

탄소나노튜브의 잉크젯 프린팅

㈜ 디피아이솔루션스 이종우

1. 탄소나노튜브의 프린팅¹⁾

탄소나노튜브는 processing이 매우 어렵기 때문에, 잉크젯 프린팅 방식으로 패턴닝하기 위해서 다음과 같은 시도가 진행되어 왔다.

- 화학적인 개질
- 첨가제의 도입(Salmon sperm DNA, natural gum등)
- 전도성 고분자의 도입

아래에는 전도성 고분자를 도입한 탄소나노튜브 복합체 시스템 및 시스템별 프린팅 특성과 전기적 특성을 예를 들어 정리하였다.

2. 잉크젯 프린팅된 MWNT층의 두께에 따른 전기적 특성²⁾

기능화된 MWNT잉크를 이용하여 잉크젯 프린팅 하는 경우 다음과 같은 전도특성을 나타낸다.

프린팅 횟수	면저항
30회	1M Ω /sq
90회	40k Ω /sq

3. 전도성 고분자-SWNT 시스템의 프린팅 특성 예 (I)

3.1. System

- 전도성 고분자 : Poly(2-methoxyaniline-5-sulfonic acid)(PMAS)
- 탄소나노튜브 : HiPCO SWNTs (Carbon Nanotechnologies Inc)
- 분산 : 정제된 증류수에 초음파 분산후 필터링

- 프린팅 : HP 51629A black ink cartridge에 시린지로 잉크를 주입한 뒤 HP deskjet 690C inkjet 프린터로 Power point 패턴을 인쇄
- 기판 : PET 기판

그림 1. 전도성 고분자-SWNT 전극의 투명도 및 형태

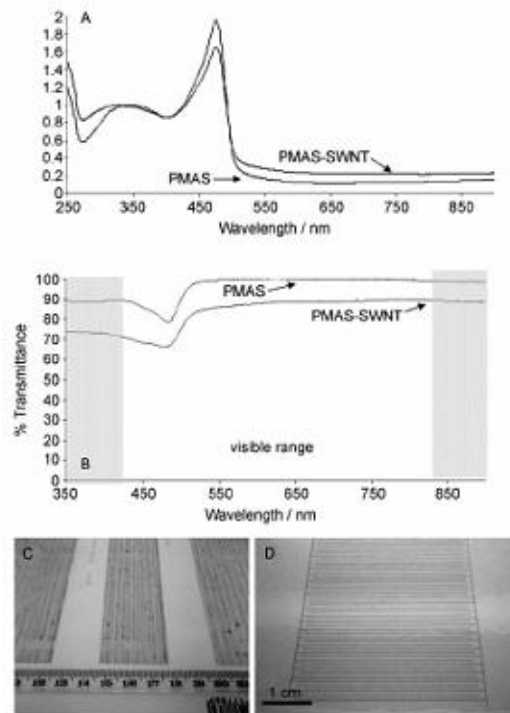


Figure 1. A) UV/Vis absorbance spectra of PMAS and PMAS-SWNT inks, normalized to a low-wavelength band. B) Transmittance spectra of single printed layers of PMAS and PMAS-SWNT inks on transparent substrates. The visible range is indicated within shaded regions. Photographs of inkjet printed features: C) large area and D) interdigitated pattern.

3.2. 전기적 광학적 특성

PMAS-SWNT의 전기적 특성은 0.093S/cm , $100\text{k}\Omega/\text{sq}$ (for single printed layer)이며, PMAS 단독보다 세 order 낮은 저항을 나타내고 있음.

그림 2. PMAS와 PMAS-SWNT의 전기적 특성 비교

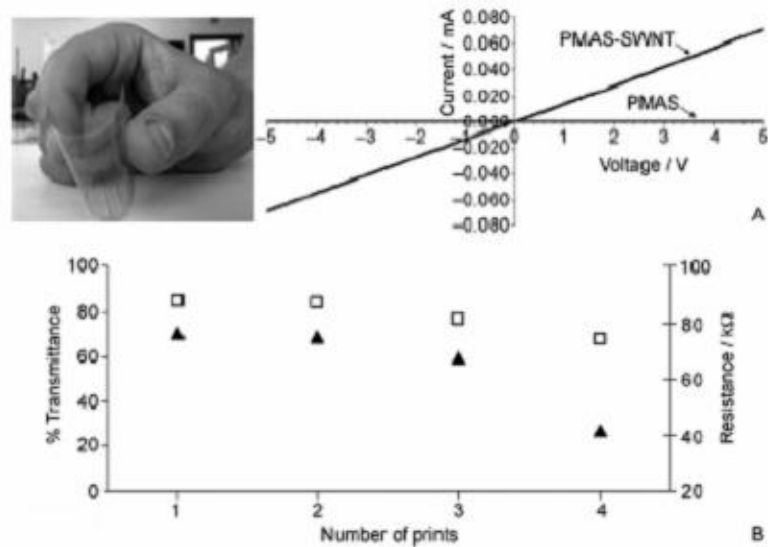


Figure 2. A) Current–voltage characteristics of typical PMAS and PMAS–SWNT films (single printed layer). B) Comparison of optical transparency (□) and resistance (▲) as a function of the number of printed layers.

3.3. 응용분야 – VOC 센서

일반적으로 전도성 고분자나 탄소나노튜브 전극을 VOC에 노출시키면 전극의 swelling이나 charge-transfer 효과에 의해 저항이 증가하는 현상이 나타남. 이러한 현상을 이용하여 전도성 고분자나 탄소나노튜브 전극을 VOC의 농도를 측정하는 센서로 이용할 수 있음..

3.3.1. PMAS–SWNT의 센서 특성

에탄올 증기의 농도를 달리하며 PMAS–SWNT가 프린팅되어 있는 필름의 저항 변화를 살펴보면 에탄올의 농도가 150ppm까지 저항이 선형으로 증가하고 있어, 이 소재가 센서로 작용할 수 있는 가능성을 보여주고 있음.

PMAS–SWNT 센서의 각종 유기 용제에 대한 센싱 특성은 다음 표와 같음.

Table 1. Resistance and current changes for PMAS–SWNT films (single printed layer) exposed to 3×10^4 ppm of either alcohol or aromatic vapors at 25°C.

Vapor	Dielectric constant	$\Delta R/R_0$ [%]	$\Delta I/I_0$ [%]
methanol	33	56.5	36.1
ethanol	24	31.3	23.8
2-propanol	20.1	10.9	12.2
butanol	17.8	6.7	7.1
chloroform	4.8	0	0
toluene	2.4	0	0

4. 전도성 고분자-SWNT 시스템의 프린팅 특성 예 (II)

4.1. System

- 전도성 고분자 : PEDOT-PSS
- 탄소나노튜브 : Carboxylated SWNTs (SWNT-COOH)
- 프린팅 : Canon BJC-4550 desktop printer, Dimatix DMP-2831
- 기판 : photo paper, PET 기판 (PET 기판의 경우 접착력이 좋지 않아 전기적인 특성이 나쁘지만 $4\text{M}\Omega/\text{sq}$ 수준의 전기적 특성을 나타내며, photo paper는 상대적으로 접착력이 좋아 높은 전도도를 나타내고 있어 $100\text{k}\Omega/\text{sq}$ 수준을 나타냄.)
- Dimatix DMP-2831을 이용하여 500dpi($5\mu\text{m}$ 선폭) 구현 가능

4.2. 전기적 특성

- Polymer/SWNT-COOH 복합체의 경우 수회 프린팅시에는 전도성 고분자와 탄소나노튜브간의 접촉 저항으로 인하여 polymer 자체보다 낮은 전도특성을 나타내지만, 프린팅 회수를 늘려 전극의 두께가 두꺼워짐에 따라 탄소나노튜브간의 네트워크가 형성되어 높은 전도특성을 나타냄.
- 전기, 광학적 특성: $1\text{k}\Omega/\text{sq}$ at 70% 투과율.
- 알코올을 용매에 첨가함으로써 Coffee ring의 생성을 억제할 수 있으며, 프린팅시 coffee ring이 생성되지 않음을 아래 AFM 사진으로 확인 가능하였음.

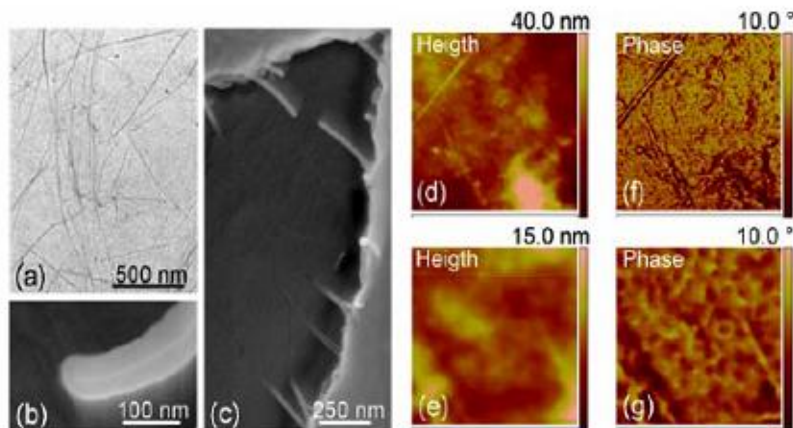


Fig. 2 (online colour at: www.pss-b.com) a) TEM image of well-dispersed carboxyl functionalized SWCNTs in PEDOT-PSS. b) and c) FESEM images of nanotube bundles embedded in the polymer. The image was taken at a crack induced by scratching the surface nearby. d) and e) Tapping-mode AFM topography (using a tip MicroMasch DP15/Sting/AIBS @ 338 kHz) images of the printed composite with scanning window sizes of $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ and $0.25 \times 0.25 \mu\text{m}^2$. In panels f) and g) the corresponding phase contrast images are shown, where the various materials-phases can be well distinguished.

5. 탄소나노튜브 전극의 현 수준

프린팅 가능한 탄소나노튜브 전극의 경우 잉크젯팅에 의해 수 $k\Omega/sq$ 대의 투명전극을 구성할 수 있으나 연구 초기단계로 프린팅 가능한 전극이 갖춰야하는 각종 물성들-전극과 반도체 층간의 전기적 특성, 전극의 기계적 물성, 내구성, 기판과의 접착력등-을 구현하지 못하고 있는 상태이다.

따라서 탄소나노튜브 소재를 이용하여 프린팅 가능한 전극을 구성하기 위해서는 전극 소재의 공정성과 내구성, 기계적 물성등을 만족시킬 수 있도록 복합체 전극의 조성을 구성할 수 있는 효과적인 방법을 개발하여야 한다.

6. 참고 문헌

- 1) W.R. Small et.al., "Inkjet printing of transparent, electrically conducting single-walled carbon nanotube composites", *small*, 3, 1500 (2007)
- 2) T.Mustonen et.al., "Inkjet printing of transparent, conductive patterns of single-walled carbon nanotubes and PEDOT-PSS composites", *Phys.stat.sol.* (b) 244, 4336 (2007)