탄소나노튜브와 바인더의 상호작용이 탄소나노튜브/바인더 박막의 정전기적 특성에 미치는 영향

한중탁, 김선영, 정희진, 정승열, 이건웅
한국전기연구원 나노카본소재연구그룹

Effect of intermolecular interactions between CNTs and silane binders on the opto-electrical properties of SWNT/silane binder films

Joong Tark Han, Sun Young Kim, Hee Jin Jeong, Seung Yol Jeong, Geon-Woong Lee*
Nano Carbon Materials Research Group, Korea Electrotechnology Research Institute

Abstract: Here, we describe a versatile strategy for precise control of the optoelectrical properties of the single walled carbon nanotube (SWNT)/silane binder hybrid films by noncovalent hybridization. Stable SWNT/silane binder solutions were prepared by direct mixing of high concentration CNT solutions and silane sol solutions. The critical binder content was determined by varying the amount of binder in the SWNT/binder solutions. A binder content of 50 wt% was used to prepare the other SWNT/binder solutions. This study demonstrates how the intermolecular interactions between the SWNTs and the silanes can affect the conductivity of the CNT/binder network films by characterizing the optoelectrical and Raman spectroscopic properties of the SWNT/silane films containing silane binders with various functional groups. The use of the PTMS binder with phenyl groups was found to be most effective in the fabrication of transparent and conductive films on glass substrates. Such a precise control of the optoelectrical properties of SWNT/binder films can be useful to fabricate the high performance conductive thin films, with ramifications for understanding the fundamental intermolecular interaction in carbon materials science.

Key Words : single-walled carbon nanotubes, silane sol, intermolecular interaction, opto-electrical property

1. 서 론

탄소나노튜브를 이용한 전도성 코팅기술은 기존 디스플레이의 전극물질로 사용되어지는 인듐산화주석 (ITO)를 대체할 뿐만 아니라 정전분산, 전자파차폐, 투명발열히팅 등 그 용용분야가 매우 다양하여 과학 기술적 관심이 집중되고 있다.[1-6] CNT 투명전극재료 개발에 있어 현재까지의 연구를 살펴보면 주로 CNT의 순도, 지름, 금속성 및 도핑에 의한 전자구조의 변화 등에 대해 연구가 진행되어 졌다. 그러나 탄소나노튜브를 이용한 투명전극 개발에 있어서는 코팅막의 물리화학적 안정성을 고려할 때 바인더 물질이 반드시 필요하게 된다.[7] 이때 바인더와 CNT의 상호작용에 의해 박막의 광전기적 특성이 크게 변화할 수 있다. 따라서, 본 연구에서는 기능성기를 지니는 실란물질의 모델재료로 졸-겔 화학기법을 도입하여 CNT와 탄소나노튜브의 계면 상호작용력을 조절함으로써 바인더와 CNT의 상호작용이 전도성 박막의 광전기적특서에 미치는 영향에 대하여 살펴보았다.

2. 실 험

본 연구에서 사용된 CNT는 아크방전에 의해 합성된 단일벽 CNT (SWNT, from Carbon Solution Inc. 상품명: P3)를 사용하였다. SWNT/에탄올 분산액은 Bath sonicator에서 1시간 처리하여 제조하였다. 실란졸 용액은 60°C에서 반응시켜 제조하였으au, 이를 SWNT 용액과 혼합하여 본 연구에 필요한 코팅액을 제조하였다. 사용된 실란재료는 tetraethoxy silicate (TEOS), methytrimethoxysilane (MTMS), vinyltrimethoxysilane (VTMS), phenyltrimethoxysilane (PTMS) 이다. 코팅은 1.2mm의 노즐을 사용하는 자동화된 스프레이 코터를 사용하였다. 코팅막은 100도에서 3시간동안 건조 및 경화시켰다. 박막의 모폴로지는 주사전자현미경 (SEM, Hitachi S4800)으로 확인하였으며 면저하은 로레스타 면저항 측정기 (MCP-T610)으로 측정하였다. CNT의 전자구조 및 분산성에 대한 분석은 라만분광기 (LabRAM HR800UV)를 이용하여 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

본 연구에서는 각각 히드록실기 (TEOS), 메틸기 (MTMS), 비닐기 (VTMS), 페닐기 (PTMS)를 지니는 실란물질을 모델물질로 하여 CNT와 바인더의 상호작용이 코팅막의 광전기적 특성에 미친는 영향에 대하여 살펴보았다. 예상컨대, CNT와의 상호인력은 TEOS < MTMS < VTMS < PTMS의 순서이므로, π- π 상호작용에 의해 가장 강한 인력을 지니는 PTMS의 경우 CNT junction에서의 접촉저항 증가에 의해 가장 높은 면저항값을 나타낼 것으로 판단하였다. 그러나 그림 1에서 보여지는 바와 같이 85% 투과도에서의 데이터를 비교해볼 경우 면저항은

pristine < TEOS < PTMS < MTMS < VTMS 순서로 높게 나옴을 확인하였다. 이와 같이 예상과 다른 결과를 보인 것에 대한 원인을 규명하기 위하여 라만특성을 분석하였다.

그림 2는 코팅막의 라만특성에서 알 수 있는 D/G 비율과 면저항을 동시에 나타내고 있다. 비공유에 의한 상호작용은 CNT의 G band에 영향을 줄 수 있으며, CNT의 debudling 에 의해 D/G 비율이 감소할 수 있다. 그림 2에서 보여지는 바와 같이 PTMS의 경우 π- π 상호작용에 의해 CNT와의 인력이 강하게 작용할 것을 생각되어지지만 D/G 비율이 MTMS의 경우보다 크고 TEOS보다는 작은 것으로 보아 바인더물질은 PTMS에 고르게 분산되어 있으면서 CNT 번들간의 상호인력이 MTMS보다 크다는 것을 알 수 있다.[8-10] 이로 인해 VTMS나 MTMS의 경우보다 번들간 접촉저항이 크지 않아 그보다 더 낮은 면저항 나타낸 것으로 판단되어 진다.

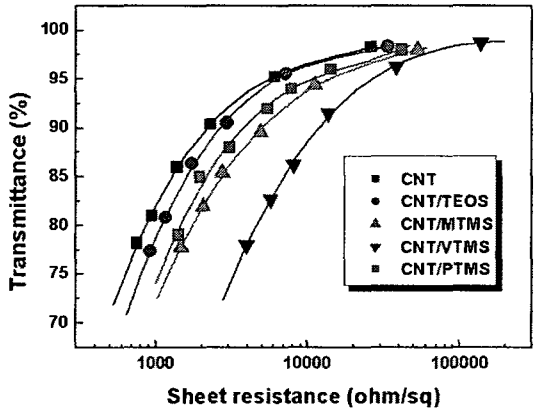

그림 1. 실란바인더 함량 50wt%인 CNT/silane 바인더 박막의 박막의 광전기적 특성

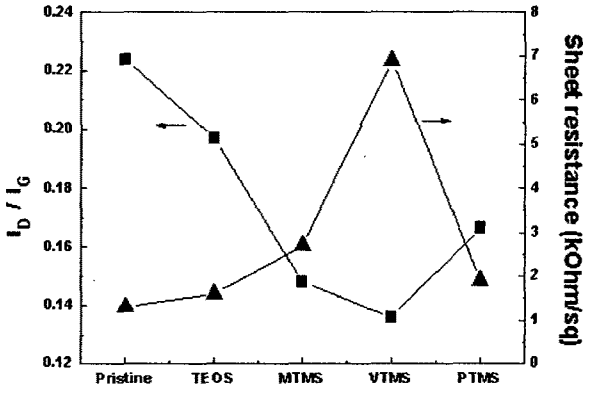

그림 2. 실란바인더에 따른 라만특성 (D/G 비율)과 면저항과의 상관관계를 나타내는 그래프

이 뿐만 아니라 Full Width and half maximum (FWHM) 이나 Breit-Wigner-Fano (BWF) 라인의 분리에 의해 구한 금속성 피크의 면적비 또한 동일한 경향성을 나타내었다.

4. 결 론

본 연구에서는 CNT/실란바인더 하이브리드 필름에서 CNT와 바인더의 기능성기 간의 상호작용이 광전기적 특성에 미치는 영향에 대하여 살펴보았다. 코팅액은 SWNT 분산액과 제조된 실란졸 용액을 혼합하여 제조할 수 있었다. 광전기적 특성 평가 결과 예상외로 PTMS를 바인더 물질로 사용한 경우 막거칠기가 작고 pristine에 비해 면저항 저하가 적은 코팅막을 얻을 수 있었다. 또한 라만분광학 연구를 통해 CNT와 바인더의 상호작용이 면저항에 미치는 영향을 명확히 규명하였다.

참고 문헌

[1] H. Z. Geng, K. K. Kim, K. P. So, Y. S. Lee, Y. Chang, Y. H. Lee, J.Am.Chem.Soc. Vol 129, p. 7758, 2007.

[2] Z. C. Wu, Z. Chen, X. Du, J. M. Logan, J. Sippel, M. Nikolou, K. Kamaras, J. R. Reynolds, D. B. Tanner, A. F. Hebard, A. G. Rinzler, Science Vol 305, p. 1273, 2004.

[3] Q. Cao, J. A. Rogers, Adv.Mater. Vol 21, p. 29, 2009.

[4] M. Kaempgen, G. S. Duesberg, S. Roth, Appl. Surf. Sci. Vol 252, p. 425, 2005.

[5] Y. Wang, C. Di, Y. Liu, H. Kajiura, S. Ye, L. Cao, D. Wei, H. Zhang, Y. Li, K. Noda, Adv.Mater. Vol 20, p. 4442, 2008.

[6] J. Lagemaat, T. M. Barnes, G. Rumbles, S. E. Shaheen, T. J. Coutts, Appl.Phys.Lett. Vol 88, p. 233503-1, 2006.

[7] J. T. Han, S. Y. Kim, J. S. Woo, G. - W. Lee, Adv.Mat. Vol 20, p. 3724, 2008.

[8] S. Wang, X. Wang, S. P. Jiang, Langmuir Vol 24, p. 10505, 2008.

[9] H. Xia, M. Song J.Mater.Chem. Vol 16, p. 1843, 2006.

[10] Y. Liu, L. Gao, J. Sun J.Phys.Chem.C Vol 111, p. 1223, 2007.