

그래핀 트랜스퍼 프린팅 공정을 이용한 그래핀/은 나노와이어 하이브리드 전극 제작

하본희, 조성진^a

경북대학교 건설환경에너지공학부

Fabrication of Graphene/Silver Nanowire Hybrid Electrodes via Transfer Printing of Graphene

Bonhee Ha and Sungjin Jo^a

School of Architectural, Civil, Environmental, and Energy Engineering, Kyungpook National University,
 Daegu 41566, Korea

(Received July 23, 2017; Revised July 25, 2017; Accepted July 26, 2017)

Abstract: A hybrid transparent electrode was fabricated with graphene and silver nanowires (Ag NWs). Three different processes were used to fabricate the hybrid electrode. Measurements of the sheet resistances, transmittances, and surface roughnesses of the hybrid electrodes were used to identify the optimal fabrication process. The surface roughness of the hybrid electrodes with Ag NWs embedded in a transparent polymer matrix was significantly lower than that of the other hybrid electrodes. A hybrid electrode fabricated by transferring graphene onto Ag NWs after spin-coating the Ag NWs onto the substrate showed the lowest sheet resistance. The transmittance of the hybrid electrodes was comparable to that of Ag NW electrodes.

Keywords: Silver nanowire, Graphene, Hybrid electrode, Transparent electrode

1. 서론

투명 전극은 디스플레이, 터치스크린, 태양전지, 스마트 윈도우 등과 같이 가시광선 영역에서 높은 투과도와 전기 전도도를 필요로 하는 다양한 전자소자에 사용되고 있다 [1-3]. 현재 ITO (indium tin oxide),

그래핀, 전도성 고분자, 은 나노와이어 등과 같은 다양한 투명 전극 재료에 대한 연구가 진행되고 있다 [4-7]. ITO는 높은 투과도와 전기 전도도 특성 때문에 현재 투명 전극 재료로 가장 많이 사용되고 있으나 고가의 증착법을 사용하기 때문에 제조 단가가 높다. 또한 작은 기계적 변형에도 쉽게 손상을 받아 저항이 급격히 증가하여 유연 전자소자에 적용하기 어려운 문제점이 있다. 화학 증기 증착법으로 성장된 그래핀은 대면적 성장이 가능하고 전사기술을 이용하여 다양한 기판으로 이동이 가능하다는 장점을 가지고 있지만 상대적으로 면저항이 높은 단점이 있다. 전도성 고분자는

a. Corresponding author; sungjin@knu.ac.kr

Copyright ©2017 KIEEME. All rights reserved.
 This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

유연하고 용액공정이 가능하다는 장점을 가지고 있지만 면저항이 높은 단점이 있다. 은 나노와이어는 ITO와 유사한 투과도와 전기 전도도 특성을 가지고 있고 용액 공정으로 대면적 필름을 형성할 수 있다. 또한 기계적 변형에도 저항의 변화가 적어 유연 전자소자에 적용 가능한 장점을 가지고 있다. 그러나 다른 재료들에 비해 haze가 크고 표면이 거칠어 소자제작 시 누설 전류가 발생하는 문제점이 있다. 이러한 투명 전극 재료들의 장점을 유지하면서 단점을 보완하기 위해 두 가지 이상의 재료를 혼합한 하이브리드 전극에 대한 연구가 많이 진행되고 있다 [8,9]. 은 나노와이어 전극의 경우 은 나노와이어의 산화 및 haze 문제를 해결하기 위해 추가로 오버코팅을 필요로 한다. 또한 은 나노와이어간 네트워크 형성으로 생긴 빈 공간으로 인하여 광투과도는 높으나 전기전도도 측면에서는 불리한 단점을 가지고 있다. 본 연구에서는 이러한 문제점을 해결하기 위해 그래핀 트랜스퍼 프린팅 기술을 이용하여 그래핀/은 나노와이어 하이브리드 전극을 제작하였고, 하이브리드 전극 제작 공정이 하이브리드 전극의 표면 거칠기, 투과도, 면저항 특성에 미치는 영향을 평가하였다.

2. 실험 방법

그림 1에 그래핀/하이브리드 전극 제조공정의 모식도를 나타내었다. 하이브리드 전극 제조 공정을 최적화하기 위해 세 가지 방법으로 하이브리드 전극을 제작하였다. 첫 번째 방법은 하이브리드 전극 제조 시 일반적으로 사용하는 공정으로 기판에 은 나노와이어를 먼저 스펀코팅한 후 그 위에 그래핀을 트랜스퍼 프린팅하여 그래핀/은 나노와이어 하이브리드 전극을 제조하는 방법이다. 두 번째 방법은 열전사 테이프 위의 그래핀에 직접 은 나노와이어를 스펀 코팅한 후, 그래핀/은 나노와이어 하이브리드 전극을 한 번에 기판으로 트랜스퍼 프린팅하는 방법이다. 세 번째 방법은 열전사 테이프 위의 그래핀에 직접 은 나노와이어를 스펀 코팅하고 그 위에 NOA (norland optical adhesive)를 도포한 후 기판과 접촉시킨 다음 NOA를 UV를 이용하여 경화시킨 후 열전사 테이프로부터 그래핀/은 나노와이어/NOA를 분리하여 전극을 제조하는 방법이다. 본 논문에서는 편의상 첫 번째, 두 번째, 세 번째 공정을 각각 순서대로 G/(NW+Sub), (G+NW)/Sub, G/NW/NOA로 표시하였다.

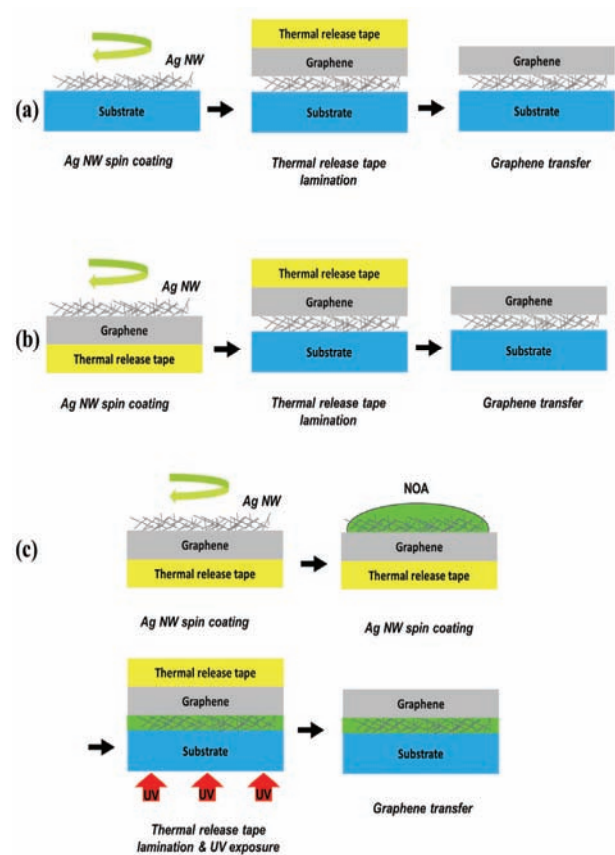


Fig. 1. Schematic illustration of the procedure for the fabrication of hybrid electrodes. (a) G/(NW+Sub), (b) (G+NW)/Sub, and (c) G/NW/NOA.

3. 결과 및 고찰

각각의 공정으로 형성된 그래핀/은 나노와이어 하이브리드 전극의 SEM (scanning electron microscope) 이미지를 그림 2에 나타내었다. G/(NW+Sub) 하이브리드 전극의 경우 미리 형성된 은 나노와이어 위에 그래핀이 전사되기 때문에 은 나노와이어와 기판 사이의 높이 차이를 극복하지 못하고 그래핀이 기판에 충분히 부착되지 못하거나 그래핀 자체가 찢어지는 현상을 관찰할 수 있었다. 특히 은 나노와이어가 많이 뭉쳐있는 부분에서는 이러한 현상이 집중되어 나타났다. (G+NW)/Sub 하이브리드 전극에서는 그래핀/은 나노와이어 전사 시 압력에 의해서 은 나노와이어 네트워크 사이의 빈 공간으로 그래핀이 기판과 접촉되면서 그래핀이 찢어지는 결함이 발생되었다. 따라서 그래핀/은 나노와이어 하이브리드 전극 제작 시 그래핀에 결

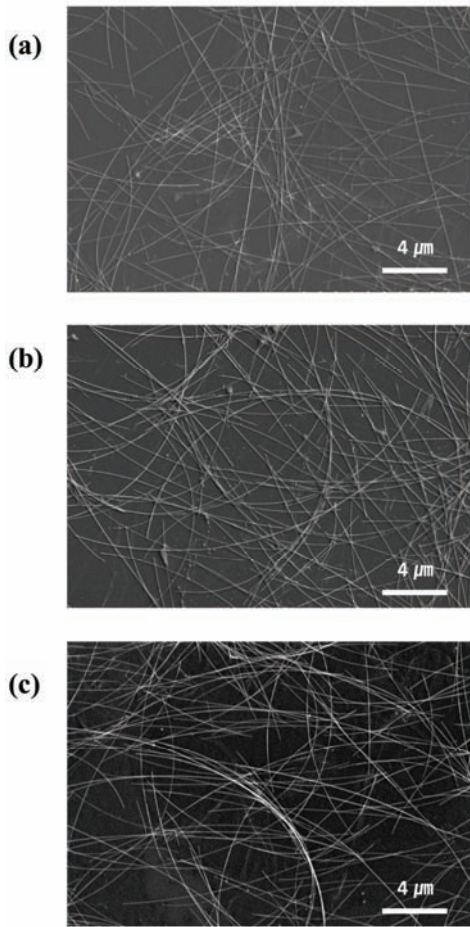


Fig. 2. SEM images of hybrid electrodes. (a) G/(NW+Sub), (b) (G+NW)/Sub, and (c) G/NW/NOA.

함을 발생시키지 않는 새로운 공정의 개발이 필요하다. 은 나노와이어의 표면 거칠기에 의해 전사된 그래핀의 손상을 방지하기 위해서는 은 나노와이어를 NOA 층에 함몰시킨 G/NW/NOA 하이브리드 전극 제작 공정을 개발하였다. 은 나노와이어가 NOA 층에 함몰되어 있어 은 나노와이어의 표면이 매우 평탄해지기 때문에 그래핀/은 나노와이어를 기판에 전사할 때 은 나노와이어 표면 거칠기에 의한 그래핀의 손상을 방지할 수 있다. SEM 이미지에 나타난 것처럼 다른 두 공정과는 달리 은 나노와이어가 밀집되어 있는 부분 및 빈 공간에도 그래핀의 손상은 관찰되지 않았다. 따라서 G/NW/NOA 공정은 그래핀/은 나노와이어 하이브리드 전극 제작 시 그래핀의 손상을 최소화할 수 있는 공정이다.

하이브리드 전극 제작공정에 따른 차이를 좀 더 명확

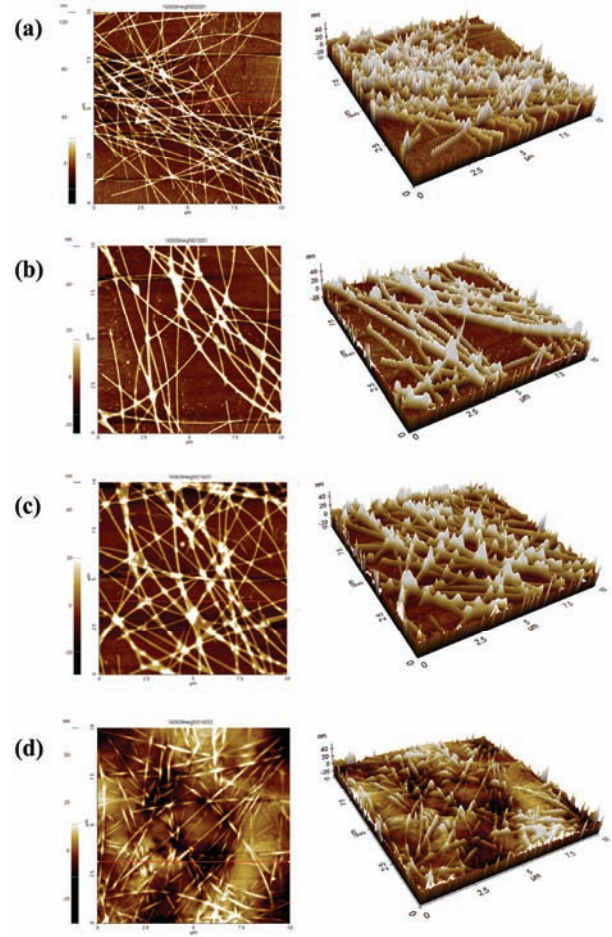


Fig. 3. AFM images of hybrid electrodes. (a) G/(NW+Sub), (b) (G+NW)/Sub, and (c) G/NW/NOA.

하게 확인하기 위해 AFM (atomic force microscopy)를 이용하여 하이브리드 전극의 표면 형상 및 표면 거칠기를 분석하였다. 그림 3에 나타난 것처럼 은 나노와이어 전극의 경우 평균 거칠기를 나타내는 R_a 값은 10.54 nm, 가장 높은 위치와 낮은 위치의 높이 차이를 나타내는 R_{pv} 값은 59.55 nm 으로 측정되었다. 하이브리드 전극의 경우 G/(NW+Sub)의 R_a 값은 6.48 nm, R_{pv} 값은 47.74 nm, (G+NW)/Sub의 R_a 값은 13.42 nm, R_{pv} 값은 71.31 nm, G/NW/NOA의 R_a 값은 5.69 nm, R_{pv} 값은 38.45 nm으로 측정되었다. 은 나노와이어 전극에 비해 하이브리드 전극의 표면 거칠기 정도가 다소 개선되었으며, G/(NW+Sub)의 표면 거칠기 값이 (G+NW)/Sub의 표면 거칠기 값보다 작은 것을 확인할 수 있다. G/(NW+Sub), (G+NW)/Sub 두 방법 모두 하이브리드 전극 제작 시 그래핀에 결함을 발생시켰는데

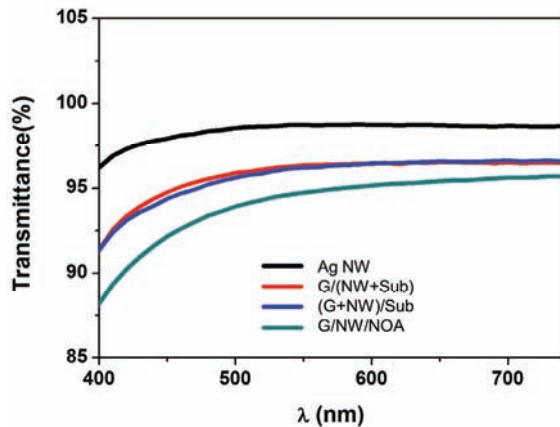


Fig. 4. Optical transmittance of Ag NW and hybrid electrodes.

이러한 결과는 은 나노와이어 자체의 표면이 상대적으로 큰 R_{pv} 값을 가지기 때문인 것으로 판단된다. 은 나노와이어를 NOA에 함몰시킨 G/NW/NOA의 경우 다른 하이브리드 전극에 비해 표면 거칠기 정도가 현저히 개선되는 것을 확인할 수 있다. 이러한 결과는 은 나노와이어를 NOA에 함몰시킨 하이브리드 전극의 경우 은 나노와이어가 형성한 네트워크 안으로 NOA가 채워지며 표면 거칠기를 개선시켜 그래핀의 손상을 최소화하였다고 판단할 수 있다 [10].

그래핀/은 나노와이어 하이브리드 전극의 광학적 특성 분석을 위해 UV/Vis/NIR 분광광도계를 이용하여 투과도를 분석하였으며, 전기적 특성 분석을 위하여 4 point probe를 이용하여 면저항을 측정하였다. 그림 4는 하이브리드 전극의 가시광 영역에서의 투과도를 나타낸 그래프이다. 550 nm 파장에서 은 나노와이어만 형성된 전극의 경우 98.74%, G/(NW+Sub)의 경우 96.19%, (G+NW)/Sub의 경우 96.34%, G/NW/NOA의 경우 94.73%의 투과도를 나타내었다. 전반적으로 은 나노와이어에 그래핀이 증착됨으로써 약 2% 내외의 투과도 감소가 나타났으며 NOA를 포함할 경우에도 약 2% 내외의 투과도 감소가 나타나는 것을 확인할 수 있다. 면저항 값은 은 나노와이어 전극의 경우 $113 \Omega/\square$, 그래핀 전극의 경우 $342 \Omega/\square$, G/(NW+Sub)의 경우 평균 $71 \Omega/\square$, (G+NW)/Sub의 경우 평균 $123 \Omega/\square$, G/NW/NOA의 경우 평균 $136 \Omega/\square$ 의 면저항 값을 나타내었다. G/(NW+Sub)의 경우 은 나노와이어 전극에 비해 면저항이 감소하였으며, G/NW/NOA의 경우 은 나노와이어 전극과 유사한 면저항 값을 유지하는 것을 확인할 수 있었다.

4. 결론

본 연구에서는 그래핀 트랜스퍼 프린팅 공정을 이용하여 그래핀/은 나노와이어 하이브리드 전극을 제작하였다. 그래핀 트랜스퍼 프린팅 공정 시 은 나노와이어 전극의 표면 거칠기 때문에 그래핀에 손상이 발생하여 그래핀의 손상을 방지할 수 있는 새로운 하이브리드 전극 제작 공정을 개발하였다. G/NW/NOA 하이브리드 전극의 경우 은 나노와이어가 NOA에 함몰되어 있는 구조로 은 나노와이어 전극의 표면 거칠기를 감소시켜 그래핀 트랜스퍼 공정 시 그래핀의 손상을 방지할 수 있었다. 본 연구를 통해 제작한 그래핀/은 나노와이어 하이브리드 전극은 우수한 투과도와 면저항 특성 및 낮은 표면 거칠기를 가지고 있어서 투명 전극을 필요로 하는 다양한 분야에 적용할 수 있을 것으로 기대된다.

감사의 글

본 연구는 미래창조과학부와 한국산업기술진흥협회의 산학연협력클러스터지원사업(KOITA-2015-6) 및 교육부의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업(2015R1D1A1A01061165)의 연구결과임.

REFERENCES

- [1] J. Lee, P. Lee, H. B. Lee, S. Hong, I. Lee, J. Yeo, S. S. Lee, T. S. Kim, D. Lee, and S. H. Ko, *Adv. Funct. Mater.*, **23**, 4171 (2013). [DOI: <https://doi.org/10.1002/adfm.201203802>]
- [2] M. Kaltenbrunner, M. S. White, E. D. Glowacki, T. Sekitani, T. Someya, N. S. Sariciftci, and S. Bauer, *Nat. Commun.*, **3**, 770 (2012). [DOI: <https://doi.org/10.1038/ncomms1772>]
- [3] Y. Chen, J. Au, P. Kazlas, A. Ritenour, H. Gates, and M. McCreary, *Nature*, **423**, 136 (2003). [DOI: <https://doi.org/10.1038/423136a>]
- [4] J. Wu, M. Agrawal, H. A. Becerril, Z. Bao, Z. Liu, Y. Chen, and P. Peumans, *ACS Nano*, **4**, 43 (2010). [DOI: <https://doi.org/10.1021/nn900728d>]
- [5] J. Y. Hong, W. Kim, D. Choi, J. Kong, and H. S. Park, *ACS Nano*, **10**, 9446 (2016). [DOI: <https://doi.org/10.1021/acsnano.6b04493>]
- [6] M. Vosgueritchian, D. J. Lipomi, and Z. Bao, *Adv. Funct. Mater.*, **22**, 421 (2012). [DOI: <https://doi.org/10.1002/adfm.201101775>]

- [7] Y. Sun, B. Mayers, T. Herricks, and Y. Xia, *Nano Lett.*, **3**, 955 (2003). [DOI: <https://doi.org/10.1021/nl034312m>]
- [8] S. H. Kim, W. I. Choi, K. H. Kim, D. J. Yang, S. Heo, and D. J. Yun, *Sci. Rep.*, **6**, 33074 (2016). [DOI: <https://doi.org/10.1038/srep33074>]
- [9] C. H. Huang, Y. Y. Wang, T. H. Lu, and Y. C. Li, *Polymers*, **9**, 28 (2017). [DOI: <https://doi.org/10.3390/polym9010028>]
- [10] S. Nam, M. Song, D. H. Kim, B. Cho, H. M. Lee, J. D. Kwon, S. G. Park, K. S. Nam, Y. Jeong, S. H. Kwon, Y. C. Park, S. H. Jin, J. W. Kang, S. Jo, and C. S. Kim, *Sci. Rep.*, **4**, 4788 (2014). [DOI: <https://doi.org/10.1038/srep04788>]