



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](#)

공 학 석 사 학 위 논 문

구리 포메이트를 활용한
탄소나노튜브/구리 복합소재 제조 및
유연 전극 응용에 대한 연구



2022 년 2 월

부 경 대 학 교 대 학 원

나노융합공학

김 주 희

공 학 석 사 학 위 논 문

구리 포메이트를 활용한
탄소나노튜브/구리 복합소재 제조 및
유연 전극 응용에 대한 연구



지도교수 백 강 준

논문을 공학석사 학위논문으로 제출함.

2022 년 2 월

부 경 대 학 교 대 학 원

나노융합공학

김 주 희

김주희의 공학석사 학위논문을 인준함.

2022 년 2 월 25 일



위 원 장 공학박사 이 지 열 (인)

위 원 공학박사 백 강 준 (인)

위 원 이학박사 정 희 진 (인)

목 차

목 차	i
List of Figures	iii
List of Table.....	v
Abstract	vi
I. 서 론	1
II. 이 론	5
1. Carbon nanotube (CNT)	5
2. Cu metal organic decomposition (MOD) complex	9
3. CNT/Cu complex.....	12
4. Intense pulsed light sintering (IPL sintering)	14
5. Electromagnetic shielding (EMI shielding)	16
III. 실험 및 분석.....	19
1. 기능화된 탄소나노튜브와 구리 포메이트의 상호작용	19
1) 탄소나노튜브의 기능화.....	19
2) 탄소나노튜브 필름 제조	20
3) 열환원을 통한 카보닐기 제어.....	20
4) 탄소나노튜브와 구리 포메이트의 상호작용 분석	21

2. 탄소나노튜브/구리 복합체	23
1) 탄소나노튜브/구리 복합체 제조	23
2) 함량비 제어에 따른 복합체의 모폴로지와 전기적 특성 분석	23
3) 광소결을 통한 복합 전극 제조	24
3. 유연 전자파 차폐 필름 제작	26
1) 유연 전극 특성 분석	26
2) 전자파 차폐 측정	27
IV. 결과 및 고찰	28
1. 탄소나노튜브와 구리 포메이트의 상호작용 분석	28
2. 탄소나노튜브/구리 복합체 제조와 특성 분석	35
1) 탄소나노튜브/구리 복합체 제조	35
2) 복합체의 열분해 및 환원	41
3. 유연 복합 전극의 전자파 차폐 특성 평가	45
1) 유연 전극 내구성 평가	45
2) 전자파 차폐 효과 분석	48
V. 요약	51
참고 문헌	53

List of Figures

그림 1. 구리 단독 전극과 구리/탄소나노튜브 전극의 굽힘 테스트에 의한 변형 개략도	4
그림 2. 탄소나노튜브의 TEM 이미지; a) 단일벽 탄소나노튜브, b) 소수벽 탄소나노튜브, c) 다중벽 탄소나노튜브	7
그림 3. 다양한 탄소나노튜브의 기능화법; a) 결합 표면 기능화, b) 공유 결합 기능화, c) 계면 활성제를 이용한 비공유 결합 기능화, d) 고분자를 이용한 비공유 결합 기능화, e) Endohedral 기능화	7
그림 4. a) 입자 잉크 및 b) MOD 잉크의 제조 과정 및 인쇄 메커니즘	11
그림 5. 스크린 프린팅을 이용한 탄소나노튜브/구리 복합 전극 제조 공정 ..	13
그림 6. IPL 광소결 공정	15
그림 7. Electromagnetic radiation vector	18
그림 8. 차폐재에 입사된 전자파의 차폐 메커니즘	18
그림 9. 탄소나노튜브 기능화를 위한 반죽 산화 공정	22
그림 10.a) 탄소나노튜브 페이스트, b) 탄소나노튜브 bucky paper.....	22
그림 11.탄소나노튜브/구리 복합 페이스트	25
그림 12.IPL 을 이용한 전극 후처리 공정.....	25
그림 13.기능화된 탄소나노튜브의 TEM 이미지	31
그림 14.열환원 온도에 따른 탄소나노튜브의 특성 변화; a) XPS, b) Raman, c) WCA.....	32

그림 15.열환원 온도에 따른 상호작용 비교; a) FE-SEM 이미지, b) 상대밀도	34
그림 16.a) 탄소나노튜브/구리 복합체의 합성 메커니즘, b) pristine 탄소나노튜브의 FE-SEM 이미지, 탄소나노튜브/구리 복합체의 c) FE-SEM 이미지, d) EDS mapping 이미지	37
그림 17.복합체의 함량비에 따른 FE-SEM 이미지; a) 1:1, b) 1:5, c) 1:10, d) 1:20	40
그림 18.복합체의 함량비에 따른 a) 전기 전도도, b) XRD.....	40
그림 19.a) 광 에너지 조사 시 에너지 밀도에 따른 온도와 노출 시간, b) 다중 조사된 복합 전극의 비저항 변화, 8 J/cm^2 -7 shots 조사된 전극의 c) 온도 프로파일, d) 흡광도.....	44
그림 20.a) 굽힘 각도에 따른 저항 변화, b) 반복 굽힘에 의한 저항 변화....	47
그림 21.a) 1.5-10 GHz 대역의 차폐 효과, b) 수신 신호 강도 표시 변화..	50

List of Table

표 1. 탄소나노튜브의 물성	8
-----------------------	---



Study on the synthesis of carbon nanotube/copper hybrid materials using
copper formate and the applications of flexible printed electrodes

Juhee Kim

Dept. of Nanotechnology Engineering

Pukyong National University

Abstract

Nanostructured conducting materials are one of the most promising fillers to achieve high electrical properties and durability of flexible printed electronic devices. Here, we report a commercially available synthesis method for hybrid materials of single-walled carbon nanotube (SWCNTs) and copper nanoparticles in aqueous solutions, using copper formate as a copper precursor in the presence of highly oxidized SWCNTs as efficient nucleation templates. The density and uniformity of copper nanoparticles could be successfully controlled by modifying the density of oxygen functional groups of SWCNTs, because the copper formate could be selectively attached with carbonyl groups. Irradiation of a Xenon flash lamp within a time interval of ten second in an atmosphere condition is used for efficient photothermal sintering of conductive hybrid fillers. The electrical and flexible properties of the hybrid electrodes is systematically controlled by changing the relative content of copper formate

and the irradiation conditions. High durability of the SWCNT/Cu hybrid materials is confirmed by bending test of 10,000 times with various bending angles. Finally, an electromagnetic shielding effectiveness and received signal strength indicator of the SWCNT/Cu hybrid samples is measured at the frequency range from 1 GHz to 10 GHz. For practical applications, the flexible EMI shielding pouches with a size of 10 cm x 15 cm are fabricated and demonstrated upon 2.4 GHz Bluetooth circumstance.



I. 서론

유연 전자 기술은 유연 배터리 (flexible battery) ^[1-3], 전자파 차폐 (electromagnetic shielding, EMI shielding) ^[4-7], 무선 주파수 인식 (Radio-Frequency Identification, RFID) ^[8, 9], 박막트랜지스터 (Thin-film transistor, TFT) ^[10, 11], 웨어러블 디바이스 ^[12-15] 와 같은 다양한 전자 장치에 적용된다. 이러한 유연 전자 장치들은 유연성과 전기적 특성을 갖추어야 하며, 이를 위해서는 적절한 전도성 필러의 선택이 요구된다. 일반적으로 유연 전자 소자의 소재로 알려진 저차원 탄소 소재는 유연한 특성으로 많은 연구가 이루어졌지만, 금속 전극 대비 낮은 전기적 특성으로 보완이 필요하다. 이러한 한계점을 극복하여 높은 전기적 특성과 산화 안정성을 가지는 은 기반의 금속 나노입자가 유연 전자 장치의 전도성 필러로 사용되었다 [16-18]. 하지만 은 기반 잉크는 낮은 전자 이동 저항과 높은 가격으로 인해 대규모 양산을 위해서는 새로운 대안이 요구된다.

구리는 은에 준하는 우수한 전기적 특성과 저렴한 가격의 이점으로 은 기반 잉크의 대안으로 주목받고 있는 재료이다. 구리 나노입자의 경우 은에 비해 높은 소결 온도와 상대적으로 낮은 산화 안정성으로 소결 시 산화 방지를 위한 비활성 기체 분위기가 요구된다는 한계점이 있었다. 이와 관련하여, 이러한 구리의 한계점이 개선된 구리 포메이트 (Copper formate)계 잉크가 연구되고 있다. 대표적으로 알려진 구리 포메이트계 잉크인 구리 MOD (Metal organic decomposition)는 환원제 첨가 없이 구리 전구체인 구리 포메이트와 착화제

(Complexing agent)만으로 제조할 수 있는 구리 잉크이다. 일반적으로 구리 포메이트에 아민기를 갖는 착화제를 리간드 (ligand)로 도입하여 제조할 수 있으며, 비교적 낮은 온도에서 열분해 반응이 개시되고 금속 구리 나노입자로 환원되어 상업적 적용이 용이하다 [19–21]. 하지만 나노입자 형태를 가지기 때문에 반복적으로 굽힘을 받는 유연 전자 장치로 적용되었을 때 내부적 변형이 발생할 수 있다는 점을 고려하여야 한다. 본 연구에서는 이러한 부분을 보완하기 위해 탄소나노튜브 (Carbon nanotube)를 첨가하여 기존 입자 형태보다 우수한 내구성을 구현할 수 있는 복합체를 합성하였다. 합성 시 구리 포메이트와 상호작용하고, 수계에서의 분산 안정성을 높이기 위해 기능화된 탄소나노튜브를 사용하였다. 기능화되어 다수의 카보닐기 (Carbonyl group)를 갖는 탄소나노튜브는 구리 포메이트의 리간드로서 열분해 온도를 낮출 뿐만 아니라 핵 생성 템플릿으로 사용되어 복합체를 합성할 수 있다.

제조된 복합체의 전기적 특성 및 유연성은 구리 포메이트의 상대적 함량과 소결 조건을 통해 체계적으로 제어하였다. 복합체는 IPL (Intense pulsed light) 광소결을 통해 구리 포메이트의 열분해와 탄소나노튜브의 환원을 동시에 수행하였으며, 대기에서 수 ms 내의 짧은 에너지 조사만으로 충분한 소성이 가능하다. 이는 기존 환원성 분위기의 furnace 소결법의 시간적 한계와 비용 문제를 극복하여 생산성을 증가시킬 수 있다. 제작된 유연 전극의 실제 적용을 위해서는 반복적인 굽힘 하에서 내부적 변형이 발생하지 않아야 한다. 이를 확인하기 위하여 굽힘 테스트 후 전극의 특성 변화를 확인하였고, 그 결과 제작된 복합전극은 10,000 회의 반복적인 굽힘에도 전기적 특성의 변화 없이

내구성을 유지하였다. 이러한 결과를 바탕으로, 복합체의 유연성과 전기적 특성의 이점을 활용하여 전자파 차폐 소재로 적용하였다. 그 결과 최대 60.3 dB의 우수한 전자파 차폐 효과를 나타내었으며, 실제 전자파 차폐 소재로서의 가능성을 확인하였다.



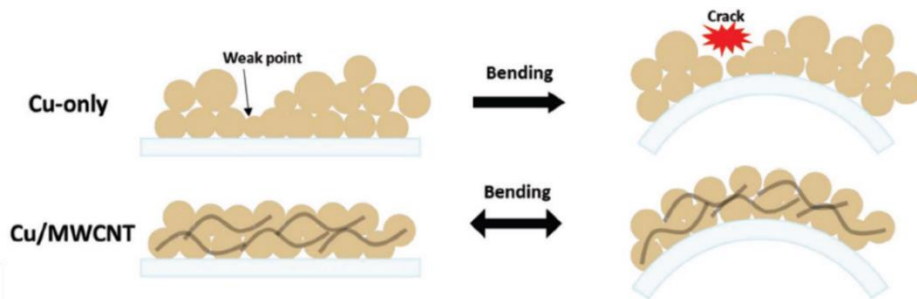


그림 1. 구리 단독 전극과 구리/탄소나노튜브 전극의 굽힘 테스트에 의한 변형 개략도



II. 이론

1. Carbon nanotube (CNT)

탄소나노튜브란 흑연 시트가 나노 크기의 직경으로 말린 실린더 형태의 물질로 시트의 층수에 따라 단일벽 탄소나노튜브 (single-walled carbon nanotube, SWCNT), 소수벽 탄소나노튜브 (few-walld carbon nanotube, FWCNT), 다중벽 탄소나노튜브 (multi-walled carbon nanotube, MWCNT)로 분류할 수 있다 (그림 2) [22, 23]. 탄소나노튜브의 탄소 원자는 3 개의 다른 탄소 원자와 sp^2 혼성 결합을 하여 6 각형의 honeycomb 구조를 가지며 π 궤도함수의 중첩으로 인해 비교적 전자의 이동이 자유로워 우수한 전기 전도도를 가질 수 있다. 또한 나노미터의 직경으로 인해 수 천대의 종횡비 (Aspect ratio)를 가지며 이를 비롯한 다양한 특성은 표 1 에 나타내었다 [24, 25].

표 1 에 나타낸 것과 같이 탄소나노튜브는 우수한 특성을 갖지만, 강한 반데르발스 힘 (Van Der Waals force)으로 인하여 응집이 발생한다. 이러한 응집 현상은 균일한 분산에 방해를 가하고 고유 특성을 저하하기 때문에 다른 물질과의 복합화와 분산성 개선을 위한 표면 개질 처리는 필수적이다. 일반적으로 사용되는 방법인 화학적 표면 개질은 크게 공유 결합적 표면 개질과 비공유 결합적 표면 개질로 분류할 수 있다. 공유 결합적 표면 개질은 탄소나노튜브의 sp^2 결합을 끊고 sp^3 탄소에 관능기를 도입하여 공유결합을 유도하는 개질법으로, 산화를 통해 산소 작용기를 도입하여 분산성은

향상되지만, 전기적 특성이 저하된다는 문제점이 있다. 반면 비공유 결합적 표면 개질은 반데르발스 결합, $\pi-\pi$ 상호작용과 같은 다양한 비공유 결합적 방법을 통해 표면 특성을 개질하는 방법이다. sp^2 결합 구조의 변화가 발생하지 않아 특성의 유지가 가능하며, 방향족 탄화수소로 인한 $\pi-\pi$ 상호작용과 계면활성제를 이용하는 방법이 일반적으로 사용된다. 이처럼 탄소나노튜브의 표면 개질은 다양한 방법이 존재하며, 적절한 표면 개질 처리는 다른 물질과의 친화력과 분산성을 개선하여 다양한 연구의 적용이 가능하다 [24, 26-28].



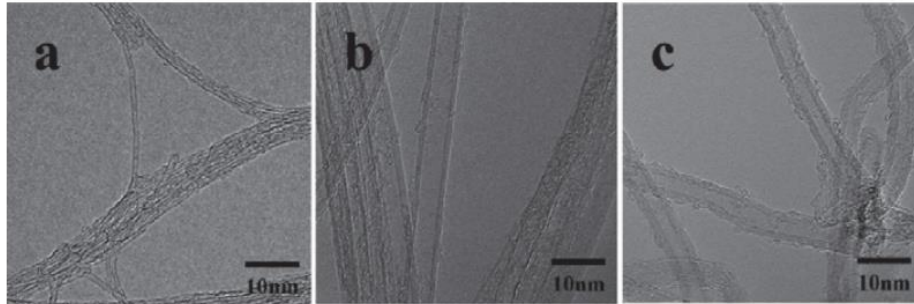


그림 2. 탄소나노튜브의 TEM 이미지; a) 단일벽 탄소나노튜브, b) 소수벽 탄소나노튜브, c) 다중벽 탄소나노튜브 [23]

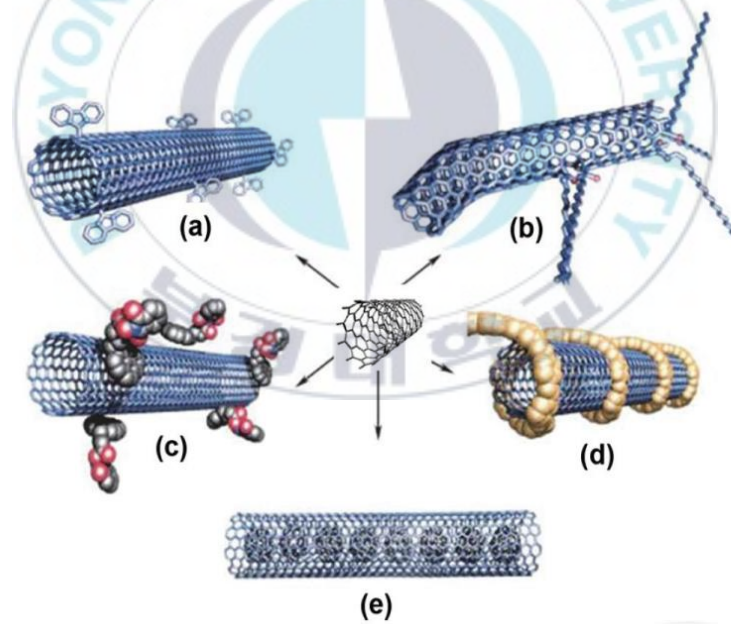


그림 3. 다양한 탄소나노튜브의 기능화법; a) 결합 표면 기능화, b) 공유 결합 기능화, c) 계면 활성제를 이용한 비공유 결합 기능화, d) 고분자를 이용한 비공유 결합 기능화, e) Endohedral 기능화 [26]

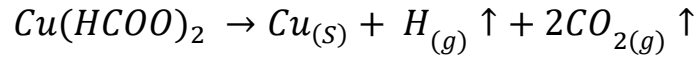
표 1. 탄소나노튜브의 물성 [25]

	SWCNTs	MWCNTs
Diameter ^a (nm)	0.5-2 (1-1.5)	5-200 (10-40)
Length	few μm up to 20 cm	few to hundreds μm
d_{002} (Å)	-	3.39-3.48
Apparent density (g/cm^3)	0.5-1 (film)	0.02-0.3 ^c
S_{BET} (m^2/g)	400-900	150-450
Porosity (cm^3/g)	microporous V_{micro} : 0.15-0.3	mesoporous V_{micro} : 0.5-2
Young modulus (TPa)	1.05-1.3	0.5-1.2
Tensile strength (GPa)	45 to 150	3-30 to 150 ^b
Electrical resistivity ($\Omega\cdot\text{cm}$)	$6\cdot 10^{-4}$	$0.6\text{-}2\cdot 10^{-4}$
Electrical conductivity (S/cm)	550	80-1000
Thermal conductivity ^c (W/K.m)	1000-6000 ^d	300-3000

2. Cu metal organic decomposition (MOD) complex

구리는 저렴한 가격과 우수한 전기적 특성으로 은, 금과 같은 귀금속 기반 소재의 대안으로 주목받는 재료이다. 하지만 높은 소결 온도와 상대적으로 낮은 산화 안정성으로 소결 시 산화 방지를 위한 비활성 기체 분위기가 요구된다는 단점이 있다. 최근 이러한 한계점을 극복한 금속유기분해법 (MOD)이 대안으로 주목받고 있다. 금속유기분해법은 유기 용매나 용매 역할을 하는 착화제에 금속 전구체를 용해하여 제조하는 습식화학적 합성법으로 은^[29-31], 알루미늄^[32-34], 구리와 같은 다양한 소재에 적용할 수 있다. 또한 금속 전구체의 특성에 따라 혼합 알코올, 자일렌과 같은 다양한 용매의 적용이 가능하다. 이러한 용액형 잉크는 나노입자 기반의 잉크에 비해 저온 소결이 가능하고, 환원제의 첨가 없이 열분해만으로 제조가 가능하기 때문에 비용 효율적이라는 이점이 있다 [19, 35-37].

이러한 이유로 최근 구리 MOD에 관한 많은 연구가 이루어지고 있다. 구리 MOD 제조에 사용되는 전구체는 copper acetate^[38, 39], copper oleate^[40]와 같은 다양한 종류가 존재하지만, 자가 환원이 가능한 구리 포메이트가 일반적으로 사용된다. 구리 포메이트는 비환원 분위기 공정이 가능하며, 제조된 용액의 낮은 유기 함량으로 인하여 많은 양의 구리 로딩이 가능하다. 또한, 열분해 시 발생하는 생성물은 휘발성으로 잔류물이 적다는 이점을 가진다. 구리 포메이트의 열분해 메커니즘은 아래와 같다 [19, 38].



구리 MOD 제조에서 아민기를 갖는 착화제의 첨가는 리간드로서 구리 포메이트의 열분해가 낮은 온도에서 개시될 수 있도록 하며, 전기 전도도에 영향을 미친다. 구리 MOD 는 열분해 과정에서 발열 및 흡열 단계를 거치게 되는데, $100 \pm 120^\circ\text{C}$ 에서 발열 단계가 발생하여 구리 전구체가 아민에 의해 분해되고 핵 생성이 발생한다. 그 후 흡열 단계에서 리간드가 해리되며 미반응 아민은 캡핑제로 작용하여 구리 나노입자의 사이즈 제어가 가능하다. 이때 아민의 사슬 길이도 중요한 요인 중 하나이다. 짧은 사슬의 아민은 더 강한 활성화 효과로 저온에서 많은 양의 핵 생성이 가능하지만 캡핑 효과가 강하지 않아 다공성 구조를 초래할 수 있다. 따라서 MOD 제조 시 적절한 착화제의 선택과 함량의 도입이 요구되며 이에 따라 전구체의 환원과 입자 사이즈를 제어할 수 있다 [19, 36, 41]. 제조된 MOD 용액은 다양한 공정에 적용할 수 있어 센서, 슈퍼커패시터 집전체와 같은 다양한 분야에 응용이 가능하다 [42, 43].

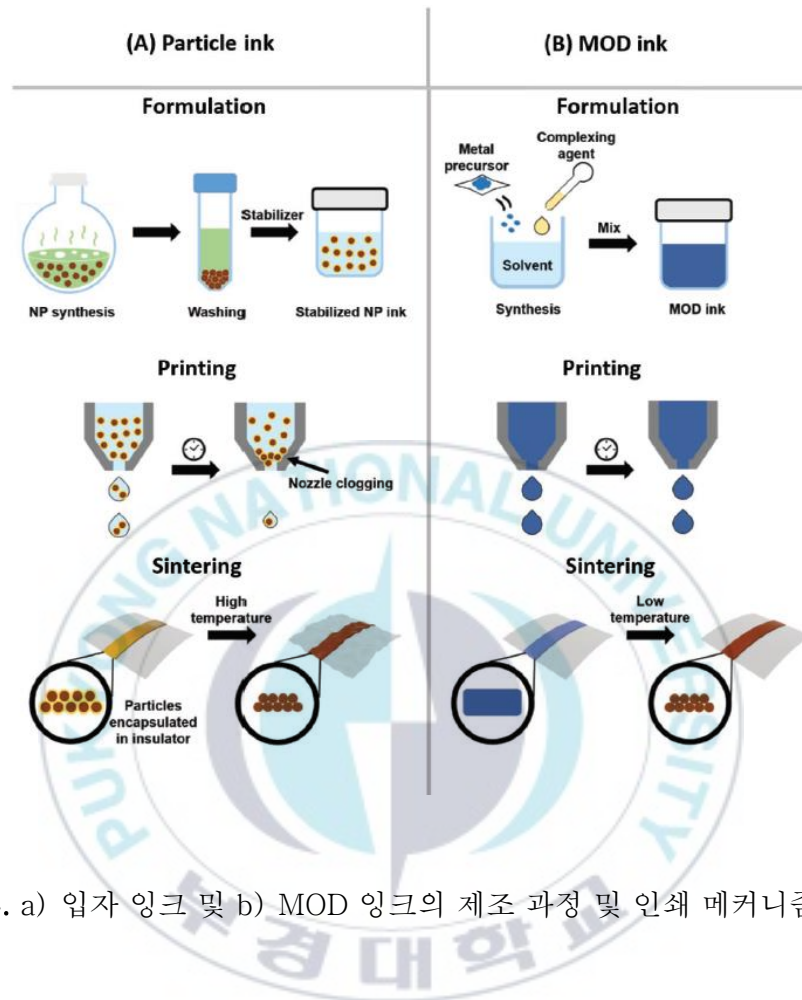


그림 4. a) 입자 잉크 및 b) MOD 잉크의 제조 과정 및 인쇄 메커니즘 [41]

3. CNT/Cu complex

탄소나노튜브는 유연하고 비중이 낮아 유연 전자 장치에 적용이 용이하지만 금속 소재와 비교하였을 때 상대적으로 낮은 전기적 특성으로 고전도성이 요구되는 어플리케이션 적용에 어려움이 있다. 이러한 문제를 해결하기 위해 많은 사람이 고전도성의 금속 소재와 복합화 연구를 진행하였다. 탄소나노튜브와 나노금속의 복합화는 일반적으로 낮은 저항과 고신뢰성을 가지는 은 기반 복합소재가 선호되었다 [44-46]. 하지만 은 기반의 잉크는 높은 가격으로 인해 상업적 적용의 어려움이 있으며, 낮은 전자 이동 저항은 높은 습도에 노출될 때 문제가 된다. 반면 구리는 전자 이동으로 인한 문제점이 없으며, 저렴한 가격의 이점으로 인하여 최근 많은 연구가 진행되고 있다. 탄소나노튜브와 구리 복합화는 전기도금법 (Electro deposition) [47, 48], 볼 밀링법 (ball-milling) [49, 50], 금속유기분해법 같은 다양한 공정으로 제조할 수 있다. 이 중 금속유기분해법과 같은 용액 형태의 복합체는 여러 인쇄기술에 적용이 용이하고, 유연 전극과 같은 다양한 장치로 접목될 수 있어 널리 사용된다 [51]. 탄소나노튜브/구리 복합체는 반복적인 굽힘 하에서 특성의 변화가 발생하지 않는 우수한 내구성, 유연성을 갖추어야 하며 높은 전기적 특성 또한 요구된다. 이를 위해서는 구리 입자가 서로 연결되어 전하가 이동할 수 있는 전도성 pathway 가 구현되어야 하며, 복합체 제조 시 이러한 특성을 고려하여야 한다.

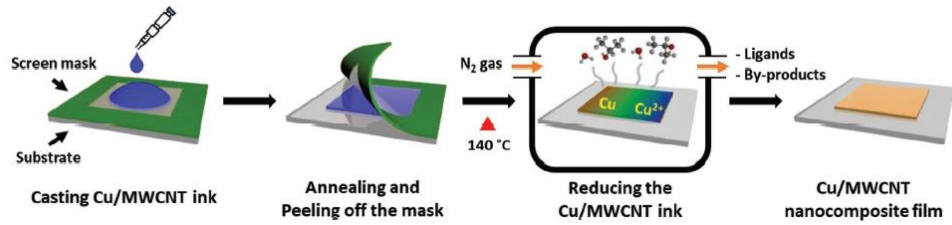


그림 5. 스크린 프린팅을 이용한 탄소나노튜브/구리 복합 전극 제조 공정 [51]



4. Intense pulsed light sintering (IPL sintering)

Intense pulsed light (IPL) 광소결 공정은 Kinney et al.에 의해 처음 소개되었으며 나노카본, 금속과 같은 다양한 소재에 적용이 가능하여 많은 연구가 이루어지고 있다 [51–53]. 그림 6 과 같이 380~950 nm 의 넓은 파장 스펙트럼을 가지는 제논 램프로 이루어져 있으며, 가시광선 대역을 포함하기 때문에 산화물의 환원과 입자의 소결이 가능하다. 제논 램프에서 조사되는 백색광은 텅스텐 전극에 전압과 전류를 인가하여 아크 플라즈마를 생성한 뒤 인가된 전기에너지가 빛 에너지로 변환된다. 변환된 가시광선 영역의 전자파는 표면 플라즈몬 공명 현상에 의해 열에너지로 전환되며, 전하 밀도의 요인인 물질의 구조, 주변 매질의 크기와 같은 다양한 특성에 영향을 받는다. 이러한 표면 플라즈몬 공명 현상은 나노입자에 유도 가열을 유발하기 때문에 효율적인 소결을 위해서는 광 흡수를 극대화하여야 한다. 이때 대부분의 고분자 기판은 자외선 영역의 전자파만 흡수하기 때문에 기판의 손상을 방지할 수 있다. 이러한 이점은 기존 고온 열소결의 한계점을 극복하고 다양한 고분자 전극에 사용될 수 있다. 또한 IPL 광소결의 핵심 요소 중 하나는 상온에서 ms 내의 초고속 소결이 가능하다는 점이다 [52–56]. IPL 광소결은 구리와 같은 산화에 민감한 소재에도 산화 발생 없이 소결 가능하여 구리를 포함한 금속 나노입자, 나노카본-금속 복합소재와 같은 광범위한 분야에서 연구되고 있다 [53, 55].

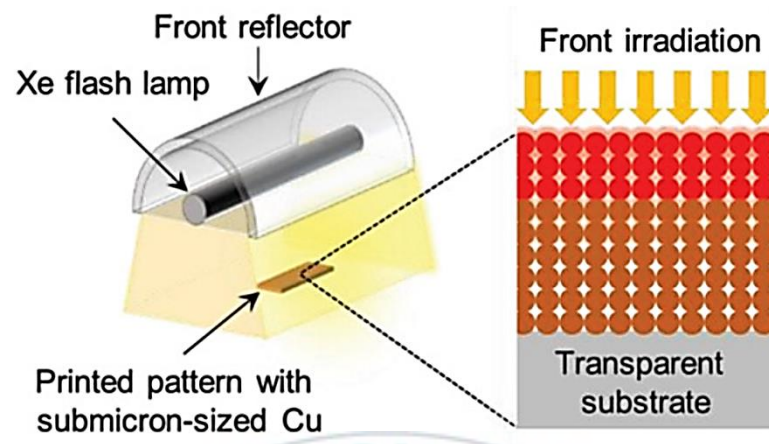


그림 6. IPL 광소결 공정 [52]



5. Electromagnetic shielding (EMI shielding)

최근 전자 장치는 다양한 분야로 확장되었고, 이로 인한 사용량 증가로 전자파 간섭 문제가 야기되고 있다. 전자파 간섭은 통신 시스템의 손상과 전자 장치의 오작동을 유발할 수 있으며, 이러한 문제가 대두되면서 전자파 차폐에 관한 관심이 증가하였다. 따라서 최근 전자 장치의 광범위한 적용을 위한 유연 및 신축 전자파 차폐와 같은 다양한 연구가 진행되고 있다 [4, 5, 57–60]. 전자파는 자기장과 전기장으로 구성되며, 전파 방향은 그림 7에 나타내었다 [61]. 전자파 차폐는 일반적으로 전도성 또는 자성 물질을 사용하여 한 영역에서 다른 영역으로 전자 및 자기파의 전파를 방지하는 것으로, 차폐 효과는 전기 및 자기 감쇠 후 자기장의 비율을 말하며 decibel (dB)로 나타낸다. 전자파 차폐는 흡수, 반사, 다중 반사로 나눌 수 있으며 이때 차폐 효율은 3가지 요인의 기여도를 합한 것으로 아래와 같다 [57, 62, 63].

$$SE_T = SE_R + SE_A + SE_M$$

SE_R : 반사에 의한 차폐 효과, SE_A : 흡수에 의한 차폐 효과, SE_M : 다중 반사에 의한 차폐 효과

전자파 차폐에서 반사 메커니즘은 핵심 요인이 된다. 전자파 반사 차폐를 위해서는 차폐 물질이 전자파 field와 상호작용하기 위한 전하 이동이 요구된다. 차폐재의 전기 전도성은 차폐 효과를 결정하는 것은 아니지만 효과를 증가시키는 증폭 인자 역할을 하므로 높은 반사 차폐 효과를 위해서는 전도성

소재의 선택이 중요하다. 반사되지 않은 전자파는 내부로 들어가 흡수 차폐가 발생하는데, 전자파를 흡수하기 위해서는 자기 쌍극자를 갖는 물질이 선택되어야 한다. 이러한 이유는 전자파의 전기장이 전기 쌍극자에 의해 소멸하여 열로 변환되기 때문이다 [64, 65]. 이와 관련하여 반사 및 흡수 모든 요인에서 우수한 차폐 효과를 구현하기 다양한 복합 소재에 대한 연구가 많이 진행되고 있다.



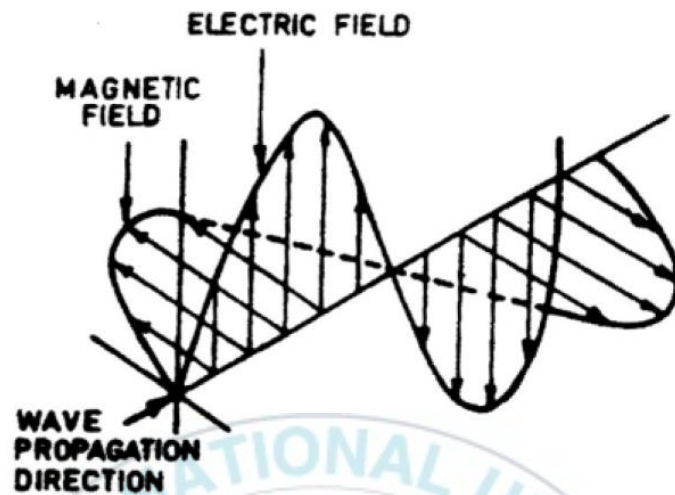


그림 7. Electromagnetic radiation vector [61]

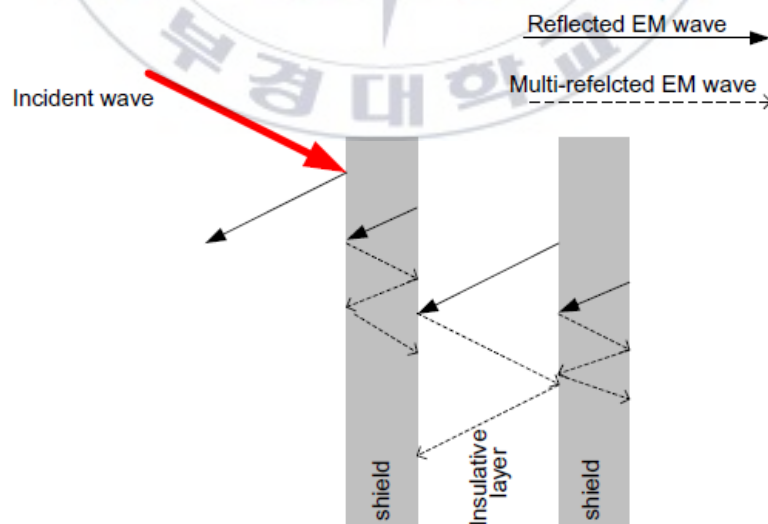


그림 8. 차폐재에 입사된 전자파의 차폐 메커니즘 [66]

III. 실험 및 분석

1. 기능화된 탄소나노튜브와 구리 포메이트의 상호작용

1) 탄소나노튜브의 기능화

단일벽 탄소나노튜브의 기능화는 이전에 보고된 반죽 산화 공정을 통해 수행하였으며 공정은 그림 9에 나타내었다 [67]. 산화 공정을 위한 발연 질산 (Fuming nitric acid)은 Tokyo Chemical Industry에서, 염소산나트륨 (Sodium chlorate, NaClO_3), 염산 (hydrochloric acid, HCl) 및 과산화수소 (hydrogen peroxide, H_2O_2)는 Samchun Chemicals에서 구매하였다. 단일벽 탄소나노튜브는 OCSiAl에서 화학 기상 증착법을 통해 합성된 상용 단일벽 탄소나노튜브를 구매하였고, 모든 물질은 추가 정제 없이 사용하였다. 탄소나노튜브의 기능화를 위해 먼저 염소산나트륨 5 g과 탄소나노튜브 분말 1 g을 블레이드 믹서를 사용하여 균일하게 혼합하고 분산하였다. 그 후 혼합분말에 발연 질산 20 mL를 첨가한 뒤 상온에서 반죽 형태로 제조하였다. 반죽 형태의 혼합물을 1시간 동안 유지 후, 증류수를 넣어 산을 희석하였다. 그런 다음 염산과 과산화수소로 원심분리 (Herrich, ROTINA 380)하였다. 이를 통해 잔존하는 금속 이온을 제거한 뒤, 증류수로 정제 후 페이스트 믹서 (AR-310, Thinky)를 통해 페이스트를 제조하였다. 제조된 페이스트는 분산제 첨가 없이 우수한 수분산성을 나타내었다 (그림 10a). 산화 후 기능화된 탄소나노튜브의 표면 특성은 전계 방사 투과전자현미경 (Field

Emission Transmission Electron Microscope, FE-TEM, JEM-2100F, JEOL)을 통해 관찰하였다.

2) 탄소나노튜브 필름 제조

열환원 시 발생하는 탄소나노튜브의 카보닐기 감소를 관찰하기 위해 탄소나노튜브 필름을 제조하였다 (그림 10b). 먼저 초음파 처리를 통하여 탄소나노튜브 100 mg/L 수분산액을 준비한 뒤 멤브레인 필터 (membrane filter)에 분산액을 여과하여 10 μm 두께의 탄소나노튜브 bucky paper를 제작하였다. 그 후 80°C의 진공 오븐에서 1시간 건조하여 잔존하는 수분을 제거하였다.

3) 열환원을 통한 카보닐기 제어

제작된 bucky paper는 카보닐기 제어를 위해 대류 오븐에서 열환원을 진행하였다. 이때 온도는 100°C, 150°C, 200°C 4가지 조건에서 각각 5시간 동안 수행하였다. 그 후 산소 관능기의 변화는 X선 광전자 분광법 (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS, Multilab 2000, Thermo Fischer Scientific)과 Raman 분광계 (Raman spectrometer, NTEGRA Spectra, NT-MDT Spectra Instruments)를 통하여 분석하였다. 또한 물에 대한 표면 특성은 접촉각 측정기 (Phoenix 300, Surface & Electro-Optics Co.)를 사용하여 조사하였다.

4) 탄소나노튜브와 구리 포메이트의 상호작용 분석

열환원을 통해 탄소나노튜브 표면의 카보닐기를 제어한 뒤 구리 포메이트와의 상호작용을 비교하였다. 초음파 처리를 통하여 10mg/L의 탄소나노튜브 수계 분산액을 제조하였고, 제조된 분산액을 Nickel grid에 적하하여 시편을 준비하였다. 이어서 100°C, 150°C, 200°C의 온도에서 5시간 열환원하였다. 그 후 10 g/L의 구리 포메이트 수분산액을 용액 캐스팅(drop-casting)한 뒤, 비활성 기체 분위기에서 200°C의 온도로 1시간 furnace 소결을 진행하였다. 제작된 시편의 표면 특성은 전계 방출 주사전자현미경(Field-emission scanning electron microscopy, FE-SEM, S4800, Hitachi)을 통해 관찰하였다.

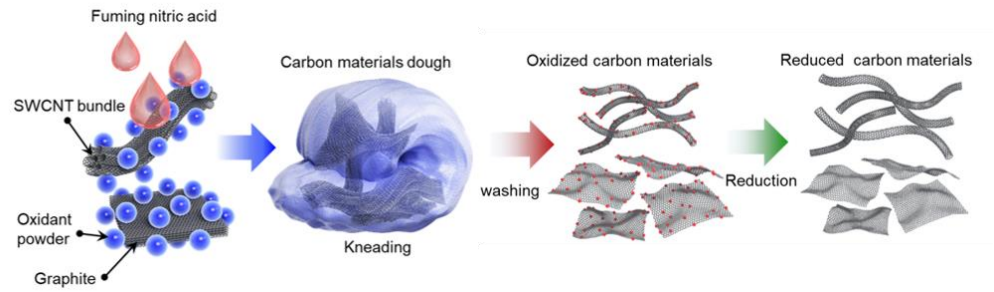


그림 9. 탄소나노튜브 기능화를 위한 반죽 산화 공정 [67]



그림 10. a) 탄소나노튜브 페이스트, b) 탄소나노튜브 bucky paper

2. 탄소나노튜브/구리 복합체

1) 탄소나노튜브/구리 복합체 제조

탄소나노튜브/구리 복합체는 염소산나트륨 기반의 반죽 산화 공정을 통해 기능화된 탄소나노튜브와 구리 전구체인 구리 포메이트를 사용하여 합성하였으며, 구리 포메이트는 Alfa Aesar 에서 구매 후 추가 정제 없이 사용하였다. 복합체를 합성하기 위하여 기능화된 단일벽 탄소나노튜브 페이스트와 구리 포메이트를 간단한 초음파 처리를 통해 분산하였다. 분산액의 용매는 증류수를 사용하였으며, 제조된 수계 분산액은 상온에서 24 시간 교반하였다. 그 후 혼합물을 원심분리하여 복합체를 수득한 뒤 페이스트 믹서를 통해 재분산하여 페이스트를 제조하였다 (그림 11).

2) 함량비 제어에 따른 복합체의 모폴로지와 전기적 특성 분석

함량비에 따른 특성의 변화를 비교하기 위해 탄소나노튜브에 대한 구리포메이트 질량비를 1:1, 1:5, 1:10, 1:20 으로 제어하여 4 개의 페이스트를 제조하였다. 이렇게 제조된 페이스트는 SWCNT/Cu1, 5, 10, 20 으로 명명하였다. 제조된 복합체는 유연 전극으로 적용하기 위하여 폴리이미드 (polyimide, PI) 기판에 코팅하였으며, 인쇄 시 수계인 페이스트의 코팅성 향상을 위하여 폴리이미드 기판에 UV-Ozone 처리를 하여 표면을 친수성화 하였다. 그 후 표면 처리된 기판에 복합 페이스트를 바 코팅 (Bar-coating)하여 복합 전극을 제작하였고, IPL (UNILAM Co, Ltd, UXF-

S/K100) 광소결을 통해 복합체 환원을 수행하였다. 환원된 전극은 4 점 탐침법 (4 point probe, Loresa MCP-T610, Mitsubishi)을 사용하여 면저항 값을 측정하였으며, 저항과 전극의 두께로 전기 전도도를 계산하였다. 그 후 X 선 회절 (X-ray diffraction, XRD, Philips PW 3830) 분석을 통해 제조된 복합체의 결정성을 비교하였고 표면 특성은 FE-SEM 으로 관찰하였다.

3) 광소결을 통한 복합 전극 제조

본 연구에서는 IPL 광소결을 통하여 전극을 환원하였고 그 과정은 그림 12 에 나타내었다. 광소결은 air 분위기에서 진행되었고, 1000V 의 전압으로 400~900 nm 파장의 제논 램프를 사용하여 조사하였다. 1 J/cm^2 에서 8 J/cm^2 까지의 에너지 밀도에서 다중 조사는 0.1 Hz 주기로 10 회까지 진행하였다. 또한 oscilloscope 를 이용하여 다중 조사 시 전극 표면에 발생하는 열충격과 온도 변화를 측정하였다. 그 후 자외선 가시광선 분광법 (Ultraviolet-visible spectroscopy, V-77, JASCO)을 통해 소성 후 전극의 흡광도 변화를 관찰하였다.



그림 11. 탄소나노튜브/구리 복합 페이스트

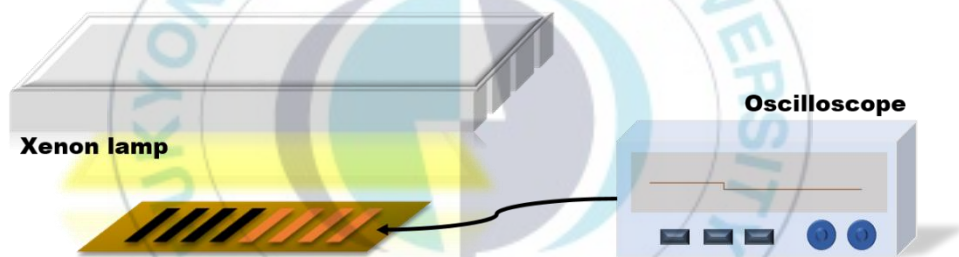


그림 12. IPL 을 이용한 전극 후처리 공정

3. 유연 전자파 차폐 필름 제작

1) 유연 전극 특성 분석

유연 전극의 내구성 테스트는 SWCNT/Cu20 전극을 사용하였으며 굽힘 각도에 의한 저항 변화, 반복적인 굽힘에 의한 저항 변화를 분석하였다. 굽힘 각도는 이동 거리를 제어하여 10-70°에서 측정하였고, 반복적인 굽힘에 의한 저항 변화는 30°의 굽힘 각도에서 10,000 회 측정하여 분석하였다. 탄소나노튜브 첨가에 의한 유연성 개선을 확인하기 위해 복합 전극과 구리 단독 전극의 저항 변화를 비교하였으며, 두 전극 모두 100 μm 두께의 폴리이미드 기판에 10 μm 두께로 인쇄하여 내구성 테스트를 수행하였다. 측정은 Flexible 소자 측정 장비 (Bending & Stretchable Machine System, SnM)를 사용하여 굽힘 테스트를 수행하고 이때 발생하는 저항 변화는 멀티 테스터기 (3244-60, HIOKI)를 통해 측정하였다. 측정된 저항 변화는 아래의 식을 통해 계산하였다.

$$\Delta R \cdot R_0^{-1} = (R - R_0) \cdot R_0^{-1}$$

R_0 : 초기 저항, R : 굽힘 테스트 후 저항

2) 전자파 차폐 측정

전자파 차폐 효과는 SWCNT/Cu1, 5, 10, 20 전극과 구리 단독 전극, 탄소나노튜브 단독 전극의 차폐 효과를 측정하였다. 이때 구리 단독 전극은 아르곤 분위기의 furnace 에서 200°C, 1 시간 소결하였고, 탄소나노튜브 단독 전극은 블레이드 코팅 후 진공 오븐에서 100°C, 1 시간 건조하여 제작하였다. 또한 차폐 효과의 비교를 위하여 모든 전극은 동일 두께로 제작하였다. 측정 샘플은 전극 형태이기 때문에 평면 재료의 전자파 차폐 측정용 specimen holder (EM-2018)와 네트워크 분석기 (network analyzer, ZVA40, Rohde&Schwarz)를 사용하여 1.5 GHz 부터 10 GHz 까지의 주파수 대역에서의 전자파 차폐 효과를 측정하였다. 또한 실제 전자 통신기기에 대한 특성을 확인하기 위하여 무선 통신기기의 주파수 대역에서 수신신호강도 (received signal strength indication, RSSI) 변화를 조사하였다. 이때 측정용 시료는 폴리이미드 기판을 사용하여 10cm x 15cm 의 파우치 형태로 제작하여 준비하였다. 측정은 실시간 스펙트럼 분석기 (REAL-TIME SPECTRUM ANALYZER, RSA5000, RIGOL)를 사용하였으며, 차폐 효과 측정 후 전자파 차폐 계산식을 사용하여 측정 결과의 신뢰성을 확인하였다.

$$SE = 50 + 10 \log\left(\frac{\sigma}{f}\right) + 1.7t\sqrt{\sigma f}$$

σ : 체적고유저항 ($S \cdot cm^{-1}$), f : 주파수(MHz), t : 두께

IV. 결과 및 고찰

1. 탄소나노튜브와 구리 포메이트의 상호작용 분석

다양한 전자 장치에 적용되는 유연 전자 소자는 전기적 특성과 내구성 두 가지 측면을 만족하여야 한다. 본 연구에서는 전기적 특성이 우수하며 반복적인 굽힘에서도 내구성이 유지되는 전극을 제조하기 위하여 구리 전구체인 구리 포메이트와 기능화된 탄소나노튜브를 복합화하여 복합소재를 합성하였다. 합성 시 용매인 수계에서 두 물질이 효과적으로 복합화하기 위해서는 수분산성이 우수하여야 한다. 하지만 전처리 공정을 거치지 않은 Pristine 탄소나노튜브는 소수성으로 수계에서의 분산성이 좋지 않으며 다른 물질과의 상호 호환성이 낮아 이에 따른 탄소나노튜브의 전처리는 필수적으로 요구된다. 따라서 본 연구에서는 분산성 개선과 구리 포메이트와의 결합을 위해 다수의 카보닐기를 갖는 기능화된 탄소나노튜브를 사용하였으며, 기능화 공정은 특성의 저하가 적은 염소산나트륨 기반의 반죽 산화 공정을 적용하였다. 이렇게 기능화된 탄소나노튜브는 카복실, 카보닐, 하이드록실과 같은 산소 관능기를 다량 도입되어 분산제 첨가 없이 우수한 수분산성을 가진다. 기능화된 탄소나노튜브의 표면 특성은 TEM 분석을 통해 관찰하였고, 그 결과 표면의 산소 관능기 도입으로 인하여 탄소나노튜브 번들의 표면은 제한된 결정구조를 나타내었다 (그림 13).

기능화 탄소나노튜브 표면에 도입된 카보닐기가 구리 포메이트의 결합에 기여한다는 것을 입증하기 위하여 열환원을 통해 카보닐기를 제어하였다.

열환원은 100, 150, 200°C 의 대류 오븐에서 수행하였으며 열환원 후 카보닐기를 비롯한 산소 관능기의 변화는 XPS 와 Raman 분광법을 통해 분석하였다 (그림 14a, b). XPS 분석 결과 기능화된 탄소나노튜브는 C1s 스펙트럼에서 ~286eV 결합에너지 (binding energy)의 C-O 결합과 ~288eV 의 C=O 결합의 세기와 면적을 보았을 때 많은 산소 관능기를 갖음을 확인할 수 있었다. 반면 열환원된 탄소나노튜브는 열환원 온도가 높아짐에 따라 환원이 진행되어 카보닐기를 비롯한 산소 관능기는 감소하는 경향을 나타내었다. 특히 200°C 에서 열환원된 탄소나노튜브의 C-O 와 C=O 결합의 면적은 기능화된 탄소나노튜브의 면적 대비 현저히 감소하여 산소 관능기가 효과적으로 환원되었음을 확인하였다 (그림 14a). 또한 열환원의 경향은 raman 분광법 측정에서도 동일한 결과를 보여주었다 (그림 14b). 기능화된 탄소나노튜브는 1350 cm^{-1} 의 D 밴드와 1650 cm^{-1} 의 G 밴드의 D/G 비율이 1.05 를 나타내었으며 이러한 결과는 탄소나노튜브가 고도로 기능화되었음을 보여준다. 그 후 열환원 과정에서 D 밴드의 세기가 감소하여 100°C 의 열환원 후 D/G 비율은 0.67, 150°C 열환원 후는 0.39, 200°C 의 열환원 후 0.17 로 변화하였다. 이는 열환원 후 탄소나노튜브의 결정성이 회복되었음을 시사한다.

마지막으로 표면 특성의 변화를 조사하기 위해 물 접촉각 (Water contact angle, WCA)을 측정하였다. 그 결과 열환원 전 탄소나노튜브의 물 접촉각은

38.6 °에서, 환원 시 산소 관능기가 감소하고 표면이 점점 소수성으로 변함에 따라 접촉각 또한 증가하여 200°C 열환원 시 82.9 °의 값을 나타내었다 (그림 14c). 이와 같은 분석을 통해 열환원 공정에서 산소 관능기의 제어가 효과적으로 이뤄졌음을 확인하였다.



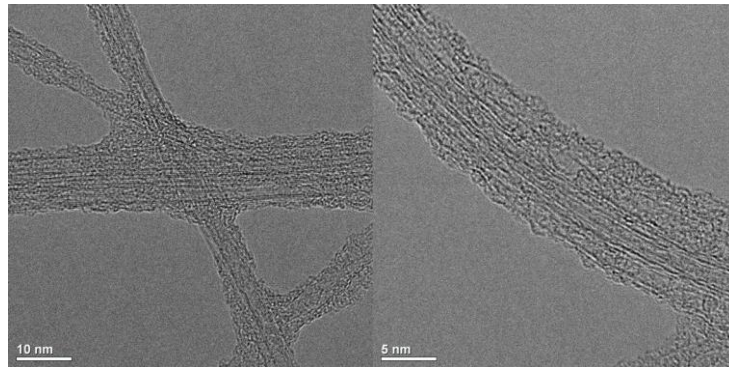


그림 13. 기능화된 탄소나노튜브의 TEM 이미지



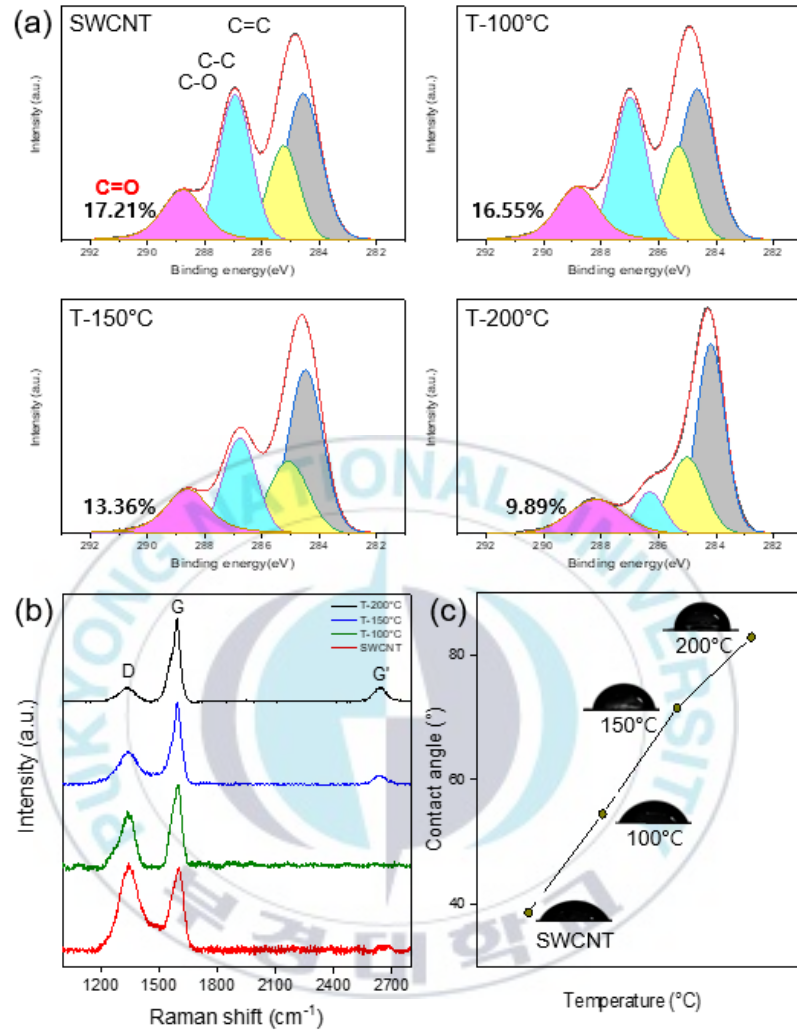


그림 14. 열환원 온도에 따른 탄소나노튜브의 특성 변화; a) XPS, b) Raman, c) WCA

카보닐기와 구리 포메이트의 상호작용을 조사하기 위해, 먼저 탄소나노튜브에 동일한 양의 구리포메이트 1wt % 수용액을 drop casting 한 후 furnace 열소결을 통하여 구리 나노입자를 탄소나노튜브 번들에 성장시켰다. 그 후 FE-SEM 관찰을 통해 표면 모폴로지의 차이를 조사하였다 (그림 15a). 성장한 구리 입자의 크기는 열환원 여부와 관계없이 평균 100 nm 이하의 나노입자로 성장되었음을 확인하였다. 반면, 핵 생성된 입자의 밀도는 열환원이 진행됨에 따라 감소하였다. 열환원 되지 않은 탄소나노튜브의 번들에는 구리 나노입자가 밀도 있게 성장하였으며, 이는 환원되지 않은 다수의 카보닐기가 구리 포메이트와 상호작용하였기 때문으로 보여진다. 반면, 열환원이 진행될수록 번들에 성장한 구리 나노입자의 밀도는 현저히 감소하였고 이러한 경향은 앞서 XPS와 Raman 분광법을 통해 확인하였던 산소 관능기의 감소와 일치한다. 이 결과를 분석하기 위하여 산소 관능기 감소에 따른 구리 포메이트의 상대 밀도의 변화를 조사하였다 (그림 15b). 초기의 기능화된 탄소나노튜브의 밀도를 100 으로 보았을 때 100°C 에서 열환원된 탄소나노튜브는 91.8%로 10% 이하의 낮은 감소율을 보였으나, 150°C 의 온도에서 열환원된 탄소나노튜브는 45.34%, 200°C 로 열환원된 탄소나노튜브는 23.59%로 높은 감소율을 나타내었다. 이러한 결과를 통해 카보닐기가 구리 포메이트와의 상호작용에 기여한다는 것을 입증하였으며, 다수의 카보닐기가 도입된 탄소나노튜브는 복합화 시 구리 입자의 성장에 유리함을 시사한다.

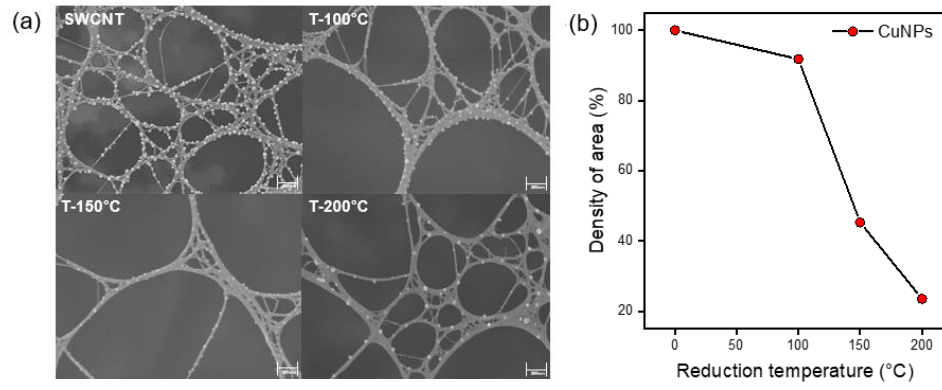


그림 15. 열환원 온도에 따른 상호작용 비교; a) FE-SEM 이미지,
b) 상대밀도

2. 탄소나노튜브/구리 복합체 제조와 특성 분석

1) 탄소나노튜브/구리 복합체 제조

구리 포메이트를 기반으로 한 유기금속잉크에 대한 탄소나노튜브의 첨가는 구리 전구체의 열분해 온도를 낮추고, 균일한 핵 형성에 도움을 준다고 보고되었다 [51]. 이와 관련하여, 본 연구에서는 구리 전구체인 구리 포메이트에 카보닐기를 갖는 단일벽 탄소나노튜브는 기존 유기금속 잉크의 리간드로 작용하여 별도의 착화제 첨가 없이 구리 포메이트 열분해가 가능한 복합체를 합성하였다. 앞서 카보닐기와 구리 포메이트의 상호작용 분석연구를 통해 산소 관능기가 구리 포메이트와의 결합에 기여하는 것을 확인하였다. 따라서 앞선 실험과 마찬가지로 기능화된 탄소나노튜브를 사용하였으며, 탄소나노튜브/구리 복합체 제조 과정은 그림 16a 에 나타내었다. 구리 포메이트와 기능화된 단일벽탄소나노튜브는 간단한 교반 과정을 통해 상호작용을 증대하였고 합성된 복합체는 우수한 분산 안정성을 나타낸다. 그 후 제조된 복합체를 유연 기판에 인쇄한 후 IPL 광소결을 통해 탄소나노튜브와 구리 포메이트의 환원을 동시에 수행하였다. 구리 포메이트는 광소결 과정에서 열분해 반응이 개시되고 금속 구리로 환원되어 탄소나노튜브 표면에 장식되며, 탄소나노튜브 또한 광소결 과정에서 산소 관능기들이 환원되고 결정 구조가 회복되어 전기적 특성을 회복할 수 있다. 그림 16b 는 복합화 이전의 탄소나노튜브의 표면 특성, 그림 16c 는 복합화 후 탄소나노튜브 표면에 장식된 구리 나노입자를 보여준다. 기능화된 탄소나노튜브 표면에 핵 생성된 구리

입자들은 100 nm 이하의 나노입자로 성장하였으며, 탄소나노튜브 번들을 템플릿으로 사용하여 서로 연결되어 성장하였다. 탄소나노튜브 번들에 성장한 입자는 EDS 분석을 통해 구리 입자임을 확인하였다 (그림 16d).



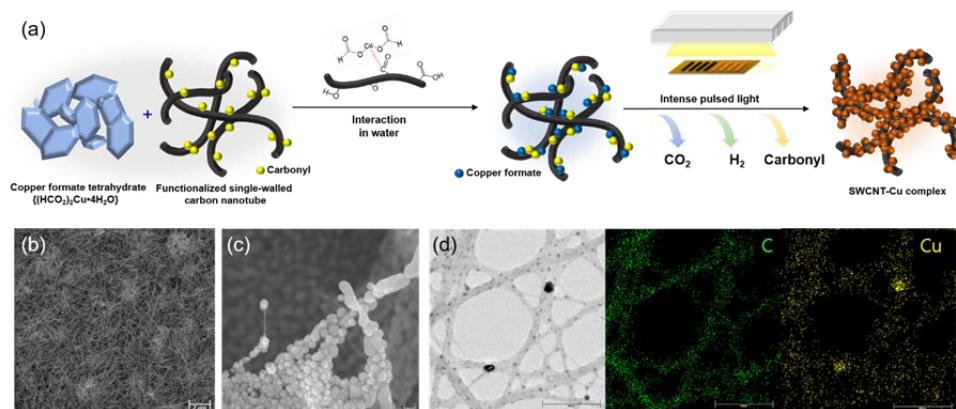


그림 16. a) 탄소나노튜브/구리 복합체의 합성 메커니즘, b) pristine 탄소나노튜브의 FE-SEM 이미지, 탄소나노튜브/구리 복합체의 c) FE-SEM 이미지, d) EDS mapping 이미지

다음으로 가장 특성이 우수한 조건을 확립하기 위해 단일벽 탄소나노튜브와 구리 포메이트의 질량비를 제어하여 1:1, 1:5, 1:10, 1:20 의 4 가지 복합체를 합성하였으며 이에 따른 특성의 변화를 조사하였다. 이때 질량비에 따라 제조된 복합체를 각각 SWCNT/Cu1, SWCNT/Cu5, SWCNT/Cu10, SWCNT/Cu20 으로 명명하였다. FE-SEM 을 통해 관찰된 복합체의 대표적인 표면 형태는 그림 17 a-d 에 보여진다. 구리 포메이트의 함량이 가장 낮은 SWCNT/Cu1 은 탄소나노튜브의 번들 사이에 작은 구리 나노입자가 장식되기 시작하였다 (그림 17a). SWCNT/Cu5 의 경우 탄소나노튜브의 번들 사이에 생성된 구리 나노입자의 밀도는 증가하였지만, SWCNT/Cu1 과 유사하게 성장된 구리 나노입자들은 서로 연결되지 않고 독립적인 형태를 유지하였다 (그림 17b). 이와 대조적으로, 구리 포메이트의 질량비가 1:10, 1:20 으로 높아짐에 따라 구리 나노입자들은 밀도 있게 성장하여 입자 간 서로 접촉한 형태로 존재하였다 (그림 17c, d). 이어서 각 전극의 전기적 특성을 비교하기 위해 4point-probe 에서 측정된 면저항과 두께를 통해 전기 전도도를 계산하였으며 그 결과는 그림 18a 에 나타내었다. SWCNT/Cu1 복합체의 전기 전도도는 51.28 S/cm 으로 열환원된 단일벽 탄소나노튜브의 전기 전도도 (55.5 S/cm)와 유사하였다. SWCNT/Cu5, SWCNT/Cu10 은 각각 132.29, 952.38 S/cm 로 SWCNT/Cu1 과 비교하였을 때 상승하였지만, 구리 전극보다 현저히 낮은 값을 나타내었다. 이러한 이유는 성장한 구리 나노입자들이 조밀하게 패킹되지 않았으며, 입자 간의 전자 이동은 높은 전기 전도도 구현에 어려움이 있기 때문이다. 반면 SWCNT/Cu20 은 구리 나노입자들이 조밀하게

성장하여 접촉한 형태를 갖기 때문에 12419.3 S/cm 의 우수한 전기 전도도를 나타내었다. 구리 포메이트의 함량이 증가한 SWCNT/Cu 1:30 의 경우 과량의 구리 포메이트 첨가로 인하여 저항의 증가를 초래하였다. 기능화된 단일벽 탄소나노튜브와 구리 포메이트의 다양한 질량비에서 SWCNT/Cu20 과 같은 연결된 입자의 형태는 전기적 연결 통로로 작용하여 높은 전기적 특성을 구현하였다. 이어서 XRD 분석을 통해 구리 단독 전극, 단일벽 탄소나노튜브 전극과 비교하여 합성된 복합체의 산화 상태와 결정 구조를 조사하였다 (그림 18b). 먼저 구리 단독 샘플은 40, 50, 75°에서 날카로운 회절 피크가 측정되었고 이는 구리 나노입자의 표준 xrd 데이터의 (111), (200), (220) 결정면에 해당한다. 단일벽 탄소나노튜브의 경우 26°에서 회절 피크가 나타났으며 이는 일반적인 3.4 Å의 탄소나노튜브 (200) 결정면과 일치하였다. 복합체의 XRD 피크는 당연히도 탄소나노튜브와 구리 피크의 결합을 보여주었다. 앞서 측정되었던 탄소나노튜브 피크와 구리 피크가 모두 검출되었으며 구리 포메이트의 농도가 증가함에 따라 구리 나노입자의 피크가 더 날카로운 형태를 보여주었다. 이와 같은 결과를 통하여 구리 포메이트의 농도가 증가함에 따라 탄소나노튜브에 결합하여 장식된 구리 입자의 밀도가 증가하였음을 다시 한번 확인하였다. 이러한 실험 결과를 바탕으로 전기적 특성과 모폴로지를 고려하여 SWCNT/Cu 20 을 최적화된 함량으로 선정하였다.

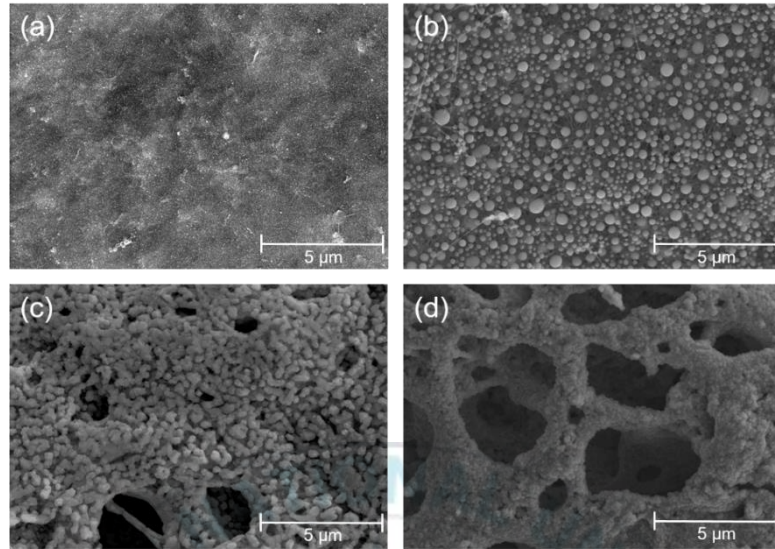


그림 17. 복합체의 함량비에 따른 FE-SEM 이미지;

a) 1:1, b) 1:5, c) 1:10, d) 1:20

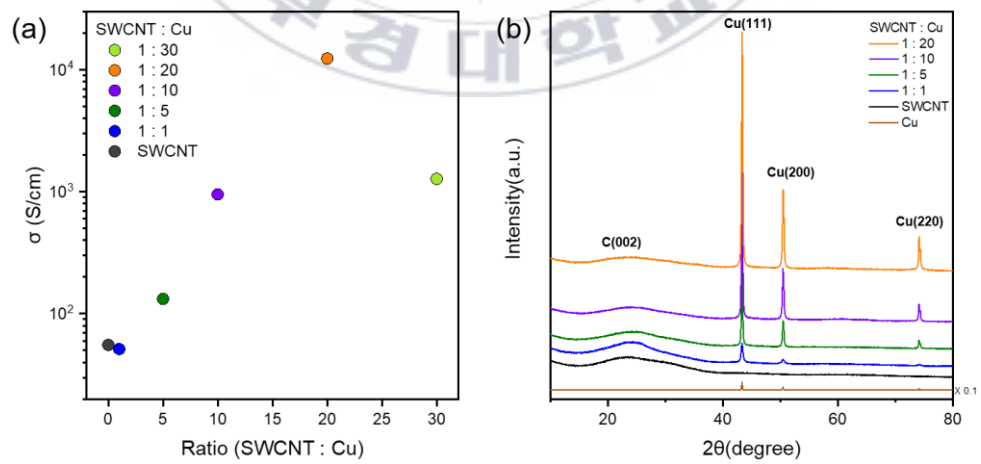


그림 18. 복합체의 함량비에 따른 a) 전기 전도도, b) XRD

2) 복합체의 열분해 및 환원

기존 구리 복합 소재는 산화에 취약한 구리의 특성을 고려하여 환원성 분위기의 소성이 요구되었다. 하지만 환원성 분위기의 furnace 소결법은 오랜 시간이 소요된다는 한계점이 있다. 본 연구에서는 air 분위기에서 높은 광 에너지를 조사하여 수초 내의 단시간에 소결이 가능한 IPL 광소결법을 적용하여 복합 전극의 열분해 및 환원을 진행하였다. 이때 광소결 과정에서 발생하는 탄소나노튜브와 구리 포메이트의 환원 반응을 분석하기 위해 광 에너지 조사 시 발생하는 온도의 변화를 측정하였다.

광소결은 1000V 의 전압에서 수행되었으며 1 J/cm^2 에서 8 J/cm^2 까지 에너지 밀도를 변화하여 소결하였다. 이때 에너지 밀도는 광 에너지가 조사되는 시간으로 제어되었으며 그 값은 그림 19a 에 나타내었다. 동일한 전압에서 광 에너지를 조사하였기 때문에 1 J/cm^2 에서 8 J/cm^2 의 에너지 밀도 범위에서 단일 조사 샘플은 모두 590°C 의 유사한 온도를 나타내었다. 하지만 광 에너지가 조사되는 시간이 길어짐에 따라 초기의 온도로 냉각되기까지의 시간은 증가하였음을 확인하였다. IPL 광소결 시 광에너지를 여러 번 조사하여 충분한 소결을 제공하였다. 이때 다중 조사를 빠른 주기로 조사하게 되면 기판에 온도가 상승하여 손상을 불러올 수 있고, 충분한 냉각 시간이 제공되지 않아 잔류 열에 의한 열 중첩이 발생할 수 있다. 잔류 열에 의한 열 중첩은 구리 전극의 산화를 발생하며 이 결과는 이전에 보고되었다 [52]. 따라서 기판의 손상과 구리 입자의 산화를 방지하기 위해 다중 조사 시 0.1Hz 의 주기로 광

에너지를 조사하여 충분한 냉각 시간을 확보하였다. 다중 펄스 조사는 1 J/cm²에서 8 J/cm²의 에너지 밀도에서 0.1Hz 로 7 번, 10 번 조사하였으며 비저항 값의 변화는 그림 19b 에 나타내었다. 이때 7 J/cm²과 8J/cm², 10 shots 조사에서는 코팅된 전극의 peel-off 현상이 발생하여 6 J/cm²이 10 shots 다중 조사에서 전극의 손상을 입히지 않는 최대 에너지 조건으로 판단된다. 비저항 값의 변화를 비교하였을 때 동일 에너지 밀도에서 10 번 조사된 전극이 7 번 조사된 전극보다 더 낮은 비저항을 가졌으며, 이 중 8 J/cm², 7 shots 전극이 $9.64 \times 10^{-5} \mu\Omega\cdot\text{cm}$ 로 가장 낮은 저항을 나타내었다. 이러한 실험 결과를 바탕으로 이 조건을 샘플에 손상을 가하지 않으며 가장 우수한 전기적 특성을 구현할 수 있는 조건으로 판단하였다.

다음으로 오실로스코프를 사용하여 소결 시 발생하는 샘플의 온도 변화를 측정하고 결과를 분석하였다. 다중 펄스 (8 J/cm², 7 shots)의 조사 온도는 그림 19c 에서 확인되었으며 온도는 극적인 변화를 나타내었다. 7 번의 다중 조사 중 첫 번째 조사 후 온도는 590°C 로 당연하게도 앞서 확인하였던 단일 조사 온도와 유사하였다. 하지만 5 shots 이후 온도는 590°C 로 초기의 915°C 대비 55%가 증가하였으며 그 후 7 shots 까지는 이 상승한 온도가 유지되었다. 이러한 결과는 IPL 광 에너지에 의한 구리 포메이트의 열분해와 핵 생성이 불러온 결과로 보여진다. 8 J/cm²의 에너지 밀도에서 조사된 샘플은 비교적 오랜 시간 소결 온도로 유지되어 효과적인 열분해와 핵생성이 발생하였고 이는 흡광도 증가로 이어져 온도 상승을 나타내었다. 5 shots 이후의 온도 유지는

소결이 이루어진 구리 나노입자가 더 높은 수준으로 Densification 되는 과정이며, 이를 통해 우수한 전기적 특성이 구현되었으므로 보인다.

이러한 결과는 소성된 전극의 흡광도를 통해 증명하였다. 광소결 후 전극의 흡광도는 자외선 가시광선 분광법으로 측정하였으며 결과는 그림 19d 에 나타내었다. 측정 결과, 240 nm, 300 nm, 550 nm 총 3 개의 흡광도 peak 가 검출되었다. 여기서 240 nm 의 피크는 일반적인 탄소나노튜브의 흡광도이며, 300 nm 의 피크는 IPL 광에너지를 조사함에 따라 탄소나노튜브의 결정구조가 회복되고, 그에 의한 sp^2 도메인 증가에 의한 새로운 흡광도 peak 로 보여진다. 또한 550 nm 는 보편적인 구리 나노입자의 흡광도 피크로 IPL 광소결 후 구리 포메이트가 열분해되고, 나노입자로 핵생성이 발생하여 이러한 피크가 검출되었으므로 보인다.

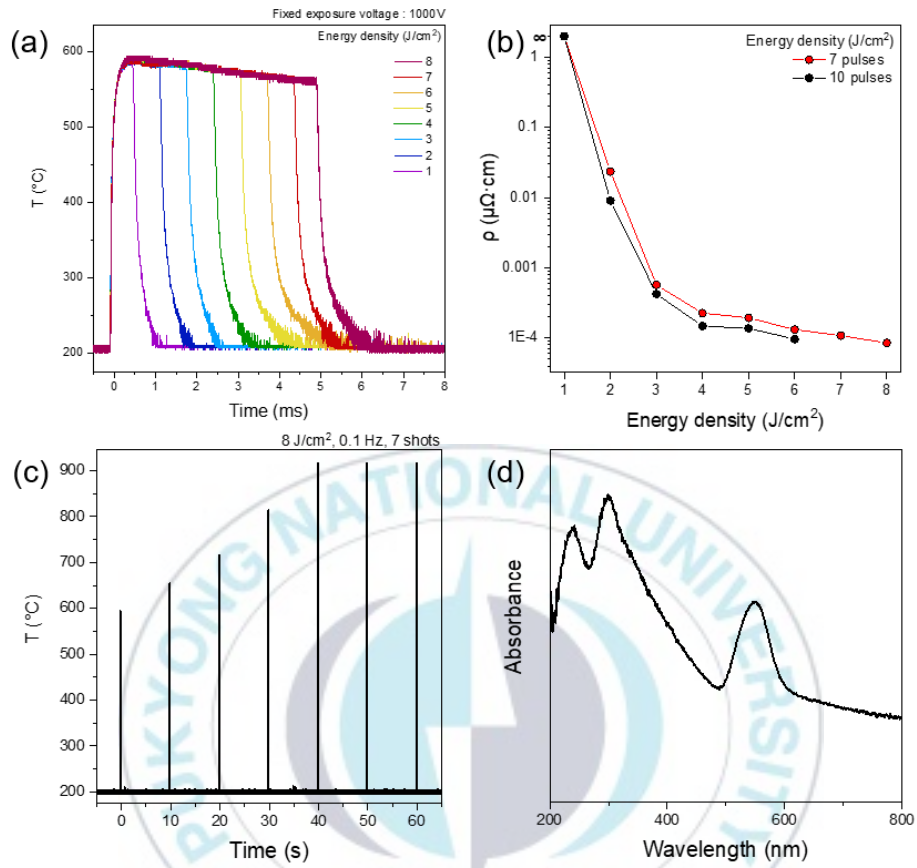


그림 19. a) 광에너지 조사 시 에너지 밀도에 따른 온도와 노출 시간, b) 다중 조사된 복합 전극의 비저항 변화, 8 J/cm²-7 shots 조사된 전극의 c) 온도 프로파일, d) 흡광도

3. 유연 복합 전극의 전자파 차폐 특성 평가

1) 유연 전극 내구성 평가

유연 전자 장치는 반복된 굽힘 하에서 초기의 구조와 전기적 특성을 유지하여야 한다. 본 연구에서는 실제 유연 전자 장치에 적용 가능성을 확인하기 위해 10,000 회 반복 굽힘 테스트 후 내구성의 변화를 조사하였다. 탄소나노튜브의 첨가로 내구성이 유지되었음을 입증하기 위해 나노입자 사이즈의 구리 단독 전극과 복합 전극의 특성 변화를 비교하였다. 먼저 구리 단독 전극은 furnace 소결법을 사용하였으며, 산화를 방지하기 위하여 아르곤 분위기에서 200°C , 1 시간 소결하였다. 복합 전극은 가장 최적화된 함량으로 선정하였던 SWCNT/Cu 20 전극을 1000V, $8\text{J}/\text{cm}^2$, 7 shots, 0.1Hz 의 IPL 광소결 조건에서 수행하였다. 두 전극 모두 내열성이 우수한 폴리이미드 기판 (두께 $100\ \mu\text{m}$)에 $10\ \mu\text{m}$ 의 두께로 인쇄하여 내구성 테스트를 진행하였다.

내구성 테스트는 외부 장력에 따른 저항 변화와 반복 굽힘에 따른 저항 변화를 측정하였다. 먼저 필름에 가해지는 외부 장력을 제어하여 굽힘 각도에 따른 저항 변화를 확인하였다. 굽힘 각도에 따른 저항 변화는 $10-70^{\circ}$ 의 굽힘 각도에서 테스트를 진행하였으며 그 결과는 그림 20a 에 나타내었다. 각 반경에서 굽힘을 가하였을 때, 구리 단독 전극에서는 40° 의 굽힘 각도 조건에서 균열이 발생하여 그 후 급격한 저항의 증가를 초래하였다. 반면 SWCNT/Cu 20 복합 전극의 경우 저항의 변화가 발생하지 않고 초기의 특성을 유지하였다.

이러한 결과는 너무 가혹한 조건에 의한 균열일 수 있기 때문에 두 전극 모두 균열이 발생하지 않았던 30°의 굽힘 각도를 반복성 테스트 조건으로 선정하였다.

그림 20b 에 도시된 바와 같이 10,000 회의 반복 굽힘에 따른 저항 변화를 조사하였을 때 구리 단독 전극은 10 회 미만의 반복에서 균열과 높은 저항 변화를 나타내었다. 이는 구형 나노입자로 구성된 구리 전극의 특성상 불균일한 외력이 가해져 쉽게 손상이 발생하기 때문일 것이다. 이와 대조적으로 복합 전극은 동일 굽힘 각도에서 10,000 회 굽힘 시에도 저항의 증가가 발생하지 않고 전기적 특성이 유지되었다. 그 후 더욱 가혹한 조건에서의 저항 변화를 측정하기 위하여 50°의 굽힘 각도에서 10,000 회 굽힘을 수행하였다. 그 결과 7,000 회 이후 0.829%의 저항 증가가 발생하였으며, 10,000 회 굽힘 후 1.49%의 낮은 저항 변화를 나타내었다. 이러한 결과는 복합 전극이 반복적인 굽힘 후에도 초기의 내구성을 유지하여 유연 전자 장치에 적용될 수 있음을 보여준다. 이는 탄소나노튜브의 도입으로 반복적인 외력 하에서 구리 나노입자의 접촉이 유지되어 구조적 변형이 발생하지 않았기 때문이다.

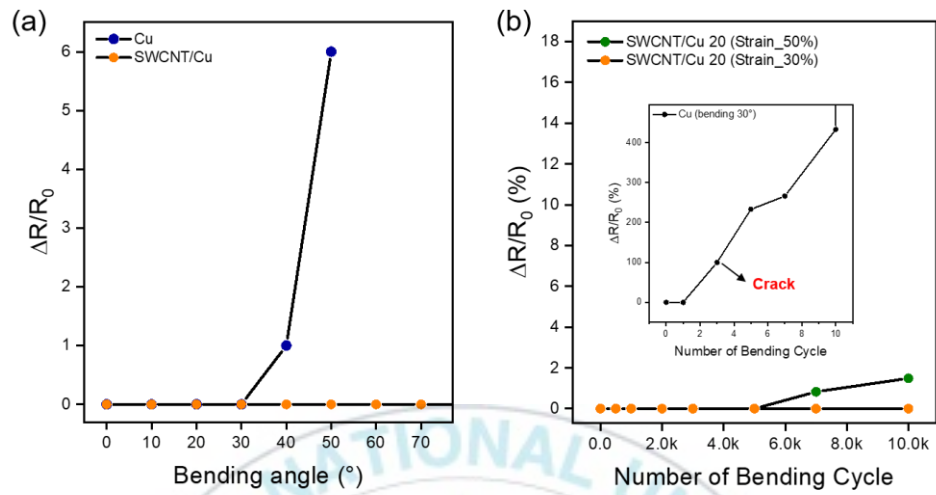


그림 20. a) 굽힘 각도에 따른 저항 변화, b) 반복 굽힘에 의한 저항 변화

2) 전자파 차폐 효과 분석

복합 전극의 내구성을 확인한 뒤, 전자파 차폐 소재로 응용하기 위하여 차폐 효과를 측정하였다. 탄소나노튜브 단독 전극과 구리 단독 전극, 함량별로 제조된 SWCNT/Cu 1-20 전극을 제작하여 차폐 효과를 비교하였으며 1.5-10GHz의 주파수 범위에서 측정하였다. 기판은 유연 전자파 차폐 전극으로 적용하기 위해 폴리이미드 기판을 사용하였다. 전자파 차폐에서 전극의 두께는 차폐 효과에 영향을 미치는 요인이기 때문에 모든 전극의 두께는 동일하게 제작하였다. 측정된 각 주파수 대역에서의 차폐 효과는 그림 21a에 나타내었다. 먼저 구리 단독 전극의 차폐 효과는 65.5-74.9 dB로 측정되었으며, 탄소나노튜브 단독 전극은 23.2-25.6 dB의 차폐 효과를 보여주었다. 복합 전극의 경우 SWCNT/Cu1은 20.1-24.9 dB, SWCNT/Cu5는 25.5-33.6 dB, SWCNT/Cu10은 39.9-45.6 dB의 차폐 효과를 보였다. 복합 전극 중 가장 전기 전도도가 우수한 SWCNT/Cu 20은 56.2-60.3 dB로 복합 전극 중 가장 높은 차폐 효과를 나타내었다. 전자파 차폐 효율은 전기적 특성과 비례하기 때문에 이러한 결과가 나타난 것으로 보인다.

이어서 각 전극을 실제 전자 통신기기에 적용하였을 때 차폐 특성을 조사하기 위하여 수신 신호 강도의 변화를 조사하였다. 먼저 대면적으로 인쇄된 전극으로 파우치 형태의 측정 시료를 제작한 뒤 무선 통신기기를 넣어 측정하였다. 이때 주파수 대역은 무선 통신 기기의 주파수 대역인 2.48 GHz에서 각 시료에 대한 수신 신호 강도를 조사하였다 (그림 21b).

connect 는 전자파 차폐가 가해지지 않고 신호가 수신 중일 때를 나타내며, 이때의 평균적인 값은 20 dBm 을 나타내었다. 반면 외부에서 수신되는 신호가 차단되었을 때는 평균적으로 71 dBm 로 측정되었다. RSSI 조사 결과, 탄소나노튜브 단독 전극은 36 dBm 으로 신호가 일부 차폐된 값을 나타내었다. 구리 단독 전극의 경우 67 dBm 의 값이 측정되어 신호가 차단되었을 때의 수치와 유사한 값이 측정되었다. 복합 전극의 경우 전자파 간섭 차폐 효과와 동일하게 전기적 특성이 가장 우수한 SWCNT/Cu20 전극이 64 dBm 으로 가장 높은 특성을 보여주었으며 SWCNT/Cu1 은 39 dBm, SWCNT/Cu5 는 44 dBm, SWCNT/Cu10 은 53 dBm 의 값을 나타내었다. 가장 차폐 특성이 우수한 SWCNT/Cu 20 의 경우, 블루투스 스피커가 연결된 무선 통신기기를 넣은 후 파우치를 개폐함에 따라 신호가 차폐되어 블루투스 통신이 끊어짐을 확인하였다. 이러한 결과는 SWCNT/Cu 복합 필름이 우수한 차폐 특성을 보여주며 전자파 차폐 소재로 사용될 수 있음을 나타낸다.

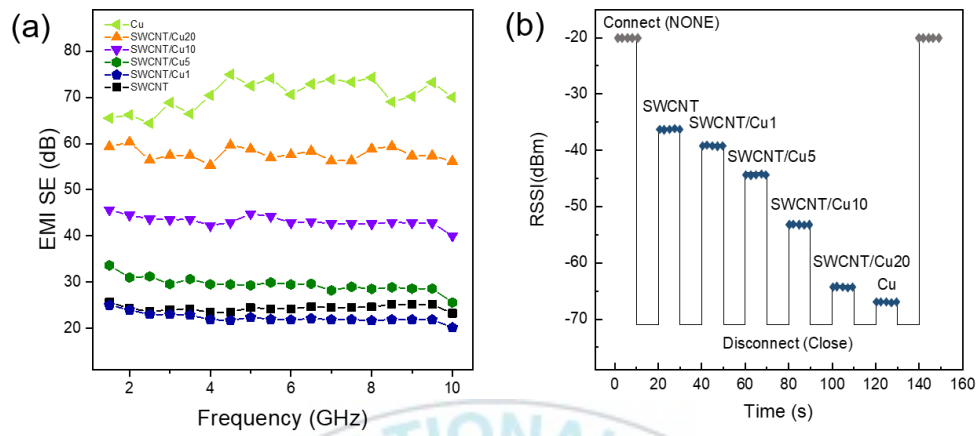


그림 21. a) 1.5–10 GHz 대역의 차폐 효과, b) 수신 신호 강도 표시 변화

V. 요약

본 연구에서는 단일벽 탄소나노튜브와 구리 포메이트를 활용하여 광소결이 가능한 복합 소재를 제조하였으며 유연 전자파 차폐 전극으로 활용하였다. 복합체 합성 시 구리 포메이트와의 호환성과 수분산성 개선을 위해 다수의 카보닐기를 갖는 탄소나노튜브를 도입하였다. 탄소나노튜브 표면의 카보닐기는 구리 포메이트의 리간드로 작용하여 열분해를 촉진하고 효과적인 핵생성이 가능하다. 복합 소재는 합성 시 함량과 광소결 에너지 제어를 통해 최적의 특성을 갖는 조건을 확립하였으며, IPL 광소결 시 구리 포메이트는 열분해 반응에 의해 금속 구리로 환원된다. 탄소나노튜브 또한 광에너지에 의해 환원되어 결정성을 회복하기 때문에 우수한 전기적 특성의 구현이 가능하다. 이때 산화가 쉽게 발생하는 구리의 단점을 보완하기 위해, 다중 조사 조건에서 충분한 냉각 시간을 제공하여 산화구리의 발생을 방지하였다. 이렇게 제조된 복합전극은 굽힘 테스트를 통해 내구성을 확인하였고, 그 결과 10,000 회의 반복적인 굽힘에도 저항의 증가 없이 우수한 특성을 나타내었다. 이는 탄소나노튜브와 구리 나노입자가 표면뿐만 아니라 내부까지 균일하게 혼합된 모폴로지로 합성되어 외부장력에도 균열이 발생하지 않기 때문이다. 이러한 결과는 기존의 입자 형태로 인하여 유연 소자의 적용에 한계점을 가졌던 구리 나노입자 전극의 문제점을 보완할 수 있다. 마지막으로 이와 같은 우수한 유연성과 전기적 특성을 활용하여 전자파 차폐 전극으로 적용하였다. 전자파 차폐 효과 및 RSSI 측정은 1GHz~10GHz 의 주파수 범위에서

측정하였으며, 그 결과 복합 전극은 최대 60.3 dB 의 우수한 차폐 효과를 나타내어 전자파 차폐 소재로서의 적용 가능성을 확인하였다. 또한 복합 전극으로 제작된 파우치에 무선 통신기기를 넣은 후 개폐함에 따라 외부에서 수신되는 신호가 차폐되었으며, 이러한 결과는 탄소나노튜브/구리 복합 전극이 실제 유연 전자파 차폐 소재로 적용될 수 있음을 보여주었다.



참고 문헌

- [1] J. S. Kim, D. Ko, D. J. Yoo, D. S. Jung, C. T. Yavuz, N. I. Kim, I. S. Choi, J. Y. Song & J. W. Choi. *Nano Lett.* **2015**, 15, 2350–2357
- [2] Z. Chen, J. W. F. To, C. Wang, Z. Lu, N. Liu, A. Chortos, L. Pan, F. Wei, Y. Cui & Z. Bao. *Adv. Energy Mater.* **2014**, 1400207
- [3] Z. Wang, F. Mo, L. Ma, Q. Yang, G. Liang, Z. Liu, H. Li, H. Zhang & C. Zhi. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, 10, 44527–44534
- [4] H. K. Choi, A. Lee, M. Park, D. S. Lee, S. Bae, S. K. Lee, S. H. Lee, T. Lee & T. W. Kim. *ACS Nano* **2021**, 15, 829–839
- [5] Z. Chen, C. Xu, C. Ma, W. Ren & H. M. Cheng. *Adv. Mater.* **2013**, 25, 1296–1300
- [6] C. Liang, K. Ruan, Y. Zhang & J. Gu. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, 12, 18023–18031
- [7] Z. Zeng, F. Jiang, Y. Yue, D. Han, L. Lin, S. Zhao, Y. B. Zhao, Z. Pan, C. Li, C. Nystrom & J. Wang. *Adv. Mater.* **2020**, 1908496
- [8] Y. Wang, C. Yan, S. Y. Cheng, Z. Q. Xu, X. Sun, Y. H. Xu, J. J. Chen, Z. Jiang, K. Liang & Z. S. Feng. *Adv. Funct. Mater.* **2019**, 29, 1902579
- [9] J. S. Lee, J. Oh, J. Jun & J. Jang. *ACS Nano* **2015**, 9, 7783–7790
- [10] S. Das, R. Gulotty, A. V. Sumant & A. Roelofs. *Nano Lett.* **2014**, 14, 2861–2866

- [11] Q. He, Z. Zeng, Z. Yin, H. Li, S. Wu, X. huang & H. Zhang. *small* **2012**, 8, 2994–2999
- [12] J. Di, X. Zhang, Z. Yong, Y. Zhang, D. Li, R. Li & Q. Li. *Adv. Mater.* **2016**, 28, 10529–10538
- [13] S. Ryu, P. Lee, J. B. Chou, R. Xu, R. Zhao, A. J. Hart & S. Kim. *ACS Nano* **2015**, 9, 5929–5936
- [14] T. J. Mun, S. H. Kim, J. W. Park, J. H. Moon, Y. Jang, C. Huynh, R. H. Baughman & S. J. Kim. *Adv. Funct. Mater.* **2020**, 30, 2000411
- [15] S. Pan, H. Lin, J. Deng, P. Chen, X. Chen, Z. Yang & H. Peng. *Adv. Energy Mater.* **2014**, 1401438
- [16] L. Hu, H. S. Kim, J. Y. Lee, P. Peumans & Y. Cui. *ACS Nano* **2010**, 4, 2955–2963
- [17] Y. Sun, M. Chang, L. Meng, X. Wan, H. Gao, Y. Zhang, K. Zhao, Z. Sun, C. Li, S. Liu, H. Wang, J. Liang & Y. Chen. *Nature Electronics* **2019**, 2, 513–520
- [18] Q. Nian, M. Saei, Y. Xu, G. Sabyasachi, B. Deng, Y. P. Chen & G. J. Cheng. *ACS Nano* **2015**, 9, 10018–10031
- [19] D. H. Shin, S. Woo, H. Yem, M. Cha, S. Cho, M. Kang, S. Jeong, Y. Kim, K. Kang & Y. Piao. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, 6, 3312–3319

- [20] S. K. Tam, K. Y. Fung & K. M. Ng. *Journal of Materials Science* **2017**, 52, 5617–5625
- [21] K. M. Huang, H. Tsukamoto, Y. Yong, H. L. Chiu, M. T. Nguyen, T. Yonezawa & Y. C. Liao. *RSC Adv.* **2017**, 7, 25095–25100
- [22] A. Hirsch & O. Vostrowsky. *Functional Molecular Nanostructures* 2005, 193–237
- [23] Y. Hou, J. Tang, H. Zhang, C. Qian, Y. Feng & J. Liu. *ACS Nano* **2009**, 3, 1057–1062
- [24] J. C. Charlier, X. Blase & S. Roche. *Rev. Mod. Phys.* **2007**, 79, 677.
- [25] M. Monthieux, P. Serp, E. Flahaut, M. Razafinimanana, C. Laurent, A. Peigney, W. Bacsa & J. M. Broto. *Nanotechnology Handbook (ed. B. Bhushan)* **2010**, 3rd Edition (revised), 47–118
- [26] A. Hirsch. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 1853–1859
- [27] R. J. Chen, S. Bangsaruntip, K. A. Drouvalakis, N. W. S. Kam, M. Shim, Y. Li, W. Kim, P. J. Utz & H. Dai. *PNAS* **2003**, 100, 4984–4989
- [28] S. Banerjee, H. B. Tirandai & S. Wong. *Adv. Mater.* **2005**, 17, 17–29
- [29] M. Vaseem, G. McKerricher & A. Shamim. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, 8, 177–186
- [30] A. Mamidanna, Z. Song, C. Lv, C. S. Lefky, H. Jiang & O. J. Hildreth. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, 8, 12594–12598

- [31] C. E. Knapp, J. B. Chemin, S. P. Douglas, D. A. Ondo, J. Guillot, P. Choquet & N. D. Boscher. *Adv. Mater. Technol.* **2018**, 3, 1700326
- [32] H. M. Lee, S. Y. Choi & A. Jung. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, 5, 11, 4581–4585
- [33] H. M. Lee, H. B. Lee, D. S. Jung, J. Y. Yun, S. H. Ko & S. B. Park. *Langmuir* **2012**, 28, 13127–13135
- [34] H. M. Lee, S. Y. Choi, K. T. Kim, J. Y. Yun, D. S. Jung, S. B. Park & J. Park. *Adv. Mater.* **2011**, 23, 5524–5528
- [35] Y. Farraj, M. Grouchko & S. Magdassi. *Chem. Commun.* **2015**, 51, 1587–1590
- [36] W. Xu & T. Wang. *Langmuir* **2017**, 33, 82–90
- [37] C. Paquet, T. Lacelle, B. Deore, A. J. Kell, X. Liu, I. Korobkov & P. R. L. Malenfant. *Chem. Commun.* **2016**, 52, 2605–2608
- [38] Y. Yong, M. T. Nguyen, H. Tsukamoto, M. Matsubara, Y. C. Liao & T. Yonezawa. *Scientific Reports* **2017**, 7, 45150
- [39] Y. Kawaguchi, Y. Hotta & H. Kawasaki. *Materials Chemistry and Physics* **2017**, 197, 87–93
- [40] D. Deng, T. Qi, Y. Cheng, Y. jin & F. Xiao. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* **2014**, 25, 390–397
- [41] Y. Choi, K. D. Seong & Y. Piao. *Adv. Mater. Interfaces* **2019**, 6, 1901002

- [42] W. H. Antink, Y. Choi, K. D. Seong & Y. Piao. *Sensors and Actuators B* **2018**, 255, 1995–200
- [43] J. H. Yu, Y. Rho, H. Kang, H. S. Jung & K. T. Kang. *International Journal of Precision Engineering and Manufacturing–Green Technology*. **2015**, 2, 333–337
- [44] J. W. Lee, J. Y. Cho, M. J. Kim, J. H. Kim, J. H. Park, S. Y. Jeong, S. H. Seo, G. W. Lee, H. J. Jeong & J. T. Han. *Scientific Reports* **2021**, 11, 5140
- [45] G. Luo, H. Yao, M. Xu, X. Cui, W. Chen, R. Gupta & Z. Xu. *Energy Fuels* **2010**, 24, 419–426
- [46] H. Pal, V. Sharma. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* **2015**, 25, 154–161
- [47] C. Subramaniam, T. Yamada, K. Kobashi, A. Sekiguchi, D. N. Futaba, M. Yumura & K. Hata. *Nature Communications* **2013**, 4, 2202
- [48] W. M. Daoush, B. H. Lim, C. B. Mo, D. H. Nam & S. H. Hong. *Materials Science and Engineering A* **2009**, 24, 513–514
- [49] A. Bor, B. Ichinkhorloo, B. Uyanga, J. Lee & H. Choi. *Power Technology* **2018**, 323, 563–573
- [50] S. J. Yoo, S. H. Han & W. J. Kim. *Carbon* **2013**, 61, 487–500
- [51] K. D. Seong, J. M. Kim, J. Kang, M. Hwang, C. Lee & Y. Piao. *Adv. Mater. Interfaces* **2018**, 5, 1800502

- [52] J. W. Lee, J. H. Kwak, J. Kim, S. Jeong, J. H. Park, S. Y. Jeong, S. H. Seo, J. T. Han, G. W. Lee, K. J. Baeg, H. S. Yang & H. J. Jeong. *Adv. Mater. Interfaces* **2021**, 2100769
- [53] Y. R. Jang, S. J. Joo, J. H. Chu, H. J. Uhm, J. W. Park, C. H. Ryu, M. H. Yu & H. S. Kim. *International Journal of Precision Engineering and Manufacturing–Green Technology* **2021**, 8, 327–363
- [54] Y. T. Hwang, W. H. Chung, Y. R. Jang & H. S. Kim. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, 8, 8591–8599
- [55] H. J. Hwang, S. J. Joo & H. S. Kim. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, 7, 25413–25423
- [56] S. Jang, Y. Seo, J. Choi, T. Kim, J. Cho, S. Kim & D. Kim. *Scripta Materialia* **2010**, 62, 258–261
- [57] B. Shen, W. Zhai & W. Zheng. *Adv. Funct. Mater.* **2014**, 24, 4542–4548
- [58] J. Liu, H. B. Zhang, R. Sun, Y. Liu, Z. Liu, A. Zhou & Z. Z. Yu. *Adv. Mater.* **2017**, 29, 1702367
- [59] P. Li, D. Du, L. Guo, Y. Guo & J. Ouyang. *J. Mater. Chem. C*, **2016**, 4, 6525–6532
- [60] B. Yao, W. Hong, T. Chen, Z. Han, X. Xu, R. Hu, J. Hao, C. Li, H. Li, S. E> Perini, M. T. Lanagan, S. Zhang, Q. Wang & H. Wang. *Adv. Mater.* **2020**, 32, 1907499

- [61] S. Geetha, K. K. Satheesh Kumar, Chepuri R. K. Rao, M. Vijayan & D. C. Trivedi. *Journal of Applied Polymer Science* **2009**, 112, 2073–2086
- [62] Q. Song, F. Ye, X. Yin, W. Li, H. Li, W. Liu, K. Li, K. Wie, X. Li, Q. Fu, L. Cheng, L. Zhang & B. Wei. *Adv. Mater.* **2017**, 29, 1701583
- [63] L. Wu, Q. Hu, R. Wei, X. Mai, N. Naik, D. Pan, Z. Guo, Z. Shi. *Carbon* **2021**, 176, 88–105
- [64] S. Sankaran, K. Deshmukh, M. B. Ahamed & S. K. K. Pesha. *Composite Part A* **2018**, 114, 49–71
- [65] K. Jagatheesan, A. Ramasamy, A. Das & A. Basu. *Indian Journal of Fibre & Textile Research* **2014**, 39, 329–342
- [66] M. H. A. Salah & U. Sundararaj. *Carbon* **2009**, 47, 1738–1746
- [67] J. T. Han, J. Y. Cho, J. H. Kim, J. I. Jang, J. S. Kim, H. J. Lee, J. H. Park, J. S. Chae, K. C. Roh, W. Lee, J. W. Hwang, H. Y. Kim, H. J. Jeong, S. Y. Jeong & G. W. Lee. *Chem. Mater.* **2019**, 31, 3468–3475