

라만 분광실험을 이용한 전기전도성 PEDOT:PSS 박막에 대한 이온성 액체의 영향 연구

왕혁식 · 김석현 · 조승연 · 이승혁 · 김인선* · 송기국†

경희대학교 정보전자신소재공학과, 영상정보소재기술연구센터, *(주)포리스
(2017년 7월 13일 접수, 2017년 8월 14일 수정, 2017년 8월 16일 채택)

Raman Spectroscopic Studies of Ionic Liquid Effects on Electro-conductive PEDOT:PSS Thin Film

Hyuck Sik Wang, Seok Hyeon Kim, Seung Yeun Joe, Seung Heouk Lee,
Insun Kim*, and Kigook Song†

Department of Advanced Materials Engineering for Information and Electronics,
Materials Research Center for Information Display, Kyung Hee University, Yongin, Gyeonggi-do 17104, Korea

*Foris Co., #102 Business Incubator, 1731 Deokyeong-daero Yeongtong-gu, Suwon, Gyeonggi-do 16710, Korea

(Received July 13, 2017; Revised August 14, 2017; Accepted August 16, 2017)

초록: Polyethylene glycol을 이용한 doping 또는 이온성 액체의 후처리 과정을 통하여 전도도가 향상된 poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate)(PEDOT:PSS) 박막을 얻을 수 있었다. PEDOT:PSS를 도핑하기 전과 후 라만 스펙트럼에서 PEDOT thiophene ring의 대칭신축운동 밴드를 curve-fitting으로 분석하면 quinoid 구조의 피크 세기가 benzoid 구조 피크에 비하여 상대적으로 커지는 것을 볼 수 있었다. 이와 같은 라만 피크 세기 변화를 조사함으로써 도핑에 의한 PEDOT 사슬 구조의 변화와 이에 따른 전기전도도의 증가를 설명할 수 있었다.

Abstract: Poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate) (PEDOT:PSS) thin films with improved conductivity were obtained through the polyethylene glycol doping process or ionic liquid post treatment. By the curve-fitting analysis of the symmetric stretching vibration of thiophene ring in PEDOT:PSS Raman spectra obtained before and after the doping process, it was found that the peak belonged to the quinoid structure increased its intensity compared to the peak of the benzoid structure. The observed conductivity enhancement due to the structural change of PEDOT chains could be explained using the Raman experimental data.

Keywords: Raman, conductive polymer, PEDOT:PSS, electrical conductivity, ionic liquid.

서 론

차세대 플렉서블 디스플레이 및 태양전지 등과 같은 유연한 전자기기를 제작하기 위해서는 투명하면서도 유연성을 갖는 전극을 사용해야 한다. 현재 가장 보편적으로 사용되는 투명 전극인 ITO(indium tin oxide)는 우수한 광 투과도와 전기 전도도를 가지고 있으나, 고가의 희귀 원소가 사용되기 때문에 가격이 비싸고 물리적 변형에 의한 유연성이 떨어져서 플렉서블 소자에 적용하기에 한계가 있다.^{1,2} 최근 ITO의 단점을 극복하고 대체하기 위해 투명 전극으로 사용 가능한 소재

로 ZnO, SnO₂, TiO₂같은 투명 전도성 산화물(transparent conducting oxide, TCO),³ 은 나노와이어(silver nanowire),^{4,5} 탄소나노튜브(carbon nanotube),^{5,6} 그래핀(graphene)⁷ 등이 연구되고 있다. 하지만, 이와 같은 소재들은 ITO에 비하여 전기전도도와 광 투과도가 낮으며, 표면의 거칠기, 균일성, 재현성, 그리고 공정상의 문제 등으로 인해 유기전자소재 적용에 어려움을 겪고 있다.¹⁻³

전도성 고분자는 주사슬에 탄소 단일결합과 이중결합이 교대로 반복되는 구조를 가지고 있어 π -전자밀도의 비편재화가 일어나며, 불순물의 doping(도핑)에 의해 전기전도도를 증가시킬 수 있는 유기재료이다. 대표적 전도성 고분자인 poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate)(PEDOT:PSS)는 전기전도도가 우수하고, 가시광 투과도가 좋고, 높은 화학안정성, 뛰어난 유연성을 가지고 있으며, 수용액 상태로 친환

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: ksong@khu.ac.kr

©2018 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

경적인 용액공정이 가능하기 때문에 ITO의 대체 물질로서 큰 각광을 받으며 많은 연구가 진행되어 왔다.⁸⁻¹³ PEDOT:PSS는 1차로 양전하를 띠는 PEDOT에 전하의 균형을 맞추주고 용해성을 부여하기 위해 물에 잘 녹으면서 음전하를 띠는 PSS가 도핑되어 두 물질이 이온결합한 상태로 존재하는데, 두 종류 사슬이 엉켜 수십에서 수백 나노미터 크기를 갖는 coil(코일) 형태로 존재한다. 최근에 PEDOT:PSS의 전기전도도를 높이기 위한 2차 도핑 방법으로 극성 유기물질, 계면활성제, 이온성 액체 등을 사용하는 방법과 유기용매, 산 등을 이용한 후처리 공정 방법 등이 활발하게 연구되고 있다.^{1,2,14,15} 전기전도도의 증가에 대한 분자 상태에서의 메카니즘으로 다양한 의견들이 제시되고 있다. 전도성을 가지는 고분자 PEDOT과 부도체인 PSS 결합 사이에 극성 유기용매나 이온성 액체가 침투하여, 양전하를 띠는 PEDOT 분자들과 음전하를 띠고 있는 PSS 분자들 사이에서 charge screening을 하게 된다. PEDOT와 PSS 사이의 정전기적 인력의 감소로 상분리가 유도되고, 상이 분리된 PEDOT 사슬들을 따라 전하의 이동도가 증가하기 때문에 전기전도도가 증가한다는 것이다.^{16,17} 이와 다른 의견으로는 PEDOT:PSS의 사슬들이 도핑 공정이나 2차 후처리 공정 과정 중에 재배열을 하게 되고, conformation(형태) 변화가 발생하여 전도도가 증가한다고 주장하고 있다.^{18,19} 또 다른 이론으로는 극성 유기용매, 이온성 액체의 도핑이나 후처리 공정과정에서 PEDOT:PSS 박막의 표면 근처에 있는 PSS 사슬들이 추출되기 때문에 PEDOT 분자들끼리의 접촉이 잘 이뤄지게 되어 전하가 잘 흐를 수 있다고 설명하였다.²⁰⁻²³

본 연구에서는 극성을 띠는 고분자인 낮은 분자량의 polyethyleneglycol(PEG)과 이온성 액체인 1-ethyl-3-methylimidazolium trifluoromethanesulfonate(EMIM-Otf) 그리고 methylammonium formate(MAF)를 각각 PEDOT:PSS 박막의 도핑과 2차 후처리 공정에서 사용하여 극성 고분자와 이온성 액체가 PEDOT:PSS의 전기전도도 및 구조 변화에 미치는 영향에 대해 조사하였다. 이온성 액체인 EMIM-Otf와 MAF는 유무기 염의 형태이며 좋은 화학 안정성, 낮은 휘발성, 낮은 증기압, 높은 이온 전도도를 갖는 특징이 있으며, 전도성 고분자와 친화성이 우수하고, 우수한 자기 조립 능력을 가지고 있다.^{24,25} 라만 분광실험은 일반적으로 시료의 크기나 모양에 대한 제약이 없으며, 전처리 과정이 필요치 않는 커다란 장점을 가지고 있어 시료 공정 중 어떤 상태에서도 *in-situ*로 손

쉽게 스펙트럼을 얻을 수 있다. 또한 비파괴 분석이 가능하고, 표면에 흡착된 매우 낮은 농도의 분자를 연구할 수 있으며, 수분 및 유리에 대한 간섭이 없어서 수용성 시료를 쉽게 측정할 수 있고 일반 유리를 기판으로 사용할 수 있는 분광실험 방법이다. 특히 PEDOT:PSS 필름과 같이 검정색을 띠는 시료의 경우는 FTIR 분광실험을 수행하기 쉽지 않은데 반하여 라만 분광실험에서는 광원의 파장을 바꾸어 진동운동에너지를 데이터로 용이하게 얻을 수 있다. 이러한 장점을 가지는 라만 분광실험을 통하여 본 연구에서는 PEDOT:PSS에 대한 이온성 액체 도핑공정에서 공정조건 변화에 의해 PEDOT:PSS 박막의 전기전도도가 변화하는 것을 측정하고, PEDOT의 분자구조가 변화하는 것을 라만 분광실험으로 조사하여 PEDOT:PSS 박막에 대한 이온성 액체의 도핑 역할 및 메카니즘을 설명하고자 하였다.

실 험

실험에 사용된 polyethylene glycol은 분자량 200 g/mol (PEG200)을 사용하였으며, PEDOT:PSS 수용성 분산용액은 Heraeus(Clevios PH1000, 1.3 wt%)에서, 이온성 액체인 EMIM-Otf는 C-TRI에서, MAF는 Futurechem에서 구입하였다. 이온성 액체 두 종류의 화학 구조를 Figure 1에 나타내었고, PEDOT:PSS 결합 고분자 중 PEDOT 주사슬의 가능한 두 가지 구조를 Figure 2에 표시하였다. 시료는 두 가지 방법으로 제작하였는데, 첫 번째는 PEDOT:PSS 수용액에 4 wt% PEG를 도핑한 후 산소 플라즈마로 처리한 유리 기판 위에 1500 rpm으로 30초 동안 스핀코팅 하였다. 코팅된 PEDOT:PSS 박막은 130 °C의 온도로 30분간 열처리 하였다. 두 번째 방법은 2차 후처리 공정으로, 먼저 PEDOT:PSS 박막을 형성한 후 이온성 액체를 박막 위에 2차 코팅하였다. 제작된 PEDOT:PSS 박막에 이온성 액체 EMIM-Otf 또는 MAF와 용매로 dimethylformamide(DMF)와 혼합한 1.75 mg/mL 용액을 PEDOT:PSS 박막 위에 스핀코팅과 열처리 공정을 거쳐 최종적으로 도핑된 PEDOT:PSS 박막을 준비하였다.

박막의 두께는 surface profiler(Kosaka, ET3000)를 이용하여 측정하였고, 전기적 특성은 Hall effect measurement system(Nano metrics, HL5500)으로 측정하였다. PEDOT:PSS에 라만 분광실험은 JASCO의 NRS-3100 Raman spectrometer를 사용하였으며, 라만 실험의 광원으로는 532 nm Nd:YAG

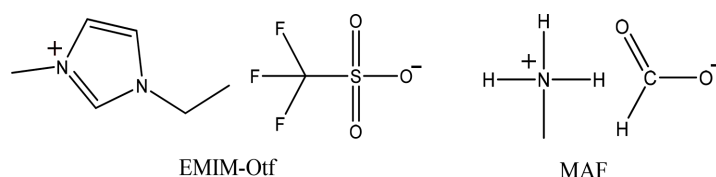


Figure 1. Chemical structures of ionic liquids.

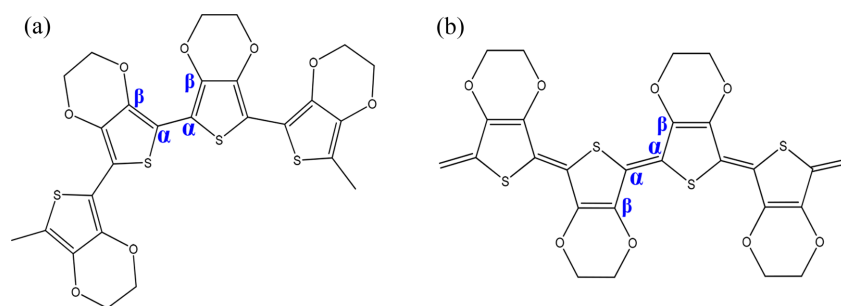


Figure 2. Chemical structures of PEDOT main chain. (a) benzoid; (b) quinoid forms.

frequency double 레이저를 이용하였다. 라만 분광실험은 유리기판 위에 스핀코팅한 PEDOT:PSS 박막의 스펙트럼을 4000~400 cm^{-1} 범위에서 얻은 후에 means-movement 방식으로 smoothing하여 사용하였다. 라만 스펙트럼의 curve-fitting은 Jasco Spectra Manager 프로그램의 curve fitting 기능을 이용하였다. X-선 광전자 분광분석기(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)는 Thermo Electron의 K-Alpha 장비를 사용하였다. 얻어진 XPS 스펙트럼들은 측정피크의 위치 및 크기, full width at half-maximum(FWHM), Gaussian-to-Lorentzian ratio와 같은 parameter들을 이용하여 각각의 피크들을 분석하였다.

결과 및 토론

PEDOT:PSS의 전기전도도를 향상시키는 연구 중에서 유기 용매를 첨가하여 도핑하는 방법이 가장 널리 알려져 있다.¹⁵ 극성인 PEG200과 같은 물질을 PEDOT:PSS 수용액 상에 첨가하는 방법으로, 극성 유기용매의 종류 및 첨가량에 따라 전기전도도 상승의 폭이 달라진다. Figure 3을 보면 아무 처리도 하지 않은 PEDOT:PSS는 0.4 S/cm의 낮은 전기전도도를 보이지만, PEG200을 도핑한 경우 전도도가 983 S/cm로 증가하였고, 이온성 액체를 이용하여 2차 후처리 공정을 진행하면 EMIM-Otf 경우에는 824 S/cm, MAF는 436 S/cm로 각각 더 증가하였다. Hall effect measurement system으로 전기적 특성을 측정한 결과, 도핑 전 PEDOT:PSS 박막 내의 bulk concentration은 $1.35 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ 으로 측정되었지만, PEG 또는 EMIM-Otf로 도핑한 경우에는 2.16×10^{22} , $1.77 \times 10^{22} \text{cm}^{-3}$ 으로, 그리고 MAF로 도핑을 하였을 때는 $8.95 \times 10^{21} \text{cm}^{-3}$ 으로 증가하였다. 도핑 전후로 mobility는 $0.20\text{--}0.30 \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ 정도의 유사한 값을 보였다. 전도도 σ , carrier mobility μ , 그리고 bulk concentration N 사이의 관계식이 $\sigma = e\mu N$ 이므로(e 는 전하), 앞의 측정 결과로부터 도핑에 의해 carrier concentration이 증가하여 전도도가 향상되는 것을 알 수 있다.¹⁶

양전하를 띠는 PEDOT과 음전하를 띠는 PSS가 사슬에 이온을 포함하고 있어, 두 사슬이 결합된 PEDOT:PSS 구조는

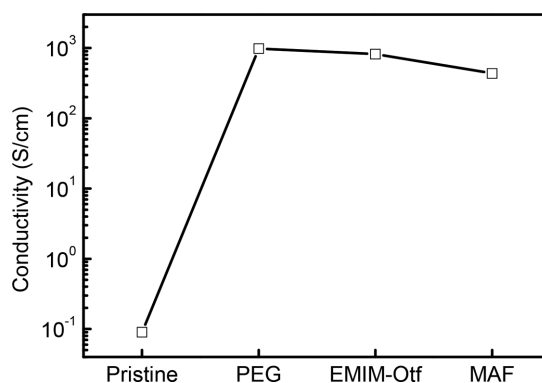


Figure 3. Conductivity of PEDOT:PSS thin films doped with PEG200 and ionic liquids (EMIM-Otf and MAF).

각각의 고분자 사슬들을 따라 존재하는 전하들 사이에 정전기적 인력이 존재하여 결합되어 있는 코일 형태를 형성하게 된다. PEG200을 dopant로 사용하는 경우, PEG 사슬 양 말단에 하나씩 붙어 있는 극성의 -OH 그룹 중 하나는 PEDOT 사슬의 양전하와 다른 -OH 그룹은 PSS의 음전하와 2차 결합을 형성하게 된다. 그렇게 되면 PEDOT와 PSS 사슬을 결합하고 있던 이온결합들이 방해받아서 코일 형태의 사슬들을 따라 존재하고 있던 이온들 사이의 정전기적 인력이 감소하므로, 두 사슬이 엉켜있는 코일 형태에서 선형(linear)의 사슬구조로 변하게 된다. PSS 사슬이 PEDOT 사슬에서 떨어져 나가면 PEDOT 사슬에 존재하는 전하들이 사슬을 따라 쉽게 움직이게 되어 전도도가 증가하는 것으로 여겨진다.¹⁸ 이와 같은 PEDOT 사슬의 도핑에 따른 전도도 변화 메커니즘과 사슬 형태(conformation) 변화를 라만 분광실험을 이용하여 설명하고자 하였다.

순수한 PEDOT:PSS 상태와 PEG200을 도핑한 후의 라만 스펙트럼을 Figure 4에 나타내었는데, 도핑 전 PEDOT:PSS 스펙트럼을 보면 PEDOT 사슬의 thiophene ring을 연결하는 C_{α} - C_{α} inter-ring 진동운동(vibrational motion)은 피크가 1360, 1256 cm^{-1} 등 1400 cm^{-1} 이하에서 나타나며, thiophene ring 내 두 개의 C_{α} - C_{β} 이중결합 경우에는 신축진동운동(stretching

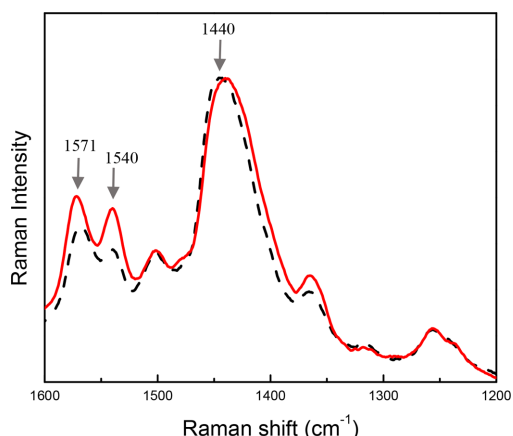


Figure 4. Raman spectra of pristine PEDOT:PSS (broken line) and PEG doped PEDOT:PSS (solid line) films.

vibration)이 대칭으로 움직이는 진동운동은 1440 cm^{-1} 에서 그리고 비대칭인 진동운동은 1571 cm^{-1} 에서 각각 나타나는 것이 보인다.²⁶⁻³⁰ 도핑 전과 후의 PEDOT:PSS 스펙트럼을 비교하면 $1571, 1540\text{ cm}^{-1}$ 에서 나오는 라만 피크가 도핑에 의하여 피크세기가 많이 증가하는 것을 볼 수 있다. 1571 cm^{-1} 피크는 도핑이 되면 세기가 증가하는 피크로써 $C_{\alpha}=C_{\beta}$ 의 비대칭 신축운동으로부터 split 되어 나타나 PEDOT:PSS의 산화 상태를 나타내는 도핑과 관련하여 설명이 되고 있다.^{27,31} 이러한 도핑에 따라 변하는 피크들을 자세히 관찰하기 위해 라만 스펙트럼을 curve-fitting하여 benzoid와 quinoid의 면적비를 계산하면 PEDOT:PSS 구조가 변화하는 것을 예측할 수 있는데, 도핑 후에는 thiophene ring이 benzoid 구조의 $C_{\alpha}=C_{\beta}$ 에서 quinoid 구조 $C_{\alpha}-C_{\beta}$ 로 변화하는 것(Figure 2)을 설명할 수 있다.^{27,28}

라만 분광실험은 유기물의 정성분석뿐만 아니라 고분자 사슬의 형태 및 구조 변화도 쉽게 알아낼 수 있는 유용한 분석 방법으로 이용이 되고 있다. PEDOT 사슬의 형태 변화는 thiophene ring 내 $C_{\alpha}=C_{\beta}$ 진동운동 피크의 변화로 확인할 수

있다. 도핑 전 PEDOT:PSS 결합된 상태에서의 PEDOT 사슬은 두 가지 분자구조인 benzoid와 quinoid의 두 가지 thiophene 구조(Figure 2)로 모두 존재하고 있으나, 도핑 후에는 대부분 quinoid 구조로 변하게 된다.¹⁷ Thiophene ring의 benzoid 구조 $C_{\alpha}=C_{\beta}$ 결합은 quinoid 구조에서는 $C_{\alpha}-C_{\beta}$ 단일 결합으로 변하게 되어, 결합의 force constant가 작아지고, 결합에 존재하던 π -전자가 없어지게 된다. 그러므로 도핑이나 후처리 공정에 의하여 PEDOT 사슬이 benzoid에서 quinoid 구조로 변하게 되면 $C_{\alpha}=C_{\beta}$ 이중결합이 단일결합으로 변하면서 진동운동이 에너지가 작은 낮은 진동수 영역으로 움직이게 된다. 이러한 변화를 도핑 전 후의 PEDOT:PSS 라만 스펙트럼이 겹쳐있는 Figure 4에서 볼 수 있는데, 1440 cm^{-1} 에서 나타났던 thiophene ring의 대칭진동운동 피크가 도핑 후 낮은 진동수 방향으로 4 cm^{-1} 정도 움직인 것을 볼 수 있다.

PEDOT 사슬의 thiophene ring 구조는 benzoid와 quinoid 모두 가능하므로, Figure 4의 라만 스펙트럼 1440 cm^{-1} 부근에서 나오는 진동운동 피크는 두 분자구조가 모두 기여한 결과로 나타난 피크이다. 두 가지 구조의 thiophene ring은 각각 다른 위치에서 대칭진동운동 피크가 나오는데, 1440 cm^{-1} 부근의 넓은 라만 band(밴드)를 curve-fitting 방법을 이용하여 각각의 피크로 분리하여 Figure 5에 표시하였다. PEDOT:PSS 라만 스펙트럼에서 1440 cm^{-1} 영역 부근의 밴드를 curve-fitting 방법으로 계산하면 3 개의 피크로 나눌 수 있다. 1421 cm^{-1} 피크는 quinoid 구조, 1439 cm^{-1} 는 benzoid 구조에서의 $C_{\alpha}-C_{\beta}$ 결합의 대칭신축운동 피크이며, 1454 cm^{-1} 는 아직 분자 진동운동 해석은 완전하지 않으나 높은 온도의 PEDOT:PSS 박막에서도 피크세기를 유지하는 것이 관찰되었다.

Figure 5 스펙트럼에서 PEDOT 사슬 thiophene ring의 quinoid와 benzoid 두 구조에 각각 해당하는 피크, 1421 cm^{-1} 과 1439 cm^{-1} 의 상대 면적을 PEG200 도핑 전과 후로 비교하였다. 도핑 전 두 피크($1421:1439$)의 면적 비율이 42:58에서 도핑 후에는 quinoid 피크세기가 증가한 52:48로 변하였

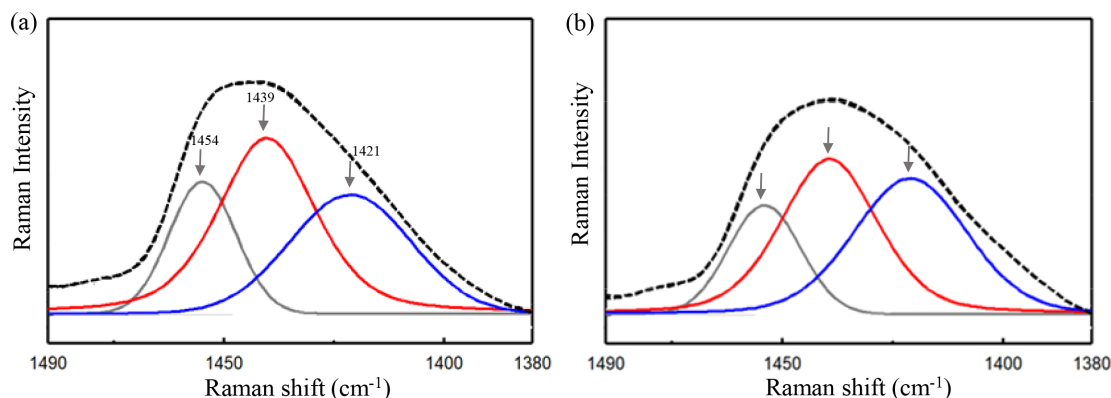


Figure 5. Curve-fitting analysis of Raman spectra of (a) pristine; (b) PEG doped PEDOT:PSS films.

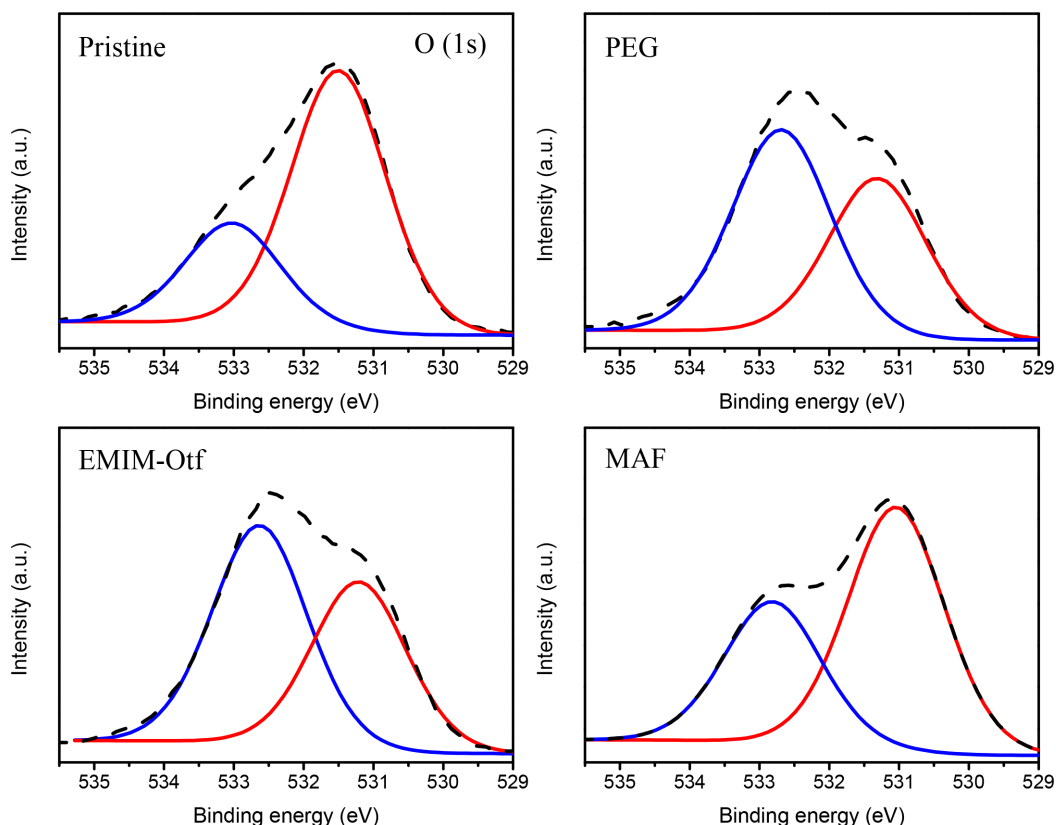


Figure 6. XPS spectra (broken line) and curve-fitting analysis (solid line) of pristine, PEG doped, and ionic liquid doped PEDOT:PSS films.

다. 도핑 후에 PEDOT 사슬이 benzoid 구조에서 quinoid 구조로 변하는 것을 보여주는 것이다. 도핑에 의한 PEDOT:PSS 박막의 전기전도도 향상은 PEDOT 사슬 내 thiophene ring의 benzoid 구조(coil-conformation)가 quinoid 구조(linear conformation)로 변화하며 나타나는 현상으로 설명할 수 있다. 앞에서 설명하였듯이 양전하를 띠는 PEDOT와 음전하를 띠는 PSS가 결합된 PEDOT:PSS 구조는 두 사슬 사이 정전기적 인력에 의하여 코일 형태로 엉켜 결합한 상태로 존재한다. 도핑을 하게 되면 전하를 띠는 dopant가 PEDOT과 PSS 사슬 사이 정전기적 결합을 방해하여 PEDOT 사슬이 떨어져 나오며 엉켜있던 코일 형태의 사슬에서 선형의 사슬구조로 변하게 된다.^{18,27} PEDOT 사슬이 코일 형태에서 선형인 구조로 바뀌면 사슬을 따라 연결되어 있는 thiophene ring이 옆의 ring들과 같은 평면에 놓일 수 있게 되어 쉽게 선형 사슬구조의 quinoid 형태로 변할 수 있게 된다. 이와 같이 PEDOT 사슬이 quinoid 구조를 형성하여 같은 평면에 놓이게 되면 공액 구조 결합의 π -전자들의 이동이 쉬워져 전기전도도가 증가하게 되는 것이다.

이와 같이 라만 스펙트럼을 curve-fitting으로 분석하여 도출한 설명은 PEDOT:PSS 박막에 대한 XPS 실험에서도 비슷하게 관찰할 수 있었다. 도핑 전과 후 PEDOT:PSS 박막의

XPS 스펙트럼에서 O(1s) core level 영역의 피크를 Figure 6에 나타내었다. PSS 사슬의 O=S 결합에 참여한 산소는 531 eV에서 그리고 PEDOT 사슬 내 C-O-C 결합의 산소 원자는 533 eV에서 나타나므로,^{32,33} Figure 6의 XPS 스펙트럼은 PEDOT와 PSS 두 종류 사슬의 피크가 합쳐져서 나타난 결과이다. O(1s) core level 영역의 밴드를 curve-fitting 방법으로 분석하여 PSS 사슬의 O=S 결합과 PEDOT의 C-O-C 결합의 산소 원자 피크들을 각각 확인하였다. 두 피크의 PEG200 도핑 전과 후의 피크 변화를 보면 531 eV에서 나오는 PSS O=S 피크세기는 감소하고 533 eV의 PEDOT C-O-C 피크세기는 증가하는 것을 알 수 있다. 이는 앞 라만 데이터에서의 설명과 같이, 도핑에 의하여 PEDOT과 PSS 사이 이온결합이 약해지면 PSS shell에 의해서 둘러싸여 코일 형태로 존재하던 PEDOT:PSS가 분리되며 상 분리가 일어나 박막 표면에서 PSS 사슬의 양이 줄어들고 PEDOT 사슬은 코일 형태의 선형 구조로 바뀌기 때문이다. PEG와 달리 분자 자체에 C-O-C 결합이 없는 이온성 액체인 EMIM-Otf, MAF로 후처리 과정을 거친 박막 필름의 XPS 스펙트럼 결과에서도 PEG 처리와 유사한 결과를 얻었다. EMIM-Otf와 MAF의 2차 후처리 공정 후 XPS 데이터를 보면, 533 eV에서 나타나는 C-O-C 피크는 후처리 공정 이전과 비교하여 증가하고, 531 eV의

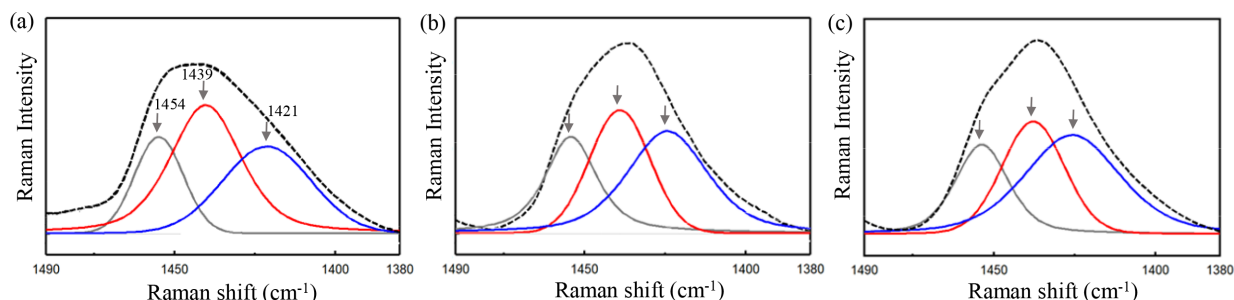


Figure 7. Curve-fitting analysis of Raman spectra of (a) pristine; (b) EMIM-Otf doped; (c) MAF doped PEDOT:PSS films.

O=S 피크는 감소하였다. 이는 이온성 액체가 박막의 표면에서 PEDOT와 PSS 사이 전하들의 결합력을 약화시켜 PSS를 떨어져 나가게 하는 사슬 구조의 변화로 설명할 수 있다.

EMIM-Otf와 MAF와 같은 이온성 액체를 PEDOT:PSS에 첨가하면 전기전도도를 10^3 배 증가시킬 수 있는데(Figure 3), PEDOT:PSS 박막의 전기전도도를 향상시키기 위해서는 전기 부도체인 PSS의 양을 낮추거나 코일 형태 PEDOT:PSS 구조에서 PEDOT 사슬의 스트레스를 줄여 선형으로 펼쳐서 PEDOT thiophene ring들이 같은 평면 위에 존재하게 하는 것이다. PEDOT 사슬이 선형 구조를 가지려면 thiophene ring이 quinoid 구조를 가져야 한다. 이는 앞의 PEG200으로 도핑한 PEDOT:PSS 라만 분광실험 결과에서 1440 cm^{-1} 부근에서 나오는 thiophene ring의 대칭신축운동 피크를 이용하여 설명하였다. 이온성 액체 EMIM-Otf 또는 MAF를 PEDOT:PSS에 도핑하면 1440 cm^{-1} 부근의 대칭신축운동 피크의 위치에는 큰 변화를 찾을 수 없다. 다만 피크 모양에서만 작은 차이가 나타나 쉽게 도핑에 의한 라만 피크의 변화를 찾아내기 어렵다. 그러므로 이온성 액체로 PEDOT:PSS를 도핑하기 전과 후의 스펙트럼에서 1440 cm^{-1} 피크를 curve-fitting 방법으로 benzoid와 quinoid 두 피크로 각각 분리하여 설명하고자 하였다. PEDOT:PSS를 도핑하기 전과 후의 스펙트럼을 curve-fitting 방법으로 분석한 Figure 7에서 quinoid와 benzoid 구조 thiophene ring의 대칭신축운동 피크 1421 cm^{-1} 와 1439 cm^{-1} 의 상대 면적을 비교하면, EMIM-Otf 도핑 전(42:58)에 비하여 도핑 후에는 quinoid 구조의 1421 cm^{-1} 피크가 benzoid 1439 cm^{-1} 피크에 비하여 상대적으로 증가(54:46)한 것을 볼 수 있다. MAF 경우에도 도핑 후에 quinoid 구조의 1421 cm^{-1} 피크가 benzoid 1439 cm^{-1} 피크에 비하여 상대적으로 면적이 증가(53:47)한 것을 볼 수 있다. 이러한 라만 데이터 분석 결과는 앞의 PEG200 도핑 결과에서와 동일한 것으로 이온성 액체를 첨가하면 양전하를 띠고 있는 PEDOT 분자들과 음전하를 띠고 있는 PSS 분자들 사이에서 이온결합을 약하게 하여 PEDOT 사슬 형태를 benzoid 구조의 코일에서 quinoid 구조의 선형으로 쉽게 변화할 수 있게 하는 것이다.

PEDOT:PSS에는 thiophene ring들이 서로 뒤틀려서 존재하

는 코일 형태의 benzoid 구조와 thiophene ring들이 같은 평면에 놓여 π -결합의 공액구조 연결이 가능한 선형 구조의 quinoid 구조 모두 존재한다. 하지만, 이온성 액체 EMIM-Otf 도핑 공정 후에는 PEDOT:PSS가 분리하여 PEDOT 사슬이 코일 상태에서 선형 구조로 변하면서 선형인 quinoid 구조가 증가하게 되는 것이다. 그 결과 PEDOT 사슬 π -결합의 공액구조가 같은 평면으로 연결되어 전기전도도의 향상이 나타나는 것이라 설명할 수 있다. 또 다른 이온성 액체인 MAF의 PEDOT:PSS 도핑 공정의 라만 thiophene ring 대칭신축운동 피크에 대한 curve-fitting 분석 결과에서도 이와 같은 분자 상태에서의 변화가 비슷하게 관찰되었다. 이온성 액체는 휘발성이 적기 때문에 박막의 열처리 등과 같은 여러 공정 후에도 PEDOT:PSS 박막 내에 존재할 수 있다. 이온성 액체의 양이 온은 낮은 점도와 높은 전도도를 가지는 이온성 액체 고유성질을 부여하고, 작은 크기의 음이온들은 전하들을 비편재화시켜 전도도를 향상시킨다. 이온성 액체의 물리 화학적 성질은 양이온과 음이온 사이의 정전기적 인력 크기에 의존하므로, 이온성 액체가 PEDOT과 PSS 사이에 침투할 때, 양이온과 음이온 사이의 결합력이 약한 이온성 액체를 선택하면 PEDOT의 상대 이온인 PSS와 쉽게 치환할 수 있으므로 다양한 이온성 액체를 이용한 연구가 더 필요하다고 여겨진다.

결론

PEDOT:PSS 박막은 PEG200의 도핑과 이온성 액체인 EMIM-Otf의 후처리 과정에 의하여 박막의 전도도가 0.4 S/cm 에서 $800\sim 900\text{ S/cm}$ 로 증가하는 것을 알 수 있었다. 이러한 전기적 특성의 원인을 분석하기 위해 분자 상태에서의 변화를 조사할 수 있는 라만 분광분석실험을 이용하여 도핑 전과 후의 PEDOT 사슬 구조를 조사하였다. PEDOT이 코일과 선형사슬 구조일 때 각각 thiophene ring의 구조가 benzoid와 quinoid 구조를 가진다. PEDOT thiophene ring의 $C_{\alpha}-C_{\beta}$ 결합의 대칭신축운동은 분자구조에 따라 라만 스펙트럼의 다른 위치에서 나타나는데, 이를 측정하여 도핑에 따른 사슬 구조의 변화를 조사하였다. PEDOT:PSS 라만 스펙트럼에서

1440 cm^{-1} 부근에서 나오는 넓은 $\text{C}_\alpha\text{-C}_\beta$ 결합의 대칭신축운동 밴드를 curve-fitting하여 3개의 피크로 나누면 1421 cm^{-1} 의 quinoid 구조 그리고 1439 cm^{-1} 의 benzoid 구조에 의한 피크와 1454 cm^{-1} 피크로 분리할 수 있다. PEG를 도핑하거나 이온성 액체인 EMIM-Otf 또는 MAF를 후처리하게 되면, quinoid 구조의 피크세기가 benzoid 구조 피크에 비하여 상대적으로 커지는 것을 볼 수 있다. 이는 이온성 액체가 양전하를 띠는 PEDOT 분자들과 음전하를 띠는 PSS 분자들 사이에서 이온결합을 약하게 하여, thiophene ring들이 뒤틀려 있는 코일 형태의 benzoid 구조에서 π -결합의 공액구조 연결이 가능한 선형 구조의 quinoid 구조로 변하는 것을 의미하고, PEDOT 사슬의 π -결합 공액구조의 연결은 전기전도도 향상을 가져온다. 이와 같은 Raman 분광실험을 이용한 분자구조의 관찰은 XPS 실험 결과와 일치하였다.

감사의 글: 이 논문은 산업통상자원부의 전략적핵심소재기술개발사업의 지원을 받아 수행된 결과입니다(과제번호: 10053627).

참 고 문 헌

1. J. H. Kim, Y. K. Seo, J. W. Han, J. Y. Oh, and Y. H. Kim, *Appl. Chem. Eng.*, **26**, 275 (2015).
2. S. Im, S. Kim, S. Kim, F. S. Kim, and J. H. Kim, *Appl. Chem. Eng.*, **26**, 640 (2015).
3. M. H. Chung, S. Kim, D. Yoo, and J. H. Kim, *Appl. Chem. Eng.*, **25**, 242 (2014).
4. X. Y. Zeng, Q. K. Zhang, R. M. Yu, and C. Z. Lu, *Adv. Mater.*, **22**, 4484 (2010).
5. A. J. Stapleton, S. D. Yambem, A. H. Johns, R. A. Afre, A. V. Ellis, J. G. Shapter, G. G. Andersson, J. S. Quinton, P. L. Burn, P. Meredith, and D. A. Lewis, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, **16**, 025002 (2015).
6. D. J. Yun, K. P. Hong, S. H. Kim, W. M. Yun, J. Y. Jang, W. S. Kwon, C. E. Park, and S. W. Rhee, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **3**, 43 (2011).
7. C. P. Lee, K. Y. Lai, C. A. Lin, C. T. Li, K. C. Ho, C. I. Wu, S. P. Lau, and J. H. He, *Nano Energy*, **26**, 260 (2017).
8. W. Wei, H. Wang, and Y. H. Hu, *Int. J. Energy Res.*, **38**, 1099 (2014).
9. Z. Zhao, G. F. Richardson, Q. Meng, S. Zhu, H. C. Kuan, and J. Ma, *Nanotechnology*, **27**, 042001 (2016).
10. R. Yue and J. Xu, *Synth. Met.*, **162**, 912 (2012).
11. S. Kirchmeyer and K. Reuter, *J. Mater. Chem.*, **15**, 2077 (2005).
12. P. C. Wang, L. H. Liu, D. A. Mengistie, K. H. Li, B. J. Wen, T. S. Liu, and C. W. Chu, *Displays*, **34**, 301 (2013).
13. K. Sun, S. Zhang, P. Li, Y. Xia, X. Zhang, D. Du, F. H. Isikgor, and J. Ouyang, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, **26**, 4438 (2015).
14. J. Ouyang, *Displays*, **34**, 423 (2013).
15. H. Shi, C. Liu, Q. Jiang, and J. Xu, *Adv. Electron. Mater.*, **1**, 1500017 (2015).
16. D. A. Mengistie, P. C. Wang, and C. W. Chu, *J. Mater. Chem. A*, **1**, 9907 (2013).
17. F. Atabaki, M. H. Yousefi, A. Abdolmaleki, and M. Kalvandi, *Polym. Plast. Technol. Eng.*, **54**, 1009 (2015).
18. J. Ouyang, C. W. Chu, F. C. Chen, Q. Xu, and Y. Yang, *Adv. Funct. Mater.*, **15**, 203 (2005).
19. J. Ouyang, Q. Xu, C. W. Chu, Y. Yang, G. Li, and J. Shinar, *Polymer*, **45**, 8443 (2004).
20. M. Fabretto, C. Hall, T. Vaithianathan, P. C. Innis, J. Mazurkiewicz, G. G. Wallace, and P. Murphy, *Thin Solid Films*, **516**, 7828 (2008).
21. J. Luo, D. Billep, T. Waechtler, T. Otto, M. Toader, O. Gordan, E. Sheremet, J. Martin, M. Hietschold, D. R. T. Zahn, and T. Gessner, *J. Mater. Chem. A*, **1**, 7576 (2013).
22. S. Xiao, C. Liu, L. Chen, L. Tan, and Y. Chen, *J. Mater. Chem. A*, **3**, 22316 (2015).
23. C. Liu, J. Xu, B. Lu, R. Yue, and F. Kong, *J. Electron. Mater.*, **41**, 639 (2012).
24. C. Badre, L. Marquant, A. M. Alsayed, and L. A. Hough, *Adv. Funct. Mater.*, **22**, 2723 (2012).
25. M. Dobbelin, R. Marcilla, M. Salsamendi, C. Pozogonzalo, P. M. Carrasco, J. A. Pomposo, and D. Mecerreyes, *Chem. Mater.*, **19**, 2147 (2007).
26. J. Nevrela, M. Micjan, M. Novota, S. Kovacova, M. Pavuk, P. Juhasz, J. Kovac Jr., J. Jakabovic, and M. Weis, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **53**, 1139 (2015).
27. S. Xiong, L. Zhang, and X. Lu, *Polym. Bull.*, **70**, 237 (2013).
28. S. H. Chang, C. H. Chiang, F. S. Kao, C. L. Tien, and C. G. Wu, *IEEE Photonics J.*, **6**, 8400307 (2014).
29. W. W. Chiu, J. Travas-sejdic, R. P. Cooney, and G. A. Bowmaker, *J. Raman Spectrosc.*, **37**, 1354 (2006).
30. W. W. Chiu, J. Travas-sejdic, R. P. Cooney, and G. A. Bowmaker, *Synth. Met.*, **155**, 80 (2005).
31. L. Zhao, J. Qiu, X. Cao, W. Dong, J. You, and Y. Li, *Macromol. Res.*, **21**, 456 (2013).
32. T. Wang, Y. Qi, J. Xu, X. Hu, and P. Chen, *Appl. Surf. Sci.*, **250**, 188 (2005).
33. S. K. M. Jonsson, J. Birgersson, X. Crispin, G. Greczynski, W. Osikowicz, A. W. Denier van der Gon, W. R. Salaneck, and M. Fahlman, *Synth. Met.*, **139**, 1 (2003).