

신축성 유기발광다이오드를 위한 은 나노와이어 기반의 신축성 투명 전극 기판 연구

정현수^{1,2}, 고 혁¹, 박계춘², 윤창훈^{1,a}

¹ 한국생산기술연구원 나노·광융합기술 그룹

² 국립목포대학교 전기공학과

Silver Nanowire-Based Stretchable Transparent Electrodes for Deformable Organic Light-Emitting Diodes

Hyunsu Jung^{1,2}, Hyeck Go¹, Gye-Choon Park², and Changhun Yun^{1,a}

¹ Center for Nano-Photonics Convergence Technology, Korea Institute of Industrial Technology, Gwangju 61012, Korea

² Department of Electrical Engineering, Mokpo National University, Muan 58554, Korea

(Received July 18, 2017; Revised August 11, 2017; Accepted August 14, 2017)

Abstract: The proposed stretchable transparent electrodes based on silver nanowires (AgNWs) were prepared on a polyurethane (PU) substrate. In order to avoid the surface roughness caused by the silver nanowires, a titanium oxide (TiO₂) buffer layer was added by coating and heating the organometallic sol-gel solution. The fabricated stretchable electrodes showed an electrical sheet resistance of 24 Ωsq⁻¹, 78% transmittance at 550 nm, and an average surface roughness below 5 nm. Furthermore, the AgNW-based electrode maintained its initial electrical resistance under 130% strain testing conditions, without the assistance of additional conductive polymer layers. In this paper, the critical role of the TiO₂ buffer layer between the AgNW network and the PU substrate has been discussed.

Keywords: Silver nanowire, Transparent electrode, Stretchable electrode, Organic light-emitting diodes, Polyurethane

1. 서론

최근 고유연성(flexible) 특징뿐만 아니라, 사용 환경에 따라 크기 및 형상 변형이 가능한(deformable) 전자 디바이스에 대한 기술 개발이 활발하게 이루어지고 있다 [1]. 그 중에서 여러 가지 정보를 시각적으로 제공하는 디스플레이 분야에서는 미래형 TV 및 스마트폰부터 인체에 착용(wearable)이 가능한 디스플레이를

실현하기 위해 디스플레이의 구성요소 전체가 신축성 및 변형 선상 특징이 요구되고 있다 [2]. 특히 신축 가능한(stretchable) 투명 전극은 디스플레이, 조명, 태양전지 등의 신축 가능한 광전자(optoelectronic) 장치의 기본 요소로 간주되어 왔다. 신축 전·후 상태의 전기적 그리고 광학적 특성을 유지하는 신축성 투명전극을 실현하기 위해 많은 연구자들은 나노와이어 및 나노 튜브 등 나노 전도성 재료를 널리 이용해 왔다 [2,3]. 그 중에서도 은 나노와이어(silver nanowire, AgNW)를 이용한 신축성 투명 전극의 성능 향상이 많이 보고되고 있지만, 은 나노와이어를 이용한 투명전극은 은 나노와이어에서 기인한 큰 표면 거칠기를 보이기 때문에 유기발광다이오드(organic light-emitting

a. Corresponding author; chyun@kitech.re.kr

diodes) 적용에 한계가 있었다 [4]. 본 논문에서는 폴리우레탄(polyurethane) 기재에 은 나노와이어를 이용하여 유기발광다이오드제조에 적합한 수준의 부드러운 표면특성을 갖는 신축성 투명 전극 제조 방법을 제시하였다. 은 나노와이어에서 기인한 거친 표면특성을 극복하기 위해, 산화-티타늄 전구체(titanium oxide precursor) 용액을 코팅한 이후 졸-겔(sol-gel)법을 이용하여 TiO_2 버퍼층(buffer layer)을 삽입하였다. 또한 변형 조건(strain test)을 조절하였을 때, TiO_2 버퍼층의 위치에 따른 신축성 투명전극의 광학적, 전기적 특성 및 표면 특성에 대해 분석하여 최적의 신축성 투명 전극 구조를 고찰하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서 신축성 투명전극은 그림 1과 같이 0.7 T mm 두께의 유리 기판(5 cm×2 cm) 위에 산화-티타늄 전구체 용액 및 은 나노와이어 용액을 스프인코팅하여 전극을 만들고, 그 위에 폴리우레탄 액을 코팅하여 경화시킨 다음 전사(lift-off) 방식을 통하여 제작된다. 버퍼층 형성을 위해 사용하는 산화-티타늄 전구체 용액은 titanium (IV) iso-propoxide (>97%, alfa aesar)를 수용액 상에서 과산화수소수(H_2O_2)를 이용한 산화반응으로 준비하였다 [5]. 은 나노와이어 용액은 Nanopyxis사의 0.3 wt% 분산용액을 사용하였으며, 은 나노와이어의 지름은 32 ± 5 nm, 길이는 25 ± 5 μm 이다. 신축성 기판에 사용되는 폴리우레탄은 clearflex

95 (smooth-on Inc.) 투명연질우레탄을 사용하였다. 코팅 방식을 통한 투명연질우레탄을 형성하기 위하여, clearflex 95 경화제 A와 B를 1:1.5 비율로 섞고 3분 정도 교반한다. 교반 후 진공 챔버 내에 10분간 넣어 용액 내에 존재하는 기포를 제거한 뒤, 블레이드 코팅 방식으로 두께 400 μm 인 폴리우레탄 기판을 제작하였다.

본 연구에서는 산화-티타늄 버퍼층의 위치에 따른 영향을 분석하기 위하여, 그림 1과 같이 두 가지 구조의 신축성 투명전극을 제작하였다. 먼저 산화-티타늄 버퍼층이 은 나노와이어층과 폴리우레탄 사이에 있는 structure A는 세척된 유리 기판에 은 나노와이어 용액을 1,000 rpm을 기준으로 스프인 코팅을 하였고 70°C에서 15분간 열처리를 한다. 그 위에 산화-티타늄 용액을 1,000 rpm기준으로 코팅하고 100°C에서 30분간 졸-겔 반응을 시켜 산화-티타늄 버퍼층을 형성한다. 산화-티타늄 버퍼층이 은 나노와이어층과 유리 기판 사이에 있는 structure B는 세척된 유리 기판에 산화-티타늄 용액을 1,000 rpm기준으로 코팅하고 100°C에서 30분간 졸-겔 반응을 시켜 산화-티타늄 버퍼층을 형성하였다. 그 위에, 은 나노와이어 용액을 1,000 rpm을 기준으로 스프인 코팅을 진행하였고 70°C에서 약 15분간 열처리를 한다.

이와 같이 제작된 structure A, structure B 위에 clearflex 95를 코팅한 후, 상온 약 23°C에서 24시간 동안 경화시켰다. 그 후 24시간 동안 물속에 잠기게 하면, 폴리우레탄 기반의 신축성 투명 전극은 유리 기판에서 전사되어 물 위로 떠오른다. 이로서 은 나노와이어가 폴리우레탄 기판에 삽입된 각기 다른 버퍼층 구조를 갖는 신축성 투명 전극 기판이 형성되었다.

3. 결과 및 고찰

3.1 신축성 투명 전극 기판의 투과도 비교

그림 2는 각각의 신축성 투명 전극 기판의 투과도 측정 결과를 보여준다. 두께 400 μm 폴리우레탄 기판의 경우 550 nm의 파장에서 투과도 89%를 보인다. structure A와 B의 구조를 갖는 신축성 투명 전극 기판의 경우 550 nm의 파장에서 각각 76%, 78%의 투과도를 보인다. 즉, structure A와 B의 신축성 투명 전극 기판의 투과율 차이는 오차 범위 이내 수준으로 버퍼층 위치에 따른 광학적 특성 차이는 크지 않음을 알 수 있다. 또한, 본 연구에서 사용하는 산화-티타늄

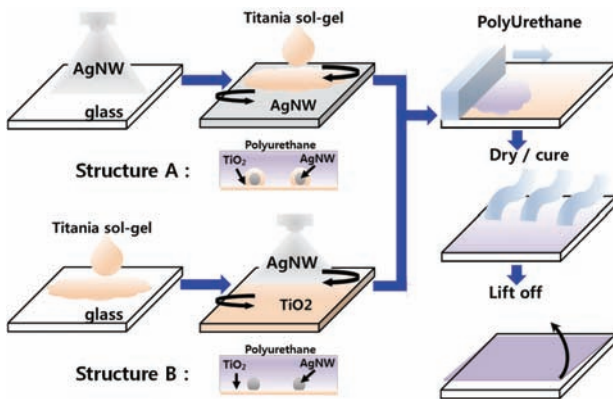


Fig. 1. Fabrication process of stretchable transparent electrodes with silver nanowires and the titanium-oxide buffer layer on the coated polyurethane substrate.

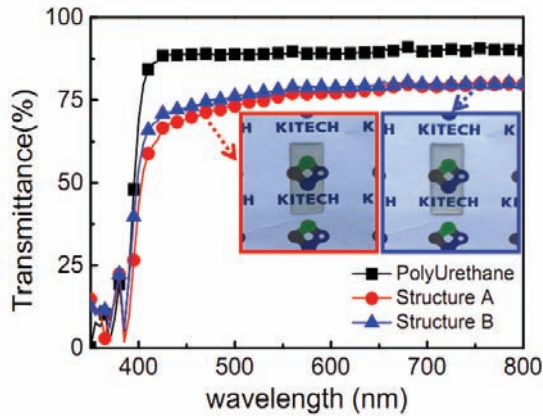


Fig. 2. Optical transmittance of 400 μm -thick polyurethane substrate and the fabricated stretchable transparent electrodes with structure A and B.

버퍼층과 은 나노와이어로 구성된 신축성 투명 전극의 자체 투과율은 약 85~87% 정도 수준으로 통상적인 ITO 투명전극과 유사한 수준으로 유기발광다이오드 소자 제작에 적합하다.

3.2 Strain 조건별 신축성 기관의 저항 비교

제작된 신축성 투명전극의 모양 변형에 따른 전기적 특성을 알아보기 위해 길이 변화량(strain)에 따른 저항 변화를 측정하였다. Radius bending tester 측정 장비(junil tech.)를 이용하여, strain 조건을 설정하고 신축 횟수(number of stretch)를 500회로 조절하여 매 회 마다 신축성 투명전극의 저항을 측정하였다. 그림 3은 측정된 strain 조건별 신축 횟수에 따른 저항 변화를 비교하기 위하여, strain 조건 별 초기 저항 ($R_{\text{stretch}}, N=0$)으로 신축 평가 결과 얻어진 저항(R_{stretch})을 나누어 도식화 한 그래프이다. 그림 3(a)에서 알 수 있듯이, structure A 구조를 갖는 신축성 투명전극은 105%와 110%의 strain에서 신축 횟수 증가에 따른 일정한 값의 저항이 측정되었으나, 115%의 strain 조건에서는 점차 저항이 증가하면서 100번 이상 카운터했을 때 장비의 측정 범위를 넘어가는 결과가 나타났다. 표 1은 정확한 전기적 특성을 분석하기 위하여, strain 조건별 초기 저항($R_{\text{stretch}}, N=0$)과 500회의 신축성 평가 이후의 신축성 전극의 형태가 원래 상태로 돌아온 이후 측정한 면저항($R_{\text{sheet}}, N=500$)의 결과를 보여 준다. Structure A 신축성 투명 전극의 저항 변화를 자세히 보면 strain 평가 이전 초기 저항과 면저항이

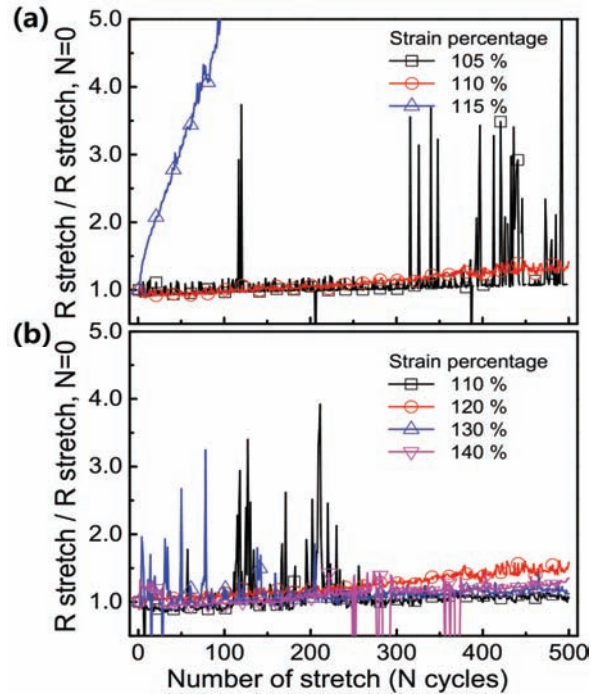


Fig. 3. Changes of electrical resistance values depending on the number of stretches under various strain conditions for the fabricated stretchable transparent electrodes with (a) structure A and (b) structure B.

Table 1. Measured electrical resistances of the fabricated stretchable transparent electrodes under various strain conditions.

		Strain condition $R_{\text{stretch}}, N=0$ $R_{\text{sheet}}, N=500$	
Structure A	100% (no strain)	135 Ω	139 Ω/sq
	105%	219 Ω	137 Ω/sq
	110%	381 Ω	435 Ω/sq
	115%	641 Ω	910 Ω/sq
Structure B	100% (no strain)	42 Ω	24.8 Ω/sq
	110%	91 Ω	28.7 Ω/sq
	120%	135 Ω	30.1 Ω/sq
	130%	191 Ω	27.2 Ω/sq
	140%	1,133 Ω	65.7 Ω/sq

각각 135 Ω , 139 Ω/sq 에서 strain이 커지면 점차 증가하다가 115% strain 조건에서는 각각 641 Ω , 910 Ω/sq 로 크게 증가하였음을 알 수 있다.

그림 3(b)는 structure B 구조를 갖는 신축성 투명전극의 strain 조건별 신축 횟수에 따른 저항 변화를 도식화한 결과인데, structure A의 결과와는 달리 strain

조건이 140% 조건에서도 저항 변화가 크지 않음을 알 수 있다. 표 1에서도 역시 알 수 있듯이 structure B 신축성 투명전극은 신축 평가 이전 초기 저항과 면저항이 각각 42 Ω , 24.8 Ω/sq 로 Structure A 투명전극 대비 낮은 값을 보이며, 130% strain 조건에서도 191 Ω , 27.2 Ω/sq 로 초기 저항 증가가 크지 않았고 유사한 수준의 면저항 값을 유지하였다. 하지만 140% strain 조건에서는 갑작스러운 초기 저항 증가가 관찰되었으며, 신축 평가 이후 면저항 값 역시 65.7 Ω/sq 로 다소 증가한 결과를 보였다. 이와 같은 결과로 볼 때, 제작된 신축성 투명전극에서 산화-티타늄 버퍼층의 위치는 신축 특성에 큰 영향을 미치는 것을 알 수 있다. 산화-티타늄 버퍼층이 은 나노와이어층과 유리 기판 사이에 있는 structure B 구조에서 개선된 전기적 특성이 관찰되었고, 최대 130% strain 조건에서 안정적인 신축 특성을 보임을 알 수 있었다.

3.3 Strain 조건 별 신축성 기판의 표면 이미지 비교

산화-티타늄 버퍼층의 위치에 따라 각기 다른 신축 특성을 보이는 현상을 고찰하기 위하여, strain 조건별 신축 평가가 완료된 시료의 표면을 SEM을 이용하여 분석하였다. 그림 4는 신축 평가에서 저항 변화가 심했던 structure A 구조에 대하여 strain 조건별 표면 이미지를 관찰한 것이다. 산화-티타늄 버퍼층이 은 나노와이어층과 폴리우레탄 사이에 있는 신축성 투명전극의 경우 신축 평가 이전 전사 공정을 마친 기판 이미 표면에서 이미 깨짐(crack) 현상이 관찰되었다. 이러한 현상은 표 1에서 structure A의 초기 면저항 값이 structure B 대비 매우 높은 것과 일치하는 결과이다. 또한 strain 조건이 인가되면 표면 깨짐이 더욱 심해지고 이에 따른 저항 변화가 커짐을 알 수 있다. 하지만 그림 5와 같이 산화-티타늄 버퍼층이 은 나노와이어층과 유리 기판 사이에 있는 structure B 구조에서는 140% strain 조건에서도 표면 깨짐 현상이 관찰되지 않았다. 은 나노와이어를 이용한 신축성 투명전극의 경우 전기 전도 특성이 결정되는 부분은 은 나노와이어가 네트워크(network) 구조를 형성하고 있는 층인데, 이 부분에서 표면 깨짐이 발생하면 은 나노와이어의 네트워크가 깨지면서 전도도가 감소하는 특성을 보인다. 선행 연구에서는 산화-티타늄층이 은 나노와이어를 감싸는 구조인 structure A 구조를 적용하여 유연성 투명전극을 구현한 결과를 보고한 바 있다 [5]. 하지만 본 연구의 실험 결과로 판단하면 산화-티타늄

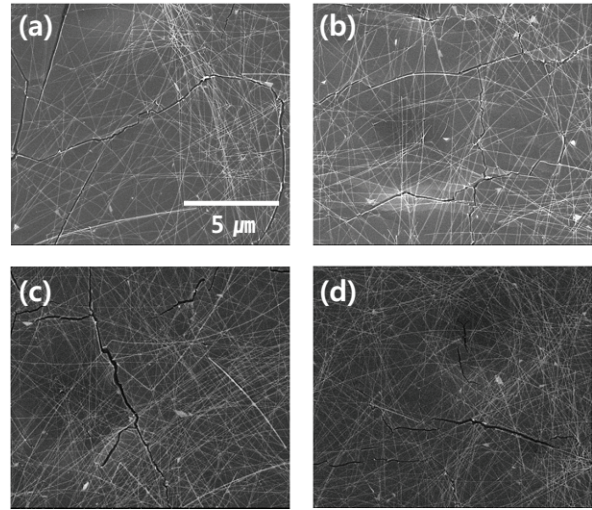


Fig. 4. SEM surface images for fabricated stretchable transparent electrodes with structure A after 500 times stretching tests with the strain condition of (a) no strain, (b) 105%, (c) 110%, and (d) 115% respectively.

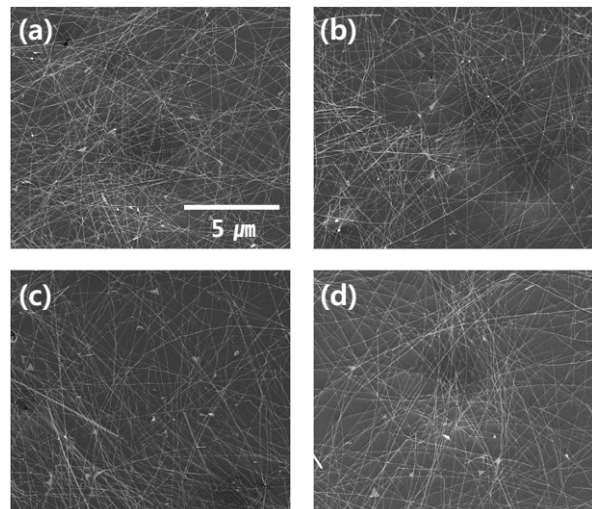


Fig. 5. SEM surface images for fabricated stretchable transparent electrodes with Structure B after 500 times stretching tests with the strain condition of (a) no strain, (b) 120%, (c) 130%, and (d) 140% respectively.

층이 은 나노와이어층 바깥쪽에 존재하는 structure B가 개선된 신축 특성을 보임을 알 수 있다.

이상과 같이 산화-티타늄 버퍼층의 위치에 따른 신축 특성이 차이는 신축성 투명전극을 구성하는 물질들 간의 접착 특성으로 설명될 수 있다. 그림 1의 도식도

에서 알 수 있듯이, 투명연질우레탄 레진이 코팅된 이후 경화되는 과정에서 structure A 구조는 산화-티타늄 버퍼층과 structure B 구조는 은 나노와이어와 계면접착이 발생하게 된다. 또한 두 가지 구조 모두 은 나노와이어와 산화-티타늄 버퍼층 사이의 계면 접착 역시 발생한다. 하지만, 그림 4와 그림 5의 신축성 평가 결과를 바탕으로 볼 때, 신축 기판인 투명연질우레탄과 산화-티타늄 버퍼층과 은 나노와이어는 비교적 강한 계면접착 특성을 보이거나 산화-티타늄 버퍼층과 은 나노와이어 사이의 계면접착 특성은 그에 반해 약하다는 점을 유추할 수 있다. 이러한 이유로 105% 정도의 낮은 신축 조건에서도 이미 은 나노와이어와 산화-티타늄 버퍼층 사이의 분리가 관찰되며 이는 표면 깨짐으로 인한 은 나노와이어 네트워크가 깨지면서 전도도가 크게 감소하는 것으로 사료된다.

3.4 Strain 조건 별 신축성 기판의 표면 거칠기 비교

이제까지 본 연구에서 제안된 신축성 투명전극 중에서 structure B 구조의 버퍼층 구조를 갖는 투명전극의 경우 표면 깨짐 현상이 완화되어 개선된 신축 성능을 보임을 확인 하였다. 추가로 버퍼층이 도입된 신축성 투명전극이 유기발광다이오드제조에 적합한 수준의 표면특성을 보이도록 확인하기 위하여, structure B 구조에 대하여 strain 조건별 표면 거칠기를 측정하였다. 그림 6은 각각의 strain 조건으로 500회 신축 평가를 진행한 이후 신축성 투명전극을 표면을 AFM으로 분석한 결과이다. 그림 5와 유사하게 신축 평가 이후 표면 깨짐에서 기인한 급격한 단차 변화는 관찰되지 않았다. 하지만 비록 버퍼층을 적용하였으나, 여전히 은 나노와이어 네트워크와 기판 사이에는 단차가 다소 존재함을 알 수 있다. 표 2는 그림 6의 측정을 바탕으로 strain 조건별 평균 표면 거칠기를 분석한 결과이다. 신축 평가를 진행하기 이전에는 평균 표면 거칠기가 4.9 nm 수준에서 130% strain 조건에서는 5.6 nm로 거의 증가하지 않았다. 하지만 110%와 120%에서 다소 높게 측정된 평균 표면 거칠기는 white spot 형태로 나타나는 실험환경에서 기인한 defect으로 인한 영향으로 사료된다. 통상적으로 은 나노와이어를 이용한 투명 전극의 표면 거칠기를 개선하는 방법으로는 추가적인 전도성 고분자를 코팅하는 기술이 보고되어 왔다 [4]. 하지만 본 연구와 같이 별도의 전도성 고분자 코팅이 없는 상태에서 5 nm 미만의 평균 표면 거칠기는 현재까지 보고된 바가 없다. 이러한 낮은 표면 거칠기는

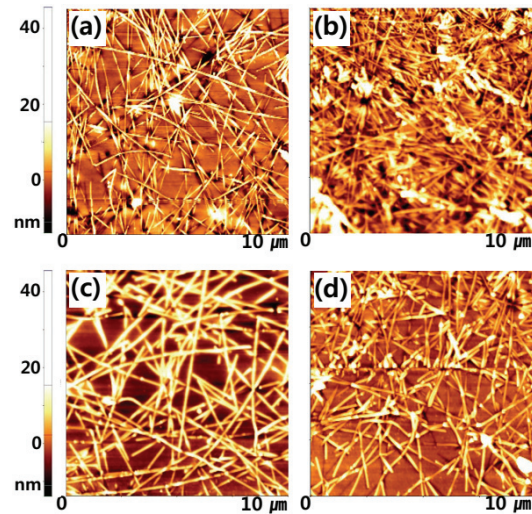


Fig. 6. AFM images for fabricated stretchable transparent electrodes with Structure B after 500 times stretching tests with the strain condition of (a) no strain, (b) 120%, (c) 130%, and (d) 140% respectively.

Table 2. Measured surface roughness of the fabricated stretchable transparent electrodes under various strain condition.

	Strain condition	Average roughness
	100% (no strain)	4.9 nm
Structure B	110%	6.5 nm
	120%	7.2 nm
	130%	5.6 nm
	140%	7.3 nm

산화-티타늄 버퍼층을 도입하여 전사 공정을 이용한 신축성 투명전극 제조 방법에서 기인한 것으로 고려된다. 버퍼층 상단에 전도성 고분자를 코팅하면 유기발광다이오드 소자에 널리 적용 중인 ITO와 유사한 수준의 표면 거칠기까지도 구현이 가능할 것으로 여겨진다.

4. 결론

본 논문에서는 폴리우레탄 기재에 은 나노와이어와 산화-티타늄 버퍼층을 사용하여 유기발광다이오드제조에 적합한 신축성 투명 전극 제조 방법을 제시하였다. 산화-티타늄 버퍼층의 위치는 신축 특성에 큰 영향을 미치는 것이 발견되었다. 특히 산화-티타늄 버퍼층이

은 나노와이어층과 유리 기판 사이에 있는 structure B 구조의 신축성 투명 전극은 자체투과율 85~87%, 면저항 24.8 Ω/sq 로 통상적인 ITO 투명전극과 유사한 수준을 보였다. 또한 130% strain 조건에서 500회 신축 평가 이후에도 전기적 특성을 유지하는 개선된 신축 특성을 보였다. 제작된 신축성 투명 전극의 평균 표면 거칠기는 5 nm 미만으로 ITO 대비 높은 값을 보였지만, 130% strain 조건 신축 평가 이후에도 큰 변화를 보이지 않았다. 향후 제안된 버퍼층 구조를 갖는 신축성 투명 전극과 전도성 고분자 층을 적층할 경우 신축성 유기발광다이오드 적합한 신축성 투명 전극 구현이 가능할 것이다.

감사의 글

본 논문은 한국생산기술연구원 국방부 직할부대 및 기관주요사업 “시인성 스마트 패키징 소비재를 위한 고차단성 유연필름 기반 광원-전지 복합 시트 개발(2/4) (KITECH EO-17-0170)”의 지원으로 수행한 연구입니다.

REFERENCES

- [1] J. Liang, L. Li, D. Chen, T. Hajagos, Z. Ren, S. Y. Chou, W. Hu, and Q. Pei, *Nat. Commun.*, **6**, 7647 (2015). [DOI: <https://doi.org/10.1038/ncomms8647>]
- [2] T. B. Song and N. Li, *Electronics*, **3**, 190 (2014). [DOI: <https://doi.org/10.3390/electronics3010190>]
- [3] D. H. Kim, K. C. Yu, Y. M. Kim, and J. W. Kim, *ACS Appl. Mater. Interfaces.*, **7**, 15214 (2015). [DOI: <https://doi.org/10.1021/acsami.5b04693>]
- [4] J. Y. Lee, S. Y. Kim, D. H. Jeong, D. K. Shin, S. H. Yoo, H. I. Seo, and J. W. Park, *J. Semicond. Display Tech.*, **14**, 51 (2015).
- [5] J. A. Spechler, T. W. Koh, J. T. Herb, B. P. Rand, and C. B. Arnold, *Adv. Funct. Mater.*, **25**, 7428 (2015). [DOI: <https://doi.org/10.1002/adfm.201503342>]