Au와 탄소나노튜브 복합체 전극의 연성 향상

우정민 · 전주희 · 강지연 · 이태일 · 명재민[†]

연세대학교 신소재공학부

Enhanced Stretchability of Gold and Carbon Nanotube Composite Electrodes

Jungmin Woo, Joohee Jeon, Jiyeon Kang, Tae Il Lee and Jae-Min Myoung[†]

Information and Electronic Materials Research Laboratory, Department of Materials Science and Engineering, Yonsei University

(2010년 12월 23일 접수 : 2011년 1월 10일 최종수정 : 2011년 1월 10일 채택)

Abstract Gold have been used as an electrode materials having a good mechanical flexibility as well as electrical conductivity, however the stretchability of the gold on a flexible substrate is poor because of its small elastic modulus. To overcome this mechanical inferiority, the reinforcing gold is necessary for the stretchable electronics. Among the reinforcing materials having a large elastic modulus, carbon nanotube (CNT) is the best candidate due to its good electrical conductivity and nanoscale diameter. Therefore, similarly to ferroconcrete technology, here we demonstrated gold electrodes mechanically reinforced by inserting fabrics of CNTs into their bodies. Flexibility and stretchability of the electrodes were determined for various densities of CNT fabrics. The roles of CNTs in resisting electrical disconnection of gold electrodes from the mechanical stress were confirmed using field emission scanning electron microscope and optical microscope. The best mechanical stability was achieved at a density of CNT fabrics manufactured by 1.5 ml spraying. The concept of the mechanical reinforced metal electrode by CNT is the first trial for the high stretchable conductive materials, and can be applied as electrodes materials in various flexible and stretchable electronic devices such as transistor, diode, sensor and solar cell and so on.

Key words stretchable, gold, flexible, CNT, composite.

1. 서 론

차세대 디스플레이는 언제 어디서나 정보를 얻을 수 있는 가볍고 휴대 가능하며, 다양한 표면에 적용 가능한 형태로 발전할 것으로 예상된다. 이러한 조건을 만족시키기 위해서는 유연하며, 연성이 있는 기판에서 구동이 가능한 전극이 필요하며, 이러한 전극은 디스플레이뿐만 아니라 센서, 태양전지 등의 다양한 소자에 적용하기 위한 연구가 이루어지고 있다.¹⁻⁴⁾ 특히 신호를 전달하는 전극의 경우 높은 속도의 소자 구현을 위해 연성을 가지는 동시에 뛰어난 전기적 특성을 가져야 한다. 하지만, 금속 전극의 경우 낮은 물리적 strain에도 쉽게 전도성을 잃는 특성을 가지고 있다.⁵⁾ 이를 위해 입자 형태로 금속 전극을 제작하거나 전극의 구조를 변형하는 연구가 진행 되어 왔으며, 최근 탄소나노튜브와 그래핀, 그리고 전도성 고분자 등의 대체 물질을 통한 연성 전극 구현이 이루어지고

있다.⁶⁻⁹⁾

이런 대체 물질 중 탄소나노튜브는 한 겹의 흑연이 관 형태로 말린 모양으로, 뛰어난 전기적 특성과 광학적 특성, 그리고 높은 기계적 강도와 탄성을 가지고 있어, 투명 전극, 배터리, 방열소재 및 보강제로 사용되고 있다.¹⁰⁻¹²⁾ 하지만, 탄소나노튜브 간의 van der Waals 인력은 bundle을 형성하며, 이러한 분산의 불안정성은 탄소나노튜브 전극의 전기적 특성을 저해하는 요소가 된다.¹³⁾ 그러므로 기존에 사용하고 있는 금속을 사용하면서 crack을 방지할 수 있는 새로운 소재의 개발이 필요하다.

본 연구에서는 전도도가 뛰어난 Au 전극에 탄소나노튜브를 보강제로 사용하여 전극의 연성 정도를 향상 시키는 연구를 진행하였다. 탄소나노튜브는 Au 전극 사이에 삽입 되어 샌드위치 구조로 제작 되었다. 사용된 탄소나노튜브는 spray coating 방식으로 Au 전극 위에 증착하였으며, 삽입되는 탄소나노튜브의 양을 조절하여 tensile strain과 기판의 곡률 변화에 따른 전기적 특성의 변화를 관찰하였으며, 이를 통하여 제작된 전극의 연성 디스플레이 적용가능성을 평가하였다.

[†]Corresponding author

E-Mail : jmmyoung@yonsei.ac.kr (J. -M. Myoung)

2. 실험 방법

본 실험에서는 투명하면서 연성의 성질을 가지는 고분자 물질인 polydimethylsiloxane (PDMS)을 기판으로 사용하였다. PDMS는 Sylgard Silicone Elastomer 184와 Sylgard Curing Agent 184를 10:1 비율로 섞은 뒤 6 mm의 두께로 제작하였다. 합성한 PDMS는 상온에서 기포를 제거한 뒤, 80°C 온도에서 4시간 동안 열을 가해주어 경화시켰다.

실험에 사용된 탄소나노튜브는 아크 방전 공정으로 합성한 두께 2 nm의 단층벽 탄소나노튜브(SWCNT) (Nanosolution Co. Ltd., SA-210)이다. 합성된 탄소나노튜브는 초음파 분사기를 이용하여 분산제 sodium dodecyl sulfate (SDS)와 1:1 비율로 물에 30분 동안 분산하였다. 분산된 용액은 원심분리기를 이용하여 10,000 G에서 20분 동안 분리를 하여 용액을 제조하였다.

제작된 PDMS 기판 위에 금속 마스크를 사용하여 선 형태로 전극을 형성하였다. Au 전극은 thermal evaporator를 이용하여 제작하였으며, 증착 속도는 평균 4 Å/s를 유지하였다. 먼저 100 nm 두께의 Au 전극을 증착한 뒤, 준비한 탄소나노튜브 용액을 spray coating 방식을 이용하여 증착하였다. 탄소나노튜브 밀도에 따른 전극 특성 변화를

관찰하기 위하여 탄소나노튜브가 들어가지 않은 전극과 0.13와 0.38 mL/cm²의 양이 증착된 전극으로 나누어 제작하였다. 탄소나노튜브는 증착 뒤에 전기적 절연성을 가지고 있는 분산제 SDS를 물로 씻어 제거하였다. 마지막으로 다시 한번 Au를 위와 동일한 방법으로 100 nm 두께로 증착하여 Au 전극 사이에 탄소나노튜브 층이 삽입된 구조로 전극을 제작하였다. 전극의 유연성 시험은 기판의 곡률 반경을 9.5, 5.8 그리고 3.4 mm로 변형시키면서 측정하였으며, 연성 시험은 tensile strain을 0%~40%까지 10% 간격으로 늘여주면서 전극의 I-V를 측정하여 변화를 관찰하였다.

본 연구에서 전극의 표면과 탄소나노튜브의 농도는 field emission scanning electron microscope (FESEM)을 이용하여 관찰하였으며, 전극의 균열 정도는 광학 현미경을 통해 분석하였다. 전극의 전기적 특성은 semiconductor parameter analyzer (HP-4145B)를 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1(a)는 본 실험에서 제작한 전극의 개략도이다. 연성을 가지는 PDMS 기판 위에 형성된 Au와 탄소나노튜브

Fig. 1. (a) Schematic illustration of the Au-SWCNT composite electrode. (b) FESEM images of the Au-SWCNT composite electrode while 10% tensile strain was applied.

Fig. 2. The FESEM images of SWCNT films deposited at (a) 0.13 mL/cm² and (b) 0.38 mL/cm².

Fig. 3. Optical microscopy images of Au-SWCNT composite electrodes observed at different magnifications; (a), (b) without SWCNT, (c), (d) 0.13 mL/cm^2 and (e), (f) 0.38 mL/cm^2 of SWCNT inserted.

브 복합체 전극은 탄소나노튜브가 두 층의 Au 전극 (각 100 nm)에 삽입된 형태로 제작 되었다. Fig. 1(b)는 10%의 tensile strain을 전극에 가해주었을 때 FESEM 사진이다. FESEM 사진을 통해서 금속 전극 사이에 균열이 생기는 것을 확인하였다. 또한, 금속 전극 사이에 삽입되어있던 탄소나노튜브 bundle이 물리적 strain이 가해 질 때 늘어나면서 균열된 전극을 연결해 주고 있는 것을 확인하였다. 본 실험에서는 탄소나노튜브의 밀도가 전극의 전기적 특성에 미치는 영향을 관찰하기 위하여 두 가지 다른 농도의 탄소나노튜브를 Au 전극 사이에 삽입하였다. Fig. 2는 spray coating 방식으로 탄소나노튜브를 (a) 0.13 mL/cm^2 와 (b) 0.38 mL/cm^2 의 양으로 증착한 박막의 FESEM 사진이다. 탄소나노튜브의 양이 증가하면서 탄소나노튜브

네트워크의 밀도가 높아진 것을 확인 할 수 있었다.

Fig. 3은 Au 전극에 탄소나노튜브를 삽입하여 전극 복합체를 제조한 뒤, 10%의 tensile strain이 가해 졌을 때 전극 표면을 광학 현미경으로 다른 배율에서 관찰한 사진이다. Fig. 3(a)와(b)는 탄소나노튜브를 삽입하지 않은 Au 전극(두께 : 200 nm)의 표면이며 (c)와(d)는 0.13 mL/cm^2 그리고 (e)와(f)는 0.38 mL/cm^2 의 탄소나노튜브를 삽입한 전극 표면이다. 탄소나노튜브를 전혀 넣어주지 않은 전극의 경우 0.13 mL/cm^2 와 0.38 mL/cm^2 를 삽입한 전극보다 균열된 간격이 더 큰 것으로 확인하였다. 또한, 균열 사이 거리가 0.38 mL/cm^2 를 넣었을 때보다 0.38 mL/cm^2 의 탄소나노튜브를 넣었을 때, 더 좁은 것으로 관찰되었다. 이를 통하여 탄소나노튜브가 Au 전극의 균열을 보완해 주는 것

Fig. 4. The electrical resistance as a function of substrate curvature.

으로 판단 할 수 있었다.

Fig. 4는 삽입된 탄소나노튜브의 양이 0.13, 0.38 mL/cm²인 Au 전극의 곡률 반경이 9.5, 5.8, 3.4 mm으로 변화했을 때, 각각의 저항 값을 나타낸 것이다. 탄소나노튜브가 삽입되지 않은 Au 전극의 초기 저항은 25.1 Ω으로 나타났으며, 기판에 곡률 반경이 9.5와 5.8 mm로 변화하였을 때, 95.1, 1520 Ω으로 저항이 증가하는 것으로 나타났다. 하지만, 곡률 반경이 3.4 mm으로 감소하였을 때, 더 이상 전기가 흐르지 않았다. 반면, 탄소나노튜브를 Au 전극 사이에 0.13 mL/cm²의 양을 삽입한 경우, 초기저항 31.5 Ω에서 기판의 곡률 반경을 변화시킴에 따라, 154.3, 505.9, 602 Ω로 저항이 증가하였으며, 0.38 mL/cm²의 탄소나노튜브를 넣은 전극의 경우 초기 저항 76 Ω에서 곡률 반경의 감소에 따라 각 185, 357.8, 502.1 Ω으로 변화하였다. 이는 탄소나노튜브를 삽입한 경우 탄소나노튜브가 외부의 힘을 분산시켜주어 전극의 균열을 보완해주는 것으로 판단된다. 그리고 탄소나노튜브와 Au 전극의 복합체를 제작하였을 때, 전극의 초기 저항이 증가하는 것을 확인하였는데, 이는 탄소나노튜브와 Au 사이의 접촉 저항이 전체 전극 저항을 저하시킨 것으로 판단 할 수 있다.¹⁴⁾ 또한, 적은 양의 탄소나노튜브 보다 더 높은 밀도의 탄소나노튜브를 전극 사이에 삽입해 주었을 때, 그 전기적 특성의 변화량이 작은 것으로 확인 할 수 있었는데 이는 높은 밀도의 탄소나노튜브 네트워크가 전극의 균열을 보다 효과적으로 방지해 주기 때문으로 판단 된다.

Fig. 5는 전극에 tensile strain을 0~40%까지 가했을 때, 전극이 늘어남에 따른 I-V 측정 결과이다. Fig. 5(a)는 200 nm 두께의 Au 전극이고 (b)와 (c)는 각각 탄소나노튜브의 농도가 0.13, 0.38 mL/cm²일 때의 전기적 특성 변화이다. 전극에 물리적 strain이 가해지지 않은 경우 저항 값은 각 27.6, 34.5, 51.7 Ω로 나타났으며, 이 결과는 위 Fig. 4의 결과와 같이 탄소나노튜브를 증착하지 않은

Fig. 5. The I-V characteristics of Au-SWCNT composite electrodes as a function of mechanical tensile strain; (a) without SWCNT, (b) 0.13 mL/cm² and (c) 0.38 mL/cm² of SWCNT inserted.

경우에 가장 낮게 나타났다. 또한, Au로만 형성한 전극의 경우 전극을 10% 늘였을 때 저항이 1,189.1 Ω로 증가하며 20% 늘였을 경우에는 전극이 끊어져서 더 이상 전류가 흐르지 않는 것을 확인하였다. 이에 반해 Au 사이에 탄소나노튜브를 삽입한 경우 10, 20, 30%의 strain을 가해주었을 때, 0.13 mL/cm²인 경우 각 555.6, 1,562.5, 2,272.7 Ω, 그리고 0.38 mL/cm²의 탄소나노튜브가 삽입된 경우 114.3, 207, 347.2 Ω의 저항을 나타내었다. 또한, 40%의 strain에서 두 전극 모두 전류가 더 이상 흐르지 않았다. 그

리고 전극의 strain이 초기 저항에서 10% 증가하였을 때, 전극 저항이 탄소나노튜브가 삽입되지 않은 경우, 4,200% 증가하였으며 0.13, 0.38 mL/cm²의 양이 삽입되어 있는 경우, 각 1,500%, 120% 증가하여 탄소나노튜브의 농도가 높을수록 strain에 따른 전극 특성 변화가 작은 것을 확인할 수 있었다.

이를 통해 탄소나노튜브의 양의 증가는 Au의 crack 현상을 보완해 주는 것으로 확인 하였다.

4. 결 론

Au 전극과 탄소나노튜브 복합체를 사용하여 전극의 연성을 향상 시키는 실험을 진행하였다. PDMS 기판에 Au 100 nm를 증착한 뒤 탄소나노튜브를 spray coating 방식을 통하여 증착하였다. 그 위에 Au 100 nm를 다시 증착하여 전극 사이에 탄소나노튜브를 삽입한 형태로 전극을 제작하였다. 탄소나노튜브를 각각 0, 0.13, 0.38 mL/cm²를 삽입한 전극의 곡률 반경을 변화시켰을 때 곡률 반경이 3.4 mm에서 전기가 통하지 않은 Au 전극에 반해 Au 전극과 탄소나노튜브 복합체는 곡률 반경이 3.4에서 각각 602 Ω, 502.1 Ω의 비교적 낮은 변화를 보였다. 또한, 전극에 tensile strain을 가해주었을 때 기존의 Au 전극은 20%에서 전류가 흐르지 않았지만 탄소나노튜브가 삽입된 전극은 40%에 이르러서 끊어졌다. 또한, 탄소나노튜브의 양이 증가할수록 저항의 증가폭이 감소하는 것을 확인하였다. 이를 통하여 Au 사이에 탄소나노튜브를 삽입하여 전극을 제작하는 경우 네트워크된 탄소나노튜브가 Au의 균열을 방지해주어 전극의 연성을 향상시킴을 확인할 수 있다.

감사의 글

본 연구는 LG Display의 지원으로 수행되었음.

참 고 문 헌

1. C. Lungenschmied, G. Dennler, H. Neugebauer, S. N. Sariciftci, M. Glatthaar, T. Meyer and A. Meyer, Sol. Energ. Mater. Sol. Cell., **91**(5), 379 (2007).
2. W. Y. Wu, X. Zhong, W. Wang, Q. Miao and J. J. Zhu, Electrochem. Comm., **12**(11), 1600 (2010).
3. G. H. Gelinck, H. E. A. Huitema, E. van Veenendaal, E. Cantatore, L. Schrijnemakers, J. B. P. H. van der Putten, T. C. T. Geuns, M. Beenhakkers, J. B. Giesbers, B. -H. Huisman, E. J. Meijer, E. M. Benito, F. J. Touwslager, A. W. Marsman, B. J. E. van Rens and D. M. de Leeuw, Nat. Mater., **3**, 106 (2004).
4. J. Jeon, T. I. Lee, J. H. Choi, J. P. Kar, W. J. Choi, H. K. Baik and J. M. Myoung, Electrochem. Solid State Lett., **14**(2), H76 (2011).
5. H. Huang and F. Spaepen, Acta Mater., **48**, 3261 (2000).
6. S. H. Ko, H. Pan, C. P. Grigoropoulos, C. K. Luscombe, J. M. J. Fréchet and D. Poulikakos, Nanotechnology, **18**(34), 345202 (2007).
7. S. P. Lacour, S. Wagner, Z. Huang and Z. Suo, Appl. Phys. Lett., **82**(15), 2404 (2003).
8. J. Jeon, J. H. Choi, K. J. Moon, T. I. Lee, H. Moon, H. Y. Kim and J. M. Myoung, Kor. J. Mater. Res. **20**(2), 51 (2010).
9. K. S. Kim, Y. Zhao, H. Jang, S. Y. Lee, J. M. Kim, K. S. Kim, J. -H. Ahn, P. Kim, J. -Y. Choi and Byung Hee Hong, Nature, **457**, 706 (2009).
10. S. De, P. E. Lyons, S. Sorel, E. M. Doherty, P. J. King, W. J. Blau, P. N. Nirmalraj, J. J. Boland, V. Scardaci, J. Joimel and J. N. Coleman, ACS Nano, **3**(3), 714 (2009).
11. S. H. Ng, J. Wang, Z. P. Guo, J. Chen, G. X. Wang and H. K. Liu, Electrochim. Acta, **51**(1), 23 (2005).
12. M. J. Biercuk, M. C. Llaguno, M. Radosavljevic, J. K. Hyun, A. T. Johnson and J. E. Fischer, Appl. Phys. Lett., **80**(15), 2767 (2002).
13. M. F. Islam, E. Rojas, D. M. Bergey, A. T. Johnson and A. G. Yodh, Nano Letters, **3**(2), 269 (2003).
14. S. C. Lim, J. H. Jang, D. J. Bae, G. H. Han, S. Lee, I. S. Yeo and Y. H. Lee, Appl. Phys. Lett., **95**(26), 264103 (2009).