은 나노와이어의 종횡비는 대략 800 정도이다. Fig. 1에 본 연구에 사용된 SWCNT와 은 나노와이어의 형태를 SEM으로 관찰한 형상을 나타내었다.

2-2. 분산액 제조

먼저 SWCNT 용액의 제조에는 3차 증류수(deionized water)에 분산성 향상을 위하여 계면활성제를 이용하여 SWCNT를 분산시키는 방법을 사용하였다. 이때 SWCNT의 함량은 0.005 부터 0.05 wt% 까지 용액을 제조하였다. 계면활성제는 Aldrich에서 구매한 cetyltrimethylammonium tosylate (CTAT) 로 분자구조내에 친수성과 소수성을 지니는 양친성 물질로서 수용액 내부에서 계면활성제의 소수성 부분은 탄소나노튜브와 친화성을 가지고 친수성 부분은 용매인 물과 친화력을 가져 수용액 내부에서 탄소나노튜브가 안정하게 분산될 수 있게끔 도와주는 역할을 할 수 있다. 사용된 CTAT의 함량은 첨가한 SWCNT와 동일한 값이다.

2-3. 투명전극 제조

PET 기판 위에 SWCNT 분산액과 은 나노와이어(silver nanowire, Ag NW) 분산액을 도포하여 바 코팅(bar coating)한 후 세척 단계를 거쳐 단층형 및 복층형 투명전극을 제조하였다. SWCNT 및 은 나노와이어 용액을 사용하여 이중층 막을 형성할 때, 첫 번째 코팅에서 형성된 하부막이 두 번째 코팅 과정에서 쓸려나거나 훼손/두께저하 등의 문제가 발생할 수 있다. 이러한 문제를 방지하기 위해, 본 실험에서는 첫 번째 코팅 후 60 ℃에서 3분간 부분 건조를 하여 완전히 마르기 전에 두 번째 코팅을 시작하였습니다. 두번째 코팅 후도 동일한 조건으로 부분 건조 후 계면활성제를 제거하기 위해 물/에탄올의 무게비가 1:1인 수용액에 3분간 담가서 세척하고 다시 에탄올에 10초간 담가서 최종 세척을 한 후 60 ℃에서 20분간 건조하여 최종 하이브리드 전극을 제조하였다.

2-4. 특성 분석

제조된 투명 전도성 필름의 투과도는 사용한 베이스 기판 100으로 환산하여 UV/VIS 분광계를 사용하여 550 nm의 파장에서 측정하였다. 헤이즈 값은 헤이즈 미터(Nippon Denshoku Indusries Co. LTD, NHD-5000)로 측정하였다. 필름의 표면저항률(surface resistivity) 혹은 시트 저항(sheet resistance)의 측정에는 4점전극(4 point-probe) 방식을 이용하는 Mitsubishi Chemical Corporation, Loresta-GP, MCP-T610을 이용하였다. 항산화성을 확인하기 위해서 코팅된 투명전도성 필름을 온도 60 ℃, 습도 90% 조건의 오븐에 24시간 방치 후 표면 저항 값의 변화를 측정하였다.

3. 결과 및 토론

Fig. 1은 본 연구에 사용된 SWCNT와 은나노와이어의 SEM 사진을 각각 나타내었다. Fig. 1(a)에 보여진 바와 같이 은 나노와이어의 경우 물에 분산되어 있는 상태에서 뭉침없이 잘 분산된 상태를 유지함을 알 수 있었다. SWCNT는 아크 방전에 의해 제조된 별도의 정제없이 사용하였으며 TGA 결과에 의하면 탄소 순도가 50 wt%로 Fig. 1(b)의 SEM 사진에도 보여진 바와 같이 촉매 불순물과 무정형 탄소가 많이 존재하고 있는 상태임을 알 수 있다.

Fig. 2는 SWCNT 분산액과 은 나노와이어 분산액을 함량을 증가시키면서 제조한 후 이 분산액을 PET필름에 각각 바코팅을 하여 얻어진 필름의 시트 저항을 나타낸 것이다. SWCNT 분산액으로 코팅된 필름의 경우 SWCNT 함량이 증가함에 따라 적은 함량에서는 시트저항이 급격하게 감소하다가 0.02 wt% 이상의 농도에서는 더 이상의 저항 감소 없이 ~10^3 W/sq 정도를 유지함을 알 수 있었다. 이 결과는 SWCNT 함량이 0.02 wt% 이상에서는 전기전도를 위한 네트워크 구조가 충분하게 형성되고 더 이상의 함량 추가에 의해서는 분산액 내의 SWCNT의 응집과 불순물의 함량에 의해서 전기전도에 추가적인 기여가 없다는 것을 알 수 있었다. 은나노와이어 분산액으로 코팅된 PET 투명전극의 경우 0.02 wt% 이상의 함량에서도 추가적으로 시트 저항이 감소하였고, 0.10 wt% 에서는 6.7 Ω/sq의 낮은 값을 나타내면서 아주 우수한 전기전도 특성을 보임을 알 수 있었다. 동일한 함량에서 비교 시에도 은나노와이어로 코팅된 PET 필름의 시트 저항이 SWCNT로 코팅된 필름 대비 1/10 이하로 전기전도도가 상대적으로 우수하게 나타났다. 본 실험에 사용된

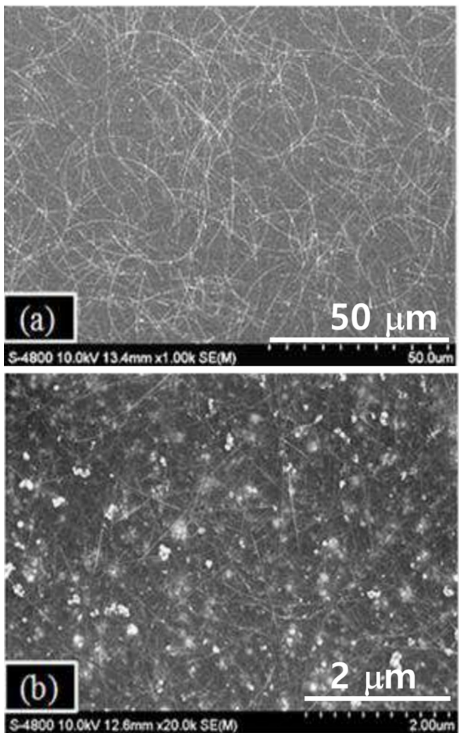

Fig. 1. SEM images of (a) silver nanowire and (b) single-walled carbon nanotube.

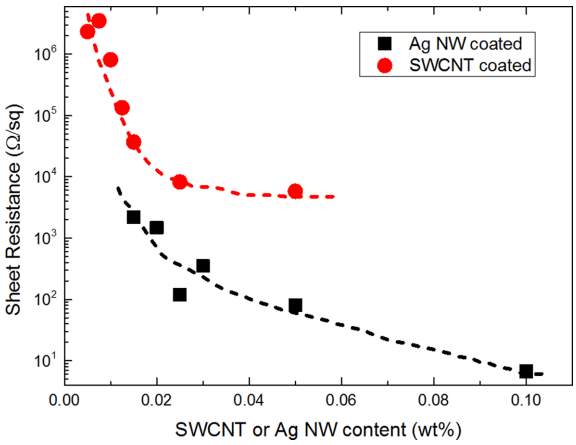

Fig. 2. Sheet resistance of single-walled carbon nanotube (SWCNT) and silver nanowire (Ag NW) coated PET films with different concentration.

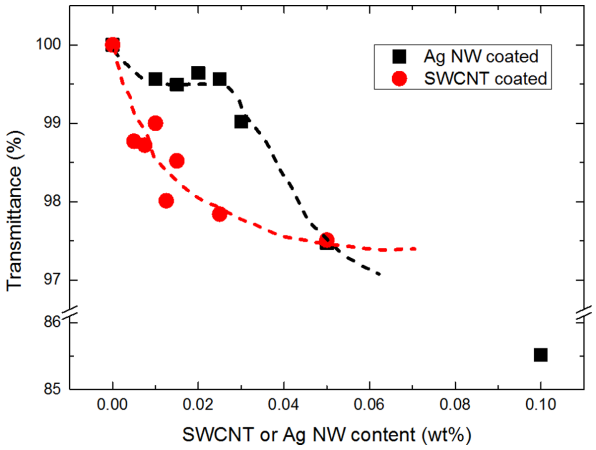

Fig. 3. Optical transmittance of single-walled carbon nanotube (SWCNT) and silver nanowire (Ag NW) coated PET films with different concentration.

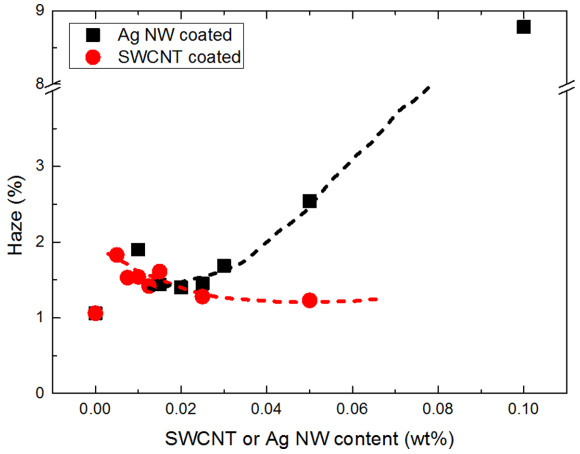

Fig. 4. Optical haze of single-walled carbon nanotube (SWCNT) and silver nanowire (Ag NW) coated PET films with different concentration.

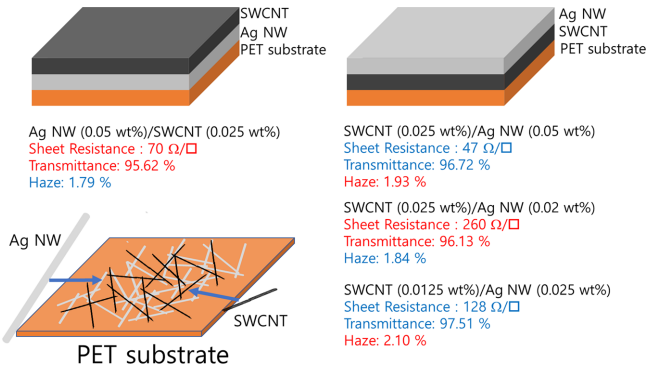

Fig. 5. Schematics of the layered structure and the electrical and optical properties of the multiple-layered PET film using single-walled carbon nanotube (SWCNT) and silver nanowire (Ag NW).

SWCNT의 경우 별도의 정제없이 합성 시 사용되는 촉매 불순물의 존재로 인해 기존 연구 결과 대비 상대적으로 높은 전기저항 값을 보임을 알 수 있었다.

Fig. 3는 SWCNT 분산액과 은나노와이어 분산액으로 코팅된 PET 필름의 광학투과도를 나타내었다. SWCNT가 코팅된 PET 필름의 투과도는 함량 증가에 따라 지속적으로 감소하다가 0.02 wt% 이상에서는 더 이상 감소하지 않고 포화되는 경향을 보여주는데 이에 반해 은나노와이어로 코팅된 필름의 경우 적은 함량에서는 코팅에 의한 투과도 감소가 아주 적은 값을 보이며 우수한 광학적 특성을 보이며 투과도가 일정하게 유지되다가 0.02 wt% 이상에서는 급격하게 투과도가 감소하고 0.05 wt%의 함량에서는 SWCNT로 코팅된 필름보다 투과도가 낮은 값은 가지며 역전되는 현상을 보인다. 이러한 경향은 은나노와이어 함량이 0.10 wt%의 분산액으로 코팅된 필름의 경우 급격하게 투과도가 감소하는 것을 볼 수 있다. 은나노와이어를 코팅층으로 하는 PET 투명전극의 경우 SWCNT 코팅 전극 대비 적은 함량에서도 전기전도도와 광학 투과도가 우수하게 나타나는 것을 알 수 있었으나 일반적으로 사용되는 터치패널용 투명전극에서 요구되는 100 Ω/□ 이하의 시트저항을 달성하기 위해서는 분산액 내의 은 나노와이어의 함량이 0.05 wt% 이상이 요구되며 전기전도도는 지속적으로 좋아지지만 광학적 특성인 투과도가 급격히 감소하며, Fig. 4에 나타난 것과 같이 0.025 wt% 이상의 함량부터 급격하게 헤이즈가 증가 함을 알 수가 있다. 반면 SWCNT 단독으로 코팅된 투명전극의 경우, 적은 함량의 SWCNT 함량에서는 헤이즈가 증가했다가 함량 증가에 따라 지속적으로 감소하면서 베이스 필름인 PET의 헤이즈 값에 가까워짐을 알 수가 있었다. 이는 은나노와이어의 금속 특성이 함량 증가에 따라 촘촘한 네트워크를 이루고 이에 따라 빛의 전반사가 증가하지만 SWCNT의 경우 함량 증가에 따른 전반사가 일어나지 않아 헤이즈가 증가하지 않는다. 이러한 이유로 은나노와이어 단독으로 사용된 투명전극의 경우 광학적 특성이 급격히 저하되어 상업화에 어려움이 존재한다.

Fig. 5에 표시한 바와 같이 투명전극 기판인 PET 필름 위에 탄소나노튜브를 포함하는 코팅층 및 은 나노와이어를 포함하는 코팅층이 다단으로 상호교차되게 적층되었다. SWCNT와 은나노와이어의 최적농도는 Fig. 1와 Fig. 2의 시트저항값이 포화되기 시작하는 지점(전기 전도도의 percolation이 끝나는 지점)과 투과도의 급격한 저하가 일어나기 전의 농도로 결정되었다. SWCNT를 포함하는 코팅층 및 은 나노와이어를 포함하는 코팅층을 상호 교차하여 PET 필름 위에 다단으로 적층함으로써 투명전극의 네트워크를 안정화시켜 전기전도도를 극대화시킬 수 있으며, 메탈나노와이어를 고함량으로 포함 시 야기되는 헤이즈 값의 증가를 경감시킬 수 있었다. 또한, 탄소나노튜브층과 은 나노와이어층을 별개로 적층하여 제조함으로서 은 나노와이어의 분산성을 확보함과 동시에, 분산제, 계면활성제의 사용을 저감시켜 기계적 물성의 저하를 방지할 수 있다. 그림에서 보여진 바와 같이 SWCNT 0.025 wt% 용액을 먼저 코팅하고 건조 후 은 나노 와이어 0.05 wt%의 용액을 그 위에 코팅한 경우 시트 저항이 47 Ω/□로 가장 낮게 측정되어서 전기 전도도가 우수하며, 투과도 또한 96.72%로 우수하게 나왔다. 반대로 동일한 농도의 은 나노 와이어를 먼저 코팅하고 SWCNT를 코팅한 경우에는 시트저항 값이 상대적으로 높은 70 Ω/□를 보여주었으며 투과도도 95.62%로 감소하였다. 대신 헤이즈 값이 SWCNT를 먼저 코팅한 경우에 1.93% 에서 은 나노와이어를 먼저 코팅한 경우 1.79%로 약간 감소하여 빛 번짐이나 뿌옇게 보이는 현상이 일부 개선 되는 것을 알 수 있었다. 이는 은 나노와이어의 표면 일부를 SWCNT가 덮어주면서 금속에 의한 전반사가 발생하는 것을 방해하기 때문이라고 볼 수

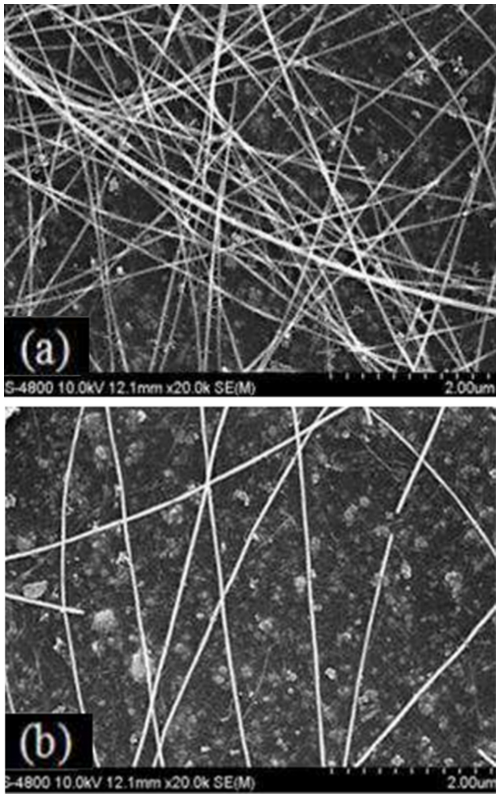

Fig. 6. SEM images of transparent conductive films prepared by stacking (a) silver nanowire (0.05 wt.%) coating layer, followed by SWCNT (0.025 wt.%) coating layer and (b) SWCNT (0.0125 wt.%) coating layer, followed by silver nanowire (0.025 wt.%) coating layer.

있다.

Fig. 6(a)와 6(b)는 각각 은나노와이어 용액(0.05 wt%)이 먼저 코팅되고 그 위에 SWCNT 용액(0.025 wt%)이 코팅된 후에 제조된 다층막과 SWCNT 용액(0.0125 wt%)이 먼저 코팅되고 그 위에 은나노와이어 용액(0.05 wt%)이 코팅된 후에 제조된 다층막의 전자현미경 사진이다.

SWCNT/Ag Nanowire 이중층 각각의 두께는 실험에서 사용된 코팅 공정 및 용액 농도, 코팅속도 등에 따라 다를 수 있다. 본 연구에서는 이중층 막의 두께에 대한 측정을 하지 않아 정확한 값을 제시하기는 어렵지만 비슷한 실험에서 이중층 막의 두께를 측정한 논문들을 참고하면 대략적인 추산값을 제시할 수 있다. Lee, et al. [31]이 발표한 연구에서는 은나노 와이어와 SWCNTs를 혼합한 용액을 코팅하여 형성된 막의 두께가 약 180 nm였다. 본 연구에서는 직접적인 코팅 두께를 측정하지 않았기 때문에 정확한 수치를 보고하기는 힘들지만 은나노와이어가 0.05 wt%인 용액을 이용한 경우 최대 6겹 정도의 은나노 와이어의 중첩이 보이고 0.025 wt%의 용액을 사용한 경우 최대 3겹 정도의 중첩이 발생하는 것으로 Fig. 6의 SEM 이미지에서 관찰되므로 은나노와이어의 평균 직경이 40 nm 이므로 각각의 최대 240 nm와 120 nm 로 추정된다. 이때 SWCNT의 직경은 1.5 nm 수준이어서 은나노와이어가 차지하는 두께 대비 아주 작은 값이라 코팅 후 무시할 수 있는 수준으로 생각된다.

Table 1에는 항온 항습 실험 후 은 나노와이어 또는 탄소나노튜브를 각각 단일 코팅한 투명 전극과 적층하여 코팅한 투명전극의 시트 저항 변화를 나타내었다. 전체적으로 단일층으로 이루어진 경우에 대비하여 적층형으로 형성된 경우 시트 저항의 변화가 크게 감소하였음을 알 수 있고, 특히 SWCNT를 먼저 코팅하고 은 나노와이어를 나중에 코팅한 경우 대부분인 내후성 실험을 거친 후 시트저항의 변화가 10% 이내로 우수하게 나타남을 알 수 있었다. 단일 층의 경우 은 나노 와이어로 코팅 된 경우 시트저항이 75% 증가하였고 이는 은의 산화에 의해서 전기전도도가 감소한 것으로 볼 수 있다. SWCNT 단독 코팅의 경우는 항온 항습 테스트 후 848%까지 시트 저항이 증가하였는데 이러한 결과는 기존에 보고된 탄소나노튜브의 우수한 산화 안정성에 대비되는 결과인데 본 연구에서 사용된 SWCNT는 정제 과정을 거치지 않은 합성된 순수 상태를 분산시켜서 사용함에 따라 합성 시 사용된 금속 촉매가 잔류되어 있고 항온 항습 시험결과 산화된 금속 촉매 입자들이 SWCNT간의 연결을 방해하기 때문에 저항이 급격히 증가하는 것으로 생각된다. 그리고 항온 항습 테스트의 높은 습도로 수증기가 SWCNT 간의 네트워크에 확산되어 응축이 발생하면 네트워크 간의 접촉이 충분히 느슨해 질 수 있다. 이러한 현상은 은 나노와이어 네트워크에서도 발생할 수 있고 이로 인해서 항온항습 실험 후 단독층으로 제조된 투명전극의 경우 면저항의 증가가 크게 일어날 수 있다. 은 나노와이어의 경우 SWCNT 대비 상대적으로 비중이 높기 때문에 수증기가 네트워크 사이에 확산되기가 쉽지 않아서 면 저항 증가가 상대적으로 작을 수 있다고 볼 수도 있습니다. 항온 항습 조건에서 일정 시간이 지난 후에도 단층형 투명전극에 비하여 시트 저항 값이 차이가 적은 것을 알 수 있으므로 적층형 투명전극의 항산화성 및 안정성이 우수한 것을 알 수 있다. 많은 연구들이 박막형성 후 추가적인 열처리,

Table 1. The electrical, optical and properties of the multiple-layered PET film using single-walled carbon nanotube (SWCNT) and silver nanowire (Ag NW) before and after temperature-humidity-bias (THB) test

Sample code	Coating Sequence	Total Transmittance (%)	Haze (%)	Sheet Resistance before THB test (Ω/□)	Sheet Resistance after THB test (Ω/□)	Δ (Sheet Resistance) %
AGSW1	1. Ag NW (0.05 wt%) 2. SWCNT (0.025 wt%)	95.62	1.79	70	93	32.9
SWAG1	1. SWCNT (0.025 wt%) 2. Ag NW (0.05 wt%)	96.72	1.93	47	50	6.4
SWAG2	1. SWCNT (0.025 wt%) 2. Ag NW (0.02 wt%)	96.13	1.84	260	283	8.8
SWAG3	1. SWCNT (0.0125 wt%) 2. Ag NW (0.025 wt%)	97.51	2.10	128	131	2.3
AG	Ag NW (0.05 wt%)	97.47	2.54	80	140	75
SW	SWCNT (0.025 wt%)	97.84	1.28	8,250	70,000	848

산처리, 기계적 압력을 가하여 network의 접촉 강화 및 도핑 과정을 통해서 전기 저항을 줄이려는 연구가 진행되었다. 본 연구에서는 가능한 한 제조원가가 낮고 상업적으로 생산이 용이하게 공정도 단순하게 할 수 있는 방법을 모색하기 위해서 열처리나 산처리 등을 고려하지 않고 coating 공정과 layered structure 만으로 우수한 투명전극 제조 가능성을 모색하려는 연구이다. 이를 위해 일부러 SWCNT도 정제되지 않은 pristine 형태로 사용되었습니다. 정제 과정에서 생기는 환경오염 및 에너지 cost 등을 줄이기 위함이다.

나노와이어 단독 사용 시 고온 고습 조건에서 은 나노와이어의 산화가 진행되어 silver oxide가 생성되어 접촉저항이 증가하여 시트저항이 증가하는데 Ahn et al.[29]의 결과에 의하면 70 ℃, 70% 습도에서 24시간 후에 대략 면저항이 15%, 8일간 노출되면 300% 증가한다고 하였고, vapor가 Ag NW의 network에 diffusion 되어 condensation이 발생하면 network 간의 contact 이 충분히 느슨해질 수 있다. 이런 현상은 vapor가 CNT 간의 network에서도 나타나며 CNT의 상대적인 낮은 밀도 때문에 diffusion이 더 많이 일어나서 network 간의 contact이 상대적으로 많이 느슨해져서 시트 저항이 크게 증가하는 것으로 볼 수 있다. 하이브리드의 경우에는 특성이 다른 AgNW와 CNT의 계면에서 vapor의 침투력이 떨어져서 diffusion이 잘 되지 않아 상대적으로 산화 안정성이 개선되는 것으로 생각된다. Fig. 6과 Table 1의 결과에서 보여지듯이 동일한 농도의 SWCNT를 먼저 coating 하고 은나노와이어를 나중에 coating 한 경우가 반대의 경우 보다 헤이즈 값만 제외하고는 전기전도도와 투과도가 모두 우수하였고, 산화 안정성도 온도와 습도에 훨씬 안정한 값을 보여주었다. 이러한 결과에 대한 이유는 추가적인 실험을 통해서 연구될 것이다.

4. 결 론

탄소나토튜브나 그래핀이 전기적 광학적 특성이 우수하다고 알려져 있지만 단독으로는 투명 전극에 사용되기에는 명백한 한계점이 있음을 알 수 있다. 그리고 SWCNT의 경우 촉매당 수율도 낮기 때문에 정제과정없이 단일벽 탄소나노튜브(single-walled carbon nanotube, SWCNT)를 코팅 광학적 전기적 특성이 열악함을 알 수 있었고, 산화안정성 테스트 시에도 저항이 급격하게 증가함을 알 수 있었다. 이러한 단점을 극복하기 PET 기판 위에 SWCNT 및 은 나노와이어를 각각 포함하는 코팅층을 상호 교차시켜 적층함으로서 전기 전도도와 투과도를 극대화시키고 헤이즈(haze)가 증가되는 단점을 할 수 있었고, 잔류 촉매의 산화에 의한 SWCNT와의 접합을 은 나노와이어의 기여에 의해 산화 안정성을 확보할 수 있었다. SWCNT 을 PET 기판에 먼저 코팅하고 그 위에 은 나노와이어를 코팅하는 방법이 광학적 및 전기적으로 우수한 투명 전극을 제조할 수 있었고, 헤이즈는 1.93%로 전기적 광학적 특성이 우수하게 나왔고, 산화 안정성 역시 시트 저항의 변화율이 6.4%로 우수하여 SWCNT의 정제 과정 없이도 상업적으로 비용이 저렴하고, 환경 친화적인 투명 전극을 제조할 수 있음을 알 수 있었다.

감 사

본 연구는 중소기업기술정보진흥원지원 중소기업R&D역량제고사업(RS-2023-00253642) 의 지원에 의해 수행되었습니다.

Reference

1. Lewis, J., Grego, S., Chalamala, B., Vick, E. and Temple, D. “Highly Flexible Transparent Electrodes for Organic Light-Emitting Diode-Based Displays,” *Appl. Phys. Lett*., **85**, 3450-3452(2004).
2. Wu, H., Kong, D. S., Ruan, Z. C., Hsu, P. C., Wang, S., Yu, Z. F., Carney, T. J., Hu, L. B., Fan, S. H. and Cui, Y., “A Transparent Electrode Based on A Metal Nanotrough Network,” *Nat. Nanotechnol*., **8**, 421-425(2013).
3. Peng, H. L. et al. “Topological Insulator Nanostructures for Near-infrared Transparent Flexible Electrodes,” *Nature Chem*., **4**, 281-286(2012).
4. Li, B., Cao, X., Ong, H. G., Cheah, J. W., Zhou, X., Yin, Z., Li, H., Wang, J., Boey, F., Huang, W. and Zhang, H., “All-Carbon Electronic Devices Fabricated by Directly Grown Single-Walled Carbon Nanotubes on Reduced Graphene Oxide Electrodes,” *Adv. Mater*., **22**, 3058-3061(2010).
5. Cai, D., Song, M. and Xu, C., “Highly Conductive Carbon-Nanotube/Graphite-Oxide Hybrid Films,” *Adv. Mater*., **20**, 1706-1709(2008).
6. Kim, S. H., Song, W., Jung, M. W., Kang, M.-A., Kim, K., Chang, S.-J., Lee, S. S., Lim, J., Hwang, J., Myung, S. and An, K.-S., “Carbon Nanotube and Graphene Hybrid Thin Film for Transparent Electrodes and Field Effect Transistors,” *Adv. Mater.*, **26**, 4247-4252(2014).
7. Lv, R., Cruz-Silva, E. and Terrones, M., “Building Complex Hybrid Carbon Architectures by Covalent Interconnections: Graphene–Nanotube Hybrids and More,” *ACS Nano*, **8**, 4061-4069(2014).
8. Kholmanov, I. N., Magnuson, C. W., Piner, R., Kim, J. Y., Aliev, A. E., Tan, C., Kim, T. Y., Zakhidov, A. A., Sberveglieri, G., Baughman, R. H. and Ruoff, R. S., “Optical, Electrical, and Electromechanical Properties of Hybrid Graphene/Carbon Nanotube Films,” *Adv. Mater.*, **27**, 3053-3059(2015).
9. Kim, Y. S., Kumar, K., Fisher, F. T. and Yang, E. H., “Out-of-plane Growth of CNTs on Graphene for Supercapacitor Applications,” *Nanotechnology*, **23**, 015301(2011).
10. Tung, V. C., Chen, L-M., Allen, M. I., Wassei, J. K,, Nelson, K., Kaner, R. B. and Yang, Y., “Low-Temperature Solution Processing of Graphene−Carbon Nanotube Hybrid Materials for High-Performance Transparent Conductors,” *Nano Lett.*, **9**, 1949-1955(2009).
11. Cui, X,, Lv, R., Sagar, R. U. R., Liu, C. and Zhang, Z., “Reduced Graphene Oxide/Carbon Nanotube Hybrid Film as High Performance Negative Electrode for Supercapacitor,” *Electrochim. Acta*, **169**, 342-350(2015).
12. Iijima, S., “Helical Microtubules of Graphitic Carbon,” *Nature*, **354**, 56-58(1991).
13. Hone, J., Whitney, M. and Zettl, A., “Thermal Conductivity of Single-Walled Carbon Nanotubes,” *Synth. Met.*, **103**, 2498-2499(1999).
14. Frank, S., Poncharal, P., Wang, Z. L. and de Heer, W. A., “Carbon Nanotube Quantum Resistors,” *Science*, **280**, 1744-1746(1998).
15. Thess, A., Lee, R., Nikolaev, P., Dai, H., Petit, P., Robert, J., Xu, C., Lee, Y. H., Kim, S. G., Rinzler, A. G., Colbert, D. T., Scuseria, G. E., Tomanek, D., Fischer, J. E. and Smalley, R. E., “Crystalline Ropes of Metallic Carbon Nanotubes,” *Science*, **273**, 483-

487(1996).
16. Ajayan, P. M., "Nanotubes from Carbon," *Chem. Rev.*, **99**, 1787-1800(1999).
17. Popov, V. N., "Carbon Nanotubes: Properties and Applications," *Mater. Sci. Eng. R Rep*., **43**, 61-102(2004).
18. Hone, J., Whitney, M., Piskoti, C. and Zettl, A., "Thermal Conductivity of Single-Walled Carbon Nanotubes," *Phys. Rev. B*, **59**, R2514-R2516(1999).
19. Park, S. and Ruoff, R. S., "Chemical Methods for the Production of Graphenes," *Nat. Nanotechnol*., **4**, 217-224(2009).
20. Geim, A. K. and Novoselov, K. S., "The Rise of Graphene," *Nat. Mater*., **6**, 183-191(2007).
21. Ellmer, K., "Past Achievements and Future Challenges in the Development of Optically Transparent Electrodes," *Nature Photon*., **6**, 809-817(2012).
22. Hu, L., Hecht, D. S. and Gruner, G., "Percolation in Transparent and Conducting Carbon Nanotube Networks," *Nano Lett*., **4**, 2513-2517(2004).
23. Dan, B., Irvin, G. C. and Pasquali, M., "Ontinuous and Scalable Fabrication of Transparent Conducting Carbon Nanotube Films," *ACS Nano*, **3**, 835-843(2009).
24. Nirmalraj, P. N., Lyons, P. E., De, S., Coleman, J. N. and Boland, J. J., "Electrical Conductivity in Single-Walled Carbon Nanotube Networks," *Nano Lett*., **9**, 3890-3895(2009).
25. Coskun, S., Ates, E. S. and Unalan, H. E., "Optimization of Silver Nanowire Networks for Polymer Light Emitting Diode Electrodes," *Nanotechnology*, **24**, 125202/1-8(2013).
26. Zhao, J., Sun, H., Dai, S., Wang, Y. and Zhu, J. "Electrical Breakdown of Nanowires," *Nano Lett*., **11**, 4647-1651(2011).
27. Khaligh, H. H. and Goldthorpe, I. A. "Failure of Silver Nanowire Transparent Electrodes Under Current Flow," *Nanoscale Res. Lett*., **8**, 235/1-6(2013).
28. Liu, Y., Chang, Q. and Huang, L., "Transparent, Flexible Conducting Graphene Hybrid Films with A Subpercolating Network of Silver Nanowires," *J. Mater. Chem. C*, **17**, 2970-2974(2013).
29. Ahn, Y., Jeong, Y. and Lee, Y., "Improved Thermal Oxidation Stability of Solution-Processable Silver Nanowire Transparent Electrode by Reduced Graphene Oxide," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **4**, 6410-6414(2012).
30. Tokuno, T., Nogi, M., Jiu, J. and Suganuma, K., "Hybrid Transparent Electrodes of Silver Nanowires and Carbon Nanotubes: A Low-Temperature Solution Process," *Nanoscale Res. Lett*., **7**, 281/1-7(2012).
31. Lee, C. S., Yoo, J. E., Shin, K., Park C. O. and Bae, J., "Carbon Nanotube-Silver Nanowire Composite Networks On flexible Substrates: High Reliability and Application for Supercapacitor Electrodes," *Phys. Status Solidi A*, **211**(12), 2890-2897(2014).

Authors

Young Sil Lee: Ph.D., professor, Industry-Academic Cooperation Foundation, Kumoh National Institute of Technology, 61 Daehak-ro (yangho-dong), Gumi, Gyeongbuk 39177, Korea; youngsil@kumoh.ac.kr