

탄소나노튜브 위에 전도성 고분자가 코팅된 하이브리드형 투명전극의 특성

박진석^{**}·박종설^{*}·김부종^{*}

^{**}한양대학교 전자공학과

Characteristics of Hybrid-type Transparent Electrodes Fabricated by Coating Carbon Nanotubes with Conductive Polymers

Jin-Seok Park^{**†}, Jong-Seol Park^{*} and Bu-Jong Kim^{*}

^{**}Dept. of Electronic Engineering, Hanyang University

ABSTRACT

Hybrid-type transparent electrodes were fabricated by depositing carbon nanotubes (CNTs) via spray coating on polyethylene terephthalate (PET) substrates and then coating the CNTs with [poly(3,4-ethylenedioxythiophene)] (PEDOT) films via electro-polymerization. For all of the fabricated electrodes, their surface morphologies, electric sheet resistances, visible transmittances, and color properties (e.g., yellowness) were characterized as functions of the applied voltages and process times used in electro-polymerization. The sheet resistance of the CNTs was significantly reduced by the coating of PEDOT, while their visible transmittances slightly decreased. The yellowness values of the PEDOT-coated CNTs were observed to have substantially decreased via electro-polymerization. The experimental results confirmed that the fabricated hybrid electrodes had desirable properties for the application of transparent electrode in terms of the electrical resistance, optical transmittance, and chromaticity.

Key Words : CNT, PEDOT, PET Substrate, Electro-polymerization, Sheet Resistance, Transmittance, Chromaticity

1. 서 론

탄소나노튜브(carbon nanotube, CNT)는 화학적 안정성, 우수한 열적, 전기적, 기계적 특성을 이용하여 바이오 센서, 초용량 커패시터, X-선용 냉음극 등 다양한 분야의 신소재로서 개발되고 있다.[1-2] 또한, 최근에는 가시광 투과율과 전기적 전도도가 높기 때문에 그래핀(graphene), 금속 나노와이어(metal nanowire), 금속 그물망(metal mesh), 전도성 고분자(conductive polymer) 등과 더불어 기존의 인듐-주석 산화물(indium-tin-oxide, ITO)을 대체할 새로운 투명전극 소재로서 많은 연구가 진행되고 있다.[3-6] 특히, ITO가 특유의 깨지기 쉬운 특성을 보이는 반면에 CNT는 높은 유연

성을 가지고 있기 때문에 차세대 유연(flexible) 전자소자용 투명전극으로서 많은 응용이 기대되고 있다.[7-8]

그러나, CNT는 관형태(tube-type)의 구조적 특성에 기인하여 기관위에 균일한 증착이 쉽지 않으며, 관과 관 사이의 비교적 큰 접촉 저항 때문에 투명전극으로 사용되기에는 면저항이 비교적 높은 단점이 있다.[9] 최근에 그래핀, 은 나노와이어, 전도성 고분자 등을 CNT와 다층 구조로 형성한 하이브리드(hybrid) 형태의 전극을 제작하여 CNT의 이러한 문제를 해결하기 위한 연구가 보고된 바 있다.[10-11] 이 중에서 그래핀은 재연성(reproducibility) 있는 물성을 확보하기에 아직까지도 많은 연구가 필요한 단계이다. 또한, 은(Ag) 나노와이어의 경우에는 구조적인 특성상 균일성이 떨어져서 투명전극으로 사용시 종종 단락(short circuit) 현상이 발생하고, 표면의 거칠기가 크기 때문

[†]E-mail: jinsp@hanyang.ac.kr

에 빛의 산란 현상에 의한 헤이즈(haze)가 나타나 투명전극의 시인성(visibility) 측면에서 문제가 있다.[12] 이에 비하여 전도성 고분자는 높은 광투과율을 가지며, 스핀코팅(spin coating) [13], 롤코팅(roll coating) [14], 스롯다이코팅(slot die coating)[15] 등과 같이 장치가 간단한 다양한 용액기반(solution-base) 장치를 이용하여 저렴한 가격으로 균일한 박막을 증착할 수 있다. 그러나, 기존의 연구들에서는 CNT 위에 전도성 고분자를 전면 코팅하여 하이브리드 전극을 제작하였기 때문에 광투과율이 심각하게 저하되는 단점을 보였으며, 전도성 고분자의 코팅에 따른 하이브리드 투명전극의 전기적 면저항의 변화나 광학적 시인성에 미치는 영향을 분석한 사례는 찾아 볼 수 없다.

본 연구에서는 CNT 위에 전도성 고분자 물질의 하나인 poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT)를 코팅하여 하이브리드 투명전극을 제작하였다. 특히, 광투과율의 저하를 최소화하기 위하여 전기중합(electro-polymerization) 방법을 이용하여 PEDOT를 CNT 위에만 선택적으로 코팅하였다. 또한, PEDOT의 전기중합 조건에 따라 제작된 하이브리드 전극의 광투과율 뿐 아니라 전기적 면저항, 색도 특성(chromaticity: yellowness 및 redness)의 변화를 체계적으로 분석하였다.

2. 실험방법

2.1 전극시료 제작

CNT를 증착하기 위한 유연 기판으로는 PET(polyethylene terephthalate)를 사용하였고, CNT와의 응착력을 높이기 위하여 코로나 플라즈마 장치를 이용하여 CNT의 증착 이전에 PET 기판의 표면을 개질하였다.[16] CNT는 용액 공정 방법의 하나인 스프레이 코팅(spray coating) 방법을 이용하여 증착하였고, 여기에 사용된 CNT 용액의 제조과정은 다음과 같다. 우선 CNT에 포함된 불순물을 제거하기 위하여 10mg의 CNT 분말을 부피비가 2:1로 혼합되어 있는 황산과 질산에 넣고 초음파 교반기에서 20분간 정제하였다. 정제된 CNT를 진공 필터로 여과하고 50ml의 탈이온수(deionized water)와 40mg의 음이온 계면활성제(anionic surfactant)가 혼합된 용액에 넣고 약 30분간 초음파로 분산하였다. 여기서, 계면활성제는 SDS(sodium dodecyl sulfate)를 사용하였는데, 이는 CNT의 응집(agglomeration)을 억제하는 역할을 한다.[17] 분산 처리된 CNT를 원심분리기를 이용하여 약 4000rpm의 속도에서 약 30분간 분리한 후 최종적으로 상층부의 잘 분리된 CNT 용액을 추출하였다. 다음으로, 이와 같이 추출된 CNT 용액을 사용하여 80°C 온도로 가열된 열판 위에서 분사압력 0.2MPa, 분사속도 0.5

ml/min, 분사시간 240초 등의 스프레이 코팅 조건으로 PET 기판 위에 CNT를 증착하였다. 끝으로, 0.8ml의 3,4-ethylenedioxythiophene (EDOT)와 240mg의 SDS를 200ml의 탈이온수에 혼합하고 약 30분간 초음파 처리된 용액을 이용하여 전기중합 방법으로 CNT 위에 PEDOT를 선택적으로 중합 및 코팅하였다. PEDOT의 전기중합 시 인가전압은 2V 및 3V로, 중합시간은 60초 및 120초로 각각 달리하였다. 또한, CNT에 포함된 SDS 계면활성제를 제거하기 위하여^[18] 제작된 CNT-PEDOT 하이브리드 전극의 일부를 질산에 30초간 담가 후처리를 시행하였다. 본 연구에서 제작한 CNT 전극 및 CNT-PEDOT 하이브리드 전극 시료들에 대하여 PEDOT의 전기중합 조건 및 질산 후처리 여부에 따라 시료 번호를 부여하여 Table 1에 정리하였다.

Table 1. Identification of the fabricated electrode specimens according to the process conditions.

ID	Electrode specimens	Electro-polymerization	
		Applied voltage (V)	Process time (s)
(0)	as-dep CNTs	-	-
(1)		2	60
(2)	PEDOT-coated CNTs	3	60
(3)		2	120
(4)		3	120
(5)		2	60
(6)	PEDOT-coated CNTs (HNO ₃ -treated)	3	60
(7)		2	120
(8)		3	120

2.2 측정 및 분석

본 연구에서 스프레이 코팅 방법으로 PET 기판 위에 증착한 CNT 및 그 위에 전기중합 방법으로 PEDOT를 코팅한 하이브리드 전극 시료들의 표면형상을 FESEM(field emission scanning electron microscope, SIGMA, Carl Zeiss)을 이용하여 측정하고, 그 결과들을 PEDOT의 전기중합 조건에 따라 비교, 분석하였다. 또한, 제작된 전극시료의 전기적 면저항 및 광투과율을 4-point probe(Chang Min Tech, CRT-SR-100) 및 spectrum colorimeter (Konica Minolta, CM-5) 등을 이용하여 측정하였다. 특히, 광투과율 측정시 전극의 색도 특성을 표현하는 yellowness 및 redness 등에 대한 정량적 값들도 함께 산출하였다.

3. 결과 및 검토

3.1 PEDOT의 전기중합 및 표면형상

Fig. 1(a)은 본 연구에서 PEDOT를 CNT 위에 코팅하기 위해 사용한 전기중합장치의 개념도를 나타낸 것으로서, SDS가 포함된 PEDOT 용액을 넣은 중합기에 reference-전극(Ag/AgCl)을 설치하고 이를 기준으로 working-전극(CNT)과 counter-전극(Pt) 사이에 동일한 전압($V_{1,2} = V_{1,3}$)을 인가하였다. 여기서, 두 전극 1과 2 사이의 거리는 10mm로 유지하고 인가전압이 특정한 값 이상이 되면 counter-전극에서의 환원반응(reduction reaction)이 일어나 전자가 방출하게 되고 이 전자들은 working-전극쪽으로 이동하여 산화반응(oxidation reaction)을 일으킨다. 이 과정에서 working-전극 주변의 PEDOT 고분자와 SDS 계면활성제가 상호 작용하면서 CNT에 PEDOT가 증착하게 된다.[19] Fig. 1(b)는 두 전극 사이에 0~10V 범위의 전압을 인가하면서 두 전극 사이에 흐르는 전류($I_{1,2}$)를 측정된 결과이다. 두 전극 사이의 인가 전압이 약 1V 정도가 되면서 전극 사이에 전류가 흐르기 시작하여 그 이상 인가전압을 증가시키기에 따라 이 전류

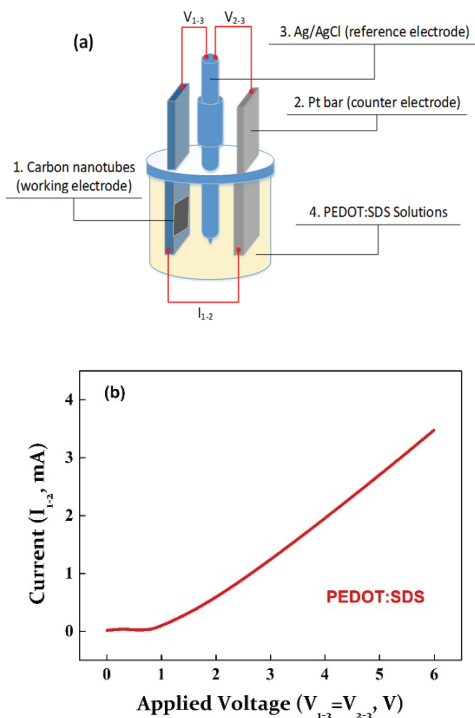


Fig. 1. (a) The schematic diagram of electro-polymerization system. (b) The current measured between the working electrode (CNT) and the counter electrode (Pt bar) during electro-polymerization.

의 크기도 거의 선형적으로 증가하는 것을 알 수 있는데, 이는 본 실험에서 PEDOT의 전기중합에 필요한 임계전압이 약 1V 정도이며 PEDOT의 전기중합이 효과적으로 이루어지고 있음을 의미한다. 이를 근거로 본 연구에서 CNT 위에 PEDOT 고분자의 증착 시 전기중합 인가전압을 2~3V의 범위로 조절하였고 중합시간은 60~120초 동안 수행하였다.

Fig. 2는 PET 기판 위에 증착된 CNT(사진 (a))와 그 위에 전기중합에 의해 PEDOT를 코팅한 전극시료들(사진 (b)~(d))의 FESEM 표면 형상들을 나타낸 것이다. PEDOT의 전기중합 시 인가전압이 증가할수록 또 중합시간이 길수록 전기중합 반응이 더 활성화되면서 더 많은 PEDOT가 CNT 위에 선택적으로 증착되었음을 알 수 있다.

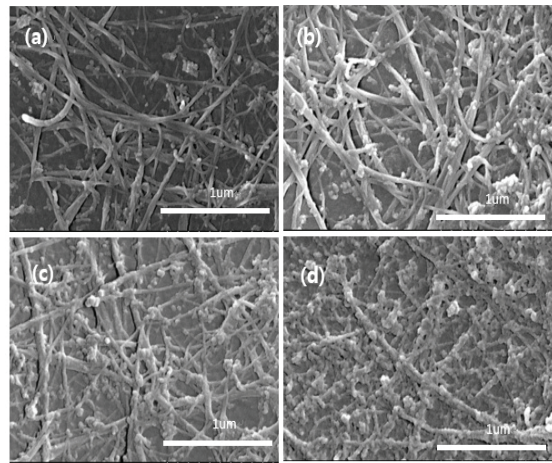


Fig. 2. FESEM images of (a) CNTs and (b)-(d) CNT coated with PEDOT under the conditions of applied voltages and process times, such as (b) 2 V and 120 s, (c) 3 V and 60 s, and (d) 3 V and 120 s.

3.2 전극의 광투과율 및 면저항

Fig. 3은 CNT 전극(기호 '(0)')과 그 위에 PEDOT가 코팅된 하이브리드 전극(기호 '(1)-(4)'), 그리고 질산(HNO_3) 후 처리를 추가로 수행한 하이브리드 전극(기호 '(5)-(8)') 시료들의 가시광 투과율(T_{vis} , %)과 전기적 면저항(R_{sh} , Ω/sq)의 측정 결과를 나타낸 것이다.

여기서, 광투과율은 360~740nm의 가시광선 영역의 투과율의 평균값을 산출한 것으로서, CNT 전극의 경우 약 85.9%의 광투과율을 보였으나, PEDOT가 코팅된 전극들의 경우에는 전체적으로 약 80.2~83.9% 정도로 다소 낮아졌다(Table 2 참조). 여기서, PEDOT의 전기중합 인가전압이 높거나 중합시간이 길수록 PEDOT의 코팅에 따른 광투과

율의 감소는 더 크게 나타났으나, 본 연구에서는 전기중합을 이용하여 PEDOT를 CNT 위에만 선택적으로 코팅하였기 때문에 기존의 다른 연구들에 비하여 광투과율의 감소를 최대한 억제할 수 있었다.

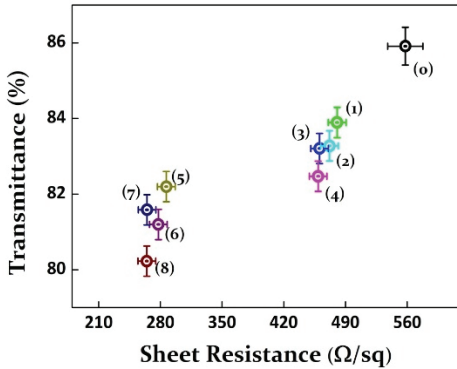


Fig. 3. The visible light transmittance and electric sheet resistance measured from CNTs [denoted as '(o)'] and PEDOT-coated CNTs without [denoted as '(1)'-'(4)'] and with [denoted as '(5)'-'(8)'] HNO₃-treatment.

Table 2. The results of visible transmittance (T_{vis}), sheet resistance (R_{sh}), and yellowness (b^*) measured from the CNT and PEDOT-coated CNT electrode specimens.

Electrode ID	T_{vis} (%)	R_{sh} (Ω/sq)	b^*
(0)	85.9	558	1.50
(1)	83.9	480	1.04
(2)	83.2	461	0.37
(3)	83.3	472	0.43
(4)	82.5	459	0.02
(5)	82.2	287	1.08
(6)	81.6	265	0.32
(7)	81.2	278	0.37
(8)	80.2	265	-0.10

또한, Fig 3에 함께 나타낸 바와 같이, CNT 전극의 경우 면저항이 약 558Ω/sq 이었던 것에 비하여 기호 '(1)-(4)'로 표시한 바와 같이 PEDOT가 코팅된 하이브리드 전극들의 경우에는 면저항이 약 459-480Ω/sq 범위로 감소하였음을 알 수 있다(Table 2 참조). 이는 전기중합에 의해 CNT에 코팅된 PEDOT 고분자 입자들이 CNT 사이의 전자이동을 용이하게 하는 전도다리 (conduction bridge) 역할을 하여

CNT의 여과임계 (percolation threshold)를 낮추고 CNT와 CNT 사이의 접촉저항을 줄이는 효과 때문이라 판단된다.[20] 또한, 기호 '(5)-(8)'로 표시한 바와 같이 PEDOT를 코팅한 후 질산 처리된 하이브리드 전극들의 경우에는 면저항이 약 286-265Ω/sq 정도로 현저히 더 감소하였음을 알 수 있다. 일반적으로 계면활성제로 사용되는 SDS는 전자의 흐름을 방해하는 작용을 하는 것으로 알려져 있다. 본 연구에서는 전기중합시 PEDOT와 SDS를 혼합한 용액을 사용하였는데, 질산처리에 의해 전극에 포함되어 있던 SDS의 일부가 제거되었기 때문이라 사료된다.

3.3 전극의 색도 특성

CNT가 투명전극의 소재로서 상용화되기 위해서는 낮은 면저항과 높은 가시광 투과율 뿐 아니라 거의 무색에 가까운 색도 특성을 보유해야 한다. 일반적으로 투명전극의 색도 특성은 yellowness(b^*)로 표현되는데, b^* 가 양의 값으로 증가하면 노랑색쪽으로 음의 값으로 증가하면 파랑색에 가까운 색깔을 띠게됨을 의미한다. 여기서, 투명전극의 요건으로서 색도 특성은 b^* 값이 최대 1 이하이어야 하고 0에 가까울수록 이상적이라 할 수 있다.

Fig 4는 본 연구에서 제작한 CNT 전극 및 CNT 위에 PEDOT가 코팅된 하이브리드 전극의 redness와 yellowness에 대한 정량적인 측정 결과를 나타낸 것이다. 우선, CNT 전극(기호 '(o)')의 경우 b^* 값이 약 1.5로 측정된 바, 기존에 알려진 바와 같이 yellowness가 상당히 높은 것을 알 수 있다. 이에 비하여 시료기호 '(1)'-'(4)'에 표시한 하이브리드 전극들에서와 같이 전기중합에 의해 CNT 위에 코팅된 PEDOT 입자가 더 많은 전극일수록 b^* 값이 0에 더 가까움으로 감소하였음을 알 수 있다(Table 2 참조).

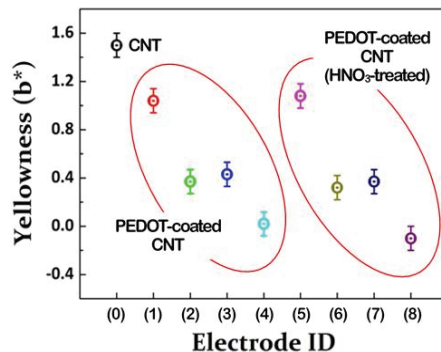


Fig. 4. The chromatic properties (a^* : redness and b^* : yellowness) measured from CNTs and PEDOT-coated CNTs without and with HNO₃-treatment.

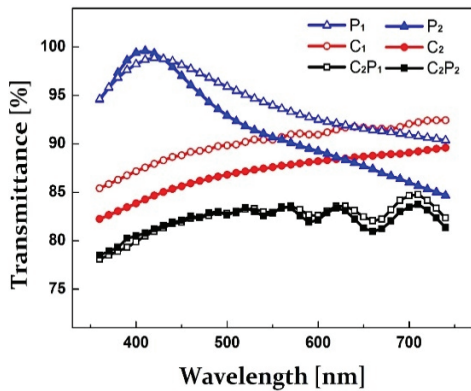


Fig. 5. The transmittance spectra measured from the various specimens such as CNTs ('C₁' and 'C₂'), PEDOT films ('P₁' and 'P₂'), and PEDOT-coated CNTs ('C₂P₁' and 'C₂P₂').

Fig 4의 결과에 대한 이유를 규명하기 위하여 두께가 다른 두 개씩의 CNT 시료(즉, 'C₁' 및 'C₂') 및 PEDOT 시료(즉, 'P₁' 및 'P₂'), 또 동일한 두께의 CNT 위에 두께가 다른 PEDOT를 코팅한 두 개의 하이브리드 시료(즉, 'C₂P₁' 및 'C₂P₂')들에 대하여 360~740nm의 가시광선 파장 영역에서 광투과율을 측정하여 그 결과를 Fig. 5에 비교하였다. 여기서, 'C₁'과 'C₂'로 표시한 CNT 시료는 스프레이 코팅 방법으로 각각 180초, 240초 동안 증착한 것이고, 'P₁'과 'P₂'로 표시한 PEDOT 시료는 전기중합 방법을 이용하여 3V의 동일한 인가전압에서 각각 60초 및 120초 동안 증착한 것이다. 또한, 'C₂P₁' 및 'C₂P₂' 등으로 표시한 하이브리드 시료는 'C₂'의 CNT 위에 두께가 다른 'P₁'과 'P₂'의 PEDOT를 각각 코팅한 것이다.

우선, PEDOT의 경우에 장파장 보다는 단파장 영역에서 더 높은 투과율을 가지고 있으며, 두께가 증가할수록 장파장 영역에서의 투과율이 더 급격히 감소하는 것을 알 수 있다. 이는 PEDOT의 두께가 증가할수록 노랑색에 비하여 파랑색이 상대적으로 더 강하게 나타남을 의미하며, 실제로 'P₁'과 'P₂' 시료의 b*값을 측정된 결과 각각 약 -2.72 및 -3.11 등으로 나타났다. 이와는 달리, CNT의 경우에는 단파장 보다는 장파장 영역에서 투과율이 더 높게 나타난 바 파랑색 보다는 노랑색에 가까운 색깔을 띠는 것을 의미하며, 'C₁'과 'C₂' 시료로부터 측정된 b*값의 크기가 각각 약 1.1과 1.6으로서 CNT의 두께가 증가할수록 더 강한 노랑색을 띠는 것으로 나타났다. 즉, PEDOT와 CNT는 두께의 증가에 따라 b*값이 서로 반대 방향으로 변화하는 상호 보색의 관계를 갖는 것을 알 수 있다.

이와 같이 PEDOT와 CNT가 두께에 따라 서로 상반되는 b*값의 변화를 갖는 것은 Fig. 5의 'C₂P₁' 및 'C₂P₂'로 표

시된 하이브리드 시료의 경우 광투과율이 단파장과 장파장 영역에서 큰 차이가 없이 비교적 균일하게 나타나게 하는 결과를 가져 온 것으로 판단된다. 실제로 하이브리드 시료의 b*값은 'C₂P₁'의 경우 약 0.37, 'C₂P₂'의 경우 약 0.02 등으로 측정된 바, 이는 CNT나 PEDOT의 b*값에 비하여 0에 더 가까운 값을 갖는 것으로 나타나 거의 무색에 근접하는 색도 특성을 갖는다고 할 수 있다. 결국, 본 연구에서는 하이브리드 전극 제작 시 CNT의 두께가 일정했기 때문에 CNT 자체의 색도 특성에는 변화가 없었다고 가정할 때, 본 연구에서 제작된 하이브리드 전극의 색도 특성이 Fig 4와 같은 변화를 보인 것은 CNT 위에 코팅된 PEDOT의 두께에 따른 색도 특성의 변화가 직접적으로 영향을 미친 결과라 판단된다.

4. 결론

본 연구에서는 CNT 위에 PEDOT 고분자를 코팅한 하이브리드 투명전극을 제작하고, PEDOT의 전기중합 조건에 따라 전극의 가시광 투과율, 전기적 면저항, 색도 특성 등의 변화를 분석하였다. 제작된 전극시료들에 대한 FESEM 표면형상의 측정 결과, 전기중합 방법에 의해 CNT 위에 PEDOT층이 선택적으로 코팅되었음을 확인하였고, 이는 PEDOT의 코팅에 따른 전극의 투과율 감소는 억제하면서 CNT 사이의 전자 이동을 용이하게 함으로써 전극의 면저항이 감소하는 효과가 발생하였고, 질산 후처리를 통한 계면활성제의 제거 효과로 전극의 면저항을 현저히 더 줄일 수 있음을 확인하였다. 또한, PEDOT를 CNT 위에 코팅함으로써 CNT의 높은 yellowness를 현저히 감소시켜 거의 무색에 가까운 색도 특성을 얻을 수 있었다. 결론적으로, 본 연구의 결과로부터 적절한 두께의 PEDOT를 전기중합 방법에 의해 CNT 위에 선택적으로 코팅함으로써 80% 이상의 높은 광투과율을 유지하면서 CNT 전극이 보였던 높은 면저항과 비이상적인 색도 특성 문제를 해결할 수 있을 것으로 사료된다.

감사의 글

본 논문은 교육부 및 한국연구재단의 BK21플러스 사업으로 지원된 연구임(No. NRF-2017R1A2B4007697).

참고문헌

- Guangxia Yu, Weixiang Wu, Qiang Zhao, Xiaoyun Wei and Qing Lu, "Efficient immobilization of acetylcholinesterase onto amino functionalized carbon

- nanotubes for the fabrication of high sensitive organophosphorus pesticides biosensors”, *Biosens. Bioelectron.* Vol. 68, pp. 288-294, 2015.
2. Min Li, Fu Liu, J.P. Cheng, J. Ying and X.B. Zhang, “Enhanced performance of nickel–aluminum layered double hydroxide nanosheets carbon nanotubes composite for supercapacitor and asymmetric capacitor”, *J. Alloy. Compd.* Vol. 635, pp. 225-232, 2015.
 3. Xoz M. G., Cheng Z. F., Han J. Y. and Zhang S. L., “Extremely stretchable all-carbon-nanotube transistor on flexible and transparent substrates”, *Appl. Phys. Lett.* Vol. 105, pp.143504, 2014.
 4. Chen Y. Z., Medinam H., Tsai H. W., Wang Y. C., Yen Y. T., Manikandan A. and Chieh Y. L., “Low Temperature Growth of Graphene on Glass by Carbon-Enclosed Chemical Vapor Deposition Process and Its Application as Transparent Electrode”, *Chem. Mat.* Vol. 27, pp.1646-1655, 2015.
 5. Zilberberg K., Gasse F., Pagui R., Polywka A., Behrendt A., Trost A., Heiderhoff R., Gorm P. and Riedl T., “Highly Robust Indium-Free Transparent Conductive Electrodes Based on Composites of Silver Nanowires and Conductive Metal Oxides”, *Adv. Mater.* Vol. 24, pp. 1671-1678, 2014.
 6. Yang G. H., Liu B., Cheng K. and Du Z., “Modulation of optical transmittance and conductivity by the period, linewidth and height of Au square mesh electrodes”, *Opt. Express.* Vol. 23, pp. A62-A70, 2015.
 7. Park J. M., Wang Z. J., Kwon D. J., Gu G. Y. and DeVries K. L., Electrical properties of transparent CNT and ITO coatings on PET substrate including nano-structural aspects, *Solid-State Electron.* Vol. 79, pp. 147-151, 2013.
 8. Wang X., li Z., Xu W., Kulkarni S. A., Batabyal S. K., Zhang S., Cao A. and Wong L, H., “TiO₂ nanotube arrays based flexible perovskite solar cells with transparent carbon nanotube electrode”, *Nano Energy.* Vol. 11, pp. 728-735, 2015.
 9. Dong P., Zhu Y., Zhang J., Hao F., Wu J., Lei S., Lin H., Hauge R. H., Tour J. M. and J. Lou, “Vertically aligned carbon nanotubes/graphene hybrid electrode as a TCO_ and Pt-free flexible cathode for application in solar cells”, *J. Mater. Chem. A.* Vol. 2, pp. 20902-20907, 2014.
 10. Lee C. S., Yoo J. E., Shin K., Paek C.O. and Bae J.,” Carbon nanotube–silver nanowire composite networks on flexible substrates High reliability and application for supercapacitor electrodes, *Phys”. Status Solidi A-Appl. Mat.* Vol. 211, pp.2890-2897, 2014.
 11. Lin J. Y., Wang W. Y. and Chou S. W., “Flexible carbon nanotube polypropylene composite plate decorated with poly(3,4-ethylenedioxythiophene) as efficient counter electrodes for dye-sensitized solar cells”, *J. Power Sources.* Vol. 282, pp.348-357, 2015.
 12. Yoo J. H., Kim Y. K., Han M. K., Choi S. H., Song K.Y., Chung K. C., Kim J. M. and Kwak J. H., “Silver Nanowire–Conducting Polymer–ITO Hybrids for Flexible and Transparent Conductive Electrodes with Excellent Durability”, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* Vol. 29, pp. 15928-15934, 2015.
 13. Blattmann C. O., Sotiriou G. A. and Pratsinis S. E., “Rapid synthesis of flexible conductive polymer nanocomposite films”, *Nanotechnology.* Vol. 26, pp. 125601, 2015.
 14. Wang H., Liu Y., Fei G. and Lan J., “Preparation, morphology, and conductivity of waterborne, nanostructured, cationic polyurethanepolypyrrole conductive coatings”, *J. Appl. Polym. Sci.* Vol. 41445, pp. 1-11, 2015.
 15. Wengeler L., Schmitt M., Peters K., Scharfer P. and Schabel W., “Comparison of large scale coating techniques for organic and hybrid films in polymer based solar cells”. *Chem. Eng. Process.* Vol. 68, pp. 38-44, 2013.
 16. S.H. Han, B.J. Kim, J.S. Park, Effects of the corona pretreatment of PET substrates on the properties of flexible transparent CNT electrodes, *Thin Solid Films.* Vol. 572, pp. 73-78, 2014.
 17. Inzelt G., Pineri M., Schultze J. W. and Vorotyntsev M. A., “Electron and proton conducting polymers_ recent developments and prospects”, *Electrochim. Acta.* Vol. 45, pp. 2403-2421, 2000.
 18. Bystrzejewski M., Huczko A., Lange H., Gemming T., Büchner B. and Rummeli M. H., “Dispersion and diameter separation of multi-wall carbon nanotubes in aqueous solutions”, *J. Colloid Interface Sci.*, Vol. 345, pp. 138-142, 2010.
 19. Geng H. Z., Kim K. K, So K. P., Lee Y. S., Chang Y. K. and Lee Y. H., “Effect of Acid Treatment on Carbon Nanotube-Based Flexible Transparent Conducting Films”, *J. Am. Chem. Soc.* Vol. 129, pp. 7758-7759, 2007.
 20. Hecht D. S., Hu L.B. and Irvin G., “Emerging transparent electrodes based on thin films of carbon nanotubes, graphene, and metallic nanostructures”, *Adv. Mater.* Vol. 23, pp. 1482-1513, 2011.

접수일: 2019년 8월 22일, 심사일: 2019년 9월 19일,
 게재확정일: 2019년 9월 25일