

기상 중합으로 제조된 PEDOT 박막의 산 처리에 의한 2차 도핑

이상우 · 임진형[†]

공주대학교 천안공과대학 신소재공학부 고분자공학전공
(2015년 1월 29일 접수, 2015년 4월 30일 수정, 2015년 5월 4일 채택)

Secondary Doping of Vapor Phase Polymerization Based on Conductive PEDOT Thin Film by Sulfuric Acid Treatment

Sang Woo Lee and Jin-Heong Yim[†]

Division of Advanced Material Engineering, Kongju National University, Budea-dong 275, Cheonan, Choungnam 330-717, Korea
(Received January 29, 2015; Revised April 30, 2015; Accepted May 4, 2015)

초록: 기상중합법(VPP)을 이용하여 제조한 poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) 박막의 산 처리에 따른 박막의 화학적 구조 변화 및 전도도에 미치는 영향을 고찰하였다. 기상중합을 위해 산화제인 iron(III)-*p*-toluenesulfonate (FTS)의 함량에 따라 PEDOT 박막의 두께를 변화시켜 전도성 박막의 투과도를 조절할 수 있었다. 황산 처리된 VPP 기반 PEDOT 박막은 약 80%의 투과도와 1000 S/cm 이상의 전기 전도도를 보였다. 박막의 X-ray 결정구조(XRD) 및 광전자 스펙트럼(XPS) 분석으로부터, 황산 처리된 VPP 기반 PEDOT 박막의 전도도 향상은 고분자의 결정구조의 변화가 아니라, *p*-toluenesulfonate로 도핑된 PEDOT 박막이 황산 수용액에 존재하는 HSO₄⁻ 이온의 치환 및 추가 *p*-도핑 과정을 통한 도핑 수준의 증가에 기인하였다고 판단된다.

Abstract: This paper reports the effect of sulfuric acid treatment of vapor phase polymerization (VPP) based poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) thin film in order to improve electrical property of the conductive film. The transparency of PEDOT film can be controlled by varying the thickness of the film with changing the content of iron(III)-*p*-toluenesulfonate (FTS) as an oxidant for VPP. Acid treated VPP based PEDOT thin film showed fairly good transparency (~80%) and electrical conductivity (>1000 S/cm). It is postulated that the conductivity enhancement of the PEDOT film caused by not variation of crystalline structure of PEDOT, but additional *p*-dopings by HSO₄⁻ ion dissociated from sulfuric acid aqueous solution to PEDOT⁺ chain from the analysis by X-ray diffractometer (XRD) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS).

Keywords: poly(3,4-ethylenedioxythiophene), iron(III)-*p*-toluenesulfonate, vapor phase polymerization, sulfuric acid.

서 론

널리 상업화된 본질적 전도성 고분자(intrinsic conductive polymer; ICPs)는 poly(3,4-ethylenedioxythiophene)(PEDOT)이다.² 최근, indium tin oxide(ITO)를 대체할 수 있는 플렉시블 광전자 디바이스의 투명전극으로의 응용을 위해서 매우 높은 전기 전도도를 가지는 PEDOT 박막 연구가 집중적으로 보고되고 있다.³⁻⁵ PEDOT는 티오펜 링의 3, 4번 위치가 ethylenedioxy기로 치환되어 있는 단량체가 산화-커플링 중합이 되어 만들어진 공액이중결합을 가지는 ICP이다. 단량체가 가지는 ethylenedioxy기에 의해 낮은 밴드갭(1.6~1.7 eV)을

가지고 있고, 고분자 흡수 밴드가 적외선 영역(760~780 nm)에 존재하여 PEDOT는 가시광선 영역에서 투명하다.¹ 중합 방법 또는 반대 전하(counter ion)인 도판트의 종류에 따라서 PEDOT의 분자량, 결정화도, 표면 모폴로지, 도핑 수준 및 광-전기적 특성을 조절할 수 있다.⁶⁻⁹ PEDOT의 합성에는 고분자계 도판트와 저분자계 도판트 모두 적용이 가능하다. 고분자계 도판트를 사용한 예는 PEDOT:poly(styrene sulfonate) (PSS)이다. PSS를 반대 전하로 사용하여 PEDOT를 수용액상에 효과적으로 분산시킨다. 그러면 각 고분자 사슬간의 2차 결합; 이온결합을 이루게 하여 안정적인 PEDOT:PSS 수분산 용액을 제조할 수 있다.¹⁰ 수용액 형태로 제조된 PEDOT:PSS 복합체는 나노미터 크기의 젤 형태로 수용액 상에서 존재하여 각종 용액공정에 적용 및 가공할 수 있다. 저분자계 도판트를 사용한 예로는 iron(III)-*p*-toluenesulfonate(FTS)나 ferric

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: jhyim@kongju.ac.kr
©2015 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

chloride(FeCl_3)를 사용하는 것으로 습식^{11,12} 및 건식¹³⁻¹⁵ 박막 제조 공정에 적용될 수 있다. 최근에 균일한 표면 특성을 가지는 PEDOT 박막의 제조를 위한 기상중합(vapor phase polymerization; VPP) 방법이 연구되어 왔다.^{13,16-22} 기상중합은 단량체를 기상으로 노출시켜 산화제가 코팅된 기질 위에서 중합하게 된다. Poly(ethylene terephthalate)(PET), glass, polyimide 기판 위에 박막의 형태로 제조할 수 있으며, sphere,²³ nano tubes,²⁴ nano fiber²⁵ 등 형태로도 제조가 가능하여 다양한 분야에 응용될 수 있다. 특히, 정전기 방지 코팅, 캐패시터, 터치패널, 태양전지, 유기발광다이오드 등의 응용 연구가 보고되고 있다.²⁶⁻²⁹ PEDOT를 전자 디바이스에 적용하기 위해서는 우수한 전도도, 투과도 및 기계적 물성 등이 필요하기 때문에 전도성 고분자의 밴드갭을 조절하거나³⁰ 유-무기 하이브리드 복합 박막의 제조,¹⁵ 다양한 알코올계 용제를 사용하여³¹ 전기적, 기계적 물성 등을 증가시키는 연구가 보고되어 왔다. 최근, 플렉시블 광전자 디바이스의 투명전극으로의 응용을 위해서 PEDOT의 전기전도도 향상에 관한 연구가 활발히 이루어지고 있다.³⁻⁵ PEDOT의 전기전도도 향상에 관한 접근 방법은 크게 습식법과 건식법으로 분류할 수 있다.

습식 접근 방법의 첫 번째 예는 PEDOT:PSS 수분산 용액에 dimethyl sulfoxide, dimethyl formamide, dimethyl sulfate, 2개 이상의 OH 기를 가지는 화합물(ethylene glycol, sorbitol, polyol 등)과 같은 전자 공여성기 유기물을 첨가하여 ~1000 S/cm 수준의 전기전도도를 가지는 PEDOT 박막을 제조하는 것이다.³²⁻³⁴ 두 번째 예는 PEDOT을 여러 가지 유기산,³⁵ 또는 황산 수용액으로³⁶ 후 처리하여 전기 전도도를 2000~4300 S/cm으로 증가시키는 것이다. 소수성의 PEDOT과 친수성의 PSS 사슬의 이차 결합으로 구성된 고분자 복합체에 산을 처리하면, 일부 PSS 사슬이 산에서 생성된 양성자와 반응하여 PSSH 사슬로 전환되게 되고 세척과정을 통하여 전기절연성을 가지는 PSS 사슬이 제거되게 된다. 이로 인하여 PEDOT 결정구조가 lamella stacking을 가지는 결정구조로 바뀌면서^{3,5,6,35,36} 전도도가 향상된다고 해석하고 있다.

건식 접근 방법은 VPP 기반 PEDOT 박막 제조에 있어서 저분자 도판트로 구성되는 산화제에 pyridine,¹³ imidazole과¹⁴ 같은 약염기 또는 PEG-PPG 블록공중합체 계열의 계면활성제를^{4,17,18} 첨가하여 PEDOT 박막의 전기전도도를 1000~3400 S/cm으로 증가시켰다. 최근, B. Cho 등은 FeCl_3 산화제가 나노 패터닝 제한된 구조에 EDOT의 VPP를 시행하여 단결정의 PEDOT 나노 와이어를 제조하였고 이것의 전기전도도는 8500 S/cm 이상의 높은 전도도를 가진다고 보고하였다.³⁷

전술하였듯이, PEDOT:PSS 박막에 대한 산 처리를 통한 전도도 향상에 관한 보고는 다수 있었지만,^{3,5,6,35,36} VPP 기반 PEDOT 박막의 산 처리 연구는 보고된 바 없었다. 따라서 본 연구에서는 산화제로 FTS와 약염기로 imidazole을 사용하여

VPP 중합으로 제조된 PEDOT 박막에 대한 황산 처리 효과를 광-전기적 특성 측면에서 살펴보았다. PEDOT 박막의 황산 처리에 의한 화학적 조성, 표면 모폴로지, 결정구조의 변화를 관찰하기 위하여 X-ray photoelectron spectroscopy(XPS), scanning electron microscopy(SEM), X-ray diffractometer(XRD)을 분석을 수행하여, 황산 처리 효과에 대한 박막의 전기적 특성 변화에 대한 고찰을 하였다.

실 험

시약 & 재료. PEDOT의 제조에 사용된 단량체는 3,4-ethylenedioxythiophene(EDOT) (MDBROS Co.), 산화제/도판트는 iron(III)-*p*-toluenesulfonate(FTS; Aldrich), 약 염기는 imidazole(SAMCHUN Co.)을 정제 없이 사용하였다. 또한 용매로 사용한 1-butanol(JUNSEI Co.)은 정제 없이 사용하였다. 박막의 후 처리 용액으로 사용된 H_2SO_4 (assay>95%)는 SAMCHUN Co.에서 구입하여 정제 없이 사용하였다. PEDOT 박막의 기질로는 정사각형(2.5 cm×2.5 cm, Paul Marienfeld GmbH & Co. KG)의 유리기판을 사용하였다.

PEDOT 박막 제조 & 황산처리. 기상중합을 위한 chamber는 기존에 보고된 문헌과¹⁴ 같이 제작하여 사용하였다. 1-butanol에 각각 FTS 10, 20 wt%를 용해시키고, FTS와 1:1 mole ratio로 정량하여 imidazole을 첨가하였다. 완전한 용해를 위해 상온에서 30분간 교반을 실시하였다. 용해된 산화제와 약염기의 혼합물은 유리기판 위에 micro syringe filter(pore size ~0.5 μm)를 사용하여 필터 후에 도포하고 10초 동안 300 rpm과 30초 동안 500 rpm으로 스핀코팅을 수행하였다. 산화제와 약염기의 혼합물이 코팅된 유리기판은 60 °C 오븐에서 10분 동안 건조되었으며, chamber 내부는 6 mL/sec의 유량으로 질소 분위기를 조성하였다. Chamber 내부 온도는 중합 온도 80 °C를 1시간 동안 유지하였다. 산화제의 건조가 완료된 후, chamber 내부에 있는 페트리디시에 EDOT을 주입하고 동시에 산화제가 코팅된 유리기판을 투입하였다. 30분 동안 EDOT을 기상으로 노출시켜 유리 표면에 PEDOT를 중합하였다. 중합이 완료되면 증류수에 3회 세척하여 미반응 산화제와 단량체를 제거하여 상온에서 건조하였다. 제조된 PEDOT 박막을 황산 수용액이 들어있는 비이커에 담가 10분 동안 후처리를 실시하고 증류수에 세척하여 상온에서 건조하였다.

분석. 4-point probe(CMT-SR 1000N, AIT) 방법을 이용하여 제조된 박막들의 표면저항을 측정하였다. 박막의 표면 및 두께 측정은 HR-SEM(MIRA LMH, TESACN)을 이용해 가속 전압 20 kV에서 10만 배로 관찰하였다. 박막의 투과도는 UV-Vis spectroscopy(Optizen 2120 UV Plus, MECASYS)를 사용하여 400~700 nm 범위에서 측정하였다. 박막의 원소 함량분석과 분자 내부 결합의 변화를 확인하기 위해 X-ray photoelectron spectroscopy(MultiLab. ESCA 2000)를 사용하

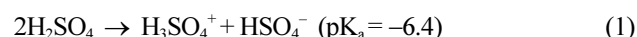
여 0~1200 eV binding energy를 0.05 eV의 step으로 scanning 하였다. 또한 X-ray diffractometer(MiniFlex600, Rigaku)를 사용하여 scan 속도 2°/min로 0~30° 범위의 박막 결정 구조의 변화를 측정하였다.

결과 및 토론

ITO를 대체할 수 있는 높은 전도도를 가지는 PEDOT 박막 제조에 관한 최근 연구 결과에 따르면 운반자의 농도와 이동도를 증가시킬 수 있는 구조로 PEDOT를 설계하는 것이 중요하다고 알려져 있다.^{2,5} 특히, PEDOT 사슬 내에 티오펜 링의 π - π stacking이 극대화된 결정구조와 PEDOT 사슬의 p-도핑 수준의 증가를 통하여 운반자의 이동도를 높이는 것이 중요한 인자라고 생각된다. 본 연구에서 FTS를 산화제로 사용하여 제조된 VPP 기반 PEDOT 박막은 *p*-toluenesulfonate로 도핑된 비등방 다결정성 박막이다.^{4,38} 건식법으로 제조된 PEDOT 박막에 황산의 후처리를 통하여 결정구조 또는 도핑 수준의 변화로 전기전도도를 향상시키고자 하였다. Glass 표면에 PEDOT 박막을 제조하였으며, 황산 수용액으로 처리 전과 후의 물성을 비교하였다. Table 1은 FTS 함량을 10, 20 wt%로 하여 VPP로 제조한 PEDOT 박막과 황산으로 처리된 PEDOT 박막의 전기적 물성 및 투과도를 나타내었다. 황산 처리를 한 PEDOT 박막의 표면저항이 처리하지 않은 PEDOT 박막보다 절반 이상으로 감소하였다. 그런데 VPP 기반 PEDOT 박막 두께의 경우에는 황산의 처리로 인하여 오히려 증가하였다. PEDOT:PSS 박막의 경우에 황산 처리를 하게 되면 PSS 층이 일부 제거되면서 박막 두께가 감소된다고 보고된 바 있다.^{3,6} 명확하지는 않지만, *p*-toluenesulfonate로 도핑된 PEDOT 박막은 황산 처리로 인하여 박막의 밀도가 오히려 감소하여 두께가 증가한 것으로 추정된다. 이는 황산 처리와 세척과정에서 PEDOT의 swelling 현상에 기인할 수도 있다고 판단된다. 박막 두께의 증가에도 불구하고 낮은 표면저항으로 인해 황산으로 후처리한 PEDOT 박막의 전기 전도도는 증가하였다. FTS를 20 wt% 사용하여 제조한 PEDOT 박막의 경우 비교적 높은 전도도(~1362 S/cm)를 얻

을 수 있었다. 한편, FTS 함량 증가에 따라 기판에 코팅되는 EDOT 양의 차이로 PEDOT 층이 두껍게 형성되기 때문에 투과도는 감소하였다.²¹

하지만, 황산 처리 전·후 필름의 투과도는 가시광선 영역 내에서 큰 변화가 없음을 확인하였다. Y. Xia 등은³ 황산 처리 전·후가 아닌 다른 두께를 갖는 PEDOT:PSS 박막 필름에 대해 각각 황산 처리를 진행하였으나 가시광선 영역 내에 투과도의 큰 변화는 없었다고 보고한 바 있다. 따라서 산 처리는 투과도에 영향을 미치지 않는 것을 알 수 있었다. 황산 처리에 의한 PEDOT 박막의 화학적 조성 변화를 살펴보기 위해 XPS 분석을 수행하여 황산 처리 후, 재배열된 원자들의 전하 분포 및 결합 에너지 변화, 표면 원소에 대한 정량 분석을 하였다. PEDOT 박막의 표면에 대한 S_{2p} , C_{1s} 스펙트럼을 Figure 1에서 나타내었다. PEDOT의 표면 특성에 관한 문헌에³⁸⁻⁴² 따르면, PEDOT의 S_{2p} 스펙트럼에서 주사슬에 있는 neutral S는 164-165.2 eV, 산화제 도판트에 양전하를 띠는 S^+ 는 165.8-167.2 eV, 그리고 FTS의 도판트 역할을 하는 SO_3^- 는 167.4-169.4 eV에서 결합에너지 변화를 나타낸다.³⁸⁻⁴⁰ C_{1s} 스펙트럼에서는 aromatic C의 결합은 284.7-285.0 eV, 티오펜 링의 β -위치에 있는 C-S 결합은 285.3-286.3 eV, β -위치에 있는 C=C-O 결합은 286.1-287.5 eV 그리고 C-O-C 결합은 286.9-289.1 eV에서 각각 결합에너지를 나타낸다.^{39,41,42} FTS 10, 20 wt%의 함량에 따라 VPP 기반 PEDOT의 S_{2p} (Figure 1(a), (c))와 C_{1s} (Figure 1(d), (f))의 스펙트럼이 기존의 PEDOT 필름 분석 결과와 일치하였다. 반면, 황산 수용액으로 후처리가 시행된 PEDOT 박막의 경우, S_{2p} (Figure 1(b), (d)) 스펙트럼에서 FTS의 도판트 부분의 SO_3^- (167.4-169.3 eV)의 결합 세기가 줄어들면서 HSO_4^- (169.9 eV)의⁴³⁻⁴⁵ 결합 세기가 강하게 나타났다. 수용액에서 황산은 식 (1)과 같은 자동 양성자화 반응(autoprotolysis)으로 평형상태에 있다고 알려져 있다.^{2,46}



황산은 수용액 상에서 완전하게 H^+/HSO_4^- 해리가 되는 반면 *p*-toluenesulfonic acid($pK_a = -2.8$)는 황산보다 상대적으로

Table 1. Variation of Transparency and Electrical Property of PEDOT Films after H_2SO_4 -Treatment

FTS content (wt%)	FTS:Imidazole (mole ratio)	Treatment H_2SO_4 (wt%)	Treating Time (min)	Sheet resistance ^a (Ω /sq)	Thickness ^b (nm)	Conductivity ^c (S/cm)	Transmittance at 550 nm ^{-1d} (%)	
10	1:1	-	-	872.2	21.6	530.8	86.1	
		95	10	333.4	37.1	808.5	83.7	
20		-	-	220.3	54.6	831.4	76.1	
		95	10	100.7	72.9	1362.2	78.1	

^aSheet resistance was measured by 4-point probe. ^bThickness of each film was indicated on SEM image (Figure 3). ^cConductivity was calculated from $\sigma=1/(SR \times t)$, which SR is sheet resistance and t is thickness (cm). ^dTransmittance measurement was carried out using UV-Vis spectroscopy.

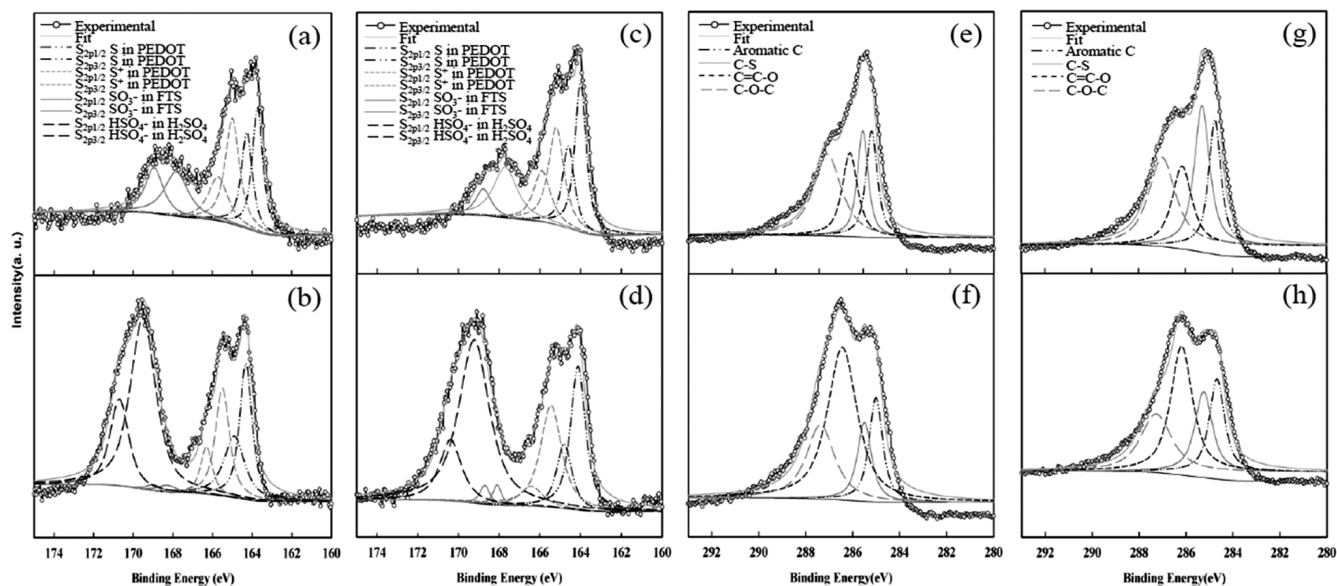


Figure 1. XPS spectra S_{2p} , C_{1s} of H_2SO_4 -treated PEDOT films and non-treated PEDOT films depending on FTS contents; S_{2p} : FTS 10 wt% (a) non-treated, (b) H_2SO_4 -treated, FTS 20 wt% (c) non-treated, (d) H_2SO_4 -treated C_{1s} : FTS 10 wt% (e) non-treated, (f) H_2SO_4 -treated, FTS 20 wt% (g) non-treated, (h) H_2SO_4 -treated.

약산이기 때문에 H^+ 의 해리가 상대적으로 작다고 보고된 바 있다.³ 따라서 PEDOT 박막이 황산 수용액으로 처리가 되는 동안 황산 수용액으로 FTS의 SO_3^- 도판트가 *p*-toluenesulfonic acid로 전환되어 일부 떨어져 나오고, 황산 수용액에 해리 상태로 존재하는 HSO_4^- 이온이 PEDOT⁺ 사슬에 추가 도핑이 되었다고 생각된다. 특히, C_{1s} (Figure 1(f), (h)) 스펙트럼에서 황산 수용액으로 처리 후에 aromatic C의 피크 세기의 감소는 일부 *p*-toluenesulfonic acid가 제거되면서 상대적으로 박막 내의 PEDOT이 상대적으로 더 많이 존재하게 됨을 알 수 있다. 또한 C-S 결합의 피크가 감소하였다. 이는 황산 수용액의 HSO_4^- 이온이 PEDOT의 neutral S를 S⁺로 추가 도핑시킨 것으로 확인된다. 반면, 사슬의 C=C-O 결합의 피크 세기는 증가를 보이고 있다. PEDOT은 도핑된 상태에서 반복적인 이중결합의 이동으로 전기적 특성을 띠게 되는데 neutral 상태인 aromatic-like PEDOT과 quinoid-like PEDOT이 반복적으로 빠르게 전환되는 것으로 보고된 바 있다.⁴⁷ S_{2p} 스펙트럼에서 언급하였듯이 황산의 이온 HSO_4^- 가 FTS와 치환되고, 상대적으로 작은 분자 크기로 인해 더 많은 PEDOT 분

자를 도핑시킨 결과를 얻었다. 이에 따라 황산 처리 전 PEDOT 분자의 aromatic과 quinoid 상태의 전환이 황산 처리 후 PEDOT 분자보다 느리다고 생각할 수 있으며, thiophene 링의 α 와 β -위치 사이에 있는 이중결합이 β 와 β -위치로 이동하며 반복적인 전환으로 C=C-O 결합이 많이 존재하는 것처럼 보인다고 판단된다. 황산 수용액 처리에 의한 PEDOT 박막의 원소 함량 변화를 Table 2에 나타내었다. PEDOT 박막의 황산 처리 후에 산소(O)와 황(S)의 함량이 증가하였다. 산소의 함량 증가는 FTS의 도판트인 SO_3^- 보다 하나의 산소(O) 원자를 더 포함하고 있는 황산의 HSO_4^- 이온의 치환에 의한 것이다. 황의 함량 증가는 *p*-toluenesulfonic acid가 PEDOT 박막에서 제거되면서 HSO_4^- 이온의 치환 및 추가 도핑에 기인된 것이다. 또한 황산 처리 과정에서 제거된 *p*-toluenesulfonic acid의 방향족 탄소에 의해 탄소 원자(C)의 상대적인 함량의 감소를 나타내었다. Imidazole로부터 유래된 질소(N)는 PEDOT 박막의 황산 처리 전과 후의 함량은 큰 변화가 없었다. Figure 2에서 XPS 분석을 통하여 해석된 원자들의 결합 에너지 및 화학적 조성 변화를 기반으로 PEDOT

Table 2. Chemical Compositions of Various PEDOT-Based Thin Films

FTS content (wt%)	Treatment H_2SO_4 /Time (wt%/min)	Oxygen(O_{1s}) (at%)	Carbon(C_{1s}) (at%)	Sulfur(S_{2p}) (at%)	Nitrogen(N_{1s}) (at%)
10	-	25.16	61.29	7.79	1.79
	95/10	32.73	51.02	13.5	1.63
20	-	27.24	57.76	7.90	1.24
	95/10	31.53	52.95	13.14	1.06

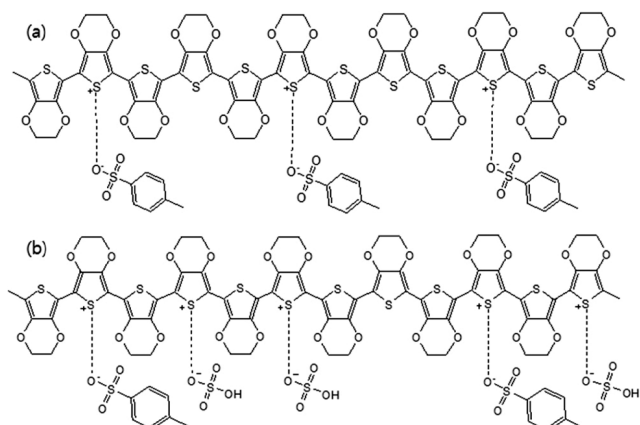


Figure 2. Plausible chemical structure of VPP based PEDOT using FTS oxidant: (a) PEDOT; (b) H_2SO_4 treated PEDOT.

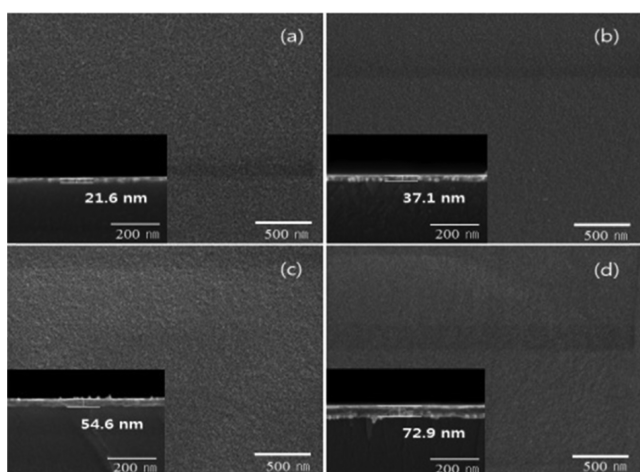


Figure 3. SEM images of H_2SO_4 -treated PEDOT films and non-treated PEDOT films: (a) FTS 10 wt% non-treated; (b) FTS 10 wt% H_2SO_4 -treated; (c) FTS 20 wt% non-treated; (d) FTS 20 wt% H_2SO_4 -treated.

분자 사슬의 화학적 변화를 표현하였다. Figure 2(a)는 산화제 FTS에서 유래한 *p*-toluenesulfonate가 도판트로 PEDOT 사슬과 이온결합을 하고 있는 구조이다.^{7,40} 황산 처리 후에 PEDOT 박막에서 일부 *p*-toluenesulfonate가 제거되고 황산 수용액에서 유래한 HSO_4^- 이온에 의해 치환 및 추가 도핑이 진행된 Figure 2(b)와 같은 분자구조를 형성할 것으로 생각된다. 황산 처리를 통하여 VPP 기반 PEDOT 박막에서도 박막의 표면 모폴로지와 결정구조의 변화 관찰을 위하여 HR-SEM 및 박막 XRD 분석을 수행하였다. HR-SEM으로 PEDOT 박막의 표면을 10만 배로 확대한 이미지를 Figure 3에 나타내었다. 황산 수용액으로 처리 전·후를 비교하였을 때, 박막의 표면 모폴로지는 큰 변화가 없었다. 이것은 황산 후처리 과정을 통하여 PEDOT 박막의 표면 거칠기에 대한 물리적인 다른 변화가 없었다고 판단된다. Figure 4는 황산 전·후의

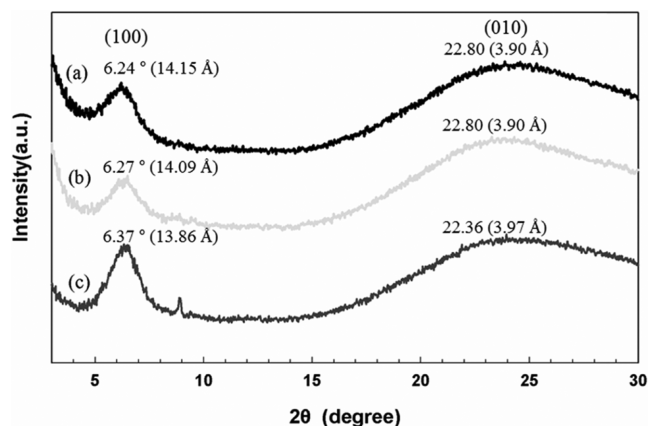


Figure 4. XRD patterns of H_2SO_4 -treated PEDOT films and non-treated PEDOT films: (a) non-treated PEDOT; (b) FTS 10 wt% H_2SO_4 -treated; (c) FTS 20 wt% H_2SO_4 -treated.

PEDOT 박막의 XRD 스펙트럼을 나타내었다. 기존 문헌에 보고된 바와 유사하게 VPP 기반 PEDOT의 XRD는 2θ - 6.1° , 12.1° , 그리고 25.0° 관찰된다.^{2,4,38} 본 연구에서 VPP로 제조된 기존 PEDOT 박막에서는 결정 패턴 6.24° ($d=14.15 \text{ \AA}$)과 22.8° ($d=3.9 \text{ \AA}$)이 확인되었다. 이것은 다결정성 PEDOT의 각각 (100), (010) 결정면에 해당되며 PEDOT 사슬의 inter-stacking과 티오펜 링간의 π - π stacking에 해당된다. 황산 처리 후 FTS 10 wt% PEDOT 박막에서 6.27° ($d=14.09 \text{ \AA}$), FTS 20 wt%에서는 6.37° ($d=13.86 \text{ \AA}$)으로 PEDOT 사슬간의 *d*-spacing이 감소하였다. 이 결과로부터 FTS 분자의 위치에 더 작은 황산 수용액의 HSO_4^- 로 대체되면서 PEDOT 사슬간의 간격이 좁아진 것을 알 수 있었다. PEDOT:PSS 기반 박막의 경우 황산 처리 후 PSS 고분자계 도판트의 제거로 결정 배향이나 추가적인 결정화도의 증가를 나타낸 결과와는²⁻³ 달리 VPP 기반 PEDOT 박막은 황산 처리 후에 PEDOT 사슬간의 stacking의 변화가 극히 미세하므로 결정구조가 변하지 않았다고 판단된다.

결론

VPP 기반 poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) 박막의 황산 처리를 통하여 투과도(78.1%)를 유지하고 전기전도도($\sim 1362 \text{ S/cm}$)를 향상시킬 수 있었다. 이는 FTS에서 유래한 *p*-toluenesulfonate가 황산에 처리에 의하여 *p*-toluenesulfonic acid로 일부 제거되고 황산 수용액에서 유래한 HSO_4^- 이온의 치환 및 추가 도핑에 기인된 것이다. XPS 해석을 통하여 황산처리에 의한 PEDOT 사슬의 분자구조 변화를 추정할 수 있었다. VPP 기반 PEDOT의 경우는 PEDOT:PSS 박막의 황산 후처리의 경우와는 달리 전도성 고분자 사슬의 결정구조의 변화는 보이지 않았다.

감사의 글: 이 논문은 2011년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 기초연구사업 지원을 받아 수행된 것임(No. 2011-0021218).

참 고 문 헌

1. A. J. Heeger, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **40**, 2591 (2001).
2. L. B. Groenendaal, F. Jonas, D. Freitag, H. Pielartzik, and R. Reynolds, *Adv. Mater.*, **12**, 481 (2000).
3. Y. Xia, K. Sun, and J. Ouyang, *Adv. Mater.*, **24**, 2436 (2012).
4. M. V. Fabretto, D. R. Evans, M. Mueller, K. Zuber, P. Hojati-Talemi, R. D. Short, G. G. Wallace, and P. J. Murphy, *Chem. Mater.*, **4**, 3998 (2012).
5. D. A. Mengistie, M. A. Ibrahim, P.-C. Wang, and C.-W. Chu, *ACS Appl. Mater. & Inter.*, **6**, 2292 (2014).
6. N. Kim, S. Y. Kee, S. H. Lee, B. H. Lee, Y. H. Kahng, Y.-R. Jo, B.-J. Kim, and K. Lee, *Adv. Mater.*, **26**, 2109 (2013).
7. S. Kirchmeyer and K. Retuer, *J. Mater. Chem.*, **15**, 2077 (2005).
8. K. E. Aasmundtveit, E. J. Samuelsen, O. Inganas, L. A. A. Pettersson, and T. Johansson, *Synt. Met.*, **129**, 269 (2002).
9. T. Johansson, L. A. A. Pettersson, and O. Inganas, *Synt. Met.*, **129**, 269 (2002).
10. F. Jonas and W. Krafft, U.S. Patent 5,300,575, (1994).
11. Y.-H. Ha, N. Nikolov, S. K. Pollack, J. Mastrangelo, B. D. Martin, and R. Shashidhar, *Adv. Funct. Mater.*, **14**, 615 (2004).
12. J. S. Choi, J.-H. Yim, D.-W. Kim, J.-K. Jeon, Y. S. Ko, and Y. Kim, *Synt. Met.*, **159**, 2506 (2009).
13. B. Winther-Jensen and K. West, *Macromol.*, **37**, 4538 (2004).
14. J. S. Choi, K. Y. Cho, and J.-H. Yim, *Eur. Polym. J.*, **46**, 389 (2010).
15. Y.-H. Han, J. Travas-Sejdic, B. Wright, and J.-H. Yim, *Macromol. Chem. Phys.*, **212**, 521 (2011).
16. T. L. Truong, D.-O. Kim, Y. Lee, T.-W. Lee, J. J. Park, L. Pu, and J.-D. Nam, *Thin Solid Film*, **516**, 6020 (2008).
17. K. Zuber, M. Fabretto, C. Hall, and P. Murphy, *Macromol. Rapid Commun.*, **29**, 1503 (2008).
18. M. Fabretto, M. Muller, K. Zuber, and P. Murphy, *Macromol. Rapid Commun.*, **30**, 1846 (2009).
19. Y. S. Ko, Y.-H. Han, and J.-H. Yim, *Polym. Korea*, **38**, 525 (2014).
20. M.-R. Nam and J.-H. Yim, *Polym. Korea*, **26**, 599 (2012).
21. Y.-H. Han and J.-H. Yim, *Polym. Korea*, **34**, 450 (2010).
22. M. Fabretto, K. Zuber, C. Hall, P. Murphy, and H. J. Griesser, *J. Mater. Chem.*, **19**, 7871 (2009).
23. M. G. Han and S. H. Foulger, *Adv. Mater.*, **16**, 231 (2004).
24. J. W. Back, S. Lee, C.-R. Hwang, C.-S. Chi, and J.-Y. Kim, *Macromol. Res.*, **19**, 33 (2011).
25. M. G. Han and S. H. Foulger, *Small*, **2**, 1164 (2006).
26. W. Lovenich, *Polym. Sci. ser. C*, **56**, 135 (2014).
27. A. Gadisa, K. Tvingstedt, S. Admassie, L. Lindell, X. Crispin, M. R. Andersson, W. R. Salaneck, and O. Inganas, *Synt. Met.*, **156**, 1102 (2006).
28. P. A. Levermore, L. Chen, X. Wang, R. Das, and D. D. C. Bradley, *Adv. Mater.*, **19**, 2379 (2007).
29. J.-Y. Kim, M.-H. Kwon, J.-T. Kim, J.-H. Lee, T.-W. Kim, and S. Kwon, *Soc. Info. Display*, **38**, 810 (2007).
30. N. Berube, J. Gaudreau, and M. Cote, *Macromol.*, **46**, 6873 (2013).
31. T. Y. Kim, J. E. Kim, and K. S. Suh, *Polym. Int.*, **55**, 80 (2006).
32. J. Y. Kim, J. H. Jung, D. E. Lee, and J. Joo, *Synt. Met.*, **126**, 311 (2002).
33. J. Quyang, Q. Xu, C.-W. Chu, Y. Yang, and G. Li, J. Shinar, *Polymer*, **45**, 8443 (2004).
34. M. Dobbelin, R. Marcilla, M. Salsamendi, C. Pozo-Gonzalo, P. M. Carrasco, J. A. Pomposo, and D. Mecerreyes, *Chem. Mater.*, **19**, 2147 (2007).
35. J. Ouyang, *ACS Appl. Mater. & Inter.*, **5**, 13082 (2013).
36. J. E. McCarthy, C. A. Hanley, L. J. Brennan, V. G. Lambertini, and Y. K. Gun'ko, *J. Mater. Chem. C*, **2**, 764 (2014).
37. B. Cho, K. S. Park, J. Baek, H. S. Oh, Y.-E. Koo Lee, and M. M. Sung, *Nano Lett.*, **14**, 3321 (2014).
38. M. A. Ali, H. Kim, C. Lee, H. Nam, and J. Lee, *Synt. Met.*, **161**, 1347 (2011).
39. M. A. Khan, S. P. Armes, C. Perruchot, H. Ouamara, M. M. Chehimi, S. J. Greaves, and J. F. Watts, *Langmuir*, **16**, 4171 (2000).
40. T. Y. Kim, C. M. Park, J. E. Kim, and K. S. Suh, *Synt. Met.*, **149**, 169 (2005).
41. S. K. M. Jonsson, M. P. D. Jong, L. Groenendaal, W. R. Salaneck, and M. Fahlman, *J. Phys. Chem.*, **107**, 10793 (2003).
42. S. A. Spanninga, D. C. Martin, and Z. Chen, *J. Phys. Chem.*, **113**, 5585 (2009).
43. N. R. Urban, K. Ernst, and S. Bernasconi, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **63**, 837 (1999).
44. M. Lebrini, M. Lagrenée, M. Traisnel, L. Gengembre, H. Vezin, and F. Bentiss, *Appl. Surf. Sci.*, **253**, 9267 (2007).
45. K. E. Aasmundtveit, E. J. Samuelsen, L. A. A. Pettersson, O. Inganas, T. Johansson, and R. Feidenhans, *Synt. Met.*, **101**, 561 (1999).
46. N. N. Greenwood and A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, Butterworth-Heinemann, Oxford, 1997.
47. Y. Wang, *J. Phys.: Conf. Ser.*, **152**, 012023 (2009).