

대면적 졸-겔 산화아연/은 나노선 복합 투명 전도 기관 제조를 위한 스프레이 코팅법 개발

조원기, 백승재^a

한경대학교 전기전자제어공학과

Development of Spray Coating Methods for Large Area Sol-Gel ZnO/Ag Nanowire Composite Transparent Conducting Substrates

Wonki Cho and Seung Jae Baik^a

Department of Electrical, Electronic and Control Engineering, Hankyong National University, Anseong 17579, Korea

(Received October 4, 2017; Revised November 15, 2017; Accepted November 16, 2017)

Abstract: Transparent conductive thin films (TCFs) are essential materials for solar cells, organic light-emitting diodes, and display panels. Indium tin oxide (ITO) is one of the most widely used commercial materials to create TCFs; however, new materials that can possibly replace ITO at a lower cost and/or those possessing mechanical flexibility are urgently needed. Silver nanowire (AgNW) is one of those promising materials, as it is less expensive and possesses superior mechanical flexibility as compared to ITO. We used AgNW and sol-gel ZnO to fabricate composite thin films by spray coating. We propose two spray-coating methods: the ‘metal - organic chemical vapor deposition (MOCVD)/AgNW’ method and the Mixture method. These two methods are expected to be commercialized for high-quality and low-cost products, respectively.

Keywords: Transparent conductive thin film, Silver nanowire, Sol-gel ZnO, Spray coating

1. 서 론

투명 전도 물질은 높은 전기 전도도와 광 투과도 특성이 동시에 요구되는 전극 소재로서 터치스크린 패널, 디스플레이, 전자 종이(e-paper), 유기 발광 다이오드(OLED), 태양전지 등에 응용된다. 투명 전도 박막으로 가장 널리 이용되는 인듐 주석 산화물(indium tin oxide, ITO)은 박막 상태에서 우수한 전기 전도도, 광 투과 특성을 갖는 물질이다. 그러나 인듐 매장량이 한정적이고 진공 증착법에 의한 제조가 필수적이기 때문에 원재료

및 제조 단가의 절감이 어렵다. 그리고 새롭게 떠오르는 유연 소자의 전극 응용에 적합하지 않다는 단점이 있어 새로운 소재 및 제조법에 의한 투명 전도 물질의 연구는 매우 유망한 분야이다. 관련하여서 산화아연(ZnO) 등 다른 금속 산화물 소재를 이용한 투명 전도막, 금속 산화물/금속/금속 산화물 다층형 투명 전도막, 전도성 고분자를 이용한 투명 전도막, 탄소 동소체 또는 금속을 이용한 나노 소재, 다양한 소재를 혼합한 복합 재료 등의 연구가 활발히 진행 중이다 [1,2].

산화아연 박막은 상온에서 3.37 eV의 비교적 넓은 밴드갭을 가진 II-VI족 화합물 반도체 물질로, 알루미늄(Al) 등의 도핑을 통한 전기 전도도의 개선이 용이하여 투명 전도 소재로서 각광받고 있다 [3,4]. 은 나노선(Ag nanowire)은 통상 지름이 10~200 nm, 길이가 5~100 μm 인 1차원 구조를 가지고 있는데, 용액 공정

a. Corresponding author; sjbaik@hknu.ac.kr

Copyright ©2018 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.

으로 합성 및 코팅할 수 있어 대면적 공정 적용에 유리하고 유연 내구성이 우수하여 ITO를 대체하거나 유연 소자에 응용할 수 있는 소재로 주목받고 있다 [2,5].

본 연구의 산화아연/은 나노선 복합막은 산화아연 매트릭스 안에 은 나노선이 매립되어 있는 복합체이다. 이 복합체에서 은 나노선은 전기 전도 역할을, 산화아연은 복합소재의 구조를 유지하는 역할 및 은 나노선의 산화 방지 역할을 한다. 소면적 유리기판 위에 순차적 스프레이 코팅에 의한 산화아연/은 나노선 복합막 제조에 대한 연구는 이미 발표된 바 있다 [6,7]. 순차적 스프레이 코팅은 소면적 기판 위에 균일한 박막을 형성할 수 있는 방법이지만, 대면적 기판을 응용하는 대부분의 경우에는 적합하지 않다. 대면적 응용을 위한 은 나노선의 바 코팅 [8] 또는 스프레이 코팅 [9]에 의한 제조 연구가 발표된 바 있으며, 은 나노선의 스프레이 코팅 후 복합 소재 형성을 위해 순차적으로 금속 박막이나 전도성 고분자를 적용한 연구들이 보고된 바 있다 [10,11]. 하지만 스프레이 코팅에 의한 졸-겔 산화아연/은 나노선 복합소재의 제조 연구는 아직 보고되지 않았다.

본 논문에서는 대면적 졸-겔 산화아연/은 나노선 복합막 제조 공정 연구로서 스프레이 코팅을 기초로 한 방법들을 제안하고 그 결과를 제시하고자 한다. 은 나노선의 스프레이 코팅과 산화아연 박막의 진공증착을 순차적으로 적용한 방법(MOCVD/AgNW)과, 졸-겔 산화아연과 은 나노선의 혼합용액을 이용한 스프레이 코팅 방법(Mixture)을 각각 제안하고 실험하였다. 첫 번째 방법은 고품질 제품을 겨냥하여 제안한 방법이고, 두 번째 방법은 저가격 제품을 겨냥하여 제안한 방법이다.

2. 실험 방법

2.1 졸-겔 산화아연과 은 나노선 합성 방법

졸-겔 산화아연 합성을 위하여 용매 메탄올에 전구체인 아연 아세테이트 이수화물(zinc acetate dihydrate, ZAD)과 첨가제 모노 에탄올 아민(mono ethanol amine, MEA)을 각각 0.4 M씩 첨가하여 60°C의 온도에서 2시간 이상 교반시켰다. 2시간의 교반이 끝나면, 균일한 코팅을 위하여 메탄올과 졸-겔 산화아연 용액을 10 : 1의 비율로 희석하였다 [12,13].

은 나노선은 폴리올 합성법으로 제조하였다. 용매 글리세롤 190 ml에 캐핑 작용제 폴리 비닐 피롤리돈(Polyvinylpyrrolidone, PVP) 5.86 g을 첨가하여, 160°C

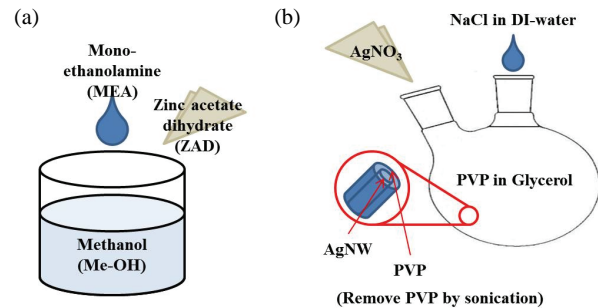


Fig. 1. (a) Synthesis methods of sol-gel ZnO solution and (b) silver nanowires.

의 온도에서 2시간 동안 교반시켜 수분을 제거해 준 후, 2구 플라스크에 용액을 옮겨 55°C까지 식힌다. 이후 초순수 0.5 ml에 녹인 염화나트륨 0.059 g을 첨가하여 시드를 형성하고 전구체 질산 은(AgNO₃)을 첨가한다. 이후 160°C의 온도에서 약 40분간 합성하고, 합성이 끝나면 초음파 필터링 과정을 거쳐 PVP를 제거한 후 메탄올에 분산시켜 이용하였다 [2,14,15]. 졸-겔 산화아연 및 은 나노선 합성 과정을 그림 1(a)와 (b)에 간략하게 도시하였다.

2.2 순차적 스프레이 코팅의 문제점

스프레이 코팅은 그림 2에 도시된 것과 같이 유분, 수분 제거 필터를 거친 압축공기를 에어브러쉬(airbrush)를 통해 150°C로 가열된 유리 기판에 분사하는 방법으로 진행하였다.

순차적 스프레이 코팅을 진행한 결과, 막의 구조적 안정성이 좋지 못하고, 자외선 후처리를 진행하였을 때 전기 전도 특성과 광학적 특성이 동시에 저하되어 박

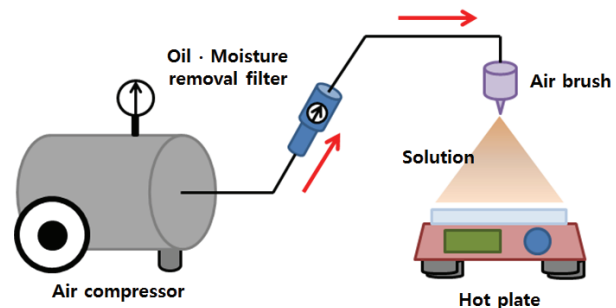


Fig. 2. Schematic diagram of spray coating process used in this work.

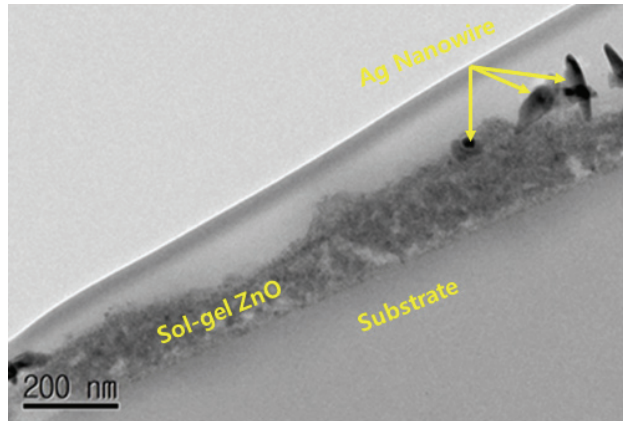


Fig. 3. TEM image of the composite thin films fabricated by sequential spray coating.

막의 구조를 확인해 볼 필요가 있었다. 이때, 그림 3과 같이 은 나노선이 졸-겔 산화아연층 상부로 노출된 형태를 확인할 수 있었는데, 이는 은 나노선 상부에 졸-겔 산화아연층을 스프레이 코팅할 때 분사 압력에 의해 구조적으로 불안정한 은 나노선이 밀려 올라간 형태로 코팅되었기 때문으로 볼 수 있다.

2.3 MOCVD/AgNW 방법과 Mixture 방법

균일한 도포 특성을 얻기 위하여 두 가지 코팅 방법을 새로이 제안한다. 첫 번째는 분사된 은 나노선 위에 MOCVD (metal-organic chemical vapor deposition) ZnO를 증착하는 MOCVD/AgNW 방법이고, 두 번째는 졸-겔 산화아연 용액과 은 나노선 용액을 동일한 용매 내에 섞어서 일괄적으로 스프레이 코팅 하는 Mixture 방법이다.

MOCVD/AgNW법은 그림 4의 (a)와 같이, 은 나노선을 유리 기판에 먼저 도포한 후, 은 나노선 상부에 광 투과 특성이 좋은 MOCVD ZnO 박막을 순차적으로 증착하는 방법이다. 이때 은 나노선 분사 및 ZnO 증착 조건을 표 1에 정리하였다.

MOCVD ZnO의 전구체 디에틸 징크(diethyl zinc, DEZ)의 분압이 증가할수록 광 투과도가 감소하기 때문에 [16], 물(H₂O)의 분압이 높은 조건에서 증착하였다. MOCVD ZnO는 결정성이 좋은 박막을 얻는 데 유리한 방법이다. 따라서 ZnO 부분의 전자 이동도(electron mobility)를 극대화할 수 있어 산화아연/은 나노선 복합 소재의 전도 특성을 동일 광 투과 조건에서 극대화할 수 있다는 장점이 있다. MOCVD/AgNW법은 MOCVD

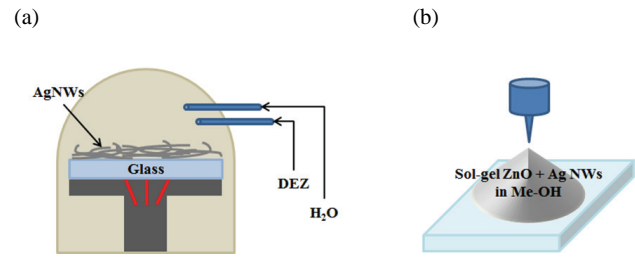


Fig. 4. Schematic diagram of MOCVD/AgNW method (a) and Mixture method (b).

Table 1. Deposition condition of MOCVD ZnO and Ag nanowires in this study.

Silver nanowires spray coating condition			
Spraying pressure	Distance	Annealing temperature	Spraying time
3 bar	30 cm	150°C	30 s
MOCVD ZnO deposition condition			
Chamber pressure	H ₂ O/DEZ ratio	Annealing temperature	Deposition time
3.4 torr	4:1	150°C	10/15 min

방식의 대면적 증착 장치를 이용함으로써 제조비용이 높은 대신 고품질의 투명전도 소재를 제조할 수 있는 방법이다.

Mixture법은 그림 4의 (b)와 같이, 메탄올에 희석한 졸-겔 산화아연 용액과 분사된 은 나노선 용액을 동일한 용매에 섞어서 일괄적으로 스프레이 코팅 하였다. 분사 조건은 표 1의 조건과 동일하게 진행하되, 60초간 분사하였다. 이후 은 나노선의 대기 노출을 감안하여 상부에 졸-겔 산화아연 용액을 추가적으로 스프레이 코팅 하였다. 이 방법은 제조비용을 매우 낮출 수 있는 방법이고, 매우 높은 전기전도 특성이 필요하지 않은 일반적 품질의 투명전도 소재의 제조에 사용될 수 있는 방법이다.

2.4 특성 분석

2.3 절의 두 가지 방법으로 제조한 시료들의 전기적·광학적 특성을 분석하였다. 전기적 특성을 분석하기 위하여 4-포인트 프로브(4-point probes)를 이용하였고, 광학적 특성을 분석하기 위하여 자외선-가시광선-근적외선 분광광도계(UV-visible-near infrared spectrophotometer)를 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 MOCVD/AgNW 방법의 실험 결과

동일 조건의 은 나노선 분사 후 은 나노선 상부의 MOCVD ZnO 증착 시간을 10분, 15분 진행한 시료들의 특성을 분석하였다.

표 2와 같이, 비슷한 면 저항을 갖는 상태에서 약 12%의 투과도 차이를 보였다. 이것은 그림 5에 나타난 것과 같이 증착 시간이 짧은 경우 짧은 파장에서 광 흡수가 작아지기 때문이다. 덧붙여 MOCVD ZnO 증착 두께가 매우 낮은 경우 화학 양론적 조성에 의해 유효 밴드갭이 커질 수 있음이 보고된 바 있다 [16]. 또한, 증착 시간이 증가함에 따라 나타난 면 저항 감소는 고투과성 MOCVD ZnO층의 두께 증가에 전기 전도도 상승의 효과로 볼 수 있다.

그림 6에 10 cm × 10 cm 유리 기판 위에 이 방법으로 제조한 산화아연/은 나노선 복합막의 스냅 사진과 9개의 지점에서 측정한 면 저항 결과가 나타나 있다. 본 실험에서는 에어브러쉬 한 개만으로 스프레이 코팅 공정을 진행하여 가장자리 부분에 은 나노선의 코팅이 부족하게 도포된 효과로 가장자리 부분의 면

Table 2. Sheet resistance and average optical transmittance in the visible region of the films fabricated by MOCVD/AgNW method.

Dep. time [min]	10	15
Transmittance [%] (@ 380~700 nm)	87.58	75.44
Sheet resistance [Ω /sq]	13.45	12.72

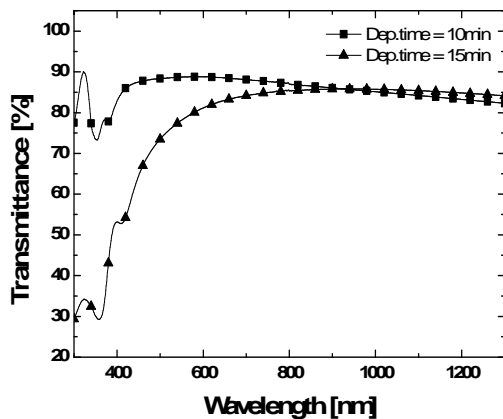


Fig. 5. Optical transmittance spectra of the films fabricated by MOCVD/AgNW method.



Fig. 6. Snapshot and 9 points sheet resistance of the film fabricated by MOCVD/AgNW method.

저항이 크게 나타나서 6 cm × 6 cm의 비교적 균일한 영역만을 나타내었다.

3.2 Mixture 방법으로 제조한 실험 결과

Mixture 방법은 졸-겔 산화아연 용액과 은 나노선이 분산된 용액을 동일한 부피비로 섞어서 일괄 코팅하는 방법으로, 분사 시간의 증가가 필요하여 60초 동안 분사 도포한 시료의 특성을 분석하였다. 그림 7에 광 투과 특성이 도시되어 있고, 표 3에 수치로 정리된 가시광 평균 투과도와 면 저항 수치가 나타나 있다. 얻어진 면 저항 수치는 표 2에 나타난 MOCVD/AgNW법으로 제조한 시료의 값과 동등 수준의 값이지만, 광 투과도는 다소 낮게 얻어진 것을 알 수 있다. 이것은 앞선 절의 시료보다 많은 양의 은 나노선을 도포하였기 때문에 광 투과도가 다소 낮아진 것이고, 졸-겔 산화아연의 전자 이동도가 MOCVD ZnO의 전자 이동도보다 낮기 때문으로 이해할 수 있다. 또한 MOCVD ZnO 증착 공정 시 자외선 노광이 동시에 이루어지는데 [16], 이것에 의한 은 나노선 간의 접합부 용접 효과 때문에 전기 전도도 개선이 가능성도 지적할 수 있다 [6,8]. 반면 이러한 개선 효과를 Mixture 방법에서는 기대할 수 없다.

그림 8에 10 cm × 10 cm 유리 기판 위에 이 방법으로 제조한 산화아연/은 나노선 복합막의 스냅 사진과 9개의 지점에서 측정한 면 저항 결과가 나타나 있다. MOCVD/AgNW 방법에 의한 시료보다는 좀 더 개선된 균일도가 확인되었다. Mixture 방법에서는 에어브러쉬를 이용한 스프레이 코팅만의 불균일도만이 나타나는데, 10 cm × 10 cm 유리 기판의 모서리 부분을 제외하고 우수한 전도 특성을 나타내었다(그림 8에서는 6 cm × 6 cm 영역만 표시).

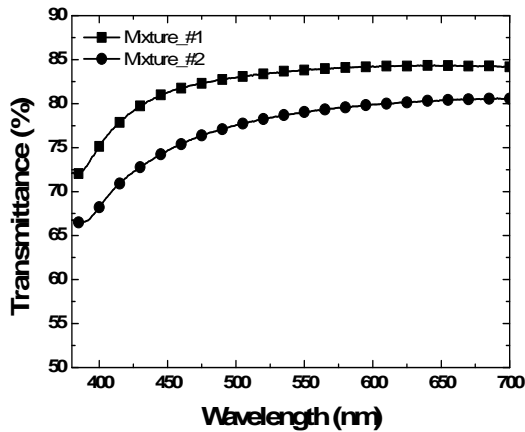


Fig. 7. Optical transmittance spectra of the films fabricated by Mixture method.

Table 3. Sheet resistance and average optical transmittance in the visible region of the films fabricated by Mixture method.

Mixture method		
Sample number	#1	#2
Transmittance [%] (@ 380~700 nm)	80.53	77.10
Sheet resistance [Ω /sq]	11.34	7.19



Fig. 8. Snapshot and 9 points sheet resistance of the film fabricated by Mixture method.

3.3 상용 투명 전도막과의 비교

위 방법들을 통해 제조한 산화아연/은 나노선 복합 투명 전도막의 특성을 상용 투명 전도성 산화물들과 비교하였다.

표 4에 상용 투명 전도성 산화물들과 본 연구에서 제조한 복합 투명 전도막의 광 투과 특성과 전기 전도 특성의 비교가 나타나 있다. CVD/Ag 방법으로 제조

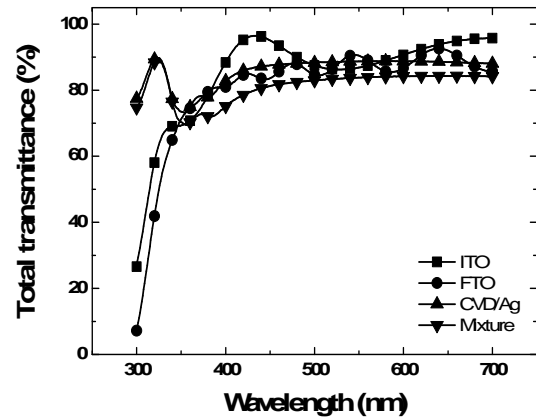


Fig. 9. Total transmittance spectra of the thin films fabricated by MOCVD/AgNW, Mixture, ITO, and FTO.

Table 4. Sheet resistance and average optical transmittance in the visible region of the films fabricated by MOCVD/AgNW and Mixture methods and ITO, FTO.

	ITO	FTO	CVD/Ag	Mixture
Transmittance [%] (@ 380~700 nm)	90.94	86.83	87.58	80.53
Sheet resistance [Ω /sq]	8.3	8.4	13.45	11.34

한 시료는 ITO에 비해 가시광 투과도가 3.36% 낮고, 면 저항은 5.15 Ω /sq 높았다. 또한 FTO와 비하면 비슷한 가시광 투과도에서 면 저항이 5.14 Ω /sq 높았다.

Mixture 방법으로 제조한 시료는 ITO에 비해 가시광 투과도가 약 10% 낮고, 면 저항은 3.04 Ω /sq 높았으며, FTO와 비하면 가시광 투과도는 6% 낮고, 면 저항은 3.03 Ω /sq 높았다.

4. 결론

산화아연/은 나노선 복합 투명 전도막의 대면적 공정을 모사하는 실험을 진행하였다. 먼저, 은 나노선과 졸-겔 산화아연을 순차적 스프레이 코팅 하면 은 나노선을 대면적에서 균일 도포하는 것이 매우 어려웠다. 이를 보완하기 위하여 MOCVD/AgNW 방법과 Mixture 방법을 새로 제안하고 실험을 통해 특성과 균일도를 검증하였다. MOCVD/AgNW 방법으로 상부 ZnO층의 증착 시간을 10분간 진행한 결과, 평균 면 저항 13.45 Ω /sq와 가시광 영역 평균 투과도 87.58%의 특성을 갖는 시료를 얻었다. Mixture 방법으로 1분간 스프레이 코

팅 한 시료는 평균 면 저항 11.34 Ω/sq 와 가시광 영역 평균 투과도 80.53%의 특성을 나타내었다. 각각의 방법을 통해 얻어진 시료들의 균일도는 5 cm \times 5 cm 영역에서 30% 내외의 수준으로 나타났고, 상용화 된 코팅 장비를 적용한다면 대면적화가 가능할 것으로 판단된다. MOCVD/AgNW 방법은 제조 단가가 높지만 고품질화가 가능한 방법이고, Mixture 방법은 제조 단가가 낮으면서 충분한 품질을 구현할 수 있는 방법으로써 본 연구에서 제안되었다.

감사의 글

본 연구는 중소기업청에서 지원하는 2015년도 산학연협력 기술개발사업(No. C0330005)의 연구수행으로 인한 결과물임을 밝힙니다. 또한 한경대학교 IT 융합연구소의 지원을 받았습니니다.

REFERENCES

- [1] J. D. Yang and W. G. Choi, *Ceramist*, **15**, 53 (2012). [DOI: <http://www.dbpia.co.kr/Journal/ArticleDetail/NODE01883232>]
- [2] P. Zhang, I. Wyman, J. Hu, S. Lin, Z. Zhong, Y. Tu, Z. Huang, and Y. Wei, *Mater. Sci. Eng., B*, **223**, 1 (2017). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2017.05.002>]
- [3] L. Znaidi, *Mater. Sci. Eng., B*, **174**, 18 (2010). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2010.07.001>]
- [4] C. J. Brinker and G. W. Scherer, *Sol-Gel Science* (Academic Press, New York, 1990) p. 2. [DOI: <https://doi.org/10.1016/c2009-0-22386-5>]
- [5] D. Langley, G. Giusti, C. Mayousse, C. Celle, D. Bellet, and J. P. Simonato, *Nanotechnology*, **24**, 452001 (2013). [DOI: <https://doi.org/10.1088/0957-4484/24/45/452001>]
- [6] W. J. Shin, B. S. Kim, C. S. Moon, W. K. Cho, and S. J. Baik, *Current Photovoltaic Research*, **2**, 110 (2014). [DOI: <http://www.dbpia.co.kr/Journal/ArticleDetail/NODE06521644>]
- [7] A. Kim, Y. Won, K. Woo, C. H. Kim, and J. Moon, *ACS Nano*, **7**, 1081 (2013). [DOI: <https://doi.org/10.1021/nn305491x>]
- [8] L. Hu, Y. Cui, H. S. Kim, J. Y. Lee, and P. Peumans, *ACS Nano*, **4**, 2955 (2010). [DOI: <https://doi.org/10.4016/27361.01>]
- [9] V. Scardaci, R. Coull, P. E. Lyons, D. Rickard, and J. N. Coleman, *Small*, **7**, 2621 (2011). [DOI: <https://doi.org/10.1002/sml.201100647>]
- [10] D. Y. Choi, H. W. Kang, H. J. Sung, and S. S. Kim, *Nanoscale*, **5**, 977 (2013). [DOI: <https://doi.org/10.1039/c2nr32221h>]
- [11] G. Susanna, L. Salamandra, T. M. Brown, A. D. Carlo, F. Brunetti, and A. Reale, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **95**, 1775 (2011). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2011.01.047>]
- [12] M. Ohyama, H. Kouzuka, and T. Yoko, *Thin Solid Films*, **306**, 78 (1997). [DOI: [https://doi.org/10.1016/s0040-6090\(97\)00231-9](https://doi.org/10.1016/s0040-6090(97)00231-9)]
- [13] Y. J. Kang, K. Lim, S. Jung, D. G. Kim, J. K. Kim, C. S. Kim, S. H. Kim, and J. W. Kang, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **96**, 137 (2012). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2011.09.045>]
- [14] Y. K. Lee, J. Lee, H. Lee, J. Y. Lee, and J. Y. Park, *Appl. Phys. Lett.*, **102**, 123112 (2013). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.4799156>]
- [15] J. Lee, I. Lee, T. S. Kim, and J. Y. Lee, *Small*, **9**, 2887 (2013). [DOI: <https://doi.org/10.1002/sml.201203142>]
- [16] B. S. Kim and S. J. Baik, *J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.*, **29**, 241 (2016). [DOI: <https://doi.org/10.4313/jkem.2016.29.4.241>]