



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

2015학년도 2월
석사학위 논문

Flexible OLED용 ITO/Ag NW/ITO 박막의 전기·광학적 특성과 신뢰성

조선대학교 대학원

신재생에너지융합학과

연 우 진

Flexible OLED용 ITO/Ag NW/ITO 박막의 전기·광학적 특성과 신뢰성

Opto-electrical Properties and Reliability of ITO/Ag
NW/ITO Thin Film for Flexible OLED Device

2015년 2월 25일

조선대학교 대학원

신재생에너지융합학과

연 우 진

Flexible OLED용 ITO/Ag NW/ITO 박막의 전기·광학적 특성과 신뢰성

지도교수 신 동 찬

이 논문을 공학석사 학위신청 논문으로 제출함

2014년 10월

조선대학교 대학원

신재생에너지융합학과

연 우 진

연우진의 석사학위논문을 인준함

위원장 조선대학교 교수 이 은 구 (인)

위 원 조선대학교 교수 신 동 찬 (인)

위 원 조선대학교 부교수 강 현 철 (인)

2014년 11월

조선대학교 대학원

목 차

List of Tables	IV
List of Figures	V
Abstract	VII
제 1 장 서 론	1
제 2 장 이론적 배경	3
제 1절 투명전극	3
1. 투명전극 개요	3
2. ITO	4
3. Ag NW	6
4. Oxide/Metal/Oxide 다층구조	8
제 1절 Ag NW Coating 방법	10
1. Brush Painting	10
2. Spin Coating	12
3. Dip Coating	14

제 3 장 실험 방법	16
제 1절 기판의 전처리	16
1. Glass 및 PES 기판	16
제 2절 TCO 박막 증착	18
1. Single-layer ITO 박막	18
2. ITO/Ag TF/ITO 박막	18
3. ITO/Ag NW/ITO 박막	18
제 3절 박막의 물성 및 특성 평가	24
1. 미세구조 분석	24
2. 표면 특성 분석	24
3. Radius Bending Test	24
제 4 장 결과 및 고찰	26
제 1절 박막의 특성 평가	26
1. Ag NW coating 방법 최적화	26
2. 투명전극 박막의 미세구조	33
3. 박막의 광학적 특성	36
4. 박막의 전기적 특성	39
5. 박막의 표면 특성	41

6. 박막의 Figure of Merit	43
7. 박막의 신뢰성	45
제 5 장 결론	49
참고문헌	50

List of Tables

Table 1. Conductivity properties of graphene, CNT, and Ag	2
Table 2. Merits and demerits of various TCO candidate	9
Table 3. Specification of Ag NW	20
Table 4. Deposition conditions of ITO/Ag NW/ITO, ITO/Ag TF/ITO, and single-layer ITO by RF magnetron sputtering system	23
Table 5. Element analysis of soot on glass by EDX	31

List of Figures

Fig. 1. A schematic diagram of In_2O_3 bixbyite structure	5
Fig. 2. Microstructure of Ag NW (Cambrios Technologies Corp.)	7
Fig. 3. A Schematic diagram of brush painting	11
Fig. 4. A Schematic diagram of spin coating	13
Fig. 5. A Schematic diagram of dip coating	15
Fig. 6. Microporous of PES membrane (STERLITECH Corp.)	17
Fig. 7. Schematic diagrams of a) single-layer ITO, b) ITO/Ag TF/ITO, and c) ITO/Ag NW/ITO	22
Fig. 8. Operation of radius bending tester, a) stationary state and b) 8 mm bending state	25
Fig. 9. specimens of a) spin coating, b) brush painting, and c) dip coating on glass substrate	28
Fig. 10. A schematic diagram of soot formation in homogeneous systems or in premixed flames	29
Fig. 11. a) microstructure of soot formation on glass and b) element analysis of soot on glass by EDX	30
Fig. 12. Soot residue after heat-treatment of Ag NW/ITO thin film for 1 hour on air, a) 140°C, b) 160°C, c) 180°C, and d) 200°C	32
Fig. 13. Specimens of a) single-layer ITO, b) ITO/Ag TF/ITO, and c) ITO/Ag NW/ITO thin film on PES Substrate	34
Fig. 14. Microstructure of ITO/Ag NW/ITO thin film a) surface, b) cross section and single-layer ITO thin film c) surface, d) cross section	35
Fig. 15. Transmittance of single-layer ITO, ITO/Ag TF/ITO, and ITO/Ag NW/ITO	37
Fig. 16. Schematic diagrams of a) Single-layer ITO, b) ITO/Ag TF/ITO, and c)	

ITO/Ag NW/ITO	38
Fig. 17. Sheet resistance of single-layer ITO, ITO/Ag TF/ITO, and ITO/Ag NW/ITO	40
Fig. 18. Surface roughness of single-layer ITO, ITO/Ag TF/ITO, and ITO/Ag NW/ITO	42
Fig. 19. Figure of merit [$\Phi_{TC}(10^{-3} \cdot \Omega^{-1})$] of single-layer ITO, ITO/Ag TF/ITO, and ITO/Ag NW/ITO	44
Fig. 20. Resistance change a), b) according to radius bending test of ITO/Ag TF/ITO and ITO/Ag NW/ITO	46
Fig. 21. Schematic diagrams of a) compressive stress and b) tensile stress	48

Abstract

Opto-electrical Properties and Reliability of ITO/Ag NW/ITO Thin Film for Flexible OLED Device

Woo-jin Yeon

Advisor: Prof. Dong-Chan Shin Ph. D.

Department of Advanced Materials Engineering
Graduate School of Chosun University

We fabricated ITO/Ag NW/ITO thin film on PES substrate and investigate degradation of mechanical and electrical properties through bending test. Transparent conducting layers are fabricated in three type of single-layer ITO, ITO/Ag thin film (TF), and ITO/Ag nanowire (NW)/ITO. The total thickness of TCO layers is set to be 150 nm. Single ITO TF shows the highest transparency of 97%, ITO/Ag NW/ITO 90%, and ITO/Ag TF/ITO is the lowest of 81%. Sheet resistance of ITO/Ag NW/ITO is reduced to be $12.74 \Omega/\square$ compared to single-layer ITO TF of $32.42 \Omega/\square$. Figure of merit of Ag nanowire inserted TCO shows the best value. According to bending test, single-layer ITO TF layer shows abrupt failure on just one time bending, resistance of ITO/Ag TF/ITO increase 130% at 60 times bending, but ITO/Ag NW/ITO shows only 26% increase. Considering mechanical and electrical properties, ITO/Ag NW/ITO is promising candidate for the flexible OLED applications.

Abstract

Flexible OLED용 ITO/Ag NW/ITO 박막의 전기·광학적 특성과 신뢰성

Woo-jin Yeon

Advisor: Prof. Dong-Chan Shin Ph. D.

Department of Advanced Materials Engineering
Graduate School of Chosun University

ITO/Ag NW/ITO 박막을 PES 기판에 증착했으며 bending test를 통하여 전기적, 기계적 성능저하 실험을 진행하였다. 투명 전도 층은 single-layer ITO, ITO/Ag thin film (TF)/ITO, ITO/Ag nanowire (NW)/ITO 세 종류를 제조하였다. TCO층의 총 두께는 각각 150 nm로 고정하였다. Single-layer ITO 박막은 97%로 가장 높은 투과도를 보였고 ITO/Ag NW/ITO는 90%이며 ITO/Ag TF/ITO는 가장 낮은 81% 투과도를 보였다. ITO/Ag NW/ITO 면저항은 단층 single-layer ITO 박막의 $32.42 \Omega/\square$ 에 비하여 $12.74 \Omega/\square$ 로 낮아졌다. Ag NW을 삽입한 TCO가 Figure of Merit에서 가장 우수한 수치를 보였다. Bending test에서 single-layer ITO 박막은 한번의 bending으로 면저항을 측정 할 수 없었고 ITO/Ag TF/ITO 박막은 60회 bending에서 130% 면저항 증가율을 보였지만 ITO/Ag NW/ITO 박막은 26% 증가하였다. ITO/Ag NW/ITO는 flexible OLED 소자 응용에 적합한 특성을 보여주었다.

제 1장 서론

세계 전자기기 기술 동향은 wearable 기기를 구현하는 것이며 이것의 첫 단계로 flexible 기기를 상용화하는 방향으로 흘러가고 있다. flexible 기기를 상용화하기 위해서는 기존의 산화물 투명전극 소재에서 bending이 가능한 새로운 소재가 필요해졌다. 기판이나 봉지공정의 경우 기존에 사용하던 유리에서 고분자 재료로 대체되고 있지만 박막 중에서도 투명전극의 경우에는 ITO(Indium Tin Oxide)의 높은 투과도와 낮은 면저항으로 인해 현재도 꾸준히 사용되고 있다. 하지만 ITO의 주성분인 indium은 광석 1톤당 0.05 g 밖에 존재하지 않아 생산단가도 높고 미래에 자원을 지속적으로 공급받기 어려운 희토류이며 인장강도가 낮아서 외부에 힘이 가해지거나 내부의 응력이 쌓이면 박막에 crack이 쉽게 발생하여 전기 전도성이 떨어진다. 이처럼 ITO는 우수한 광·전기적 특성을 가지고 있지만 기계적 특성이 나빠서 flexible 소자에 적용하기는 어렵다. 따라서 ITO에서 graphene, carbon nanotube(CNT), Ag nanowire(Ag NW)와 같이 기계적 특성이 우수하며 bending이 가능하고 저항이 낮은 재료가 각광받고 있다. graphene, carbon nanotube, Ag NW의 이론적인 비저항은 Table 1에 나타낸 것처럼 $5.800 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$, $3.333 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$, $1.590 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ 로 비슷하지만 인장강도, 연성, 투과도, 가격 경쟁력, 공정 등을 종합적으로 비교해보면 Ag NW가 ITO를 대체할 차세대 박막으로써 적합하다. 현재 Ag NW 원천 기술은 Cambrios Technologies Corp.이 보유하고 있으며 대면적 touch panel, OLED(Organic Light Emitting Diode) display, 태양 전지 등 대부분의 전자장치 박막에 적용 가능하다[1].

본 연구에 적용된 박막의 형태는 oxide/metal/oxide 다층구조로써 ITO의 높은 투과도와 Ag NW의 우수한 전기적, 기계적 특성을 종합적으로 얻으려는 목적이 있다. Single-layer ITO, ITO/Ag thinfilm(TF)/ITO, ITO/Ag NW/ITO 박막을 제조하였으며 각각 다른 형태의 Ag metal을 삽입함으로써 전기적, 광학적, 기계적으로 single-layer ITO를 대체 할 수 있는 투명전극이 무엇인지 확인하였다.

Table 1. Conductivity properties of graphene, CNT, and Ag[1]

	Resistivity ($\Omega \cdot \text{cm}$)	Conductivity (S/cm)	Density (g/cc)	Conductivity/Density
Graphene	5.800×10^{-6}	1.72×10^5	2.1	8.21×10^4
CNT	3.333×10^{-6}	3.00×10^5	2.0	1.50×10^4
Ag	1.590×10^{-6}	6.29×10^5	10.5	5.99×10^4

제 2 장 이론적 배경

제 1절 투명전극

1. 투명전극 개요

투명전극은 transparent conducting oxide의 줄임말로 TCO로 명명되기도 하며 산화물계 화합물로 투명하면서 전기전도 특성을 갖는 재료이다. 투명전극의 band gap은 대략 3.5 ~ 4 eV이고 가시광선 영역에서 80% 이상의 투과도를 보이며 비저항은 $1.0 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm} \sim 1.0 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 이고 면저항은 50 Ω/\square 이하 값을 가진다. Application으로 touch sensor, e-paper, OLED, OPV, solar cell 등이 있으며 전자기기 분야에 폭넓게 사용되고 있다. 현재 투명전극은 다양한 application에 적용하기 위해 지속적으로 새로운 소재를 개발하고 있으며 크게 세 가지로 분류 할 수 있다. 세 종류의 투명전극 소재는 금속, 탄소 동소체, 전도성 고분자이며 금속은 Indium, mesh film(Cu, Ag, Al, Mo), metal wire(Ag NW)가 있고 탄소 동소체는 CNT, graphene이 있으며 전도성 고분자는 PEDOT(Poly Ethylenedioxythiophene)이 있다[2].

투명전극은 금속산화물계인 ITO(Indium Tin Oxide)가 주로 사용되며 이것 외에 FTO(Fluorine Doped Tin Oxide), ZnO(Zinc Oxide), IZO(Indium Zinc Oxide) 등이 있다. 최근에는 wearable device, flexible device처럼 기능성 전자기기로 기술발전이 이루어지고 있고 이에 맞춰 투명전극도 bending이 가능한 소재가 각광받고 있다. Bending이 가능한 flexible 소재가 가져야 할 특성으로는 기계적 특성이 우수하고 기존 ITO의 광·전기적 특성에 근접해야 한다. flexible 소재는 Ag NW, CNT, graphene 등이 있으며 현재 연구소나 기업에서 연구 및 생산이 진행 중이다.

2. ITO

ITO는 투명전극 중에서도 높은 가시광선 투과도, 근적외선 반사도, 우수한 전기도도를 가지고 있으며 상온에서 화학 안정성과 우수한 식각 특성을 보인다. Band gap은 3.5 ~ 4.3 eV로 n형 반도체이다. In_2O_3 의 결정구조에서 In 자리에 Sn이 치환 고용된 형태이며 Fig. 1에 In_2O_3 의 bixbyite 결정구조 모식도를 나타내었다. In_2O_3 에 SnO_2 의 적

정 첨가량은 5 ~ 10 wt%이며, 그 이상의 SnO₂가 첨가되면 In₄Sn₃O₁₂의 화합물이 생성되거나 Sn₂O_n의 전기적 중성 cluster를 유발시켜 자유전자의 움직임을 막고 전기적 특성을 저하시킨다. 또한 Ar 분위기에서 400°C로 열처리된 ITO 박막의 표면저항 변화를 관찰한 결과 ITO의 전기적 특성은 내부 oxygen vacancy에 직접적인 영향을 받는다는 연구 결과도 있다. ITO는 비화학량론에 의한 전도특성이 나타나며, 일정량을 doping하여 최적 상태의 박막을 제조 할 수 있다. 하지만 Indium은 희토류 금속으로 생산단가가 높고 우수한 결정질의 ITO를 얻기 위해서는 300°C 이상의 열처리 공정이 필요하다. 또한 인장강도가 낮아 박막에서 crack 쉽게 발생한다. 이러한 단점을 극복하기 위해 ITO를 대체할 투명전극 개발이 진행되고 있지만 우수한 전기·광학적 특성과 오랫동안 사용해 왔던 신뢰성을 바탕으로 꾸준히 사용되고 있다[3].

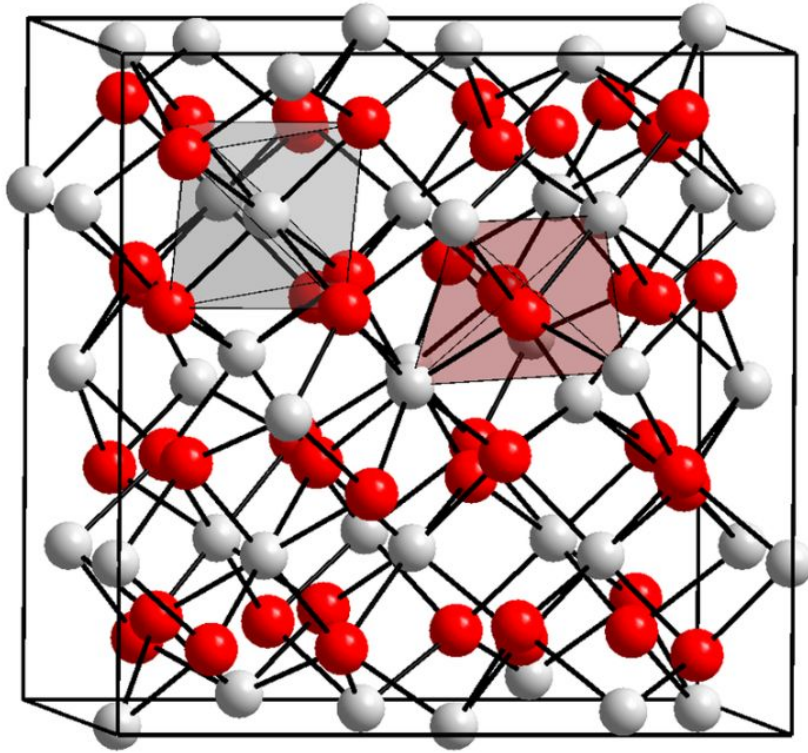


Fig. 1. A schematic diagram of In_2O_3 bixbyite structure

3. Ag NW

Ag의 나노입자표면은 다양한 결정면으로 이루어져 있고 이들의 반응성 차이를 이용하여 이등방성 성장을 유도 할 수 있으며 길쭉한 wire형태를 만들 수 있다. 금속 중에서 가장 전도성이 좋은 것 중 하나는 Ag이다. Ag는 비저항이 $1.590 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ 로 ITO보다 100 ~ 1000배 낮고 대형화에 유리하며 증착이 아닌 인쇄 공법의 적용이 가능하고 곡면 제작이 가능해 flexible device에도 적용이 가능하다. Ag NW의 가장 큰 장점은 전기적, 광학적, 기계적으로 우수한 특성을 갖는 것이며 현재 널리 사용되고 있는 ITO에 근접한 투과도와 전기전도도를 가지고 있으면서 인장강도와 연성이 뛰어나 우수한 기계적 특성까지 보인다. 또한 ITO에 비하여 가격경쟁력이 있어 metal mesh 중에서도 가장 많이 연구가 진행되고 있다.

Ag NW 기술 시장 동향은 미국의 전자재료 제조업체인 Cambrios Technologies Corp.이 Ag NW Ink 원천기술(ClearOhm™ coating film)을 보유하고 있으며 Sputtering법 등의 진공 process를 필요로 하는 ITO film에 비해 양산화 면에서 유리하고 높은 투명 전도성, 유연성, 인비저블(invisible) 패턴성이 뛰어나 휴대 전화, 스마트폰, 태블릿 PC 등에 탑재되는 터치 패널에 적용 가능하다. 또한 대화면 터치 패널에 요구되는 저 저항화가 가능하고, 향후 3차원 형상의 터치 패널이나 태양전지, AMOLED용 전극 등에도 적용 가능성이 있다. ITO를 대체하려는 차세대 투명전극 소재 개발이 지속되고 있고 Ag NW는 ITO 대체뿐만 아니라 flexible display와 같은 차세대 device 개발을 위해서도 꼭 필요한 분야이다. 현재 LCD, AMOLED 위주의 display 시장이 flexible display 등의 차세대 display로 전환됨에 있어, 이러한 투명전극 소재의 중요성은 더욱 커질 것이다[4].

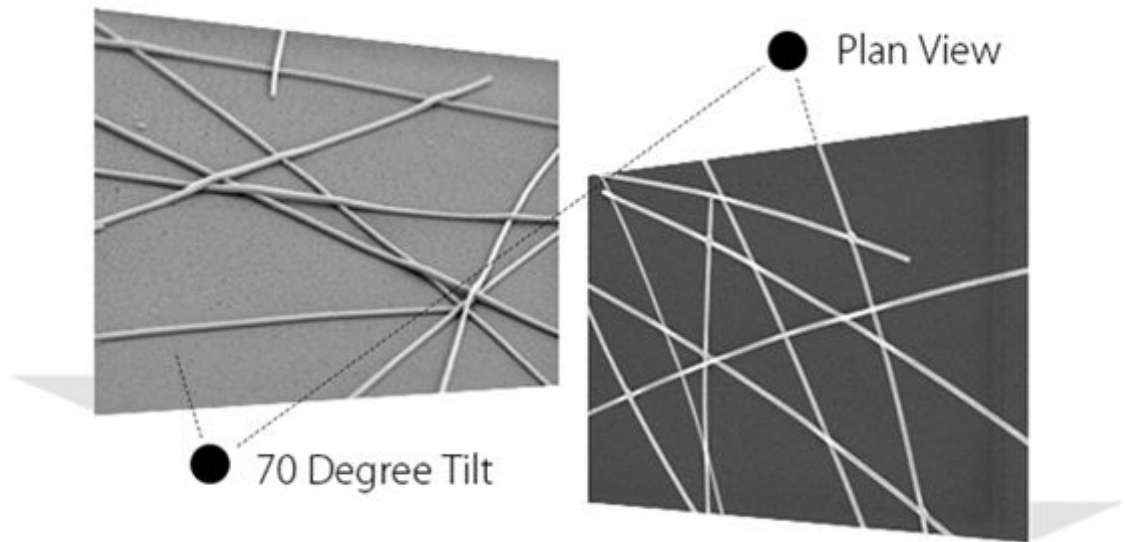


Fig. 2. Microstructure of Ag NW (Cambrios Technologies Corp.)

4. Oxide/Metal/Oxide 다층구조

현재 ITO를 대체하기 위해 다양한 연구가 진행되고 있으며 그 종류로는 고분자 투명전극과 탄소 동소체인 CNT, graphene 그리고 metal grid를 이용한 투명전극 등이 있다. 이러한 재료는 공통된 우수한 유연성을 가지고 있으며 flexible 기기 시대에 맞추어 개발 및 연구 중에 있다. 대체 가능한 다양한 투명전극 중에서 재료와 구조 모두 변화가 가능한 oxide/metal/oxide(OMO) 구조를 채택했으며 기존의 단일 구조로 이루어진 투명전극 재료보다 ITO의 사용량을 절감하면서도 동시에 전기적, 광학적, 기계적 특성을 얻기 위한 목적이다. ITO의 사용량을 줄이기 위한 OMO 구조의 특성을 다른 재료와 비교하여 Table 2에 나타내었다. OMO 구조는 다른 재료와 비교하여 높은 투과도와 낮은 면저항을 가지고 있고 우수한 유연성과 대면적 coating이 가능하다. 또한 oxide 재료와 metal 재료를 다양하게 조합 할 수 있어 보다 자유로운 trade-off가 가능하다[5].

Table 2. Merites and demerits of various TCO candidate

PEDOT:PSS	CNT	Graphene	Metal Grid	Oxide/Metal/Oxide
<ul style="list-style-type: none"> • Superior Flexibility • Simple Process 	<ul style="list-style-type: none"> • Superior Flexibility • Large Area Available for Coating 	<ul style="list-style-type: none"> • Superior Flexibility • Theoretically Superior Electrical and Optical Properties 	<ul style="list-style-type: none"> • Superior Flexibility • Low Sheet Resistance 	<ul style="list-style-type: none"> • Low Sheet Resistance • High Transmittance • Large Area Available for Coating • Superior Flexibility • Various Oxide Materials
<ul style="list-style-type: none"> • Low Transmittance • High Sheet Resistance 	<ul style="list-style-type: none"> • Leakage Current • Difficult Wet Etching 	<ul style="list-style-type: none"> • Complex Fabrication Process • Production Technology Development Issues 	<ul style="list-style-type: none"> • Expensive Process • Production Technology Development Needs 	<ul style="list-style-type: none"> • High Price of Indium • Wet Etching Technology Development Needs

제 2절 Ag NW Coating 방법

1. Brush Painting

Brush painting은 특별한 장비 없이 brush 도구 하나로 간단하게 coating 할 수 있고 공정비가 거의 없으며 spin coating에 비해 재료의 전단응력을 효과적으로 낮출 수 있다. 하지만 기존의 spin coating, dip coating, doctor blade, screen printing, inkjet printing과는 다르게 handling의 영향이 가장 큰 박막 형성법이기도 하다. Brush를 용액에 dipping하거나 기판 표면에 painting 과정에서 정량적으로 용액을 조절하기 어렵고 brush가 흡수한 Ag NW용액을 coating에 100 % 활용 할 수 없다. 특히 brush의 털이 많을수록 용액의 소모량이 증가한다. 또한 Brush painting은 실험에서 가장 중요한 재현성을 확보하기 어려워 박막 형성법으로 specimen의 신뢰성을 떨어트릴 수 있다. Brush painting의 모식도는 Fig. 3에 나타내었다[6][7].

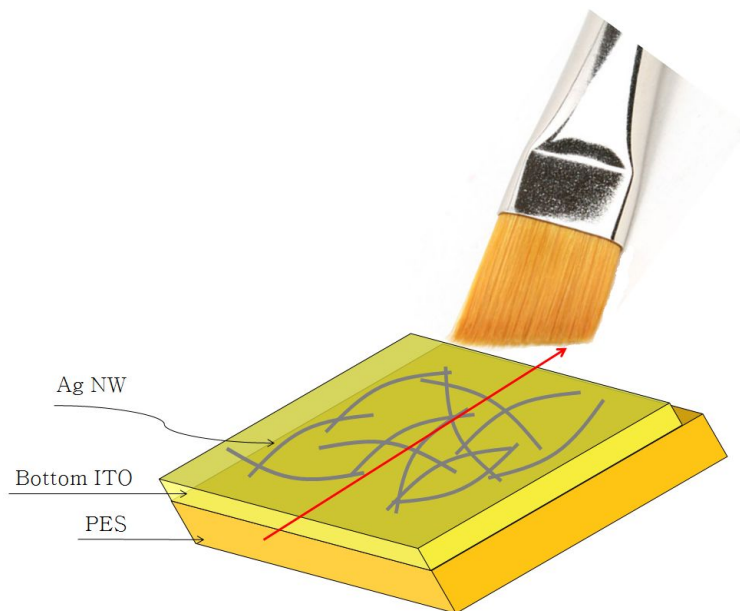


Fig. 3. A schematic diagram of brush painting

2. Spin Coating

Spin coating법은 현재 가장 널리 이용하고 있는 박막 형성법 중 하나이다. Spin coating은 점도가 있는 용액의 일정량을 회전하기 전이나 회전중인 기판에 도포하여 박막을 형성한다. 박막 두께 제어 변수로는 회전속도, 증착시간, 점성, 휘발성, 농도 등 다양하다. Spin coating의 단점은 회전 중 기판에 얼룩이 생기지 않도록 박막을 형성시킬 용액의 양보다 많은 양을 초기에 도포해야한다. 대부분의 specimen은 coating 후 박막 가장자리에 edge bead가 생성된다. 이것은 표면장력에 의해 용액이 recoil 되기 때문이다. 반면, spin coating을 할 수 없는 경우가 있다. 증류수처럼 표면장력이 높고 점성, 휘발성이 거의 없는 액체와 불규칙한 기판은 spin coating 법을 통한 박막 형성이 불가능하다. Spin coating의 모식도는 Fig. 4에 나타내었다.

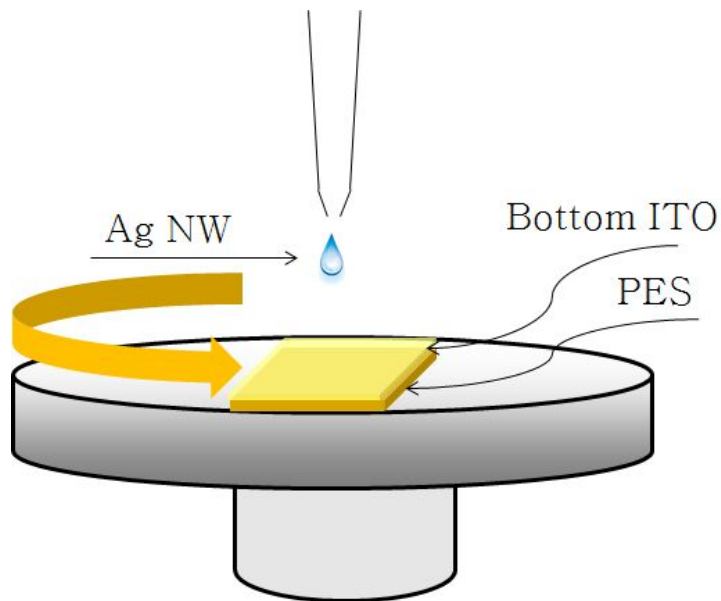


Fig. 4. A schematic diagram of spin coating

3. Dip Coating

Spin coating법과 달리 dip coating은 기판 형상에 관계없이 어느 모형이든 박막형성이 가능하다. 박막 두께 제어 변수로는 점성, 인상 속도, 농도 등이 있다. Dip coating 공정은 크게 5단계로 구분 할 수 있다. 첫째, 기판을 일정 속도로 용액에 dipping한다. 둘째, 일정시간 동안 dipping 후 기판 인상을 시작한다. 셋째, 기판에 증착된 재료가 외부 요인에 의해 변수로 작용하지 않도록 일정속도로 인상한다. 넷째, 인상 중에 과잉의 용액이 흘러내린다. 다섯째, 휘발작용에 의해 박막은 얇은 층을 형성한다. 일반적으로 dip coating은 roll-to-roll 공정과 함께 적용되며 간단한 공정으로 제품의 제조 단가를 낮출 수 있다. Dip coating의 모식도는 Fig. 5에 나타내었다[8].

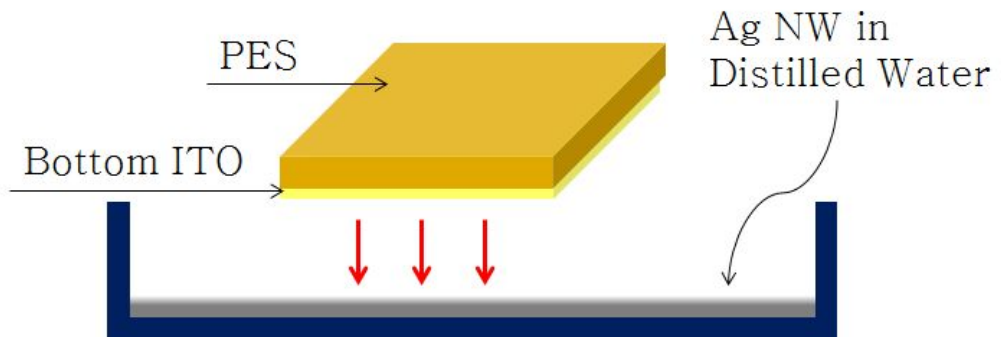


Fig. 5. A schematic diagram of dip coating

제 3 장 실험 방법

제 1절 기판의 전처리

1. Glass 및 PES 기판

본 실험에 사용된 기판은 eagle 2000 glass와 glass transition temperature가 225°C로 온도 변화에 따라 물성변화가 적고 굴곡 탄성률이 뛰어난 PES(Polyether Sulfone) 기판을 사용하였다. PES 기판에 실험하기 전에 glass 기판에서 조건을 설정했다. glass 기판의 전처리는 초음파 세척기를 이용하여 실시하였고 acetone 용액에 5분 세척 후 ethanol 용액에 5분을 세척하고 마지막으로 증류수에 5분 세척하여 잔류하는 불순물을 제거하였다. PES 기판 또한 박막을 증착하기 전에 박막의 최적화를 위하여 기판의 보호 필름을 제거하고 80°C 건조기에서 1시간 열처리하여 기판 중에 잔존하는 수분을 제거하였다. Fig. 6는 STERLITECH Corp.에서 제조된 PES의 다공성 표면 모습을 나타낸 미세구조이다.

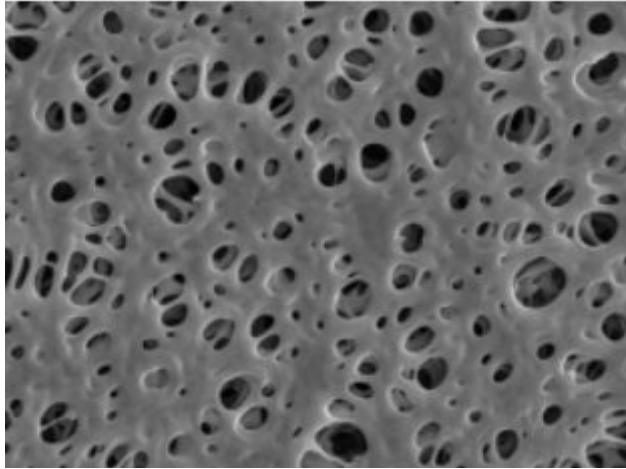


Fig. 6. Microporous of PES membrane (STERLITECH Corp.)

제 2절 TCO 박막 증착

1. Single-layer ITO 박막

Single-layer ITO 박막의 두께는 150 nm로 설정했다. 증착 장비는 RF magnetron sputtering system을 이용하였다. 일반적으로 전기적 특성을 개선하기 위해 박막 증착 후 열처리를 하지만 본 실험에서 제작한 박막은 결정질의 ITO보다 비정질의 ITO가 bending test에 적합할 것으로 판단되어 열처리를 하지 않았다. 증착조건은 Ar gas 90 sccm, O₂ gas 0.1 sccm을 주입했으며 5.0×10^{-7} Torr의 고진공을 유지하였다. RF magnetron sputtering system을 이용하였으며 power는 300 W로 1350초 동안 운전했다.

2. ITO/Ag TF/ITO 박막

ITO/Ag TF/ITO 박막은 bottom ITO, Ag TF, top ITO 순서로 증착했다. ITO는 Ar과 O₂ gas를 주입했지만 Ag TF은 증착과정에서 Ag가 산화 할 수 있기 때문에 O₂를 제외한 Ar gas만 주입하였다. 증착조건은 70 nm ITO를 증착 시에는 RF power 300 W로 630초 동안 증착하였고 10 nm Ag를 증착 할 경우에는 RF power 200 W로 10초 동안 증착하였다. 박막의 총 두께는 ITO (70 nm)/Ag TF (10 nm)/ITO (70 nm)로 전체 두께로 single-layer ITO와 동일한 150 nm로 설정했다[9].

3. ITO/Ag NW/ITO 박막

ITO/Ag NW/ITO 박막은 bottom ITO, Ag NW, top ITO 순서로 증착했다. 증착 조건은 bottom 55 nm ITO를 증착하기 위하여 RF power 300 W로 495초 동안 증착하였다. Top ITO 또한 Bottom ITO와 동일한 55 nm 두께로 증착하였다.

Ag NW는 Seashell Technology Corp.으로부터 구매하였으며 사양은 Table 3에 나타내었다. Ag NW의 직경은 15 ~ 35 nm이고 길이는 15 ~ 30 μm 이며 물성상태는 5 mg/ml로 증류수에 분산되어있다. Ag NW는 크기가 작을수록 비표면적이 넓어 응집이 되려는 경향이 크다. 이러한 특성을 완화시키기 위해 Seashell Technology Corp.은 극성이 큰 물질인 증류수에 분산시켰다. Ag NW coating 전 용매 내에서 Ag NW가

응집 되는 것을 막기 위해 Ag NW 용액을 가볍게 흔들어서 사용했으며 일반적으로 초음파를 이용한 분산법의 경우 Ag NW가 손상될 우려가 있어 본 실험에서 초음파를 이용하는 방법은 배제하였다. 하지만 표면장력으로 인해 Ag NW가 coating 되지 못하고 증류수와 같이 ITO 표면 밖으로 흘러 나갔다. 이에 따라 Ag NW를 균일하게 coating하기 위한 방법이 무엇인지 검토하였다[10-13].

Table 3. Specification of Ag NW

Property	Method	Value	Specification	Units
Ave. Diameter	Microscopy	26	15 ~ 35	nm
Ave. Length	Microscopy	24	15 ~ 30	μm
Silver Content	TGA*	0.53	< 0.7	wt% m/m
Silver Concentration	TGA*	5.3	< 5.5	mg/ml

* Thermogravimetric analysis

첫 번째, spin coating 법은 증류수에 분산된 Ag NW의 50 μ ml를 glass 표면에 떨어뜨린 후 회전속도를 500, 1000, 2000, 4000 rpm으로 하여 30초 동안 회전시켜 코팅하였다. 두 번째, brush painting 법은 glass 표면 위에 brush 속도를 2 cm/s 로 한 방향으로 1, 2, 3회를 반복하여 coating하였다. 세 번째, dip coating 법은 Ag NW가 5 mg/ml에 분산된 용액 중에 glass를 수평으로 넣어 2초 동안 dipping 하였다. 네 번째, soot는 다환방향족탄화수소(Polycyclic Aromatic Hydrocarbons) 화합물이나 유기물이 불완전 연소 할 경우 발생하며 부탄, 프로판 등의 burner나 lighter를 이용하여 쉽게 생성시킬 수 있다. Glass 표면과 lighter의 거리를 1 cm로 고정하고 불완전 연소시키기 위해 lighter를 약 10 cm/s의 속도로 5초 동안 좌우로 왕복 운동을 실시해 soot를 증착하였다. Soot가 형성된 glass 기판을 수평으로 넣어 Ag NW로 dip coating한 후 spin coating기에 올려 2000 rpm으로 균일하게 분산시켜 제조하였다. 다섯 번째, 네 번째에서 실시했던 soot 증착을 제외한 Ag NW가 분산된 용액을 이용하여 dip coating과 spin coating을 하였다. 모든 Ag NW의 coating 기판은 코팅 후 증류수 및 분산제를 제거하기 위해 60 $^{\circ}$ C로 건조기에서 1시간 동안 건조하였다. 위의 다섯 가지 방법에 의해서 도출된 최적의 coating법을 통하여 Ag NW를 ITO/Ag NW/ITO에 적용하여 제조하였다. ITO/Ag NW/ITO 박막의 모식도는 Fig. 7 c)에 나타내었고 박막의 증착 조건은 Table 4에 나타내었다[14].

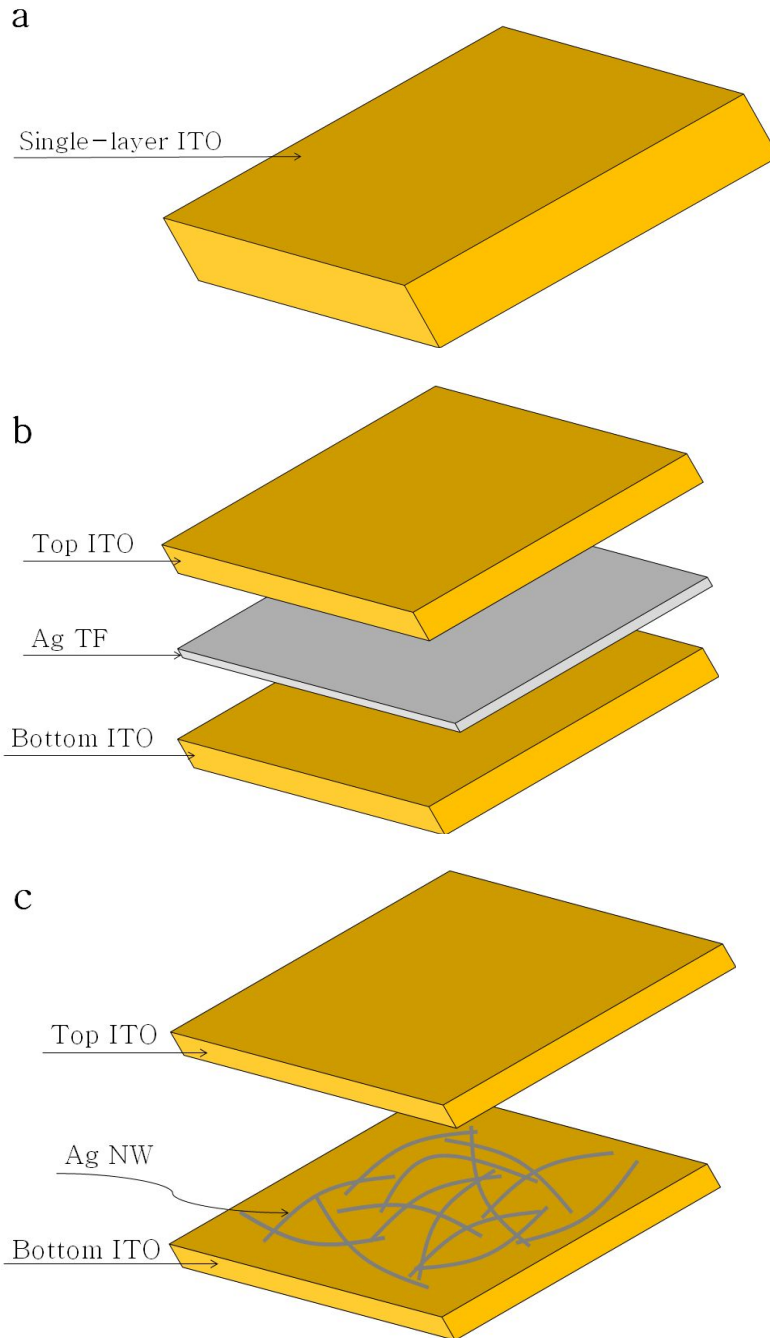


Fig. 7. Schematic diagrams of a) single-layer ITO, b) ITO/Ag TF/ITO, and c) ITO/Ag NW/ITO

Table 4. Deposition conditions of ITO/Ag NW/ITO, ITO/Ag TF/ITO, and Single-layer ITO by RF magnetron sputtering system

Deposition Parameters	Conditions	
Target	ITO, Ag (99.99%)	
Substrate	PES (0.7 T)	
Deposition Temperature	RT	
Gas Flow	ITO	Ag
	Ar 90 sccm	Ar 90 sccm
Chamber Vacuum	O ₂ 0.1 sccm	
	5.0 × 10 ⁻⁷ Torr	
Working Pressure	2.5 mTorr	
Distance of Between Target and Substrate	150 mm	
RF Power	300 W (ITO), 200 W (Ag)	
Deposition Time	ITO	Ag
	495 s (55 nm)	
	630 s (70 nm)	10 s (10 nm)
	1350 s (150 nm)	

제 3절 박막의 물성 및 특성 평가

1. 미세구조 분석

박막의 미세구조 분석은 FE-SEM(S-4800, Hitachi)을 이용하여 측정하였다. 박막의 광학적 특성을 평가하기 위하여 UV-VIS-NIR Spectrophotometer(Carry 500 Scan, Varian Australia)를 이용하여 350 nm ~ 800 nm 파장대의 가시광선 영역에서 투과도를 측정하였다. 다양한 박막의 전기적 특성평가를 위하여 Four Point Probe(RT-3000/RG-100, NAPSON CORPORATION)를 이용하여 면저항을 측정했다.

2. 표면 특성 분석

박막의 표면 상태와 surface roughness를 분석하기 위해 AFM (XE-200, Park Systems)을 이용하여 측정하였다.

3. Radius Bending Test

Single-layer ITO, ITO/Ag TF/ITO, ITO/Ag NW/ITO 세 종류 박막의 신뢰성 평가를 위하여 Radius Bending Tester(JIBT-610, JUNIL TECH Co., LTD)를 이용하였고 Fig. 8은 신뢰성 평가 중 박막의 상태를 보여주고 있다. 이때 박막의 bending test 반지름을 8 mm로 측정하였다.

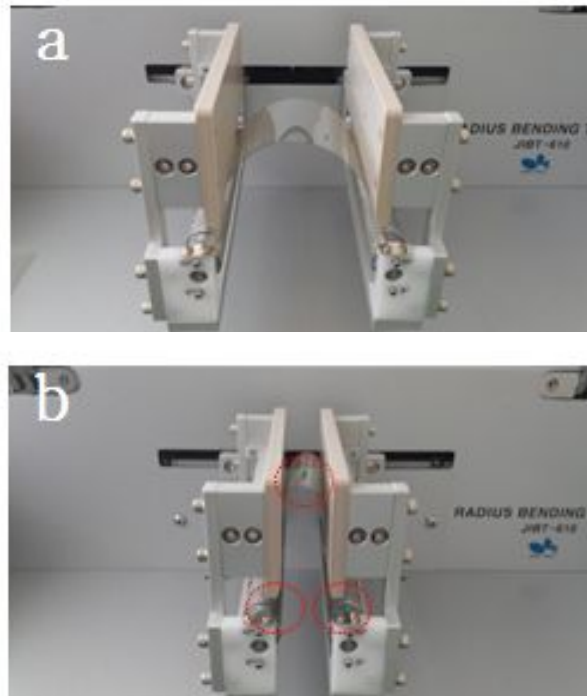


Fig. 8. Operation of radius bending tester, a) stationary state and b) 8 mm bending state

제 4 장 결과 및 고찰

제 1절 박막의 특성 평가

1. Ag NW coating 방법 최적화

Fig. 9은 glass 표면에 Ag NW가 5 mg/ml로 분산된 용액을 사용하였고 spin coating, brush painting, dip coating 등을 통하여 Ag NW가 coating된 기판의 상태를 나타낸 것이다. Fig. 9 a)는 Ag NW를 spin coating 후 기판의 상태로써 Ag NW가 기판의 오른쪽 상단으로 증류수와 같이 흘러 나가 일부분만 불균일하게 코팅되어 있는 것이 확인되었다. Fig. 9 b)는 Ag NW가 분산된 용액을 brush에 적셔서 한 방향으로 painting하여 제조하였으나 그림에서 보는바와 같이 Ag NW가 기판 전체에 불균일하게 coating되어 있는 것이 확인되었다. Fig. 9 c)는 dip coating법을 통하여 코팅한 것으로써 기판의 일부분에 과도하게 Ag NW가 응집되어 있는 것이 확인되었다. 이처럼 기존의 일반적인 방법을 사용하여 코팅한 경우에는 신뢰성이 있는 균일한 Ag NW의 coating막을 얻을 수 없었다.

Soot 생성 mechanism은 Fig. 10에 나타낸 것과 같은 원리를 통하여 soot의 크기를 조절 가능하다[14]. Fig. 11은 Ag NW를 coating하기 전에 lighter을 이용하여 기판 표면에 soot을 형성하였으며 SEM을 통하여 표면 상태를 관찰하였고 EDX를 통하여 soot을 성분 분석한 것을 나타내었다. Fig. 11에서 보여 주는 것처럼 soot 크기는 20 nm로 기판 전체에 균일하게 분산되어 있는 것이 확인되었다. 또한 기판 위에 형성된 soot의 성분을 분석하기 위하여 EDX로 분석 결과를 table 5에 정리하였다. Table 5와 같은 물질로 형성된 soot 위에 Ag NW를 spin 코팅한 후 열처리 온도에 따른 soot의 변화에 대해 관찰한 결과를 Fig. 12에 나타내었다. 140, 160, 180, 200°C 대기 중에서 20분간 열처리한 결과 모든 시편에서 soot가 관찰되었다. 또한 200°C 이상의 온도에서는 Ag NW의 일부가 녹아 island 구조를 형성하였다. 따라서 열처리 중에 존재하는 soot는 다층 투명전극을 제조 할 경우 결함을 일으키는 요인으로 존재할 수 있다[15].

Fig. 13은 Ag NW가 분산된 용액을 Dip과 Spin coating법을 병행하여 제조한 시편의 미세구조를 나타낸 것이다. 그림에서 보여주는 것처럼 기판의 전체에 균일하게 Ag NW가 분산되어 있는 것이 확인되었고 반복 실험을 하여도 신뢰성이 있는

coating법이라고 판단하여 이후의 Ag NW의 coating방법은 이 방법으로 진행하였다 [16].

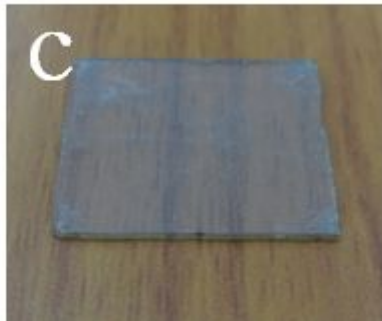
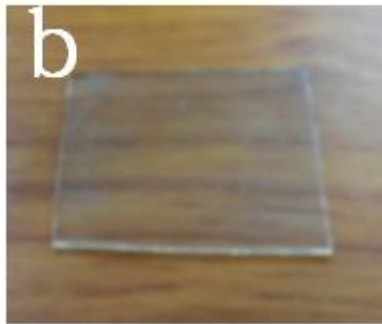
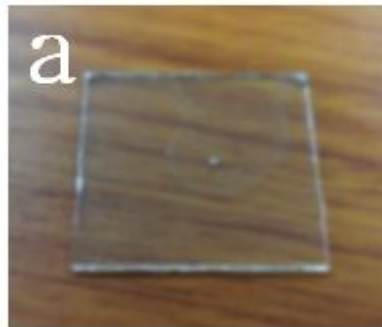


Fig. 9. specimens of a) spin coating, b) brush painting, and c) dip coating on glass substrate

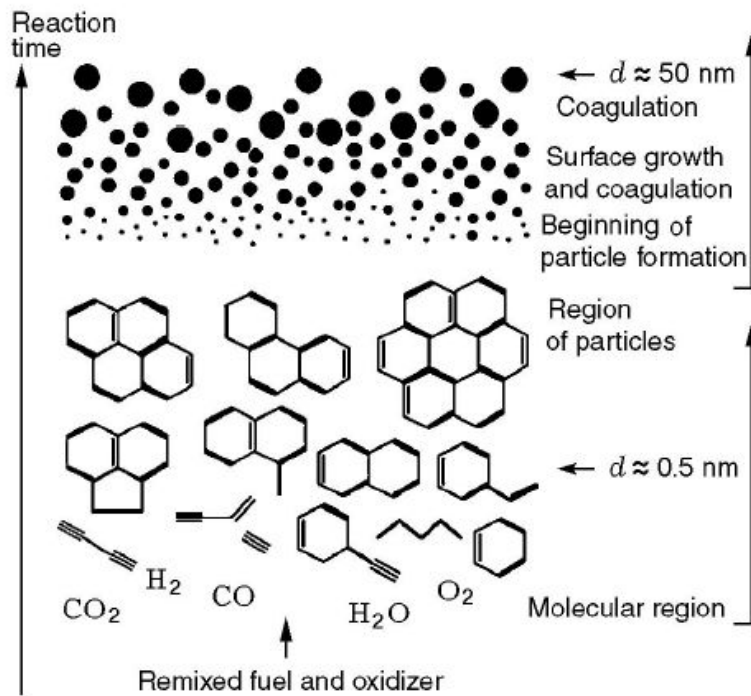


Fig. 10. A schematic diagram of soot formation in homogeneous systems or in premixed flames[14]

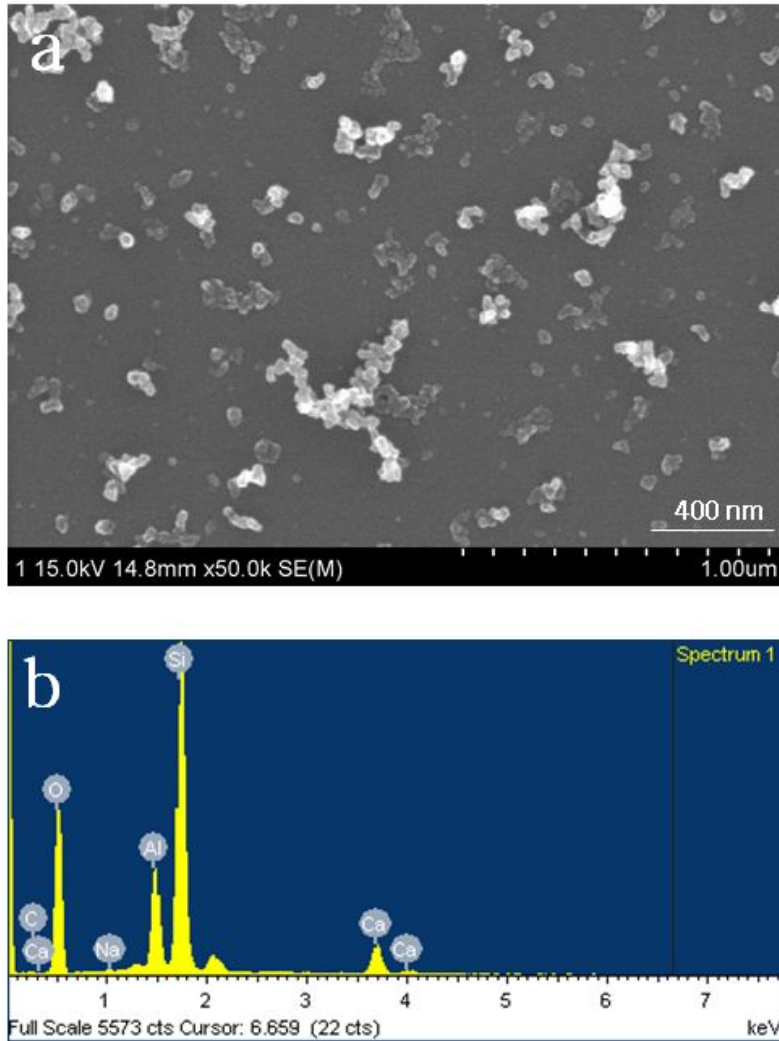


Fig. 11. a) microstructure of soot formation on glass and b) element analysis of soot on glass by EDX

Table 5. Element analysis of soot on glass by EDX

Element	Weight%	Atomic%
C	2.11	3.56
O	49.57	62.65
Na	0.13	0.11
Al	8.67	6.49
Si	33.63	24.21
Ca	5.88	2.97
Totals	100.00	

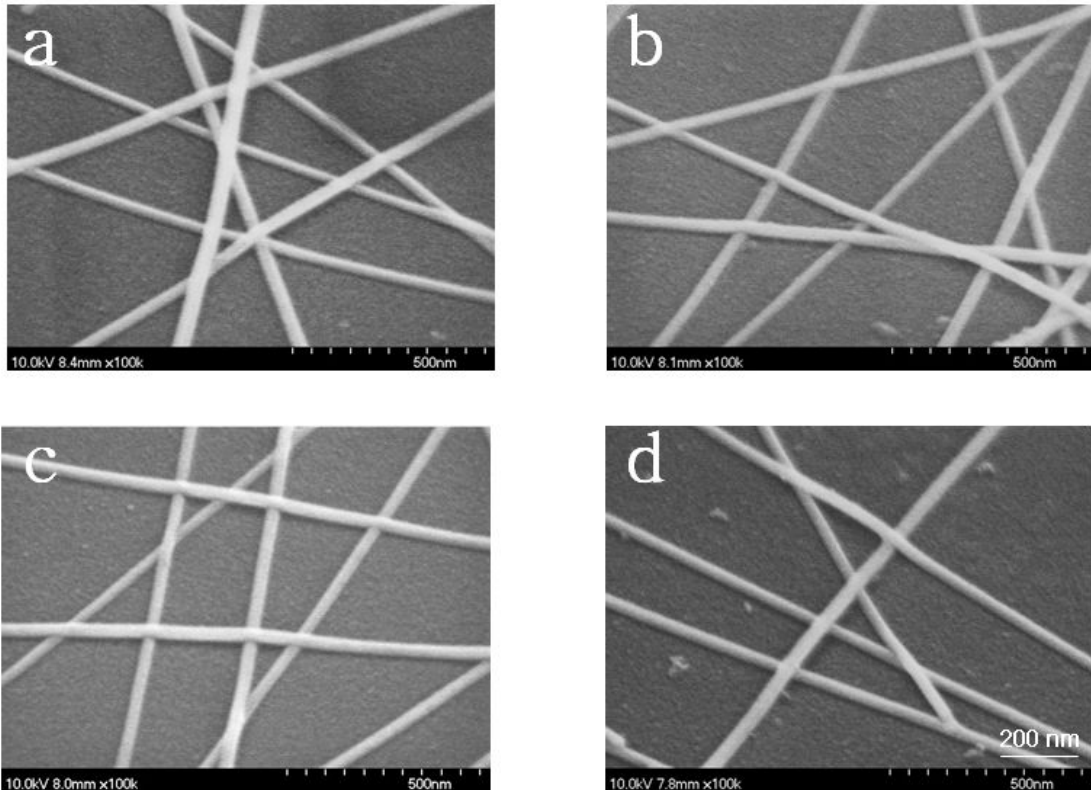


Fig. 12. Soot residue after Heat-treatment of Ag NW/ITO thin film for 1 hour on air, a) 140°C, b) 160°C, c) 180°C, and d) 200°C

2. 투명전극 박막의 미세구조

Fig. 13은 glass 기판에서 도출된 최적 조건을 이용하여 PES 기판 위에 single-layer ITO, ITO/Ag TF/ITO, ITO/Ag NW/ITO 세 종류 박막을 증착한 후 각각의 기판의 상태를 보여주는 사진이다. Fig. 13에서 보는 것처럼 투명도는 single-layer ITO, ITO/Ag NW/ITO, ITO/Ag TF/ITO 순으로 투과도가 높다는 것이 확인되었다. Fig. 14는 Fig. 13과 같은 시편을 사용하여 박막의 표면 상태와 단면의 미세구조를 관찰하기 위하여 SEM으로 관찰한 결과를 나타낸 것이다. Fig. 14 a), b)는 single-layer ITO의 표면과 단면으로서 박막 두께는 처음 설계한 것처럼 150 nm가 형성되었으며 표면상태 또한 균일한 것이 확인되었다. Fig. 14 c), d)의 ITO/Ag NW/ITO 박막의 표면과 단면을 보면 bottom ITO는 55 nm가 증착되었으며 그 위에 Ag NW가 균일하게 coating되었고 그 위에 top ITO가 증착되어 있는 것이 확인되었다. 그러나 Ag NW의 두께가 25nm로 크기 때문에 Ag NW의 분산된 형태가 그대로 관찰되었다. 반면, ITO/Ag TF/ITO 박막의 경우에는 Ag TF의 두께가 10nm로 SEM을 통해서 관찰하기 어려웠다. 따라서 TEM으로 관찰한 결과 처음 설계한 것과 동일한 결과를 얻었다[9].

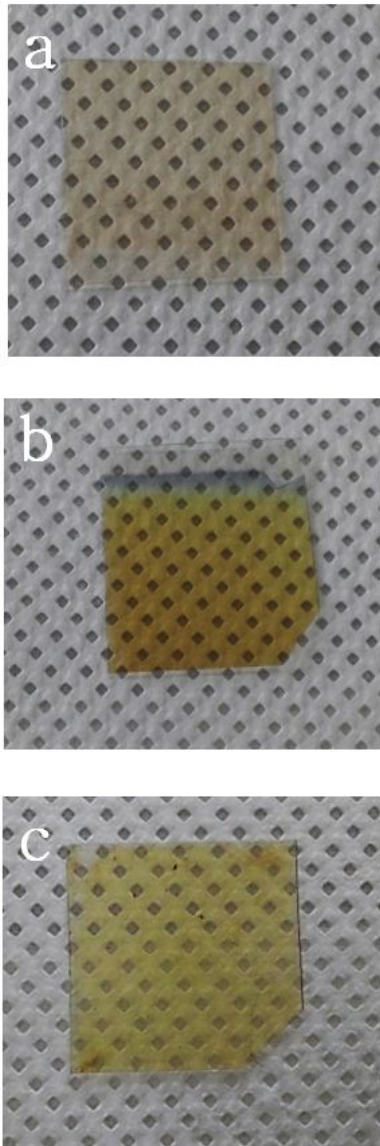


Fig. 13. Specimens of a) single-layer ITO, b) ITO/Ag TF/ITO, and c) ITO/Ag NW/ITO thin film on PES Substrate

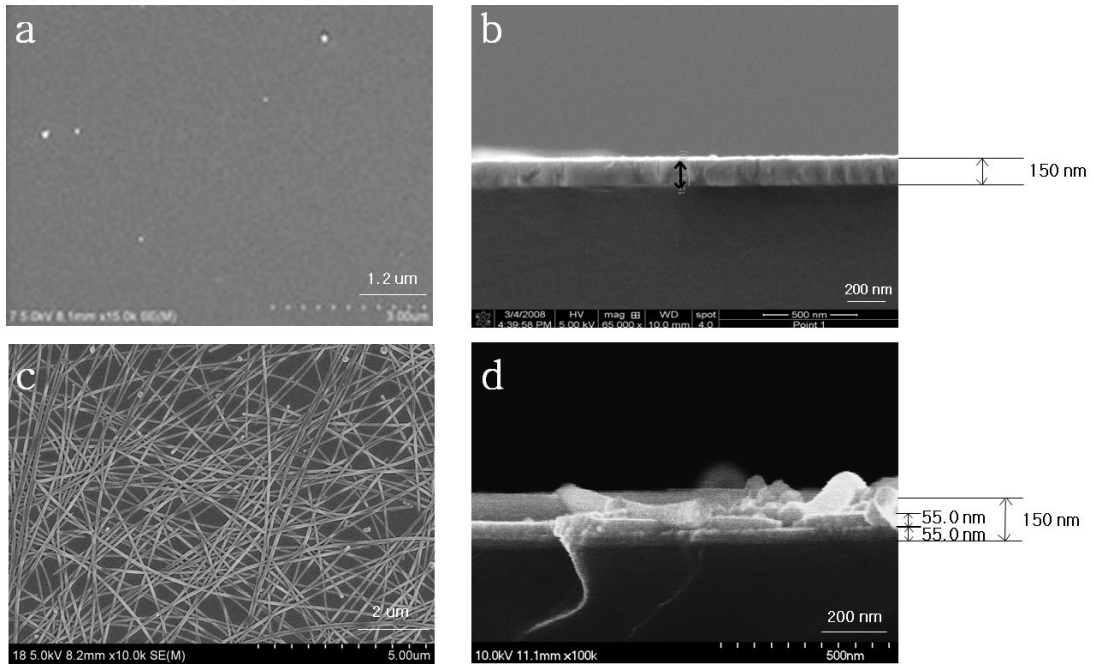


Fig. 14. Microstructure of ITO/Ag NW/ITO thin film a) surface, b) cross section and single-layer ITO thin film c) surface, d) cross section

3. 박막의 광학적 특성

Fig. 15은 single-layer ITO, ITO/Ag TF/ITO, ITO/Ag NW/ITO 세 종류 서로 다른 구조를 가진 박막의 광학적 특성을 평가하기 위하여 UV-vis로 투과도를 측정된 결과를 나타낸 것이다. Fig. 15에서 보여주는 것처럼 single-layer ITO 박막의 경우에는 550 nm 파장에서 투과도가 97%로 가장 높았고, ITO/Ag TF/ITO 박막의 경우에는 81%이며 ITO/Ag NW/ITO 박막은 90%로 나타났다. 이처럼 박막의 구조에 따른 투과도가 다른 이유는 Fig. 16의 모식도에서 보여주는 것처럼 박막의 구조에 따라 투과하는 량보다 산란하는 량이 증가하거나 감소하기 때문이다. 투과도는 박막의 결함에 의해 결정되며 결함의 인자로써는 박막의 두께, 이방성, 밀도 및 표면상태 등 다양한 인자에 의해 결정된다. 따라서 다른 박막에 비교하여 single-layer ITO 박막의 투과도가 높은 이유는 단일 상으로 이루어져있어서 다른 박막에 비해 산란 요인이 적기 때문이고 ITO/Ag TF/ITO 박막 보다 ITO/Ag NW/ITO 박막의 투과도가 높은 이유는 ITO/Ag TF/ITO 박막의 전체 면에서 Ag TF이 산란의 요인으로 작용하는 반면 ITO/Ag NW/ITO 박막의 경우에는 Ag NW 특정 부분에서 굴절률에 의한 투과도 증가로 single-layer ITO 보다는 낮고 ITO/Ag TF/ITO 박막보다는 높은 투과도를 보인다.

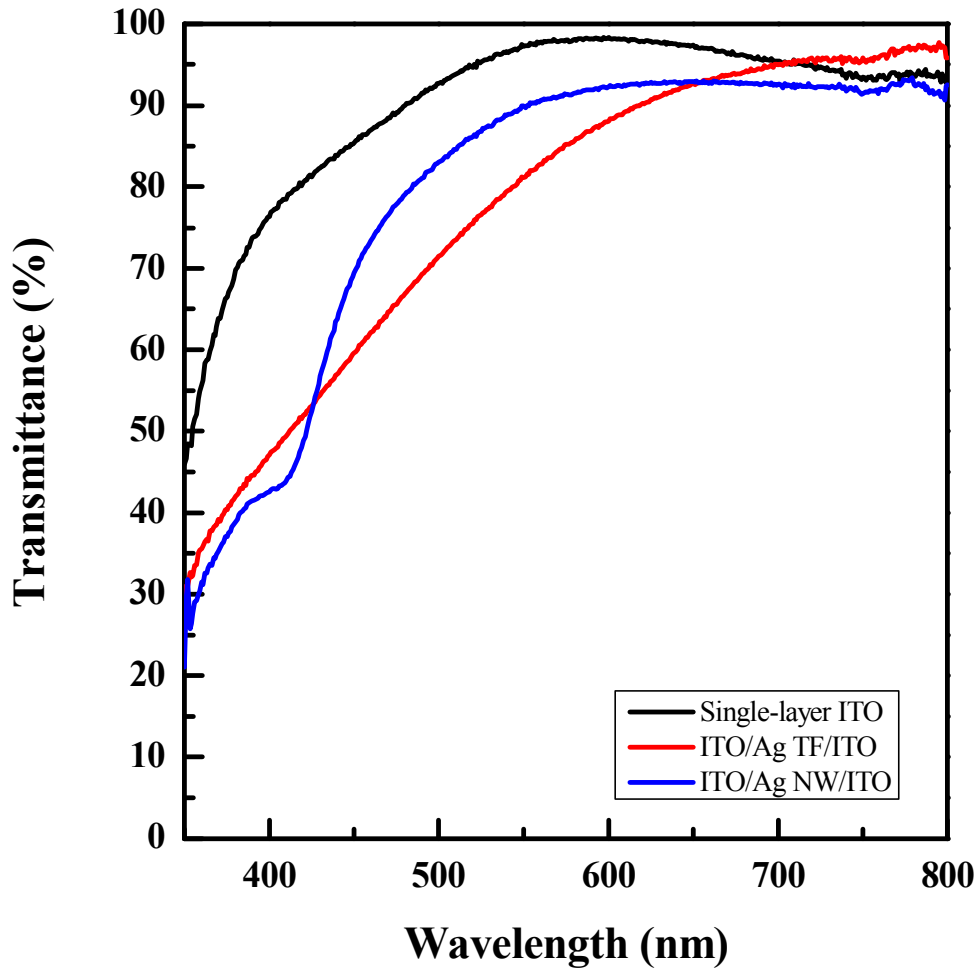


Fig. 15. Transmittance of single-layer ITO, ITO/Ag TF/ITO, and ITO/Ag NW/ITO

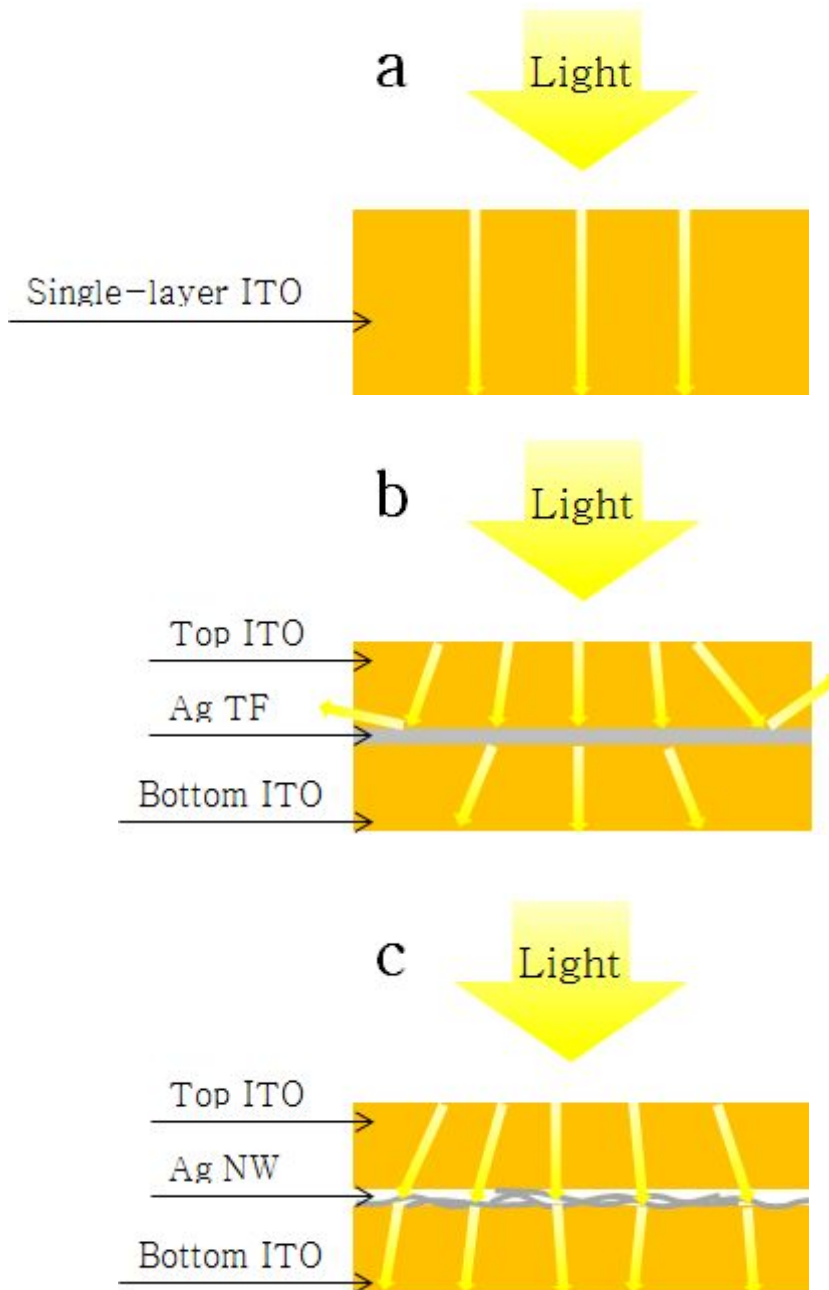


Fig. 16. Schematic diagrams of a) single-layer ITO, b) ITO/Ag TF/ITO, and c) ITO/Ag NW/ITO

4. 박막의 전기적 특성

Fig. 17은 single-layer ITO, ITO/Ag TF/ITO, ITO/Ag NW/ITO 박막의 전기적 특성을 평가하기 위해 four point probe를 통하여 평균 면저항 값을 측정한 그래프이다. Single-layer ITO의 면저항 값은 32.4 Ω/\square 이고 ITO/Ag TF/ITO는 8.9 Ω/\square 이며 ITO/Ag NW/ITO는 12.7 Ω/\square 로 나타났다. 특히 Ag를 삽입한 두 박막은 single-layer ITO 보다 면저항이 낮게 나왔다. 그 원인은 oxide/metal/oxide 구조 박막은 삽입된 metal의 비저항이 면저항을 결정하는데 큰 비중을 차지한다. 이론적인 값을 비교해보면 Ag의 비저항은 $1.590 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ 이며 ITO는 $1.0 \times 10^{-4} \sim 1.0 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 로 100 ~ 1000배 이상 차이가 나기 때문이다. 반면, 같은 재료인 Ag가 삽입된 두 박막을 비교해보면 ITO/Ag NW/ITO 박막보다 ITO/Ag TF/ITO 박막이 평균 면저항이 낮으며 오차 또한 낮았다. Fig. 14 c)의 표면 미세구조처럼 Ag NW가 서로 교차 되면서 surface roughness 값이 증가하고 Ag TF에 비하여 Ag NW는 박막 전체 면적을 차지하는 비중이 작기 때문이다[17].

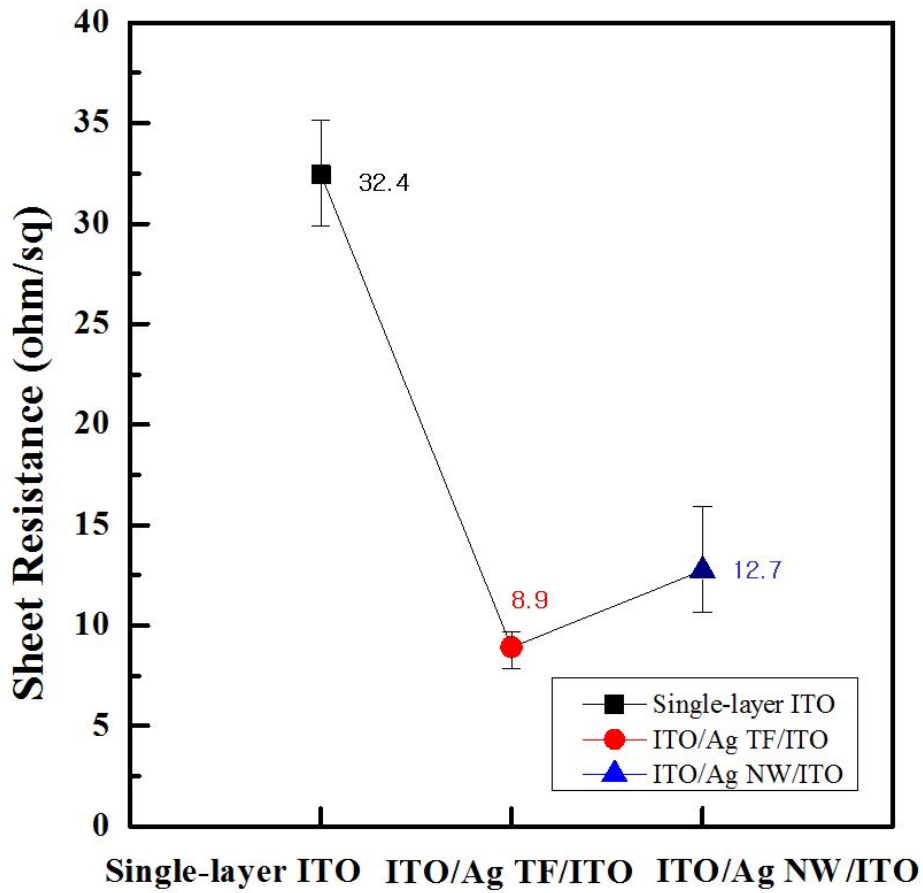


Fig. 17. Sheet resistance of single-layer ITO, ITO/Ag TF/ITO, and ITO/Ag NW/ITO

5. 박막의 표면 특성

Fig. 18은 박막의 표면 특성을 분석하기 위하여 AFM을 통해 $10 \mu\text{m}^2$ 면적에서 single-layer ITO, ITO/Ag TF/ITO, ITO/Ag NW/ITO 박막의 surface roughness를 나타낸 그래프이다. Single-layer ITO 박막의 surface roughness 값은 0.731 nm이고 ITO/Ag TF/ITO 박막은 0.734 nm이며 ITO/Ag NW/ITO 박막은 22.464 nm로 나타났다. Single-layer ITO 박막은 ITO/Ag TF/ITO 박막과 surface roughness 값이 비슷한 결과를 얻었으며 이 결과는 동일한 장비와 동일한 조건으로 증착하였기 때문이다. ITO/Ag NW/ITO 박막의 경우 Ag NW 한 가닥의 직경이 대략 15 ~ 35 nm로 평균 직경 25 nm를 갖고 있어 surface roughness 값도 그와 일치 할 것으로 예상하였지만 OMO구조로 인하여 surface roughness 값은 22.464 nm로 감소 됐다[18].

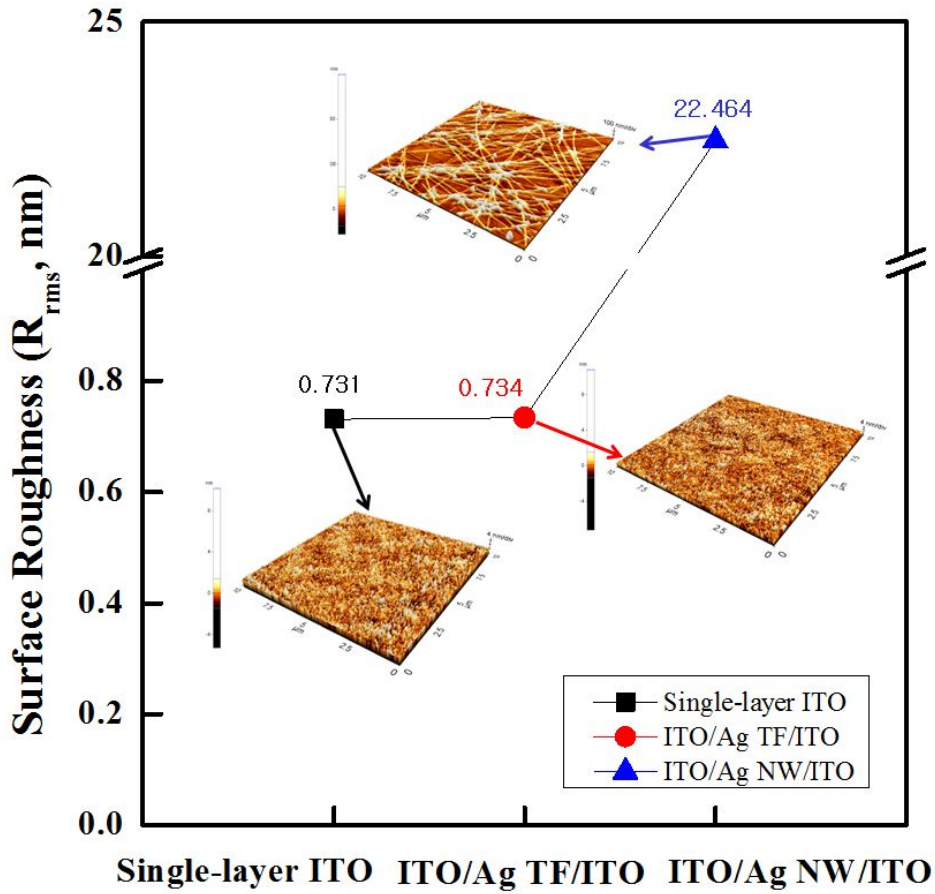


Fig. 18. Surface roughness of single-layer ITO, ITO/Ag TF/ITO, and ITO/Ag NW/ITO

6. 박막의 Figure of Merit

Fig. 19은 single-layer ITO, ITO/Ag TF/ITO, ITO/Ag NW/ITO 박막의 투과도와 면저항의 figure of merit 값을 나타낸 그래프이다. Single-layer ITO 박막의 figure of merit 값은 $23.5 \times 10^{-3} \cdot \Omega^{-1}$ 이고 ITO/Ag TF/ITO 박막은 $13.8 \times 10^{-3} \cdot \Omega^{-1}$ 이며 ITO/Ag NW/ITO 박막은 $27.0 \times 10^{-3} \cdot \Omega^{-1}$ 으로 나타났다. Single-layer ITO는 세 종류 박막 중에 면저항이 $32.4 \Omega/\square$ 로 가장 높았지만 투과도 또한 97%로 가장 높아서 우수한 figure of merit 수치를 보였다. Single-layer ITO는 현재 무엇 때문에 투명전극으로 가장 널리 사용되고 있는지에 대한 투과도와 면저항의 기준을 보여주었다. 하지만 본 실험에서는 ITO/Ag NW/ITO 박막이 기존의 Single-layer ITO 박막의 trade-off 효율을 뛰어넘어 가장 우수한 특성을 보였다. 같은 재료인 Ag가 삽입된 두 박막을 비교해보면 ITO/Ag NW/ITO 박막은 ITO/Ag TF/ITO 박막보다 면저항이 $3.8 \Omega/\square$ 더 높아서 전기적 특성은 떨어지지만 투과도는 9% 더 높아 trade-off가 적절했다고 볼 수 있다. figure of merit 그래프를 통해 투과도와 면저항의 이상적인 trade-off 값을 알 수 있고 소자에 적용하기 위한 최적화된 박막을 선택하는데 도움을 준다. figure of merit의 값은 다음 식에 의해서 결정된다[19].

$$\Phi_{TC} = \frac{T_{@550nm}^{10}}{R_{sh}} \quad (1)$$

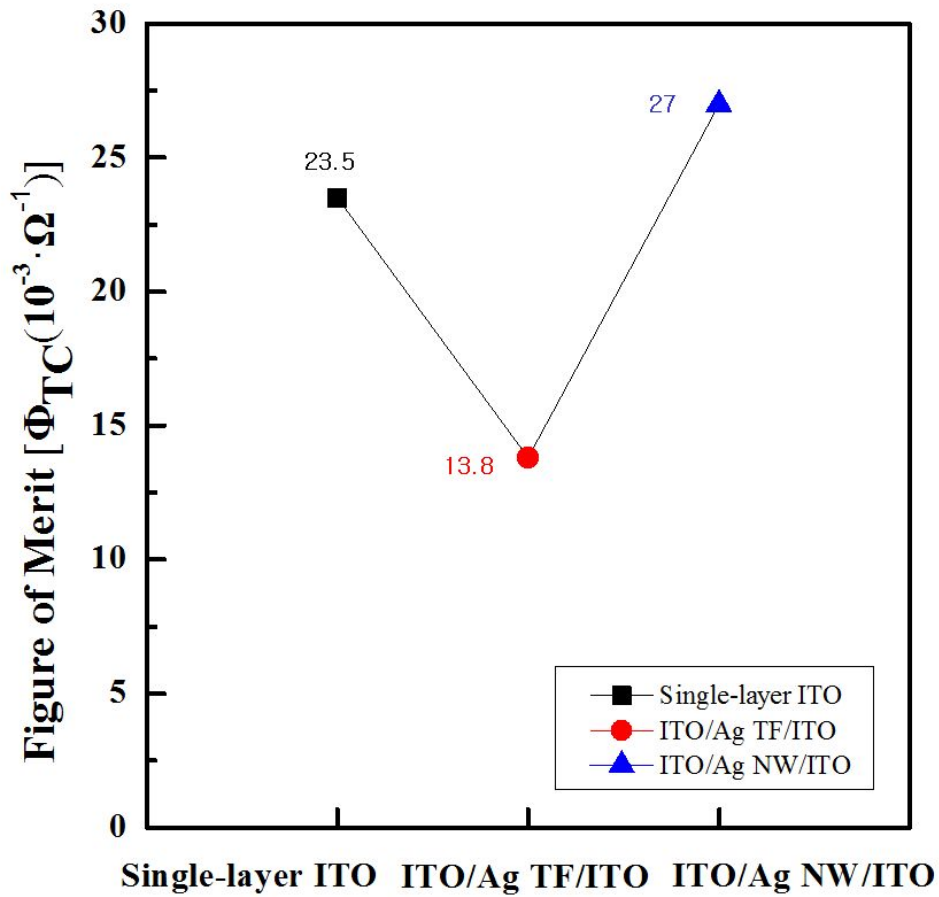
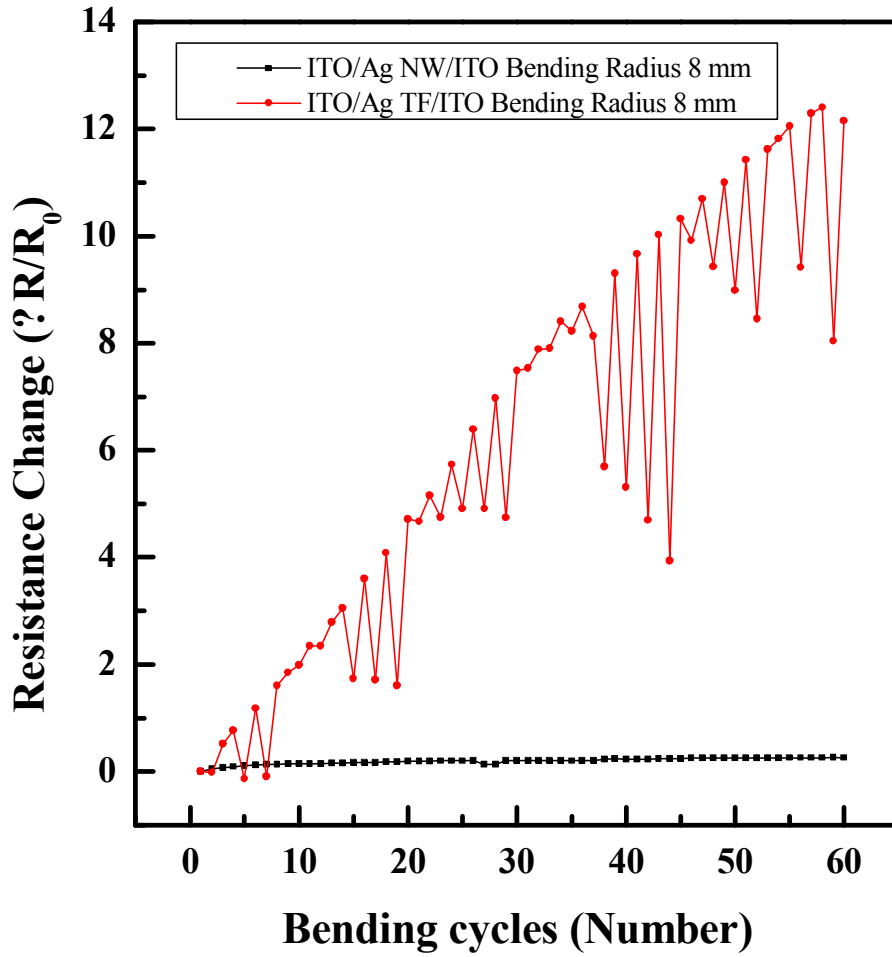


Fig. 19. Figure of merit [$\Phi_{TC}(10^{-3} \cdot \Omega^{-1})$] of single-layer ITO, ITO/Ag TF/ITO, and ITO/Ag NW/ITO

7. 박막의 신뢰성

Fig. 20 a)는 ITO/Ag NW/ITO, ITO/Ag TF/ITO 박막이 60회 까지 bending하였고 b)는 ITO/Ag NW/ITO 박막을 5만 번까지 bending한 면저항 변화 값의 그래프이다. Single-layer ITO 박막은 한번의 bending으로 박막이 파괴되어 radius bending test를 진행 할 수 없었다. 반면 ITO/Ag TF/ITO 박막과 ITO/Ag NW/ITO 박막은 bending이 가능하였다. 같은 재료지만 Ag NW를 삽입한 박막이 Ag TF를 삽입한 박막보다 면저항 변화율이 작았다. ITO/Ag NW/ITO 박막은 bending 횟수 60회에서 면저항이 26% 증가했지만 ITO/Ag TF/ITO 박막은 130% 증가했다. Radius bending test의 경우 일반적인 박막은 양끝 접지부분에 인장응력이 작용하고 중심에는 압축응력이 작용하여 박막이 파괴되면서 면저항이 증가하지만 ITO/Ag NW/ITO 박막은 Ag NW가 그물처럼 서로 연결되어 있어 파단 되지 않고 우수한 인장강도 특성을 보여주었다. 더 나아가 ITO/Ag NW/ITO 박막을 5만 번까지 radius bending test를 진행 할 경우 3만 번 이상부터 면저항이 급상승하여 Ag NW가 파단 됐음을 확인 할 수 있었다. ITO/Ag TF/ITO 박막과 ITO/Ag NW/ITO 박막의 그래프는 bending 중에 특정 부분에서 주기적으로 면저항이 감소되는 경향이 있으며 이는 박막에 압축응력과 인장응력이 작용 할 경우 Fig. 21 a), b)처럼 변형되어 PES 기판과 박막의 adhesion 약화로 이어지고 박막이 이동하면서 발생한 현상으로 판단된다. Radius bending test를 진행해 본 결과 기계적 특성이 우수한 ITO/Ag NW/ITO 박막이 flexible OLED 소자에 적합하다는 것을 확인 할 수 있었다[20-23].

a)



b)

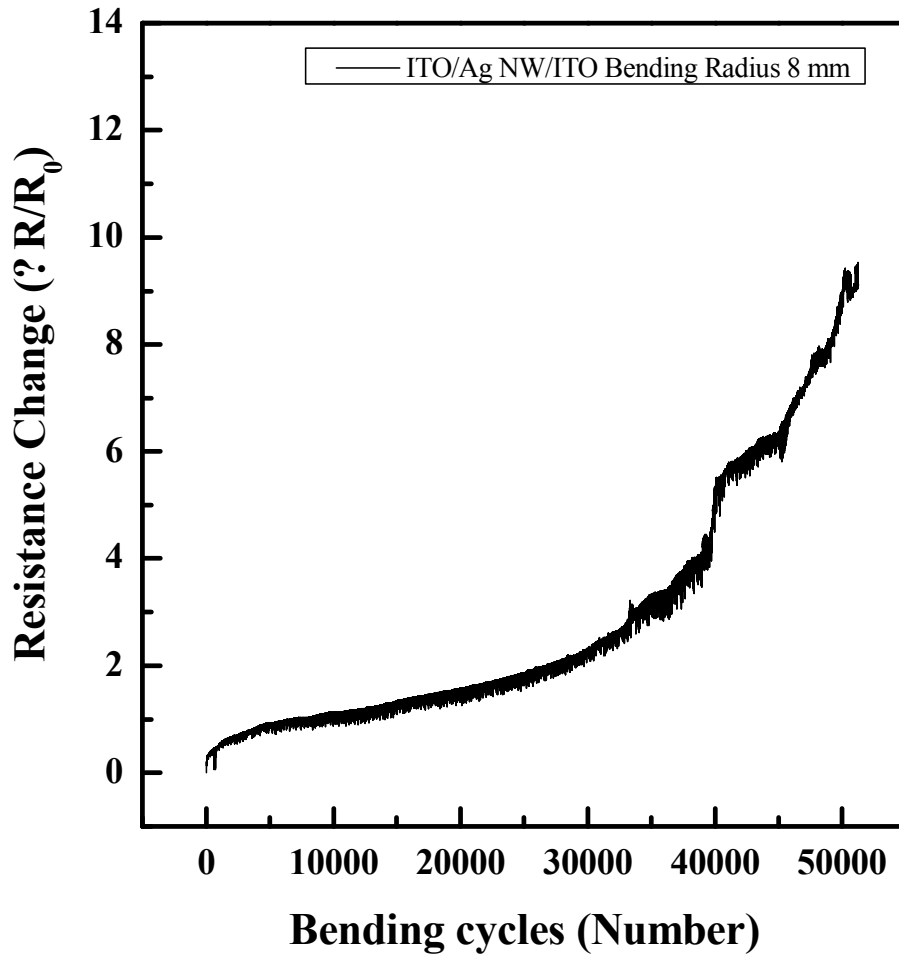


Fig. 20. Resistance change a), b) according to radius bending test of ITO/Ag TF/ITO and ITO/Ag NW/ITO

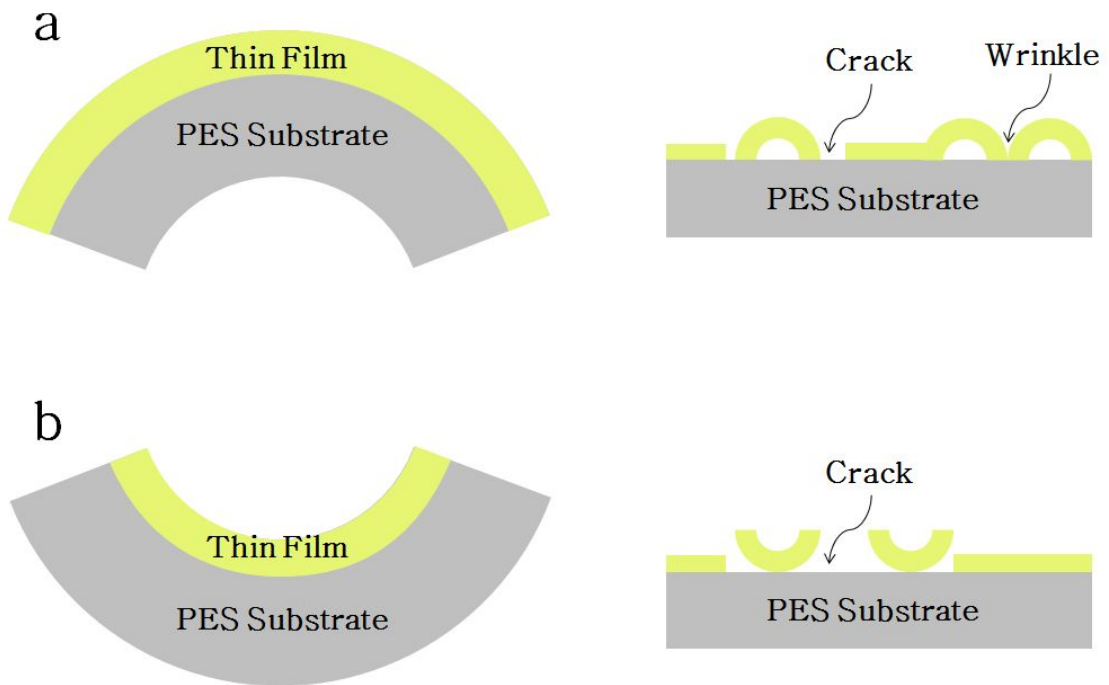


Fig. 21. Schematic diagrams of a) compressive stress and b) tensile stress

제 5장 결론

ITO의 인장강도 특성상 crack이 쉽게 발생하기도 하며 압축응력이 가해질 경우 박막에 주름이 잡히기도 한다. 이러한 경우는 박막을 증착 할 때나 handling 과정에서도 쉽게 발생 할 수 있다. 이러한 ITO의 단점을 보완하기 위해 top ITO와 bottom ITO 사이에 Ag NW를 삽입했다. 이처럼 Oxide/Metal/Oxide 구조를 채택함으로써 산화물 계인 ITO의 우수한 광학적 특성과 Ag 금속의 우수한 전기적, 기계적 특성을 동시에 얻을 수 있었다. 박막의 투과도와 면저항은 서로 반비례하여 이를 trade-off하는 것이 관건이며 Figure of merit에서는 Ag NW를 삽입한 박막이 가장 우수한 trade-off 특성을 보였다. Radius bending test 또한 Ag NW를 삽입한 박막의 수명이 가장 길었다. 기존 박막 형태의 Ag보다 nanowire 형태의 Ag를 삽입함으로써 한 가닥이 파단 되더라도 인접한 수많은 nanowire가 network를 형성하여 도체 역할을 하기 때문에 전기적·기계적 특성을 유지 할 수 있었다. Single-layer ITO와 ITO/Ag TF/ITO 박막보다 ITO/Ag NW/ITO 박막이 flexible OLED 소자에 적용하기 위한 박막으로 광학적, 전기적, 기계적 특성 모두 적합하다는 결론을 얻었다.

참 고 문 헌

- [1] “그래핀 파이버, 이의 제조 방법 및 이의 용도”, ㈜브라이어스, Vryus Co., LTD, 출원번호 PCT/KR2011/000850, 출원일 2011년 2월 9일
- [2] iResearch 대표 컨설턴트 박광진, “터치 스크린 & 투명전극 산업 동향”, insideoptics
- [3] “ITO (투명전극재료)”, 한국과학기술정보연구원
- [4] M. Park, Displaybank, “차세대 투명전극 (Graphene, CNT, Ag nano wire) 특성과 업계동향”
- [5] C. Guillen and J. Herrero, “ITO/metal/ITO multilayer structure based on Ag and Cu metal films for high-performance transparent electrodes”, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 92, 2008, 938-941
- [6] J. H. Lee, H. S. Shin, Y. J. Noh, S. I. Na, and H. K. Kim, “Brush painting of transparent PEDOT/Ag nanowire/PEDOT multilayer electrodes for flexible organic solar cells”, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 114, 2013, 15-23
- [7] J. W. Lim, D. Y. Cho, J. H. Kim, S. I. Na, and H. K. Kim, “Simple brush-painting of flexible and transparent Ag nanowire network electrodes as an alternative ITO anode for cost-efficient flexible organic solar cells”, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 107, 2012, 348-354
- [8] C. Sachse, L. Muller-Meskamp, L. Bormann, Y. H. Kim, F. Lehnert, A. Philipp, B. Beyer, and K. Leo, “Transparent, dip-coated silver nanowire electrodes for small molecule organic solar cells”, *Organics Electronics*, 14, 2013, 143-148
- [9] 이유리, “플렉시블 기관용 TIZO/Ag/TIZO TCO막막의 전기적, 광학적 특성”, 조선대학교 대학원, 2013
- [10] S. De, T. M. Higgins, P. E. Lyons, E. M. Doherty, P. N. Nirmalraj, W. J. Blau, J. J. Boland, and J. N. Coleman, “Silver Nanowire Networks as Flexible, Transparent, Conducting Films: Extremely High DC to Optical Conductivity Ratios”, *ACSNANO*, 3, 2009, 1767-1774
- [11] N. K. Verma, J. Conroy, P. E. Lyons, J. Coleman, M. P. O’Sullivan, H. Kornfeld, D. Kelleher, and Y. Volkov, “Autophagy induction by silver nanowires: A new aspect in the biocompatibility assessment of nanocomposite

- thin films”, *Toxicology and Applied Pharmacology*, 264, 2012, 451–461
- [12] L. Hu, H. S. Kim, J. Y. Lee, P. Peumans, and Y. Cui, “Scalable Coating and Properties of Transparent, Flexible, Silver Nanowire Electrodes”, *ACS NANO*, 4, 2010, 2955–2963
- [13] A.B.V. K. Kumar, C. W. Bae, L. Piao, and S. H. Kim, “ Silver nanowire based flexible electrodes with improved properties: High conductivity, transparency, adhesion and low haze”, *Materials Research Bulletin*, 48, 2013, 2944–2949
- [14] P. Meenakshi, R. Karthick, M. Selvaraj, and S. Ramu, “Investigations on reduced graphene oxide film embedded with silver nanowire as a transparent conducting electrode”, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 128, 2014, 264–269
- [15] Z. A. Mansurov, “Soot Formation in Combustion Processes (Review)”, *Combustion, Explosion and Shock Waves*, 41, 6, 2005, 727–744
- [16] A. R. Madaria, Ashay Kumar, F. N. Ishikawa, and C. Zhou, “Uniform, Highly Conductive, and Patterned Transparent Films of a Percolating Silver Nanowire Network on Rigid and Flexible Substrates Using a Dry Transfer Technique”, *Nano Research*, 3, 2010, 564–573
- [17] K. H. Choi, J. H. Kim, Y. J. Noh, S. I. Na, and H. K. Kim, “Ag nanowire-embedded ITO films as a near-infrared transparent and flexible anode for flexible organic solar cells”, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 110, 2013, 147–153
- [18] M. H. Chung, S. Y. Kim, D. H. Yoo, and J. H. Kim, “차세대 투명전극 소재의 종류와 특성”, *Appl. Chem. Eng.*, 25, 2014, 242–248
- [19] A. R. Madaria, A. Kumar, and C. W. Zhou, “Large scale, highly conductive and patterned transparent films of silver nanowires on arbitrary substrates and their application in touch screens”, *Nanotechnology*, 22, 2011, 245201
- [20] J. W. Lim, D. Y. Cho, K. T. Eun, S. H. Choa, S. I. Na, J. H. Kim, and H. K. Kim, “Mechanical integrity of flexible Ag nanowire network electrodes coated on colorless PI substrates for flexible organic solar cells”, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 105, 2012, 69–76
- [21] C. Y. Lin, D. H. Kuo, W. C. Chen, M. W. Ma, and G. S. Liou, “Electrical performance of the embedded-type surface electrodes containing carbon and

- silver nanowires as fillers and one-step organosoluble polyimide as a matrix”, *Organic Electronics*, 13, 2012, 2469-2473
- [22] D. Wu, Y. Yin, F. Yang, H. Xie, “Mechanism for controlling bucking wrinkles by curved cracks on hard-nano-film/soft-matter-substrate”, *Applied Surface Science*, 320, 2014, 207-212
- [23] A. A. Volinsky, M. L. Kottke, N. R. Moody, W. W. Gerberich, “Fiducial marks as measures of thin film crack arrest toughness”, *Engineering Fracture Mechanics*, 69, 2002, 1511-1515

