

## 전기 방사를 이용한 고분자/금속산화물 복합소재 기반의 투명전극 제조 및 특성 분석

강혜주\* · 정현택†

\*대진대학교 에너지공학부, 대학원생

†대진대학교 에너지공학부, 교수

(2021년 11월 30일 접수: 2021년 12월 23일 수정: 2021년 12월 23일 채택)

### Preparation and Characterization of transparent electrode based on polymer/metal oxide composite via electrospinning

Hye Ju Kang\* · Hyeon Taek Jeong†

*Division of Energy Engineering, Daejin University,*

*1007 Hoguk Road, Pocheon-si, Gyeonggi-do, 487-711, Korea*

*(Received November 30, 2021; Revised December 23, 2021; Accepted December 23, 2021)*

요 약: 본 연구는 나노섬유를 제조하는데 빠르고 효과적인 전기방사법을 이용하여 PVA(Polyvinyl alcohol)와  $\text{AgNO}_3$ 를 혼합하여 제조한 용액을 금속산화물 기반 나노 섬유로 이루어진 투명 전극을 제조하고 그 특성을 분석하였다. PVA/ $\text{AgNO}_3$  혼합 용액을 전기방사법을 이용하여 유리기판 위에 나노 섬유 구조체 형태로 방사하여 250 °C에서 2 시간 동안 열처리 과정을 통해 전기 전도성이 향상된 은 나노 섬유 기반 투명 전극을 제조하였다. 제조된 투명전극은 four-point probe 장비를 이용하여 전기적 특성을 분석하였으며, UV - Vis spectrophotometer 를 이용하여 제조된 투명전극의 투과도를 확인하였다. 또한, Scanning Electron Microscopy (SEM)과 Energy Dispersive Spectrometer(EDS)를 통해 은 나노 섬유의 표면 특성과 성분을 확인하였다. 이러한 분석들을 통해, 전기 방사 시간에 따른 면 저항과 투과도의 최적화된 조건을 확인할 수 있었으며, 은 나노 섬유로 이루어진 투명 전극은 전기적, 광학적, 기계적 특성이 우수하여 태양전지, 디스플레이, 터치스크린과 같은 차세대 유연 디스플레이에 적용 가능성을 보여주었다.

주제어 : 나노섬유, 전기방사법, PVA/  $\text{AgNO}_3$  혼합용액, 은 나노섬유, 투명전극

Abstract : We have confirmed that optimized transmittance and surface resistance by electrospinning time, also the fabricated transparent electrode composed of silver nanofiber with excellent electrical, optical and mechanical performances is showed applicability to next generation flexible displays such as solar cells, displays, and touch screens. → We have confirmed the optimized transmittance and surface resistance by electrospinning time Also the fabricated

---

†Corresponding author

(E-mail: jht4321@daejin.ac.kr)

transparent electrode composed of silver nanofiber with excellent electrical, optical and mechanical performances showed applicability to next generation flexible displays such as solar cells, displays, and touch screens.

*Keywords* : Nano fiber, electrospinning, PVA/ AgNO<sub>3</sub> solution, silver nano fiber, transparent electrode

## 1. 서론

전도성 투명전극에서 중요한 두 가지 물성은 광 투과도(transmittance, T)와 면 저항(sheet resistance, RS)이며 통상 80 % 이상의 높은 투과도와 면 저항 500  $\Omega$ /sq 이하의 전기 전도도를 가진다 [1]. 현재 통신 및 전자기기들은 과학기술이 급속도로 발달해 가면서 점점 소형화, 경량화가 되어가고 있으며, 유연성 외에도 다양한 기능을 갖춘 기기들이 요구되고 있다. 유연성 디스플레이, 트랜지스터, 터치패널, 태양전지 등과 같은 유연한 전자기기를 제작하기 위해서는 높은 전기 전도도와 가시광 영역에서 우수한 투과도를 나타내야 한다. 현재 투명 전극으로 사용 가능한 차세대 소재로 투명 전도성 산화물(transparent conducting oxide, TCO), 은 나노 와이어(silver nanowire), 탄소나노튜브(carbon nanotube, CNT), 그래핀(graphene), 전도성 고분자(conducting polymer)가 연구되고 있으며, 현재 가장 보편적으로 사용되는 투명 전극으로는 인듐 주석 산화물(indium tin oxide, ITO) 박막이 있다 [2]. ITO는 높은 전기 전도성을 바탕으로 가장 널리 사용되고 있지만 주재료인 인듐의 원가가 높고, 사용량의 증가로 인한 재료 고갈의 한계점이 존재하며, 세라믹 재료의 부서지기 쉬운 특성(brittle property) 때문에 유연한 소자에 적용하기 힘든 한계점을 가지고 있다 [3]. 따라서, ITO를 대체할 만한 새로운 전도성 물질인, 그래핀(graphene), 탄소나노튜브(CNT)와 더불어 금속 나노 와이어(metal nanowire)에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 특히 금속 나노 와이어 기반의 투명전극은 금속 특유의 높은 전기전도성 및 유연성과 더불어 높은 종횡비(aspect ratio)를 가지는 특성을 바탕으로 전도유망한 차세대 재료로 주목받고 있다 [4].

금속 가운데 은(silver)은 전도성이 좋은 물질로 나노 입자 표면의 crystal plane의 반응성 차이가

이등방성 성장을 유도해 나노 와이어 형태로 합성이 가능하기 때문에 금속 기반 나노 와이어 가운데 가장 많이 연구되고 있다 [5,6]. 이러한 은 나노 와이어는 저항 값이 ITO보다 작으며, 잘 깨지지 않는 장점이 있어 차세대 유연기판 시장에 새로운 대체 소재로 기대되고 있다 [6-8].

전기방사는 고분자 용액에 전압을 인가하게 되어 발생하는 Taylor-cone젯(jet)의 불안정한 거동으로 인해 1차원 나노섬유를 연속적으로 제조할 수 있는 기술로서 20세기 말부터 나노기술(nanotechnology)에 대한 관심이 급증하면서 활발하게 연구가 진행되고 있다. 특히, 전기방사 기술은 고분자, 금속산화물, 금속 및 이들의 복합소재를 포함한 다양한 소재들을 나노 섬유 형상으로 손쉽게 제작할 수 있는 큰 장점이 있어, 필터막, 가스센서, 이차전지 전극 소재 및 전기화학 촉매 응용에 매우 유용한 기술로 평가받고 있다 [9-12].

따라서 본 연구에서는 PVA와 AgNO<sub>3</sub>의 혼합용액을 전기방사법을 이용하여 투명 전극을 제조하였으며, 다양한 농도의 PVA/AgNO<sub>3</sub> 혼합용액을 제조하여 투명 전극의 전기 전도성과 투과도를 최적화 하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 실험 재료

전기방사용액을 제조하기 위해서 PVA (Polyvinyl alcohol, 삼전화학) 및 AgNO<sub>3</sub> (99.8 %, 삼전화학)를 사용하였으며, 용매로는 증류수 (Distilled Water)를 사용하였다. 전기 방사 실험을 통해 얻어지는 은 나노 기반 섬유를 수집하는데 이용된 slide glass는 Marienfeld사 제품을 사용하였으며 실험에 사용되는 전기 방사 장비 및 니들(21G)은 나노엔씨에서 구매한 제품을 사용하였다.

## 2.2. 전기방사 용액 제조

전기방사용액을 만들기 위해 먼저 PVA (Polyvinyl alcohol)을 증류수에 15 wt%의 농도로 80 °C에서 3 시간 동안 교반하여 균일하게 용해시켰다. 그 다음, 용해된 PVA 용액에 AgNO<sub>3</sub>를 PVA대비 2배의 중량비로 넣은 후 1 시간 동안 초음파처리를 하여 PVA용액에 AgNO<sub>3</sub>를 효과적으로 용해시켰다. 그 후 상온에서 24 시간 동안 교반 하여 PVA/ AgNO<sub>3</sub> 용액을 제조하고 이를 전기방사를 통하여 투명전극의 소재로 사용하였다.

Table 1. Raw materials for transparent electrode

Raw material	Weight (g)
PVA	4.5
AgNO <sub>3</sub>	9
증류수	25.5

## 2.3. 전기방사공정

전기 방사를 통해 나노 섬유를 제작하기 위해 PVA/AgNO<sub>3</sub> 혼합 용액을 주입한 10 mL 용량의 주사기를 전기 방사 장비 내부의 주사기 펌프 (syringe pump)에 삽입한다. 이 때, 용액의 투입 속도는 0.1 mL /hr로 유지되도록 하고, 주사기 팁과 방사판의 거리(TCD, Tip to Collector Distance)는 12 cm로 하였으며, 인가 전압은 18 kV로 설정하여 전기 방사를 실시하였다. 기판은 유리(slide glass)를 사용하였고, 방사온도는 상온에서 각각 60 min, 120 min, 240 min으로 방사 시간을 다르게 하여 방사 시간에 따른 전기 전도성 및 투과도의 변화를 관찰 하였다.

## 2.4. 열처리

나노섬유 형태의 PVA/AgNO<sub>3</sub> 구조체를 열처리 과정을 통하여 전기적 특성을 감소시킬 수 있는 PVA를 제거하고, AgNO<sub>3</sub>의 은 이온을 은으로 환원하였다. 이 때, 상온 조건에서 분당 10 °C의 승온 속도로 각각 200 °C, 250 °C, 300 °C의 열 처리 온도로 승온 시킨 후 2 시간 동안 등온을 유지 시키어 그 특성의 변화를 비교 분석 하였다.

## 2.5. 은 나노 섬유의 표면 및 물리적 특성 분석

전기방사를 통해 제조된 PVA/AgNO<sub>3</sub> 나노섬유 구조체의 표면 특성을 확인하기 위해 SEM

(Scanning Electron Microscopy, Hitachi S-4000, 전압: 20.0 kV, 방출 전류: 88  $\mu$ A)을 사용하여 열처리 전과 후의 나노 섬유 구조체의 변화를 확인하고 EDS(Energy Dispersive Spectrometer)를 사용하여 나노 섬유의 구성 성분을 확인하였다. 투명전도성 필름의 투과도(T) 측정하기 위해 UV-vis spectroscopy를 사용하였으며, 투명 전도성 필름의 중요한 물성 중 하나인 면 저항(Rs)을 측정하기 위해 four-point probe 장치를 이용하여 면 저항을 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. Scanning Electron Microscopy (SEM), Energy Dispersive Spectrometer (EDS)

Fig. 1은 200 °C, 250 °C, 300 °C 의 온도에서 각각 열처리 전과 후에 나타나는 은 나노 섬유의 표면 이미지를 보여준다. 전기방사는 1차원의 나노 물질을 연속적으로 제조할 수 있는 효과적인 공정방법으로 [18] 이러한 전기방사를 통해 PVA/AgNO<sub>3</sub> 혼합 용액을 전기 방사 시키면 Fig. 1의 (a)와 같이 다양한 지름을 갖는 섬유가 쌓이게 된다. 전기 방사를 통해 얻어진 PVA/AgNO<sub>3</sub> 기반의 섬유는 직경이 1  $\mu$ m 이하, 길이는 수 cm 수준으로 섬유 가닥이 서로 얽혀 있는 상태로 Fig. 2과 같이 관찰된다. 이러한 PVA/AgNO<sub>3</sub> 기반 나노 섬유를 열처리하면 PVA가 대부분 제거되고 직경이 감소하게 된다. 전기 방사 후 열처리를 통해 얻은 은 나노 섬유는 길이가 1 cm 이상, 직경이 50~500 nm 수준으로 큰 종횡비를 갖게 되며 이러한 특성은 전기 전도도를 향상에 유리한 작용을 할 수 있다[19]. 또한 섬유가 맞닿은 부분의 PVA가 서로 녹아들어가 fused junction을 형성하여 저항을 감소시키고 전기 전도도 향상에 도움을 줄 수 있다 [13]. 기존의 많은 연구에서 탄소 나노튜브와 Ag 나노와이어가 접촉저항이 큰 경향을 띄었던 것은 Fig. 2와 같이 와이어 사이의 연결부위가 단순히 Touched junction으로 이루어졌기 때문이라고 보고되고 있다 [14]. Fig. 1의 (b), (c), (d)를 통해 열처리 온도에 따라 나노 섬유의 모양이 달라지는 것을 확인할 수 있었으며, (b)의 경우 열 처리 온도가 높지 않아서 PVA의 분해가 효과적으로 이루어지지 않았을 것으로 판단되며 (c)의 경우 섬유가 끊어진 부분도 보이지만 섬유의 형태가 다른 조건의 샘플에 비해 잘 형성되어 있는 것을 확인 하였다.

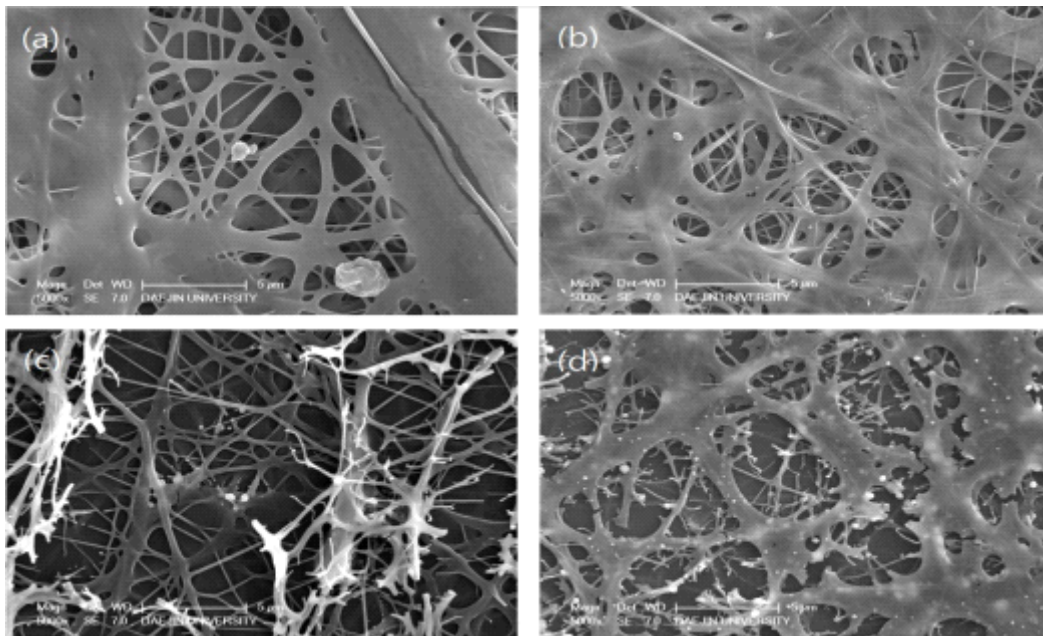


Fig. 1. SEM image of the silver nanofiber after heat treatment (a) before treatment, (b) 200 °C, (c) 250 °C, (d) 300 °C.

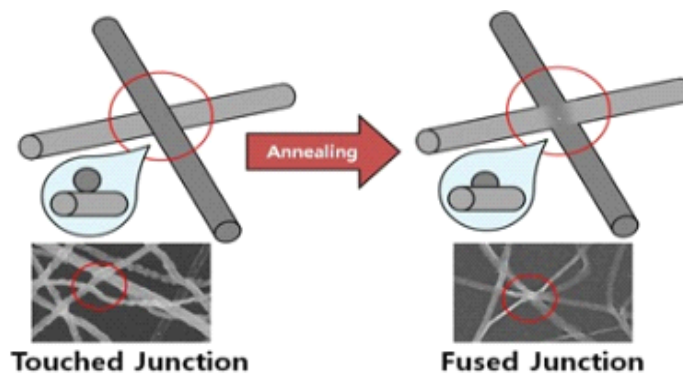


Fig. 2. Schematic diagram of fused junction for silver nano-wire.

이러한 결과는 250 °C의 열처리 온도가 다른 온도에 비해 섬유 형성에 효과적이라고 판단되며, 이러한 섬유 형태가 많을수록 전기 전도도의 향상을 예상할 수 있겠다.

또한, 열처리 후 유리판 위에 쌓인 은 나노 섬유의 성분을 확인하기 위해 EDS를 이용하여 분석하여 보았다. Fig. 3는 250 °C에서 열처리 한 은 나노 섬유의 성분을 나타내고 있으며, 그 결과는 은 성분의 비율이 73.88 %로 높은 것을 확인할 수 있었다.

### 3.2. 광학적 특성

투명전극의 응용에서 중요하게 요구되는 특성은 투과도 및 투명도는 전기 방사 시간에 따라 기판에 방사되는 섬유 양의 차이에 따라 달라지며, 본 연구에서는 전기 방사 시간을 각각 60, 120, 240 분으로 방사 시간을 다르게 하여 방사한 후 250 °C에서 열처리를 하여 PVA를 제거하고 투과도를 측정 하였으며, 그 결과로 방사 시간에 따라 각각 97 %, 54 %, 11 %의 투과율이 측정되었다. Fig. 4에 각 방사 시간당 투과도의

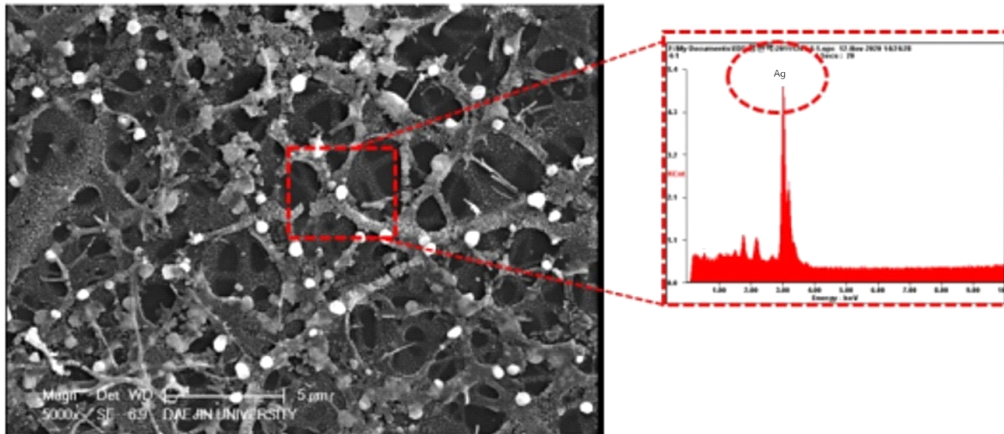


Fig. 3. EDS analysis of silver nanofiber after heat treatment at 250 °C.

Table 2. The composition of silver nanofiber after heat treatment at 250 °C

Element	Wt %	At %
O	10.62	34.01
Na	5.30	11.82
Mg	3.72	7.84
Si	5.36	9.77
Ag	73.88	35.11
Ca	1.13	1.44

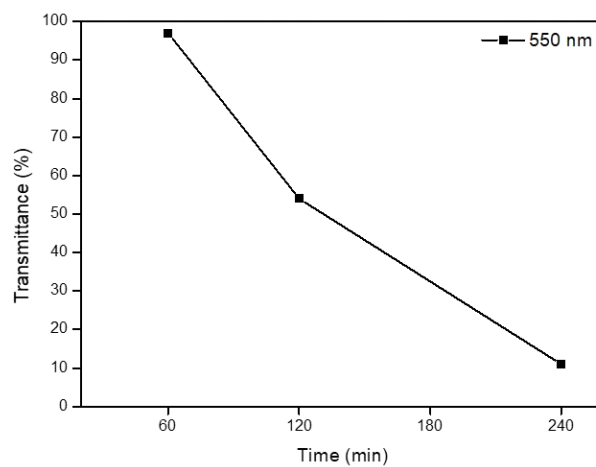


Fig. 4. Transmittance at 550 nm wavelength band with different electrospinning time.

변화를 나타낸 그래프로 550 nm의 파장에서 투과도 값을 나타내었으며, 방사 시간의 증가에 따른 투과도의 변화는 일정하게 감소함을 확인할 수 있었다. 이러한 결과는 방사 시간과 투과도는 반비례관계에 있음을 나타내며, 방사 시간을 조절함으로써 투과도의 최적화를 할 수 있다는 것을

확인 할 수 있었다 [15]. Fig. 5는 방사 시간에 따른 투명전극의 투명도를 나타낸 사진으로써 방사 시간이 길어짐에 따라 투과도가 낮아지는 것을 볼 수 있으며, Fig. 4와 부합되는 결과를 나타낸다.

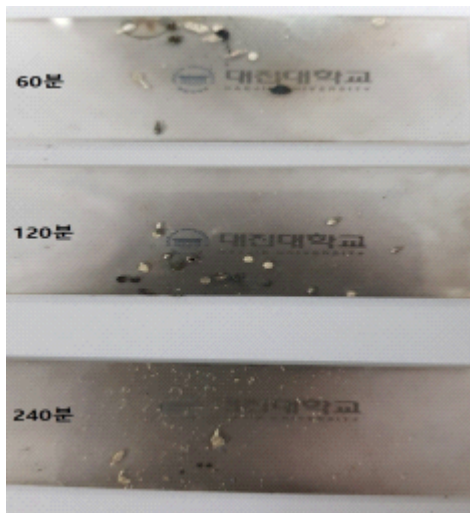


Fig. 5. Photos of transparent electrodes with different electrospinning time.

### 3.3. 전기 방사 시간에 따른 전기적 특성 비교 분석

제조된 은 나노 섬유 기반 투명전극의 투과도에 따른 전기적 특성의 변화를 관찰하기 위해서 면 저항( $R_s$ )을 측정하였다. Fig 6에 나타난 바와 같이 투과도가 감소할수록 면 저항이 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 이는 전기 방사 시간이 길어질수록 기판에 쌓이는 나노 섬유의 양이 증가하고 두께가 증가함에 따른 현상으로 판단된다. 반면에 Fig. 6을 보면 전기 방사 시간이 길어질수록

면 저항은 낮아지는 경향을 확인 할 수 있었으며, 면 저항이 가장 낮은 경우는  $12.56 \Omega/\text{sq}$ 로 이때 투과도는 11 %로 확인 할 수 있었고, 반면에 투과도가 97 %로 높았을 경우는 면 저항이  $174.9 \Omega/\text{sq}$ 로 측정된 것을 확인 할 수 있었다. 이러한 결과는 본 연구를 통해서 제조된 투명전극의 산업적 적용 및 응용에 대한 충분한 가능성을 보여준다 [16].

## 4. 결론

본 연구에서는 나노 섬유를 빠르고 효과적으로 제조할 수 있는 전기방사법을 이용하여 은 나노 섬유로 이루어진 투명 전극을 제작하고 전기 방사 시간에 따른 투과도 및 전기적 특성을 측정하였다. PVA/ $\text{AgNO}_3$  혼합 용액을 제조하여 유리기판 위에 방사 하여 PVA/ $\text{AgNO}_3$  나노 섬유 구조체를 형성하고 각각  $200^\circ\text{C}$ ,  $250^\circ\text{C}$ ,  $300^\circ\text{C}$ 의 온도에서 2 시간 동안 열처리 과정을 통하여 은 나노 섬유로 이루어진 투명 전극의 전기 전도성을 측정하여 열처리 온도의 최적화를 하였다. 또한 SEM을 통해 은 나노 섬유의 형태를 확인하였고, EDS를 통해 나노 섬유의 주 성분이 은으로 이루어진 것을 간접적으로 확인할 수 있었다. 전기 방사 시간이 길어질수록 투과도와 면저항이 낮아지는 것을 확인할 수 있었으며, 이를 통해, 전도성 투명 필름의 사용 및 응용에 적합한 수준

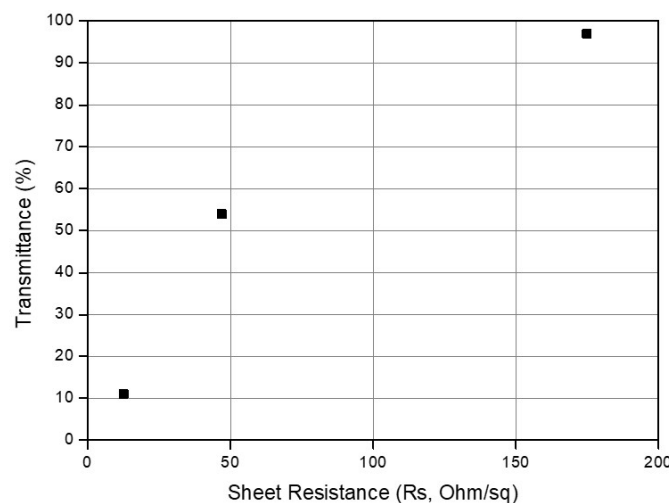


Fig. 6. Surface resistance of silver nanofiber based transparent electrode by different transmittance.

인 투과도 97 %에서 면 저항 174.9  $\Omega$ /sq의 값을 확인 할 수 있었다. 이와 같이, 본 연구를 통하여 제조된 은 나노 섬유 기반 투명전극은 기존 공정 및 전도성 나노와이어의 단점을 보완함으로써 전기적, 광학적, 기계적 특성을 가짐으로 터치 스크린, PDA, PDA폰, 각종 백라이트용 투명전극, 유연성 디스플레이 등에 적용 될 수 있을 것으로 기대된다.

### References

1. J. Y. Hyeon, J. M. Choi, Y. S. Park, J. H. Kang, J. H. Sok, "Characteristics of Electrospun Ag Nanofibers for Transparent Electrodes", *Journal of the Korean Vacuum Society*, Vol 22, Issue 3, pp. 156-161, (2013)
2. M. H. Chung, S. Y. Kim, D. H. Yoo, J. H. Kim, "Materials and Characteristics of Emerging Transparent Electrodes", *Applied Chemistry for Engineering*, Vol 25, No. 3, pp. 242-248, (2014)
3. D. S. Hecht, L. Hu, G. Irvin, "Emerging Transparent Electrodes Based on Thin Films of Carbon Nanotubes, Graphene, and Metallic Nanostructures", *Advanced Materials*, Vol 23, No 13, pp. 1482-1513 (2011)
4. Y. B. Shin, Y. H. Ju, J. W. Kim, "Technical Trends of Metal Nanowire-Based Electrode", *Journal of the Microelectronics and Packaging Society*, Vol. 26, No.4, pp. 15 - 22, (2019)
5. M. Marus, A. Hubarevich, R. Lim, H. Huang, A. Smirnov, H. Wang, W. Fan, and X. Sun, "Effect of silver nanowire length in a broad range on optical and electrical properties as a transparent conductive film," *Opt. Mater*, Vol 7, No. 3, pp. 1105-1112 (2017)
6. Y. Sun, Y. Xia, "Large-Scale Synthesis of Uniform Silver Nanowires Through a Soft, Self-Seeding, Polyol Process", *Advanced Materials*, Vol 14, No. 11, pp. 833-837 (2002)
7. C. H. Liu, X. Yu, "Silver nanowire-based transparent, flexible, and conductive thin film", *Nanoscale Res Lett*, Vol 6, No. 1, p. 75 (2011)
8. J. V. Groep, P. Spinelli, A. Polman, "Transparent Conducting Silver Nanowire Networks", *Nano Lett*, Vol 12, No. 6, pp. 3138-3144 (2012)
9. R. Gopal, S. Kaur, Z. Ma, C. Chan, S. Ramakrishna, T. Matsuura, J. Mem, "Electrospun nanofibrous filtration membrane", *Journal of Membrane Science*, Vol. 281, No 1-2, pp. 581-586 (2006)
10. S. J. Choi, L. Persano, A. Camposeo, J. S. Jang, W. T. Koo, S. J. Kim, H. J. Cho, I. D. Kim, D. Pisignano, "Electrospun Nanostructures for High Performance Chemiresistive and Optical Sensors", *Macromolecular Materials and Engineering*, Vol. 302, No. 8, 1600569 (2017)
11. J. W. Jung, C. L. Lee, S. Yu, I. D. Kim, "Electrospun nanofibers as a platform for advanced secondary batteries: a comprehensive review", Vol. 4, No. 3, pp. 703-750 (2016)
12. K. R. Yoon, J. W. Jung, I. D. Kim, "Recent Progress in 1D Air Electrode Nanomaterials for Enhancing the Performance of Nonaqueous Lithium-Oxygen Batteries", *ChemNanoMat*, Vol. 2, No. 7, pp. 616-634 (2016)
13. H. S. Ryu, J. S. Park, "Effects of Electrospinning Parameters on the Fiber Formation and Application", *Transactions of the Korean hydrogen and new energy*, Vol 29, No. 1, pp. 71-80, (2018)
14. C. S. Ki, D. H. Baek, K. D. Gang, K. H. Lee, I. C. Um, Y. H. Park, "Characterization of gelatin nanofiber prepared from gelatin-formic acid solution", *Polymer*, Vol. 46, No. 14, pp. 5094-5102, (2005)
15. J.-Y. Hyeon, J.-M. Choi, Y.-S. Park, J. Kang, and J. Sok, "Characteristics of Electrospun Ag Nanofibers for Transparent Electrodes," *Journal of the Korean*

- Vacuum Society*, Vol. 22, No. 3, pp. 156  
– 161, (2013)
16. H. Wu, L. Hu, M.W. Rowell, D. Kong,  
J.J. Cha, J.R. McDonough, J. Zhu, Y.  
Yang, M.D. McGehee, Y. Cui,  
“Electrospun Metal Nanofiber Webs as  
High-Performance Transparent Electrode”,  
*Nano Lett*, Vol. 10, No. 10, pp.  
4242–4248, (2010)