

기상중합법으로 제조된 Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)(PEDOT)-금속산화물 복합 박막의 물리화학적 물성 향상에 관한 연구

남미래 · 임진형[†]

공주대학교 천안공과대학 신소재공학부

(2012년 2월 15일 접수, 2012년 4월 29일 수정, 2012년 5월 1일 채택)

Study on the Improvement of Physicochemical Properties of PEDOT-Metal Oxide Composite Thin Film by Vapor Phase Polymerization

Mi-Rae Nam and Jin-Heong Yim[†]

Division of Advanced Materials Engineering, Kongju National University, Chungnam 331-717, Korea

(Received February 15, 2012; Revised April 29, 2012; Accepted May 1, 2012)

초록: 기상중합으로 제조된 poly(3,4-ethylenedioxythiophene)(PEDOT) 박막을 다양한 금속 알콕사이드 졸 용액으로 후처리하여 내용제성, 내스크래치성, 연필경도와 같은 물리화학적 특성을 효과적으로 개선하였다. 기상중합으로 제조된 PEDOT 층위에 금속 알콕사이드의 졸-겔 공정으로부터 유도된 금속 산화막이 형성되어 전기적 특성의 큰 손실 없이 기계적 물성을 증대시킬 수 있었다. 금속 알콕사이드 졸은 다양한 기능기를 가지는 실리콘 및 티타늄계 알콕사이드 화합물을 사용하였다. 이 중에서 tetraethyl orthosilicate를 기반으로 한 금속 알콕사이드 졸을 사용한 경우의 PEDOT-금속산화물 복합 박막이 표면저항, 투과도 및 다양한 물리화학적 물성 관점에서 가장 우수하였다. PEDOT-금속산화물 복합 박막의 전기적, 광학적, 물리화학적 특성 관점에서의 최적화를 위하여 금속 알콕사이드 졸의 함량, 산화제 함량, 후처리 후의 건조온도에 따른 효과를 살펴보았다.

Abstract: The physicochemical properties such as surface hardness, solvent mechanical wear resistance, and resistance to scratch properties of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) thin film prepared by vapor phase polymerization (VPP) was effectively improved by post-treatment of various metal alkoxide sol solutions. Metal oxide layer derived from sol-gel process of metal alkoxide was generated on the PEDOT thin film layer by VPP, resulting in improving mechanical properties of the conductive thin films without any deterioration of their original surface resistance. Several kinds of silicone and titanium alkoxide derivatives with various functional groups were used as metal alkoxide sol sources. Among them, PEDOT-metal oxide composite thin film derived tetraethyl orthosilicate showed the best performance in the terms of surface resistance, transmittance, and various physicochemical properties. The effect of metal alkoxide content in washing solution, oxidant content and drying temperature have been investigated in order to optimize the various properties of PEDOT-metal oxide composite thin film.

Keywords: PEDOT, vapor phase polymerization, sol-gel process, metal oxide, composite thin film.

서 론

높은 전도도를 가지는 도핑된 polyacetylene이 보고된 이후,¹ polythiophene, polypyrrole, polyaniline과 같은 다양한 구조의 전도성 고분자의 연구가 활발히 이루어져 오고 있다. 이러한 전도성 고분자는 π -공명구조를 가지는 컨쥬게이트(conjugated) 결합 구조로 이루어져 있어 본질적인 전도도를 나타내는 동시에 종래의 고분자가 가지는 가공성 및 기계적,

물리적 성질을 함께 가지게 된다. 하지만, 산화상태에서는 밴드갭 특성상 가시광선 영역의 빛을 흡수하기 때문에 대부분 검은 색이거나 검푸른 색을 나타내고 있어 실제 응용할 때의 광학적인 투명성의 제약을 가져오게 된다.^{2,3}

티오펜 링의 3,4번 위치가 ethylenedioxy기로 치환되어 있는 3,4-ethylenedioxythiophene(EDOT)을 중합하여 제조된 poly(3,4-ethylenedioxythiophene)(PEDOT)은 치환기의 전자공여효과에 의해 상대적으로 낮은 밴드갭($E = 1.6-1.7$ eV)을 갖고 있어 고분자 흡수밴드가 적외선 영역(760~780 nm)에 존재한다. 따라서 가시광선 영역에서 투명하며, 도핑되었을 경우 상대적으로 다른 전도성 고분자에 비해 높은 전기 전도도

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

와 더불어 환경에 매우 안정한 장점이 있어 상업적으로 가장 상용화된 전도성 고분자 중 하나이다.^{4,5} PEDOT-poly(styrene-sulfonate) (PEDOT-PSS)는 불용성의 PEDOT을 PSS 고분자 전해질을 사용하여 물에 분산된 안정한 상태로 유지시켜 주어 뛰어난 가공성, 우수한 투과율(> 80%)과 전도도(~10 S/cm)를 가진다. 최근에는 PEDOT-PSS에 ethylene glycol을 첨가해 1200 S/cm 이상의 전도도를 얻을 수 있다고 보고된 바 있다.^{4,6,7}

또한 전도성 고분자 박막은 *in-situ* 중합에 의해 기질 표면에 바로 중합하여 얻을 수 있다. 전기화학 중합(electrochemical polymerization)에 의해 이뤄질 수 있는데, 이는 전도성 기질 위에서만 이루어져 실질적 응용에 제한적인 단점이 있다.^{8,9} 다른 *in-situ* 중합 방법으로는 산화제를 기질 위에 코팅한 뒤 전도성 단량체를 기상으로 노출시켜 중합하는 기상중합(vapor phase polymerization; VPP) 방법이 있다.¹⁰ VPP는 poly(ethylene terephthalate)(PET), polyimide, glass 그리고 silicon 등과 같은 다양한 평탄한 소재 뿐만 아니라 다양한 나노 구조체(sphere, fiber, nanoporous, membrane, woven fabrics, paper)¹¹⁻¹⁴에 대한 효과적인 전도성 층의 형성이 가능하여 전도성 고분자의 응용분야를 확대시킬 수 있는 장점이 있다.¹⁵⁻¹⁷ VPP로 제조된 PEDOT 박막은 같은 두께로 제조된 PEDOT:PSS(188 S/cm, 91%), *in-situ* 중합된 PEDOT(52 S/cm, 89%)와 비교하여 상대적으로 높은 전도도(237 S/cm)와 투과도(93%)를 나타낸다.¹⁸ 산화제를 약염기와 함께 기질에 코팅하여 VPP 방법으로 PEDOT를 제조하면 산화-커플링 중합반응 속도를 억제하여 작은 PEDOT 입자로 구성된 매끄러운 표면 특성과 함께 높은 전도도(> 1000 S/cm)를 가지는 전도성 박막을 제조할 수 있다.^{15,19,20}

이러한 전도성 고분자는 정전기 방지코팅,²¹ 디스플레이,^{22,23} 태양전지,²⁴ 바이오 센서²⁵ 등 다양한 응용분야에 적용되고 있으며, 이에 따라서 필름, 튜브, 섬유 등 다양한 형태의 구조 제어 연구와 전도도 성능 향상 연구가 필요하다. 또한 전도성 고분자의 여러 가지 디바이스 적용을 위한 안정성 및 신뢰성을 위해서는 기계적 물성의 성능 향상도 필요하다. 전도성 고분자의 표면경도, 내용제성 등과 같은 물성을 증대시키기 위해 범용 고분자와의 블렌드 또는 복합재료를 이용해 극복하는 방법은 알려져 왔다.^{26,27} 내열성, 내화학성, 그리고 광학적 투명성이 우수한 실리카(SiO₂, Q type) 또는 실세스퀴옥산(SSQ; RSiO_{1.5}, T type)과 같은 실리콘계 무기 재료와 전도성 고분자를 유기-무기 하이브리드를 통하여 제조된 유기-무기 하이브리드 재료는 원래 전도도의 최소 변화와 함께 기계적 물성 한계를 극복할 수 있다.²⁸⁻³⁰ Choi 등은 세 종류의 Si계 전구체(Q type, T type, bridged T type)와 PEDOT과의 혼성화를 통하여 PEDOT 필름의 기계적 물성을 향상시켰다.³¹ Han 등은 PET 기질 위에 산화제 용액을 코팅시킨 후 EDOT과 amino-propyl triethoxysilane를 공중합하여 VPP로 PEDOT-

ASSQ 하이브리드 필름을 중합하여 기계적 물성을 향상시켰다고 보고하였다.³² Aben 등은 PEDOT 박막을 제조하고 그 위에 TEOS 졸(sol) 용액을 도포한 PEDOT-SiO₂ 복합막을 형성하여 정전기 방지필름으로 활용할 수 있는 광학, 전기적 특성, 기계적 물성을 가질 수 있다고 보고하였다.³³

본 연구에서는, 다양한 피착체에 코팅이 용이하고 우수한 전도도를 가지는 박막을 얻을 수 있는 VPP 방법과 금속 알콕사이드의 졸-겔 공정을 조합하여 우수한 물리화학적 물성을 갖는 전도성 복합 박막을 얻고자 하였다. 이를 위하여 VPP 공정으로부터 제조된 PEDOT 박막을 알코올을 기반으로 하는 실란 알콕사이드 또는 티타늄 알콕사이드 졸 용액으로 세척하여 미반응 산화제/단량체의 제거와 동시에 전도성 층 위에 금속산화물 막을 생성시켜 물리화학적 성질이 향상된 전도성 복합 박막을 제조하였다. PEDOT-금속산화물 복합 박막의 전기적, 광학적, 물리화학적 특성 관점에서의 최적화를 위하여 금속 알콕사이드의 종류, 금속 알콕사이드 졸의 함량, 산화제 함량, 후처리 후의 건조온도에 따른 효과를 살펴보았다. Scanning electron microscopy-energy dispersive spectroscopy(SEM-EDS), atomic force microscope(AFM), Raman spectroscopy를 이용하여 PEDOT-금속산화물 복합 박막의 표면 모폴로지 특성 분석 및 조성 분석을 수행하였다.

실 험

시약 & 재료. PEDOT의 제조에 사용된 단량체는 EDOT, 산화제/도판트로는 Fe(III)-toluenesulfonate(FTS)와 이미다졸계 약염기인 2-ethyl-4-methyl imidazole(2-Et-4-Me-Im)는 Aldrich사의 시약을 정제 없이 사용하였다. 용매로 사용한 1-butanol은 Junsei사의 시약을 정제 없이 사용하였다. PEDOT 박막의 기판으로는 정사각형(5 cm × 5 cm)의 PET 필름을 사용하였다. 금속 알콕사이드졸 용액을 준비하기 위해 에탄올과 염산(38%, HCl)은 모두 Samchun사에서 구입하여 정제 없이 사용하였다. Tetraethyl orthosilicate(98%, TEOS)는 Samchun사의 시약을 정제 없이 사용하였고, 1,2-bis(trimethoxysilyl) ethane(BTMS), N-1-[3-(trimethoxysilyl)-propyl]diethylene triamine(TMSPETA) 그리고 titanium(IV) ethoxide(TEOTi)는 모두 Aldrich사의 시약을 정제 없이 사용하였다.

PEDOT-금속산화물 복합막 제조. PEDOT 필름은 기상중합을 통해 준비되었다. 1-부탄올에 산화제인 FTS와 매끄러운 필름의 형성과 전도도의 향상을 위해 FTS 대비 0.5 mol%의 약염기(2-Et-4-Me Im)를 첨가해 약 10분 동안 교반을 통해 녹인다. 혼합된 산화제 용액은 PET 필름 위에서 10초 동안 300 rpm 그리고 바로 30초 동안 500 rpm으로 2단계를 통해 스핀코팅되었다. 산화제가 코팅된 필름은 100 °C 오븐에서 30분 동안 건조되었고 그 후 기상중합 반응기 안으로 이동되었다. 기상중합 반응기의 내부는 500 mL/min 유량속도의 질소

로 채워졌으며 내부 온도는 80 °C로 맞춰졌다. EDOT 단량체는 반응기 하단에 놓여졌으며 혼합된 산화제가 코팅된 PET 필름에 EDOT 단량체는 기상으로 노출되었다. 기상중합은 대기압에서 30분 동안 실행되었으며 중합 후에 에탄올, 금속 알콕사이드, 그리고 염산으로 구성된 금속 알콕사이드 졸 용액으로 미반응된 산화제를 세척하고 동시에 PEDOT 필름표면에 금속 산화막을 형성시켰다. 에탄올과 금속 알콕사이드로 구성된 금속 알콕사이드 졸 용액은 산 촉매 조건하에서 제조되었으며, 에탄올과 금속 알콕사이드 혼합액에 증류수에 1~6 N로 희석된 염산 용액을 첨가하여 약 5분 동안 교반하여 제조하였다. 금속 알콕사이드 졸 용액에 세척된 복합 박막은 100~160 °C에서 2분 동안 건조과정을 통하여 용매 제거와 졸-겔 반응을 완결시켜 PEDOT-금속 산화물 복합 박막을 제조하였다.

분석. 전도성 박막의 표면저항은 100 g의 load와 반지름이 100 μm 인 tip을 사용하여 4-probe point conductivity meter (AiT)을 사용해 측정하였다. 필름의 투과도와 흡광도는 UV-Vis spectroscopy(Optizen 2120 UV plus, MECASYS)를 사용하여 400~800 nm 범위에서 측정되었다. 내용제성은 일정한 힘으로 isopropanol(IPA)용액을 사용해 코팅된 박막이 벗겨질 때까지 횡수를 측정하였고, 막 경도는 ASTM D3363에³⁴ 따라 연필경도를 측정하였고, 내스크래치성은 3090 sclerometer hardness tester(elcometer[®])를 사용해 측정하였다. Field emission scanning electron microscope(FE-SEM, MIRA LMH, TESCAN, voltage of 50 kV)와 energy-dispersive spectroscopy(EDS)를 사용하여 PEDOT-금속산화물 복합 박막의 모폴로지, 두께와 조성을 분석하였다. 복합 박막의 분자 구조는 Raman spectroscopy(LabRAM HR UV/Vis/NIR, HORIBA JOBIN YVON)를 이용하여 분석하였다. Raman spectra는 514 nm의 excitation 파장으로 기록되었다. PEDOT-금속산화물 복합 박막의 표면 모폴로지는 tapping 모드의 silicon tip을 사용해 atomic force microscopy(AFM, Nanoscope IV, Digital Instruments)를 이용하여 측정하였다.

결과 및 토론

다양한 금속 알콕사이드 졸의 후처리 효과. Figure 1에서 본 연구에서 적용한 유-무기 복합 막 제조 모식도이다. 일반적인 VPP 공정은 산화제/약염기 혼합 용액을 기판에 코팅한 후, 기상중합 반응기로 도입하고 단량체를 증발시켜 기판 위에서 산화-커플링 반응으로 전도성 고분자 박막이 형성되게 한다. 제조된 전도성 박막은 미반응 산화제, 약염기, 단량체를 제거하기 위해서 알코올 또는 증류수로 세척하고 건조하는 공정을 거치게 된다. 본 연구에서는 알코올을 기반으로 하는 금속 알콕사이드 졸 용액에 기상반응기에서 제조된 전도성 박막을 세척하여 미반응 물질의 제거와 함께 금속 알콕사

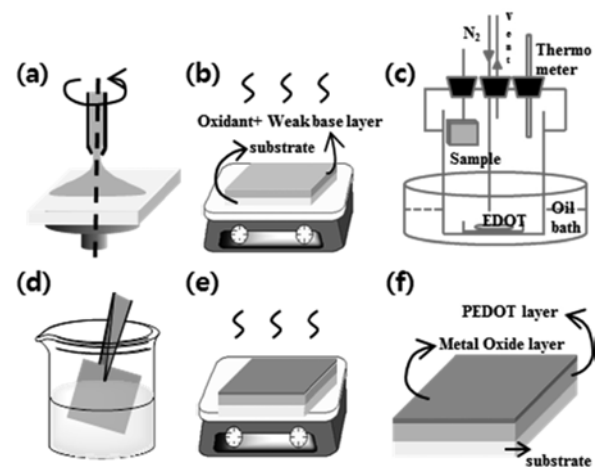


Figure 1. Preparation procedure of PEDOT-metal oxide composite thin film: (a) oxidant deposition by spin coating; (b) drying; (c) VPP; (d) post treatment/washing of PEDOT thin film; (e) drying; (f) prepared PEDOT-metal oxide composite.

이드의 졸-겔 반응을 유도하여 금속 산화물 층을 형성시켜 PEDOT-금속산화물 복합박막을 제조하였다. 이는 기존 VPP 공정에서 다른 공정의 추가 없이 물리화학적 특성이 향상된 PEDOT-금속산화물 복합 박막을 제조할 수 있다는 장점이 있다.

금속 알콕사이드로 SiO_2 층을 형성하는 TEOS, $\text{RSiO}_{1.5}$ 층을 형성하는 BTMSE, TMSPEDETA, 그리고 TiO_2 층을 형성하는 TEOTi를 각각 알코올계 세척 용액의 전구체로 사용하였고, 비교를 위해 모든 금속 알콕사이드 함량을 10 wt%로 고정하였다. Table 1은 다양한 에탄올-금속 알콕사이드 졸 용액에 VPP로 제조된 박막을 세척한 결과를 나타내고 있다. 에탄올-금속 알콕사이드 용액으로 세척된 PEDOT 박막은 에탄올로 세척한 경우와 비교를 해보았을 때, 내용제성의 경우 50 배 이상으로 크게 높아지는 것을 확인할 수 있었다. 이것은 PEDOT 박막 표면에 Si 또는 Ti 알콕사이드의 졸-겔 반응으로 인해 Si-O-Si(또는 Ti-O-Ti) 결합의 형성에 기인한 것이라 생각된다. 박막의 투과도, 연필경도, 내스크래치성 관점에서 도 복합 박막의 광학/물리화학적 특성이 향상되었다. 특히, TEOS와 다리 타입의 실란 알콕사이드인 BTMSE를 금속 알콕사이드 졸 용액으로 이용한 경우는 PEDOT 박막의 표면저항이 에탄올로 세척한 경우와 대등하게 낮았다. TMSPEDETA와 같은 아민계 실란 알콕사이드 졸을 세척용액으로 사용한 경우, 표면저항이 크게 증가하였는데, 이는 실란에 포함된 아민기가 산화제에 포함된 Fe^{3+} 사이의 배위 상호작용에 의하여^{35,36} PEDOT의 충분한 도핑을 방해했기 때문이라고 생각된다. TEOTi가 금속 알콕사이드 졸로 사용된 경우는 박막의 전기적 특성, 기계적 안정성 측면에서 우수하였다.

하지만, TEOTi는 빠른 가수분해와 급격한 졸-겔 반응의 진

Table 1. Properties of PEDOT Films after Using Various Washing Solutions

Washing solution ^a	Surface resistance (k Ω ·sq ⁻¹)	Transparency ^b (%)	Solvent resistance (time)	Pencil hardness (H)	Applied force for scratch (N)
Ethanol	0.13	69	1	6	0.2
TEOS	0.13	75	>50	8	0.6
TEOTi	0.15	74	>50	5	0.5
BTMSE	0.11	60	>50	6	0.4
TMSPDETA	0.85	80	>50	5	>3

^aMetal alkoxide content of washing solution dissolved in ethanol is 10 wt%. ^bPEDOT film was measured using the UV-Vis at 550 nm. Drying temperature was fixed at room temperature.

행으로 안정성이 매우 낮았다.³⁷ 따라서 전도성-금속산화물 복합 박막의 비교적 우수한 전기적, 물리화학적 특성 관점과 상업적으로 이용하기 용이한 저가라는 것을 고려하여 후처리를 위한 금속 알콕사이드 졸 제조에 TEOS를 선정하여 추후 실험을 진행하였다(이후 알코올-TEOS 졸로 세척하여 제조된 PEDOT-금속산화물 복합 박막을 PEDOT-SiO₂ 복합 박막이라고 명명하였다).

TEOS 졸 용액의 후처리 효과. Figure 2는 TEOS 졸 용액의 TEOS 함량에 따른 물리화학적 물성의 변화를 보여주고 있다. 내용제성과 연필경도의 경우에는 TEOS가 2 wt%만 첨가되어도 IPA용액에 대해 50회 이상의 rubbing을 하더라도 표면에 변화가 없었고, 연필경도도 2 H 이상 증가하였다. TEOS의 함량이 증가할수록 PEDOT-SiO₂ 복합 박막의 투과도, 내스크래치 특성이 증가되는 경향을 보였다. 이것은 TEOS

함량이 높아질수록 PEDOT 박막 표면에 Si의 졸-겔 공정을 더 많이 유도하게 되므로 필름의 표면을 강인하고 투명하게 만들어준다고 생각된다. PEDOT-SiO₂ 복합 박막 물리화학적 특성이 TEOS의 함량이 10 wt%일 때 가장 우수하였다.

우수한 전도도와 투과를 가지는 PEDOT 제조를 위한 VPP 반응을 위해 기판에 산화제와 약염기 혼합된 용액을 코팅한다. 산화제로 FTS와 약염기로는 2-Et-4-Me Im의 비를 0.5의 몰비로 고정하고 전체 고형분의 함량을 10~40 wt% 용액을 기판에 코팅하여 산화제/약염기의 양을 조절하였다. Figure 3에서는 PEDOT-SiO₂ 복합 박막의 전기적, 기계적 물성을 산화제의 양에 따라 비교하였다.

산화제의 함량이 증가함에 따라 투과도가 크게 감소하는 경향을 보였다. 산화제인 FTS가 기판에 많이 존재함으로 인해 PEDOT 층이 두껍게 형성되기 때문이다. 또한 산화제의 함량이 증가함에 따라 내스크래치성도 감소하게 되는데, 이

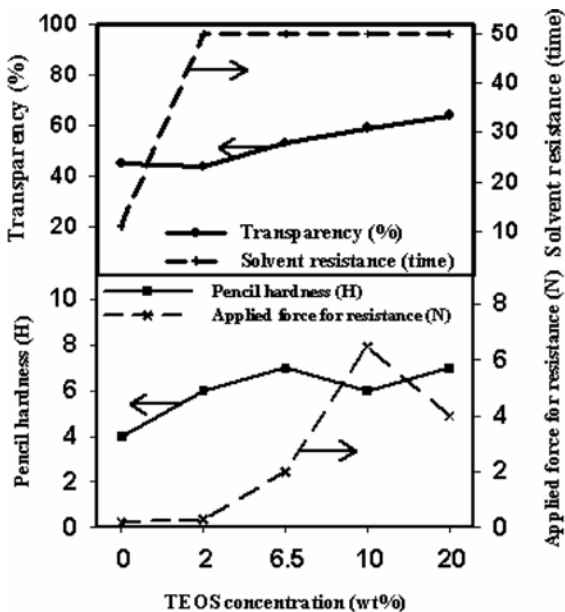


Figure 2. Property variation of PEDOT-SiO₂ composite thin film as a function of the TEOS concentration in the washing solution. Drying temperature is fixed as 160 °C.

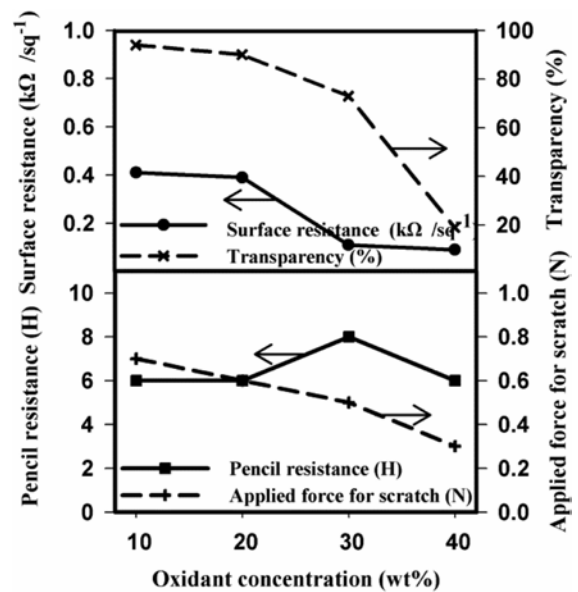


Figure 3. Property variations of PEDOT-SiO₂ composite thin film as a function of oxidant content. TEOS concentration and drying temperature are fixed as 10 wt% and 100 °C, respectively.

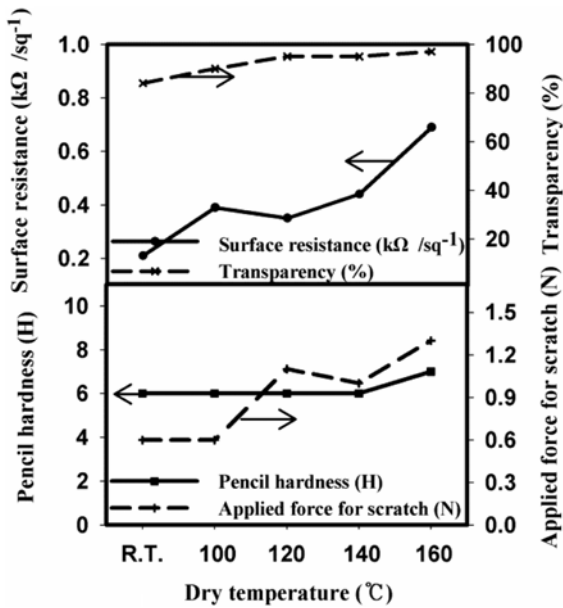


Figure 4. Properties variation of PEDOT-SiO₂ composite thin film as a function of dry-temperature. TEOS and oxidant concentration are fixed as 10 and 20 wt%, respectively.

것은 PEDOT이 중합되고도 남은 미반응 FTS가 TEOS 졸 용액의 후 처리시에 산 촉매로 작용하여 SiO₂ 층을 더욱 불균일하게 형성하기 때문이라고 생각된다. FTS가 산 촉매로 작용하여 산화-커플링 반응과 가수분해/축합 반응을 유도한다는 것을 본 연구자들의 최근 문헌에서 보고한 바 있다.³² 이러한 추론은 다음의 복합 박막의 표면 분석으로부터 확인할 수 있었다.

금속 알콕사이드의 졸-겔 반응은 반응온도가 높아질수록 효과적으로 진행된다. Figure 4는 TEOS 졸 용액의 세척 후에 건조온도에 따른 PEDOT-SiO₂ 복합 박막의 특성변화를 관찰하였다. 내용제성의 경우 상온에서 건조하여도 IPA 용액에 대해 50회 이상의 rubbing 시에 표면에 변화가 없었다. 이것은 상온에서도 IPA 용액에 대한 화학적 저항성이 충분한 가교가 이루어 진다는 것을 알 수 있다. 건조 온도가 높아지면 내스크래치성과 투과도가 크게 상승하였다. 160 °C에서 건조한 경우 높은 투과도(~97%)와 내스크래치성(~1.3 N)을 보였다. 이는 VPP하여 제조된 PEDOT 박막을 TEOS 졸 용액으로 후 처리한 시에 진행된 졸-겔 반응이 건조 온도가 높아짐에 따라 축합 반응이 촉진되어 젤화 시간이 짧아지기 때문에³⁸ 같은 시간 내에 필름 표면에 더욱 많은 Si-O-Si 결합이 형성되어 투과도가 높아지고 내스크래치성이 증가한다고 생각된다.

PEDOT-SiO₂ 복합 박막의 특성 분석. VPP PEDOT 박막과 PEDOT-SiO₂ 복합 박막의 라만 스펙트럼을 514 nm의 여기 파장을 사용하여 측정하였다(Figure 5). PEDOT 박막의

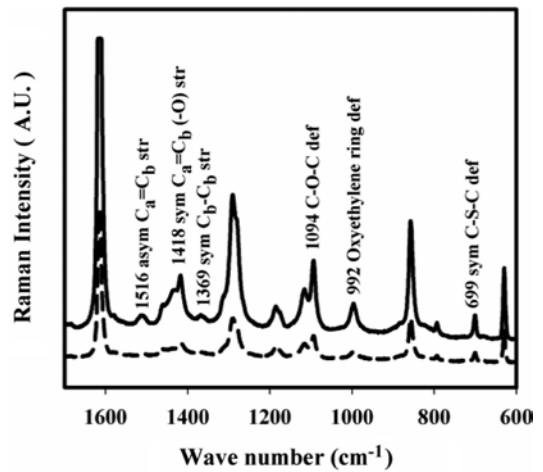


Figure 5. Raman spectra of pristine PEDOT film(thick solid line) and PEDOT-SiO₂ composite film(broken line) prepared by VPP with oxidant content 30 wt% on the PET substrate.

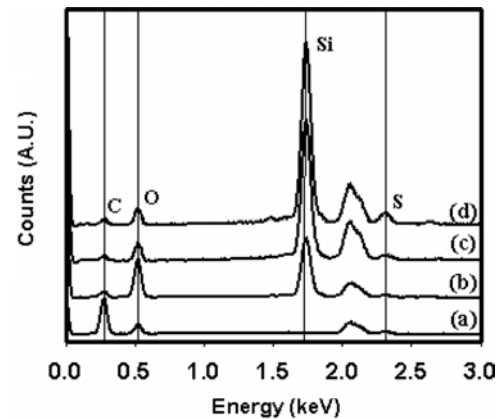


Figure 6. EDS spectra of PEDOT thin film by VPP with oxidant content: (a) 10 wt% washed with pure ethanol, and oxidant content; (b) 10 wt%; (c) 20 wt%; (d) 30 wt% washed with alcoholic TEOS sol solution (10 wt%), respectively. Drying temperature was fixed by 100 °C.

라만 분광기 분석결과는 기존의 여러 문헌에서 잘 알려져 있다.³⁹⁻⁴² 1516 cm⁻¹에서 비대칭 C_α=C_β 흡수밴드가 나오며, 대칭 C_α=C_β 흡수밴드는 도핑된 정도에 따라 1414 cm⁻¹에서 1445 cm⁻¹까지 변경될 수 있는데⁴¹ 여기서는 1418 cm⁻¹에서 흡수밴드가 나타났다. 이것은 PEDOT 구조의 산화 정도에 기인되는 결과이다. 그리고 아로마틱 티오펜 고리 구조의 C-C 스트레칭, C-O-C, 옥시에틸렌 고리, O-C-C 그리고 대칭 C-S-C의 흡수밴드는 각각 1396, 1094, 992, 859와 699 cm⁻¹에서 명확하게 관찰되었다. PEDOT-SiO₂ 복합 박막은 라만 스펙트라의 결과로부터 PEDOT 기본 구조를 잘 유지하고 있다는 것을 알 수 있다. 따라서 TEOS 졸 용액의 후처리 졸-겔 공정은 PEDOT의 주시슬 구조에 영향을 미치지 않는다고 판

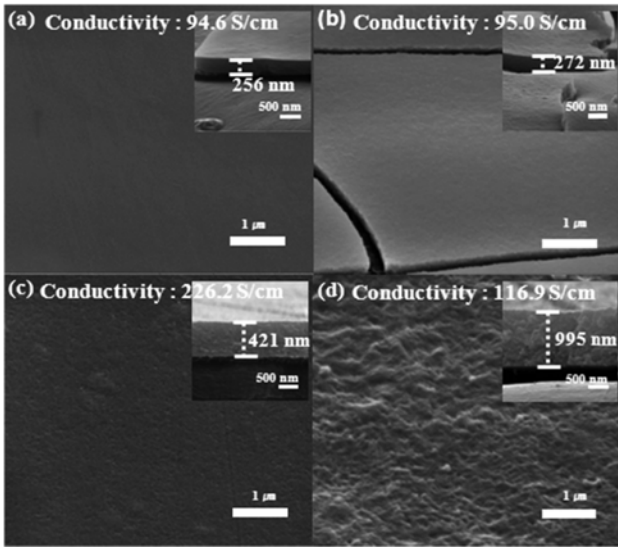


Figure 7. Surface and cross sectional SEM images of PEDOT-SiO₂ composite thin films prepared with oxidant content: (a) 10 wt%; (b) 20 wt%; (c) 30 wt%; (d) 40 wt%.

단된다.

VPP PEDOT 박막과 PEDOT-SiO₂ 복합 박막의 조성을 확인하기 위해 EDS 분석을 실시하였다(Figure 6). VPP PEDOT 박막에서는 탄소(C), 산소(O), 백금(Pt), 황(S)의 존재를 나타내는 피크가 각각 0.27, 0.52, 2.00, 2.30 keV에서 관찰되었다. 백금은 EDS 분석을 위한 시료 전 처리 과정에서 코팅된 것이다. PEDOT-SiO₂ 복합 박막에서는 예상했던 것처럼 실리콘(Si)을 나타내는 피크가 1.60 keV에서 강하게 관찰되었다. 탄소에 대한 산소의 상대피크 세기가 PEDOT-SiO₂ 복합 박막의 경우가 PEDOT 박막에 비해 크다. 이것은 PEDOT 박막을 TEOS 졸의 후처리를 통하여 Si-O-Si 결합이 되었다는 것을 알 수 있다. 또한 FTS 산화제의 함량이 높아질수록 박막 내의 실리콘의 함량이 높아지는 것을 볼 수 있다. 이는 전술하였다시피 강한 산성을 띠는 미반응 FTS가 졸-겔 공정의 가수분해와 축합반응을 촉진시키기 때문이다.³² 한편, 0.71 keV에서 나타나는 철(Fe) 원소의 존재는 모든 PEDOT-SiO₂ 복합 박막에서 확인할 수 없었다. 이것으로부터 금속 알루미늄 졸 용액의 후처리(세척) 공정을 통하여 미반응 산화제의 제거가 충분히 진행되었다는 것을 확인하였다.

박막의 두께 측정과 표면 형상(morphology) 분석을 위해서 SEM의 표면/단면 분석과 AFM의 표면 분석을 실시하였다. Figure 7에서 보는 바와 같이 기판에서 FTS의 함량이 증가할수록 PEDOT-SiO₂ 복합 박막의 두께가 증가하고 표면이 거칠어지는 것을 볼 수 있다. 이것은 FTS의 양이 기판에 많이 존재할수록 PEDOT 형성을 위한 산화-커플링 반응과 SiO₂ 형성을 위한 가수분해/축합 반응이 가속화되기 때문이다. 고형분(FTS+약염기)의 함량이 40 wt%의 경우에는 매우 거친

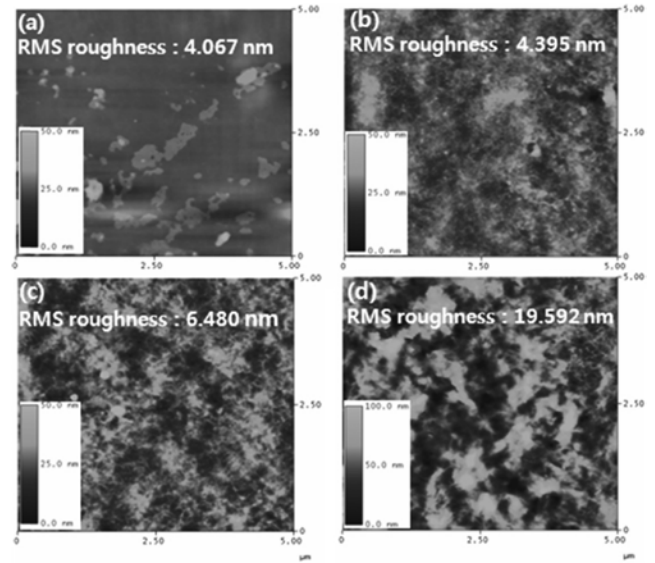


Figure 8. AFM surface images of PEDOT-SiO₂ composite thin films prepared with oxidant content: (a) 10 wt%; (b) 20 wt%; (c) 30 wt%; (d) 40 wt%.

표면이 형성되어 있음을 관찰할 수 있었다. 얻어진 두께로부터 계산된 복합 박막의 전도도는 약 100~200 S/cm로 비교적 우수하였다.

정량적인 표면 거칠기를 알기 위하여 RMS 거칠기(roughness)를 AFM 표면 분석으로 Figure 8에서와 같이 나타내었다. 기존에 알려진 PEDOT 박막의 RMS 거칠기는 3.63~16.67 nm의 범위에 있다.^{19,43,44} 본 연구에서 제조된 PEDOT-SiO₂ 복합 박막은 알려진 PEDOT과 유사한 수준이었고 산화제 함량이 20 wt%이하에서 제조된 복합 박막의 평탄도는 매우 균일하였다. SEM 표면분석 결과와 같이 산화제의 함량이 증가할수록 표면 거칠기는 증가하였다.

결론

기상증합법으로 제조된 PEDOT 박막에 대한 다양한 금속 알루미늄 졸 용액의 세척(후 처리) 공정을 통하여 미반응 산화제의 세척과 동시에 TEOS의 졸-겔 공정을 유도하여 물리화학적 물성이 개선된 PEDOT-금속산화물 복합 박막을 성공적으로 제조하였다. TEOS를 기반으로 하는 금속 알루미늄 졸 용액을 이용한 PEDOT-SiO₂ 복합 박막의 물성을 금속 알루미늄 졸의 함량, 산화제 함량, 후처리 후의 건조온도에 따른 효과와 같은 다양한 공정인자 변화를 통하여 조절할 수 있었다. 우수한 투과도(>90%) 표면저항(<800 Ω/□)을 가지면서 물리화학적 물성(내용제성 >50회, 연필경도 >6 H, 내스크래치성 >1.2 N)이 뛰어난 PEDOT-SiO₂ 복합 박막을 얻을 수 있었다. PEDOT-SiO₂ 복합 박막은 조성분석을 통하여

PEDOT 주사슬의 구조를 유지하면서 Si-O-Si 결합의 망상구조가 복합된 형태였다. 표면분석을 통하여 VPP 시에 사용된 산화제 함량이 20 wt%이하를 사용하면 매우 평탄한 PEDOT-SiO₂ 복합 박막을 얻을 수 있었다.

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

참 고 문 헌

- C. K. Ching, C. R. Fincher, Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau, and A. G. MacDiarmid, *Phys. Rev. Lett.*, **39**, 1098 (1977).
- A. O. Patil, A. J. Heeger, and F. Wudl, *Chem. Rev.*, **88**, 183 (1988).
- J.-I. Jin, *Polymer(Korea)*, **12**, 301 (1988).
- W. Bantikassegn and O. Ingnas, *Thin Solid Films*, **293**, 138 (1997).
- L. B. Groenendaal, F. Jonas, D. Freitag, H. Pielartzik, and J. R. Reynolds, *Adv. Mater.*, **12**, 481 (2000).
- P. Vacca, M. Petrosino, R. Miscioscia, G. Nenna, C. Minarini, D. D. Sala, and A. Rubino, *Thin Solid Films*, **516**, 4232 (2008).
- Y. H. Kim, C. Sachse, M. L. Machala, C. May, L. Müller-Meskamp, and K. Leo, *Adv. Funct. Mater.*, **21**, 1076 (2011).
- L. Groenendaal, G. Zotti, and F. Jonas, *Syn. Met.*, **118**, 105 (2001).
- A. Eftekhari, *Syn. Met.*, **125**, 295 (2002).
- Y.-H. Han and J.-H. Yim, *Polymer(Korea)*, **34**, 450 (2010).
- J. P. Lock, S. G. Im, and K. K. Gleason, *Macromolecules*, **39**, 5326 (2006).
- J. Jang and B. Lim, *Angew. Chem.*, **115**, 5758 (2003).
- M. Choi, B. Lim, and J. Jang, *Macromol. Res.*, **16**, 200 (2008).
- S. G. Im and K. K. Gleason, *Macromolecules*, **40**, 6552 (2007).
- B. Winther-Jensen and K. West, *Macromolecules*, **37**, 4538 (2004).
- J. Kim, E. Kim, Y. Won, H. Lee, and K. Suh, *Syn. Met.*, **139**, 485 (2003).
- M. Fabretto, K. Zuber, C. Hall, and P. Murphy, *Macromol. Rapid Commun.*, **29**, 1403 (2008).
- C. M. Madla, P. N. Kariukia, J. Gendrona, L. F. J. Piperb, and W. E. J. Jr., *Syn. Met.*, **161**, 1159 (2011).
- T. L. Truong, D.-O. Kim, Y. K. Lee, T.-W. Lee, J. J. Park, L. Pu, and J.-D. Nam, *Thin Solid Films*, **516**, 6020 (2008).
- T. L. Truong, N. D. Luong, and J.-D. Nam, *Macromol. Res.*, **15**, 465 (2007).
- F. Jonas and J. T. Morrison, *Syn. Met.*, **85**, 1397 (1997).
- G. A. Sotzing, J. L. Reddinger, and J. R. Reynolds, *Syn. Met.*, **84**, 199 (1997).
- P. Tehrani, L.-O. Hennerdal, A. L. Dyer, J. R. Reynolds, and M. Berggren, *J. Mater. Chem.*, **19**, 1799 (2009).
- Y. H. Kim, C. Sachse, M. L. Machala, C. May, L. Müller-Meskamp, and K. Leo, *Adv. Funct. Mater.*, **21**, 1076 (2011).
- P.-C. Nien, J.-Y. Wang, P.-Y. Chen, L.-C. Chen, and K.-C. Ho, *Bior. Tech.*, **101**, 5480 (2010).
- B. G. Soares and M. E. Leyva, *Macromol. Mater. Eng.*, **292**, 354 (2007).
- E. Ruckenstein and Y. Sun, *Syn. Met.*, **75**, 79 (1995).
- Y.-T. Lee, *Polym. Sci. & Tech.*, **4**, 441 (1993).
- D. G. Park, *Polym. Sci. & Tech.*, **8**, 248 (1997).
- J. O. Park, *Polym. Sci. & Tech.*, **8**, 261 (1997).
- J. S. Choi, J.-K. Jeon, Y. S. Ko, Y.-K. Park, S.-G. Kim, and J.-H. Yim, *Thin Solid Films*, **517**, 3645 (2009).
- Y.-H. Han, J. Travas-Sejdic, B. Wright, and J.-H. Yim, *Macromol. Chem. Phys.*, **212**, 521 (2011).
- G. V. A. Aben and M. J. M. Somers, U.S. Patent 6,404,120 B1 (2002).
- ASTM D3363, 05 Standard Test Method for Film Hardness by Pencil Test, Book of standards Vol. **6**, 1.
- D. Brunel, N. Bellocq, P. Sutra, A. Cauvel, M. Laspéras, P. Moreau, F. D. Renzo, A. Galarneau, and F. Fajula, *Coord. Chem. Rev.*, **178-180**, 1085 (1998).
- S. Kim, I. Pang, and J. Lee, *Macromol. Rapid Commun.*, **28**, 1574 (2007).
- M. J. Van bommel and T. N. M. Bernards, *J. Sol-Gel Sci. & Tech.*, **8**, 459 (1997).
- K.-H. Lee, B.-H. Lee, B.-K. Oh, K.-H. Ahne, and J.-O. Kim, *J. Korean Ceram. Soc.*, **27**, 471 (1989).
- S. Garreau, G. Louarn, J. P. Buisson, G. Froyer, and S. Lefrant, *Macromolecules*, **32**, 6807 (1999).
- M. Łapkowski, and A. Pron, *Syn. Met.*, **110**, 79 (2000).
- F. Tran-Van, S. Garreau, G. Louarn, G. Froyer, and C. Chevrot, *J. Mater. Chem.*, **11**, 1378 (2001).
- W. W. Chiu, J. Travas-Sejdic, R. P. Cooney, and G. A. Bowmaker, *J. Raman Spectroscopy*, **37**, 1354 (2006).
- J. S. Choi, K. Y. Cho, and J.-H. Yim, *Eur. Polym. J.*, **46**, 389 (2010).
- D. O. Kim, P.-C. Lee, S.-J. Kang, K. Jang, J.-H. Lee, M. H. Cho, and J.-D. Nam, *Thin Solid Films*, **517**, 4516 (2009).