

Bacterial cellulose를 기반으로 하는 투명전도성막의 제조 및 특성평가

임은채 · 김성준*[†] · 기창두**

전남대학교 바이오에너지 및 바이오소재 협동과정

500-757 광주광역시 북구 용봉동 300

*전남대학교 환경공학과

500-757 광주광역시 북구 용봉동 300

**전남대학교 기계공학과

500-757 광주광역시 북구 용봉동 300

(2013년 8월 23일 접수, 2013년 10월 22일 수정본 접수, 2013년 10월 29일 채택)

Fabrication and Characterization of Transparent Conductive Film based on Bacterial Cellulose

Eun-Chae Yim, Seong-Jun Kim*[†] and Chang-Doo Kee**

Interdisciplinary program of graduate school for bioenergy and biomaterials, Chonnam National University,

300 Youngbong-dong, Buk-gu, Gwangju 500-757, Korea

**Department of Environmental Engineering, Chonnam National University, 300 Youngbong-dong, Buk-gu, Gwangju 500-757, Korea*

***School of Mechanical Systems Engineering, Chonnam National University, 300 Youngbong-dong, Buk-gu, Gwangju 500-757, Korea*

(Received 23 August 2013; Received in revised form 22 October 2013; accepted 29 October 2013)

요 약

본 연구에서는 물리적 강도가 뛰어나고 고온에서 안정하며 유연한 친환경 소재인 박테리아 셀룰로오스를 기반으로 투명 전도성막을 제조하였다. 전기전도성의 확보를 위해 은나노와이어(AgNW)와 그래핀을 도입하였다. 합성한 AgNW는 평균적으로 길이 약 15 μm , 폭 약 70 nm로 종횡비 214이었다. 종횡비가 클수록 접촉저항을 낮추어 전도성을 개선시키게 된다. 총 7가지의 막을 제조하고 열적 및 전기적 물성을 조사하였다. 또 전도성막으로 제조하기 위해서 BC막을 칼로 길이 2 mm, 깊이 50 μm 간격으로 홈을 파서 직교상의 그물모양을 형성한 후 이 홈에 AgNW와 그래핀을 채워 넣었다. 대표적으로 AgNW 첨가막은 두께 350 μm , 전자농도 $1.53 \times 10^{19}/\text{cm}^3$, 전자이동도 $6.63 \times 10^5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, 비저항 $0.28 \Omega \cdot \text{cm}$ 로 가장 우수한 전기적 특성을 지닌 것으로 평가되었다. 또한 그래핀 첨가막은 두께 360 μm , 전자농도 $7.74 \times 10^{17}/\text{cm}^3$, 전자이동도 $0.17 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, 비저항 $4.78 \Omega \cdot \text{cm}$ 이었다. 550 nm 광투과는 AgNW 첨가막 98.1%, 그래핀 첨가막 80.9%로 투명한 전도성 막이 형성되었다. 모든 막이 평면과 흰 상태에서 LED 점등 실험에서 전구의 밝기에 차이가 있었으나 불이 켜졌다. $150 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$ 의 열판에서 박테리아 셀룰로오스 막은 형태가 매우 안정하였으나 같은 두께의 PET는 형태가 심하게 변형되었다. 이러한 연구 결과를 통해 박테리아 셀룰로오스 기반의 투명전도성막을 제조할 수 있는 가능성을 확인하였다.

Abstract – A transparent film was fabricated based on bacterial cellulose (BC), BC has excellent physical strength and stability at high temperature and it is an environmental friendly flexible material. In order to improve the conductivity, silver nanowire (AgNW) and/or graphene were introduced to the BC membrane. The aspect ratio of the AgNW synthesized in this study was 214, with a length of 15 μm and width of 70 nm. The higher aspect ratio improved the conductivity by reducing the contact resistance. The thermal and electrical properties of 7 types of films prepared were investigated. Each film was fabricated with rectangular shape (2 mm \times 2 mm \times 50 μm). The films were scored with a net shape by a knife, and filled with AgNW and graphene to bestow conductivity. The film filled with AgNW showed favorable electrical characteristics with a thickness of 350 μm , electron concentration of 1.53×10^{19} , electron mobility of 6.63×10^5 , and resistivity of 0.28. The film filled with graphene had a thickness of 360 μm , electron concentration of 7.74×10^{17} , electron mobility of 0.17, and resistivity of 4.78. The transmittances at 550 nm were 98.1% and 80.9%, respectively. All the films were able to light LEDs bulbs although their brightness differed. A thermal stability test of the BC and PET films at $150 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$ showed that the BC film was more stable, whereas the PET film was quickly banded. From these results, it was confirmed that there it is possible to fabricate new transparent conductivity films based on BC.

Key words: Graphene, Silver Nanowire, Bacterial Cellulose, Transparent, Conductivity Film

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: seongjun@chonnam.ac.kr

1. 서 론

투명 전도성막은 터치스크린, 태양전지, 광전자기기, 디스플레이와 같은 곳에 폭넓게 적용할 수 있다[1-3]. 플렉서블 투명 디스플레이를 구현하기 위해서는 첫 번째로 유연하고 투명한 기판이 요구된다. 현재 주로 사용되고 있는 소재로는 PET[poly(ethylene terephthalate)] 및 실리콘 웨이퍼가 있다. PET의 경우 유리 전이 온도가 73 °C, 연화 온도가 170 °C으로 고온에서 열적 안정성이 매우 떨어진다. 또한 실리콘 웨이퍼의 경우 유연성이 없어서 플렉서블한 디스플레이에 적용할 수 없는 문제점이 있다. 그러나 박테리아 셀룰로오스(BC)는 20~50 nm의 미세섬유가 수소결합에 의해 3차원적 망상구조로 6.6 GPa의 높은 인장 탄성율과 122 MPa의 높은 인장강도를 가진다. BC는 고탄성율, 고결합능, 높은 흡수력, 고보습성, 고결정성 및 생분해성 등의 뛰어난 물리적 특성을 가지고 있다[4-6]. 친환경적이며 유연하고 물리적 강도가 뛰어난 박테리아 셀룰로오스(BC) 기판을 사용하여 인장강도가 강하고 구부림이 자유로워 다양한 디자인 창출과 입고 다닐 수 있는 의류용 패션, 의료용 진단 분야까지 확대 적용할 수 있을 것이다. 투명 디스플레이는 건물과 차량의 창문, 상가의 광고판에 적용 가능하여 정보 제공의 형태로도 활용이 가능할 것이다.

플렉서블 투명 디스플레이를 구현하기 위해서는 두 번째로 투명한 전도성막이 요구된다. 투명전도막 또는 투명전극재료로 현재 주로 사용되는 것으로 ITO[7], ZnO[8,9]가 있다. 또한 투명전극재료로 ZTO[10], TiO₂[11] 같은 금속 산화물과 금속 산화물로 구성된 다층 박막이 있다. 그러나 ITO 및 ZTO의 희귀 원소인 In(Indium)의 고가에 따른 공급의 한계와 인체 유해성으로 In₂O₃를 원료로 하는 ITO 및 IZO의 대체 물질 개발이 매우 중요하다. 게다가 금속 산화물을 유연한 플라스틱 기판에 코팅할 경우 부식되기 쉽고 갈라짐이 심하다. 플렉서블 투명전극으로 대체 물질로는 전도성 폴리머(PEDOT:PSS), 탄소나노튜브, 그래핀, 금속 나노와이어 등이 있다[2]. 또한 금, 은, 구리 등의 금속을 진공증착법으로 얇은 박막으로 코팅할 경우 전도성은 우수하지만 투과도 향상을 위해 박막으로 코팅할 경우 금속 필름의 표면 강도가 약해진다. 은을 이용한 은 나노와이어를 합성하여 적용할 경우에는 은나노와이어가 높은 종횡비(aspect ratio)로 네트워크를 형성하면서 높은 전도성이 얻어지고 유연한 필름에 코팅할 경우에 높은 투과율을 확보할 수 있다[12].

그래핀은 강철보다 200배 강하고 구리보다 100배 이상 전기가 잘 통하는 기계적 특성 및 전기전도 특성이 우수하고 화학적, 열적 안정성을 가지며 탄소 원자 하나의 두께(0.35 nm)에 불과하기 때문에 매우 높은 투명도를 지니며 열적/기계적 특성도 우수하다. 또한 전자 소자의 경우도 가볍고 투명하고 휘어지는 등의 고부가가치 산업 시장으로의 진출에 대한 필요성이 증대되면서 우수한 기계적/광학적 성질을 가지는 소재에 대한 필요성 또한 증대되고 있다[13-15]. 그러나 그래핀의 전기전도성이 매우 뛰어나다고 할지라도 그래핀이 한 층으로 연속적으로 존재하지 않는다면 투명하면서도 전도성을 띄지 못하게 된다. 그래핀을 한 층으로 존재시키기 위해서는 화학 증착법, 물투입법과 같은 매우 고가의 장비가 필요하다. 그래서 그래핀의 첨가량을 최소한으로 줄이고 전도성을 확보할 수 있는 방안이 필요하다.

본 연구에서는 투명전도성막을 제조하기 위해서 BC막에 흡을 과거 직교상의 그물모양을 형성한 후, 그래핀과 은 나노와이어를 첨

가하는 방식으로 전도성막을 제조하고자 하였다. 제조된 막의 광학적, 전기적 물성을 평가하여 플렉서블 투명전극 재료로의 사용가능성을 검토하고자 한다.

2. 실험재료 및 방법

2-1. BC의 생산

Acetobacter xylinum KJ1을 BC 생산균주로 사용하여 Glu-Fruc 배지에서 생산하였다[6,16]. 배지의 주 성분은 0.5% (w/v) glucose, 1.5% (w/v) fructose, 0.5% (w/v) yeast extract, 0.5% (w/v) peptone, 0.27% sodium phosphate (Na₂HPO₄), 0.12% (w/v) citric acid로 구성되었고, 1 M HCl 용액으로 pH 5.25로 조정하였다. *Acetobacter xylinum* KJ1을 Glu-Fruc 고체배지에서 배양한 colony 한 개를 취하여 Glu-Fruc 배지 100 ml에 접종한 후 30 °C에서 36시간 전 배양하고 이를 homogenizer(Nissei, A-7) 10,000 rpm에서 1 min 동안 분쇄한 후 본 배양액의 4%로 접종하여 30 °C, pH 5.25, 10일 동안 정치배양하였다. 생산된 BC pellicle은 0.1 M NaOH 용액에 넣어 80 °C에서 20분간 끓여 균체를 용해시킨 후, 증류수로 수회 수세하고 4 °C에서 침지시켜 보관하며 24시간 단위로 7일간 증류수를 교체해 가면서 pellicle이 흰색이 될 때까지 계속 반복 수세한 후 50 °C의 진공 오븐에서 건조시켰다.

2-2. BC의 질산화 및 용해

막을 제조하기 위해서 건조된 BC를 질산화처리하여 ethyl acetate 용매에 녹여 용액으로 만들었다. 박테리아 셀룰로오스를 오산화이인산과 진한 질산의 혼산으로 반응시켜 질산화처리를 하였다. 404 g의 P₂O₅를 1,000 ml HNO₃ (백연질산 90%)에 천천히 녹인 후 10 g의 BC를 400 mL의 질산염 용액에 용해하였다. 20 °C에서 20 min 반응시킨 후 증류수로 여러 번 세척하였다. 5%의 Na₂CO₃ 용액으로 중화시킨 후 증류수로 여러 번 세척하였다. 100 °C에서 20 min 반응시키고 물을 제거한 후, Methanol에 10분간 담갔다 빼서 50 °C에서 4시간 동안 건조하였다[17]. 완전히 건조된 BC막 5 g을 1 L의 ethyl acetate에 gel 상태가 될 때까지 용해시킨다. 용해된 BC 용액은 2,000 g, 10 min간 원심 분리하여 미 용해된 BC를 제거하였다.

2-3. 그래핀의 분산

본 연구에 이용한 그래핀은 일본 (주)인큐베이션 알라이안스에서 3~7겹으로 된 플라워 상태의 그래핀을 구입하여 사용하였다. 문쳐져 있는 그래핀 분말 20 mg을 50 ml 튜브에 넣고 30 ml의 Isopropyl alcohol을 넣고 375 W에서 10분간 초음파처리를 하여 분산시켰다. 이 분산용액을 정치시킨 후 용매는 회수하고 그래핀에 남은 여분의 용매를 증발시킨 후 분말을 회수하여 실험에 이용하였다.

2-4. AgNW의 합성

AgNW 합성은 polyol process를 이용하였다[18]. Ethylene glycol (EG) 50 ml을 플라스크에 넣고 151.5 °C에서 1시간 동안 마그네틱 바로 교반시키면서 가열한 후 4 μM의 CuCl₂를 400 μl 첨가하였다. 15 분 후 0.147 M의 PVP를 15 ml을 넣은 후 0.094 M의 AgNO₃ 15 ml을 넣고 151.5 °C에서 1시간 동안 마그네틱바로 교반시키면서 반응시켰다. 반응을 멈추기 위해서 반응 플라스크를 실온의 물에 담가 식혔다. 생산물은 원심 분리하여 침전물을 분리하고 20%의 아세톤용액

으로 세척한 후 증류수로 상등액이 깨끗해 질 때까지 세척을 하여 EG와 PVP를 제거하였다. 최종 산물은 에탄올에 재분산시켜 건조시킨 후 분말상태의 AgNW를 이용하였다.

2-5. BC막의 제조

질산화 처리된 BC를 ethyl-acetate에 녹일 때 BC의 용해도가 약 5 g/L이므로 BC의 농도를 높이기 위해서 감압 증발증류기를 이용하여 ethyl-acetate를 증발시켜 농도를 향상시켰다. BC 용액을 10,000 rpm, 10 min 원심분리하여 덜 용해된 BC를 제거한 후 증류 비커에 넣고 감압 증류하여 BC를 농축하였다. 준비된 높이 12 cm의 스테인리스 용기에 BC 용액을 100 g (wt)씩 담은 후 70 W, 10 min 간 초음파 처리를 실시하여 용액 내의 기포를 제거하였다. 급속한 증발에 따른 막의 일그러짐을 예방하기 위해서 세 겹으로 겹친 거즈를 이용하여 용기의 윗부분을 덮고 실온의 hood 내에서 서서히 건조시킨 후 막을 용기에서 분리하여 2×2(cm)로 자르고 2 mm 간격으로 칼을 이용하여 홈을 팠다. 준비된 a) 순수한 BC막, b) AgNW, c) AgNW와 graphene 혼합한 것, d) graphene을 채워서 제조한 막과, PEDOT:PSS 고분자로 홈을 채운 후 e) AgNW, f) AgNW와 graphene 혼합한 것, g) graphene을 채우는 방식으로 총 7가지 패턴으로 막을 제조하였다. AgNW와 graphene의 혼합 비율은 1:1(각각 20 mg)로 제조하여 막에 충전시켰으나 두 물질의 구조적 차이로 인하여 최종적으로 채워진 양은 정밀하게 측정하지 못하였다.

2-6. BC막과 PET의 열적 안정성

질산화 시킨 박테리아 셀룰로오스 막과 PET[poly(ethylene terephthalate)]의 열적 안정성을 비교 평가하기 위하여 hot plate를 150±5 °C로 가열한 후 각각 2×4 cm로 절단한 BC막과 PET를 hot plate에 올려놓고 15초간 가열 후 변화된 모습을 사진으로 촬영하였다. 또한, DSC 2920 (Differential scanning Calorimeter) 기기를 통하여 온도조절 프로그램으로 BC막과 PET에 온도 변화를 주어 BC막과 PET가 가지고 있는 물리적 온도 특성을 관찰하였다. 분석조건으로는 Temperature range : 25~400 °C, Heating rate : 20 °C/min, Air : N₂로 측정하였다.

2-7. UV-VIS-NIR 측정

제조한 막의 투명도를 측정하기 위하여 Hitachi사의 U-3501을 이용하여 400~800 nm까지의 광투과도를 측정하였다. 대조군으로는 순수 BC막을 이용하였다.

2-8. SEM 분석

제조한 막의 표면은 전계방출주사전자현미경 Cold Field Emission Scanning Electron Microscope (제조사 : Hitachi, Japan), Model : S-4700을 이용하여 관찰하였다. 용이한 관찰을 위해서 시료를 알루미늄 원판 위에 carbon tape를 이용하여 고정시켜 관찰하였다.

2-9. Hall effect (전자농도, 전자이동도, 비저항) 측정

제조된 막의 두께를 측정하기 위해서 Digital micrometer (Mitutoyo)를 이용하였다. 또한 막의 전기적 특성을 평가하기 위해서 Hall effect measurement system (EQK)을 이용하여 다양하게 제조된 전도성 막의 전자농도, 전자이동도 및 비저항을 측정하였다.

2-10. LED 전구 점등 실험

직류 안정화 전원공급기(Regulated DC power supply; Provice)를 이용하여 2~10 V의 전압을 걸고 7가지의 막에 대한 LED 전구 점등 실험을 실시하였다. 제조된 막은 평면의 경우와 유연하게 구부러진 경우의 두 가지 상태에 대하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 합성된 막의 구조 및 특성 분석 결과

3-1-1. BC막의 제조

질산화 처리방법으로 박테리아 셀룰로오스를 처리하여 ethyl acetate에 겔 상태로 용해를 시킨 후, 막의 두께 315~380 μm의 범위로 막을 제조하였다. 기포 흔적이 없는 표면이 매끄러운 막을 제조하기 위해서 70 W, 10 min간 초음파의 degasing 처리를 실시하여 용액 내의 기포를 제거하였다. 또한 용매의 급속한 증발에 따른 막의 표면의 굴곡을 예방하기 위해서 세 겹으로 겹친 거즈를 이용하여 용기의 윗부분을 덮고 실온의 hood 내에서 서서히 건조시켰다. 완전히 건조된 막을 용기에서 분리하여 용도별로 2×4(cm), 2×2.5(cm), 2×2(cm)의 크기로 잘랐다. 막은 표면이 매끄러우며 플라스틱 질감의 견고한 막으로 형성되었다.

3-2. BC와 PET의 열적 안정성평가

본 연구에서는 투명전도성막의 기반물질로 물리적 강도가 뛰어난 친환경 바이오 플라스틱 소재인 BC를 이용하고자 한다. 기존에 이용되고 있는 PET와의 열적 안정성을 비교 평가하기 위하여 hot plate를 150±5 °C로 가열한 후 각각 2×4 cm로 절단한 BC막과 PET를 hot plate에 올려놓고 15초간 가열 후 변화된 모습을 사진으로 촬영하였다(Fig. 1). 그림에서와 같이 BC막은 고온에서도 형태의 변화가 전혀 일어나지 않았으나 PET의 경우 열판에 올려놓자마자 형태가 심하게 변형되어 일그러진 것을 확인할 수 있었다. PET의 경우 유리 전이 온도가 73 °C, 연화 온도가 170 °C로 고온에서 열적 안정성이 매우 떨어진다. 반면에 BC막은 150 °C의 고온에서도 매우 안정된 상태로 유지되는 것을 알 수 있다. DSC 분석결과 PET는 유리 전이온도가 75 °C 부근이었고 128.41 °C에서 모두 소멸되었으며, BC의 경우 형태 변화 없이 208.97 °C에서 소멸되는 결과를 얻었다(Data not shown). 이 결과로부터 BC를 투명전도성 막에 적용시킬 경우 고온에서의 전자기기의 안정적인 작동을 확보할 수 있을 것으로 사료된다.

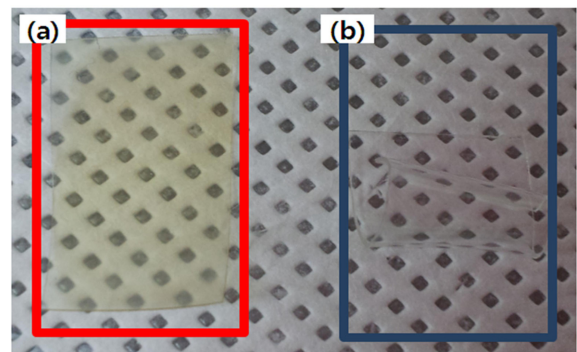


Fig. 1. The thermal stability test of BC(a) and PET(b) films at 150±5°C.

Table 1. Thickness, optical transmittance, electron concentration, electron mobility, resistivity and sheet resistance of fabricated films

| | Thickness (μm) | Transmittance (550 nm) % | Electron Concentration ($1/\text{cm}^3$) | Electron Mobility (cm^2/Vs) | Resistivity ($\Omega\cdot\text{cm}$) | Sheet resistance ($\Omega/\text{sq.}$) |
|---|--------------------------------|-----------------------------|---|--|---|---|
| a | 325 | - | - | - | - | - |
| b | 350 | 98.1 | 1.53×10^{19} | 6.63×10^5 | 0.28 | 8.00 |
| c | 340 | 77.6 | 5.60×10^{15} | 21.68 | 5.14 | 151.18 |
| d | 360 | 80.9 | 7.74×10^{17} | 0.17 | 4.78 | 132.78 |
| e | 340 | 68.3 | 2.02×10^{19} | 4.05 | 7.65 | 225.00 |
| f | 380 | 37.9 | 1.61×10^{16} | 3.94 | 9.88 | 260.00 |
| g | 315 | 41.2 | 1.74×10^{15} | 31.32 | 11.49 | 364.76 |

a:BC, b: BC+AgNW, c: BC+AgNW+Graphene, d: BC+Graphene, e: BC+AgNW+PEDOT, f: BC+AgNW+Graphene+PEDOT, g: BC+Graphene+PEDOT

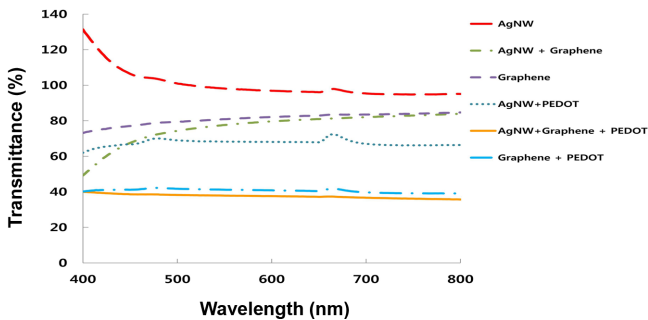


Fig. 4. Light transmittance spectra of the various films in the visible light region.

파고 그 홈에 PEDOT:PSS와 같은 접착성이 있는 물질과 전도성 물질(AgNW, graphene 등)과 혼합하여 채우는 정밀한 기계적 작업으로 가능할 것으로 생각된다. 본 연구에서 제조한 막의 두께가 가장 얇게는 315에서 두꺼운 것은 380 μm 로 일정하지 않았다. 막의 두

께에 따라서 광투과도에 영향을 끼칠 것으로 예상되나 막을 제조함에 있어서 기계적인 방법이 아니었기에 정밀한 제어에 한계가 있었다.

3-6. SEM 분석

제조된 막을 SEM 이미지를 통해 홈의 폭과 전도성 물질이 채워진 양상을 살펴보았다. 삽입된 사진(Fig. 5)은 각 막의 홈을 확대하여 관찰한 사진이다. 사진에서와 같이 홈의 폭은 65~75 μm 이었으며, 격자상으로 파인 홈에 AgNW 및 graphene이 채워져 있는 것을 확인할 수 있다. 그러나 PEDOT:PSS를 바른 쪽은 바르는 과정에서 정교하지 못하여 홈과 그 주변까지 전도성 물질이 달라붙어 지지분하게 형성되었다. 이로 인하여 광투과도를 크게 저하시키게 되었다. 홈의 깊이와 폭이 정교하게 제어되지 못한 결과 홈에 채워진 AgNW와 graphene의 양과 혼합 비율이 정밀하지 않아서 일정한 전기적 특성을 확보하는데 걸림돌이 되었을 것이다. 실제로 적용하기 위해서는 홈의 깊이와 폭의 균일성 확보가 매우 중요한 것이다.

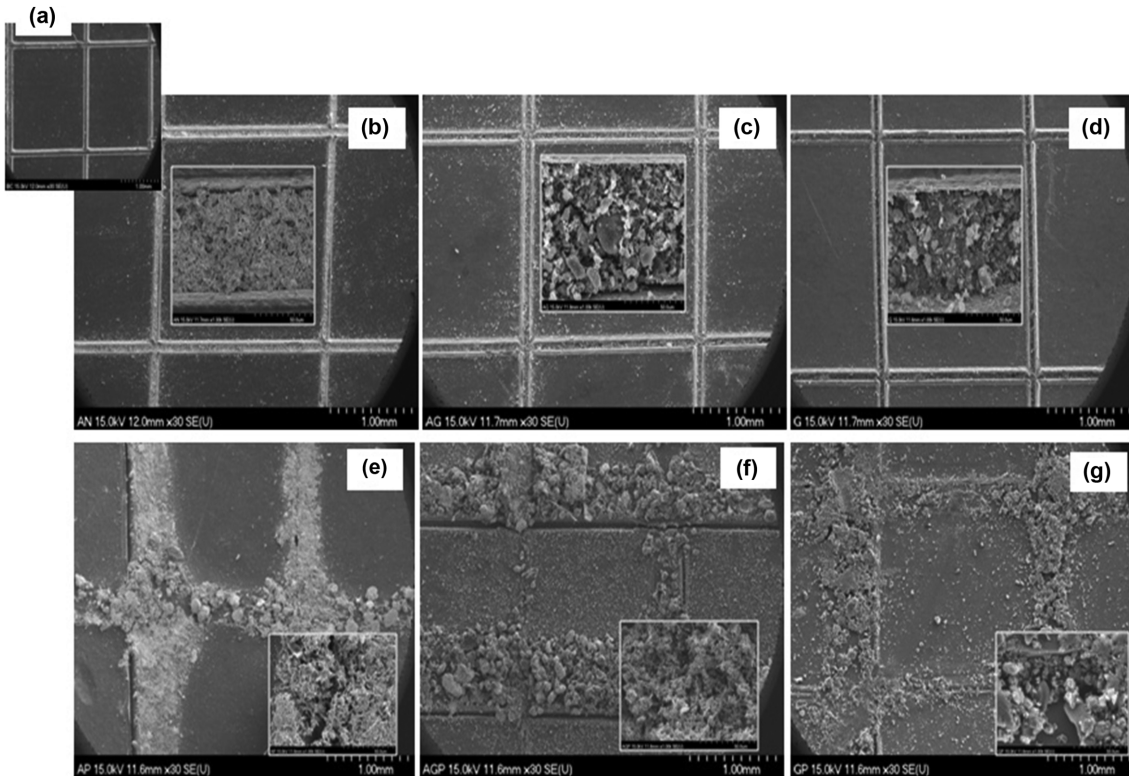


Fig. 5. SEM images of the various films (a; BC, b; BC + AgNW, c; BC + AgNW + graphene, d; BC + graphene, e; BC + AgNW + PEDOT, f; BC + AgNW + graphene + PEDOT, g; BC + graphene + PEDOT).

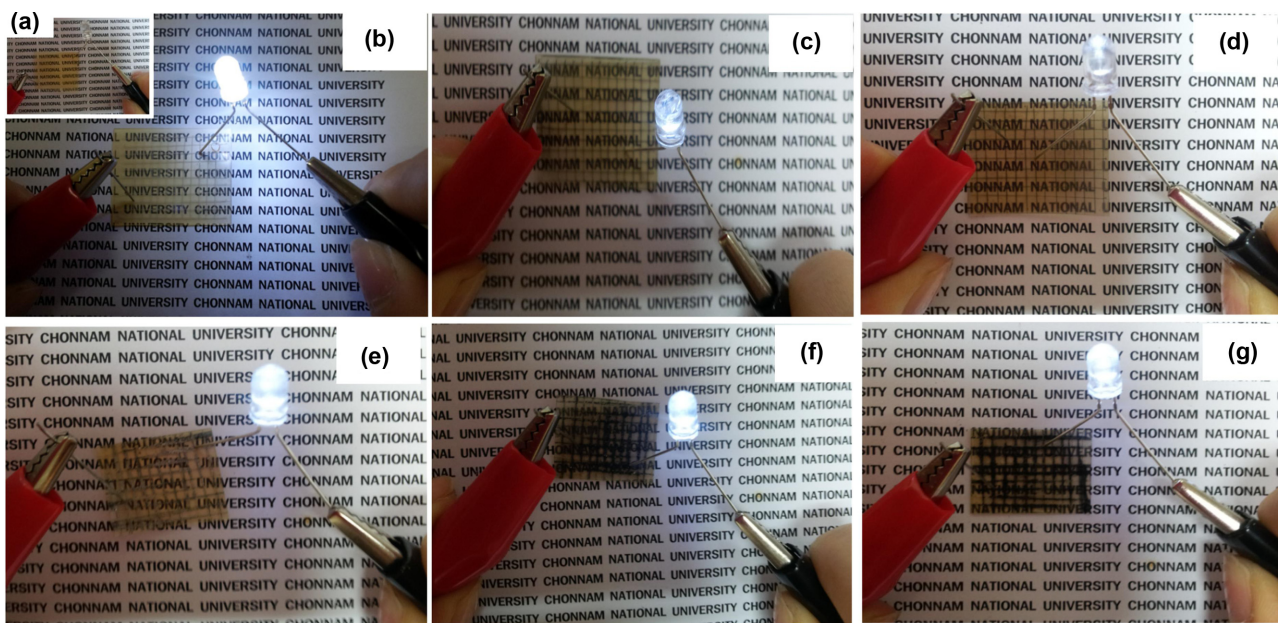


Fig. 6. Photos of the LED bulbs lighting test in plane condition (a; BC, b; BC + AgNW, c; BC + AgNW + graphene, d; BC + graphene, e; BC + AgNW + PEDOT, f; BC + AgNW + graphene + PEDOT, g; BC + graphene + PEDOT).

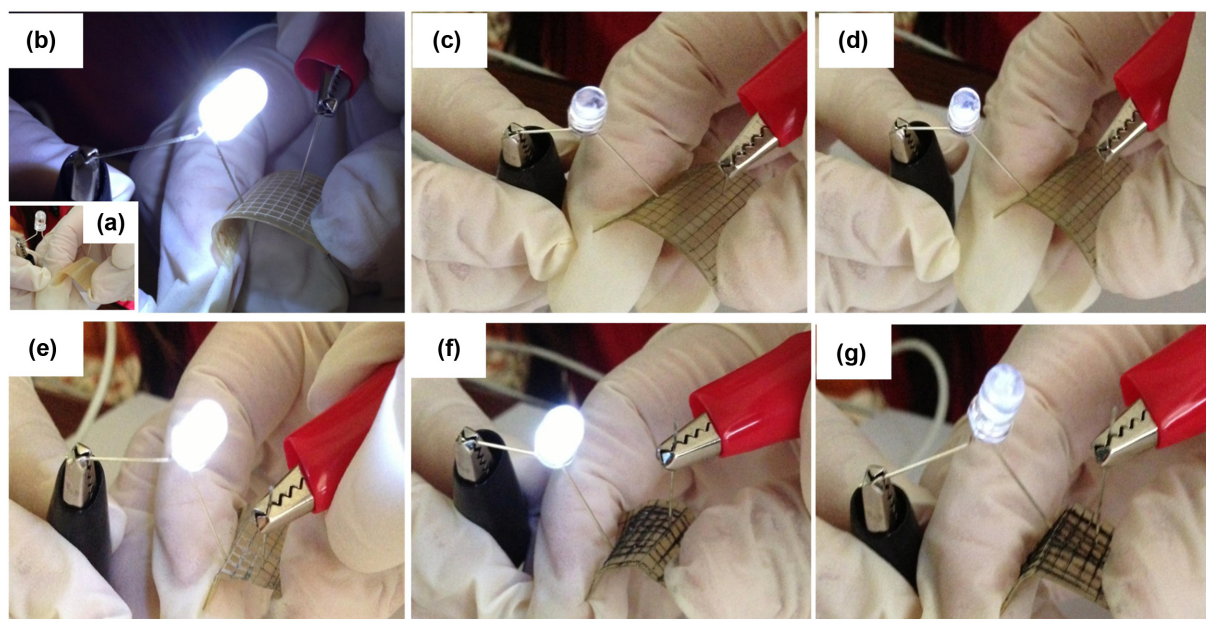


Fig. 7. Photos of the LED bulbs lighting test in bent condition (a; BC, b; BC + AgNW, c; BC + AgNW + graphene, d; BC + graphene, e; BC + AgNW + PEDOT, f; BC + AgNW + graphene + PEDOT, g; BC + graphene + PEDOT).

3-7. 합성된 막의 전기적 특성 분석 결과

3-7-1. LED 전구 점등 실험

다양한 방법으로 제조한 전도성막의 전도성을 확인하기 위하여 직류전원 공급기를 이용하여 LED 전구의 점등 실험을 실시하였다. Fig. 6, 7에서와 같이 전도성 물질을 채워 넣은 막의 경우 모두 LED 전구가 점등되었다. 실험은 막을 평면 상태로 한 것과 유연하게 휘 상태로 평가하였다. 삽입된 사진의 BC로만 구성된 막은 LED 전구에 불이 들어오지 않았으나, 다른 막은 모두 불이 켜진 것을 확인할 수 있다. 그러나 막의 종류에 따라 전구의 밝기에 차이가 있었다. AgNW를 채운 막은 4 V의 전압 인가시 매우 강한 빛으로 LED 전

구에 불이 들어왔다. 그 외의 막은 AgNW에 PEDOT:PSS를 바른 것을 제외한 나머지 막에서는 PEDOT:PSS를 바른쪽이 그렇지 않은 쪽에 비해 전구의 빛이 밝았다. 이 결과는 유연하게 휘 상태에서 마찬가지로 결과였다. 이는 PEDOT:PSS가 전도성 고분자이므로 전류의 흐름을 원활하게 하였을 가능성도 있지만, SEM 사진에서 본 것과 같이 많은 양의 전도성 물질(AgNW와 graphen)이 분포하여 전구의 밝기에 영향을 끼친 것으로 생각된다. 그러나 AgNW의 경우에는 PEDOT:PSS를 적용한 쪽이 전구의 밝기가 더 낮았다. 그 이유는 순수한 AgNW만을 적용한 쪽이 AgNW에 비해 상대적으로 전기적 물성이 떨어지는 PEDOT:PSS의 방해없이 네트워크를

형성하였기에 전류 흐름이 더욱 원활히 이루어져 나타난 결과로 생각된다. 더 자세한 전기적 특성을 파악하기 위해서 반도체 Hall effect 측정 장비를 이용하여 전기농도, 전기이동도, 비저항 등을 측정하였다.

3-7-2. 전기적 특성 평가

다양한 막의 전기적 특성을 파악하기 위해서 반도체 Hall effect를 측정하는 장비를 이용하여 평가하였다. 이 측정으로부터 전기농도, 전기이동도, 비저항을 구할 수 있는데 전기농도와 전기이동도의 값이 클수록 비저항 값이 작을수록 전기적 물성이 뛰어난 것으로 판단할 수 있다. 막의 두께는 Table 1에서와 같이 막의 종류에 따라 두께에 차이가 있었다. 실험 결과로부터 AgNW를 적용한 막이 가장 뛰어난 전기적 물성을 지닌 것으로 평가되었다. AgNW 첨가막은 두께 350 μm , 전자농도 $1.53 \times 10^{19}/\text{cm}^3$, 전자기동도 $6.63 \times 10^5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, 비저항 $0.28 \Omega\text{-cm}$ 로 가장 우수한 전기적 특성을 지닌 것으로 평가되었다. 그래핀 첨가막은 두께 360 μm , 전자농도 $7.74 \times 10^{17}/\text{cm}^3$, 전자기동도 $0.17 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, 비저항 $4.78 \Omega\text{-cm}$ 로 평가되었다. 두 막의 표면저항 값을 토대로 전기적 특성을 비교할 때 AgNW 첨가막이 graphene 첨가막에 비해 약 17배 뛰어난 것으로 판단된다. 플렉서블 투명전극 재료로 사용되기 위해서는 가시광영역(400~700 nm)에서 80%의 광투과도를 가지며 $\sim 10^3 \Omega/\text{sq}$. 이하의 높은 전기전도성을 가져야만 한다. 이에 AgNW 첨가막의 면저항값이 $8.0 \Omega/\text{sq}$. 이고 graphene 첨가막이 $132.78 \Omega/\text{sq}$.이었다. 그러므로 BC막을 기반으로 하여 AgNW 및 graphene을 전도성 물질로 전극을 형성한 투명전도성막은 플렉서블 투명전극으로 이용될 가능성이 높다고 할 수 있다. 본 연구에서 제작하는 방법은 매우 간단한 방법으로 막을 제조하였지만, 전기적 특성은 충진 되는 AgNW 및 graphene의 양에 따라 달라지게 된다. 그러므로 전기적 특성의 일관성을 얻기 위해서는 정밀한 제어가 필수적이다. 그러므로 과학적이고 정밀한 기계적인 가공처리가 적용된다면 우수한 전기적 물성과 투명성을 확보한 막을 개발할 수 있을 것이다. 게다가 BC 기반으로 할 경우 인장강도 및 열적 안정성이 매우 뛰어나며 친환경 소재로서 생분해가 가능하다는 것도 장점으로 적용될 것이다.

4. 결 론

본 연구에서는 투명전극에 이용되고 있는 PET와 실리콘을 대신하여 친환경소재인 박테리아 셀룰로오스를 기반으로 한 투명 전도성막을 제조하였다. BC막을 칼로 흡을 파서 직교상의 그물모양을 형성한 후 이 흡에 AgNW와 그래핀을 채워 넣는 방법을 적용하였다. 550 nm의 가시광선 광투과도 평가결과 AgNW 첨가막은 98.1%, 그래핀 첨가막 80.9%를 확보할 수 있었다. 제조된 막은 평면과 흰 상태에서 LED 점등 실험에서 전구의 밝기에 차이가 있었으나 불이 켜졌다. 열적 안정성을 평가하기 위한 $150 \pm 5^\circ\text{C}$ 의 열판에서 박테리아 셀룰로오스 막은 형태가 매우 안정하였으나 같은 두께의 PET는 형태가 심하게 변형되었다. AgNW와 그래핀을 첨가하여 제조된 막은 플렉서블 투명전극 재료로서 가시광영역(400~700 nm)에서 80% 이상의 광투과도를 가지며 제조된 모든 막은 모두 $364.76 \Omega/\text{sq}$. 이하의 높은 전기 전도성을 보였다. 이러한 결과를 통해 박테리아 셀룰로오스를 기반으로 하는 투명전도성 막을 제조할 수 있는 가능성을 확인하였다.

감 사

본 연구는 2013년도 정부의 재원으로 한국연구재단의 중견연구자지원사업-도약연구의 지원(No.2013-0764)과 2013년도 지역대학 우수과학자 지원사업의 지원(No.2012R1A1A401014339)을 받아 수행된 연구이며 이에 감사를 드립니다.

References

- Catrysse, P. B. and Fan, S., "Nanopatterned Metallic Films for Use As Transparent Conductive Electrodes in Optoelectronic Devices," *Nano Lett.*, **10**, 2944-2949(2010).
- Kuang, P., Park, J. M., Leung, W., Mahadevapuram, R. C., Nalwa, K. S., Kim, T. G., Chaudhary, S., Ho, K. M. and Constant, K. A., "New Architecture for Transparent Electrodes: Relieving the Trade-Off Between Electrical Conductivity and Optical Transmittance," *Adv. Mater.*, **23**, 2469-2473(2011).
- Kang, M. G.; Kim, M. S.; Kim, J. and Guo, L. J., "Organic Solar Cells Using Nanoimprinted Transparent Metal Electrodes," *Adv. Mater.*, **20**, 4408-4413(2008).
- Cannon, R. E. and Anderson, S. M., "Biogenesis of Bacterial Cellulose," *Crit. Rev. Microbiol.*, **17**, 435-447(1991).
- Klemm, D., Schumann, D. Uhard, U. and Marsch, S., "Bacterial Synthesized Cellulose-artificial Blood Vessels for Microsurgery," *Prog. Polym. Sci.*, **26**, 1561-1603(2001).
- Moon, S. H., Park, J. M., Chun, H. Y. and Kim, S. J., "Comparisons of Physical Properties of Bacterial Cellulose Produced in Different Culture Conditions Using Saccharified Food Wastes," *Biotech. Bioprocess. Eng.*, **11**, 26-31(2006).
- Granqvist, C. G. and Hultaker, A., "Transparent and Conducting ITO Films; New Developments and Application," *Thin Solid Films*, **411**, 1-5(2002).
- Hoffman, R. L., Norris, B. J. and Wager, J. F., "ZnO-based Transparent Thin-film Transistors," *Appl. Phys. Lett.*, **82**, 735-733(2003).
- Seo, S. W., Won, S. H., Chae, H. Y. and Cho, S. M., "Low-temperature Growth of Highly Conductive and Transparent Aluminum-doped ZnO Film by Ultrasonic-mist Deposition," *Korean J. Chem. Eng.*, **29**, 525-528(2012).
- Seo, S. J., Choi, C. G., Hwang, Y. H. and Bae, B. S., "High Performance Solution Processed Amorphous Zinc Tin Oxide Thin Film Transistor," *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **42**, 035106(2009).
- Linsebigler, A. L., Lu, G. Q. and Yates, Jr., J. T., "Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanism, and selected Results," *Chem. Rev.*, **95**, 735-758(1995).
- Choi, J. S., Sauer, G., Nielsch, K., Wehrspohn, R. B. and Gösele, U., "Hexagonally Arranged Monodisperse Silver Nanowires with Adjustable Diameter and High Aspect Ratio," *Chem. Mater.*, **15**, 776-779(2003).
- Geim, A. K. and Novoselov, K. S., "The Rise of Graphene," *Nat. Mater.*, **6**, 183(2007).
- Berger, C., Song, Z., Li, T., Li, X., Ogbazghi, A. Y., Feng, R., Dai, Z., Marchenkov, A. N., Conrad, E. H., First, P. N. and Heer, W. A., "Ultrathin Epitaxial Graphite: 2D Electron Gas Properties and a Route toward Graphene-based Nanoelectronics," *J. Phys. Chem. B*, **108**, 19912-19916(2004).

15. Ramanathan, T., Abdala, A. A., Stankovich, S., Dikin, D. A., Herrera-Alonso, M., Piner, R. D., Adamson, D. H., Schniepp, H. C., Chen, X., Ruoff, R. S., Nguyen, S. T., Aksay, I. A., Prud'Homme, R. K. and Brinson, L. C., "Functionalized Graphene Sheets for Polymer Nanocomposites;" *Nat. Nanotechnol.*, **3**, 327-331(2008).
16. Yim, E. C., Kim, S. J., Oh, I. K. and Kee, C. D., "Plasma Surface Modification of Graphene and Combination with Bacteria Cellulose;" *Korean Chem. Eng. Res.(HWAHAK KONGHAK)*, **51**, 1-6(2013).
17. Alexander, W. J. and Mitchell, R. L., "Rapid Measurement of Cellulose Viscosity by Nitration Methods;" *Anal. Chem.*, **21**, 1497-1500(1949).
18. Lee, P., Lee, J., Lee, H., Yeo, J., Hong, S., Nam, K. H., Lee, D., Lee, S. S. and Ko, S. H., "Highly Stretchable and Highly Conductive Metal Electrode by Very Long Metal Nanowire Percolation Network;" *Adv. Mater.*, **24**, 3326-3332(2012).