

PVA의 첨가에 의한 CVD 그래핀상 PEDOT : PSS의 코팅성 향상

박민의 · 신채연 · 김혜지 · 김승연* · 최영주* · 정대원†

수원대학교 공과대학 신소재공학과, *(주)에버켄텍
(2018년 8월 9일 접수, 2018년 8월 26일 심사, 2018년 9월 8일 채택)

Improved Coating of PEDOT : PSS onto CVD Graphene by the Addition of PVA

Min Ui Park, Chaeyeon Shin, Hyeji Kim, Seung Yeon Kim*, Young Ju Choi*, and Dae-won Chung†

Department of Polymer Engineering, College of Engineering, Suwon University, Suwon 18323, Korea
*EverChemTech Co., Ltd, 38, Cheongwonsandan 7-gil, Mado-myeon, Hwaseong-si, Gyeonggi-do, Korea
(Received August 9, 2018; Revised August 26, 2018; Accepted September 8, 2018)

초 록

PVA를 PEDOT : PSS에 첨가해줌으로써 CVD 그래핀 상에 효과적으로 코팅할 수 있었다. PVA의 검화도 및 분자량에 따른 코팅성 및 필름의 전기적 특성을 검토한 결과, DS는 89%, 분자량은 100,000 gmol⁻¹ 이하인 것이 바람직하였다. 또한, PVA의 첨가량은 PEDOT : PSS의 고형분 대비 5%가 최적으로 나타났다. 이와 같은 PVA를 사용하여 PEDOT : PSS를 CVD 그래핀 위에 코팅한 필름은 CVD 그래핀 필름에 비해서 표면조도, 부착성, 굴곡 내구성 및 고온(160 °C)에서의 저항 안정성 등이 현저하게 개선되는 것으로 나타났다.

Abstract

We successfully coated poly(3,4-ethylenedioxythiophene) : poly(styrene sulfonate) (PEDOT : PSS) on CVD graphene by adding poly(vinyl alcohol) (PVA) to PEDOT : PSS. Extensive studies on the wettability of coating solutions and electrical properties of formed films led us to conclude that PVA with 89% of the degree of saponification and the molecular weight of less than 100,000 gmol⁻¹ produced optimum results. Furthermore, the optimum content of PVA was found to be 5% of PEDOT : PSS by the solid weight. The film coated by PEDOT : PSS with PVA on CVD graphene displayed a conspicuous improvement in the surface roughness, adhesive property, bending durability and stability in resistance at 160 °C, compared to those of using CVD graphene films.

Keywords: CVD graphene, PEDOT : PSS, PVA, bilayer film

1. 서 론

그래핀은 탄소의 동소체 중 하나로 탄소 원자들이 육각형 벌집구조처럼 모여 한 층의 2차원 평면구조를 이루고 있으며 뛰어난 물리 화학적 특성으로 인해 큰 관심을 불러 일으켰다[1-3]. 우수한 광학 투명성, 높은 전도성, 탁월한 기계적 유연성과 탄성뿐만 아니라 높은 열 안정성까지 가지고 있다[3-7]. 그래핀 필름은 그래핀 flake로부터 출발하는 방법도 있으나, 일반적으로는 화학기상증착법(chemical vapor deposition, CVD)에 의해 다양한 기판 위에 그래핀 층을 제조하게 된다. 이때, 그래핀 필름은 극히 약한 반데르발스 힘에 의해 기판과 결합하게 되므로, 반복된 마찰 공정 하에서 안정적인 성능을 나타내기 힘들어 고성능의 유연하고 투명한 그래핀 필름을 얻는 것은 매우 어렵다[8,9]. 최근에, 이와 같은 CVD 그래핀의 단점을 보완하기 위해서

수계 전도성 고분자인 poly(3,4-ethylenedioxythiophene) : poly(styrene sulfonate) (PEDOT : PSS)를 오버코팅하게 되면 그래핀과 기판사이의 접착력이 크게 강화되어 내구성이 향상된다는 것이 알려졌다[10].

PEDOT : PSS는 Figure 1에 나타난 바와 같이, 기본 골격이 polythiophene인 PEDOT에 수용성 고분자인 PSS를 도판트로 작용시켜 물에 분산되게 만든 전도성 고분자이다[11]. 따라서 PEDOT : PSS를 hydrophobic한 CVD 그래핀 상에 코팅하는 것은 결코 용이하지 않다. 동일한 현상은 ITO (indium tin oxide) 전극에서도 나타나는데, 이 경우에는 PEDOT : PSS와의 젖음성(wettability)을 높이기 위해서 O₂ plasma 처리를 하여 ITO 표면의 친수성을 높여서 사용한다[12]. 그러나 그래핀의 경우에는 O₂ plasma 처리에 의해 방향족 구조의 일부가 깨져서 전기적 특성의 감소가 나타난다[13]. 따라서 plasma 처리 대신에 PEDOT : PSS 수용액에 dimethylsulfoxide, isopropanol과 같은 유기용제를 첨가하여 CVD 그래핀 위에 코팅하는 방법이 알려져 있다[14]. 그러나 이 경우에는 필름의 접착력이 충분하지 않다는 문제점이 있다. 따라서 이와 같은 문제점을 해결하기 위해서 유기용제와 함께 접착력이 우수한 과불소계 이오노머(perfluorinated ionomers)[15] 또는 불소계 wetting agent를 병용하여[10] CVD 그래핀 위에 PEDOT : PSS의

† Corresponding Author: Suwon University,
Department of Polymer Engineering, College of Engineering, Suwon 18323,
Korea
Tel: +82-31-220-2156 e-mail: dwchung@suwon.ac.kr

균일한 필름을 형성시킨 것으로 보고되어 있다.

저자들은 CVD 그래핀 상에 PEDOT : PSS를 코팅하는 공정에서 폴리비닐알코올(PVA)을 첨가하면 CVD 그래핀 위에 용이하게 코팅되는 것을 발견하였다. PVA는 poly(vinyl acetate)를 가수분해해서 제조하므로, Figure 1에 나타난 바와 같이 vinyl acetate기가 남아있게 되는 경우가 있다. 따라서 PVA에서는 vinyl alcohol의 비율을 검화도(DS, degree of saponification)로 표시하며, 이 값이 클수록 분자간 수소 결합이 강해지므로 PVA의 특성에 큰 영향을 입힌다. 즉, PVA의 경우에는 분자량뿐만 아니라 DS에 따라서도 다양한 종류가 존재하며 그 특성 역시 다양한 것으로 알려져 있다[16]. 따라서 본 논문에서는 CVD 그래핀 위에 PEDOT : PSS를 코팅하는 공정에 사용되는 PVA의 종류 및 첨가량 등으로 포함하는 최적 조건을 찾고, PEDOT : PSS가 코팅된 CVD 그래핀 필름의 특성 변화에 관하여 체계적으로 연구하였다.

2. 실험

2.1. 시약 및 기기

PEDOT : PSS 수용액(Clevios PH1000, 1.2 wt%)은 Heraeus Clevios GmbH사에서 구매하여 사용하였다. Dimethyl sulfoxide (DMSO, 99.0%)는 Samchun Chemicals에서 구매하였고, polyvinyl alcohol (PVA)은 분자량 및 검화도가 다른 6종류를 Sigma-Aldrich에서 구매하여 사용하였다. CVD 그래핀으로는, single layer 그래핀을 PET 필름 위에 전사한 형태[17]로 한화 테크윈으로부터 공급받아 사용하였다.

필름의 저항은 MSTech사의 4-point probe를 사용하여 측정하였고, 광투과도는 Mecasys사의 UV/Vis spectrophotometer (Optizen POP)를 사용하여 측정하였다. 표면조도는 Park Systems사의 atomic force microscopy (AFM, NX10)를 사용해 측정하였다.

2.2. 필름 제조

2.2.1. PVA의 종류에 따른 변화

고형분 농도가 1.2%인 PEDOT : PSS 수분산액에 검화도(degree of saponification, DS)와 분자량(Molecular weight, MW)이 다른 PVA (20% 수용액)를 PEDOT : PSS의 고형분 대비로 50%가 되도록 첨가해 코팅액을 만들었다. 이 용액을 가지고 10번 Mayer bar coater (습도막 두께 기준으로 22.9 μm)를 사용하여 CVD 그래핀 필름(가로 5 cm \times 세로 6 cm) 위에 코팅하고 120 $^{\circ}\text{C}$ 에서 1 min간 건조시켰다. 이렇게 제조한 필름의 서로 다른 5부분(윗부분 2군데, 아랫부분 2군데 및 한 가운데)을 4-point probe를 사용하여 저항 값을 측정하고, 보정계수를 사용해 표면저항으로 환산하였다. 그로부터 평균값, 표준편차, 균질도(uniformity)를 계산하였다. 필름의 광투과도는 파장 550 nm에서 측정하였으며 PET (polyethylene terephthalate) 필름 자체의 광투과도에 대비하여 값을 얻었다.

2.2.2. PVA의 함량에 따른 변화

고형분 농도가 1.2%인 PEDOT : PSS 수분산액에 PVA (DS = 89%, MW = 50,000 g mol^{-1})를 PEDOT : PSS의 고형분 대비로 5, 10, 20, 50%가 되도록 첨가해 코팅액을 만들었다. 이 용액을 가지고 10번 Mayer bar coater (습도막 두께 기준으로 22.9 μm)를 사용하여 CVD 그래핀 필름(가로 5 cm \times 세로 6 cm) 위에 코팅하고 120 $^{\circ}\text{C}$ 에서 1 min간 건조시켰다. 이렇게 제조한 필름의 서로 다른 5부분(윗부분 2군데, 아랫부분 2군데 및 한 가운데)을 4-point probe를 사용하여 저항 값을 측정하고, 보정계수를 사용해 표면저항으로 환산하였다. 그로부터

평균값, 표준편차, 균질도(uniformity)를 계산하였다. 필름의 광투과도는 파장 550 nm에서 측정하였으며 PET 필름 자체의 광투과도에 대비하여 값을 얻었다.

2.3. 부착성 테스트

부착성은 크로스 커터(Yoshimitsu사의 MT-YCC1)를 사용해 ASTM D3359 (Standard test methods for measuring adhesion by tape test) 방법 [18,19]에 의해 평가하였다. 1 mm 간격으로 11줄이 있는 칼날의 크로스 커터를 사용하여 필름의 코팅 면을 직각의 격자무늬로 절단한 후 테이프를 붙였다 떼어낸 다음 코팅 면에 남아있는 격자의 수를 세었다.

2.4. 표면장력 측정

코팅액의 표면장력은 표면장력계(Kruss사의 force tensiometer K11)를 사용하여 Wilhelmy plate 방법[20]에 따라서 측정하였다. 이 때 probe로는 폭이 19.9 mm, 높이 10 mm인 직사각형 모양의 plate를 사용하였다. PVA를 10% 수용액으로 만든 후 표면장력을 측정하였다. 측정은 probe를 PVA 수용액에 0.2 mm 담그고 올리면서 측정된 표면장력을 시간에 따른 값과 평균값으로 나타내었다.

2.5. 굴곡성 실험

필름의 굴곡성은 필름 폴딩 테스트 머신(Sciencetown사의 STS-RT-5AXIS)을 사용하여 평가하였다. CVD 그래핀 필름과 그 위에 PVA를 포함하는 PEDOT : PSS로 코팅한 필름을 가로 1 cm \times 세로 4 cm로 잘라 준 다음 silver paste를 세로 방향 양쪽에서 1 cm 떨어진 곳(즉, silver paste 사이 간격은 2 cm)에 점을 찍듯이 발라주고 60 $^{\circ}\text{C}$ 에서 1 h 동안 건조시켰다. 기계의 굽힘 반경이 3R (곡률반경이 3 mm)이 되도록 조절하고 필름을 부착시킨 뒤 1 min당 120회의 굽절이 일어나도록 속도를 설정하고 굴곡성 실험을 진행하였다. 일정한 횟수가 진행된 다음에는 2-point probe로 선 저항을 세 번 찍고 그의 평균값을 구하였다.

2.6. 내열성 실험

PVA 함량에 따른 용액으로 코팅한 필름을 가로 2 cm \times 세로 2 cm로 잘라 준 다음 160 $^{\circ}\text{C}$ 오븐에 넣고 시간에 따른 저항을 4-point probe를 사용해 서로 다른 4부분(윗부분 2군데, 아랫부분 2군데)을 측정하였다. 이를 보정계수를 사용해 표면저항으로 환산하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. PVA의 종류에 따른 PEDOT : PSS 필름의 특성 변화

수분산형인 PEDOT : PSS는 표면장력이 매우 높아서 기재 위에 코팅하기 위해서는 유기 용제인 이소프로판올을 섞어 주거나[21] 기재와의 바인딩 능력을 높여주기 위하여 주로 폴리에스터 계열의 상용 바인더를 사용한다[22]. 그러나 CVD 그래핀은 너무 소수성이 높아서 이런 방법으로는 잘 코팅이 되지 않는 것으로 알려져 있다[10,14,15]. 실제적으로 PEDOT : PSS 수분산액에 이소프로판올을 첨가하거나, PEDOT용 바인더로서 가장 널리 사용되는 Nippon Gohsei사의 Nichigo-polyester WR-905 (solid content : 20%)를 사용하여 저자들이 직접 실험을 한 경우에도, CVD 그래핀 위에는 코팅이 전혀 되지 않았다. 그러나 PEDOT : PSS 액에 PVA 수용액을 첨가하면 CVD 그래핀 위에 코팅이 잘 되는 것을 알 수 있었다. PVA는 검화도(DS) 및 분자량에 따라서 다양한 종류가 존재하며 그 특성 역시 다양한 것으로 알려져

Table 1. Properties of Films Coated with PEDOT : PSS Using Various PVAs on CVD Graphene

Code	PVA			Wettability on CVD Gr	Electrical properties			Transmittance (%)	Surface roughness (nm)
	DS (%)	MW (g/mol)	S.T.* (mN/m)		Rs (Ω /sq)	STDEV**	Uniformity*** (%)		
CVD Gr	-	-	-	-	335	94.13	28.07	94.82	16.3 \pm 8.1
PVA-1	89	25,000	41.52	good	110	4.34	3.95	89.00	7.3 \pm 2.9
PVA-2	89	50,000	42.46	good	105	4.70	3.41	88.90	8.2 \pm 3.1
PVA-3	89	100,000	44.35	good	104	3.70	3.55	90.04	9.0 \pm 3.3
PVA-4	89	150,000	46.35	poor	108	4.87	3.98	90.54	-
PVA-5	99	40,000	54.03	poor	102	2.62	2.57	90.26	-
PVA-6	99	130,000	56.13	bad	X	X	X	X	X

*Surface tension (10% aqueous solution), **Standard deviation of Rs, ***STDEV/Average of Rs.

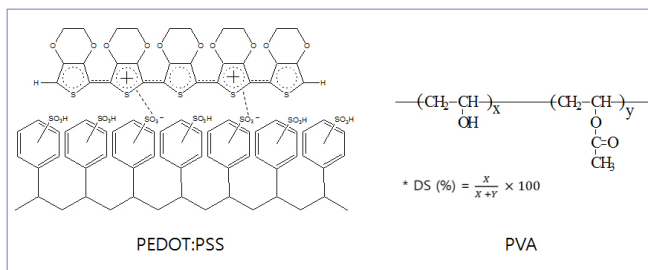


Figure 1. Chemical structures of PEDOT : PSS and PVA.

있으므로 다양한 종류의 PVA를 사용하여 CVD 그래핀 필름 위에서의 코팅성 및 코팅된 필름의 특성을 검토하였다.

Table 1에는 DS와 분자량이 다른 PVA를 PEDOT : PSS의 고형분 대비로 50%가 되도록 첨가해 만든 코팅액을 CVD 그래핀 위에 코팅한 뒤, 제작한 필름의 젖음성, 표면저항, 광투과도, 표면조도를 측정해 나타내었다. 먼저, 코팅액의 젖음성은 육안으로 관찰하였다. 즉, 전혀 코팅이 되지 않으면 “bad”로, 전체적으로는 필름이 형성되었지만 부분적으로 코팅이 되지 않은 원형의 결함이 관찰되면 “poor”로, 이런 결함 없이 필름이 형성되면 “good”으로 표기하였다. PVA의 DS와 분자량이 클수록 젖음성은 떨어졌다. PVA는 DS 값이 클수록 -OH기 사이의 수소결합이 강해지고, 분자량이 클수록 분자간 상호작용이 커져 표면장력이 증가한다고 알려져 있다. 또한 용액의 표면장력이 클수록 젖음성은 떨어진다. 실제로 PVA의 표면장력을 측정한 결과, Table 1에 나타난 것과 같이, DS와 분자량이 클수록 표면장력 값이 커진다는 것을 알 수 있었다. 또한, 표면저항이 높고 저항 안정성이 매우 떨어지는 CVD 그래핀 필름 위에 PEDOT : PSS를 코팅하게 되면 표면저항과 저항 안정성이 매우 향상된다는 것을 알 수 있었다. 표면저항의 안정성은, 표면저항의 표준편차를 표면저항의 평균값으로 나눈 값인 균질도(uniformity)로 일반적으로 판단하는데, 그 값이 매우 작아지는 것을 알 수 있다. 한편, CVD 그래핀 필름만의 광투과도는 PEDOT : PSS를 코팅한 CVD 그래핀 필름에 비해서는 약간 높지만 많은 차이를 나타내지는 않았다.

젖음성이 좋지 않은 PVA-4, 5, 6을 사용한 필름을 제외한 나머지 필름들의 표면조도를 측정하였다. 표면조도는, 측정 부위에 따라 편차가 있어서, 측정 부위를 $5 \times 5 \mu\text{m}$ 로 되도록 넓은 영역으로 고정하고 한 샘플당 5군데를 측정하여 그의 평균값과 함께 표준편차 값을 Table 1에 기입하였고, 각각의 샘플에서 평균에 가까운 대표적인 AFM 결과

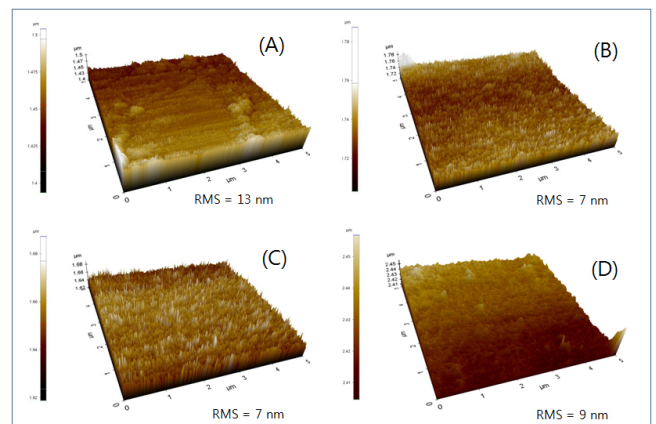


Figure 2. AFM images of the surface of CVD graphene (A) and CVD graphenes coated by PEDOT : PSS with PVA-1 (B), PVA-2 (C) and PVA-3 (D).

를 Figure 2에 나타내었다. 본 연구에서 사용한 CVD 그래핀에서는 표면조도 값이 상대적으로 크게 나왔다. 특히 샘플들 사이에서의 차이가 심했으며, 실제적으로 표준편차 값이 매우 크게 나타나 표면이 균일하지 않다는 것을 강력하게 시사하고 있다. 기본적으로 single layer CVD 그래핀은 표면조도 값이 매우 낮으나, PET 등의 기체로 전사하는 과정에서 일반적으로 불균일하게 전사되는 경우가 많으며, 결과적으로 찢어짐/접힘/주름(cracks/folding/wrinkle)과 같은 결함이 생기는 것으로 알려져 있다[23-25]. AFM의 결과를 고려하면, 본 연구에서 사용된 CVD 그래핀도 동일한 현상이 일어났을 것으로 예상되며, 따라서 표면조도가 매우 높고 동시에 표면저항 값의 균질성도 상대적으로 낮게 나타난 것으로 판단된다. 반면에, PEDOT : PSS를 코팅한 CVD 그래핀 필름에서는 표면조도 값이 매우 낮으며, 무엇보다도 균일하게 나타나는 것을 알 수 있었다. PVA의 분자량에 따라서는 큰 차이가 나지는 않았지만, 분자량이 클수록 조도가 높게 나타나는 현상이 발견되었다. 이는 분자량이 클수록 코팅액의 점도가 높아지고 그에 따라 바코팅 후에 표면조도가 높아지는 것으로 사료된다.

이상의 결과를 정리하면, 분자간 수소 결합을 어느 정도 억제하기 위해서는 vinyl acetate기가 10% 정도 남아 있는 PVA (즉, DS = 89%)를 사용하는 것이 바람직하며, 동일한 DS 값의 PVA 경우에는 분자간 수소 결합을 낮추기 위해서 뿐만 아니라 필름의 표면조도를 낮추기 위해서는 분자량 $100,000 \text{ g mol}^{-1}$ 이가 더 바람직한 것으로 나타났

Table 2. Properties of Films Coated by PEDOT : PSS with Various Amount of PVAs on CVD Graphene

No	PVA Content (solid wt%)	Wettability on CVD Gr	Electrical properties			Transmittance (%)	Adhesive property***	
			Rs (Ω /sq)	STDEV**	Uniformity***			
1	CVD Gr	-	335	94.13	28.07	94.82	0/100	0/100
2	1%	bad	X	X	X	X	X	X
3	2%	poor	87	22.43	22.13	92.79	92/100	92/100
4	5%	good	85	2.63	3.13	92.92	90/100	85/100
5	10%	good	86	3.26	3.65	92.10	30/100	36/100
6	20%	good	82	1.41	1.77	91.05	20/100	15/100
7	50%	good	98	1.11	1.13	91.24	5/100	10/100
8	100%	good	120	1.24	1.32	90.84	5/100	8/100

*Standard deviation of Rs, **STDEV/Average of Rs, ***Measured by cross-cut method.

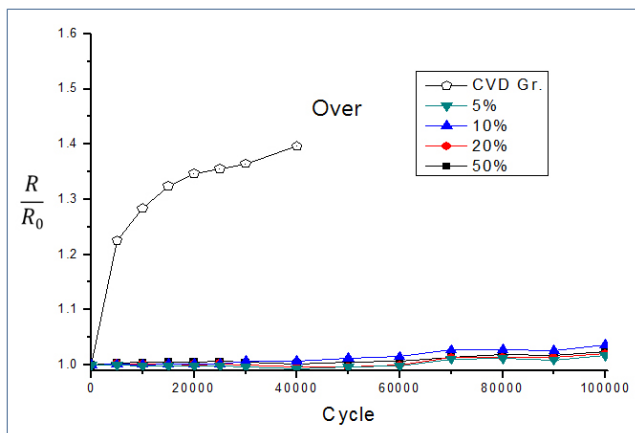


Figure 3. The change in resistance of CVD graphene and CVD graphenes coated by PEDOT : PSS with PVA-2 with various amounts under 3R bending.

다. 따라서 PVA-1과 PVA-2 사이에서 큰 차이가 없었으며, 좀 더 다루기 쉬운 PVA-2 (분자량 50,000 g mol^{-1} , DS 89%)를 사용해서 PEDOT : PSS에 대비한 함량을 달리하면서 필름을 제조하여 그의 특성 차이를 분석하였다.

3.2. PVA의 함량 변화에 따른 PEDOT : PSS 필름의 특성 변화

Table 2에는 분자량 50,000 g mol^{-1} , DS 89%인 PVA로 고정하고 PEDOT : PSS 대비한 PVA의 함량을 다르게 하여 만든 코팅액을 CVD 그래핀 필름 위에 코팅한 뒤, 제작한 필름의 젖음성을 확인하고 표면저항(R_s), 부착성(adhesive property)을 측정해 나타내었다. PVA를 PEDOT : PSS의 고형분 대비로 2% 넣어서 만든 필름의 젖음성은 나빴으며, 저항 안정성도 5%로 넣어서 만든 필름에 비해 매우 안 좋았다. PVA를 PEDOT : PSS의 고형분 대비로 1% 이하로 만든 필름의 젖음성은 매우 나빠 필름의 특성을 확인해 볼 수도 없었다. 반면에, PVA가 상대적으로 많이 들어간 경우에는 필름의 형성은 잘 되었으나, 표면저항 값이 상대적으로 높았다. 이는 전기적으로 부도체인 PVA의 양이 상대적으로 늘어날수록 전기적 특성은 나빠지는 것으로 판단된다. 실제적으로 PEDOT : PSS와 PVA로 이루어진 복합체의 전기전도도는 PVA의 함량 증가에 따라 급격하게 저하되었다[26].

ASTM으로 규정되어 있기는 하지만 매우 예민한 실험인 크로스 커

터 방식으로 필름의 부착성의 평가를 실시하였으므로, 2장의 필름을 별도로 만들어서 측정한 결과를 정리해 Table 2에 나타내었다. CVD 그래핀 필름 자체의 부착성은 매우 안 좋았으며 이는 CVD 그래핀을 PET에 전사하여 만들었기 때문에 부착성이 나쁠 수밖에 없는 것으로 판단된다. 반면에 PEDOT : PSS를 코팅한 필름의 부착성은 PVA의 함량이 많아질수록 나쁘게 나왔다. 이는 PVA가 필름에 대한 부착성이 좋지 않기 때문이라고 판단된다. 즉, PVA 함량이 너무 적으면 필름이 형성되지 않지만, 반면에 PVA의 함량을 늘릴수록 표면저항은 높아지고, 광투과도 및 부착성은 저하되었다.

그래핀 소재는 최근에 플렉서블 디스플레이 또는 태양 전지 등의 용도로 연구가 폭넓게 진행되고 있으며, 메탈 상에서 제조되는 CVD 그래핀을 PET에 전사시키는 이유도 플렉서블 전극으로의 응용을 고려한 공정으로 볼 수 있다. 기본적으로 그래핀은 플렉서블한 특성을 지니고 있으며, 실제적으로 CVD 그래핀을 다양한 각도로 벤딩을 시켜도 전기적 특징에는 큰 문제가 없는 것으로 알려져 있다[23,27]. 그러나 장기간 벤딩이 반복되는 상황에서의 특성 변화, 즉 내구성에 대해서는 깊은 연구가 이루어지지 않았다. 일반적으로 굴곡성을 평가하는 기준으로는 곡률반경(radius of curvature, 휘어진 곡면과 원의 중점 사이의 길이, 즉 원의 반지름)을 사용하며, R로 표현한다. 즉 R 값이 작을수록 더 휘었다는 것을 의미하며, 본 연구에서는 “3R” (곡률반경이 3 mm라는 뜻)에서 반복 벤딩을 실시하여 내구성도 동시에 평가하였다. Figure 3에는 PVA를 PEDOT : PSS의 고형분 대비로 5, 10, 20, 50%가 되도록 첨가해 제작한 필름의 굴곡성 실험 결과를 나타내었다. 벤딩 전의 선 저항을 R_0 라고 하고 벤딩 후의 선 저항을 R이라고 표기해 벤딩 횟수에 따른 저항 변화(R/R_0)로 표현하였다. CVD 그래핀 필름은 3R 조건에서도 초기에는 저항이 유지되었지만 5,000회 반복하면 이미 초기 저항 대비 20% 이상 상승하기 시작하여, 40,000회 뒤에는 측정 범위 이상으로 저항이 올라가 더 이상 측정하지 못했다. 반면에 PEDOT : PSS를 코팅한 필름은 CVD 그래핀 필름에 비해 저항 변화가 적었으며, 벤딩 횟수가 100,000번이 되어도 저항 상승폭은 3% 이내이었다. 즉, PVA를 포함하는 PEDOT : PSS의 코팅에 의해서 CVD 그래핀의 굴곡 내구성이 현저하게 향상된 것을 확인할 수 있었다. 일반적으로, PVA의 -OH와 PEDOT : PSS의 -SO₃ 사이에는 수소 결합이 형성되어 물리적 특성에 변화를 주는 것으로 알려져 있으며[28], 이와 같은 특징이 본 연구의 결과에서도 반영된 것으로 판단된다. 그러나 굴곡성 및 그의 내구성은 PVA의 함량에 따라서 차이가 거의 없었다.

PVA를 PEDOT : PSS의 고형분 대비로 5, 10, 20, 50%가 되도록 첨

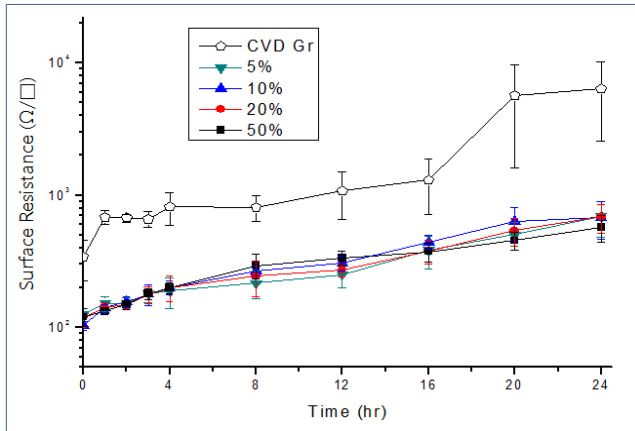


Figure 4. Surface resistance of CVD graphene and CVD graphenes coated by PEDOT : PSS with PVA-2 with various amounts after incubation at 160 °C.

가해 제작한 필름의 열안정성을 검토하였다. 기재로 사용된 PET 자체가 200 °C 이하에서만 장시간 사용이 가능하므로 실험은 160 °C에서 진행하였으며 그 결과를 Figure 4에 나타내었다. 모든 필름에서 열처리에 의해 저항이 증가하는 현상을 나타내기는 하였지만, CVD 그래핀에서는 저항의 증가폭이 PEDOT : PSS를 코팅한 필름에 비하여 현저하였으며, 무엇보다도 표면저항의 편차가 뚜렷하게 커졌다. Single layer CVD 그래핀에서는 열처리에 의해서 전기적 특성이 낮아지는 현상이 종종 나타난다. 예를 들면 실리콘에 전사된 single layer CVD 그래핀은 150 °C에서 1 h 열처리에 의해 전기전도도가 20% 정도 저하되었으며, 이는 CVD 그래핀 상의 결합 구조에 변화가 생기기 때문으로 해석되고 있다[29]. Figure 2의 AFM 결과에서 고찰한 바와 같이 본 연구의 CVD 그래핀은 결합이 있는 구조로 판단되며, 열처리에 의해 결합 구조에서의 변화에 의해 저항의 상승 및 균질성의 급격한 저하와 같은 문제점이 발생한 것으로 판단된다. 반면에 PEDOT : PSS로 코팅한 필름에서는 시간에 따른 저항변화도 크지 않았을 뿐만 아니라, 표준편차 값도 매우 작게 나와 균질성이 유지되는 것으로 나타나, CVD 그래핀의 열적 특성을 현저하게 개선할 수 있는 것이 확인되었다. 그러나 바인더로 사용한 PVA함량에 따른 차이는 거의 없었다.

상기와 동일한 실험에서의 필름의 광투과도를 Figure 5에 나타내었는데, PEDOT : PSS를 코팅한 필름에서는 열처리에 따라 초기에 광투과도가 저하되는 현상이 나타났다. CVD 그래핀 필름 및 CVD 그래핀 위에 PVA-2만을 코팅한 필름에서는 동일한 조건 하에서 광투과도에 거의 변화가 없다는 점을 고려하면, 광투과도의 저하는 PEDOT : PSS의 열적 불안정성에 기인하는 것으로 볼 수 있다. PEDOT : PSS의 응용 범위가 늘어남과 동시에 열적 안정성이 중요해지면서 열처리에 따른 전기적 특성의 변화에 관한 많은 연구들이 이루어졌으며, 광투과도 역시 열처리에 따라 저하되는 것으로 알려져 있다. 예를 들면, 유리 기판 위의 PEDOT : PSS 필름은 150 °C에서 20 min 처리하면 550 nm에서의 투과도가 80% 정도 수준으로 저하되었다[30]. PEDOT : PSS로 코팅한 CVD 그래핀 필름의 투과도가 본 연구에서도 저하되는 것은 비슷한 현상으로 이해되며, PVA의 함량이 늘어날수록 광투과도가 조금 더 저하되는 현상은 PEDOT : PSS와 PVA 사이의 특별한 상호작용에 의한 것으로 추정된다.

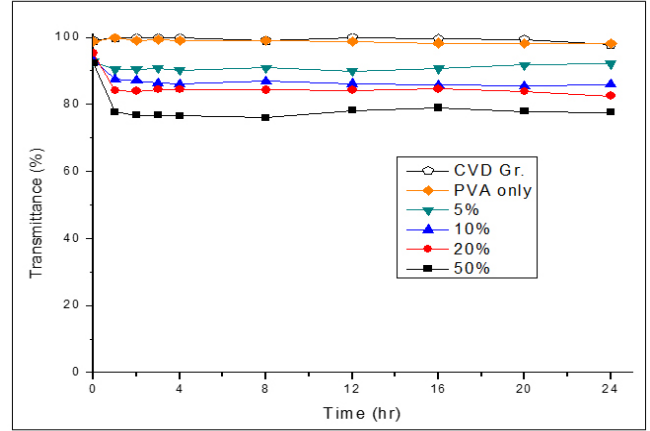


Figure 5. Transmittance of CVD graphene and CVD graphenes coated by PVA-2 only or by PEDOT : PSS with PVA-2 with various amounts after incubation at 160 °C.

4. 결 론

CVD 그래핀 상에 수용성 전도성 고분자인 PEDOT : PSS를 코팅하는 것은 용이하지 않다. 저자들은 수용성 고분자인 PVA를 사용하여 CVD 그래핀 상에 PEDOT : PSS를 코팅할 수 있었다. PVA의 검화도 및 분자량에 따른 코팅성 및 필름의 전기적 특성을 검토한 결과, DS는 89%, 분자량은 100,000 gmol^{-1} 이하인 것이 바람직한 것으로 나타났다.

DS = 89%이며 분자량이 50,000 gmol^{-1} 인 PVA를 사용하여, PVA의 첨가량을 변화시키면서 PEDOT : PSS를 CVD 그래핀 위에 코팅한 필름을 제작하여 CVD 그래핀과 특성을 비교하였다. PVA 양이 PEDOT : PSS의 고형분 대비해서 5% 이하에서는 젖음성이 좋지 않아 필름이 형성되지 않거나 형상이 좋지 않았으며 PVA 양이 많아질수록 표면저항, 광투과도 및 부착성 등은 저하되었다. 따라서 PEDOT : PSS 고형분 대비 5%의 PVA를 사용하는 것이 최적으로 판단되었다. 이와 같은 PVA를 사용하여 PEDOT : PSS를 CVD 그래핀 위에 코팅한 필름은 CVD 그래핀에 비해서 표면조도, 부착성, 굴곡 내구성 및 고온(160 °C)에서의 저항 안정성 등이 현저하게 개선되는 것으로 나타났다. 이와 같은 특성의 개선은, CVD 그래핀을 플렉서블 디스플레이 또는 OLED 전극 등에 적용하고자 하는 연구 분야에 기여할 수 있을 것으로 기대된다.

감 사

본 논문은 2013년도 한국산업기술평가관리원(KEIT) 사업으로 산업통상자원부 연구비에서 지원된 연구(과제번호: 10044412)이며, 이에 감사사를 드립니다.

References

1. K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov, Electric field effect in atomically thin carbon films, *Science*, **306**, 666-669 (2004).
2. R. R. Nair, P. Blake, A. N. Grigorenko, K. S. Novoselov, T. J.

- Booth, T. Stauber, N. M. Peres, and A. K. Geim, Fine structure constant defines visual transparency of graphene, *Science*, **320**, 1308 (2008).
- C. Lee, X. Wei, J. W. Kysar, and J. Hone, Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene, *Science*, **321**, 385-388 (2008).
 - M. J. Allen, V. C. Tung, and R. B. Kaner, Honeycomb carbon: A review of graphene, *Chem. Rev.*, **110**, 132-145 (2010).
 - P. R. Ferrer, A. Mace, S. N. Thomas, and J. W. Jeon, Nanostructured porous graphene and its composites for energy storage applications, *Nano Converg.*, **4**, 29 (2017).
 - J. C. Meyer, A. K. Geim, M. I. Katsnelson, K. S. Novoselov, T. J. Booth, and S. Roth, The structure of suspended graphene sheets, *Nature*, **446**, 60-63 (2007).
 - A. K. Geim, Graphene: Status and prospects, *Science*, **324**, 1530-1534 (2009).
 - J. Kang, D. Shin, S. Bae, and B. H. Hong, Graphene transfer: key for applications, *Nanoscale*, **4**, 5527-5537 (2012).
 - T. Yoon, W. C. Shin, T. Y. Kim, J. H. Mun, T. S. Kim, and B. J. Cho, Direct measurement of adhesion energy of monolayer graphene as-grown on copper and its application to renewable transfer process, *Nano Lett.*, **12**, 1448-1452 (2012).
 - J. Yang, P. B. Liu, X. Z. Wei, W. Luo, J. Yang, H. Jiang, D. Wei, R. Shi, and H. Shi, Surface engineering of graphene composite transparent electrodes for high-performance flexible triboelectric nanogenerators and self-powered sensors, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **9**, 36017-36025 (2017).
 - L. Groenendaal, F. Jonas, D. Freitag, H. Pielartzik, and J. R. Reynolds, Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) and its derivatives: Past, present, and future, *Adv. Mater.*, **12**, 481-494 (2000).
 - H. Park, J. A. Rowehl, K. K. Kim, V. Bulovic, and J. Kong, Doped graphene electrodes for organic solar cells, *Nanotechnology*, **21**, 505204 (2010).
 - H. Park, Y. M. Shi, and J. Kong, Application of solvent modified PEDOT : PSS to graphene electrodes in organic solar cells, *Nanoscale*, **5**, 8934-8939 (2013).
 - H. Kim, S. H. Bae, T. H. Han, K. G. Lim, J. H. Ahn, and T. W. Lee, Organic solar cells using CVD grown graphene electrodes, *Nanotechnology*, **25**, 014012 (2014).
 - M. Chen, S. Duan, L. Zhang, Z. Wang, and C. Li, Three-dimensional porous stretchable and conductive polymer composites based on graphene networks grown by chemical vapour deposition and PEDOT : PSS coating, *Chem. Commun.*, **51**, 3169-3172 (2015).
 - K. Mamada, H. Kosukegawa, V. Fridrici, P. Kapsa, and M. Ohta, Friction properties of PVA-H/steel ball contact under water lubrication conditions, *Tribol. Int.*, **44**, 757-763 (2011).
 - S. J. Kim, J. Ryu, S. Son, J. M. Yoo, J. B. Park, D. Won, E. K. Lee, S. P. Cho, S. Bae, S. Cho, and B. H. Hong, Simultaneous etching and doping by Cu-stabilizing agent for high performance graphene-based transparent electrodes, *Chem. Mater.*, **26**, 2332-2336 (2014).
 - R. Vayeda and J. Wang, Adhesion of coatings to sheet metal under plastic deformation, *Elsevier*, **27**, 480-492 (2007).
 - W. Phuchaduek, T. Jamnongkan, U. Rattanasak, S. Boonsang, and S. Kaewpirom, Improvement in physical and electrical properties of poly(vinyl alcohol) hydrogel conductive polymer composites, *J. Appl. Polym. Sci.*, **132**, 42234 (2015).
 - S. C. Biswas, L. Dubreil, and D. Marion, Interfacial behavior of wheat puroindolines: Study of adsorption at the air-water interface from surface tensio measurement using wilhelmy plate method, *J. Colloid Interface Sci.*, **244**, 245-253 (2001).
 - F. C. Krebs, All solution roll-to-roll processed polymer solar cells free from indium-tin-oxide and vacuum coating steps, *Org. Electron.*, **10**, 761-768 (2009).
 - S. G. Park, J. J. Na, J. S. Lee, and R. A. Osteryoung, Characteristics of film preparation with conducting polyphenylenediamine powder, *J. Ind. Eng. Chem.*, **2**, 181-188 (1996).
 - R. G. D. Arco, Y. Zhang, W. Schlenker, K. Ryu, M. E. Thompson, and C. Zhou, Continuous, highly flexible, and transparent graphene films by chemical vapor deposition for organic photovoltaics, *ACS Nano*, **4**, 2865-2873 (2010).
 - J. W. Suk, A. Kitt, C. W. Magnuson, Y. Hao, S. Ahamed, J. An, A. K. Swan, B. B. Goldberg, and R. S. Ruoff, Transfer of CVD-grown monolayer graphene onto arbitrary substrates, *ACS Nano*, **9**, 6916-6924 (2011).
 - J. D. Wood, G. P. Doidge, E. A. Carrion, J. C. Koepke, J. A. Kaitz, I. Datye, A. Behnam, J. Hewaparakrama, B. Aruin, Y. Chen, H. Dong, R. T. Haasch, J. W. Iyding, and E. Pop, Annealing free, clean graphene transfer using alternative polymer scaffolds, *Nanotechnology*, **26**, 055302 (2015).
 - A. R. Hopkins and J. R. Reynolds, Crystallization driven formation of conducting polymer networks in polymer blends, *Macromolecules*, **33**, 5221-5226 (2000).
 - Y. Zhang, L. Zhang, and C. Zhou, Review of chemical vapor deposition of graphene and related applications, *Acc. Chem. Res.*, **46**, 2329-2339 (2013).
 - C. H. Chen, J. C. LaRue, R. D. Nelson, L. Kulinsky, and M. J. Madou, Electrical conductivity of polymer blends of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) : poly(styrenesulfonate) : N-methyl-2-pyrrolidinone and polyvinyl alcohol, *J. Appl. Polym. Sci.*, **125**, 3134-3141 (2012).
 - H. H. Kim, J. W. Yang, S. B. Jo, B. Kang, S. K. Lee, H. Bong, G. Lee, K. S. Kim, and K. Cho, Substrate-induced solvent intercalation for stable graphene doping, *ACS Nano*, **7**, 1155-1162 (2013).
 - Z. Xiong and C. Liu, Optimization of inkjet printed PEDOT : PSS thin films through annealing processes, *Org. Electron.*, **13**, 1532-1540 (2012).