Korean Chem. Eng. Res., 54(1), 114-119 (2016)
http://dx.doi.org/10.9713/kcer.2016.54.1.114
PISSN 0304-128X, EISSN 2233-9558

박테리아 셀룰로오스 기반 전도성 막의 전도도 향상을 위한 PEDOT:PEG와 황산혼합액 코팅의 영향

임은채 · 김성준*,†

전남대학교 바이오에너지 및 바이오소재 협동과정
61186 광주광역시 북구 용봉로 77
*전남대학교 환경공학과
61186 광주광역시 북구 용봉로 77
(2015년 4월 2일 접수, 2015년 6월 18일 수정본 접수, 2015년 7월 15일 채택)

Effect of Coating with the Mixture of PEDOT:PEG and Sulfuric Acid to Enhance Conductivity of Bacterial Cellulose Platform Film

Eun-Chae Yim and Seong-Jun Kim*,†

Interdisciplinary program of graduate school for bioenergy and biomaterials, Chonnam National University, 77, Yongbong-ro, Buk-gu, Gwangju, 61186, Korea
**Department of Environment and Energy engineering, Chonnam National University, 77, Yongbong-ro, Buk-gu, Gwangju, 61186, Korea*
(Received 2 April 2015; Received in revised form 18 June 2015; accepted 15 July 2015)

요 약

본 연구에서는 박테리아 셀룰로오스(BC)와 같은 천연고분자에 전도성 고분자 PEDOT:PEG와 graphene, 은나노와이어(AgNW)를 코팅하여 전도성을 부여하고자 하였다. 미리 PEDOT:PEG와 황산을 10~20%를 혼합하여 그 용액을 전자 스핀 코팅으로 BC 기판에 코팅하였다. 그 후, 전도성을 향상시키고자 graphene과 AgNW로 코팅하여 hall effect로 측정하였다. 그 결과, 대조군 PEDOT:PEG로 코팅한 BC 막의 전자농도(2.487×10^{10}/cm^3)에 비해 PEDOT:PEG에 황산을 10%로 혼합하여 코팅시킨 BC막(8.093×10^{15}/cm^3) 쪽이 3.25x10^5배 높은 값을 나타내는 것으로 전도도가 대폭 향상되었음을 알 수 있었다. 또한, SEM분석으로 PEDOT:PEG가 황산처리에 의해 폴리머 형상으로 변화된 것을 확인 할 수 있었다. 분자구조의 변화를 FTIR분석결과 1200 cm^{-1} 파장의 S-O그룹이 황산처리 전에 비해 황산 혼합한 쪽에서 크게 상승된 것이 확인되었다. 이 방법을 이용하여 소량의 PEDOT:PEG사용으로 투명성을 확보할 수 있으며 미리 황산을 처리하는 것으로 제조공정을 단순하게 할 것으로 사료된다.

Abstract – In this study, we tried to add the conductivity to natural polymer like bacterial cellulose (BC) coated with the conductive polymer PEDOT:PEG, graphene and silver nano-wire (AgNW). Sulfuric acid of 10 to 20% was previously mixed with PEDOT:PEG and then the solution was electron spin-coated on the BC membrane. And then, additive coating with graphene and AgNW were done to improve conductivity, which was examined by hall effect. As the result, we confirmed a considerable improvement of conductivity compared to BC-coated film without sulfuric acid treatment as 2.487×10^{10} vs 8.093×10^{15} (1/cm^3), showing higher electron density with 3.25×10^5 times. Also, we identified that changed particle type to the polymer type by sulfuric acid using SEM analysis. For FT-IR analysis, it was confirmed that S-O radical (1200 cm^{-1}) increased in the sulfuric acid treatment than non-treated sulfuric acid. As the method used very small amount of PEDOT:PEG, its transparency could be kept, and pre-treatment process of sulfuric acid will be able to simplify the production process.

Key words: Transparent Conductive Film, Polymer, PEDOT:PEG, Bacterial Cellulose, Sulfuric Acid

1. Introduction

전도성 고분자는 1970년대 후반 미국 펜실베니아 대학의 Heeger 와 MacDiarmid 교수연구팀에서 일본의 Shirakawa 교수가 합성한 폴리아세틸렌, $(CH)_x$ 필름에 할로겐원소들을 도핑하여 전기전도도가 급격히 증가하는 부도체-금속 상전이 현상을 발견한 이후 비약적인 발전을 거듭하고 있다[1-4].

특히, ITO를 대체할 투명전극의 소재로 전도성 고분자는 유기물로 이루어져 유연하며, 저온 용액공정이 가능하므로 경제적인 장점을 가지고 있다. 투명 전극은 비저항이 1×10^{-3} Ωcm 이하, 면저항이 10^3 Ω/sq. 이하로 전기전도성이 우수하고 380에서 780 nm의 가시광선영역에서의 투과율이 80% 이상을 만족하여야 한다[5]. 현재까

† To whom correspondence should be addressed.
E-mail: seongjun@jnu.ac.kr
This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

지 가장 많이 사용되는 전도성 플라스틱은 PEDOT:PSS로 지난 수년간 여러 유기용매나 계면활성제, 산 처리를 통해 이 물질의 전도도를 개선하려는 시도가 있었다. 하지만 ITO를 대체할 만한 전기적 특성을 나타내지 못해 실질적인 상용화에 어려움을 겪어 왔다[6-8].

그러나 국내의 한 연구실에서 전도성 플라스틱물질(PEDOT:PSS)에 황산을 처리하여 전도도가 크게 향상되는 기술이 연구되었다[9]. 고농도의 황산 처리는 전하가 분리된 전이 상태를 유도해 PEDOT:PSS의 복합체로부터 PSS를 제거하여 고결정성 나노섬유가 형성된다고 한다. 다시 말해서 이는 마치 AgNW가 은 나노입자에 비해 종횡비가 커서 전기 전도도가 향상되는 것과 같은 원리로 판단된다[10]. 이로써 번거로운 증착공정을 하지 않고도 최대 4,380 S/cm의 높은 전기전도도를 확보할 수 있게 되었다.

본 연구에서는 투명전극의 기반 소재로서 친환경 순수고분자인 박테리아 셀룰로오스(BC)막을 이용하고 있는데 기존연구결과에서 평가한 결과에서 투명전극을 형성하는데 전도성물질의 연속성이 없이는 전류가 흐르지 않는다는 것을 확인하였다[10]. 전도성막은 전류를 흐르게 하기 위해서 전도성물질이 단절되지 않게 막 전체에 존재해야만 한다. 그래서 전체적으로 코팅할 수 있는 소재로 전도성 유기 고분자를 적용하고자 한다. 이에 550 nm의 투과도에서 PEDOT:PEG는 88.5%이고 PEDOT:PSS는 97.5%로 PEDOT:PEG의 투과도가 떨어진다. 그러나 PEDOT:PEG는 소수성 물질과의 적용성이 뛰어나므로[11] 질산화용해로 제작된 BC는 소수성을 나타내는데 BC와의 결합이 용이할 것이다. 게다가 황산처리로 분자 구조를 섬유소 형태로 변형시켜 전도성을 향상시킬 수 있다면 소량의 PEDOT:PEG를 적용하여 투과도 향상에도 기여할 수 있을 것이다. 본 연구에서는 환경을 생각하여 황산의 사용량을 줄이고자 코팅에 필요한 유기 전도성 고분자에 처음부터 PEDOT:PEG에 황산을 혼합하는 방법으로 전도성 막을 제작하고자 한다. 다른 연구자와 같이 고분자 코팅을 먼저 실시하고 후처리 공정으로 황산을 처리하게 되면 막 전체에 사용되는 황산의 양이 많아지고 또한 이용되지 않고 폐기되는 황산도 많아지므로 환경부하가 크다고 할 수 있다. 필요한 만큼만 미리 혼합액으로 제조하여 사용한다면 공정이 단순해지고 황산의 사용량도 줄일 수 있다. 이러한 방법에 의한 PEDOT:PEG의 분자구조를 FTIR 표면광학기기분석으로 평가하고 막의 전도성 향상여부를 LED전구 측정법과 Hall effect 측정기를 이용하여 분석하였으며 그 구조적 변화를 SEM분석으로 평가하고자 한다. 이 결과로부터 유연한 친환경 투명 전도성막 제조방법을 제시할 수 있을 것이며 이러한 연구결과를 발전시킨다면 향후 플렉시블한 디스플레이와 태양전지 분야 등에 적용할 수 있을 것으로 생각된다.

2. Materials and Methods

2-1. PEDOT:PEG와 황산용액 혼합액 제조

Propylene carbonate에 분산된 0.8 wt%의 PEDOT:PEG용액(Aldrich, USA)과 황산(Daejung chemical Ltd, EP 등급, Korea) 98% 용액을 사용하였다. 10%의 PEDOT:PEG와 황산혼합액은 PEDOT:PEG용액 900 μL와 황산 100 μL를 혼합하여 잘 섞었으며 20%의 PEDOT:PEG와 황산혼합액은 PEDOT:PEG용액 800 μL와 황산 200 μL를 혼합하였다. 혼합액은 안정성의 문제로 인하여 미리 제조하여 보관하지 않고 사용할 때 필요한 만큼만 즉시 제조하여 사용하였다.

2-2. BC 생산방법

BC생산균주는 *Acetobacter xylinum* KJ1로 Son등[12]이 분리한 것으로, 생산배지는 Gluc-Fruc 배지[13]를 사용하였다. *Acetobacter xylinum* KJ1을 Gluc-Fruc 고체배지에서 배양한 colony 한 개를 취하여 Gluc-Fruc 배지 100 mL에 접종한 후 30 ºC에서 36시간 전 배양하고 이를 homogenizer (Nissei, A-7) 10,000 rpm에서 1분간 분쇄한 후 본 배양액의 4%로 접종하여 30 ºC, pH 5.25, 10일 동안 정치배양 하였다. 생산된 BC pellicle은 0.1 M NaOH용액에 넣어 80 ºC에서 20분간 끓여 균체를 용해시킨 후, 증류수로 수일에 걸쳐 수회 수세하고 4 ºC에서 침지 시켜 보관한 것을 이용하였다.

2-3. BC의 질산화 용해와 막 제조

BC는 Alexandra와 Mitchell[14]이 제안한 질산화 방법으로 처리하여 ethyl acetate (Junsei의 GR등급) 용매에 녹여 용액으로 만들었다. 101 g의 P_2O_5 (Junsei의 EP등급)를 250 g HNO_3 (백연질산 93%; Matsunoen chemicals Ltd. GR등급)에 넣고 질산염 혼합액을 제조한다. 1.0 g의 BC를 40 mL의 질산염 혼합 용액에 침지시킨 후, 20 ºC에서 20분간 반응시킨 다음 증류수로 세척한다. 5%의 Na_2CO_3 (OCI company Ltd. EP 등급) 용액으로 중화시켜 증류수로 세척한다. 100 ºC에서 20 분간 중탕시키고 물을 제거한 후 증류수로 3회 세척한다. Methanol에 10분간 담근 후 methanol을 제거 시킨 후 50 ºC 오븐에서 완전히 건조시킨 후, 200 mL의 ethyl acetate에 용해시킨다. BC용액을 용기에 붓고 초음파처리로 기포를 제거시키고 실온의 hood 내에서 건조시켜 막을 생성하였다.

2-4. 전자스핀코팅

질산화 용해로 제작된 BC막을 적당한 크기로 자르고 미리 절단한 실리콘 웨이퍼 조각에 테이프로 고정하여 붙인다. PEDOT:PEG과 황산 혼합용액을 각각 100 μL를 점적한 후, SPIN Process controller를 이용하여 1,000~2,000 rpm으로 20초, 30초 동안 코팅시킨다. 코팅한 후 막에 남아있는 황산을 증류수로 세척한 후, 열과 빛에 의한 변성 및 열화를 방지하기 위하여 실온의 암실 후드에서 건조하였다.

2-5. Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR)

필름의 분자구조 변화를 확인하기 위해서 유리판에 PEDOT:PEG과 황산 혼합용액을 20 μL를 점적하여 건조시킨 것과 에탄올 4,900 μL 각각의 PEDOT:PEG과 황산 혼합용액을 100 μl 혼합한 용액을 KBr과 혼합처리하여 pellet으로 만들어 분석하였다. 적외선흡수분광기(Infrared Spectroscopy, IRPrestige-21, Shimadzu, Japan) 분석을 실시하였다. IR spectrum은 400-4,000/cm의 파장을 50/cm 단위로 분석하고 Fourier transform을 이용하여 빠르게 투과율을 나타내는 그래프로 변환시켰다.

2-6. Hall effect 측정

제조된 막의 두께 측정에 Digital micrometer (Mitutoyo)를 이용하여 정밀하게 계측하였다. 또한 막의 전기적 특성을 평가하기 위해서 Hall effect measurement system (EQK)을 이용하여 제조된 전도성 막의 전자농도, 전자이동도 및 비저항을 측정하였다. Hall effect 기기분석 환경은 약 20 ºC의 실온에서 습도 50% 이하에서 측정하였다.

2-7. LED 전구 점등 실험

직류 안정화 전원공급기(Regulated DC power supply; Provice)를 이용하여 모든 샘플에 대하여 10 V의 전압을 걸고 막의 LED 전구 점등 실험을 실시하였다. 전구 점등 실험을 하는 동안 실내의 조명을 끈 상태에서 카메라로 LED 전구 사진을 찍은 후 점등 여부와 밝기를 육안으로 비교 평가하였다.

2-8. Scanning electron microscope (SEM)

BC에 코팅시킨 PEDOT:PEG의 황산처리 전과 처리후의 표면의 형태를 파악하고자 전자방출 주사전자현미경 Cold Field Emission Scanning Electron Microscope (제조사 : Hitachi, Japan), Model : S-4700을 이용하여 관찰하였다. 용이한 관찰을 위해서 막을 알루미늄 원판 위에 carbon tape를 이용하여 고정하여 관찰하였다.

3. Results and Discussion

3-1. PEDOT:PEG와 황산혼합

PEDOT:PEG를 도포하고 건조시킨 후에 황산용액을 처리하는 2단계 처리 방법으로 전도성을 향상시키는 것은 황산의 소비가 많고 공정에 소요되는 시간이 길어진다. 이에 PEDOT:PEG에 황산을 10~20%로 섞은 용액을 미리 제조하여 전자 스핀코팅방법을 이용하여 BC막에 전도성 고분자를 코팅시켰다. 이러한 방법으로 PEDOT:PEG를 미리 황산 처리하는 1단계 방법으로서 전도성 막 제작에 걸리는 공정시간이 대폭 단축되었고 반응에 이용한 황산도 소량 소모되었다.

PEDOT:PEG에 고농도의 황산을 처리하면 자동 양성자이전 반응을 통해 형성된 황산의 양이온과 음이온이 PEDOT 전도체와 PEG 지지체를 분리시킴으로써 전도체 구조의 재정렬이 일어나 결과적으로 결정구조를 지닌 고전도도의 물성을 띄게 된다. 이는 Fig. 1에서 보이는 것과 같이 황산처리 되지 않은 PEDOT:PEG는 (a)그림의 구형의 PEDOT 전도체를 막상태와 같은 껍질 형상의 PEG 지지체가

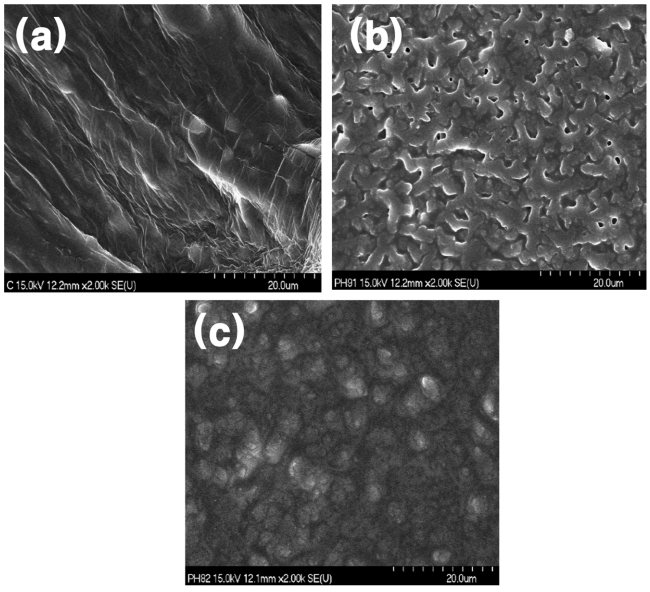

Fig. 1. SEM images of (a) PEDOT:PEG, (b) PEDOT:PEG +10% Sulfuric acid, (c) PEDOT:PEG + 20% Sulfuric acid.

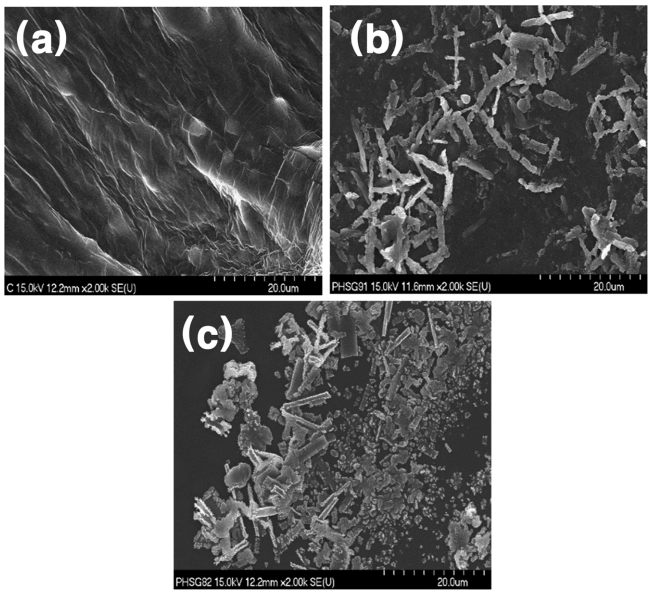

Fig. 2. SEM images of (a) PEDOT:PEG, (b) PEDOT:PEG + 10% Sulfuric acid + AgNW +Graphene (c) PEDOT:PEG + 20% Sulfuric acid + AgNW + Graphene.

감싸는 형태를 나타내는 것에 비해 10%의 황산을 혼합한 (b)그림은 PEDOT 전도체가 섬유상으로 서로 네트워크를 형성하고 있는 것으로 나타났다. 그러나 20%의 황산이 혼합된 (c)그림은 (a)와는 확연한 구조적 차이를 나타내고 있지만 (b)그림과도 다른 형태를 나타내고 있다. 이러한 현상을 사진만으로 판단하기에는 매우 부족하나마 황산의 양이 많아짐에 따른 PEDOT 전도체의 재 융합에 의한 불규칙성의 증가로 판단된다. Fig. 2의 (b)와 (c)는 각각 10, 20% 황산이 혼합된 전도성 고분자용액으로 코팅한 후 전도성 물질인 AgNW와 graphene을 추가로 전자 스핀 코팅한 것이다. 막대모양으로 보이는 것이 AgNW이며 불규칙한 모형을 보이는 것이 graphene이다. 스핀코팅에 의해 이러한 전도성 입자가 구심력에 의해 흩어지면서 뭉치는 현상이 일어났다.

Fig. 3에서와 같이 PEDOT:PEG 원액과 10, 20%의 황산과 혼합한 액을 에탄올에 재 분산 시킨 결과 (b)는 황산 처리하지 않은 것으로

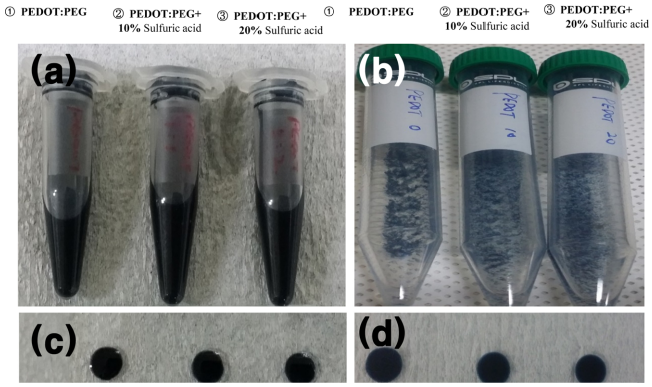

Fig. 3. (a) PEDOT:PEG, PEDOT:PEG + 10% Sulfuric acid, PEDOT:PEG + 20% Sulfuric acid, (b) PEDOT:PEG, PEDOT:PEG + 10% Sulfuric acid, PEDOT:PEG + 20% Sulfuric acid in EtOH, (c) Dropped Solution on the glasses., (d) Dried condition of Dropped Solution on the glasses.

PEDOT:PEG 입자가 굵은 상태로 응집하였으나 10, 20% 황산과 혼합한 액은 처리전보다 작은 입자로 형성되는 것으로 보인다. (c) 각각의 액을 20 μl씩 떨어뜨린 모습으로 육안상으로 황산 혼합에 따른 농도의 차는 확인 할 수 없었으며 (d)와 같이 건조된 후의 상태에서도 육안적인 차이는 확인되지 않았다.

3-2. LED 전구 점등 실험

PEDOT:PEG 원액과 10, 20%의 황산과 혼합한 액을 유리판 위에 20 μL씩 떨어뜨려 건조시킨 후 LED전구로 점등실험을 하였다. 그 결과 Fig. 4의 (a)는 전구에 희미한 불빛이 켜졌으며 (b)는 (c)보다 더 밝은 빛을 내는 것 같지만 이는 육안적인 판단으로 정확한 빛의 세기는 측정하지 못하였다. 전구 점등실험에서 황산을 10% 혼합한 PEDOT:PEG 용액의 전도성이 더 뛰어날 것으로 판단된다. 이는 SEM 이미지에서 확인했던 것과 같이 섬유소상으로 네트워크를 형성하는 쪽이 전류를 통하기에 더욱 유리할 것으로 판단되기 때문이다. BC막에 PEDOT:PEG 원액과 10, 20%의 황산과 혼합한 액을 전자스핀 코팅하여 LED전구 점등 실험을 한 결과 Fig. 5에서와 같이 모든 막에서 전구에 불이 켜짐으로 전도성 막이 형성되었음을 알 수 있었다. 육안으로 보았을 때 (b) 10% 혼합한 PEDOT:PEG 용액이 코팅된 막이 비교적 밝게 빛났다. 이 결과에서도 유리기판에 코팅한 막과 같은 결과라고 할 수 있을 것이다.

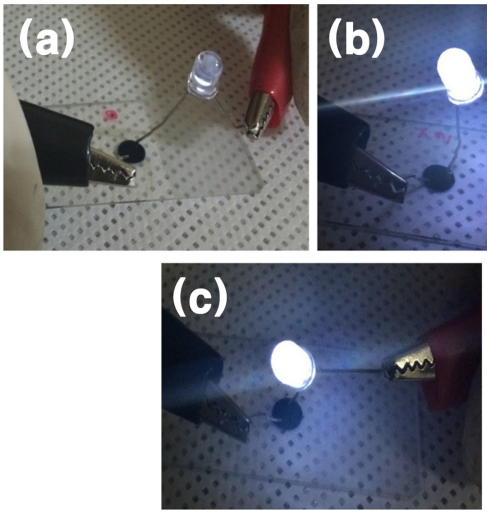

Fig. 4. LED bulb lighting test (a) PEDOT:PEG, (b) PEDOT:PEG + 10% Sulfuric acid, (c) PEDOT:PEG + 20% Sulfuric acid.

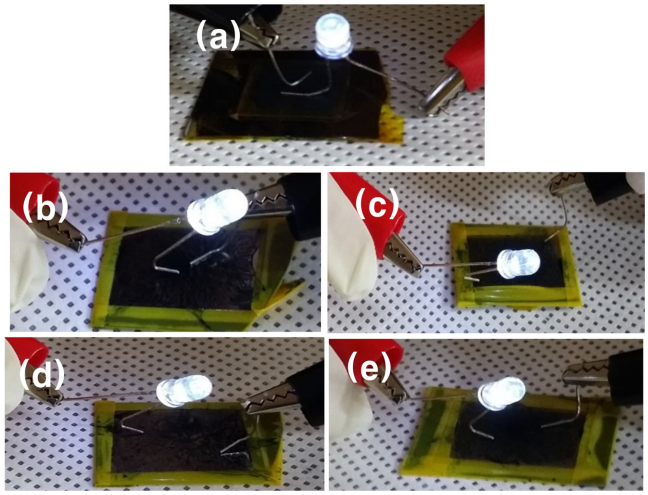

Fig. 5. Photo images of (a) PEDOT:PEG, (b) PEDOT:PEG + 10% Sulfuric acid, (c) PEDOT:PEG + 10% Sulfuric acid + AgNW + Graphene (d) PEDOT:PEG + 20% Sulfuric acid (e) PEDOT:PEG + 20% Sulfuric acid + AgNW + Graphene.

3-3. Hall effect 측정

전기적인 특성을 정밀하게 측정하기 위하여 반도체의 전기적 특성을 측정하는 hall effect 측정기로 전자농도, 전자이동도, 비저항값을 분석하였다. 그 결과 Table 1에서와 같이 PEDOT:PEG를 황산처리 하지 않고 코팅한 BC막의 전자농도(2.487×10^{10}/cm^3)에 비해 PEDOT:PEG에 황산을 10% 처리하여 코팅시킨 BC막(8.093×10^{15}/cm^3) 쪽이 3.25×10^5배 높은 값을 나타내는 것으로 전도도가 대폭 향상되었음을 알 수 있었다. 20%의 황산을 혼합한 것은 1.867×10^{14}로서 10% 황산을 혼합한 액보다 낮은 값을 나타내었다. 이는 SEM분석과 LED전구의 밝기를 평가한 항목에서 언급한 것과 같은 결론이라고 할 수 있다. 그러나 전자스핀코팅은 용액을 점적하는 위치와 방법에 따라서 막에 형성되는 전도성물질 PEDOT:PEG의 두께에 따라 전도성이 달라지는 변수가 발생할 가능성이 크므로 hall effect로 평가된 값이 절대성을 가지는 것은 아니다.

그래서 전자스핀코팅이 아닌 질산화용해 BC막에 PEDOT:PEG를 도포하는 방식으로 코팅한 결과 전자스핀코팅보다 투과도는 현저히 떨어지나 전도도가 2.426×10^{16}/cm^{3}로서 전자 스핀코팅한 막에 비해 약 3배 이상 증가되었다(Table 1, Fig. 6). BC 용액과 황산처리한 PEDOT:PEG를 혼합하여 막을 제조한 결과 황산을 처리하지 않은 막은 LED전구의 불빛도 희미하고 PEDOT:PEG의 입자가 뭉친 상태였다. 그러나

Table 1. Thickness, electron concentration, electron mobility, resistivity of coated films and mixed films

	Thickness (μm)	Electron Concentration (1/cm^3)
PEDOT:PEG + BC	100	2.487×10^{10}
PEDOT:PEG + 10% of sulfuric acid + BC	100	8.093×10^{15}
PEDOT:PEG 10% of sulfuric acid + Graphene + AgNW + BC	100	3.120×10^{14}
PEDOT:PEG 20% of sulfuric acid + BC	100	1.867×10^{14}
PEDOT:PEG 20% of sulfuric acid + Graphene + AgNW + BC	100	4.419×10^{14}
Mixed PEDOT:PEG and BC solution	85	4.125×10^{9}
Mixed PEDOT:PEG + 10% of sulfuric acid and BC solution	130	3.258×10^{14}
Mixed PEDOT:PEG + 20% of sulfuric acid and BC solution	150	8.276×10^{13}
Top coated PEDOT:PEG + 10% of sulfuric acid on BC	280	2.426×10^{16}
Top coated PEDOT:PEG + 20% of sulfuric acid on BC	280	4.213×10^{15}

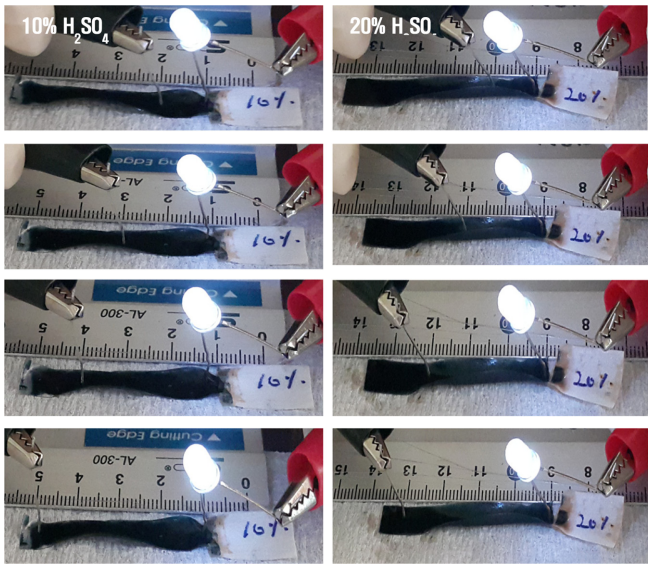

Fig. 6. LED bulb lighting test of Sulfuric acid mixed PEDOT:PEG coated on BC films.

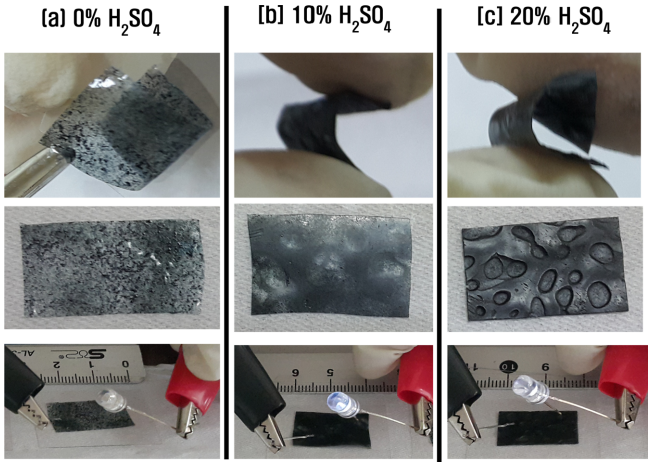

Fig. 7. LED bulb lighting tests of BC membranes according to mixed methods of PEDOT:PEG + Sulfuric acid.

10% 황산처리한 PEDOT:PEG가 가장 밝은 빛을 내었고 이때의 전자 농도는 $3.258\times10^{14}/cm^3$이었다(Table 1, Fig. 7). BC막에 PEDOT:PEG를 코팅하는 방법으로 제조된 전도성막은 재질이 비교적 딱딱하지만 처음부터 혼합시켜서 막을 제조 시키면 매우 유연한 막으로 유연성이 높은 특징이 있다. 이와 같이 PEDOT:PEG와 BC를 혼합하여 막을 제조하면 코팅한 것에 비해 비록 전도성이 낮지만 공정을 단순화 할 수 있고 매우 유연하다는 장점이 있기에 필요에 따라서 혼합 제조법을 이용하는 것도 의미가 있을 것이다.

또한 박테리아 셀룰로오스 기반에 형성된 전극에 코팅된 반면에 SEM분석에서 보이는 PEDOT:PEG의 구조적인 변화가 전도성을 향상시키는 효과를 발휘한 것이라고 생각한다. 네트워크를 형성하여 전류의 흐름이 개선되므로 이로써 전도성 향상으로 이어지게 된다. 타 연구자의 결과에서 PEDOT:PSS를 도핑한 막에 황산을 처리하면 PEDOT는 양이온으로 PSS는 음이온으로 된다고 보고하였다[9]. 그러므로 PEDOT:PEG도 이와 같이 황산에 의해 PEDOT와 PEG가 전기적 중립상태에서 각각 양이온과 음이온으로 전기적 물성이 변화되어 전도성을 향상시킨 것으로 사료된다.

본 연구에서는 graphene과 AgNW를 추가로 코팅하여 전도성을 더욱 향상시키고자 하였으나 실험결과는 적용하지 않는 것보다 전기적으로 낮은 물성을 나타냈다. 그 이유는 SEM 이미지에서 알 수 있듯이 graphene과 AgNW가 막 전체에 골고루 펼쳐지지 않고 부분적으로 존재하는 것과 연속적으로 연결되어 있지 못하기 때문이라고 생각된다. 또 다른 가능성은 전도체가 전류를 흐르게 할 때 연결된 모든 경로를 따라 흐르게 되는데 PEDOT:PEG막 위에 존재하는 전도성이 서로 다른 graphene과 AgNW이 마치 장해물과 같이 전류 경로를 복잡하게 하는 결과를 초래했을 가능성이 있다. 이와 같은 문제를 해결하기 위해서는 graphene과 AgNW를 PEDOT:PEG 용액에 골고루 잘 분산 시킨 후 코팅하는 방법으로 해결 할 수 있을 것이다. 그러나 본 연구에서 검토한 PEDOT:PEG의 면저항값은 투명 전도성막의 기준에 못 미치는 결과로서 전도성을 더욱 개선시킬 필요가 있다.

3-4. FTIR분석에 의한 분자구조의 변화

필름의 분자구조 변화를 확인하기 위해서 적외선흡수분광기로 분석한 결과 Fig. 8과 같이 파장 1,050과 1,200 cm^{-1}에서 S-O 작용기가 황산혼합으로 크게 증가되는 것을 확인하였다. 특히 1,050 cm^{-1}은 sulfoxide 구조이고 1,200 cm^{-1}은 sulfate나 sulfonamides와 같은 상태로 존재하는 것으로 파장에 따른 작용기 자료를 토대로 분석하였다. 황은 비록 전도성이 없는 절연물이지만 결합할 수 있는 자유전자기를 많이 가질 수 있으며 황은 비표면적을 넓히는데 기여하여 전도성을 향상시키게 된다[15]. 그 외에도 580 cm^{-1}은 C-Cl, 880 cm^{-1}은 C-H 결합의 진동수로 20% 황산처리 PEDOT:PEG에서 증가된 양상을 보였다. 그러나 1,800 cm^{-1}은 C=O결합으로 10% 황산처리 PEDOT:PEG에서 가장 높은 감도를 나타내었다. 이러한 작용기의 증가에 따른 전도도 향상에 기여하는 역할에 대해서는 아직 확실하게 파악하지 못하였다. 그러나 이와 같이 PEDOT:PEG의 화학적인 변화와 분자의 구조적인 변화를 통하여 전도성이 향상되는 것으로 생각된다. FT-IR결과에서 황산 혼합양에 따른 결과에서 10%에 비해 20% 처리한 PEDOT:PEG의 S-O 작용기가 더 높게 형성된 것은 포함된 황산의 양이 많기 때문이며 황산의 양이 많을수록 PEDOT:PEG의 점성이 낮아져 코팅 과정에서 박테리아 셀룰로오스 기반에 코팅된 양이 상대적으로 적었을 가능성도 생각할 수 있을 것이다. 그러나 무엇보다 SEM이미지에서 확인한 바와 같이 PEDOT:PEG의 구조가 선형의

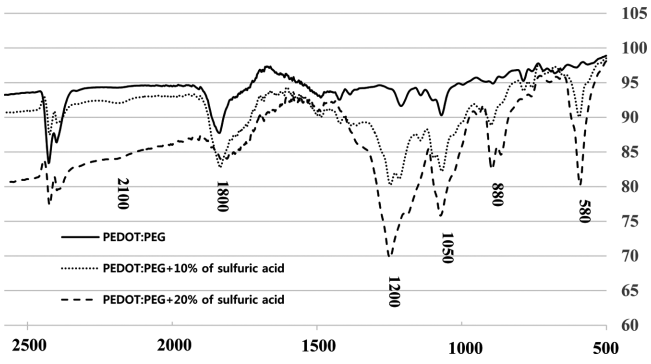

Fig. 8. Spectrum of FTIR of films treated with PEDOT:PEG and sulfuric acid.

섬유소로 확실한 패턴을 보인 10% 황산혼합 PEDOT:PEG의 전도성 향상에 가장 큰 기여를 한 것으로 판단된다.

4. Conclusions

본 연구에서는 전도성 고분자인 PEDOT:PEG용액을 황산과 혼합하여 구조적 변성을 유도하고 그로 인한 전도성 향상을 평가함과 더불어 친환경 소재인 BC막을 기반으로하여 투명 전도성막을 제조할 수 있는 가능성을 평가하였다. 이 방법은 기존의 황산 후처리에 비해 공정이 단순화 되었으며 대조군 PEDOT:PEG로 코팅한 BC막의 전자농도($2.487\times10^{10}/cm^3$)에 비해 PEDOT:PEG에 황산을 10%로 혼합하여 코팅시킨 BC막($8.093\times10^{15}/cm^3$) 쪽이 3.25×10^5배 높은 값을 나타내는 것으로 전도도가 대폭 향상되었다. 또한, SEM분석으로 PEDOT:PEG가 황산처리에 의해 폴리머 형상으로 변화된 것과 FTIR분석결과로부터 분자구조의 변화로 1200 cm^{-1}파장의 S-O그룹이 황산처리 전에 비해 황산 혼합한 처리구에서 크게 상승되었다. 그러나 전기적 특성평가 결과로는 비저항이 1×10^{-3} Ωcm 이하, 면저항이 1×10^3 Ω/sq. 이하의 투명전도성막의 조건에 충족되지 못하는 전도성을 나타내므로 향후, 투명도 향상과 전도성을 개선하기 위한 다양한 조건을 연구하여 투명 전도성막의 물성을 확보하여야만 할 것이다.

Acknowledgement

본 연구는 2015년도 정부의 재원으로 한국연구재단의 지역대학 우수과학자 지원사업의 지원(No.2012R1A1A401014339)을 받아 수행된 연구이며 이에 감사를 드립니다.

References

1. Chiang, C. K., Fincher, C. R., Park, Y. W., Heeger, A. J., Shirakawa, H., Louis, E. J., Gau, S. C. and MacDiarmid, A. G., "Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene," *Phys. Rev. Lett*., **39**, 1098 (1977).
2. Skotheim, T. A., Elsenbaumer, R. L. and Reynolds, J. R., *Handbook of Conducting Polymers* 2nd ed., Marcel Dekker, New York, NY (1998).
3. Skotheim, T., *Handbook of Conducting Polymers*, Dekker, New York, NY(1986).
4. *AIP Series in Polymers and Complex Materials*, in *Physical Properties of Polymers Handbook,* AIP Press, New York, NY(1996).
5. Satas, D. and Tracton, A. A., *Coatings Technology Handbook*, Marcel Dekker, New York, NY(2001).
6. Kim, J. Y., Jung, J. H., Lee, D. E. and Joo, J., "Enhancement of Electrical Conductivity of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/poly (4-styrenesulfonate) by a Change of Solvents," *Synth. Met.*, **126**, 311-316(2002).
7. Ouyang, J., Xu, Q. F., Chu, C. W., Yang, Y., Li, G. and Shinar, J., "On the Mechanism of Conductivity Enhancement in Poly(3,4-ethylenedioxythiophene): Poly(styrene sulfonate) Film Through Solvent Treatment," *Polymer* **45**, 8443-8450(2004).
8. Nardes, A. M., Janssen, R. A. J. and Kemerink, M. A., "Morphological Model for the Solvent-Enhanced Conductivity of PEDOT:PSS Thin Films," *Adv. Funct. Mater.,* **18**, 865-871(2008).
9. Kim, N. R., Kee, S. Y., Lee, S. H., Lee, B. H., Kahng, Y. H., Jo, Y. R., Kim, B. J. and Lee, K. H., "Highly Conductive PEDOT:PSS Nanofibrils Induced by Solution-Processed Crystallization," *Adv. Mater.*, **26**, 2268-2272(2014).
10. Yim, E. C., Kim, S. J. and Kee, C. D., "Fabrication and Characterization of Transparent Conductive Film based on Bacterial Cellulose," *Korean Chem. Eng. Res*., **51**(6), 766-773(2013).
11. Park, H. S., Chang, S. H., Smith, M., Gradečak, S. and Kong, J., "Interface Engineering of Graphene for Universal Applocations as Both Anode and Cathode in Organic Photovoltaics," *Scientific Report*. 3:1581, DOI: 10.1038(2013).
12. Son, Y. J., Sul, O. J., Chung, D. K., Han, I. S., Choi, Y. J. and Jeong, C. S., "Isolation and Characterization of *Trichoderma* sp. C-4 Producing Cellulases," *Kor. J. Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **25**, 346-353(1997).
13. Son, C. J., Chung, S. Y., Lee, J. E. and Kim, S. J., "Isolation and Cultivation Characteristics of *Acetobacter xylinum* KJ1 Producing Bacterial Cellulose in Shaking and Agitated Culture," *J. Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **12**, 722-728(2002).
14. Alexander, W. J. and Mitchell, R. L., "Rapid measurement of Cellulose Viscosity by Nitration Methods," *Anal. Chem*., **21**, 1497-1500(1949).
15. Quan, B, Yu, S. H., Chung, D. Y., Jin, A., Park, J. H., Sung, Y. E. and Piao, Y. Z., "Single Source Precursor-based Solvothermal Synthesis of Heteroatom-doped Graphene and Its Energy Storage and Conversion Applications," *Scientific Report*. 4: 5639, DOI: 10.1038 (2014).