

기판의 코로나 표면처리에 의한 탄소 나노튜브 투명전극의 물성 향상

한상훈 · 김부종 · 박진석[†]

[†]한양대학교(ERICA) 전자시스템공학과

Improvement of Transparent Electrodes Based on Carbon Nanotubes Via Corona Treatment on Substrate Surface

Sang-Hoon Han, Bu-Jong Kim and Jin-Seok Park[†]

[†]Department of Electronic Systems Engineering, Hanyang University (ERICA)

Abstract

In this study, we investigate the effects of corona-discharge pre-treatment on the properties of carbon nanotubes (CNTs) which are used as flexible transparent electrodes. The CNTs are deposited on PET (polyethylene terephthalate) substrates using a spray coating method. Prior to the deposition of CNTs, the PET substrates are corona-treated by varying the feeding directions of the PET substrate and the numbers of treatments. The variations in the surface morphologies and roughnesses of the PET substrates due to corona-treatment are characterized via atomic force microscopy (AFM). Dynamic contact angles (DCAs) of the corona-treated PET substrates are measured and analyzed as functions of the treatment conditions. Also, the sheet resistances and visible-range transmittances of the CNTs deposited on PET substrates are measured before and after bending test. The experimental results obtained in this study provide strong evidences that the adhesive forces between CNTs and PET substrates can be substantially enhanced by corona-discharge pretreatment.

Key Words : Carbon nanotube (CNT), Corona-plasma treatment, Flexible transparent electrode, Sheet resistance, Optical transmittance, Bending test

1. 서 론

탄소 나노튜브(carbon nanotube, CNT)는 고유의 기계적, 물리화학적 특성 뿐 아니라 높은 구조적 종횡비(aspect ratio)를 이용하여, 바이오센서(biosensor), 슈퍼커패시터(supercapacitor), X-ray 튜브용 냉음극(cold cathode) 등의 다양한 분야에서 응용 개발이 진행되고 있다[1-3]. 특히, 탄소 나노튜브가 투명전극 분야에서 기존에 널리 사용되고 있는 ITO(indium tin oxide)를 대체할 수 있는 새로운 물질 중 하나로서, 플렉서블(flexible) 전극으로도 응용이 가능한 것으로 보고 되고 있는 바, 이와 관련한 연구들이 최근 활발히 진행되고 있다.[4,5]

플렉서블 투명전극의 기판으로는 PET (poly-ethylene

terephthalate), PE (polyethylene), PP (poly-propylene) 등이 많이 사용되고 있다. 또한, 탄소 나노튜브는 화학 기상증착(chemical vapor deposition, CVD)와 같은 직접성장(direct growth)[6,7] 방법뿐 아니라, 스프레이-코팅(spray-coating), 딥-코팅(dip-coating), 바-코팅(bar-coating), 잉크젯-프린팅(inkjet-printing) 등과 같은 간접성장(indirect growth)[8-11] 방법에 의해 증착이 가능하다. 여기서, 간접성장 방법은 직접성장 방법에 비하여 장치가 비교적 간단하여 탄소 나노튜브의 제작단가가 저렴한 장점은 있으나, 기판과의 응착력(adhesive force)이 낮은 단점이 있다[12]. 또한, PET 기판과 같은 고분자 재료는 치밀한 분자배열구조를 가지고 있으며 기계적 성질이 우수한 반면에, 전형적인 소수성(hydrophobic)으로 인하여 그 위에 증착되는 재료와의 접착성이 부족한 단점이 있다[13]. PET 기판과 탄소 나노튜브와의 응착력을 향상시키기 위하여 최근에 플

[†]E-mail : jinsp@hanyang.ac.kr

라즈마(plasma), 자외선(UV) 등을 이용한 기관의 표면 처리 방법을 적용하는 연구가 보고된 바 있다.[14,15] 그러나, 플렉서블 투명전극으로 사용되는 탄소 나노튜브의 물성에 기관의 표면처리가 미치는 정량적인 효과를 구체적으로 제시한 연구 결과는 아직까지 보고된 바 없다.

본 연구에서는 탄소 나노튜브의 플렉서블 투명전극으로서의 물성을 향상시키기 위하여, 상온 및 상압에서 공정이 가능한 코로나(corona) 플라즈마를 이용하여 PET 기판을 표면처리하고, 그 위에 스프레이-코팅 방법으로 탄소 나노튜브를 증착하였다. 다양한 코로나 처리조건에 따른 PET 기판 표면의 미세 형상, 표면 거칠기 및 접촉각 등의 변화를 측정하였으며, 16,000회의 유연성 검사(bending test) 실시 이전과 이후에 탄소 나노튜브의 면저항 및 광투과율의 변화를 분석함으로써, PET 기판에 대한 표면처리가 탄소 나노튜브의 물성에 미치는 영향에 대한 정량적인 결과를 제시하였다.

2. 실험방법

본 실험에서 스프레이-코팅 방법에 의한 탄소 나노튜브 증착시 사용된 현탁액(suspension)은 다음과 같은 정제(purification) 및 분산(dispersion) 과정을 통하여 제작하였다. 먼저, 단일벽 탄소 나노튜브(SW-CNT) 파우더(powder) 내의 불순물들을 제거하기 위하여, 2:1의 부피 비율을 가지는 황산(H_2SO_4)과 질산(HNO_3)의 혼합 용액에 탄소 나노튜브 파우더 10 mg을 넣고 30분 동안 초음파(ultrasonic) 처리하여 정제하였다. 이와 같이 정제된 탄소 나노튜브를 진공 여과방법(vacuum filtration technique)을 사용하여 걸러내고, 증류수(deionized water, 50 ml)와 음이온 계면활성제(surfactant)인 SDS(sodium dodecyl sulfate, $CH_3(CH_2)_{11}OSO_3Na$, 40 mg)를 첨가한 후 초음파 발생기 안에서 30분 동안 분산 공정을 수행하였다. 여기서, SDS 계면활성제는 현탁액 내에서 탄소 나노튜브의 응집(aggregation) 현상을 억제하는 역할을 한다[16]. 분산 공정이 완료된 용액을 원심분리기(centrifugal separator)를 이용하여 30분간 4000 rpm의 속도로 분산되지 않은 이물질들을 분리한 후, 상층액을 추출하여 탄소 나노튜브의 스프레이-코팅에 사용될 현탁액을 제작하였다. 스프레이-코팅은 분사압력 0.1 MPa, 분사량 1.5 ml/min, 분사시간 20 sec, 그리고 열판은 100°C의 온도를 유지하는 조건으로 수행하여 PET 기판 위에 탄소 나노튜브를 증착하였으며, 분산제를 제거하기 위하여 질산(HNO_3) 처리를 30초간 수행하였다.

기관의 표면에 코로나 플라즈마 처리를 수행하여 표면 형상 및 거칠기에 변화를 주었다. Fig. 1은 본 연구에서 사용한 코로나 플라즈마 장치의 개념도를 나타낸 것이다. 여기서, PET 기판의 표면처리는 1회, 2회, 4회

단일방향으로만 코로나 플라즈마에 노출시키거나, 서로 수직인 방향으로 번갈아 1 + 1회, 2 + 2회 양방향으로 노출시키는 방법으로 수행하였다. 또한, 코로나 처리된 PET 기판 표면의 이물질들을 제거하기 위하여 아세톤(acetone) 용액에서 5분간, 에탄올(ethanol)과 증류수에서 각각 10분간 초음파 처리를 하였다.

코로나 처리에 따른 PET 기판 표면의 미세 형상 및 표면 거칠기(rms surface roughness, σ_{rms})의 변화를 측정하기 위하여 AFM(Atomic Force Microscope, Park System, XE-100)을 사용하였고, DCA(Dynamic Contact Angle, SEO, Phoenix 300) 장치를 이용하여 PET 기판 표면의 접촉각(contact angle, θ_c)을 측정하였다. 4-Point Probe(Chang Min Tech, CRT-SR-100)와 UV-Vis Spectroscopy(SCINCO, S-3100) 등을 이용하여 PET 기판위에 증착된 탄소 나노튜브의 면저항(sheet resistance, R_{sq}) 및 광투과율(optical transmittance, T)을 측정하였다. 또한, 제작된 모든 시료들에 대하여 유연성 검사(Bending Tester, JUNIL TECH, JIBT-200)를 총 16,000회까지 실행하였으며, 상온 및 상압에서 굽힘 반경 12 mm, 굽힘속도 40 mm/s의 조건으로 반복된 유연성 검사에 따른 탄소 나노튜브의 표면저항 및 광투과율의 변화를 분석하였다.

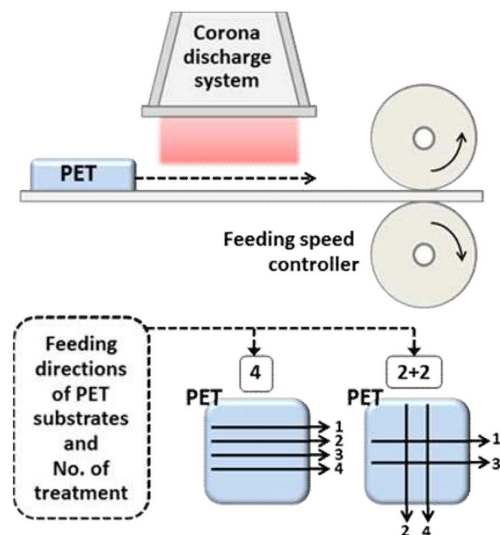


Fig. 1. The schematic diagram of the corona-plasma system used in this study and the methods of corona-treatment for PET substrates.

3. 결과 및 검토

코로나 처리를 하지 않은 PET 기판과 2+2회 양방향으로 코로나 처리된 PET 기판의 표면 형상을 AFM으로 측정된 결과를 Fig. 2의 (a)와 (b)에 비교하여 나타내었다. 코로나 처리를 수행하지 않은 PET 기판의 경우는 표면이 비교적 매끄러운 것에 비하여 코로나 처리된 PET 기판은 상대적으로 거친 표면을 가지는 것을 확인할 수 있다. 또한, 이러한 AFM 결과로부터 PET 기판의 평균 표면 거칠기를 다양한 코로나 처리방

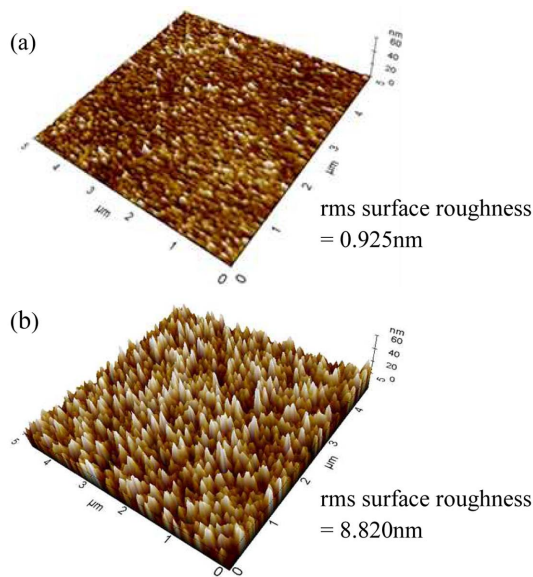


Fig. 2. AFM surface morphologies of PET substrates and estimated rms roughness values: (a) nontreated, and (b) bi-directional corona-treated (2+2 times).

법에 따라 산출하여 Table 1에 제시하였다. 코로나 처리를 수행하지 않은 PET 기판의 경우 표면 거칠기가 1 nm 이하로 낮았던 것에 비하여, 단일방향 코로나 처리 횟수를 증가시킬수록 PET 기판의 표면 거칠기가 거의 선형적으로 비례하여 증가한 바, 4회 처리한 경우 약 5 nm 이상의 평균 거칠기를 나타내었다. 또한, 동일한 횟수로 코로나 처리를 수행하였을 때에도 단일방향으로 반복 처리한 경우에 비하여 양방향으로 번갈아 처리한 경우에 표면 거칠기의 증가 효과가 더 크게 나타나는 것을 알 수 있다. 즉, 2+2회 양방향으로 코로나 플라즈마에 노출된 PET 기판의 경우에 코로나 처리되지 않은 기판에 비해 약 10배 정도로 높은 표면 거칠기를 나타내었다.

PET 기판과 그 위에 증착된 탄소 나노튜브와의 접합력을 예측하는데 중요한 매개변수라 할 수 있는 PET 기판의 접촉각을 측정하여 그 결과를 코로나 처리 유무에 따라 Fig. 3의 (a)와 (b)에 비교하여 나타내었다. 코로나 처리를 수행하지 않은 PET 기판의 경우에 표면의 접촉각이 50° 이상인 것에 비하여 코로나 처리에 의해 접촉각이 현저히 감소하였음을 알 수 있다. 또한, 코로나 처리방법에 따른 접촉각의 감소 효과도 앞에서 고찰한 표면 거칠기의 변화에서와 마찬가지로 단일방향으로 처리한 경우에 비하여 동일한 횟수로 양방향으로 처리한 경우에 접촉각이 더 현저히 감소하였다. 또한, 코로나 처리방법에 따른 PET 기판의 표면 거칠기 및 접촉각 변화를 정리한 Table 1의 결과로부터 알 수 있는 중요한 사실은, PET 기판의 표면 거칠기와 접촉각 사이에는 서로 역비례의 관계가 성립한다는 한디는 것이다. 즉, 코로나 처리에 의하여 표면 거칠기를 증가시킨 PET 기판은 접촉각이 감소하여 그 위에 증착되는 탄소 나노튜브와의 응착력이 상대적으로 더 강할

Table 1. The summarized results of rms surface roughness and contact angle estimated from PET substrates, according to the various corona-treatment methods.

Corona treatment	σ_{rms} (nm)	θ_c (°)	Bending test		
			ΔR_{sq} (%)	ΔT (%)	
None	0.925	52.951	313.39	99.64	
One-directional	once	1.675	48.841	314.28	99.41
	2 times	2.805	39.156	264.70	99.99
	4 times	5.579	33.196	239.04	99.63
Bi-directional	1+1 times	5.144	37.492	244.85	99.67
	2+2 times	8.820	16.947	132.19	99.53

σ_{rms} = root-mean-square surface roughness

θ_c = contact angle

ΔR_{sq} (%) = (sheet resistance after 16,000-bending / sheet resistance before bending) × 100

ΔT (%) = (550 nm-transmittance after 16,000-bending / 550 nm-transmittance before bending) × 100

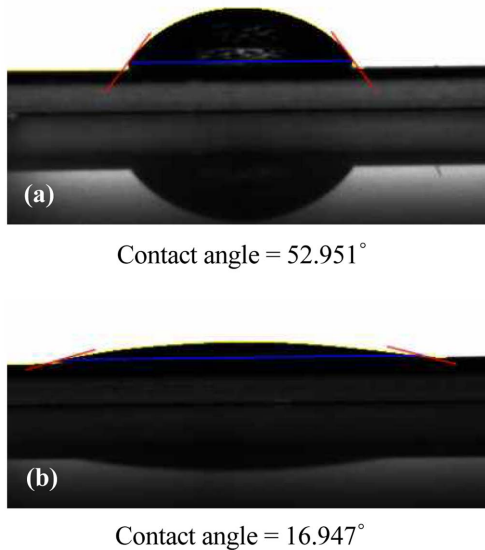


Fig. 3. Water drop (contact angle) images and measured contact angles for PET substrates: (a) non-treated, and (b) bi-directional corona-treated (2 + 2 times).

것으로 예측된다.

이와 같이, 코로나 처리에 의한 PET 기판 표면의 거칠기 및 접촉각의 변화가 그 위에 증착된 탄소 나노튜브와 PET 기판 사이의 접합력에 실제로 어떠한 영향을 미치는지를 알아 보기 위하여 제작된 모든 시료들에 대하여 유연성 검사를 실시하고, 이에 따른 탄소 나노튜브의 표면 저항 변화를 분석하였다. 우선, 유연성 검사를 실시하기 이전 탄소 나노튜브 시료들의 면저항을 측정할 결과, 코로나 처리방법에 관계없이 평균 약 $350 \pm 10 \Omega/\text{sq}$ 의 면저항을 갖는 것으로 나타났다. Fig. 4는 총 16,000회까지 유연성 검사를 실시하고, 매 2,000회의 유연성 검사 후 탄소 나노튜브의 면저항을 측정하여 그 변화를 기록한 결과이다. 또한, 유연성 검사를 실시하기 이전의 탄소 나노튜브 면저항의 초기값과 16,000회의 유연성 검사 이후 측정된 면저항 값을 본 실험에 사용된 모든 시료들에 대하여 나타내었다. 코로나 처리를 하지 않은 탄소 나노튜브의 경우, 유연성 검사 횟수가 증가할수록 면저항이 지속적으로 증가하여 유연성 검사 완료 후 면저항이 초기값의 거의 3배 이상으로 증가한 것으로 나타났다. 이에 비하여, 코로나 처리된 PET 기판위에 증착된 탄소 나노튜브 시료들은 코로나 처리 횟수가 많을수록 면저항의 증가현상이 완화되었는데, 특히 Fig. 4에 비교한 바와 같이, 양방향으로 2 + 2회 코로나 처리된 PET 기판을 사용한 경우에는 16,000회의 유연성 검사 이후에도 면저

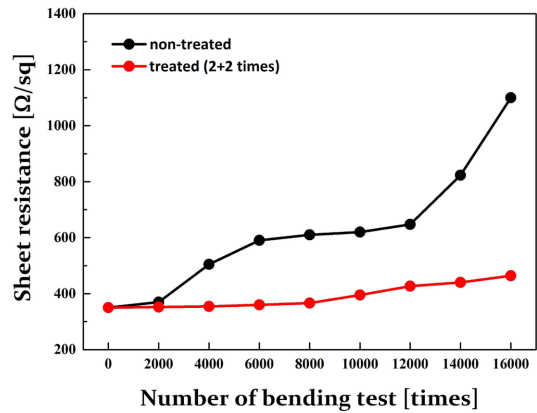


Fig. 4. The sheet resistances of the CNTs measured before and after bending (16,000 times) test, according to the various corona-treatment methods of PET substrates.

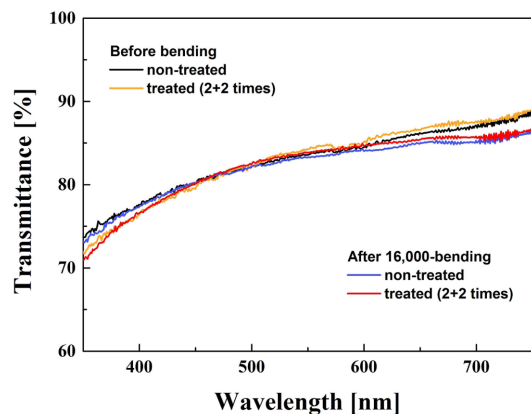


Fig. 5. The optical transmittance of the CNTs measured before and after bending (16,000 times) test, according to the various corona-treatment methods of PET substrates.

항의 증가가 초기값의 약 1.3배 이하인 것으로 나타났다. 이 결과는, Fig. 2와 Fig. 3의 결과에서도 이미 고찰한 바와 같이, PET 기판에 코로나 처리를 수행하면 기판 표면의 거칠기가 증가하고 동시에 접촉각이 효과적으로 감소하여 결국 탄소 나노튜브와의 응착력이 더 향상되었음을 의미한다.

또한, 탄소 나노튜브를 플렉서블 투명전극으로 사용하기 위해서는 낮은 면저항 특성과 더불어 유연성 검사 이후에도 가시광선 영역(350-750 nm)에서 적어도 80% 이상의 광투과율을 유지하여야 한다. PET 기판에 대한 코로나 처리가 탄소 나노튜브의 광투과율에 미치는 영향을 조사하기 위하여 유연성 검사 이전과

16,000회의 유연성 검사 실시 이후에 모든 시료들의 광투과율을 측정하여 그 결과를 Fig. 5에 비교하였다. 코로나 처리되지 않은 PET 기판 위에 증착된 탄소 나노튜브의 경우, 유연성 검사 이전에 550 nm의 가시광선 영역에서 약 83%의 광투과율을 가지고 있었으며, 16,000회의 유연성 검사 실시 이후에 약 1% 정도의 광투과율 감소가 나타났다. 2+2회 양방향 코로나 처리된 PET 기판위에 증착된 탄소 나노튜브 시료들의 경우에도 유연성 검사 이후에도 평균 1% 이하의 광투과율 감소가 나타났다. 결국, PET 기판의 코로나 처리가 탄소 나노튜브의 광투과율 저하에는 거의 영향을 미치지 않은 것으로 사료된다.

4. 결 론

본 연구에서는 코로나 플라즈마를 이용하여 PET 기판에 대한 표면처리를 수행하였고, 그 위에 스프레이코팅 방법으로 증착한 탄소 나노튜브의 플렉서블 투명전극으로서의 물성을 분석하였다. 실험 결과를 통하여 코로나 처리에 의해 PET 기판의 표면 거칠기가 효과적으로 증가하는 것을 확인하였고, 동시에 표면의 접촉각이 현저히 감소하는 것을 알 수 있었다. 또한, 코로나 처리에 따른 PET 기판의 표면 거칠기와 접촉각의 변화는 상호 역비례의 관계가 존재함을 확인하였다. 특히, 코로나 처리되지 않은 PET 기판을 사용한 경우에 16,000회의 유연성 검사 이후 탄소 나노튜브의 면저항이 3배 이상 증가한 것에 비하여 PET 기판을 양방향으로 2+2회 코로나 플라즈마에 노출시킨 경우 유연성 검사 이후에도 면저항이 1.3배 정도 증가하는 수준으로 현저히 향상되는 것을 결과를 도출하였다. 본 연구를 통하여, 장치가 간단하고 상용성이 높은 코로나 플라즈마 장치를 이용한 기판의 표면처리는 플렉서블 투명전극의 기판으로 많은 활용이 기대되고 있는 PET 기판의 소수성 문제를 극복하고, 동시에 그 위에 증착되는 탄소 나노튜브 투명전극의 PET 기판과의 접합력을 향상시키는데 매우 효과적인 방법이라 사료된다.

감사의 글

이 논문은 2012년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 기초연구사업(No. 2012008365)의 지원을 받아 수행된 것임. 본 연구는 교육부가 후원하는 한국연구재단의 BK21플러스사업으로 부터 지원받아 수행된 것임.

참고문헌

- Huang, J.H., Hong, Y.J., Chang, Y.T., Chang, P., Yew, T.R., "Carbon nanotubes for highly sensitive colorimetric immunoassay biosensor", *Journal of Materials Chemistry B*, Vol. 1, pp. 5389-5392, 2013.
- Lei, C., Lekakou, C. "Activated carbon-carbon nanotube nanocomposite coatings for supercapacitor applications", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 232, pp. 326-330, 2013.
- Kim, J.P., Chang, H.B., Kim, B.J., Park, J.S., "Enhancement of electron emission and long-term stability of tip-type carbon nanotube field emitters via lithium coating", *Thin Solid Films*, Vol. 528, pp. 242-246, 2013.
- Ferrer-Anglada, N. J., Pérez-Puigdemont, Figueras, J., Iqbal, M.Z., Roth, S., "Flexible, transparent electrodes using carbon nanotubes", *Nanoscale Research Letters*, Vol. 7, pp. 571, 2012.
- Geng, H.Z., Ki, K.K., Kang, P.S., Young, S.L., Chang, Y., Young, H.L., "Effect of acid treatment on carbon nanotube-based flexible transparent conducting films", *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 129, pp. 7758-7759, 2007.
- Wu, Y., Lin, X., Zhang, M., "Carbon nanotubes for thin film transistor : fabrication, properties, and applications", *Journal of Nanomaterials*, Vol. 627215, 2013.
- Khavarian, M., Chai, S.P., Tan, S.H., Mohamed, A.R., "Effects of growth parameters on the morphology of aligned carbon nanotubes synthesized by floating catalyst and the growth model", *Fullerenes Nanotubes and Carbon Nanostructures*, Vol. 21, pp. 765-777, 2013.
- Park, C., Kim, S.W., Lee, Y.S., Lee, S.H., Song, K.H., Park, L.S., "Spray coating of carbon nanotube on polyethylene terephthalate film for touch panel application", *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, Vol. 12, pp. 5351-5355, 2012.
- Jang, E.Y., Kang, T.J., Im, H., Baek, S.J., Kim, S., Jeong D.H., Park, Y.W., Kim, Y.H., "Macroscopic single-walled-carbon-nanotube fiber self-assembled by dip-coating method", *Advanced Materials*, Vol. 21, pp. 4357-4361, 2009.
- Jung, H., Yu, J.S., Lee, H.P., Kim, J.M., Park, J.Y., Kim, D., "A scalable fabrication of highly transparent and conductive thin films using fluorosurfactant-assisted single-walled carbon nanotube dispersions", *Carbon*, Vol. 52, pp. 259-266, 2013.
- Chatzikomis, C., Pattinson, S.W., Koziol, K.K.K.,

- Hutchings, I.M., "Patterning of carbon nanotube structures by inkjet printing of catalyst", *Journal of Materials Science*, Vol. 47, pp. 5760-5765, 2012.
12. Pelagade, S.M., Singh, N.L., Anjum Qureshi, Rane, R.S., Mukherjee, S., Deshpande, U.P., Ganesan, V., Shripathi, T., "Investigation of surface properties of Ar-plasma treated polyethylene terephthalate (PET) films", *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, Vol. 289, pp. 34-38, 2012.
13. Faghiehnejad, A., Zeng, H., "Hydrophobic interactions between polymer surfaces : using polystyrene as a model system", *Soft Matter*, Vol. 8, pp. 2746-2759, 2012.
14. Aflori, M., Drobotă, M., Dimitriu, D.G., Stoica, I., Simionescu, B., Harabagiu, V., "Collagen immobilization on polyethylene terephthalate surface after helium plasma treatment", *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology*, Vol. 178, pp. 1303-1310, 2013.
15. Urbaniak-Domagala, W., "Pretreatment of polypropylene films for the creation of thin polymer layers, Part 1 : The use of chemical, electrochemical, and UV methods", *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 122, pp. 2071-2080, 2011.
16. Bystrzejewski, M., Huczko, A., Lange, H., Gemming, T., Büchner, B., Rummeli, M.H., "Dispersion and diameter separation of multi-wall carbon nanotubes in aqueous solutions", *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 345, pp. 138-142, 2010.

접수일: 2014년 1월 2일, 심사일: 2014년 2월 6일,
 게재확정일: 2014년 2월 28일