

일액형 탄소나노튜브/에폭시 바인더 코팅액을 이용한 전도성 필름 제조 및 특성 분석

한중탁, 우종석, 김선영, 이건웅

한국전기연구원 재료응용연구단 CNT전극 전문연구팀

Characterization and fabrication of one component solution based CNT/epoxy binder conductive films

Joong Tark Han, Jong Seok Woo, Sun Young Kim, Geon-Woong Lee
CNT Electrode Research Group, Korea Electrotechnology Research Institute

Abstract : Optically transparent, highly conductive coating have been major theme of thin film science efforts for some years. In this work, t-MWNT(thin Multi-walled Carbon Nanotubes) are acid treated, then the stable dispersion of t-MWNTs in polar solvent such as alcohols, was achieved by sonication. The transparent conducting films are prepared using the one component solution of t-MWNT/epoxy binder via spray coating on glass substrate. The characterization of acid treated t-MWNTs was performed by Raman spectrometer. The opto-electrical properties of conducting films are analyzed by the binder concentration, and the effect of co-solvent on the compatibility and dispersibility of one component t-MWNT/epoxy binder solutions are discussed.

Key Words : thin Multi-Walled Carbn Nanotubes, polymeric binder, opto-electrical, conductive film

1. 서 론

탄소나노튜브(Carbon Nanotubes, CNT)의 우수한 전기적, 화학적, 그리고 기계적 특성 등은 고부가가치를 창출하는 첨단 전자정보 산업을 비롯한 다양한 산업분야에 이용될 수 있는 첨단 신소재로서 세계적으로 큰 이목을 집중되고 있는 실정이다.[1] 이러한 CNTs의 큰 종횡비(aspect ratio)와 구조에 따라 금속에 가까운 전기전도성은 각종 전도성 필름소재의 응용이 가능하여 많은 연구가 진행 중이다.[2-3]

CNTs의 분산성 향상 및 특성을 극대화하기 위하여 가장 많이 사용되는 화학적 개질 방법은 산 처리법(acid treatment)이다. 산처리 단계를 통해 CNTs의 주요 불순물인 금속촉매의 효과적인 제거가 가능하며 동시에 나노튜브 표면에 결함이 생겨 카르복실 그룹(-COOH)나 하이드록실 그룹(-OH) 등의 관능기가 도입된다. CNTs 표면에 도입된 카르복실 그룹은 수소결합(hydrogen bonding)이 가능한 용매에 효과적으로 분산될 수 있다.[4]

투명 전도성 필름의 상업적 활용도를 향상시키기 위해서는 기존의 투명전도성 필름 제조방식인 필터링 후 기질에 전이하는 방법이나 계면활성제 제거 및 후처리 하는 다양한 공정을 거치는 방법[5]이 아닌 대면적 코팅이 가능한 스프레이 코팅이나 roll to roll 코팅 방식 등이 유리하다.[6]

본 연구에서는 산처리 과정을 통하여 CNTs 표면에 관능기를 도입하여 용매 분산성을 개선하고, 일액형 CNT/epoxy 바인더 혼합 용액의 분산성 개선을 위해 공용매 개념을 도입하여 그 효과를 분석하였으며, 전도성 필름의 물리적 화학적 안정성을 확보하기 위해 에폭시 바인

더를 도입하여 일액형 CNT/epoxy 바인더 혼합 코팅용액을 제조하였으며, 바인더 함량에 따른 광전기적 특성을 분석하였다.

2. 실험

2.1 재료 및 t-MWNTs 산처리

본 연구에서 사용된 얇은 다중벽 탄소나노튜브(t-MWNT, ILJIN Nanotec Co.)는 순도가 95% 이상이고, 평균직경이 3~5 nm, 평균길이 10~20 μm 이다. 고분자 바인더는 열경화용 아크릴레이트 에폭시(acrylate epoxy)를 사용하였으며, 희석용 용매는 에탄올(Ethanol), 공용매는 디에틸렌글리콜 메틸 에틸 에테르(MEDG)를 사용하였다. Pristine t-MWNTs를 표 1과 같은 산처리 조건으로 처리한 후 카르복실(-COOH) 그룹이 치환된 t-MWNTs를 제조하였다.

표 1. T-MWNTs의 산처리 조건

T-MWNTs	A	B	C
HNO ₃	30	30	50
sonication time (hr)	5	5	5
Refluxing time (hr)	2	4	4
Refluxing temp. (°C)	90~100	90~100	90~100

2.2 일액형 t-MWNT/epoxy 바인더 필름 제조 및 분석

산처리 된 t-MWNTs를 초음파 분산기(40kHz, 150W)를 이용하여 용매인 에탄올에 24시간 동안 분산 시킨 후 t-MWNT(200mg/1L) 분산용액을 제조하였다. 고분자 바인더인 에폭시는 공용매인 MEDG와 혼합하여 용해한 후 t-MWNTs 분산용액에 첨가한 후 초음파 분산기로 12시간

처리하여 바인더 함량 0, 25, 50, 75, 90 wt%인 일액형 t-MWNT/epoxy 용액을 제조한 후 스프레이 코터(Fujimori社, nozzle size: 1.2mm)를 이용하여 유리기판 위에 균일하게 코팅하였다. t-MWNTs의 구조적인 변화는 라만 분광분석기를 이용하였으며, 전기적 특성은 4-probe 표면저항기(MITUSBISHI CHEMICAL Corporation, MCP-T610)을 이용하여 표면저항을 측정하였으며, 자외선-가시광선-적외선 분광광도계(UV-vis-NIR spectrophotometer, VARIAN Cary 5000)를 이용하여 투과율을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 라만분석 결과 pristine t-MWNTs에 비해 산처리 세기가 A조건에서 C조건으로 갈수록 D/G 비율이 증가하였다. 이는 산처리에 의해 관능기가 치환된 나노튜브는 수소결합이 가능한 용매군에 쉽게 용해될 수 있음이 알려져 있다.[4] 즉 에탄올에 대한 t-MWNTs의 용해도는 조건 C에서 최대치(200mg/1L)를 보여주었고 분산성도 가장 우수하였다. 따라서 본 연구에서는 조건 C로 산처리된 t-MWNT/에탄올 분산용액을 제조하고 이를 에폭시 바인더와 혼합하여 일액형 t-MWNT/epoxy 바인더 용액을 제조하였다. 이 때 공용매의 양을 조절하게 되는데, 공용매는 t-MWNT 분산용매인 에탄올에 에폭시 수지가 용해되는데 보조역할을 할과 동시에 박막 형성 시 바인더 물질인 에폭시 수지가 균일한 막을 형성할 수 있도록 도와주는 역할을 수행한다.

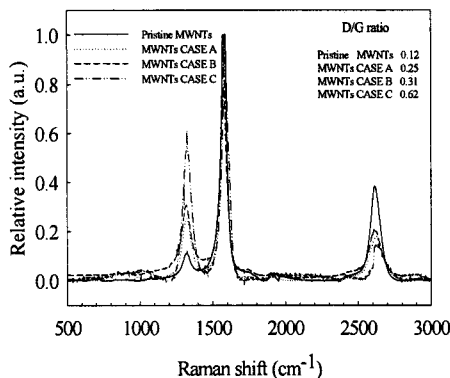


그림 1. 산처리 조건에 따른 라만 스펙트럼

그림 2는 t-MWNTs의 함량에 따른 투과도 및 면저항을 측정한 결과이다. 바인더를 함유하지 않고 pristine t-MWNTs 만을 코팅할 경우 가시광선 영역에서 투과도 80% 대비 10^4 Ω /sq 의 면저항을 나타내었다. 바인더 함량이 증가함에 따라 면저항이 증가함을 알 수 있었으며, t-MWNTs의 함량이 10 wt% 미만일 경우 면저항이 급격히 증가하여 측정이 불가능하였다. 이는 임계바인더 함량 이상으로 첨가할 경우 절연체인 바인더 물질이 t-MWNTs의 상부를 완전히 도포하여 면저항이 급격하게 증가하게 된다. 기판위에 도입된 전도성 나노튜브와 기판과의 접촉성은 매우 중요한 문제이며 투명 전도성 필름으로의 응용에

있어 바인더는 접착성과 화학적 안정성 및 박막의 내구성을 증가시킬 수 있다.[6] 따라서 나노튜브와 친화력이 있는 바인더 선택 및 적정량의 바인더 함량을 조절하는 것이 매우 중요하며 이를 통해 우수한 광-전기적 특성과 내구성을 동시에 지니는 투명전극 필름을 제조할 수 있다.

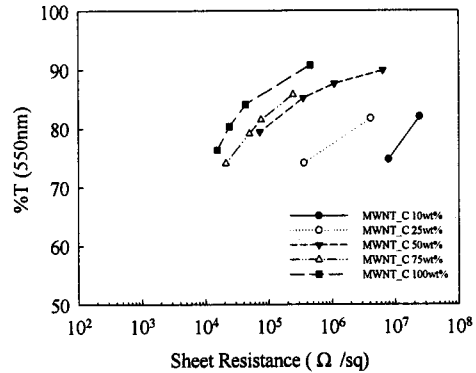


그림 2. 투과도 (550nm) vs. 스프레이 코팅으로 제조된 t-MWNTs의 함량에 변화에 따른 필름의 면저항

4. 결론

본 연구에서는 산처리 조건에 따른 t-MWNTs의 구조적 특성을 분석하고 극성 용매에 대한 용해도로부터 최적의 산처리 조건을 확립하였다. 산처리된 t-MWNTs와 에폭시 바인더를 함량별로 혼합한 일액형 코팅용액을 제조하고 이를 유리기판에 스프레이 코팅하여 투명전도성 필름을 제조하였다. 광전기적 특성 분석으로 바인더의 함량에 따라 t-MWNTs의 재응집 증가와 나노튜브가 바인더에 후막으로 코팅되는 현상으로 면저항이 급격히 증가하였다.

본 연구에서는 전도성 필름에 효과적으로 바인더를 도입할 수 있음을 보였고 최적의 바인더 선정 및 함량제가 필요함을 보여주었다.

참고 문헌

- [1] S. Iijima, Nature, Vol. 354, p. 56, 1991.
- [2] S. Auvray, S. Pigeon, R. Izquierdo, R. Izquierdo, P. Desjardins, R. Martel^{a)}, Appl. Phys. Lett. Vol. 88. p. 183104, 2006.
- [3] D. Zhang, K. Ryu, X. Liu, E. Polikarpov, J. Ly, M. E. Tompson, and C. Zhou, Nano Lett., Vol 6. p. 1880, 2006.
- [4] G. -W. Lee and S. Kumar, J. Phy. Chem. B. Vol. 109, p. 17128, 2005.
- [5] Z. Wu, Z. Chen, X. Du, J. M. Logan, J. Sippel, M. Nikolou, K. Kamaras, J. R. Reynolds, D. B. Tanner, A. F. Hebard, and A. G. Rinzer, Science, Vol. 305. p. 1273, 2004.
- [6] 이건용, 한중택, 공업화학 전망, 제 10권, 제 4호, 2007.