

論文

건조 상태에 따른 CNT 및 ITO로 코팅된 PET 투명전극의 표면 조절 및 내구성 평가

권동준*, 왕작가*, 구가영*, 박종만**

Surface control and durability evaluation of CNT and ITO coated PET transparent electrode with different dry conditions

Dong-Jun Kwon*, Zuo-Jia Wang*, Ga-Young Gu*, Joung-Man Park**

ABSTRACT

Recently transparent electrodes using carbon nanotube (CNT) have been studied actively to replace conventional ITO. In this work, CNT or ITO coated poly(ethylene terephthalate) (PET) were prepared by controlling the surfaces since the cohesion degree depends upon drying conditions. As transparent electrode application, 3 drying temperatures were set as 20, 80, and 120 °C to produce the change of surface properties. Interfacial durability and electrical properties of prepared transparent electrodes were evaluated by electrical resistance measurement. Surface change with changing drying temperature was observed by FE-SEM, whereas the transparency change was measured by UV-spectroscopy. The electronic properties of nanoparticle coated surface were evaluated using cyclic voltametry method upon the surface change with controlled drying temperature. Durability of CNT coated surfaces was better than ITO coated case. As drying temperature increased, better coated surface was prepared due to improved cohesion among nanoparticles, which resulted in increased electrical properties.

초 록

최근 투명전극으로 주로 사용되고 있는 ITO 재료를 대체하기 위해 CNT를 이용한 투명전극의 활용 연구가 활발히 진행되고 있다. 본 연구에서는 건조온도에 따라 CNT와 ITO의 응집이 일어나는 정도가 달라진다는 점을 이용하여 표면을 조절하여 CNT 및 ITO가 코팅된 폴리에틸렌 테레프탈레이트 (PET)를 제조하였다. CNT를 ITO를 대신할 투명전극으로의 활용 가능성을 평가하면서, 표면의 물성 변화를 유도 하기 위해 코팅 후 건조온도를 20℃, 80℃, 그리고 120℃ 3단계로 나누어 표면을 관찰하였다. 전기저항측정법을 활용하여 재료의 내구성 및 전기적 물성을 평가함으로써 제조한 투명전극의 특성을 평가하였다. 전자현미경을 이용하여 건조온도에 따른 표면 변화를 관찰하였고, UV-스펙트럼을 통해 건조온도가 증가함에 따라 투과도가 변화하는 것을 확인하였다. 나노입자의 코팅 표면 조절에 따른 전기적 물성 변화를 확인하기 위해 순환전압전류법을 이용하였다. CNT 코팅 표면의 내구성이 ITO 코팅 표면의 내구성보다 우수함을 알았다. 그리고, 건조온도가 높을수록 나노입자들의 응집이 크게 증가 하여 내구성이 우수한 코팅 표면을 만들며, 이에 따른 전기적 물성의 향상도 확인하였다.

Key Words : CNT 코팅(CNT coating), 내구성(durability), 건조온도(dry temperature), 젖음성(wettability)

접수: 2011년 7월 25일, 수정: 2011년 9월 7일, 게재승인: 2011년 9월 22일

* 경상대학교 나노·신소재공학부, 공학연구원, 교신지자(E-mail:jmpark@gnu.ac.kr)

1. 서론

기존 터치패널에 사용되는 투명전극의 주 재료는 인듐틴 옥사이드 (ITO, Indium Thin Oxide ($\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$), 인듐에 주석이 5~10% 첨가한 조성)이다. 또한, ITO를 활용하기 위한 기판으로 예전에는 유리를 이용 하였지만 유연하면서 얇은 디스플레이를 실현하기 위해 고분자 재료의 기판을 이용하고 있다. 대표적인 고분자 필름으로는 폴리에틸렌테레프탈레이트 (PET)나 폴리에틸렌 (PE)와 같은 범용 고분자 수지를 이용 하거나 내구성이 강한 엔지니어링 플라스틱을 활용 하는 추세이다[1]. 하지만, 아무리 ITO와 같은 나노 입자라도 입자간 응집력 및 네트워크를 형성하지 않는다면 나노 코팅층의 내구성 부족으로 수명이 짧아진다[2]. ITO 입자의 경우 전도성 및 투명도가 양호하지만 내구성이 약한 것이 단점이다. 또한, 원자재의 가격상승으로 인해 ITO의 대체 물질에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다[3, 4].

ZnO나 TiO_2 와 같은 금속 입자를 이용하거나 탄소나노튜브 (CNT), 그래핀 (graphene)과 같은 전도성 탄소나노입자를 활용하는 투명전극의 개발이 이루어지고 있다. 금속 입자보다는 CNT나 그래핀과 같은 탄소 나노 입자의 물성이 전기적, 기계적으로 우수하기 때문에 투명전극용 나노 입자에 대한 재료로서 좋은 결과를 얻었다[5, 6]. 하지만 탄소 나노입자의 단점은 표면에 균일한 코팅 층을 얻는 것이 어렵다는 점이다.

균일한 탄소 나노 입자의 코팅층은 입자간 강한 네트워크를 형성하게 함으로써 전기 전도도를 높이며 나노입자의 결합 정도가 최소화되기에 나노입자가 이루는 결정의 크기가 작아져 투명 전극의 투명도가 증가된다. 그 결과, 탄소 나노입자의 화학적 조성을 달리하여 균일한 코팅층을 이루기 위한 연구가 진행되고 있다[7].

본 연구에서는 ITO와 CNT 입자의 PET에 코팅된 표면의 내구성 및 전기적 물성을 비교하였다. 건조온도 (20, 80, 그리고 120°C)를 달리하여 CNT와 ITO의 표면을 조절하였다. 전기저항측정법을 활용하여 비파괴적 거동을 확인하였으며 동적피로실험을 통해 투명전극의 내구성을 평가하였다. 접촉각실험을 통해 건조 온도에 따라 달라진 표면 물성을 비교 평가하였다. 순환전압전류법을 통해 건조온도에 따라 달라진 표면 물성을 확인하였고, 그에 따라 달라진 전기적 물성을 평가하였다.

2. 실험

2.1 재료

다중벽 탄소나노튜브 (Multiwall nanotube, CM-95, 한화나노텍㈜)와 ITO (Indium thin oxide, ITO-125R, 미지텍㈜)를 이용하여 PET 표면에 스프레이 코팅 방법으로 시편을 제조하였다. 나노 입자의 분산을 위해 소니케이션 (Hielscher사,

UP-200s, 독일)을 이용한 나노 입자의 용액을 만들어 코팅용액으로 사용하였다.

2.2 실험방법

2.2.1 CNT와 ITO 코팅된 PET시편의 제조

나노 입자의 코팅 표면을 제조하기 위해 CNT와 ITO 각각의 재료에 맞는 용액 분산도를 평가하였다. CNT는 아세톤에, ITO는 에탄올에 균일한 분산 용액을 얻었다[8]. 나노 입자 분산 용액 (0.1 wt% CNT/아세톤, 1wt% ITO/에탄올)을 각각 제조한 뒤 스프레이 코팅방법을 이용하여 시편을 제조하였다. 5 기압으로 30cm 거리에서 용액을 PET 기지에 코팅하였다. 이후 표면 처리를 하기 위해 상온 (20°C), 80°C (PET의 T_g 온도), 120°C (PET의 물성 변형 되지 않는 최고 온도)로 한 시간 동안 각기 다른 건조온도 조건에서 시편을 제조하였다.

2.2.2. 전기저항 측정법

전기 저항 측정법 중 본 연구에서 활용한 것은 부피 저항 측정과 표면 저항 측정법을 통해 PET에 코팅된 CNT와 ITO 코팅의 전기적 물성을 평가하였다[9].

$$R_s = k_a \times R_a \quad (1)$$

$$k_a = -14.696 + 25.173 \left(\frac{R_a}{R_b} \right) - 7.872 \left(\frac{R_a}{R_b} \right)^2 \quad (2)$$

2.2.3. 정적 접촉각 실험을 통한 코팅면 평가

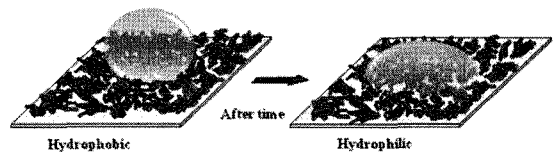


Fig. 1 Durability of coated surface by contact angle measurement.

정적 접촉각 실험을 통해 건조온도에 따라 코팅된 재료의 내구성을 평가하였다. 건조온도에 따라 달라지는 코팅된 표면의 접촉각은 Young 식에 의해 식 (3)에 의해 평가하였다.

$$\gamma_s - \gamma_{sl} = \gamma_c \cos \theta \quad (3)$$

여기서, γ_s 는 표면에너지, γ_s 는 고체의 표면에너지, γ_{sl} 는 고체와 액체 간 계면에너지, γ_L 는 액체의 표면에너지, 그리고 θ 는 고체와 액체간의 접촉각이다.

코팅된 PET 시편의 인장 실험하고, 달라진 시편의 표면에 접촉각 실험을 반복하여 외부 응력으로 달라진 표면의 물성 변화 정도를 확인하였다. 또한 Fig. 1과 같이 건조처리를 한 뒤 직경 1 mm의 물방울을 떨어뜨려 코팅된 면에 스며드는

정도를 평가 하였다. 나노입자들 사이에 응집이 일어나도 빈 공간이 존재하며 이러한 빈 공간으로 물이 침투할 때 나노 입자에 대한 응집력을 비교하였다.

2.2.4. 건조온도에 따른 코팅 표면의 투과도 평가

CNT, ITO 투명전극의 제조 후 건조온도 조건이 다른 3 가지 종류의 시편을 가지고 투과도 평가를 실시하였다. 투과도는 식 (4)에 의해 계산하였다.

$$T = \frac{I}{I_0} \times 100\% \tag{4}$$

여기서, T 는 투과도, I_0 는 입사량, 그리고 I 는 투과량이다.

2.2.5. 건조온도에 따른 코팅 표면의 내구성 평가

1 Hz의 진동 속도와 3 mm의 이동변위 조건을 주어 PET (시편크기: 10 mm × 50 mm × 0.1 mm)에 코팅된 시편의 동적 피로실험을 진행하였다. 동적 피로에 따른 코팅 표면의 파괴 정도를 전기저항 측정으로 확인하였다. 또한, 인장과 압축 실험을 0.5 mm/분의 속도로 실험을 진행하여 변화되는 전기저항 및 PET 시편이 받는 힘 값을 측정하여, 외부 하중에 따른 코팅 표면의 변형 정도를 예측하였다.

2.2.6. 순환전압전류법을 통해 확인한 CNT, ITO 코팅 표면의 전기적 물성 평가

순환전압전류법은 CNT, ITO가 코팅된 PET 시편에 전압을 0 V에서 ±10 V로 조절하여 확인되는 전류의 변화를 통해 전기적 물성을 평가하는 실험이다[10]. 전류 값을 통해 전기적 물성을 비교할 수 있으며, 전압에 따른 전류의 크기에 확인을 통해 건조온도 조건에 따른 코팅 표면의 안정성 및 코팅의 균질도를 평가하였다.

3. 결과 및 토론

3.1 건조온도에 따른 CNT, ITO 코팅표면 형상

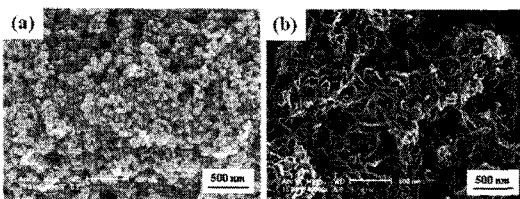


Fig. 2 FE-SEM of coated PET surface: (a) ITO coated surface; (b) CNT coated surface at 120°C dry condition.

Fig. 2는 전자현미경을 통한 CNT와 ITO가 코팅된 PET 표면의 사진이다. CNT는 건조온도가 증가함에 따라 CNT 입자간의 응집되는 정도가 증가되어 CNT간의 엉킴 현상이 증가된다.

반면에, ITO는 건조온도가 증가함에 따라 입자와 입자 간의 응집 정도가 초기에 비해 증가하며, 그 결과 입자와 입자간 거리가 가까워짐을 확인하였다.

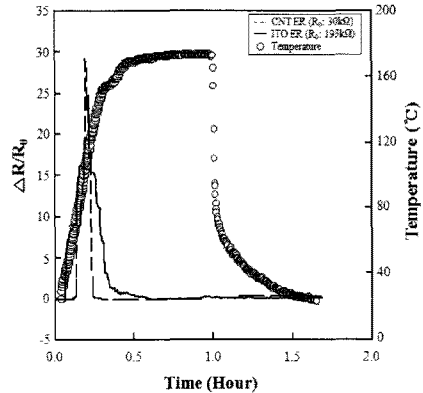


Fig. 3 The change in electrical resistance of solution evaluation after coating.

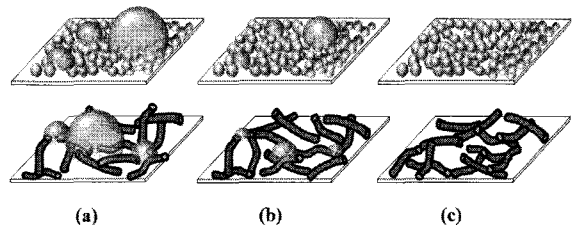
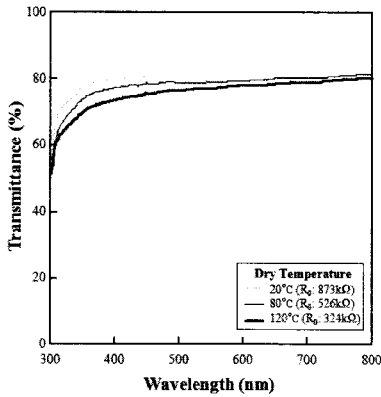


Fig. 4 Schematic modeling of the surface of coated plate with different dry conditions

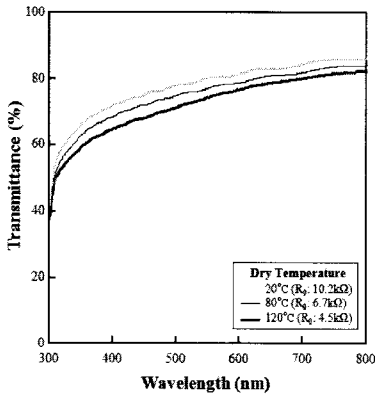
건조온도가 증가함에 따라 나노입자의 코팅 표면 조성이 달라지는 이유는 Fig. 3과 같이 코팅 후 건조온도에 따라 변화되는 저항의 변화를 통해 확인 할 수 있었다. Fig. 4와 같이 건조온도 단계에서 용매 증발에 따른 빈 공간이 생성되며 코팅되어 있던 나노입자가 증발된 용매의 빈 공간을 채우게 된다. 나노입자의 배치가 새롭게 정렬되면서 더 많은 전기접촉점을 생성하며, 이는 나노입자 간의 더 강한 응집을 유도하게 된다.

3.2 건조온도에 따른 CNT, ITO 코팅 표면의 투과도 및 전기적 특성 평가

Fig. 5는 ITO와 CNT 코팅 표면의 PET 투과도 실험 결과이다. 건조온도에 따라 투과도에 차이가 발생하였다. 이러한 이유는 나노입자 간 응집되는 정도 의 차이이다. 건조온도가 증가될수록 나노입자 간 응집된 정도가 증가되어 결정성을 띠기 때문이다. 이처럼 Fig. 6은 전기저항 측정법을 이용하여 코팅된 표면저항을 확인하였다. 건조온도가 증가할수록 낮은 저항을 나타냈다. 이 Fig. 5와 Fig. 6을 보면, 전기적, 광학적 물성의 차이는 건조온도에 따른 PET 표면에 코팅된 나노입자의 응집차이에 의해 발생되었다.



(a)



(b)

Fig. 5 Transmittance of coatings with different dry conditions: (a) ITO coated; (b) CNT coated PET specimens.

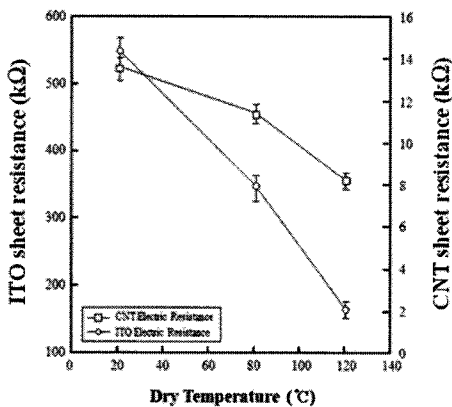


Fig. 6 Sheet resistance of CNT or ITO coated specimens with different dry conditions.

3.3 건조온도에 따른 CNT, ITO 코팅 표면의 내구성 평가

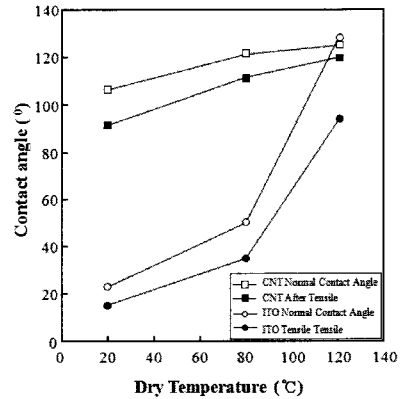
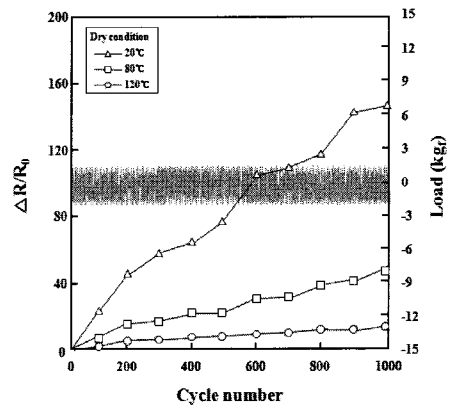
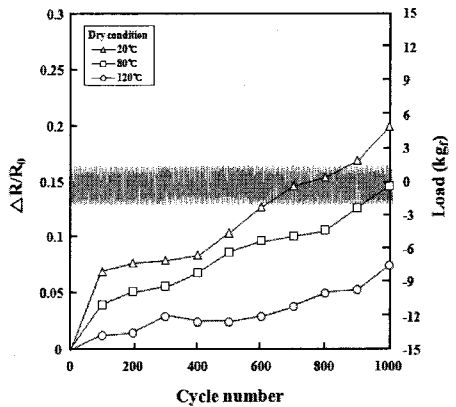


Fig. 7 Static contact angle of CNT or ITO coated PET with different dry and surface conditions after tensile test.



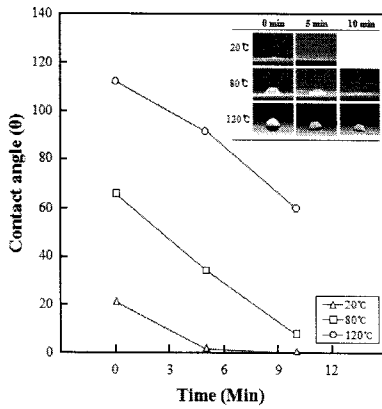
(a)



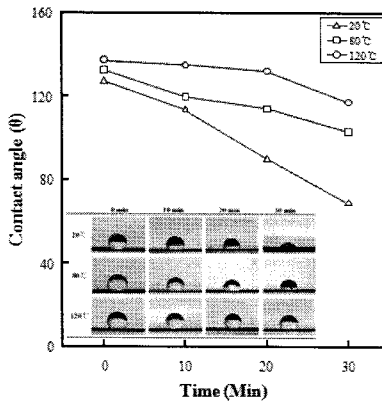
(b)

Fig. 8 Fatigue test of CNT or ITO coating on PET substrate: (a) ITO coated PET; (b) CNT coated PET.

Fig. 7은 건조온도에 따라 달라진 표면물성의 접촉각이다. ITO 코팅 표면의 경우 CNT 코팅표면에 비해 약한 입자간



(a)

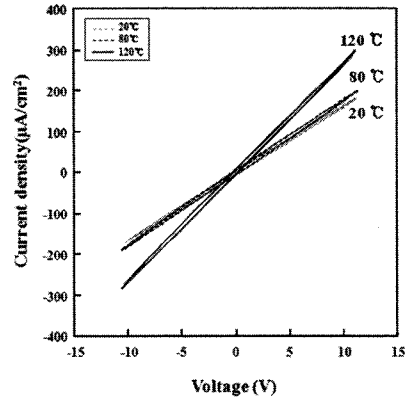


(b)

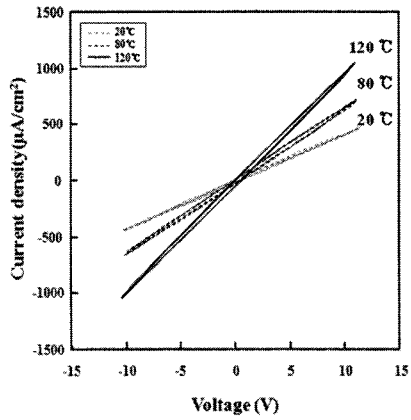
Fig. 9 Water stability of coated PET substrate: (a) ITO coated PET; (b) CNT coated PET.

응집력을 가지고 있었으며, 이로 인해 인장 후 표면물성의 저하가 크게 나타남으로써 접촉각의 크기가 크게 감소하였다. 이 반면에, CNT 코팅 표면은 응력 변화에도 안정적이며 인장에 따른 접촉각의 감소가 있었으나, 20°C 건조온도 조건의 시편을 제외하고는 초기 접촉각에서 최소의 각도 감소만을 뿐 본래의 각도와 유사하게 유지하였다. 이러한 차이는 나노입자의 형상에 따른 영향이 있다. CNT는 응집과 함께 입자간 엉킴이 동시에 발생된다. 그러나 구 형태의 ITO입자는 입자와 입자끼리 접촉한 부분에서만 응집이 발생되기에 응집력 차이가 존재한다.

Fig. 8은 투명전극 시편의 동적피로 실험의 결과이다. CNT 코팅 표면이 ITO 코팅 표면보다 동적피로에도 안정적인 특성을 보였다. 건조온도가 증가됨에 따라 입자 간에 응집되는 정도가 증가되어 입자간 인력이 증가된다. 하지만, ITO 코팅 표면의 내구성은 구 형태의 입자간 표면에서의 응력만이 존재하지만, CNT 코팅 표면은 높은 형상비의 CNT 특성에 의해 표면에서의 응집이 아닌 입자와 입자간의 엉킴으로



(a)



(b)

Fig. 10 Cyclic voltage test of CNT or ITO coating on PET substrate: (a) ITO coated PET; (b) CNT coated PET.

발생된 내구성이기 때문에 ITO보다 강한 내구성을 지니는 코팅 표면임을 확인하였다.

Fig. 9는 나노입자가 코팅된 표면의 물방울에 대한 저항도를 평가하였다. 건조온도 조건에 따라 나노입자 간 표면의 내구성을 비교해볼 때, CNT 코팅 표면의 경우 건조온도가 증가됨에 따라 나노입자 간 응집력이 증가되었기 때문에 초기 각도가 30분이 지나도 변화가 적었다. 120°C 건조온도 조건의 시편을 기준으로 ITO 코팅 표면과 CNT 코팅 표면을 비교하면, CNT코팅 표면은 30분 이상 표면물성이 소수성을 띠었다. 하지만, ITO 코팅 표면은 약 5분이 지남에 따라 소수성 표면이 친수성으로 전환되었다. ITO 코팅 표면물성 중 120°C 건조온도 조건이 가장 높은 접촉각을 가지나, -OH 작용기를 지니는 ITO입자의 친수성 물성으로 인해 5분 이상 소수성 표면을 나타내진 못하였다.

3.4 건조온도에 따른 CNT, ITO 투명전극의 순환전압 전류법을 통해 확인한 전기적 물성 평가

Fig. 10은 순환전압전류법을 통해 확인한 나노입자가 코팅

된 시편의 전기적 물성을 전압에 따른 전류 값으로 나타내었다. CNT, ITO가 코팅된 표면에서의 전압에 따른 전류를 비교해 볼 때 CNT 코팅 표면이 ITO 코팅 표면에 비해 더 나은 전류 흐름을 확인하였다. ITO 코팅 표면은 건조온도에 따라 전류의 크기가 크게 증가하지 않았다. 나노입자의 코팅 표면에서의 형상변형 정도가 건조온도 120도 이상이 아니고는 ITO입자가 이루는 표면의 형상 변형이 크게 발생되지 않음을 확인하였다. 이 반면에, CNT 코팅 표면의 경우 건조온도에 따라 큰 폭의 전류 변화를 확인하였다. 즉 건조온도가 증가함에 따라 전류가 더 잘 흐를 수 있는 코팅 표면이 형성되었으며, 건조온도에 따른 변형은 CNT 표면의 변형이 컸다.

4. 결론

본 연구에서는 CNT 와 ITO 나노입자를 투명전극에 적용했을 경우의 표면물성과 내구성 평가를 진행했으며, 건조온도에 따라 변화되는 표면 물성을 확인하였다. 건조온도 조건은 20℃, 80℃, 120℃ 3조건으로 나누어 시편의 표면 물성 변화를 확인하였으며, 건조온도가 높을수록 잔존 용매의 증발에 따른 나노입자의 응집 정도가 변화하여 표면 조절이 가능함을 확인하였다. ITO는 건조 온도가 증가됨에 따라 입자간 응집도가 증가했으며, CNT는 입자간 영킹이 유발되었다. UV 실험 결과 광투과도는 건조온도가 증가됨에 따라 입자들의 결정성 증가로 인해 투과도가 감소하는 결과를 얻었으나, 동적피로실험을 통해 내구성을 확인해봤을 경우, 입자들의 응집 정도가 증가함에 따라 코팅 표면의 내구성이 증가되었다. 또한, 순환전압전류법 및 표면저항측정을 통해 전기적 물성을 확인해보았을 경우, 입자간 접촉점의 증가로 전기적 물성이 크게 증가됨을 확인하였다.

후 기

본 연구는 2011년 한국연구재단 기본연구 이공분야 기초연구과제 지원사업 (KRF-2009-0072538)의 지원을 받아 수행되었습니다. 본 연구자중 권동준은 2단계 BK21의 지원에 감사를 드립니다.

참고문헌

- 1) Gao, J.F., Li, Z.M., Meng, Q.J., and Yang, Q., "CNTs/UHMWPE composites with a two-dimensional conductive network," *Material Letter*, Vol. 62, No. 3530, 2008, pp. 3530-3532.
- 2) Yu, Z., Zhao, J., Xia, F., Lin, Z., Zhang, D.Q., L, J., and Xue, W., "Enhanced electrical stability of flexible indium tin oxide films prepared on stripe SiO₂ buffer layer-coated polymer substrates by magnetron sputtering," *Applied surface science*, Vol. 257, 2011, pp. 4807-4810.
- 3) Takuya, K., Hiroshi, M., and Nobuo, T., "New transparent conductive films: FTO coated ITO," *Thin Solid Films*, Vol. 445, 2003, pp. 241-244.
- 5) Wang, S.J., Geng, Y., Zheng, Q., and Kim, J.K., "Fabrication of highly conducting and transparent graphene films," *Carbon*, Vol. 48, 2010, pp. 1815-1823.
- 6) Zhang, M., Fang, S., Zakhidov, A.A., Lee, S.B., Aliev, A.E., Williams, C.V., Atkinson, K.R., and Baughman, R.H., "Strong, Transparent, Multifunctional, Carbon Nanotube Sheets," *Science*, Vol. 309, No. 1215, 2005, pp. 1215-1219.
- 7) Yang, J., Zhang, Z., Men, X., and Xu, X., "Fabrication of stable, transparent and superhydrophobic nanocomposite films with polystyrene functionalized carbon nanotubes," *Applied Surface Science*, Vol. 255, 2009, pp. 9244-9247.
- 8) Park, J.M., Kim, P.G., Jang, J.H., Wang, Z.J., Kim, J.W., Lee, W.I., Park, J.G., and DeVries, K.L., "Self-sensing and dispersive evaluation of single carbon fiber/carbon nanotube (CNT)-epoxy composites using electro-micromechanical technique and nondestructive acoustic emission," *Composites: Part B*, Vol. 39, 2008, pp. 1170-1182.
- 9) 왕작가, 공조엘, 박종만, 이우일, 박종규, "미세역학적 실험법과 젖음성을 이용한 CNT-에폭시 나노복합재료 경사형 시편의 계면특성," 한국복합재료학회지, 제22권 제5호, 2009, pp. 8-13.
- 10) Adarsh, K., and Sundara, R., "Hybrid carbon nanostructured ensembles as chemiresistive hydrogen gas sensors," *Carbon*, Vol. 49, 2011, pp. 227-236.