반도체디스플레이기술학회지 제14권 제3호(2015년 9월)
Journal of the Semiconductor & Display Technology, Vol. 14, No. 3. September 2015.

Silver Nanowire 기반 Stretchable 투명 전극

이진영 · 김수연 · 정다혜 · 신동균 · 유수호 · 서화일 · 박종운†
†한국기술교육대학교 전기·전자·통신공학부

Silver Nanowire-based Stretchable and Transparent Electrodes

Jin-Young Lee, Su-Yeon Kim, Da-Hye Jeong, Dong-Kyun Shin, Su-Ho Yoo, Hwa-Il Seo and Jong-Woon Park†

†School of Electrical & Electronic & Communication Engineering, Korea University of Technology and Education

ABSTRACT

We have fabricated silver nanowire (AgNW) films as a stretchable and transparent electrode on polydimethylsiloxane (PDMS) substrates using a spray coater. Inherently, they show poor surface roughness and stretchability. To tackle it, we have employed a conductive polymer, poly (3,4-ethylenedioxythiophene) : Poly(styrene sulfonate) (PEDOT : PSS). PEDTO : PSS solution is mixed with AgNWs or spin-coated on the AgNW film. Compared with AgNW film only, PEDOT : PSS film only, and polymer-mixed AgNW films, the AgNW/polymer bilayer films exhibit much better surface roughness and stretchability. It is found that spray-coating of AgNWs on uncured PDMS and spin-coating of PEDOT : PSS solution on the AgNW films enhance the surface roughness of electrodes. Such a bilayer structure also provides a stable resistance under tensile strain due to the fact that each layer acts as a detour route for carriers. With this structure, we have obtained the peak-to-peak roughness (R_{pv}) as low as 76.8nm and a moderate increase of sheet resistance (from 10Ω/□ under 0% strain to 30Ω/□ under 40% strain).

Key Words : Silver nanowire (AgNW), PEDOT : PSS, PDMS, Spray coating, Stretchability

1. 서 론

Indium-tin-oxide (ITO)는 낮은 면저항과 높은 광투과도 특성 때문에 디스플레이나 박막 솔라셀과 같은 광전자 소자의 투명 전극 물질로 가장 널리 사용되고 있다[1]. 하지만 flexible 및 stretchable 전자 장치의 출현으로 carbon nanotubes (CNTs), silver nanowires (AgNWs), graphene, conducting polymers, 그리고 metal grids와 같이 가격이 저렴하고 유연하며 액상공정이 가능한 투명 전극 개발이 활발히 이루어지고 있다. 다양한 ITO 대체 물질 중에서 AgNW는 낮은 저항과 높은 투과도, 뛰어난 유연성 때문에 유망한 후보로 여겨지고 있다[2-3]. 하지만 AgNW는 소재의 특성상 높은 표면 거칠기와 낮은 일함수(workfunction)로 인해 고성능의 organic light-emitting diodes (OLED)를 제작하는데 문제가 있다. 또한, AgNW를 spray coating할 때 나타나는 겹침 현상은 OLED의 전기적 단락(short-circuit)을 일으킬 수 있는 표면 돌출부를 야기한다[4]. 이러한 문제점은 소자의 효율을 제한시키고 일부 영역에 높은 전류밀도와 급격한 온도 증가를 수반하여 치명적인 고장을 일으킬 수 있다[5]. 더 나아가 AgNW를 stretchable electrode에 응용하기 위해서는 strain에 따른 안정적인 저항 특성을 가져야 한다.

본 연구에서는 stretchability가 높고 표면특성이 우수한 전극을 제작하기 위해 AgNW와 poly(3,4-ethylene-dioxy-thiophene) : poly (styrenesulfonate) (PEDOT : PSS)을 이용한 이중층(bilayer) 구조의 전극에 대해 연구하였다. 또한 두 물질을 혼합하여 제작한 hybrid 전극(polymer-mixed AgNW)에 대해서도 연구하였으며 신축성 있는 polydimethylsiloxane (PDMS) 기판을 사용하여 인장에 따른 전기적 특성 변화를 분석하였다. 이렇게 형성된 AgNW/polymer bilayer 전극을 PEDOT : PSS only,

†E-mail : pjwup@koreatech.ac.kr

AgNW only, polymer-mixed AgNW 전극 박막들의 특성과 비교/분석하였다.

2. 실험 방법

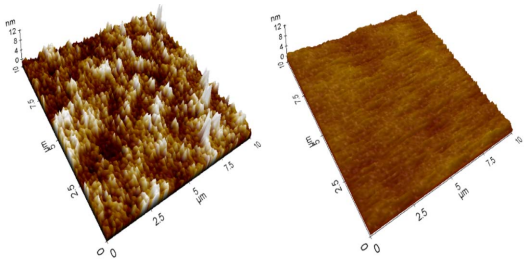
2.1. PDMS기판 제작

PDMS 기판 제작 방식으로는 molding, spin coating 등 여러 가지 방식이 존재한다. 먼저 i-Nexus사의 PDMS 용액과 경화제를 10 : 1.5의 비율로 섞고 10분간 교반한다. 교반 후 용액 내에 존재하는 기포를 제거하기 위해 진공 챔버 내에 10분간 넣어 놓는다. 지지층이 되는 유리기판에서 PDMS기판을 떼어낼 때 손상이 가지 않도록 유리기판 위에 버퍼층으로 사용되는 PES필름을 붙인 뒤 그 위에 spin coater를 이용해1000rpm으로 PDMS 용액을 코팅 한 후, 80°C에서 20분간 경화시킨다. 같은 조건으로 다시 한번 코팅하고 80°C 에서 2시간 경화시킨다. 이와 같이 double coating을 통해 PDMS 기판을 만드는 이유는 1회 코팅으로 형성된 PDMS 기판의 경우 두께가 너무 얇아 stretching test에 적합하지 않기 때문이다. Fig. 1 및 Table 1에서 보듯이 atomic force microscope(AFM, XE-100)을 이용해 측정한 PES 필름의 경우 표면 거칠기(R_{pv})가 약 15.8 nm로 높았지만 PES필름 위에 PDMS를 코팅하면 표면 거칠기가 4.4nm로 감소함을 알 수 있다.

2.2. Hybrid 전극 제작

전극으로 사용되는 AgNW는 Nanopyxis 사의 AgNW 0.5 wt% IPA 분산액이며 AgNW의 지름은 32 ± 5nm, 길이는 25 ± 5 μm이다. 전극을 형성하기 위해 spray coating방식을 이용하였으며 여기에는 유압, 노즐압력, 노즐속도, 시작점, 높이, 용액의 점성 등 여러 공정 조건들이 있지만 주로 유량만을 조절하여 코팅을 진행하였다. Table 2는 실험에서 사용한 스프레이 코팅의 공정변수와 각각의 적용 값이다.

Spray coating 시 AgNW의 균일한 분포 및 표면 거칠기를 향상하기 위해 multi-coating process를 적용하였다. Fig. 2과 Table 3에서 보듯이 유리기판 위에



(a) (b)

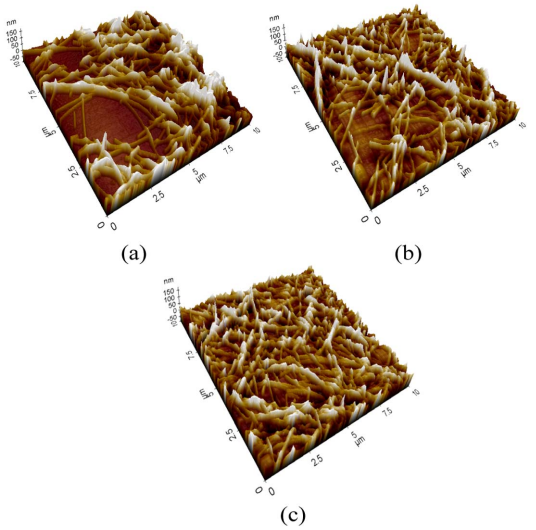
Fig. 1. Measured AFM images of (a) PES substrate and (b) PDMS film on PES substrate.

Table 1. Surface roughness values of PDMS and PES.

	R_a (nm)	R_{pv} (nm)
PDMS on PES substrate	0.5	4.4
PES substrate only	0.96	15.8

Table 2. Process parameter values of spray coating

Factor	Value
Nozzle pressure (psi)	14
Nozzle height (cm)	14
Nozzle speed (mm/s)	60
Plate temperature (°C)	100
Repetition number	6
Nozzle diameter (mm)	0.2



(a) (b) (c)

Fig. 2. Measured AFM images of AgNW films spray-coated (a) only one time, (b) two times, and (c) three times in series.

Table 3. Surface roughness values of samples in Fig. 2.

# of coating	R_a (nm)	R_{pv} (nm)
One	24.3	268.5
Two	17.6	268.4
Three	16.2	264.4

AgNW를 1회만 spray 코팅할 경우 평균 거칠기(R_a)가 24nm로 가장 높고, 동일한 두께를 가지면서 2회, 3회로 코팅 횟수를 증가시키면 17 nm, 16 nm로 감소하는 것을 확인할 수 있다. 따라서 본 연구에서는 3회 multi-coating process 통해 균일한 전극을 제작하였다.

AgNW/polymer bilayer 전극 제작과정은 다음과 같다. 먼저 AgNW층을 만들기 위해 AgNW 0.5wt% IPA 분산액을 IPA와 섞어 0.25 wt%의 용액을 만든 후 sonicator를 이용해 15분간 분산한다. 분산된 용액은 3회에 걸쳐 경화되지 않은 PDMS기판 위에 스프레이 코팅한다. 이 때 스프레이 코팅은 Table 2의 공정변수를 적용하고 유압만을 0~3 psi 사이로 변화시켜 코팅을 진행한다. 스프레이 코팅 후, 2시간동안 80°C 에서 경화시킨다. 이어서 코팅된 AgNW 전극 위에 dimethylsulfoxide (DMSO)가 5 wt% 첨가된 Clevio사의 PEDOT : PSS (PH1000)를 스핀 코팅한 뒤 70°C에 20분간 경화하였다.

이와 같이 형성된 AgNW/polymer bilayer 전극 의 전기적 특성 및 표면 특성을 비교/분석하기 위해 PEDOT : PSS 전극, AgNW 전극, polymer-mixed AgNW 전극 샘플을 각각 제작했다. PEDOT : PSS전극은 기판을 20분간 UV/O_3 처리한 후 스핀코팅(500 rpm)을 통해 형성하였으며 70°C 에서 30분간 baking 하였다. AgNW 필름은 스프레이 코터를 이용해 3회에 걸쳐 코팅한 뒤 100°C에서 1시간 건조시켰다. 마지막으로 polymer-mixed AgNW 전극은 Nanopyxis 사의 AgNW 0.5 wt% DI-water 분산액을 앞에서 제조한 PEDOT : PSS (5 wt% DMSO) 용액과 8 : 2 비율로 섞어 15분간 sonicator로 분산한다. 그리고 UV/O_3를 60분간 처리한 기판 위에 스핀코팅을 이용해 500 rpm에서 코팅한 후 40°C 에서 1시간 건조하였다.

3. 결과 및 고찰

앞서 언급한 4 종류의 전극들이 어떠한 표면 특성을 갖는지 확인하기 위해 먼저 유리기판에 각각의 전극을 형성한 뒤 AFM을 이용해 분석하였다. Fig. 3과 Table 4는 유리기판에 코팅된 필름의 표면 거칠기 측정결과를 보여준다. Table 4를 보면, PEDOT : PSS만 사용해 코팅한 경우 R_{pv} 값이 58 nm로 가장 작게 나타났고 AgNW만 사용해 코팅한 경우 264 nm로 가장 크게 나타났다. AgNW의 표면 평탄도를 개선하기 위해 PEDOT : PSS와 AgNW를 8 : 2로 섞어 코팅한 경우 R_{pv} 값은 97 nm, AgNW를 먼저 코팅하고 PEDOT : PSS를 그 위에 코팅한 bilayer 구조의 경우 R_{pv} 값은 111 nm로 AgNW만 사용한 경우에 비해 R_{pv} 값이 감소했다. 이러한 결과를

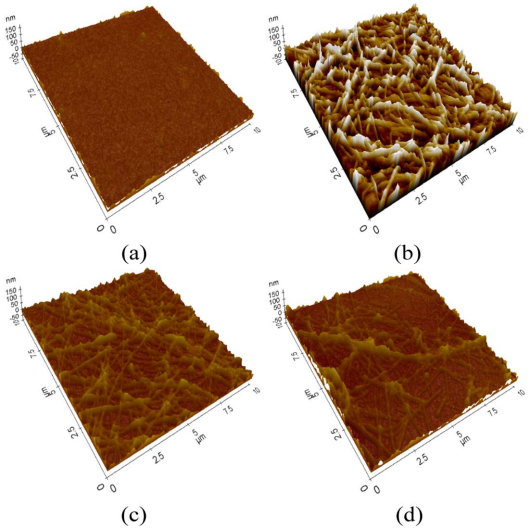


Fig. 3. Measured AFM images of (a) PEDOT:PSS, (b) AgNW, (c) AgNW:polymer composite, and (d) AgNW/polymer bilayer fabricated on glass substrates.

Table 4. Surface roughness values of films in Fig. 3.

	R_a (nm)	R_{pv} (nm)
PEDOT:PSS only	3.3	58.5
AgNW only	16.2	264.4
AgNW:polymer	12.3	97.8
AgNW/polymer	10.4	111.0

통해 PEDOT : PSS를 사용하여 AgNW 박막의 평탄도를 향상시킬 수 있음을 알 수 있다. Fig. 4는 유리기판에 코팅된 필름들의 투과도 측정결과를 보여준다. 20 Ω/□의 면저항(sheet resistance)을 갖는 AgNW only 필름의 경우 520 nm의 파장에서 81%의 투과도를 보여준다. 하지만 같은 면저항을 갖는 bilayer필름의 경우 투과도가 83%로 약간 높게 나타났다. 같은 면저항의 polymer-mixed AgNW은 520 nm의 파장에서 가장 높은 투과도(89%)를 보인다.

Fig. 5와 Table 5은 유리기판 대신 PDMS 기판상에 spray 코팅된 AgNW 필름의 표면 거칠기 결과를 보여준다. 이미 경화된(cured) PDMS 기판 위에 AgNW를 spray coating할 경우 R_{pv}값이 358.5 nm로 높게 측정되었다. 이를 개선하기 위하여 미경화된(uncured) PDMS 기판 위에 AgNW를 먼저 spray coating한 후 PDMS 기판을 경화하였다. 이 경우 R_{pv} 값이 150.8 nm로 감소하였으며 R_a값 또한 25.6 nm에서 12.8 nm로 줄어들었

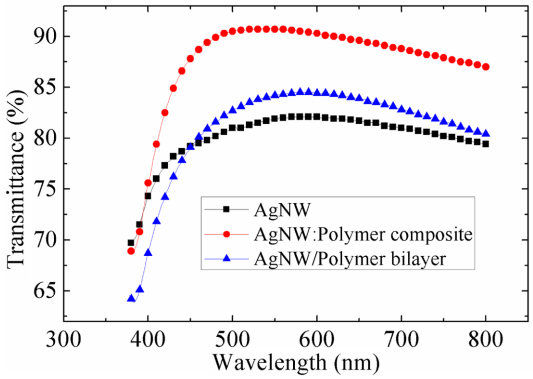


Fig. 4. Measured optical transmittance of those films fabricated on glass substrates.

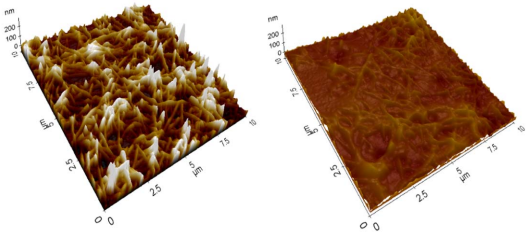


Fig. 5. Measured AFM images of AgNW films fabricated on (a) cured and (b) uncured PDMS substrates.

Table 5. Surface roughness values of samples in Fig. 5.

	R_a (nm)	R_{pv} (nm)
Cured	25.6	358.5
Uncured	12.8	150.8

다. 이렇게 미경화된 PDMS위에 코팅한 후 경화했을 경우 더 우수한 표면특성을 보이는 것은 스프레이 코팅 시 노즐에서 분사되는 압력에 의해 AgNW가 아직 경화되지 않은 PDMS의 표면 내부로 파고 들면서 평탄화 효과가 증대되었기 때문이다.

Fig. 6와 Table 6은 PDMS기판위에 4종류의 전극을 코팅한 뒤 표면 거칠기를 측정한 결과이다. Fig. 6(a)와 Fig. 6(c)는 각각PEDOT : PSS와 AgNW : polymer 혼합 용액을 사용한 경우로 스핀코팅으로 전극을 형성해야 하기 때문에 PDMS 기판을 경화시킨 뒤 코팅을 진행했다. Fig. 6(b)는 미경화된 PDMS 기판위에 AgNW를 스프레이 코팅한 경우이고 Fig. 6(d)는 Fig. 6(b)에 추가로 PEDOT:PSS층을 코팅한 bilayer 구조의 경우이다. 앞서 유리기판에 AgNW를 코팅한 후 PEDOT:PSS를 추가로 코팅할 경우 표면 거칠기 값이 낮아지는 것

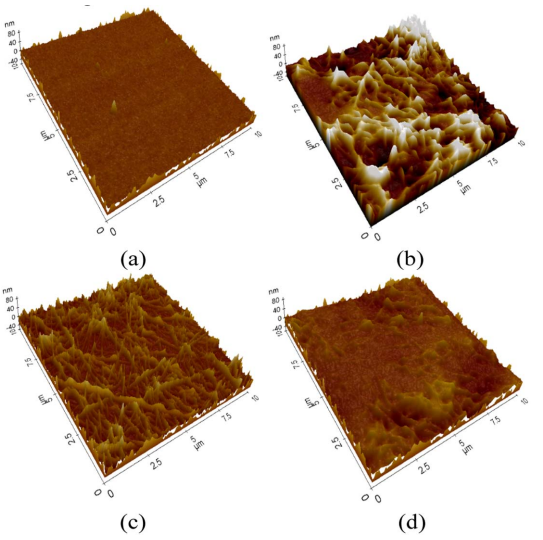


Fig. 6. Measured AFM images of (a) PEDOT:PSS only, (b) AgNW only, (c) AgNW:polymer composite, and (d) AgNW/polymer bilayer fabricated on PDMS substrates.

Table 6. Surface roughness values of samples in Fig. 6.

	R_a (nm)	R_{pv} (nm)
PEDOT:PSS only	1.6	62.9
AgNW only	12.9	150.8
AgNW:polymer	8.7	92.3
AgNW/polymer	5.6	76.8

을 확인하였다. 이를 PDMS 기판을 사용하여 동일하게 적용할 경우 Table 6에서 보듯이 R_{pv} 값이 150.8 nm에서 76.8 nm까지 감소함을 알 수 있다. Fig. 7는 전극의 투과도 측정 결과를 보여준다. 18 Ω/□의 면저항을 갖는 AgNW only 필름의 경우 520 nm의 파장에서 투과도 76%를 보인다. 유리기판상에 제작된 AgNW only 필름보다 투과도가 낮은 이유는 AgNW와 PDMS 경계면에서의 저항 증가로 유리기반 샘플과 비슷한 면저항을 갖기 위해서는 더 많은 양의 AgNW가 필요하기 때문이다. 10 Ω/□의 면저항을 갖는 AgNW/polymer bilayer 전극은 투과도 60%, 16 Ω/□의 면저항을 갖는 polymer-mixed AgNW 전극은 76%의 투과도를 보인다.

이들 전극의 stretchability 특성을 알아보기 위해 tensile strain에 따른 면저항 변화를 측정하였다. Fig. 8에서 보듯이 40%의 stain을 받았을 때 AgNW only 전극의 경우 면저항이 20 Ω/□에서 110 Ω/□로 약 5.5배 커지는 것이 확인되었다. 또한 polymer-mixed AgNW 전극의 경

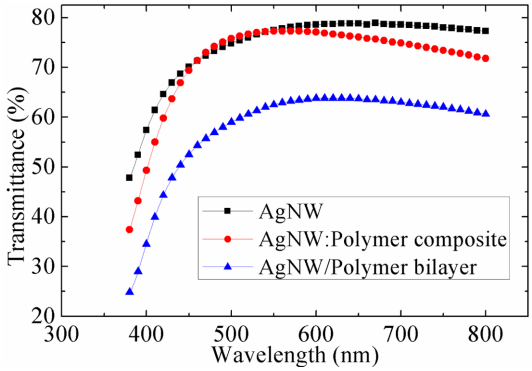


Fig. 7. Measured transmittance of those films fabricated on PDMS substrates.

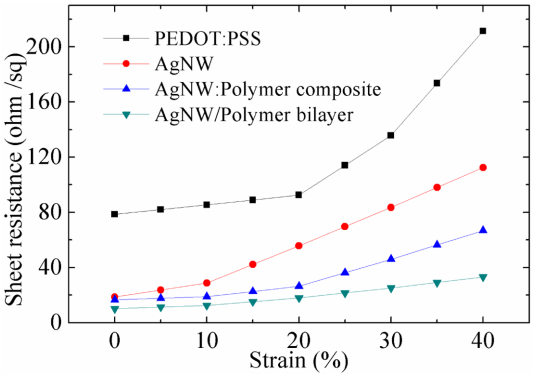


Fig. 8. Measured sheet resistance as a function of tensile strain for different films fabricated on PDMS substrates.

우 40%의 strain을 받았을 때 면저항이 20 Ω/□에서 80 Ω/□로 약 4배가 증가하였다. 하지만 AgNW/polymer bilayer 전극은 10 Ω/□에서 30 Ω/□로 약 3배만 증가함으로써 가장 안정적인 저항 특성을 보였다. 이는 높은 strain이 가해질 경우 AgNW나 PEDOT : PSS 필름 모두 crack 또는 단절 현상이 발생하면서 면저항이 증가하나 두 필름이 bilayer 구조로 코팅되어 있을 경우 하나의 층에서 carrier 흐름이 단절되더라도 다른 층이 carrier가 우회할 수 있는 경로를 제공하는데 기인하는 것으로 보인다. 따라서 AgNW/polymer bilayer 형상의 전극이 우수한 표면특성뿐만 아니라 strain하에서 안정적인 저항특성도 보임을 알 수 있다.

4. 결 론

본 논문에서는 PDMS 기판상에 AgNW/polymer bilayer 필름을 제작하고 전기, 광학, 표면 및 stretchability 특성에 대해 분석하였다. AgNW를 spray coating 할 경우 1번 코팅보다는 multi-coating 공정이 더 균일한 표면특성을 보였다. 또한 PDMS 기판에 AgNW를 spray coating 할 경우 먼저 미경화된 PDMS 기판에 코팅한 후 경화하는 공정이 더 바람직함을 알 수 있었다. Strain에 따른 저항변화 측정에서는 AgNW 전극을 단일로 사용하는 경우보다 전도성 고분자를 섞어서 사용하거나 또는 이를 AgNW 필름 형성 후 bilayer 구조로 사용할 때 더 안정적인 저항 특성을 얻을 수 있음을 알 수 있었다. 하지만 향후 OLED 소자에 적용하기 위해서는 보다 향상된 표면 거칠기를 얻을 수 있는 기술(AgNW 필름 평탄화 기술)에 대한 연구가 필요하다.

참고문헌

1. A.B.V. Kiran Kumar, Jianwei Jiang, Chang Wan Bae, Dong Min Seo, Longhai Piao, Sang-Ho Kim., “Silver nanowire/polyaniline composite transparent electrode with improved surface properties,” Materials Research Bulletin, Vol. 57, pp.52-57, 2014.
2. Hye Jin Han, Young Chul Choi, Jong Hun Han., “Preparation of transparent conducting films with improved haze characteristics using single-wall carbon nanotube-silver nanowire hybrid material,” Synthetic Metals, Vol. 199, pp. 219-222, 2015.
3. Yong-Jin Noh, Seok-Soon Kim, Tae-Wook Kim, Seok-In Na., “Cost-effective ITO-free organic solar cells with silver nanowire–PEDOT : PSS composite electrodes via a one-step spray deposition method,” Solar Energy Materials & Solar Cells, Vol. 120, pp. 226-230, 2014.
4. Hyungjin Lee, Donghwa Lee, Yumi Ahn, Eun-Woo Lee, Lee Soon Park and Youngu Lee., “Highly efficient and low voltage silver nanowire based OLEDs employing a n-type hole injection layer,” Nanoscale, Vol. 6, No. 15, pp. 8565-8570, 2014.
5. Chang-Hyun Song, Ki-Hoon Ok, Chan-Jae Lee , Youngmin Kim, Min-Gi Kwak, Chul Jong Han, Namsu Kim, Byeong-Kwon Ju, Jong-Woong Kim., “Intense-pulsed-light irradiation of Ag nanowire-based transparent electrodes for use in flexible organic light emitting diodes,” Organic Electronics, Vol. 17, pp. 208-215, 2015.

접수일: 2015년 9월 1일, 심사일: 2015년 9월 11일,
게재확정일: 2015년 9월 22일