

습식 공정법에 의한 고경도 투명 전도막 제조

박종국, 전대우, 이미재, 임태영, 황종희, 김진호^a

한국세라믹기술원 광디스플레이소재팀

Fabrication of Transparent Conducting Thin Film with High Hardness by Wet Process

Jong-Guk Park, Dae-Woo Jeon, Mi-Jai Lee, Tea-Young Lim, Jonghee Hwang, and Jin-Ho Kim^a

Optic & Display Materials Team, Korea Institute of Ceramic Engineering & Technology, Jinju 52851, Korea

(Received November 18, 2015; Revised November 24, 2015; Accepted November 24, 2015)

Abstract: Transparent Ag nanowire conducting thin films with high surface hardness were fabricated by bar coating method. When coating speed was changed from 35 mm/sec to 50 mm/sec, the transmittance of coated glass increased from 65.3% to 80.8% in visible light range and the surface resistance was changed from 10.1 Ω/sq to 23.3 Ω/sq . The surface hardness and adhesion of thin film were 5H and 5B.

Keywords: Wet process, Conducting film, Ag nanowire, Sol-gel hybrid binder, Hardness

1. 서 론

현재 통신 및 전자기기들은 과학 기술이 급속도로 발달해 가면서 점점 소형화, 경량화가 되어가고 있으며, 유연성 그 외에도 다양한 기능을 갖춘 기기들이 요구되고 있다. 특히, 투명 전도성 박막은 플렉서블 디스플레이, 트랜지스터, 터치패널, 태양전지 등과 같은 전자기기를 제작하기 위해서는 반드시 필요한 소재이다 [1-5].

현재 투명 전도성 박막을 제조하기 위한 소재로는 은나노와이어 [6,7], 탄소나노튜브 [8,9], 그래핀 [11,12], 전도성 고분자 [13,14]와 투명 전도성 산화물로서 현재 가장 보편적으로 사용되고 있는 인듐 주석

산화물 [15-17] 등이 있다. 이런 투명 전도성 박막은 PET (polyethylene terephthalate) 등과 같은 유연성을 가진 기판 위에 박막을 형성하여 높은 전도도와 가시광 영역에서 우수한 투과도를 나타내고 있다 [18,19]. 하지만, 이런 여러 가지 소재의 투명 전도막이 터치 패널과 같은 디스플레이 혹은 전도성 코팅막을 이용한 발열유리 등에 적용되기 위해서는 코팅막의 내구성도 매우 중요한 사항이다.

그러므로, 본 연구에서는 유리 기판 위에 은나노와이어를 이용한 고경도의 투명 전도성 박막을 코팅하기 위하여 은나노와이어와 하이브리드 솔-젤 바인더를 혼합하여 코팅액을 합성하였으며, 박막 코팅은 대면적 코팅막을 제조하기에 유리한 바 코팅(bar coating)법을 이용하였다. 코팅막의 두께에 따른 투과율 및 전도성 특성을 제어하기 위하여 바 코팅 시 바의 종류 및 이동 속도를 변화시켜 박막을 제조하였으며, 각 조건에 따라 제조된 코팅막의 투과율, 표면저항, 표면 미세구조 및 표면경도 특성을 확인하였다.

^a Corresponding author; jhkim@kicet.re.kr

2. 실험 방법

2.1 투명 전도성 코팅용액 및 코팅막 제조

은나노와이어를 이용한 투명 전도막을 코팅 하기 위하여 (주)나노픽시스에서 제조한 에탄올 분산액 (2.0 wt%)을 사용하였다. 은나노와이어를 유리 기판 위에 코팅하여 코팅막의 밀착력 및 표면 경도를 향상시키기 위하여 솔-젤 하이브리드 바인더를 혼합하였다.

솔-젤하이브리드 바인더를 제조하기 위한 출발물질로는 (3-glycidoxypoly)methyldiethoxysilane (GPTMS, DAEJUNG), tetraethylsilicate (TEOS, JUNSEI), ethylalcohol anhydrous (EtOH, DAEJUNG), H₂O, HCl를 사용하였다. 용액을 합성하기 위하여 출발물질은 각각 GPTMS : TEOS : EtOH : H₂O : HCl= 1.5 : 8.5 : 100 : 1.0 : 0.01의 부피로 합성하였다. 용액 합성 시 반응의 안정성을 확보하기 위하여 약 4°C에서 합성한 후 약 60°C에서 4시간 정도 혼합하였다. 합성된 솔-젤 하이브리드 바인더와 은나노와이어 (2.0 wt.%) 분산액을 혼합하여 최종 투명 전도성 박막을 코팅하기 위한 용액을 준비하였다. Bar 코터를 사용하여 박막을 제조하기 위하여 코팅 바는 3번, 5번, 10번을 사용하였다. 코팅 바의 번호가 커질수록 바에 감겨진 금속 와이어의 굵기가 커지기 때문에 와이어 사이로 들어가는 용액의 양이 많아져서 코팅막의 두께는 증가된다. 코팅 기판으로는 두께가 3.0 mm인 유리 기판을 사용하였다. 코팅막의 밀착성 및 내구성을 향상시키기 위해 코팅 후 상온 건조 후 200°C에서 2시간 열처리를 하였다.

그림 1은 투명 전도막을 제조하기 위한 용액 합성 및 박막제조 공정을 나타낸다.

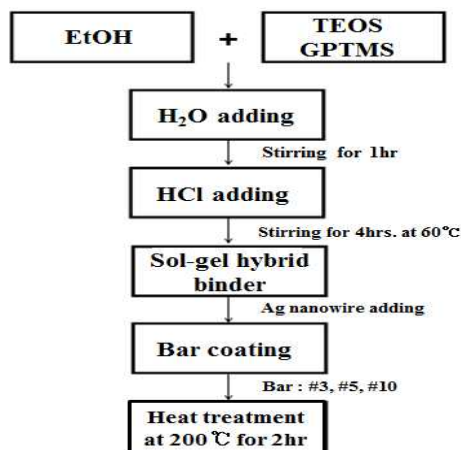


Fig. 1. Experimental procedure to fabricate transparent conduction thin film.

2.2 투명 전도성 코팅 유리 특성평가

코팅된 기판의 가시광 투과율 (380~780 nm)을 확인하기 위하여 UV-vis spectrophotometer (V-570, JASCO)를 사용하였다. 각 코팅 조건에 따른 전도성 박막의 표면 저항은 surface resistance tester (Loreat-EP, Mitsubishi)를 사용하여 측정하였다. 은나노와이어 코팅막의 표면 구조를 확인하기 위해서 field emission scanning electron microscope (FE-SEM, JSM 6700, JEOL)을 측정하였다. 코팅막의 연필 경도는 pencil hardness tester (CT-PC2, 코아테크)를 사용하여 하중 1.0 kg에서 실시하였으며, 코팅막과 기판과의 밀착력을 확인하기 위하여 3M 스카치테이프 (#610)를 사용하여 cross cutter tape test를 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

우선 은나노와이어 분산액의 표면 저항 특성 및 투과율을 확인하기 위하여 300 mm × 400 mm 유리 기판 위에 바코터를 이용하여 코팅막을 제조하였다. 사용한 코팅 바는 3번, 5번, 10번이며, 코터의 이동 속도는 40 mm/sec로 고정하였다.

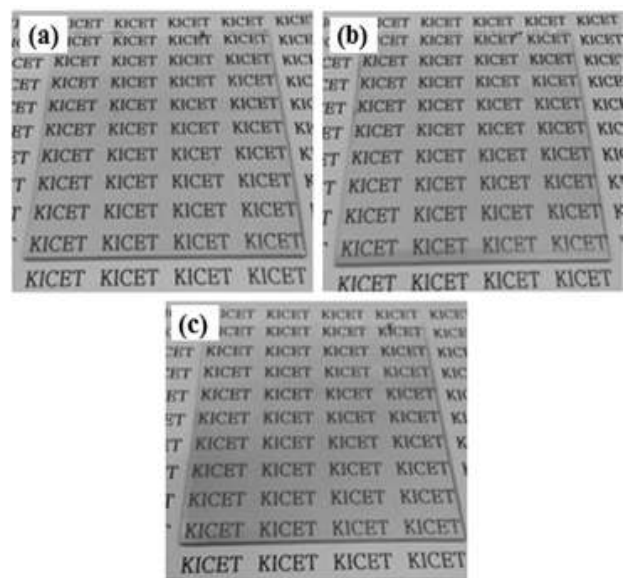


Fig. 2. Photographs of transparent conducting thin film coating glass fabricated by using different bars. (a) #3, (b) #5, and (c) #10.

Table 1. Properties of fabricated samples as a function of a number of bar.

No. Bar	# 3	# 5	# 10
Average transmittance (%)	77.6	76.6	75.6
Surface resistance (Ω/sq)	14.26	13.8	12.3
Film thickness (nm)	48.6	53.2	58.4

그림 2는 서로 다른 코팅 바를 이용하여 제작한 샘플의 이미지이다.

표 1에 코팅 조건에 따른 투명 전도성 박막 코팅 유리의 특성을 정리하였다. 기판으로 사용한 3.0 mm 두께의 유리기판의 투과율은 약 88.0%로 확인되었으며, 코팅 바의 번호가 커질수록 가시광 평균 투과율은 77.6%, 76.6%, 75.6%로 점차적으로 감소되었고, 박막 두께는 48.6 nm, 53.2 nm, 58.4 nm로 증가하였다. 이 결과는 코팅 바의 번호가 커질수록 바에 감겨져 있는 금속 코일의 두께가 커지기 때문에 코일 사이에 들어가는 코팅액의 양이 증가되면서 코팅막의 두께가 커지기 때문이다. 표면 저항을 측정한 결과, 마찬가지로 #10번을 사용하였을 때 12.3 Ω/sq 로 가장 낮고, #3번을 사용하였을 때는 14.26 Ω/sq 를 나타내었다. 하지만 이 코팅막은 별도의 코팅 바인더가 함유되어 있지 않기 때문에 손으로 문지르면 코팅막이 벗겨지기 때문에 디바이스에 적용하기 어렵다. 코팅막의 밀착력 및 표면 경도를 향상시키기 위하여 솔-젤 하이브리드 바인더와 은나노와이어를 혼합한 코팅용액을 가지고 유리 기판 위에 #10 바를 이용하여 바 코팅법으로 투명 전도성 박막을 제조하였다.

그림 3은 제조된 은나노와이어 코팅막의 표면 미세 구조 이미지이다. 그림과 같이 유리표면에 전체에 은나노와이어와 하이브리드 바인더가 균일하게 코팅되어 있는 것을 확인할 수 있다. 일반적으로 은나노와이어를 이용하여 낮은 저항의 투명 전도성 코팅막을 만들 수 있는 것은 미세구조에서 보듯이 나노와이어가 서로 조밀하게 연결되어 있기 때문에 전도성이 매우 우수하고, 나노스케일의 박막을 형성해도 우수한 전도 특성을 나타낸다.

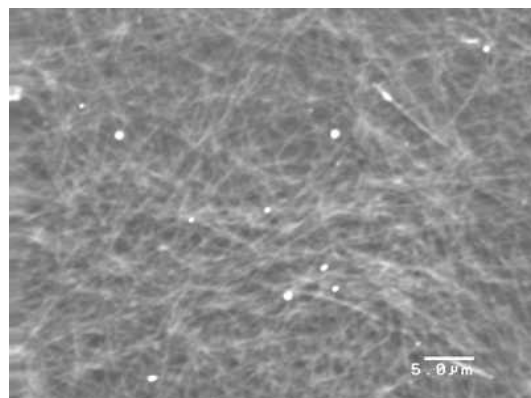
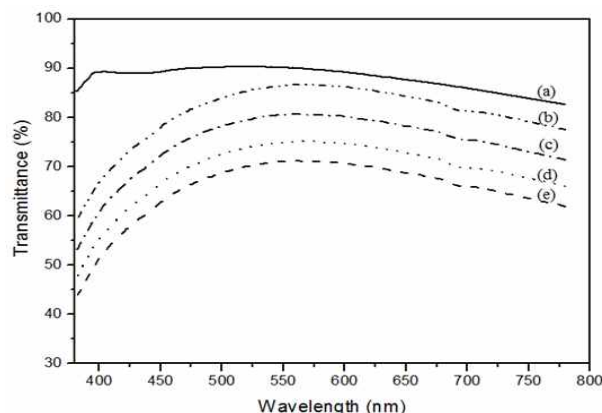
**Fig. 3.** FE-SEM images of silver nanowire conducting thin film.**Fig. 4.** Transmittance of the glass coated with conducting thin film as a function of coating speed. (a) bare glass, (b) 50 mm/sec, (c) 45 mm/sec, (d) 40 mm/sec, and (e) 35 mm/sec.

그림 4는 #10 바를 이용하여 바 코팅을 할 때 코터의 이동 속도에 따라 제조된 코팅막의 투과율을 나타낸다. 기판으로 사용한 유리의 평균 투과율은 약 87.9%로 측정되었으며, 아래 결과에서 보듯이 코팅 속도가 35.0, 40.0, 45.0, 50.0 mm/s로 증가되면서 가시광 투과율은 각각 65.3%, 69.3%, 74.8%, 80.8%로 높아지는 것을 확인하였다. 이 결과는 바 코팅 시 코터의 이동 속도가 빨라질수록 바가 밀고 지나갈 때 기판 위에 남는 용액의 양이 줄어들게 된다. 그러므로 은나노와이어 코팅막의 두께는 얇아지기 때문에 반대로 투과율은 높아지게 된다. 제조된 코팅막의 두께를 측정한 결과 코팅 속도가 빨라짐에 따라서 두께는 113.6 nm, 92.3 nm, 65.2 nm, 32.5 nm로 감소되었다.

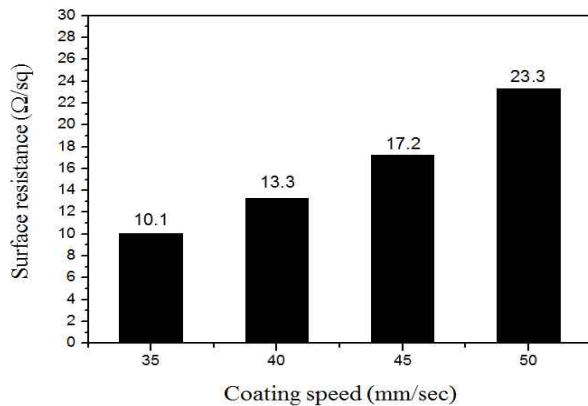


Fig. 5. Surface resistance of the conducting thin film as a function of coating speed.

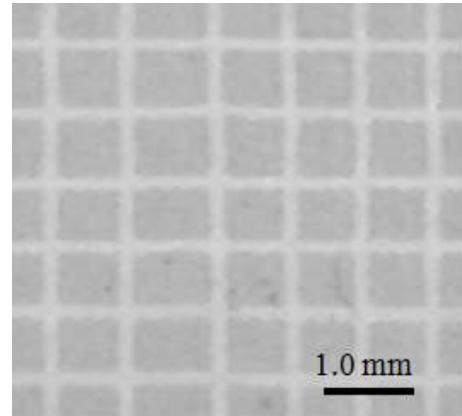


Fig. 7. Cross cut test image of silver nanowire conducting thin film.

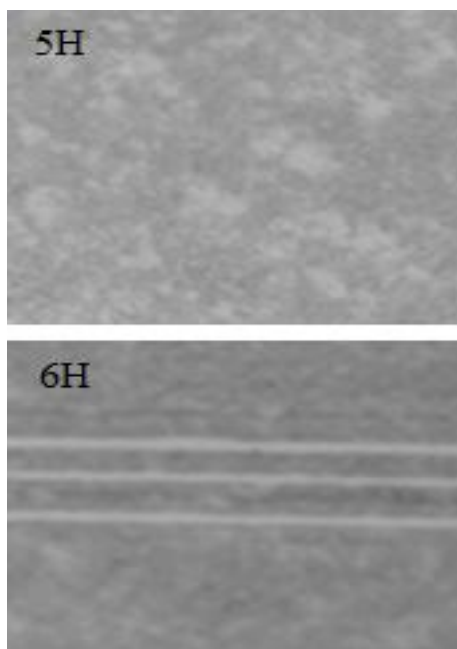


Fig. 6. Pencil hardness test images of silver nanowire conducting thin films by bar coating.

그림 5는 코팅 속도에 따라 제조된 투명 전도성 박막의 표면 저항을 측정한 결과이다. 코팅 속도가 35.0, 40.0 45.0, 50.0 mm/s로 증가되면서 표면 저항은 각각 10.1, 13.3, 17.2, 23.3 Ω/sq로 증가되었다. 이동 속도가 빨라지면서 유리 기판 위에 코팅된 은나노와이어의 두께가 얇아지기 때문에 표면 저항 값이 높아진 것이다.

은나노와이어 코팅막의 연필 경도와 밀착력을 확인하기 위하여 #10 바를 사용하여 이동 속도 45 mm/sec 조건에서 제조한 코팅막의 연필 경도 결과를 그림 6에 나타내었다. 하중 1.0 kg을 가하면서 5H 연필로 코팅막의 표면을 긁었을 때는 표면에 스크래치가 발생하지 않았지만, 6H 연필로 테스트를 한 결과 코팅면에 스크래치가 발생되는 것을 확인하였다.

그러므로 제조한 코팅막의 연필 경도 5H 정도의 특성을 갖는 것으로 확인되었다. 또한 기판과 코팅막의 밀착력을 확인하기 위하여 코팅막 표면에 약 1.0 mm 간격으로 커터를 사용하여 선을 그은 후 3M 스카치테이프를 코팅면에 붙인 후 떼어내어 코팅막이 벗겨진 부분을 확인한 결과, 그림 7에서 확인할 수 있듯이 테스트 후 떨어진 면이 거의 없는 5B (떨어진 면이 5% 이하)의 특성을 보이므로 매우 코팅막과 기판의 밀착력이 우수하다는 것을 확인하였다.

4. 결 론

본 연구에서는 바 코팅법을 이용하여 은나노와이어 투명 전도성 코팅막을 제조하였다. 은나노와이어 코팅막의 표면경도 및 기판과의 밀착력을 향상시키기 위하여 솔-젤 하이브리드 바인더를 혼합하여 용액을 합성하고 바 코팅 시 바의 종류와 이동 속도를 조절하여 코팅막을 제조한 결과, 코팅 속도가 35.0, 40.0 45.0, 50.0 mm/s로 증가되면서 가시광 투과율은 각각 65.3, 69.3, 74.8, 80.8%로 높아지고, 표면저항은 10.1, 13.3,

17.2, 23.3 Ω/sq 의 값을 나타내었다. 또한 솔-젤 하이브리드 바인더를 첨가하여 코팅한 결과, 코팅막의 연필 경도는 5H, 밀착력은 5B 값을 갖는 표면 경도가 양호하고 밀착력이 우수한 코팅막 특성을 보여주었다. 일반적으로 Ag 나노와이어를 유기바인더인 열경화성 수지 혹은 UV경화성 수지와 혼합하여 제조한 코팅막의 경우 표면 경도가 2H 미만이기 때문에 외부에 노출될 수 있는 터치패널 및 전도성 코팅 발열유리에 적용하기에 한계가 있다.

그러므로 본 연구에서 제조한 솔-젤 하이브리드 바인더와 Ag 나노와이어를 혼합한 전도막은 표면경도 및 밀착력이 요구되는 투명 터치 패널 같은 디스플레이 및 전도성 막을 이용한 발열 코팅 유리가 활용되는 자동차 및 건축산업에 응용될 수 있다고 판단된다.

감사의 글

본 연구는 한국세라믹기술원 정책연구사업의 연구비 지원으로 수행되었습니다.

REFERENCES

- [1] Z. Wu, Z. Chen, X. Du, J. M. Logan, J. Sippel, M. Nikolou, K. Kamaras, J. R. Reynolds, D. B. Tanner, and A. F. Hebard, *Science*, **305**, 1273 (2004). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1126/science.1101243>]
- [2] L. Kim, J. S. Yu, G. H. Jung, J. Jo, J. S. Kim, J. W. Kim, S. W. Kwak, J. L. Lee, and D. Kim, *Sol. Energ. Matater. Sol. Cells*, **109**, 142 (2013). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.solmat.2012.10.013>]
- [3] N. Yamamoto, H. Makino, K. Morisawa, and T. Yamamoto, *J. Electrochem. Soc.*, **41**, 29 (2012).
- [4] Y. M. Chien, I. Shih, and R. Izquierdo, *J. Electrochem. Soc.*, **35**, 69 (2011).
- [5] Y. H. Shin, C. K. Cho, and H. K. Kim, *Thin Solid Films*, **548**, 641 (2013). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2013.10.007>]
- [6] C. H. Liu and X. Yu, *Nanoscale Research Letters*, **6**, 75 (2011). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1186/1556-276X-6-75>]
- [7] L. Hu, H. S. Kim, J. Y. Lee, P. Peumans, and Y. Cui, *ACS Nano*, **4**, 2599 (2010). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/nn1010045>]
- [8] N. F. Anglada, J. P. Puigdemont, J. Figueras, M. Z. Iqbal, and S. Roth, *Nanoscale Res. Lett.*, **7**, 571 (2012). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1186/1556-276X-7-571>]
- [9] H. Z. Geng, K. K. Ki, P. S. Kang, S. L. Young, Y. B. Chang, and H. L. Young, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 7758 (2007). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/ja0722224>]
- [10] C. Park, S. W. Kim, Y. S. Lee, S. H. Lee, K. H. Song, and L. S. Park, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **12**, 5351 (2012). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1166/jnn.2012.6343>]
- [11] K. Bolotin, K. Sikes, Z. Jiang, M. Klima, G. Fudenberg, J. Hone, P. Kim, and H. Stormer, *Solid State Communications*, **146**, 351 (2008). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ssc.2008.02.024>]
- [12] S. Latil and L. Henrard, *Physical Review Letters*, **97**, 36803 (2006). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.97.036803>]
- [13] B. D. Malhotra, A. Chaubey, and S. P. Singh, *Anal. Chim. Acta*, **578**, 59 (2006). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.aca.2006.04.055>]
- [14] J. Yang, J. Choi, D. Bang, E. Kim, E. K. Lim, H. Park, J. S. Suh, K. Lee, K. H. Yoo, E. K. Kim, Y. M. Huh, and S. Haam, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **50**, 441 (2011). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/anie.201005075>]
- [15] R. Jackson, B. Domercq, R. Jain, B. Kippelen, and S. Graham, *Advanced Functional Materials*, **18**, 2548 (2008). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/adfm.200800324>]
- [16] J. Y. Lee, S. T. Connor, Y. Cui, and P. Peumans, *Nano Letters*, **8**, 689 (2008). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/nl073296g>]
- [17] E. M. Doherty, S. De, P. E. Lyons, A. Shmeliov, P. N. Nirmalraj, V. Scardaci, J. Joimel, W. J. Blau, J. J. Boland, and J. N. Coleman, *Carbon*, **47**, 2466 (2009). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2009.04.040>]
- [18] Y. Meng, G. Xin, J. W. Nam, S. M. Cho, and H. Y. Chae, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **13**, 6125 (2013). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1166/jnn.2013.7651>]
- [19] J. Xu, L. Zhang, and G. Chen, *Electrophoresis*, **34**, 2017 (2013). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/elps.201200443>]