

論文

담지 방법을 통해 유리 기판 위에 형성된 탄소나노튜브 네트워크의 전기적 및 광학적 특성

장의윤*, 강태준*, 임형욱*, 김대원*, 김용협*⁺

Electrical and Optical Properties of Carbon Nanotube Networks Formed on Glass Substrate by Dip-Coating Method

Eui Yun Jang*, Tae June Kang*, Hyung Wook Im*, Dae Weon Kim*, and Yong Hyup Kim*⁺

ABSTRACT

Single-walled carbon nanotube networks(SWNT-networks) were uniformly formed on a glass substrate by the dip-coating method. The changes of electrical and optical properties of SWNT-networks were investigated with respect to processing variables including number of dip, concentration of SWNT-colloidal solution, withdrawal velocity. Consequently, the sheet resistance and transmittance of the SWNTs-networks were sensitively controlled by the processing variables. The networks have highly uniform sheet resistance and optically excellent transmittance within the range of visible ray.

초 록

담지 방법을 통해 유리 기판 위에 단일벽탄소나노튜브 네트워크를 형성하였고, 코팅 공정변수(담지 횟수, 콜로이드 용액의 농도, 기판의 인출 속도)에 따른 탄소나노튜브 네트워크의 전기적 및 광학적 특성 변화를 관찰하였다. 그 결과 네트워크의 면저항 및 투과도는 코팅 공정변수들에 의해 민감하게 조절됨을 확인할 수 있었다. 탄소나노튜브 네트워크는 매우 균일한 면저항을 보이는 동시에, 가시광선 영역에서 우수한 투과도 특성을 보였다.

Key Words : 단일벽탄소나노튜브(Single-walled Carbon Nanotube), 담지(Dip-Coating), 네트워크(Network), 투명전극(Transparent Conductive Electrode)

1. 서 론

탄소나노튜브(carbon nanotubes)는 매우 우수한 기계적, 열적, 전기적 특성을 갖고 있는 나노소재이다[1-5]. 특히, 탄도 전자-수송(ballistic electron-transport) 현상[6]은 탄소나노튜브가 전자의 이동 통로로써 매우 이상적인 재료임을 보여준다. 최근에는 탄소나노튜브를 투명전극(transparent conductive electrode)에 적용하는 연구가 진행되고 있다.

1차원 미세 구조의 탄소나노튜브를 이용하여 넓은 절연 기판에 전기적 통로를 형성하기 위해서는 네트워크(networks) 형태를 이루며 고르게 분포하는 것이 중요하다[7-11]. 탄소나노튜브 네트워크 형성은 스핀(spin) 코팅[12,13], 분사(spray) 코팅[14], 랑뮈르-블로젯(Langmuir-Blodgett) 코팅[15] 등과 같은 방법으로 가능하다. 그러나 스핀 코팅은 대면적 적용이 어려우며 용액의 손실이 크다는 단점이 있고, 분사 코팅은 공정이 간단하지만, 균일한 네트워크를 얻기가 어려우며, 랑뮈르-블로

* 서울대학교 기계항공공학부

*⁺ 서울대학교 기계항공공학부 항공우주신기술연구소, 교신저자(E-mail:yongkim@snu.ac.kr)

젯 코팅은 진동과 같은 주위 환경에 매우 민감하고, 두께 조절이 어려운 단점이 있다.

한편, 담지 방법(dip-coating)은 앞에서 언급한 여러 방법의 문제점을 해결할 수 있다. 탄소나노튜브가 고르게 분산된 용액과 젖음성(wettability)이 좋은 기판을 준비하고, 기판을 용액에 담지 후 일정한 속도로 인출하면 고르게 분포된 탄소나노튜브 네트워크를 형성할 수 있다. 담지 방법은 이처럼 매우 간단하면서도 일단 공정 조건이 확립되면 재현성 있는 결과를 얻을 수 있고, 대량 생산이 가능하다는 장점이 있다.

본 연구에서는 담지 방법을 통해 유리 기판 위에 매우 균일한 단일벽탄소나노튜브(single-walled carbon nanotube) 네트워크를 형성하였고, 코팅 공정변수(담지 횟수, 콜로이드 용액의 농도, 기판의 인출 속도)에 따른 단일벽탄소나노튜브 네트워크의 특성을 조사하였다. 특히, 흥미로운 점은 반복 코팅 과정에서 앞서 형성된 탄소나노튜브 네트워크가 다음 코팅되는 탄소나노튜브에 영향을 주는 것을 확인할 수 있었다. 공정변수를 통해 단일벽탄소나노튜브 네트워크의 두께 및 밀도 조절이 가능하고, 이에 따른 광학적 특성 및 전기적 특성의 제어가 가능함을 보여주며, 코팅된 단일벽탄소나노튜브 네트워크는 가시광선 영역에서 균일하면서도 우수한 투과도 특성을 보여 차세대 투명 전극으로의 적용이 기대된다.

2. 실험

정제를 위해 단일벽탄소나노튜브(product number: ASP-100F, Iljin Nanotech)를 질산 용액에서 30분 동안 초음파 처리(sonication)를 하였다[16,17]. 습식 산화 후 탄소나노튜브는 초순수(deionized water)를 이용하여 중화시키고, 진공 여과(vacuum filtration)하였다. 탄소나노튜브 콜로이드 용액을 만들기 위해 용매로 1,2-다이클로로벤젠(1,2-dichlorobenzene)을 사용하였다[18, 19]. 분산 및 절단을 위해 준비된 단일벽탄소나노튜브를 용매에 넣고 10시간 동안 초음파 처리를 하였다.

기판은 상용화 제품인 소다라임(soda lime) 유리를 사용하였다. 피라나 클리닝(piranha cleaning) 공정을 통해 유리 기판 표면의 불순물을 제거하는 동시에 표면을 극성(polarity)으로 개질하였다.

담지 공정은 인출 속도 조절이 가능하도록 제작된 담-코터(dip-coater)를 이용하여 수행하였다. 담-코터에는 Fig. 1에서처럼 용기를 올려 놓을 수 있는 발판(stage)과 기판의 설치 및 이송을 할 수 있는 거치대(hanger)가 있다. 거치대의 위치를 조절하는 조종기(manipulator)와 발판의 상·하 이동 및 속도

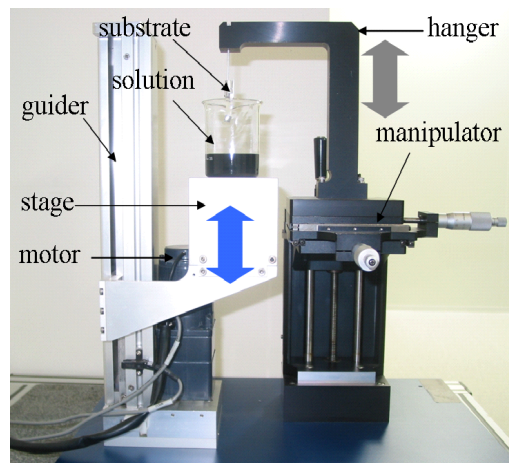


Fig. 1 Dip-coater.

조절 역할을 하는 구동기(motor)가 장착되어 있다. 비커에 담긴 단일벽탄소나노튜브 콜로이드 용액을 정지된 발판 위에 올려 놓고, 조종기를 이용하여 거치대에 부착된 기판을 원하는 위치까지 용액 속으로 담지 후, 담-코터를 동작시키면 발판이 일정한 속도로 하강하면서, 기판 표면에 탄소나노튜브 네트워크가 형성된다. 본 실험은 0.3, 3.0, 6.0 mm/min의 인출 속도에서 진행되었으며, 담지-인출-건조를 1회로 하여 담지 횟수를 변화시켰다. 이 때의 건조는 항온 및 항습이 유지되는 대기 중에서 진행되었다.

단일벽탄소나노튜브 네트워크의 면저항은 4점 탐침(4-point probe, model: CMT-SR2000N, AIT)을 이용하여 측정하였다. 결과에 표시된 면저항은 탄소나노튜브가 코팅된 부분의 여러 위치에서 측정된 면저항들에 대한 평균값이고, 표준 편차를 통해 네트워크의 균일도를 평가하였다. 투과도는 자외선-가시광선 분광광도계(ultraviolet-visible spectrophotometer, model: Lambda-20, Perkin Elmer)를 이용하여 380-780 nm 파장 영역에서 측정하였다. 탄소나노튜브 밀도 분석은 주사전자현미경(SEM, model: S-4800, Hitachi)을 이용하였고, 네트워크의 두께 및 표면 형상은 원자력현미경(AFM, XE-150, PSIA)을 통해 측정하였다. 기판의 극성 변화를 관찰하기 위해 접촉각 분석기(model: Phoenix 150, SEO)를 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

인출 속도에 따른 탄소나노튜브 네트워크의 면저항 변화를 조사하였다. Fig. 2는 탄소나노튜브 콜로이드 용액의 농도에 대한

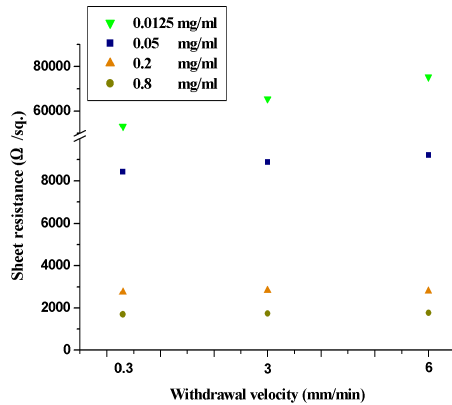


Fig. 2 Change of sheet resistance according to withdrawal velocity (number of dip: 1).

인출 속도와 면저항의 관계를 보여준다. 모든 시편은 1회 담지하여 준비하였다. 용액의 농도를 0.0125, 0.05, 0.2, 0.8 mg/ml 농도로 변화시키면서 인출속도에 따른 면저항을 측정하였다. Fig. 2에서 보는 바와 같이 인출 속도를 증가시킬수록 면저항이 증가함을 알 수 있고, 그러한 경향은 용액의 농도가 낮을수록 뚜렷하게 관찰되었다. 탄소나노튜브 네트워크의 면저항은 코팅된 탄소나노튜브의 밀도와 나노튜브 간의 접촉저항(electrical contact resistance)[10]에 의해 결정된다. 탄소나노튜브의 밀도는 단위면적당 튜브의 개수로 정의할 수 있고, 접촉저항은 일정하다고 가정한다. 탄소나노튜브의 밀도가 증가하면 전하 운송자의 통로(electrical path)가 직렬 또는 병렬로 더 많이 생성되어 면저항을 감소시킨다. Fig. 3의 a, b, c는 용액의 농도가 낮은 경우(0.0125 mg/ml), 다양한 인출 속도로 형성된 탄소나노튜브 네트워크의 SEM 사진이다. Fig. 3 a, b, c에서 보는 바와 같이 인출 속도가 증가함에 따라 탄소나노튜브의 밀도가 약간 감소함을 확인할 수 있고, 이 결과는 Fig. 2에서 확인한 바와 같이 면저항의 증가로 나타난다. 인출 속도에 따른 탄소나노튜브의 밀도 변화가 크지 않음에도 불구하고, 용액의 농도가 낮은 경우 탄소나노튜브 네트워크의 밀도 자체가 낮으므로 약간의 밀도 변화도 면저항에는 크게 반영된다. 이처럼 인출 속도에 따라 코팅되는 탄소나노튜브 밀도의 변화는 Fig. 7 a에서 모세관 힘(capillary force)에 의해 기관으로 향하는 탄소나노튜브와 인출 방향으로 움직이는 기관과의 상대 속도 변화로 설명될 수 있다. 담지 횟수가 1회이므로 용액과 기관 사이의 계면 특성 변화가 없고, 따라서 메니스커스(meniscus) 형상은 일정하게 유지된다. 모세관 힘에 의해 기관으로 향하는 탄소나노튜브의 유입량(influx) 변화가 없는 상태에서 기관의 인출 속도가 증가하면 코팅되는 탄소나노튜브 밀도가 상대적으로 감소하는 것으로 생각된다.

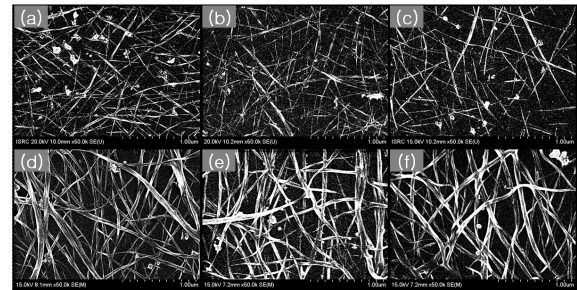


Fig. 3 SEM micrographs of single-walled carbon nanotube networks corresponding to withdrawal velocity of (a) 0.3, (b) 3.0, and (c) 6.0 mm/min in 0.0125 mg/ml, (d) 0.3, (e) 3.0, and (f) 6.0 mm/min in 0.2 mg/ml (number of dip: 1).

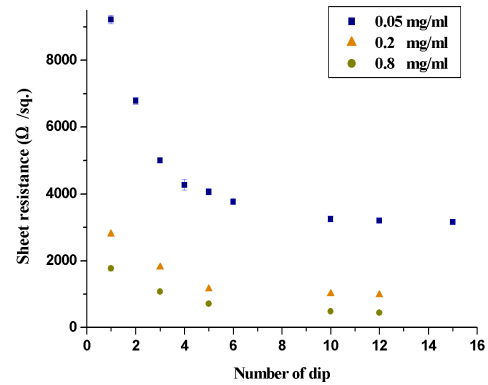


Fig. 4 Change of sheet resistance according to number of dip (withdrawal velocity: 6 mm/min).

한편, 용액의 농도가 증가할 경우, Fig. 3 d, e, f에서 보는 바와 같이 탄소나노튜브들은 번들(bundle) 형태를 이루며 네트워크를 형성한다. 번들은 수 많은 탄소나노튜브들이 반 데르 발스의 힘(van der Waals forces)을 통해 응집되어 있다. 탄소나노튜브 네트워크의 밀도 자체가 높으므로 인출 속도에 따른 탄소나노튜브 밀도 변화의 영향이 감소하여 면저항도 크게 변화하지 않는다. 따라서 Fig. 2에서 보는 바와 같이 용액의 밀도가 높을 경우(0.2, 0.8 mg/ml), 인출 속도에 따른 면저항의 변화는 거의 무시할 정도가 된다.

Fig. 4은 탄소나노튜브 콜로이드 용액의 농도에 대한 면저항과 담지 횟수의 관계를 보여준다. 모든 용액에서 담지 횟수가 증가함에 따라 면저항이 지수적으로 감소하다가 일정한 값으로 수렴되는 것을 확인할 수 있다. 면저항의 지수적 감소 현상은 탄소나노튜브 밀도 증가로 인한 네트워크가 고르게 분포되기 때문이라고 생각된다.

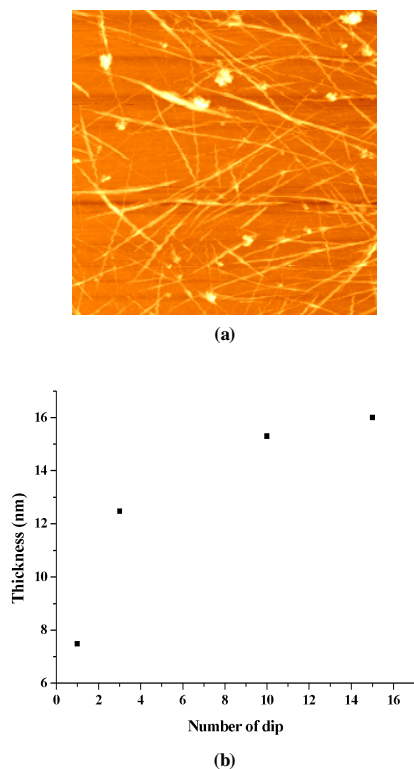


Fig. 5 (a) AFM micrograph of SWNT-networks (number of dip: 1, concentration of solution: 0.05 mg/ml, withdrawal velocity: 6.0 mm/min) (b) Relationship between number of dip and thickness.

그러나 담지 횟수에 따른 면저항이 특정한 값으로 수렴하는 현상은 담지 횟수의 증가에 따라 탄소나노튜브의 밀도가 선형적으로 증가하지 않음을 시사한다.

담지 횟수에 따른 탄소나노튜브 네트워크의 두께를 AFM을 이용하여 측정하였다. 비접촉식(non-contact) 방식을 통해 시편의 $2.5 \times 2.5 \mu\text{m}^2$ 영역에 대해서 스캔을 하였다. Fig. 5 a의 AFM 사진은 0.05 mg/ml 용액을 이용하여 1회 코팅한 단일벽탄소나노튜브 네트워크를 보여준다. 탄소나노튜브들은 교차 접합을 형성하여 서로 고르게 연결되어 있음을 확인할 수 있다. AFM을 통해 이 시편과 더불어 같은 농도의 3, 10, 15 회 시편들에 대한 두께를 측정하였다. Fig. 5 b는 담지 횟수에 따른 두께 변화를 나타낸다. Fig. 5 b에서 보는 바와 같이 담지 횟수에 따라 두께는 선형적 관계를 보이지 않는다. 담지 횟수의 증가에 따라 탄소나노튜브 네트워크의 두께는 점차 증가하지만, 그 증가량은 점차 감소한다. 담지 횟수의 증가에 따라 두께 증가량이 일정하지 않는 현상은 탄소나노튜브의 밀도가 선형적 변화를 보이지 않음을 의미하며, 결국 Fig. 4의 결과로 나타난다.

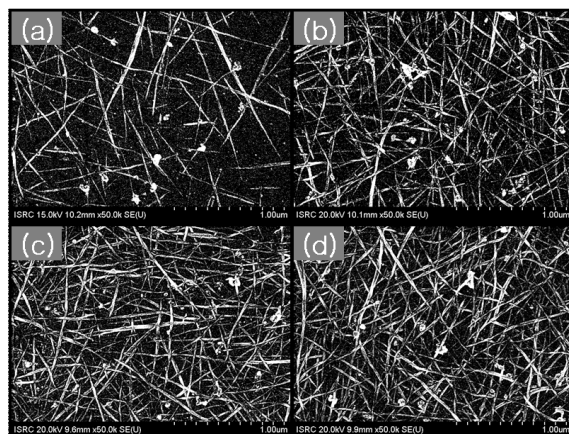


Fig. 6 SEM micrographs of SWNT-networks according to number of dip: (a) 1st coating, (b) 3rd coating, (c) 10th coating, and (d) 15th coating

Fig. 6은 담지 횟수에 따른 탄소나노튜브 네트워크의 형상을 보여주는 SEM사진이다. Fig. 6 a-d는 각각 1, 3, 10, 15회 담지를 했을 경우 탄소나노튜브의 밀도를 보여준다. 담지 횟수가 증감함에 따라 탄소나노튜브의 밀도는 증가하지만, 그 변화의 폭은 점점 감소함을 알 수 있다. Fig. 6 a와 b에서는 탄소나노튜브의 밀도 변화를 확연히 볼 수 있지만, Fig. 6 c와 d에서는 밀도 변화의 차이가 크지 않다. 이 사진들은 Fig. 5 b의 결과에 해당하는 시편들이며, 탄소나노튜브 네트워크의 두께는 탄소나노튜브 밀도의 척도가 되기 때문에 Fig. 6의 밀도 변화 경향은 앞선 결과와 일치함을 알 수 있다.

이렇게 담지 횟수에 따른 탄소나노튜브의 밀도 변화는 Fig. 7을 통해 설명할 수 있다. 담지 방법에서 탄소나노튜브 밀도는 탄소나노튜브, 기판, 용매 사이의 상호 작용에 의한 효과와 액체의 유동에 의한 효과에 의해 결정된다. Fig. 7 a, b는 각각 1회 코팅과 재 코팅에 따른 메니스커스 형상 변화와 그에 따른 유동 현상을 보여주고 있다. 가는 직선형 화살표는 단일벽탄소나노튜브를 나타내고, 화살표 방향은 이동 방향을 나타낸다. V_w 는 기판의 인출 속도를 나타내며, 굵은 직선형 화살표는 인출 방향을 가리킨다. 1회 코팅인 경우 극성으로 처리된 소다라임 유리 기판이 코팅되는 면이지만, 재 코팅인 경우 소다라임 유리 기판 위에 탄소나노튜브 네트워크가 이미 형성된 표면에 탄소나노튜브가 추가적으로 코팅된다. 여기서 탄소나노튜브는 피라나 클리닝 공정으로 처리된 소다라임 유리 기판에 비해 극성이 낮다. 따라서 기판의 극성 변화로 인해 메니스커스 형상이 변형되고, 이로 인해 모세관 현상에 의한 용액의 유입량이 변화하여 탄소나노튜브의 밀도가 달라진다. 담지 횟수의 증가와 함께 유리 기판 위에 앞서 형성된 탄소나노튜브 네트워크로 인해 기판의 극성이 줄어

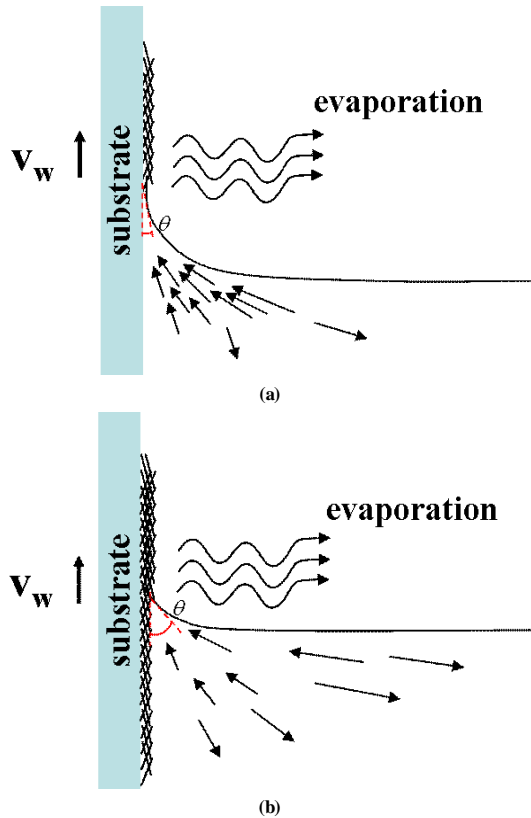


Fig. 7 Variation of meniscus shape according to polarity of substrate: (a) 1st coating, (b) recoating.

들게 되고, 용매와 기판과의 부착력(adhesion)이 작아져 접촉각(θ)이 증가한다. 따라서 모세관 힘이 줄어들고 탄소나노튜브의 유입량이 감소되어 탄소나노튜브의 밀도가 줄어들게 된다. 실제로 기판의 극성 변화를 관찰하기 위해 극성 처리가 된 유리 기판과 탄소나노튜브가 코팅된 유리 기판에 대해 각각 1,2-다이클로로벤젠과 함께 액체시험방울 접촉각(contact angle of droplet) 측정하였다. 극성 처리가 된 유리 기판에 대한 1,2-다이클로로벤젠의 접촉각은 2.1° 이고, 단일벽탄소나노튜브가 코팅된 유리 기판에 대해서는 16.4° 로 측정되었다. 이를 통해 극성 처리가 된 유리 기판인 경우가 단일벽탄소나노튜브가 코팅된 유리 기판에 비해 극성이 크다는 것을 알 수 있으며, 1회코팅인 경우가 재코팅인 경우보다 메니스커스의 접촉각이 작을 것으로 판단된다. 한편, 탄소나노튜브는 극성으로 처리가 된 유리 표면으로 강하게 흡착하려는 성질을 보인다[18]. 그러나 담지 횟수가 증가함에 따라 극성을 띄는 유리 표면의 노출 면적이 줄어들게 되고, 코팅된 탄소나노튜브의 표면이 확대됨으로 인해 다음에 코팅되는 탄소나노튜브는 기판과의 작용력이 줄어든다[20]. 더욱이 탄소나노튜브의

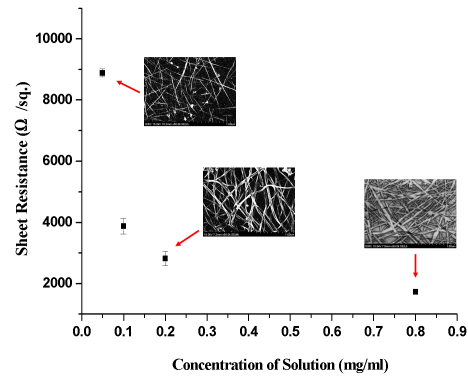


Fig. 8 Change of sheet resistance with respect to the concentration of solution (number of dip: 1, withdrawal velocity: 3 mm/min).

극성 기능기는 음의 전하를 띄고 있으므로, 앞서 코팅된 탄소나노튜브는 이후 코팅되려는 탄소나노튜브를 전기적으로 밀어내어 코팅을 어렵게 한다. 따라서 극성 기판에 1회 코팅할 경우 높은 밀도의 탄소나노튜브가 코팅되지만, 재 코팅의 경우에는 밀도의 증가가 감소하게 된다. 결국 이런 모든 요인이 코팅 과정에서 복합적으로 발생하기 때문에 Fig. 4의 담지 횟수와 면저항 관계인 지수적 감소 현상에 영향을 미친다.

한편, Fig. 2와 Fig. 4에서 보면 용액의 농도 증가에 따라 면저항이 감소함을 알 수 있고, Fig. 8에서는 면저항이 지수적으로 감소함을 분명히 볼 수 있다. 이 현상은 앞서 언급한 원인들로부터 분석이 가능하다. 탄소나노튜브와 유리 기판 사이의 작용력이 일정하다고 가정하면, 용액의 단위 부피 당 탄소나노튜브의 양이 많을수록 기판에 코팅되는 탄소나노튜브 밀도가 증가하게 되므로 면저항의 감소를 가져온다. Fig. 8의 SEM사진들은 각각 0.05, 0.2, 0.8 mg/ml 농도인 경우 기판의 표면 형상을 보여주고 있다. 용액의 농도 증가와 함께 코팅되는 탄소나노튜브 밀도의 증가를 확인할 수 있다. 그러나 0.05와 0.2 mg/ml 농도인 경우를 비교해보면 탄소나노튜브의 밀도 차이를 분명히 볼 수 있지만, 0.2와 0.8 mg/ml의 농도인 경우를 비교해 보면, 탄소나노튜브 밀도차이가 크지 않음을 알 수 있다. 이 결과는 면저항의 지수적 감소 현상 원인이 탄소나노튜브의 밀도 변화 폭의 감소와 밀접한 관계가 있음을 보여주고 있다. 탄소나노튜브의 밀도 변화가 감소하는 원인은 탄소나노튜브 네트워크의 차원(dimensionality) 변화로 설명할 수 있다. 탄소나노튜브가 부착되는 기판의 면적은 한정되어 있기 때문에, 탄소나노튜브의 밀도가 증가하면 탄소나노튜브 네트워크는 준 2차원 구조에서 3차원 구조로 변화하고, 3차원 구조로 갈수록 두께 방향으로 부착력 구배를 이루게 된다. 즉,

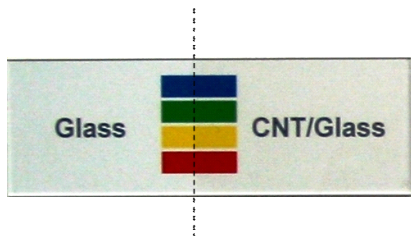


Fig. 9 SWNT-networks coated glass.

기판으로부터 멀어질수록 탄소나노튜브가 유리 기판의 극성 표면을 가리기 때문에 탄소나노튜브와 기판 사이의 흡착력이 줄어들어 탄소나노튜브의 밀도가 감소하게 된다. 특히, 탄소나노튜브 네트워크의 차원 변화와 기판의 극성 변화에 따라 코팅된 탄소나노튜브 밀도 변화를 통해 Fig. 4에서 콜로이드 용액의 농도에 따라 면저항이 다른 값으로 수렴하는 현상을 이해할 수 있다.

Fig. 9는 $20 \times 70 \text{ mm}^2$ 소다라임 유리 기판에 단일벽탄소나노튜브를 코팅한 광학 사진이다. 코팅 전, 후의 광학적 특성 변화를 육안으로 식별할 수 있는지 여부를 관찰하기 위해 유리 기판에 탄소나노튜브를 반쪽만코팅한 후 다양한 색상(빨강, 노랑, 녹색, 파랑)의 줄무늬가 표시된 종이 위에 올려 놓았다. 그림에서 점선을 기준으로 오른쪽에는 탄소나노튜브가 코팅되어 있고, 왼쪽은 코팅이 안 된 유리 기판이다. 단일벽탄소나노튜브가 코팅된 시편을 육안으로 보았을 때 밝은 회색으로 보이는 코팅 부분의 명암이 일정하며, 이를 통해 탄소나노튜브 네트워크가 균일하게 형성되었음을 판단 할 수 있다. 실제로 탄소나노튜브의 균일도를 정량적으로 평가하기 위해서 코팅 부분의 전면적에 대해 면저항을 측정한 결과, 면저항의 표준 편차는 2% 이내로 매우 작았고, 이는 균일한 네트워크를 형성했다는 것을 보여준다. 또한 표시된 줄무늬의 색상을 이용하여 탄소나노튜브가 코팅된 부분의 파장별 투과 특성을 육안으로 관찰하였다. 코팅된 부분을통해 보이는 색은 유리 부분을 통해 보이는 색과 비교했을 때, 육안으로는 거의 차이가 없었다.

Fig. 10은 다양한 면저항을 갖는 시편에 대한 가시광선 영역에서의 투과도 특성을 보여준다. 모든 그래프는 380-780 nm의 파장의 가시광선 영역에 대해서 비슷한 경향을 보인다. 단파장으로 갈수록 투과도가 저하하는 특성을보여주지만, 전체적으로 균일한 투과도를 보인다. 그리고 면저항의 감소에 따라 네트워크의 두께 증가로 인한 투과도의 감소가 나타난다. 또한 면저항의 변화와 함께 파장에 따른 투과도의 균일도가 변하는 것을 알 수 있다. 이것은 단일벽탄소나노튜브 네트워크의 파장별 흡수계수가 네트워크의 두께에 의존하기 때문

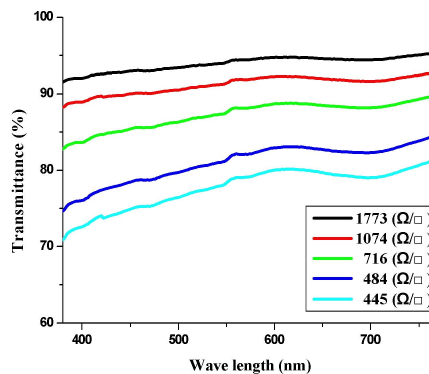


Fig. 10 Transmittance for sheet resistance within the range of visible ray.

이다[21]. 현재 투명전극으로 널리 사용되는 ITO (Indium Tin Oxide)인 경우는가시광선 영역의 일정 구간에서 불균일한 투과도 특성을 보인다[7]. 이점은 탄소나노튜브 네트워크가 ITO를 대체할 수 있는 차세대 투명 전극으로 기대되는 이유 중에 하나이다. 그러나 이 실험에서 가시광선 전 영역에서 투과도 80 % 이상일 때의 면저항은 대략 $500 \sim 600 \Omega/\text{sq.}$ 이고, 이 수치는 같은 투과도에서 수십 $\Omega/\text{sq.}$ 의 면저항을 갖는 ITO에 비해 전기적 특성이떨어짐을 알 수 있다. 이렇게 면저항이 높은 이유는 사용한 단일벽탄소나노튜브 중 반도체 특성을 갖는 단일벽탄소나노튜브가 많이 존재하기 때문이라고 판단된다[22]. 그리고 매우 안정한 단일벽탄소나노튜브 콜로이드 분산을위해 과도한 초음파 처리(주파수: 45-60 KHz, 시간: 10 hr)를 수행하였는데, 이 과정에서 탄소나노튜브의 길이 절단 및 표면의 결함이 증가하게 된다. 이 상태의 단일벽탄소나노튜브를 이용하여 네트워크를 형성했을 경우, 전기적 삼투 문턱(percolation threshold)의 임계 밀도[11]가 증가하고, 이는 튜브간의 접촉점의 증가를 의미하며, 이에 따른 접촉 저항의 증가를 유도한다. 또한 표면의 결함은 단일벽탄소나노튜브의 탄도 전자-수송 특성을 방해하는 인자로 작용하여 단일벽탄소나노튜브 자체의 전기적 저항을 증가시킨다. 이러한 문제점들을 극복하기 위해서는 반도체성과 금속성이 혼재한 단일벽탄소나노튜브에서 금속성 단일벽탄소나노튜브만을 분리해서 사용하는 것과 적절한 초음파 처리가 필요하다.

4. 결 론

담지 방법을 이용하여 유리 기판 위에 매우 균일한 단일벽탄소나노튜브 네트워크를 형성할 수 있음을 보였다. 기본적으로

로 탄소나노튜브는 유리 기판 전면적에 고르게 코팅되어 있고, 튜브들은 교차 접합을 형성하며 서로 연결되어 있어 균일한 전기적 특성을 갖는 네트워크가 형성되었다. 단일벽탄소나노튜브 네트워크는 수십나노미터 정도의 두께를 갖기 때문에 가시광선 영역에서 투명한 특성을 보이며, 파장에 따라 균일한 투과도를 보였다. 이러한 전기적 및 광학적 특성은 담지 공정에서의 코팅 공정변수(담지 횟수, 콜로이드 용액의 농도, 기판의 인출 속도)에 따라 변화함을 보였다. 특히, 코팅 공정변수에 따른 면저항의 지수적 변화의 원인으로 단지 네트워크의 확대에 따른 저항 감소뿐만 아니라 기판의 표면 특성에 따른 콜로이드 코팅 변화도 분명히 고려되어야 한다고 생각한다. 그리고 코팅 공정변수를 통해 단일벽탄소나노튜브의 밀도 조절이 가능하며, 담지 방법을 통해 다양한 특성을 갖는 단일벽탄소나노튜브 기반의 투명 전도막을 제작할 수 있다. 또한 담지 방법은 매우 간단하면서도 최적의 공정 조건이 확립된 후에는 대량 생산이 가능하여, 단일벽탄소나노튜브 기반의 투명 전도막을 이용하는 제품의 양산화를 유도할 수 있을 것이라고 기대한다. 담지 방법을 이용한 단일벽탄소나노튜브 네트워크 형성은 앞으로 다양한 분야에 적용될 것이며, 이를 위해서는 다양한 기판에 대한 탄소나노튜브 네트워크 형성방법, 기판과 탄소나노튜브의 접착력 향상, 접촉 저항의 저감에 대한 지속적인 연구가 반드시 필요하다.

후 기

본 연구는 서울대학교 차세대기계항공시스템 창의설계인력 양성사업단(BK21)과 서울대학교 나노융용시스템 국가핵심연구센터(NSI-NCRC)의 지원을 받아 수행된 것임을 밝히며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

- 1) J. Hone, M.C. Llaguno, M.J. Biercuk, A.T. Johnson, B. Batlogg, Z. Benes, J.E. Fischer, "Thermal properties of carbon nanotubes and nanotube-based materials," *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.*, Vol. 74, 2002, pp. 339-343.
- 2) A. Krishnan, E. Dujardin, T.W. Ebbesen, P.N. Yianilos, M.M.J. Treacy, "Young's modulus of single-walled nanotubes," *Phys. Rev. B*, Vol. 58, 1998, pp. 14013-14019.
- 3) B.G. Demczyk, Y.M. Wang, J. Cumings, M. Hetman, W. Han, A. Zettl, R.O. Ritchie, "Direct mechanical measurement of the tensile strength and elastic modulus of multi-walled carbon nanotubes," *Mater. Sci. Eng. A*, Vol. 334, 2002, pp. 173-178.
- 4) B.Q. Wei, R. Vajtai, P.M. Ajayan, "Reliability and current carrying capacity of carbon nanotubes," *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 79, 2001, pp. 1172-1174.
- 5) T. Durkop, S.A. Getty, E. Cobas, M.S. Fuhrer, "Extraordinary mobility in semiconducting carbon nanotubes," *Nano Lett.*, Vol. 4, 2004, pp. 35-39.
- 6) C.T. White, T.N. Todorov, "Carbon nanotubes as long ballistic conductors," *Nature*, Vol. 393, 1998, pp. 240-242.
- 7) Z. W, Z. C, X. Du, J. M. Logan, J. Sippel, M. Nikolou, K. Kamaras, J. R. Reynolds, D. B. Tanner, A. F. Hebard, A. G. Rinzler, "Transparent, conductive carbon nanotube films," *Science*, Vol. 305, 2004, pp. 1273-1276.
- 8) G. Grüner, "Carbon nanotube films for transparent and plastic electronics," *J. Mater. Chem.*, Vol. 16, 2006, pp. 3533-3539.
- 9) Y. Zhou, L. Hu, G. Grüner, "A method of printing carbon nanotube thin films," *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 88, 2006, pp. 123109(1)-123109(3).
- 10) D. S. Hecht, L. Hu, G. Grüner, "Conductivity scaling with bundle length and diameter in single walled carbon nanotube networks," *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 89, 2006, pp. 133112(1)-133112(3).
- 11) L. Hu, D. S. Hecht, G. Grüner, "Percolation in transparent and conducting carbon nanotube networks," *Nano Lett.*, Vol. 4, 2004, pp. 2513-2517.
- 12) M. Meitl, Y. Zhou, A. Gaur, S. Jeon, M. Usrey, M. Strano, J. Rogers, "Solution Casting and Transfer Printing Single-Walled Carbon Nanotube Films," *J. Nano Lett.*, Vol. 4, 2004, pp. 1643-1647.
- 13) S. Soliveres, J. Gyani, C. Delseny, A. Hoffmann, F. Pascal, "1/f noise and percolation in carbon nanotube random networks," *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 90, 2007, pp. 082107(1)-082107(3).
- 14) M. Kaempgen, G. S. Duesberg, S. Roth, "Transparent carbon nanotube coatings," *Appl. Surf. Sci.*, Vol. 252, 2005, pp. 425-429.
- 15) Y. Kim, N. Minami, W. Zhu, S. Kazaoui, R. Azumi, M. Matsumoto, "Langmuir-Blodgett Films of Single-Wall Carbon Nanotubes: Layer-by-layer Deposition and In-plane

- Orientation of Tubes,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 42, 2003, pp. 7629-7634.
- 16) J. Liu, A. G. Rinzler, H. Dai, J. H. Huffman, F. Rodriguez-Macias, Y.-S. Shon, T. R. Lee, D. T. Colbert, R. E. Smalley, “Fullerene pipes,” *Science*, Vol. 280, 1998, pp. 1253-1256.
- 17) M. A. Hamon, J. Chen, H. Hu, Y. Chen, M. E. Itkis, A. M. Rao, P. C. Eklund, R. C. Haddon, “Dissolution of single-walled carbon nanotubes,” *Adv. Mater.*, Vol. 11, 1999, pp. 834-840.
- 18) S. B. Fagan, A. G. S. Souza Filho, J. O. G. Lima, J. Mendes Filho, O. P. Ferreira, I. O. Mazali, O. L. Alves, M. S. Dresselhaus, “1,2-dichlorobenzene interacting with carbon nanotubes,” *Nano Lett.*, Vol. 4, 2004, pp. 1285-1288.
- 19) J. Bahr, E. Mickelson, M. Bronikowski, R. E. Smalley, J. M. Tour, “Dissolution of small diameter single-wall carbon nanotubes in organic solvents?,” *Chem. Commun.*, 2001, pp. 193-194.
- 20) S. G. Rao, L. Huang, W. Setyawan, S. Hong, “Large-scale assembly of carbon nanotubes,” *Nature*, Vol. 425, 2003, pp. 36-37.
- 21) F. Borondics, K. Kamarás, M. Nikolou, D. B. Tanner, Z. H. Chen, A. G. Rinzler, “Charge dynamics in transparent single-walled carbon nanotube films from optical transmission measurements,” *Phys. Rev. B*, Vol. 74, 2006, pp. 045431(1)-045431(6).
- 22) R. Krupke, F. Hennrich, H. v. Löhneysen, M. M. Kappes, “Separation of metallic from semiconducting single-walled carbon nanotubes,” *Science*, Vol. 301, 2003, pp. 344-347.