

전기방사법으로 제조된 Ag 나노섬유의 투명전극 특성

현재영^a · 최정미^a · 박윤선^b · 강지훈^c · 석중현^{a*}

^a서울시립대학교 나노과학기술학과, 서울 130-743

^b명지대학교 산업경영공학부, 용인 447-827

^c국민대학교 나노전자물리학과, 서울 136-702

(2013년 3월 6일 받음, 2013년 5월 3일 수정, 2013년 5월 6일 확정)

연속적인 1차원의 나노섬유를 제작하는데 빠르고 효과적인 방법인 전기방사법을 이용하여 Ag 나노섬유로 이루어진 투명전극을 제작하고 그 특성을 측정하였다. 전기방사를 통해 제조된 Ag 나노섬유는 큰 중형비를 갖게 되며 열처리를 통해 생성된 섬유사이의 fused junction이 접촉저항을 낮추어 전기적 특성을 향상시킨다. Ag/고분자 용액을 졸-겔 방법을 이용하여 제조한 후 glass 기판위에 방사시켜 Ag/고분자 나노섬유 구조체를 제작하고 200~500°C, 2시간 열처리하여 고분자가 일정부분 제거되고 전도성이 향상된 Ag 나노섬유 투명전극을 제조하였다. Ag 나노섬유의 모폴로지를 FE-SEM을 통해 확인하였고 Ag 나노섬유 투명전극의 투과도와 면저항을 UV-vis-NIR spectroscopy와 I-V특성 측정장치를 사용하여 측정하였다. 투과도 83%에서 면저항 250 Ω/sq의 투명전극을 제작하였으며 전도성필름에 적합한 수준이다. Ag 나노섬유로 이루어진 투명 전극은 전기적, 광학적, 기계적 특성이 우수하여 차세대 유연 디스플레이에 적용 가능성을 보여준다.

주제어 : 전기방사, 실버나노섬유, 투명전극, 면저항, 투과도

I. 서 론

전도성 투명전극에서 중요한 두 가지 물성은 광투과도(Transmittance, T)와 면저항(Sheet resistance, R_s)이며 통상 80% 이상의 고투명도와 면저항 500 Ω/sq 이하의 전도도를 가진다.

투명전극은 광학적 전자장치 분야인 디스플레이, 터치판넬, 태양전지 등의 산업에서 중요한 장치로 여러 종류의 금속산화물로 제작하여 사용되고 있다 [1,2]. 현재 가장 많이 사용되고 있는 물질은 Indium tin oxide (ITO)로 투명도가 높고 전기적 특성이 좋으나 깨지기 쉽고 고온의 공정으로 인해 차세대 플렉서블 장치에 활용할 수 없다는 단점이 있다 [1,3]. 또한 인듐의 공급량 부족으로 인한 원가상승으로 ITO의 대체품으로서 유연하고, 저온의 공정조건을 가지며, 재료값이 저렴함과 동시에 투명하고 전기전도도가 높은 물질을 찾기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다. 주로 탄소나노튜브 [4-7], 그래핀 [7,8], 메탈 나노와이어 [9-11] 등을 이용한 연구가 진행되고 있으며, 금속가운데 Ag는 전도성이 가장 좋은 물질로 나노입자표면의 crystal plane의 반응성 차이가

이등방성 성장을 유도해 나노와이어 형태로 합성할 수 있어 메탈 나노와이어 가운데 가장 많이 연구되고 있다 [13,14]. 이러한 Ag 나노와이어는 저항값이 ITO보다 작으며, 잘 깨지지 않는 장점이 있어 차세대 유연기판 시장에 새로운 유력주자로 기대되고 있다 [12-14]. 뿐만 아니라 잉크형태로 제조하여 인쇄공법을 통해 대형화가 가능하고 곡면제작과 유연기판 제조에 유리한 면이 있다 [12]. 그러나 Ag 나노와이어는 직경이 40~100 nm, 길이가 5~100 μm로 전도성에 한계를 주며 합성에 사용하는 고분자가 전하수송에 장애물로 작용한다 [9]. 또한 Ag 나노와이어 합성 중 생성되는 나노비드는 투명전극의 투과도와 전도도를 저하시킨다.

전기방사(electrospinning)는 고분자 용액에 고전압을 주어 전기적으로 하전 시키는 방법을 통해 나노섬유를 제조하는 기술이다. 고전압을 받은 고분자용액은 젯(jet)을 형성하여 연속적인 나노섬유를 제조하는데 그 길이가 수 cm 단위로 나노섬유제조기술 가운데 가장 길다 [9,15]. 이러한 전기방사기술은 다양한 용매를 통해 고분자와 혼합이 가능한 모든 재료(산화물, 탄소나노튜브, 그래핀 옥사이드, 금속 등)를 사용하여 나노섬유를 제조할 수 있으며, 나노섬

* [전자우편] sokjh@uos.ac.kr

유의 크기나 직경, 형상의 조절이 용이하여 유/무기 재료 코팅, 필터, 약물전달 시스템, 나노/바이오 센서 등 다양한 응용분야에 적용이 가능한 기술이다 [15-18].

본 연구에서는 질산은(AgNO₃)을 혼합한 고분자용액으로 전기방사하여 Ag 나노섬유 투명전극을 제작하였다. Ag/고분자 나노섬유에 혼합되어 있는 고분자를 일정 부분 제거하기 위해 열처리 공정을 온도별로 진행하였고 모폴로지를 확인하여 전도성이 향상된 최적의 조건을 얻었다. 고분자용액을 방사하는 시간에 따라 투과도에 미치는 영향과 투과도에 따라 전기적 특성의 변화를 관측하였다.

II. 실험방법

1. 전기방사용액제조

전기방사용액을 만들기 위해 폴리비닐알콜(PVA, sigma aldrich)을 증류수(D. I. Water)에 10 wt%의 농도로 80°C에서 3시간 동안 교반하여 균일하게 용해시켰다. AgNO₃ (sigma aldrich)를 D.I. Water에 10 wt%에 농도로 1시간 동안 초음파처리(ultrasonication)를 하여 용해시켰다. 이 두 용액을 섞고 상온에서 24시간 교반하여 용액을 제조한 후 이를 전기방사용액으로 사용하였다.

2. 전기방사공정

기본적인 전기방사의 구성을 Fig. 1을 통해 나타내었다. 주사펌프(Syringe pump)는 고분자 용액이 들어있는 주사

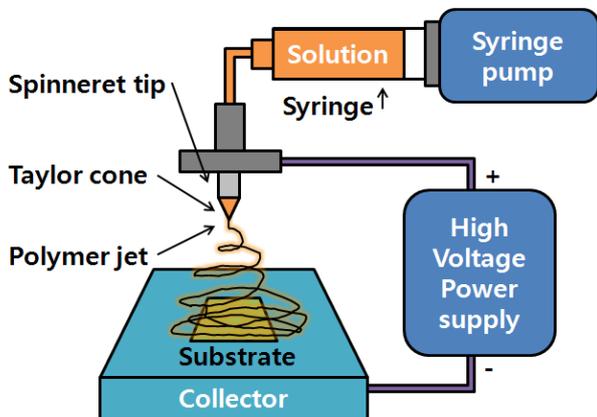


Figure 1. Schematic of the method for electrospinning.

기와 연결되어 방사부분에 방사되는 고분자의 양을 일정하게 조절한다. 전기방사는 일반적으로 직류전류를 사용하며 전극에 고전압(1~30 kV)을 주면 방사부분에 생성된 고분자용액의 방울에 전기가 통한다. 이때 분극현상이 발생하여 방사부분의 반대극 표면에 섬유가 쌓이게 된다 [9,15].

전기방사를 통해 나노섬유를 제작하기 위해 AgNO₃/PVA 용액을 주입한 10 mL 용량의 주사기를 Fig. 1에 나타난 전기방사기 내부의 주사기 펌프(Syringe pump)에 장착하였다. 유속은 3 μL/min로 유지되도록 하고, 주사기 팁과 방사판의 거리(TCD, Tip to Collector Distance)는 7 cm로 하였으며, 인가전압은 7 kV로 설정하여 전기방사를 실행하였다. 기판은 유리(glass)를 사용하였고, 방사온도는 25°C이며, 방사시간은 10 min, 30 min, 60 min, 90 min, 120 min으로 변화하여 방사 양에 따른 투과도의 변화에 대한 실험을 진행하였다.

3. 열처리

나노섬유 형태의 AgNO₃/PVA 구조체를 열처리하여 전기적 특성을 방해하는 PVA를 일정부분 제거하고, AgNO₃에서 Ag⁺를 Ag로 환원하였다. 대기조건에서 2°C/min로 승온시킨 후 2시간동안 유지하였다. 열처리 공정온도를 500°C, 300°C, 250°C, 200°C, 150°C로 변화하여 온도에 따라 나노섬유 구조체의 변화 모폴로지를 확인하는 실험을 진행하였다.

4. 모폴로지 및 투명전극 특성 측정

전기방사를 통해 제조된 AgNO₃/PVA 나노섬유 구조체와 Ag 나노섬유의 모폴로지를 확인하기 위해 Field Emission Scanning Electron Microscopy (FE-SEM, Hitachi S-4700)

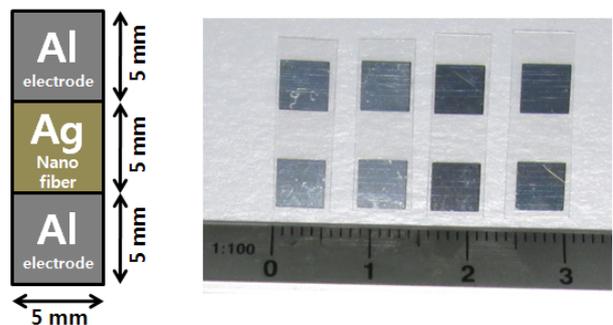


Figure 2. Schematic illustration of substrate with Al electrodes.

을 사용하여 열처리 전후와 열처리 온도별로 나노섬유 구조체의 직경 및 이음새 부분(junction)의 변화를 확인하였다.

Ag 나노섬유를 통해 제작된 투명전도성 필름의 투과도(T)를 측정하기 위해 UV-vis-NIR spectroscopy (Agilent Cary 5,000)를 사용하였다. 또한 투명전도성 필름의 중요한 물성 중 하나인 면저항(R_s)을 측정하기 위해 Ag 나노섬유로 이루어진 투명전도성 필름에 Evaporation 기법을 이용하여 Fig. 2와 같이 200 nm 두께로 Al 전극(5×5 mm)을 양쪽에 증착시켜 5×15 mm크기의 구조체를 제작하였다. 면저항의 단위는 Ω/sq 로 나노섬유 구조체의 면저항을 기존의 면저항 측정방식인 four-point probe방법으로 측정하기 어려우므로 정사각형(square)의 측정면 양쪽에 전극을 올려 이 사이의 저항을 측정하였다.

양 전극 사이의 정사각형 부분의 저항을 I-V특성 측정장치(Agilent 4155C LCR Meter)를 통해 면저항으로 측정하였다.

III. 실험결과 및 고찰

Fig. 3은 열처리 전과 열처리 온도(500°C, 300°C, 250°C, 200°C, 150°C)별로 열처리 후에 나타나는 Ag 나노섬유의 FE-SEM 이미지를 보여준다.

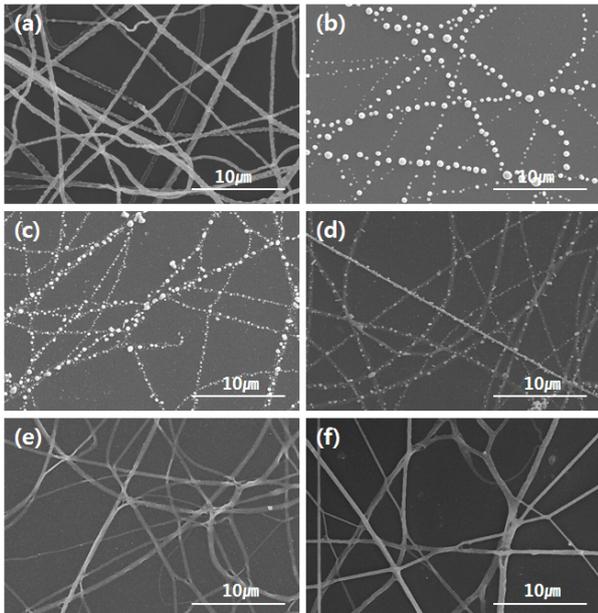


Figure 3. SEM images of before annealing and after annealing. (a) before annealing, (b) 500°C, (c) 300°C, (d) 250°C, (e) 200°C, (f) 150°C.

전기방사는 1차원의 나노물질을 연속적으로 제조할 수 있는 빠르고 효과적인 공정방법으로 [19] 이러한 전기방사를 통해 AgNO₃/PVA 나노 섬유를 방사시키면 기존 Ag 나노와이어나 탄소나노튜브에 비해 상당히 긴 섬유가 Fig. 3의 (a)와 같이 생성된다.

전기방사를 통해 얻어진 PVA/AgNO₃섬유는 직경이 1 μm 이하, 길이는 수 cm 수준으로 섬유 가닥이 서로 얹혀 있는 상태(Touch)로 Fig. 4와 같이 관찰된다. 이러한 나노섬유 기판을 열처리하면 PVA가 일정부분 제거되고 직경이 줄어든다. 전기방사 후 열처리를 통해 얻은 Ag 나노섬유는 길이가 1 cm 이상, 직경이 50~500 nm 수준으로 다른 1차원의 나노물질(탄소나노튜브, Ag 나노와이어)가운데 가장 큰 종횡비를 갖게 된다. 큰 종횡비는 전도도통로(conduction path)의 형성을 용이하게 하여 Percolation을 생성한다 [9].

또한 섬유가 맞닿은 부분의 PVA가 서로 녹아들어가 fused junction을 이루게 되고, Fig. 3의 (e), (f)를 통해 확인할 수 있다. 기존의 연구에서 탄소 나노튜브와 Ag 나노와이어가 접촉저항이 큰 경향을 띠었던 것은 Fig. 4와 같이 와이어 사이의 연결부위가 단순히 Touched junction으로 이루어졌기 때문이다 [9]. 이를 열처리 공정을 통해 fused junction 형태로 얻게 되면 접촉저항을 크게 줄일 수 있다.

또한 Fig. 3의 (b), (c)에 나타난 바와 같이 열처리 온도가 300°C 이상에서는 Ag/PVA가 나노섬유의 형태로 존재하지 않고 PVA가 열분해되어 나노 점(Dot)의 형태로 남게 되었다. 면저항 측정이 불가하여 전도성을 띄지 않음을 확인하였다. Fig. 3의 (d)와 같이 250°C에서는 섬유가 존재하나 표면이 매끄럽지 못하고, 200°C 이하에서는 섬유의 형태를 유지함과 동시에 fused junction을 이루고 있음을

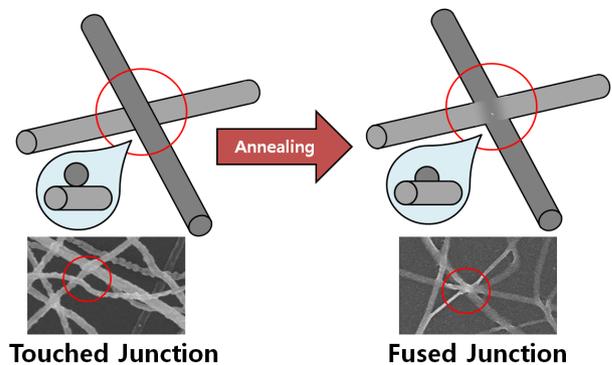


Figure 4. Schematic illustration showing touched junction and fused junction after annealing process.

확인하였다. 그러나 150°C에서 열처리를 완료한 섬유의 경우 면저항이 높아 측정이 불가능하였으며 이 원인은 실험에 사용한 PVA의 열적 특성에 따른 결과로 판단된다.

Fig. 5는 실험에 사용한 PVA의 TGA 분석결과로 열처리 온도에 따라 PVA의 상태변화를 파악하였다. PVA의 중량감소는 190~250°C 사이와 300~360°C 사이의 두 단계로 발생하였다. TGA 분석을 통해 150°C에서의 중량변화를 확인한 결과 97.17%로 거의 변화하지 않음을 알 수 있다. 이는 열처리 온도를 150°C로 설정하였을 때 섬유 내부에 잔류하는 PVA의 양이 많아 Ag의 전도성을 감소시켰다고 판단할 수 있다. 반면 TGA 분석에서 200°C의 중량변화는 76.32%로, 실험에서는 200°C에서 2시간 이상 열처리를 하

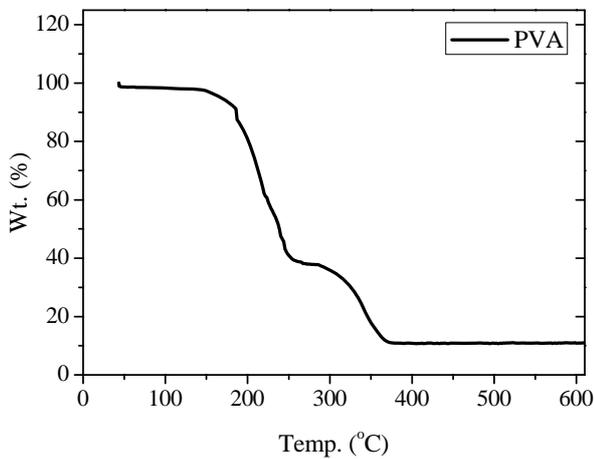


Figure 5. TGA analysis of PVA.

므로 Ag의 전도성을 방해하지 않을 수준으로 PVA의 잔류량이 감소하였다고 판단된다. 따라서 이 연구에서는 열처리 온도를 200°C로 설정하여 실험을 진행하였다.

투명전극으로 사용함으로써 요구되는 특성인 투과도(T)는 방사시간에 따라서 기판에 쌓이는 섬유의 양의 차이에 따라 달라진다. 방사시간에 따른 투과도를 측정된 결과를 Fig. 6에 나타내었고, 10, 30, 60, 90, 120 분 방사한 결과 각각 91, 87, 82, 79, 75%의 투과율이 측정되었다. Fig. 6의 내부에 위치한 그림은 각 방사시간당 투과도의 변화를 나타낸 그래프로 550 nm의 파장대에서 투과도 값을 나타내었다. 방사시간의 증가에 따른 투과도의 변화는 일정하게 감소함을 확인할 수 있으며 이를 통해 원하는 투과도 값을 방사시간의 조절을 통해 얻어낼 수 있음을 확인하였다.

제조한 Ag 나노섬유의 투과도에 따른 전기적 특성의 변화를 관찰하기 위해서 면저항(R_s)을 측정하였다. Fig. 7에 나타난 바와 같이 투과도가 감소할수록 면저항이 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 투과도는 방사시간이 증가할수록 감소하는 경향을 보이며 Ag 나노섬유가 많이 방사될수록 섬유의 양이 많아지며 섬유간의 접촉 면적 또한 증가하게 된다. 이는 연결지점(junction)의 증가에 따른 전기적 특성이 향상된 것으로 사료된다. 면저항이 가장 낮은 경우는 11 Ω /sq로 이때 투과도는 38%로 아주 낮았으며, 반면에 투과도가 91%로 높았을 경우는 면저항이 300 Ω /sq로 높았다. 투과도와 면저항을 동시에 고려하였을 때 투명 전도성 필름으로 응용하기에 가장 신뢰할만한 수준은 투과도 83%

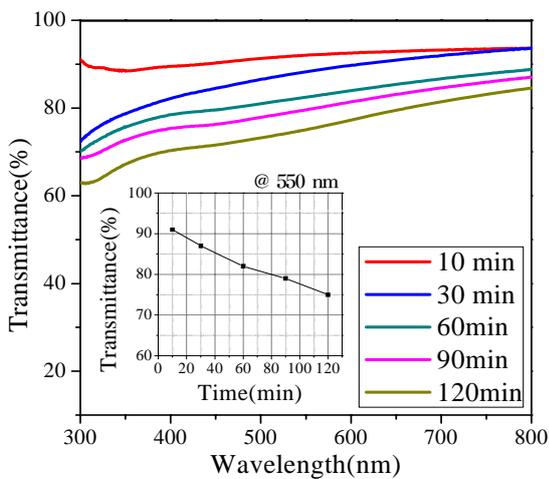


Figure 6. Optical transmittance of Ag nanofiber electrodes in visible light region.

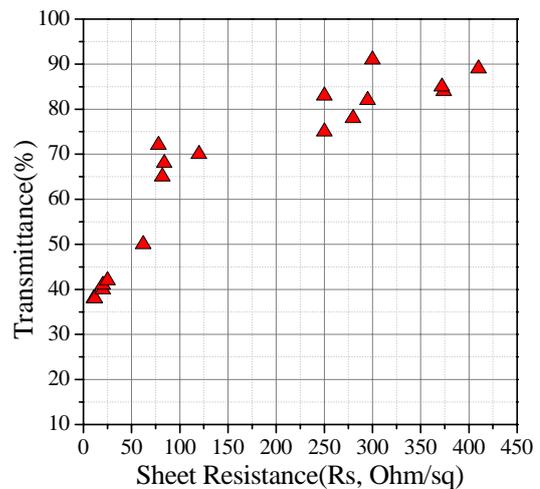


Figure 7. Sheet resistance of Ag nanofiber electrodes according to transmittance.

에서 250 Ω /sq로 판단된다.

IV. 결 론

본 연구에서는 기존 Ag 나노와이어의 합성공정에서 그 길이의 한계와 제조공정의 단점을 보완하기 위하여 전기방사법을 이용한 Ag 나노섬유를 제조하였다. 나노섬유의 형상, 직경 및 전기적 특성에 영향을 미치는 변수를 제어함으로써 용액제조, 전기방사 공정, 열처리 온도의 최적 조건을 확립하여 균일하고 큰 종횡비를 갖는 Ag 나노섬유를 성공적으로 제조하였다.

PVA와 Ag가 각각 10 wt%인 전기방사 용액을 7 kV의 인가전압, 7 cm의 방사거리, 0.3 μ l/min의 방사유속으로 전기방사하여 제조된 나노섬유는 비드(bead)가 존재하지 않는 매끈한 표면을 가졌으며 대체적으로 균일한 직경을 가졌다.

또한 다양한 온도에서 열처리 한 결과 열처리 과정 이후 나노섬유의 직경이 감소하는 것을 확인하였고 200°C에서의 열처리를 통하여 PVA가 일정부분 제거되고 전도성을 나타내는 섬유 형상을 유지하는 것을 확인하였다.

전기방사 Ag 나노섬유의 전기적 특성 및 투과도를 측정 한 결과, 방사시간이 길수록 투과도는 감소하며 전기적 특성은 향상되었으며 전도성 필름의 사용에 적합한 수준인 투과도 83%에 면저항 250 Ω /sq의 값을 얻었다.

이와 같이 제조한 Ag 나노섬유는 큰 종횡비 등의 우수한 특성을 이용하여 기존 공정 및 전도성나노와이어의 단점을 보완함으로써 전기적, 광학적, 기계적 특성을 모두 갖춘 투명전극을 제조할 수 있을 것으로 기대된다.

감사의 글

이 논문은 2012년도 서울시립대학교 교내학술연구비에 의하여 연구되었음.

참고문헌

[1] A. Kumar and C. Zhou, ACS Nano **4**, 11 (2010).
 [2] H. Liu, V. Avrutin, N. Izyumskaya, Ü. Özgür, and

H. Morkoç, Superlattices Microstruct **48**, 5 (2010).
 [3] Y. H. Tak, K. B. Kim, H. G. Park, K. H. Lee, and J. L. Lee, Thin Solid Films **411**, 12 (2002).
 [4] Y. I. Song, C. M. Yang, D. Y. Kim, H. Kanoh, and K. Kaneko, J. Colloid Interf. Sci. **318**, 2 (2008).
 [5] S. B. Yang, B. S. Kong, D. H. Jung, Y. K. Baek, C. S. Han, S. K. Oh, and H. T. Jung, Nanoscale **3**, 4 (2011).
 [6] F. Lu, M. J. Meziani, L. Cao, and Y. P. Sun, Langmuir **27**, 8 (2011).
 [7] G. V. Dubachevaa, C. K. Lianga, and D. M. Bassani, Coordin. Chem. Rev. **256**, 21 (2012).
 [8] C. M. Gee, C. C. Tseng, F. Y. Wu, H. P. Chang, L. J. Li, Y. P. Hsieh, C. T. Lin, and J. C. Chen, Displays. In Press, Corrected Proof (2012).
 [9] H. Wu, L. Hu, M. W. Rowell, D. Kong, J. J. Cha, J. R. McDonough, J. Zhu, Y. Yang, M. D. McGehee, and Y. Cui, Nano Lett. **10**, 10 (2010).
 [10] J. Y. Lee, S. T. Connor, Y. Cui, and P. Peumans, Nano Lett. **8**, 2 (2008).
 [11] D. Azulai, U. Givan, N. Shpaisman, T. L. Belenkova, H. Gilon, F. Patolsky, and G. Markovich, ACS Appl. Mater. Interfaces, Epub ahead of print
 [12] C. Liu and X. Yu, Nanosc. Res. Lett. **6**, 75 (2011).
 [13] J. V. Groep, P. Spinelli, and A. Polman, Nano Lett. **12**, 6 (2012).
 [14] Y. Sun and Y. Xia, Adv. Mater. **14**, 11 (2002).
 [15] J. M. Choi, H. C. Jang, J. Y. Hyeon, and J. H. Sok, Korean J. Met. Mater. **50**, 10 (2012).
 [16] P. C. Hsu, H. Wu, T. J. Carney, M. T. McDowell, Y. Yang, E. C. Garnett, M. Li, L. Hu, and Yi Cui, ACS Nano **6**, 6 (2012).
 [17] Y. Xia, P. Yang, Y. Sun, Y. Wu, B. Mayers, B. Gates, Y. Yin, F. Kim, and H. Yan, Adv. Mater. **15**, 5 (2003).
 [18] J. Hu, T. W. Odom, and C. M. Lieber, Acc. Chem. Res. **32**, (1999).
 [19] Y. K. Fuh and L. C. Lien, Nanotechnology **24**, 7 (2013).

Characteristics of Electrospun Ag Nanofibers for Transparent Electrodes

Jae-young Hyeon^a, Jung-mi Choi^a, Youn-sun Park^b, Jiehun Kang^c, and Junghyun Sok^{a*}

^aDepartment of Nano Science & Technology, University of Seoul, Seoul 130-743

^bDepartment of Industrial and Management Engineering, Myongji University, Yongin 447-827

^cDepartment of Nano and Electronic Physics, Kookmin University, Seoul 136-702

(Received March 6, 2013, Revised May 3, 2013, Accepted May 6, 2013)

We fabricated transparent conductive electrodes with silver (Ag) nanofibers by electrospinning process. Ag nanofibers have high aspect ratio and fused junctions which result in low sheet resistance. Electrospinning is a fast and efficient process to fabricate continuous one-dimensional (1D) nanofibers. Ag/polymer ink were prepared in polymer matrix solution by a sol-gel method. Then, Ag/polymer nanofibers precursors are heated at 200~500°C in air for 2 h to eliminate partially the polymers. The topographical features of the Ag nanofibers were characterized by FE-SEM, and the electrical property was analyzed through I-V measurement system. Finally, optical property was measured using UV/VIS spectroscopy. The transparent conductive electrodes with Ag nanofibers exhibited a sheet resistance (R_s) of 250 Ω /sq at a transparency (T) of 83%. Transparent conductive films, contain the Ag nanofibers as conductive materials, have good electrical, optical, and mechanical properties. Therefore, it is expected to be useful for the application of flexible display in the future.

Keywords : Electrospinning, Silver nanofiber, Transparent electrodes, Sheet resistance, Transparency

* [E-mail] sokjh@uos.ac.kr