

유기 투명 전극 필름

이종우 · 김철환 · 윤현남

1. 서론

컴퓨터와 각종 가전기기, 통신 기기가 디지털화 되고 급속히 고성능화됨에 따라 대화면 및 휴대 가능한 디스플레이의 구현이 절실히 요구되어지고 있다. LCD, PDP 등을 비롯한 평판디스플레이는 20세기 디스플레이의 주류를 이루었던 CRT가 주로 사용되던 모니터, TV 등 기존 시장을 잠식해감과 동시에 노트북, 이동 전화, PDA 등의 새로운 제품을 창출하면서 시장을 급속도로 확대해 가고 있다. 또한 미래사회는 디지털 네트워크를 통해 대규모의 다양한 정보를 시간과 환경에 관계없이 언제 어디서든지 서버나 네트워크에 접속하여 이용하는 시대가 될 것이며, 정보화 기기의 개인화 및 네트워킹화가 가속될 전망이다.

최근에는 이러한 흐름에 부합하는 이동전화, PDA 등을 포함하여 전자책, 전자신문 등과 같은 새로운 상품이 구체화되고 있으며, 전자칠판과 같은 교육, 업무용 및 CAD, CAM 화면 등 산업용 디스플레이, 매

장 전광판, 광고판, 홍보물과 같은 응용분야가 새롭게 개척되고 있다.

특히, 이동 통신 분야의 휴대용 디스플레이나 차세대 두루마리 디스플레이, 광고판, 홍보물 등 일회용의 저가 디스플레이가 요구되는 응용분야에 대해서는 기존의 디스플레이 제조 기술과 차별화되는 경제적인 기술로 제조된 디스플레이의 출현이 요구되어지며, 이러한 디스플레이는 대화면이면서도 가볍고 휴대 간편하여야 한다.

기존의 평판 디스플레이의 경우, 화상을 구현하는



김철환

1991 한국과학기술원 화학공학과 (학사)
1993 한국과학기술원 화학공학과 (석사)
1997 한국과학기술원 화학공학과 (박사)
1997 ~ 2000 한솔화학 선임연구원
2000 ~ 현재 (주)디피아이 솔루션스 기술연구소 소장



이종우

1995 연세대학교 화학공학과 (학사)
1997 한국과학기술원 화학공학과 (석사)
2001 한국과학기술원 화학공학과 (박사)
2001 ~ 2002 한국과학기술원 화학공학과 (Post-Doc.)
2002 ~ 현재 (주)디피아이 솔루션스 기술연구소 책임연구원



윤현남

1968 서울대학교 화학공학과 (학사)
1975 Rutgers Univ. 고분자공학과 (박사)
1975 ~ 1977 McGill Univ. (Post-Doc.)
1977 ~ 1998 Hoechst Celanese Research Fellow
2000 ~ 현재 (주)디피아이 솔루션스 기술연구소 대표이사

Organic Transparent Electrode Films

(주)디피아이 솔루션스 기술연구소 (Jong Woo Lee, Chul Hwan Kim, and Hyun Nam Yoon, R&D Center, DPI Solutions, Inc., #1601, Hanwha Chemical R&D Center, Shinsung-dong, Yusung-gu, Daejeon 305-345, Korea) e-mail: jwlee@dpisolutions.net

소재는 액정이나 형광체, 전기 발광체 등으로 서로 다르지만, 금속 산화물 전극이 진공 공정으로 도포된 유리기관 사이에 화상을 구현할 수 있는 소재를 채우고 각 화소를 포토리소그래피 공정으로 제조된 박막트랜지스터 (TFT : thin film transistor)로 제어하는 공통된 구조를 나타내고 있다. 기존의 평판 디스플레이에 사용되는 유리기관은 전극 생성이나 TFT 제조등의 공정상에서는 안정성이 있어 유리하지만 무겁고 단단하기 때문에 두루마리 디스플레이나 이동 통신용으로는 적합하지 않다. 또한 금속 산화물 전극이나 실리콘 반도체를 이용한 TFT는 유리 기관상에 제조하는 공정 기법이 잘 개발되어 있지만 진공 상태에서 작업이 이루어지며, 포토리소그래피를 이용해야하기 때문에 공정중에 소모되는 비용이 상당히 큰 단점이 있다. 따라서 차세대용 플렉서블 디스플레이 (flexible display)는 플라스틱 기관을 기반으로 코팅 및 프린팅 기법을 이용하여 유기 전극과 유기 TFT를 제조함으로써 가볍고 경제적으로 제조되어야만 기존의 평판디스플레이에 비해 경쟁력을 갖게 된다.^{1,2}

본고에서는 디스플레이용 투명 화소 전극 재료 및 제조 공정에 대한 간단한 소개와 플렉서블 디스플레이용 투명 전극 필름으로 개발되고 있는 유기 전극 재료로써 전도성 고분자를 이용한 전극과 탄소나노튜브를 이용한 투명전극에 대해 소개하고자 한다.

2. 디스플레이용 전극

디스플레이용 전극은 **그림 1**에 나타난 바와 같이 박막트랜지스터를 이루는 게이트, 소스, 드레인의 세

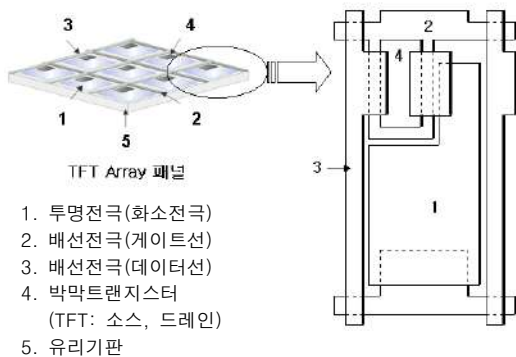


그림 1. 디스플레이용 전극.

개의 단자 전극과 이들을 드라이버와 연결하는 배선 전극 및 이미지를 구현하는 화소전극으로 구성된다.

대표적인 예로써 LCD용 TFT array 제조 공정은 게이트 전극, 게이트 절연막, 반도체 채널, 화소전극, 데이터 전극 (배선 전극) 및, 소스, 드레인 전극으로 구성된다. 각 층은 진공 상태에서 스퍼터링하여 박막을 형성한 후 회로를 구성하기 위하여 화학약품으로 에칭하는 공정을 거쳐 제조된다.

먼저, 유리 기관상의 불순물 입자나 유기 물질들을 세정하여 제거함으로써, 증착될 게이트 금속 박막과 유리 기관사이의 접착력을 향상시켜주고, 스퍼터링에 의하여 게이트 금속막을 증착한다. 증착된 게이트 전극은 포토레지스트 및 에칭 공정을 통해 게이트선과 storage 커패시터 전극으로 패터닝되며, 일반적으로 실리콘 질화막인 게이트 절연막과 채널 역할을 하는 α -Si:H막, 소스 및 드레인 전극과의 오옴 접촉층으로 사용되는 $n+\alpha$ -Si:H막을 순차적으로 적층한 후 포토레지스트 및 에칭 공정으로 패터닝한다.

이후 화소의 동작을 위한 Indium Tin Oxide (ITO) 화소 전극을 스퍼터링에 의해 형성하게 되는데, 증착 후 annealing하여 비저항을 낮추고 투과율도 향상시킨다. 화소 전극 역시 포토레지스트 및 에칭 공정을 통해 패터닝하게 된다. 그 위에 데이터선 및 소스, 드레인 전극을 금속 박막 증착, 포토레지스트, 에칭 공정을 통해 형성함으로써 박막 트랜지스터를 완성하게 된다.

기존에 사용되고 있는 게이트 전극 재료로는 배선의 RC delay를 최소화하기 위하여 저저항의 알루미늄, 구리, 크롬 등이 주로 이용되고 있으나, 순수한 알루미늄은 후속 공정에 사용되는 화학약품에 대한 내성이 약하고 고온 공정시 배선 결함의 문제를 야기시키기 때문에 주로 합금 혹은 다층의 적층구조로 적용하고 있다. 금속 박막 생성시에는 유리 기관과의 접착성, 화소 전극과의 접촉 저항, 게이트 전극 간의 단락 발생 억제, 재료의 용점 등을 고려하여야 한다.

소스, 드레인 전극은 티타늄, 니켈-코발트 전극 등 서로 다른 성분으로 이루어진 복합체인데, 저항 성분이 작은 금속을 ITO와 같은 투명 전극과 연결시키고, 상대적으로 더 저항이 작은 다른 금속을 적층하여 접촉 저항을 낮추고 있다.

화소전극은 주로 ITO가 이용되고 있으며 SnO_2 , ZnO 등이 연구되고 있다. 게이트 전극 및 화소전극 간의 접촉 저항을 감소시켜 대면적 디스플레이에 적

용하기 위하여 니켈 실리사이드 또는 금속 (Mo, Cr, Al, Ti, Au, Pd, Ag 등) 층을 전극층 사이에 형성시키는 경우도 있다.

2.1. 투명 전극 (화소 전극)

평판디스플레이 및 플렉서블 디스플레이의 상판 화소전극은 전면이 투명전극으로 코팅되어 있는 공통전극이며, 하판은 패터닝된 화소 전극과 이를 구동하는 박막트랜지스터로 이루어져 있다.

투명 전극은 비저항이 $1 \times 10^{-3} \Omega/\text{cm}$ 이하, 면저항이 $10^3 \Omega/\text{cm}$ 이상으로 전기전도성이 우수하고 380에서 780 nm의 가시광선 영역에서의 투과율이 80% 이상이라는 두가지 성질을 만족시키는 박막을 의미한다. 투명 전도막 재료는 전하를 운반할 수 있는 캐리어가 충분하고 이들 캐리어가 쉽게 움직일 수 있는 구조를 가지고 있는 것이 중요하다. 밴드갭이 3.2 eV 이상인 반도체는 전자의 밴드간 전이에 의한 광흡수가 350에서 400 nm 이상의 에너지를 갖는 자외선 영역에서 생겨나며, 가시광선 영역에서는 광흡수가 일어나지 않기 때문에 투명해진다.³

투명전극은 투과도 대비 전도특성에 따라 그 응용분야가 달라지게 되는데, **그림 2**에 투명전극의 응용분야를 나타내었다. 투명 전극은 지금까지 대전방지막, 열반사막, 면발열체, 광전변환소자 및 각종 평판 디스플레이의 투명 전극 등으로 사용되어 왔다. 특히 최근에는 종래의 CRT에 비해서 소형인 동시에 얇은 LCD 및 평판 디스플레이의 수요가 사무기기 및 TV 등 대형 기기와 휴대전화, 전자 수첩 등의 휴대용 소형 기기를 중심으로 해서 증가하고 있어 이와 동시에 화소 전극으로 이용되는 투명 전극의 수요도 급속히 증가하고 있다. 이와 같은 평판 디스플레이에 사용되는 투명전극 재료는 전기적 특성 및 에칭특성

이 우수하고 광투과도가 우수한 재료가 필요한데 현재는 지금까지 개발된 재료 중 가장 우수한 물성을 나타내고 있는 ITO가 대부분 사용되고 있으며, 플렉서블 디스플레이용 전극재료로 ITO 뿐만아니라 금속 박막, 전도성 파우더를 포함하고 있는 복합재, 전도성 고분자등의 유기재료가 새로운 전극재료로 연구 개발되고 있다.

2.2 투명 전극 재료

2.2.1 금속 전극 재료

금, 은, 구리 등의 금속을 스퍼터하여 얇은 박막으로 코팅함으로써 전도성이 우수한 전극을 제조할 수 있으나 투과도를 유지하기 위하여 박막으로 코팅할 경우 금속 필름의 표면 강도가 약하기 때문에 마찰저항이 충분하지 못하게 된다. 또한 금속 기판과 투명 플라스틱 필름간의 접착력이 우수하지 못하기 때문에 전극 기판의 안정성이 취약한 단점이 있다. 물성을 보강하기 위하여 ITO와 은을 다층으로 설계하여 막두께는 얇고 저저항을 유지할 수 있도록 전극을 제조하는 경우도 있으나 플라스틱 기판과 전극층의 열팽창계수의 차이로 인하여 공정중 혹은 사용중에 기판에 변형이 생기는 문제점은 여전히 존재한다.⁴

2.2.2. 금속 산화물 전극 재료

금속 산화물 전극으로 인듐 (indium), 주석 (tin), 아연 (zinc), 티타늄 (titanium), 안티몬 (antimony) 등의 다양한 금속의 산화물이 연구 개발되어져 왔으나 Bixbyte 결정구조를 갖는 산화인듐 (In_2O_3)에 약 5에서 10% 정도의 산화주석 (SnO_2)이 포함된 화합물 반도체인 ITO가 가장 널리 이용되고 있다. ITO는 4가인 주석이온 (Sn)으로 3가인 인듐이온 (In)을 치환함으로써 환원분위기에서의 열처리를 통하여 n-형 반도체가 된다. ITO는 거의 모든 평판디스플레이

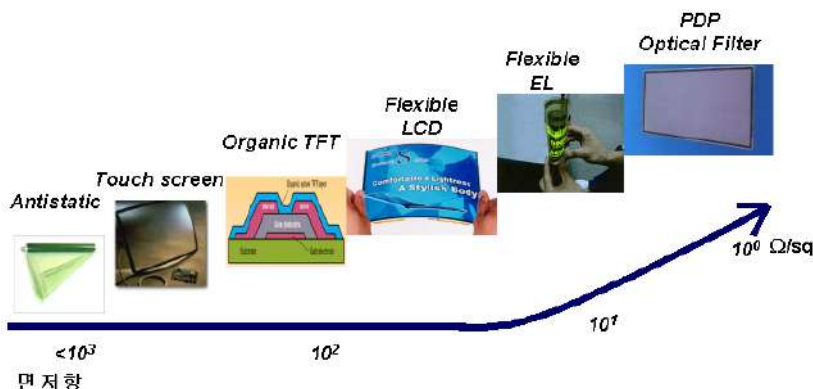


그림 2. 투명전극의 응용분야.

의 전면전극으로 사용되고 있기는 하지만, 값이 비싼 인듐(In)을 주성분(약 90에서 95%)으로 하고 있기 때문에 이를 대체할만한 투명전극재료에 대한 연구개발이 전 세계적으로 매우 활발하게 이루어지고 있다. 이 중에서 ZnO박막은 값이 싸지만 비저항이 ITO 박막에 비해 높고 화학적 안정성도 크게 떨어지는 문제점이 있고, ATO막은 SnO₂ 박막에 Sb를 소량 첨가한 것으로 에칭 특성이 좋지 않고 결정화 온도가 높아 플라스틱 기판에 적용하기 어려운 문제점이 있다. 현재 평판디스플레이용 전극으로는 일본의 NEC가 자사의 플라즈마 디스플레이 패널에 SnO₂ 박막을 사용하고 있는 것을 제외하면, 모든 디스플레이의 투명전극으로 ITO 박막을 사용하고 있다.

일반적으로 ITO 전극은 화학기상증착법, 스프레이법, 도포법, 열 증착법, 이온 플레이팅법 그리고 스퍼터링 등 다양한 방법에 의해 제조가 가능하다. 현재 상업적인 양산을 위해서는 대형기판에 균일한 박막 제조가 가능하고 고품질의 막을 얻는 것이 가능한 스퍼터법이 주로 사용되고 있다. 그중에서도 고속으로 박막제조가 가능한 마그네트론 스퍼터법이 가장 광범위하게 이용되고 있다. 그러나 스퍼터법으로 금속 산화물 막을 제조할 때에는 음이온 충격에 의한 막손상으로 저항이 증가되는 단점이 있다.⁵

스퍼터법에 의한 ITO 박막 제조시 기판온도 또한 중요한 인자가 되는데, 기판온도에 따라 ITO 막의 비저항 및 에칭특성이 크게 영향을 받는다. 일반적으로 제조온도가 증가함에 따라 ITO막의 비저항은 감소하는데, 이것은 결정성의 향상에 의한 이동도의 증가 및 첨가원소 Sn에 의한 캐리어 전자 밀도의 증가에 기인한다. 또한 ITO 막의 습식 에칭 속도는 150 °C에서 200 °C 부근인 결정화 온도를 전후해서 큰 변화가 있다. 특히 결정화 온도 부근에서는 비정질과 결정질이 혼재한 막이 되므로 에칭특성이 매우 불안정하고 재현성이 없게 되는 경우가 있다. 이는 미소한 조건의 변화에 의해 비정질과 다결정질의 비율이 쉽게 변화하기 때문에 균일한 물성을 얻기 어렵기 때문이다. 따라서 에칭속도가 안정한 균일한 막을 얻기 위해서는 가능한 한 결정화 온도 영역을 피하여 저온에서 균일한 비정질막으로 제조하든가, 또는 200 °C 이상의 기판온도에서 충분히 결정화한 다결정막으로 제조할 필요가 있다. 그러나 실제 액정 공정에 있어서는 TFT 소자 및 칼라 필터 등의 내열성 문제 때문에 결정화 온도에 가까운 200 °C 전후의 온도에서 ITO막을 제조하는 경우가 많다. 이

경우 예비가열 및 막제조 중에 기판온도가 소자나 필터의 내열온도를 초과하지 않도록 하는 동시에 ITO 막이 충분히 결정화 하도록 좁은 영역에서 기판온도를 제어해야만 한다.

플렉서블 디스플레이의 경우 진정한 유연성 및 저가격성, 경량화를 구축하기 위하여 기존에 사용하고 있는 유리기판을 투명하고 유연한 플라스틱 기판으로 대체하여야 하는데, 플라스틱 기판은 내열온도가 유리기판에 비해 상당히 낮아 150에서 200 °C 정도의 내열성을 갖는 투명기판이 개발되어 있는 상태이기 때문에 기존에 사용하고 있는 ITO 전극을 플라스틱 기판 위에 스퍼터하여 투명전극을 구성할 경우에는 열처리등이 용이하지 않아 막의 비저항을 낮추는데 제약이 있다. 뿐만 아니라 ITO는 열팽창 계수가 고분자에 비해 작아 디바이스 제조시 혹은 구동중 오랜 열이력에 의하여 기판과 전극이 서로 다른 비율로 열팽창함으로써 기판의 변형이 초래될 수 있다. 또한 기존의 ITO 전극은 기계적 강도가 약하고(brittle) 쉽게 부서지기 때문에 플렉서블 디스플레이용 전극 기판이 휨에 따라 전극의 표면 저항이 증가하는 문제점이 있다.

ITO 막을 에칭하여 회로를 구성하기 위해서는 스퍼터된 전극을 포토레지스트 공정을 거친 후, 20% 염산과 5% 질산 수용액에 약간의 액체 계면활성제를 포함시킨 용액으로 에칭한다. 에칭 공정을 마무리하기 위해서는 마지막으로 탄산나트륨 10% 수용액으로 처리하고 초순수로 여러 차례 세척한 후 순도 높은 질소나 공기를 불어넣어 건조시킨다. 이처럼 ITO 막의 패터닝 공정은 광민감성 수지의 도포, 패터닝의 인쇄, 현상, 포토레지스트의 제거 등 많은 스텝을 포함하고 있으며 레지스트 잉크로 마스크 층을 만들 때 건조 공정에 필요한 시간이 길기 때문에 생산성이 좋지 못하고 공정 비용이 많이 소요된다. 또한 부식성이 강한 액으로 에칭을 하기 때문에 환경 오염 문제가 심각하다는 단점도 가지고 있다.

금속 산화물 전극의 기계적 물성이 취약하여 플라스틱 기판에 적용하기 어렵다는 단점을 해결하기 위하여 전도성 고분자를 금속 산화물 전극위에 한층 더 코팅함으로써 기판을 구부리거나 접었을 때에도 저항이 급격하게 증가하는 것을 억제하는 연구도 진행되었으나 투과도가 상대적으로 낮아지기 때문에 근본적인 해결책은 되지 못하고 있다.⁶

2.2.3 복합재 전극 재료

금속 재료, 탄소 섬유, 흑연등 전도성 탄소입자, 전

도성 고분자 등 전도성 파우더를 포함하고 있는 복합재를 전극재로 이용하는 경우, 일반적으로 유기 전도성 필러는 매질내에서 마이크론 혹은 서브 마이크론 크기로 응집되어 존재하기 때문에 이들을 이용하여 매질의 전도특성을 향상시키기 위해서는 percolation이 될 수 있도록 수습%를 첨가하여야 하며 필러의 함량이 이처럼 많은 경우에는 기계적 물성이나 광학적 특성이 좋지 않다.

그러나 필러와 매질이 서로 상호작용을 하는 경우에는 percolation threshold가 낮아지며, 또한 나노 분산할 경우 표면적이 크게 증가하여 수% 혹은 그 이하에서도 percolation될 수 있다.⁷

따라서 복합재 전극을 투명전극으로 이용하기 위해서는 첨가되는 필러를 수습 나노미터의 크기로 매트릭스에 분산하여 적은 양으로도 전기적인 percolation을 이룰 수 있도록 시스템을 디자인하여야 한다.

3. 플렉서블 디스플레이용 투명 전극

3.1 플렉서블 디스플레이용 투명 전극 구성시 고려사항

휴대가능하거나 대면적의 플렉서블 디스플레이를 구현하기 위해서는 신문처럼 접거나 말 수 있는 재질의 디스플레이 재료가 필요하다. 이를 위해서 디스플레이용 전극 재료는 투명 (투과도 80%이상)하면서도 낮은 저항값 (면저항 100 Ω /sq 이하)을 나타낼 뿐만 아니라 소자를 휘거나 접었을 때에도 기계적으로 안정할 수 있도록 높은 강도를 나타내어야 하고, 플라스틱 기판의 열팽창계수와 유사한 열팽창계수를 갖고 있어서 기기가 과열되거나 고온인 경우에도 단락되거나 면저항의 변화가 크지 않아야 한다. 또한 기판 재료와의 접착력이 우수하여야 하며, 액정, 형광체, 발광체등 이미지 재료나 유전체와의 계면 특성이 우수하여야 한다. 투명전극은 소자 제작시 공정상의 안정성을 위하여 각종 유기용매에 대한 내화학성이 만족되어야 하며 기기의 신뢰도를 충족하기 위하여 내열, 내습성 등의 내구성(적용 분야에 따라 다르지만, 예를 들어 60 $^{\circ}$ C, 95% 상대습도에서 500 hr 동안 면저항 변화율이 0.1% 이하 등)을 가져야 한다.

투명전극 재료는 궁극적으로 공통전극뿐만 아니라 패터닝된 화소전극, 더 나아가 프린팅 가능한 박막트랜지스터용 전극으로도 이용될 수 있도록 잉크젯이나 열전사 방식 등 프린팅 방식을 적용할 수 있어야 한다. 위의 특성을 모두 만족시키며 프린팅까지 가

표 1. 각종 투명 전극의 특성 비교

	탄소나노튜브 전극	Sputtered ITO	ITO dispersions	Nano metal dispersions	ICP dispersions
투명도	○	○	◎	◎	○
전도도	◎	○	●	○	◎
가격	○	◎	○	●	◎
색상	○	◎	●	○	◎
프린트 가능성	○	●	◎	●	○
유연성	○	●	●	○	○
안정성	○	○	○	○	●

○ Excellent, ◎ Good, ● Poor

능한 투명전극 소재가 개발되면 플렉서블 디스플레이뿐만 아니라 기존의 평판디스플레이에도 그대로 적용되어 공정을 개선함으로써 초저가의 디스플레이를 제조할 수 있게 된다.

표 1에는 플라스틱 기판상에 제조 가능한 각종 전도성 재료들로 구성된 투명전극의 특성을 비교하여 나타내었다. 현재 평판디스플레이의 투명 전극으로 주로 이용되고 있는 스퍼터된 ITO의 경우 플라스틱 기판상에 제조하였을 때 투명도나 전도도가 우수하지만 제조 비용이 높고 에칭이외에 회로 구성 방법이 없으며, 기계적물성이 취약한 단점을 나타내고 있다. 졸겔법을 이용한 ITO 분산액의 경우 단순 코팅 공정을 이용하여 전극을 제조할 수 있기 때문에 스퍼터된 ITO에 비해 제조 비용은 저렴하지만 전도성이나 투명도 등이 매우 취약하다. 금속 박막의 경우 고가이고 프린트 가능성이 없다.

플렉서블 디스플레이용 전극 재료로는 유연성, 접착성, 열팽창특성, 인쇄가능성 등을 고려하였을 때, 플라스틱 기판과 물성의 조화를 가장 잘 이루는 유기물 재료를 이용하는 것이 바람직하며, 현재 가장 많이 연구되고 있는 것은 전도성 고분자를 이용한 전극이며, 최근에는 탄소나노튜브의 우수한 전기적 특성을 이용하려는 시도도 진행되고 있으나 아직 투과도 대비 전도도 특성이 ITO에 못미치고 있으며, 프린팅용 잉크의 개발도 완성되지 못한 상태이다.

3.2 유기 투명 전극 재료

3.2.1 전도성 고분자 투명 전극

전도성 고분자 재료는 고분자 주쇄를 따라 넓게 펼쳐진 π 공역계와 전자가 비편재화된 구조를 갖는 특이한 유형의 고분자이다. 일반적으로 π 공역 형태가 고분자 골격에 존재하면 도핑에 의해 전자 밀도가 비편재화되며 이것으로부터 전기전도가 일어날 수 있

게 된다. 1976년에 전도성 폴리아세틸렌 필름에 할로겐 원소들을 도핑하여 전기전도도를 급격하게 증가시켜 금속의 전도도에 가까운 5000 S/cm를 나타낼 수 있음이 보고된 이후로 전도성 고분자에 대한 본격적인 연구가 시작되어 폴리카라페닐렌, 폴리피롤, 폴리티오펜, 폴리아닐린 등 많은 다른 유형의 전도성 고분자들이 개발되어왔다.

폴리아세틸렌의 경우 I_2 로 도핑하였을 때 1.5×10^6 S/cm 정도의 전기전도도를 보이고 있으나 대기 안정성이 부족하여 대기중에서는 급격히 산화되어 전기전도성이 떨어진다. 반면에 폴리아닐린은 합성 및 유도체화가 쉽고 유기용매에 대한 용해도가 다른 고분자에 비하여 비교적 크다. 폴리아닐린은 산화상태 (1-y) 값에 따라 leucoemeraldine (1-y=0 : 완전 환원형), emeraldine (1-y=0.5 : 중간 산화형), pernigraniline (1-y=1 : 완전 산화형)으로 분리된다. 폴리아닐린은 10^{-11} [S/cm]에서부터 10^2 [S/cm] 까지 13 order 정도나 되는 넓은 전기전도도 영역을 도핑 농도 및 dopant의 선택에 의해 임의로 조절할 수 있는 특징을 갖는 고분자 물질로서 실용성 및 잠재적인 응용성으로 인하여 전 세계적으로 경쟁적인 연구가 진행되고 있다.

그러나 대부분의 전도성 고분자가 용해도가 낮고 공정이 까다로울 뿐만 아니라 **표 2**와 같이 에너지 밴드갭이 3 eV 이하로 반도체적인 성질을 나타내고 있으며 400 nm 이상 가시광선 파장대의 빛을 흡수하기 때문에 근본적으로 색을 띄고 있다. 따라서 투과도를 높이기 위하여 박막으로 코팅할 경우 표면 저항이 높아져서 실제 투명전극으로 개발되지 못하고 있는 실정이다.⁸

전도성 고분자의 용해도를 높이기 위하여 알킬기를 사슬에 도입하는 연구가 활발히 진행되어 왔으나 이는 도핑상태에 영향을 미치게 되어 전도특성을 유지하면서 용해도를 향상시키는데 어려움을 겪어 왔다. 최근에 독일의 Ormecon에서는 폴리아닐린을 도핑하여 전도성 나노입자로 제조하고 유기 용매에 분산시켜 공정 특성을 향상시킨 제품을 개발하

였으며, Ormecon이라는 상품명으로 시판하고 있다. Ormecon 전도도가 15~25 S/cm이고 입자크기가 100 nm 이하인 나노입자 용매 분산체이다.

핀란드의 Panipol에서도 폴리아닐린 나노분산액을 제조하여 용도에 맞는 조성을 개발하여 공급하고 있어 전도성 고분자를 이용한 전극 개발이 다시 활기를 띠게 되었으나 폴리아닐린계 전도성 분산액은 옅은 녹색을 띄는 단점이 있다.⁹

또한 독일의 바이엘에서는 폴리티오펜 유도체를 이용한 나노입자를 수용액내에서 제조하여 baytron P라는 상품명으로 판매하고 있다. baytron P는 분자량 200,000의 폴리스티렌술포산 (PSS-polystyrene sulfonate) 겔에 티오펜 5~10개가 중합된 PEDOT (poly(3,4-ethylenedioxythiophene))가 3.5 Å 간격으로 분포되어 있는 10nm 크기의 일차 입자가 수용액상에 분산되어 있는 제품으로서 수용액상에서는 약 50 nm 정도로 입자가 swelling되어 있다. 가공성과 안정성이 우수하지만 코팅시 전도도는 1 S/cm 정도로 전극 재료로 이용하기 위해서는 필름의 전도성을 높이는 연구가 필요하며, 수분 산액이기 때문에 내습성이 나쁜 단점이 있어 이를 개선하는 노력이 필요하다.

PEDOT을 전자소자에 코팅하기 위하여 유기용매에 대한 용해도를 높이고자 TDA research에서는 PEDOT과 PEG의 블록공중합체를 다양한 형태로 합성하여 ClO_4 등으로 도핑한 후 AedotronTM, OligotronTM이라는 상품명으로 2004년부터 판매를 시작하였으며, nitromethane, propylene carbonate 등의 용매에 쉽게 용해되지만 0.3 S/cm 정도의 비교적 낮은 전도특성을 나타내고 있다.¹⁰

이들 상용화된 전도성 고분자 분산액을 이용하여 투명한 플라스틱 기판위에 코팅한 유기투명전극 제품은 독일의 Agfa에서 2000년에 OrgaconTM이라는 상품명으로 처음 판매를 시작하였는데, 투과율 80%에 면저항 300 Ω /sq를 나타내고 있으나 필름이 Haze하고 면저항 균일성 등이 부족한 단점으로 인해 아직 본격적으로 디스플레이 소자에 적용되지 못하고 있다.¹¹ 일본은 Nagase Chemtex 등 몇몇 기업에서 전도성 고분자 투명전극 필름을 개발하고 있으며, Nagase에서는 DenatronTM이라는 투과율 80%에 면저항 600 Ω /sq인 투명전극을 개발하여 IDW03에서 선보였다. 현재 전세계적으로 개발되어있는 전도성 고분자 투명전극은 투과도 대비 전도도가 낮아 LCD, EL 등 본격적인 디스플레이에는 적용하기 어

표 2. 각종 전도성 고분자의 에너지밴드갭

	에너지밴드갭(eV)
폴리아세틸렌	1.4
폴리티오펜	2.0
폴리피롤	2.5
폴리카라페닐렌	3.0
폴리카라페닐렌 비닐렌	2.6

려우며, 터치패널 용도로는 적용할 수 있으나 전도 특성의 균일성, 내구성 등의 부족으로 제품에 적용된 예가 없는 상태이다. 최근에는 일본의 후지 전자에서 2005년 2사분기에 전도성 고분자 전극 필름을 탑재한 터치패널을 출시하겠다고 발표하였으며, 필립스 전자등에서 전도성 고분자 투명전극을 꾸준히 연구하고 있다.

국내에서는 순천대, 명지대, 고려대 등에서 전도성 고분자의 합성 및 응용연구를 진행하고 있으며, (주) 디피아이솔루션에서는 폴리티오펜계 나노입자 수분산액을 이용하여 도막상태뿐만 아니라 코팅된 나노입자의 형태학을 조절함으로써 입자간의 접촉 저항을 감소시키는 방식으로 PEDOT의 전도도를 100~1000배 가량 향상시켰으며, 자체 투과율이 88%인 PET 필름을 기판으로 roll-to-roll 코팅하였을 때 기판을 포함한 투과율이 80%이고 면저항이 200 Ω/sq 인 PriMetTM 필름을 개발하여 터치패널 및 EL 램프, PDLCD 및 전자종이용 투명전극으로 적용하기 위한 개발을 진행중에 있다 (그림 3).

전도성 고분자 투명전극은 투과도 대비 전도도 및 내구성을 향상시킴으로써 물성 및 가격 우위에 의해 기존의 ITO 필름 시장을 대체해 나갈 것으로 기대된다. 또한 프린팅 방식을 개발하게 되면 기존의 평판 디스플레이용 전극 재료를 대체할 수도 있다. 잉크젯과 같은 프린팅 방식으로 전극을 구성하기 위해서는 전도성 고분자 액의 점도를 수 cPs 정도로 낮추거나 수십 cPs의 액을 프린트 할 수 있는 프린트 헤드를 개발하여야 한다. 또한 잉크젯 헤드를 부식시키지 않도록 적절한 pH를 맞춰주어야 한다. 그러나 이 과정에서 용액의 조성이 바뀌기 때문에 높은 전도도를 유지하기가 어려운 것이 전도성 고분자 프린팅의 가장 큰 문제점이다. 아그파와 영국의 Plastic logics 등에서는 수년전부터 전도성 고분자를 이용



그림 3. 유기투명전극 필름 (디피아이솔루션스 PriMetTM, 코팅 방식 : roll-to-roll, 투과율 87%, 700 Ω/sq).

한 인쇄기법을 연구해 오고 있으며, 원천 기술을 확보하기 위해서는 국내에서도 과감한 투자가 필요한 시점이다.¹²

3.2.2 탄소나노튜브 (탄소나노튜브 복합재) 투명 전극

탄소나노튜브의 구조는 여러 합성 방법과 조건에 따라 달라져서 단층 혹은 다층의 속이 빈 원통형 구조이며, 탄소원자의 육각링들의 배열상태 및 직경, 길이에 따라 전기적으로 다양한 구조를 갖는다. 합성된 원래 시료에는 탄소나노튜브 외에 부산물로 비정질 탄소, 플러렌등의 탄소 함유 물질들과 성장을 위해 촉매로 작용되는 전이금속들이 포함되어 있다. 이러한 부산물들은 탄소나노튜브의 최상의 성능을 제한시킨다.

이런 전이금속들과 탄소 함유물질들을 제거하기 위해 다양한 정제 방법들이 보고되고 있는데, 이런 방법들을 크게 분류해보면 액상 산화법, 기상 산화법, 거르기 크로마토그래피법 등이 있다. 액상 산화법은 질산 용액에 원래의 탄소나노튜브 시료를 담귀 환류시키면 금속들과 부산물 탄소들이 산화되는 방법이다. 질산 처리한 나노튜브들은 튜브 끝부분 그리고 측벽의 결함에 카르복실기를 가진다. 그러나 카르복실기는 높은 온도에서 불안정하기 때문에 아르곤 분위기 하에서 가열하면 쉽게 제거된다.

기상산화법은 주로 단일벽 탄소나노튜브 (SWNT)의 정제에 사용되었던 방법으로 비정질 탄소가 다중벽 탄소나노튜브 (MWNT) 보다 빠른 산화속도에 의해 먼저 산화가 이루어지기 때문에 제거가 가능하지만 정제된 시료를 대량으로 얻기가 불가능하다. 또한 양이온 계면활성제가 존재하는 수용액에서 미세거르기를 통해 SWNT를 한단계로 정제할 수 있는 방법과 초음파를 이용한 거르기 방법으로 순도가 90% 이상 되는 SWNT를 얻을 수 있는 방법이 있다. 그러나 이러한 기존의 정제 방법은 탄소나노튜브의 산화를 수반하기 때문에 탄소나노튜브 표면에 수많은 작용기를 형성하게 되며, 이는 탄소나노튜브의 전기적 특성의 변화를 가져오게 된다.

탄소나노튜브의 전기적 특성은 원통형 구조의 직경과 탄소원자의 육각링들의 배열상태에 따라 달라지는데, SWNT의 경우에는 직경이 거의 유사하므로 대부분 chirality에 의해 전기적 특성이 결정된다. 문헌에 발표되어 있는 SWNT rope 한 가닥의 전도도는 $1.0 \sim 3.0 \times 10^4 \text{ S/cm}$ 이며, 이를 필름으로 제조할 경우에는 $1.3 \times 10^3 \text{ S/cm}$ 인 것으로 알려져 있다. 또한 열처리된 SWNT 필름의 경우는

9.0×10^2 S/cm, SWNT paper의 경우에는 $2.0 \sim 4.0 \times 10^2$ S/cm인 것으로 알려져 있다. SWNT의 전기적 특성 또한 탄소나노튜브의 정제 공정의 영향을 크게 받고 있는데, 2-프로브 방식에 의한 측정 결과 정제 및 절단 공정을 조절함으로써 탄소나노튜브의 저항이 수 $M\Omega$ 로부터 1Ω 까지 변화됨을 확인할 수 있었다

따라서 투명전극을 형성하기 위해 가장 바람직한 탄소나노튜브 전극의 형태는 산화에 의한 결함없이 불순물이 제거된 고순도의 탄소나노튜브 가운데 전도성 탄소나노튜브만을 선택적으로 분리하여 이를 매트릭스에 나노스케일로 고르게 분산하는 것이다. 즉 고성능의 탄소나노튜브 투명전극을 개발하기 위해서는 정제, 분리, 분산 등 탄소나노튜브의 제어기술을 개발하는 것이 매우 중요하다.

탄소나노튜브를 전도성이 없는 바인더 고분자에 분산시키는 경우 투명도는 탄소나노튜브의 percolation threshold에 의해 결정되는데, 이는 탄소나노튜브의 분산도와 관련된다. MWNT를 주로 생산하는 Hyperion사는 MWNT가 1.5~4.5 wt% 포함된 복합체를 개발하여 정전기 발생 억제용 재료로 사용하고 있으나 탄소나노튜브의 함량이 많아 투과율은 기대하기 어렵다.¹³

탄소나노튜브를 효과적으로 분산시키기 위하여 탄소나노튜브와 모노머를 잘 분산시킨 뒤 동시에 중합을 진행하는 방법들이 개발되었는데, 한 예로 C. Park 등은 SWNT를 폴리 이미드의 모노머에 0.1 vol%로 도입한 후 *in-situ*로 중합함으로써 투과율 68% (500 nm)에서 1×10^{-8} S/cm의 전도도를 얻을 수 있었다.¹⁴

Percolation threshold는 복합체내의 탄소나노튜브를 배향시킴으로써 더욱 낮출 수 있는데, J. K. W. Sandler 등은 에폭시 수지내에 MWNT를 배향시킴으로써 0.0025 wt% 만을 도입하고도 0.1 S/cm의 전도도를 얻을 수 있었다.¹⁵

Florida 대학의 Z.Wu 등은 정제된 SWNT를 계면활성제를 이용하여 용매에 분산하고 진공 필터장치를 이용하여 막위에 paper를 형성한 후 이를 기판위에 전이시키는 방식으로 IR 영역에서 투명 (90% 이상 투과도)하며 고전도성 (6700 S/cm)인 얇은 탄소나노튜브 필름을 쉽게 제조할 수 있는 방식을 발표하였다.¹⁶ 또한 미국의 Eikos사는 NanoshieldTM 방식을 이용하여 SWNT 0.04 wt%를 매트릭스에 도입하고 이를 용액 방식으로 코팅하여 투과율 90%

에 면저항 $200 \Omega/\text{sq}$ 인 InvisconTM이라는 투명 전극 필름을 개발하여 상용화에 박차를 가하고 있다.

스페인의 S. Roth등은 계면활성제 SDS (Sodium dodecyl sulfate)에 분산된 탄소나노튜브를 기판위에 분산하여 탄소나노튜브 네트워크를 형성하고 SDS를 제거한 후 전기화학적으로 폴리아닐린, 폴리 피롤등의 전도성 고분자를 기판상에서 중합함으로써 투과율 80%에 면저항 $700 \Omega/\text{sq}$ 인 투명전극을 개발하였다.¹⁷⁻¹⁹

탄소나노튜브, 전도성 고분자 복합체는 투명전극 뿐만 아니라 박막 트랜지스터 및 배선 전극으로도 개발되고 있는데, DuPont은 2003년 3월 DNNSA (dinonylnaphthalene sulfonic acid)로 도핑된 폴리아닐린과 탄소나노튜브를 혼합, 분산하여 7 μm 갭을 갖는 500 μm 전극 라인을 프린트하여 유기 트랜지스터의 소스 드레인 전극으로 사용하였다. 단일 전도성 고분자의 경우 이미징 과정에서 발생하는 열에 의해 특성이 저하되는 반면, 탄소나노튜브가 포함된 복합체는 폴리아닐린-DNNSA 전도성 고분자의 낮은 전도도를 향상시킬 뿐만 아니라 이미징 과정에서 안정성을 나타내었다.²⁰

탄소나노튜브 투명전극의 경우 수많은 노력에도 불구하고 아직은 투과도 대비 전도도가 그다지 높지 않고 패터닝 방식도 잉크젯 등의 프린팅 방식보다는 에칭 방식이 주로 연구되어지고 있는 상황이다. 탄소나노튜브 혹은 복합체 전극의 전도 특성을 향상시키기 위해서는 무엇보다도 탄소나노튜브 자체의 전도 특성을 향상시키는 것이 중요한데, 이를 위해서는 탄소나노튜브를 도핑하여 전자 구조에 변화를 주거나 전체 탄소나노튜브의 약 33%를 차지하고 있는 금속성 탄소나노튜브만을 분리해 내는 방법이 연구되어지고 있다. 한 예로 DuPont과 MIT, Illinois 대학에서 발표한 분리방식은 single strand DNA와 음이온 교환 크로마토그래피를 이용하여 금속성 탄소나노튜브를 분리하는 새로운 방식으로 특별한 sequence의 DNA는 개개의 CNT주변에 helical 구조로 자가 응집하게 되며, 이때 탄소나노튜브의 직경 및 전기적 특성에 따라 정전기적 성질이 달라지는 것을 이용하여 음이온 교환 크로마토그래피로 금속성 탄소나노튜브를 분리하였다.²¹ 앞으로 금속성 탄소나노튜브의 효과적인 분리와 나노스케일에서의 분산 기술을 확립함으로써 고투명성, 고전도성 투명전극의 개발을 실현할 수 있을 것이다.

4. 투명 전극 필름 시장 동향

2004년 현재 투명 전극 시장은 평판디스플레이 시장에 집중되어 있다. 평판 디스플레이는 점차 고화질화, 대화면화되고 있고, 다양한 용도로 개발되면서 시장이 크게 늘어나고 있는 상황이다. 평판디스플레이용 투명전극은 대부분 ITO 유리가 사용되고 있는데, **표 3**에는 LCD용 ITO 유리의 세계 시장 변화를 나타내었다.²²

PET 등 투명 플라스틱 기판위에 ITO를 스퍼터하여 제조된 ITO 필름은 주로 저항막방식 터치패널, EL 백라이트, LCD TV용 전자와 차폐 필름 등에 이용되고 있는데, **그림 4**에 나타난 바와 같이 ITO 필름 시장은 ITO 유리 시장에 비해 10%도 안되는 수준이다. 이는 현재 모바일기기용 디스플레이가 소형이고 그나마 투명전극 필름이 사용되는 경우가 미미하기 때문에 터치패널, EL 백라이트 시장 정도가 형성된 수준이며, LCD TV도 시장 진입 초기 단계여서 물량이 많지 않기 때문이다.

그러나 모바일 기기의 휴대성을 높이기 위해서는 경량화가 필수적인 요소이기 때문에 앞으로 ITO 유리를 ITO 필름이 대체할 가능성이 높으며, 유비쿼터스 시대에 입출력이 자유로운 터치패널의 사용도 늘어날 것으로 기대된다.

그러나 앞서 언급한 바와 같이 ITO는 고가의

표 3. LCD용 ITO glass의 세계 시장 변화 (단위 : 억원)

연도 구분	1995	2000	2010	2020
세계	3,150	6,250	13,000	22,000

자료 : Stanford resources, Inc., Liquid crystal display manufacturing materials & equipment - market analyses & forecasts

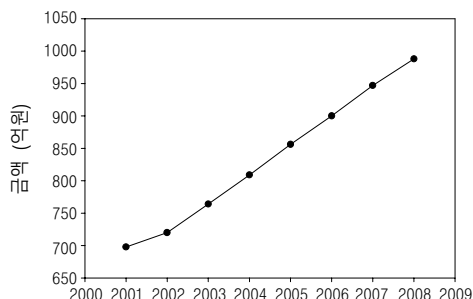


그림 4. ITO 필름의 세계 시장 변화 (자료 : 후지카메라총연).

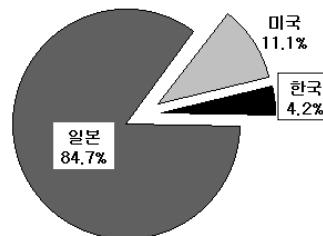


그림 5. ITO 필름의 국가별 생산 동향 (2002년).

인들을 사용하고 있기 때문에 ITO 필름의 경우 생산량이나 사용량이 증가한다 하여도 2008년까지는 평균단가가 4000 엔/m² 수준에서 거의 변화되지 않을 것으로 추정되고 있으며, 플렉서블 디스플레이에 적용하기에는 기계적 물성 등이 부족하고 고가이기 때문에 전도성 고분자나 탄소나노튜브와 같은 재료를 이용한 유기 투명 전극이 상용화되면 ITO 필름 시장을 급격하게 대체할 뿐만 아니라 플렉서블 디스플레이를 이용하는 새로운 응용분야를 창출하고 기존 평판디스플레이 시장으로까지 영역을 확대할 수 있을 것으로 기대된다.

그림 5에서 볼 수 있듯이 현재 우리나라는 ITO 필름 시장의 약 4.2%만을 차지하고 있으며 대부분의 기술력이 일본에 집중되어 있는 상황이다. 유기 투명 전극은 상용화된 전극이 있으나 아직 본격적으로 전자기기에 적용되고 있지 않은 시장 진입 초기 단계이기 때문에 우리나라도 기술력을 바탕으로 시장을 선점해나가는 노력을 기울일 필요가 있다.

5. 투명 전극의 전도도 측정법

전도성 물질에서 전하가 이동되는 효율을 나타내는 방법은 두가지가 있는데, 그중 하나는 전도도이고 다른 하나는 저항이다. 저항은 전도도의 역수로 정의되며, 다시 체적 저항과 표면 저항으로 나눌 수 있다. 체적저항은 고유저항 또는 비저항이라고도 불리우며, 단위 체적체의 서로 마주보고 있는 면 사이의 저항으로 정의되며 단위는 ohm · m 이다. 일반적으로 ohm · cm를 사용하기도 한다. 표면 저항은 필름 표면을 흐르고 있는 전류의 흐름을 나타내고자 할 때 사용되는데 단위 면적당 마주보고 있는 모서리간의 저항으로 정의된다. 저항은 길이에 비례하고 면적에는 반비례하기 때문에 단위 면적당 저항은 단위 면적의 크기에는 무관한 값이며, ohm을 단위로 사용한

다. 그러나 표면저항과 직선상에서의 두점 간의 저항을 구분하기 위하여 표면 저항은 Ohm/sq라는 단위를 주로 사용한다. 표면저항과 체적저항 (고유저항) 간의 상관관계는 다음과 같다.

$$\rho_s = \frac{\rho_v}{d} \quad (1)$$

ρ_s : 표면저항
 ρ_v : 체적저항
 d : 필름의 두께

따라서 표면저항은 물질의 고유성질이 아니며, 샘플의 두께가 감소함에 따라 증가하게 된다. 따라서 표면저항은 필름의 두께 또는 투명도와 같이 두께를 대변하는 성질들과 함께 명시하여야 한다.

투명전극의 표면 저항을 측정하는 방법으로 2-프로브 방식과 4-프로브 방식이 있는데, 2-프로브 방식의 경우에는 투명전극과 프로브간의 접촉저항에 따라 실제와는 다른 저항값을 얻을 수도 있다. 이러한 접촉저항에서 생기는 오류를 제거하기 위한 측정방식이 4-프로브 방식으로 **그림 6**에서 아래와 같은 가정을 만족하는 경우에 식 (2)로부터 저항을 구할 수 있다.

$$\rho_v = \frac{I/A}{\Delta V/x} \quad (2)$$

ρ : 정육면체의 저항
 ρ_v : 체적 저항

I : 전류, A : 단면적, ΔV : 두 측정 전극 간의 포텐셜 차이, x : 두 전극 간의 거리

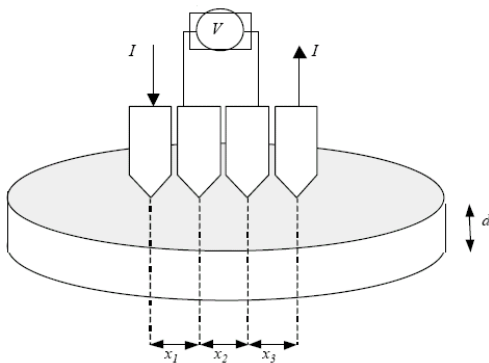


그림 6. 4-프로브 방식을 이용한 체적저항 측정.

[가정]

- 1) 샘플의 두께 d 가 전극간 거리보다 매우 작다.
- 2) 전극간 간격은 일정하다 ($x_1=x_2=x_3$).
- 3) 샘플은 non-conducting 표면위에 위치한다.
- 4) 전극의 접촉면적이 전극간의 거리보다 매우 작다.
- 5) 전극과 샘플의 모서리간의 거리가 전극간 거리에 비해 매우 멀다.

6. 결론

프린팅 가능한 유기 투명 전극은 플라스틱 기판의 개발과 함께 플렉서블 디스플레이를 실현시킬 수 있는 중요한 부품 가운데 하나이다. 기존의 투명전극 필름인 ITO 필름 시장은 아직 성숙되지 않은 상태이며, 유기 투명 전극은 시장을 형성하고 있지 못한 상태이다. 그러나 저가, 박형, 대화면화하고 있는 디스플레이 시장의 변화 동향을 살펴볼 때, 머지 않아 유기 투명 전극을 이용한 다양한 종류의 디스플레이가 실생활에 응용될 것으로 예상된다. 현재는 일본이 투명 전극 필름시장을 주로 점유하고 있는 상황이지만 우리나라도 끊임없는 기술 개발을 바탕으로 원천 기술을 확보하여 차세대 플렉서블 디스플레이 시장에서도 디스플레이 강국으로써의 자존심을 지켜나가야 하겠다.

감사의 글 : 본 연구(논문)은 과학기술부의 21세기 프론티어연구개발사업인 차세대정보디스플레이 개발사업단의 지원으로 수행되었습니다.

참고 문헌

1. Y. P. Park, H. C. Kang, and Y. H. Kho, *Electrical and Electronic Materials*, **15**, 22 (2002).
2. B. S. Kim, M. P. Hong, Y. W. Lee, I. N. Kang, S. W. Koo, J. K. Park, and K. H. Jung, *Information Display*, **3**, 3 (2002).
3. D. S. S. A. A. Tracton, "Coatings Technology Handbook", Marcel Dekker, New York, 2001.
4. H. Hatakeyama, US Patent, 4663192.
5. J. H. Shin, S. H. Shin, and J. I. Park, *Electrical and Electronic Materials*, **12**, 40 (1999).
6. Philip J. Jones *et al.*, US Patent, 5738934.

7. W. Thongruang, R. J. Spontak, and C. M. Balik, *Polymer*, **43**, 3717 (2002).
8. T. Nagamura, *Novel Materials and Devices for Molecular Electronics and Photonics*, pp 68–71, CMC (2003).
9. Wessling, B, *Synth. Met.*, **135**, 265 (2003).
10. www.tda.com.
11. www.afga.com.
12. Korean Unexamined Patent, 0089313 (2002).
13. Hyperion Catalysis, *Plastics Additives and Compounding*, **3**, 20 (2001).
14. C. Park, Z. Ounaies, K. A. Watson, R. E. Crooks, J. Smith, S. E. Lowther, J. W. Connell, E. J. Siochi, J. S. Harrison, and T. L. S. Clair, *Chemical Physics Letters*, **364**, 303 (2002).
15. J. K. W. Sandler, *Polymer*, **44**, 5893 (2003).
16. Z. Wu, Z. Chen, X. Du, J. M. Logan, J. S. Ippel, M. Nikolou, K. Kamaras, J. R. Reynolds, D. B. Tanner, A. F. Hebard, and A. G. Rinzler, *Science*, **305**, 1273 (2004).
17. M. Kaempgen and S. Roth, *AIP Conference Proceedings*, **685**, 554 (2003).
18. N. Ferrer–Anglada, V. Gomis, Z. El–Hachemi, M. Kaempgen, and S. Roth, *AIP Conference Proceedings*, **723(1)**, 591 (2004).
19. N. Ferrer–Anglada, M. Kaempgen, V. Skakalova, U. D. Weglikowska, and S. Roth, *Diamond and Related Materials*, **13**, 256 (2004).
20. M. Lefenfeld, G. Blanchet, and J. A. Rogers, *Advanced Materials*, **15**, 1188 (2003).
21. M. Zheng, A. Jagota, M. S. Strano, A. P. Santos, P. Barone, S. G. Chou, B. A. Diner, M. S. Dresselhaus, R. S. Mclean, G. B. Onoa, G. G. Samsonidze, E. D. Semke, M. Usrey, and D. J. Walls, *Science*, **302**, 1545 (2003).
22. *Technology and Market Analysis of Advanced Display*, Strategic Technology Management Institute (2003).
23. S. Tabata ed., *Transparent Conductive Film*, p. 265, CMC (2002).