

Iron(III)-*p*-toluenesulfonate로 합성된 Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)의 전하전달현상에 미치는 유기용매의 영향

박창모[†] · 김태영 · 김원중 · 김윤상 · 서광석

고려대학교 공과대학 신소재공학과

(2005년 2월 24일 접수, 2005년 5월 23일 채택)

Solvent Effects on the Charge Transport Behavior in Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) Synthesized with Iron(III)-*p*-toluenesulfonate

Chang Mo Park[†], Tae Young Kim, Won Jung Kim, Yun Sang Kim, and Kwang S. Suh

Department of Materials Science and Engineering, Korea University, Seoul 136-701, Korea

(Received February 24, 2005; accepted May 23, 2005)

초록 : Iron(III)-*p*-toluenesulfonate를 개시제로 한 3,4-ethylenedioxythiophene(EDOT)의 중합과정시 여러 가지 유기용매를 첨가했을 때 poly(3,4-ethylenedioxythiophene)(PEDOT)의 전하이동특성이 어떻게 변하는지에 대해 연구하였다. 첨가한 유기용매의 종류는 MeOH, EtOH 등의 알콜류와 Acetone, MEK 등의 케톤류였으며, 직류 전기전도도 측정시 280 K에서 전도도는 MeOH를 첨가한 시료가 19.5 S/cm로 가장 높았으며, MEK를 첨가한 시료는 2.2×10^9 S/cm로 각기 다른 전도도를 나타내었다. 유기용매 첨가에 따른 전기전도도의 변화를 설명하기 위해 X-ray diffraction(XRD)를 통한 PEDOT의 구조적 변화를 관찰하였으며, 알콜류를 첨가했을 경우 결정화도가 증가하는 반면, 케톤류의 유기용매를 첨가했을 경우에는 무정형 구조를 가지는 것을 관찰하였다. 또한 X-ray photoelectron spectroscopy(XPS)를 이용하여 S(2p) 피크를 분석한 결과 케톤류를 첨가한 시료의 경우 다른 시료에 비해 도핑레벨이 매우 낮음을 관찰하였다. 이는 유기용매와 PEDOT의 상대이온인 *p*-toluenesulfonate와의 상호작용으로 인한 것으로 중합시 유기용매의 첨가에 따라 PEDOT의 도핑효율 및 구조가 변화하고 결과적으로 전기전도도가 변화하는 것을 확인하였다.

Abstract: The effects of organic solvent on the charge transport behavior of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/*p*-toluenesulfonate(PEDOT-OTs) are investigated. The use of different organic solvents during the oxidative chemical polymerization of 3,4-ethylenedioxythiophene(EDOT) with Iron(III)-tosylate can greatly vary the DC conductivity of PEDOT-OTs along with molecular structure and doping concentration. For example, PEDOT-OTs prepared from methanol shows the conductivity of 19.5 S/cm, which is an increase by a factor of 10^8 compared to PEDOT-OTs prepared from acetone. From the X-ray diffraction (XRD) experiments, it was found that PEDOT-OTs with ketone is amorphous state, while PEDOT-OTs with alcoholic solvent shows the better defined crystalline structure in which the charge transport along and between the PEDOT chains are promoted. Chemical analysis employing X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) revealed that the doping concentration of PEDOT-OTs with alcoholic solvent is much higher than that of PEDOT-OTs with ketones. It is proposed that the interactions between the organic solvent and doping anion can cause the variation in doping concentration and, therefore, result in the PEDOT-OTs of different conductivities and chain structures.

Keywords: charge transport, DC conductivity, poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT), iron(III)-*p*-toluenesulfonate (Fe(OTs)₃), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS).

1. 서론

전도성 고분자는 금속의 높은 전기전도도를 나타내는 동시에 종래의 고분자가 가지는 기계적, 물리적 성질을 함께 나타내는 물질로 정전기 방지재료, 전기변색장치 및 OLED의 정공수송층 등의 응용분야에서 많은 연구가 진행되고 있다.¹ 특히 3,4-ethylene dioxythiophene(EDOT)는 대표적인 thiophene계 유도체로서 thiophene 단량체의 3, 4번 위치가 ethylenedioxy기로 치환되어 있어 전자공여효과에 의해 상대적으로 낮은 밴드갭을 가지고 있다. 따라서 고분자 흡수밴

드가 적외선 영역(760~780 nm)에 존재하기 때문에 가시광선 영역에서 투명한 성질을 가지는 장점이 있으며, 이로 인해 투명성을 요구하는 CRT 및 FPD 등의 디스플레이용 재료로 응용이 가능하다. 또한 PEDOT는 p-doping 되었을 경우, 높은 전기전도도(550 S/cm)와 함께 환경에 매우 안정하고, 필름화가 용이하다는 장점이 있다.^{1,3}

PEDOT는 개시제 및 도펀트의 종류, 중합 방법 및 조건에 따라 여러 가지 형태로 존재할 수 있는데, 그 중 가장 많이 쓰이는 것이 polystyrenesulfonate(PSS)로 도핑되어 있는 PEDOT-PSS(Baytron P, Bayer)이다.⁴ PEDOT 자체는 고분자 사슬간의 강한 인력으로 인해 불용(insoluble), 불용(infusible)의 특성을 가지고 있으나, PEDOT-PSS는 수용성인 PSS를 도펀트로 이용하여 PEDOT가 물에 분산되어 있

[†]To whom correspondence should be addressed. E-mail: yourq2@korea.ac.kr

는 형태로 존재할 수 있어 가공성이 뛰어난 장점이 있기 때문에 정 전기 방지재료, 전기변색장치 및 OLED의 정공수송층 등의 많은 응용분야에 적용되고 있다. 그러나 PEDOT-PSS의 전기전도도는 약 10 S/cm로 투명전극 등의 높은 전기전도도를 요구하는 응용분야에는 사용이 제한적인 단점이 있다.⁵⁶ 높은 전기전도도를 가지는 PEDOT의 중합방법으로는 de Leeuw가⁷ 제안한 것으로 Figure 1에 나타낸 것처럼 iron(III)-*p*-toluenesulfonate 용액에 EDOT 단량체를 혼합한 후 중합반응이 일어나기 전에 스핀코팅 등의 방법으로 대상기판에 코팅한 후 온도를 올려 중합하는 방법이다. 이러한 direct oxidative chemical polymerization 방법의 적절한 조절을 통해 약 550 S/cm의 높은 전기전도도를 가지는 PEDOT가 보고된 바 있다.⁹

본 연구에서는 위와 같이 iron(III)-*p*-toluene sulfonate를 개시제 및 도펀트로 하여 EDOT를 중합할 때 다양한 유기용매를 첨가하여 전기전도도를 더욱 높일 수 있는지에 대한 가능성을 검토하고 유기용매가 PEDOT의 전하전달 특성에 어떠한 영향을 미치는지에 대해 조사하였다. 유기용매를 첨가하여 전도성 고분자의 전기전도도를 조절하는 시도는 MacDiarmid 및 Epstein에 의해 이루어졌는데, camphor-sulfonic acid로 도핑된 polyaniline(PANI-CSA)에 극성용매인 *m*-cresol을 첨가함으로써 전기전도도가 향상됨을 보고한 바 있다.⁸ 여기에서 극성유기용매인 *m*-cresol을 첨가했을 경우, 용매와 polyaniline 사슬과의 상호작용으로 인해 polyaniline 주사슬이 random coil에서 extended chain으로 형태가 변하기 때문에 ring twisting 등과 같은 conjugation defect가 감소하고 결정화도가 증가하여 결과적으로 전기전도도가 향상되었다고 설명하고 있다. 또한 PEDOT-PSS에 높은 유전상수를 갖는 용매인 dimethylene sulfoxide(DMSO)를 첨가했을 경우에, 양으로 하전된 PSS 사이의 Coulomb interaction을 DMSO가 완화시킴으로써 PEDOT를 통한 전하의 이동을 용이하게 하여 전기전도도가 향상되었다는 보고도 발표된 바 있다.¹⁰

위의 연구보고는 모두 이미 중합된 전도성 고분자에 유기용매를 첨가하였고, 유기용매의 극성정도에 따라 전기전도도가 변화하는 것

이 관찰되었다. 본 실험에서는 앞서 언급한 실험과 달리 중합시에 유기용매를 첨가하였으며, 사용된 유기용매의 극성에 의한 차이는 보이지 않았다. 예를 들면 에탄올(EtOH)과 아세톤(Acetone)을 첨가한 경우 유전상수가 각각 24.3과 20.7로 비슷한 값을 가짐에도 불구하고 280 K에서의 전기전도도는 19.5와 5.0×10^{-7} S/cm로 매우 다른 값을 나타내었다. 따라서 Fe(OTs)₃를 이용한 PEDOT 중합시 유기용매를 첨가했을 경우에는 전기전도도에 미치는 다른 요인이 있을 것으로 판단되며, 이를 위해 X선 회절분석(XRD)과 X선 광전자 분광법(XPS)를 이용하여 구조적 변화 및 화학적 변화를 살펴보았다.

2. 실험

2.1 시약

단량체는 현재 Bayer사에서 시판중인 3,4-ethylenedioxythiophene (EDOT)를 구입하여 감압증류 후 사용하였고, 개시제 및 도펀트(dopant)로는 iron(III)-*p*-toluenesulfonate(Fe(OTs)₃, Baytron C, 40% solution in *n*-Butanol, Bayer)를 특별한 처리없이 그대로 사용하였다. 도펀트 양이온인 *p*-toluenesulfonate는 tosylate라고도 부르며 용어의 혼동을 피하기 위해 이후로는 iron(III)-*p*-toluenesulfonate는 Fe(OTs)₃로 지칭하였다. 중합시 사용된 유기용매는 알콜류와 케톤류로 분리할 수 있는데, 알콜류는 메탄올(MeOH), 에탄올(EtOH), *n*-부탄올(*n*-BuOH), 헥산올(hexanol)을 사용하였고, 케톤류는 아세톤(acetone), methyl-ethyl-ketone(MEK)을 사용하였다. 사용된 유기용매는 모두 Aldrich Co.에서 구입한 특급시약으로 각각의 특성들은 Table 1과 같다.

2.2 PEDOT 중합 및 시편제조

Fe(OTs)₃를 개시제로 하는 EDOT의 중합과정은 다음과 같다. 먼저 Fe(OTs)₃를 유기용매에 20/20의 중량비율로 혼합한 후 중량비율 1에 해당하는 EDOT 단량체를 첨가하여 EDOT/Fe(OTs)₃의 물비율이 1/2이 되게 하였다. EDOT, Fe(OTs)₃ in *n*-BuOH, 유기용매가 중량비 1/20/20으로 혼합된 용액은 상온에서 24시간 동안 자석교반 후, 다시 온도를 80 °C로 올려 12시간 반응시켜 중합하였다. 중합반응이 완료된 PEDOT는 과량의 탈이온수로 세척하여 미반응물 및 불순물을 제거하였으며, 60 °C 진공오븐에서 건조하였다. 이를 통해 얻어진 PEDOT는 잔류 유기용매 및 수분을 완전히 제거하기 위하여 파우더 형태로 그라인딩하고 다시 120 °C 진공오븐에서 3시간 동안 건조 처리하였다.

2.3 물성 측정

직류 전기전도도의 측정은 접촉저항의 기여를 최소화하기 위해 4단자법(four-probe method)을 사용하였다. 측정시편은 파우더 상태의 시편을 압축성형하여 약 100 μm의 두께로 만들고 시편에 구리선을 카본 페이스트(Dotite XC-12, Fujikura Kasei Co.)를 이용하여 부착하였다. Electrosource Meter로는 Keithley 2400 SMU를 사용하였고 Janis

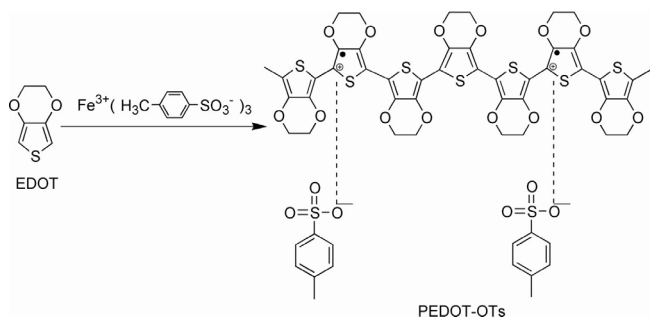


Figure 1. Chemical structure of EDOT, Fe(OTs)₃ monomer, and PEDOT-OTs.

Table 1. Conductivity at 280 K, T_0 from the Temperature Dependency of Conductivity, and Properties of the Selected Solvents

Sample		$\sigma(280\text{ K})$ (S/cm)	T_0	$\epsilon(\text{solvent})$	B.P.(°C, solvent)
Alcohol series	PEDOT-OTs-MeOH	19.5	1.7×10^3	32.7	64.7
	PEDOT-OTs-EtOH	9.32	2.0×10^3	24.6	78.3
	PEDOT-OTs-Pristine	3.64	7.4×10^3	17.5	118
	PEDOT-OTs-Hexanol	9.24×10^{-2}	1.0×10^5	13.3	157
Ketone series	PEDOT-OTs-Acetone	5.0×10^{-7}	1.8×10^7	20.7	56.1
	PEDOT-OTs-MEK	2.2×10^{-9}	2.0×10^7	18.8	72.1

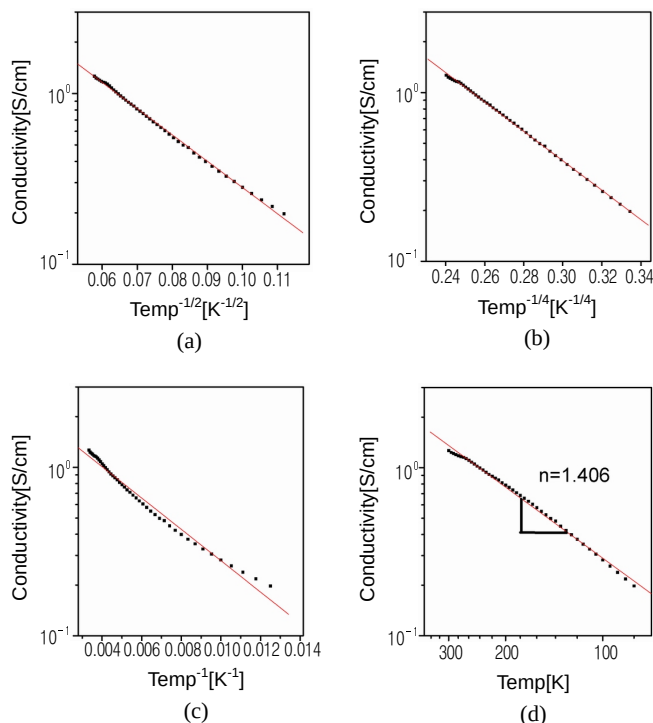


Figure 2. Model-fitting plots of conduction mechanism for PEDOT-OTs-Pristine; (a) One-dimensional VRH model, (b) Three-dimensional VRH model, (c) Sheng model, and (d) Power law.

사의 Cryogenic system을 사용하여 80 K에서 280 K까지 온도를 변화시켜 전기전도도를 측정하였다. 케톤류 용매를 첨가하여 합성된 PEDOT 시료의 경우 전기전도도가 매우 낮아 4단자법으로 측정이 어려우므로 dielectric analyser(Novocontrol, GmbH)를 이용하여 280 K에서 0.1 Hz에서 전기전도도를 측정하였고, 이를 직류 전기전도도와 동일하다고 가정하였다.

각각의 유기용매에서 합성된 PEDOT-OTs 시료는 X-ray diffractometer(X'pert-pro MRD, philips, $\lambda = 1.524 \text{ \AA}$)를 이용하여 구조분석을 하였으며, 2θ 를 3° 에서 30° 까지 변화시켜 측정하였다.

또한 PEDOT와 tosylate(OTs ion)의 도핑레벨 및 결합상태는 X-ray photoelectron spectroscopy(ESCA2000, VG microtech)를 통해 분석하였다. 측정시 챔버의 기본 압력은 1×10^{-9} torr였으며, X선 광원으로 monochromatized Al K α ($h\nu = 1486.7 \text{ eV}$)를 사용하여 각각의 시료에 대해 C(1s), O(1s), S(2p)의 결합상태를 분석하였다.

3. 결과 및 토론

3.1 직류 전기전도도

Figure 2에 각 온도별로 측정한 PEDOT-OTs-Pristine의 결과를 여러 가지 전기전도 메커니즘에 맞춰 정리하고, 각각에 대해 선형 맞춤을 하여 그때의 표준편차 값을 구하였다. 일반적으로 부도체인 고분자에 전류가 흐르는 것은 고분자 내에 존재하는 불순물이나 이온 등에 의해서이다. 즉, 에너지 준위가 존재하지 않는 밴드갭 사이에 수많은 에너지 준위가 생성되는데, 이것은 연속적이지 않고 국소화(localized)된 것으로서 각각의 국소화된 에너지 준위는 서로 어느 정도의 간격을 가지고 존재한다. 따라서 절연체에서 전하의 이

동은 이러한 에너지 준위들을 통해 호핑(hopping motion)하며 움직이게 된다.¹⁰⁻¹² Mott는 여러개의 호핑 자리로 작용 가능한 서로 다른 에너지 준위가 존재하는 경우 전기전도가 다양한 호핑 자리를 건너다니며 이루어질 수 있으므로, 이런 경우의 전하전달 메커니즘을 variable range hopping(VRH)에 의해 이루어진다고 하였다. 이때 호핑을 하기 위해 극복해야 할 에너지 장벽은 에너지 준위마다 다르고, 포논(phonon)에 의해 호핑이 수월하게 이루어지므로 온도가 증가할수록 전기전도도는 증가하게 된다. 여기서 포논은 열에 의한 격자진동 에너지이다. n차원 VRH 모델은 식 (1), (2)로 표현된다.^{11,12}

$$\sigma = \sigma_0 \exp \left[- \left(\frac{T_0}{T} \right)^{1/(n+1)} \right] \quad (1)$$

$$\text{where, } T_0 = \frac{18}{k_B N(E_F) L^3} \quad (2)$$

여기서 k_B 는 볼츠만 상수, $N(E_F)$ 은 페르미 준위의 상태 밀도, L 은 국소화 길이를 나타낸다. 식 (2)에서 T_0 값이 작을수록 L 값은 커지게 되는데, L 은 전자가 자유롭게 이동할 수 있는 거리로 이해할 수 있다. 전도성 고분자 내부에는 도핑이 많이 되어 높은 전도도를 갖는 'metallic islands'를 상대적으로 훨씬 낮은 전도도의 'insulating islands'가 감싸는 경우, 'metallic islands' 사이를 열적 진동에 의해 유도된 터널링(fluctuation-assisted tunneling)으로 전하이동이 가능하게 된다고 Sheng은 주장한다. 이는 식 (3)으로 표현되고, 여기서 T_t 은 터널링이 가능해지는 온도로서, 'metallic islands' 사이의, 절연체가 가진 에너지 장벽 위로 전자를 옮겨줄 만큼의 thermal voltage fluctuation이 시작되는 온도이다. Kivelson 모델은 어느 한 고분자 사슬에 있는 중성의 솔리톤에서 인접한 고분자 사슬의 하전된 솔리톤으로 전자가 터널링하여 전하전달하는 경우에 적합하며 polyacetylene의 전도도를 잘 설명한다. 이 모델은 Power law와 동일한 식 (4)로 간단하게 표현할 수 있다. 단 $n > 10$ 이어야 한다.

$$\sigma = \sigma_0 \exp \left[- \frac{T_t}{T + T_s} \right] \quad (3)$$

$$\sigma \propto T^n \quad \text{where, } n > 10 \quad (4)$$

Figure 2의 (d)에서 볼 수 있는 Kivelson 모델은 log-log plot을 통해 얻은 기울기 값이 Kivelson 모델의 최소값인 10보다 훨씬 작아($n = 1.406$), Power law라 하였고, 이때 표준편차는 0.01437이다. 또한 Sheng 모델과 1차원 VRH 모델의 경우 각각 0.02877과 0.00868의 표준편차를 나타내므로, 0.00547의 가장 작은 표준편차를 갖는 3차원 VRH 모델이 PEDOT-OTs-Pristine의 전하전달 기구를 가장 잘 설명해준다고 할 수 있다. 본 실험에서 행한 다른 PEDOT-OTs 시료들을 분석한 결과, 모두 3차원 VRH 모델이 가장 적절한 전하전달 기구로 보이므로 그 결과를 Figure 3에 나타내었다. Mott의 3차원 VRH 모델을 적용하여 계산된 T_0 값을 Table 1에 나타내었다. 메탄올을 첨가한 PEDOT-OTs-MeOH 시료가 그 외의 것보다 더 큰 L 을 갖게 되어 전자가 자유롭게 이동할 수 있는 거리가 다른 용매를 첨가한 시료보다 길다는 것을 예상할 수 있다. 또한, n -부탄올과 함께 합성한 PEDOT-OTs-Pristine의 경우보다, 메탄올을 첨가하여 합성한

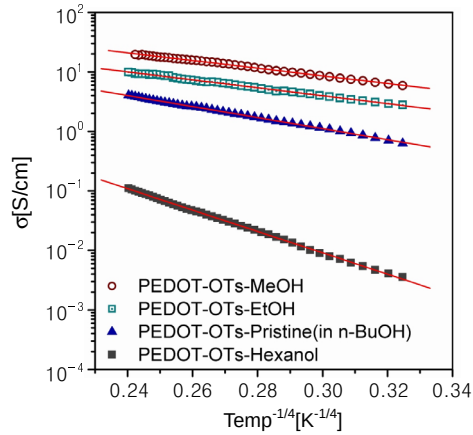


Figure 3. Three dimensional VRH model plots for temperature dependences of the DC conductivity of PEDOT-OTs synthesized with alcohol solvents.

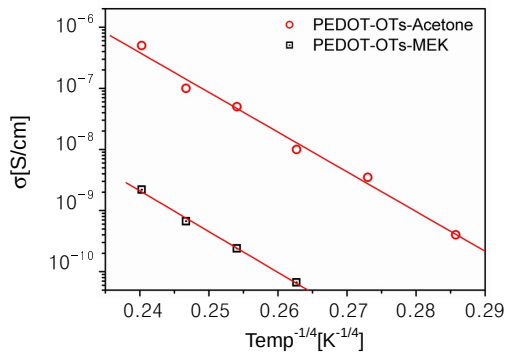


Figure 4. Three dimensional VRH model plots of PEDOT-OTs synthesized with ketone solvents.

시료의 직류 전기전도도가 측정된 전 범위에서 약 1 지수 정도 더 높은 값을 보이며, 헥산올을 첨가한 경우는 약 1지수 정도 낮은 값을 보이므로, 사용된 알콜 용매에서의 전기전도도는 첨가된 유기 용매의 분자량이 적은 순서대로 높게 나왔다. $\text{Fe}(\text{OTs})_3$ 를 사용한 다른 실험에서 PEDOT가 550 S/cm의 높은 전도도를 갖는다고 보고하는데, 본 실험에 사용된 PEDOT는 파우더 형태로 다른 실험의 free-standing 형태의 필름보다 밀도가 좋지 않아 전도도가 낮은 것으로 보인다. Figure 4에서 볼 수 있는 케톤류 용매를 첨가한 결과는 10^6 S/cm 아래의 낮은 전기전도도를 보이고 있다.

Zabrodski 등 식 (5)에 정의한 reduced activation energy, W 의 기울기로 측정 시료가 전도체인지 절연체인지, 그 경계에 있는 물질 인지를 알 수 있다고 하였다.¹¹⁻¹³ 그런데, Figure 5에서 측정된 기울기는 '0'에 가까운 값을 보이므로 본 실험에서 알콜류와 함께 합성한 PEDOT-OTs 및 PEDOT-OTs-Pristine 시료들이 금속과 절연체의 경계에 있음을 말해준다. 이는 J. Joo 등이 행한 다른 실험에서 PSSA로 도핑한 PEDOT보다 '0'에 가까운 값을 가져, PSSA보다 $\text{Fe}(\text{OTs})_3$ 가 PEDOT의 전기적 성질을 우수하게 함을 확인시켜 준다.¹⁰

$$W(T) = d \ln \sigma(T) / d \ln T \quad (5)$$

3.2 XRD 분석

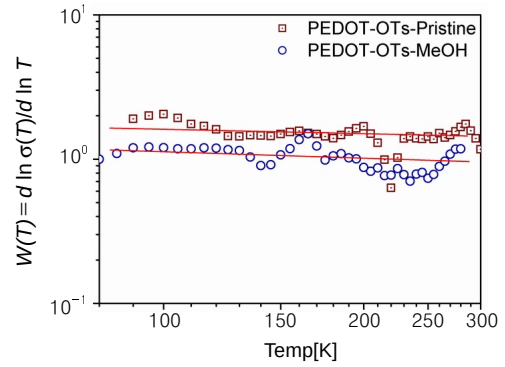


Figure 5. Reduced activation energy : W-plot.

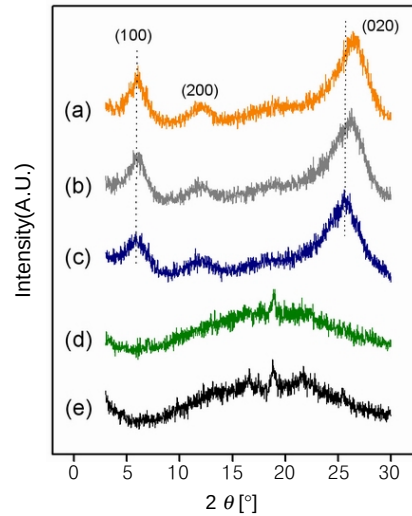


Figure 6. X-ray diffraction patterns of selected PEDOT-OTs synthesized with various organic solvents. (a) PEDOT-OTs-MeOH, (b) PEDOT-OTs-EtOH, (c) PEDOT-OTs-Pristine, (d) PEDOT-OTs-Acetone, and (e) PEDOT-OTs-MEK.

다양한 유기용매를 첨가하여 합성한 PEDOT-OTs 파우더의 X선 분석 결과를 Figure 6에 나타냈다. 케톤류 시료의 경우 측정된 전 범위에 걸쳐 피크가 거의 없으므로 비정질 구조를 갖는 것으로 보이며, 이러한 비정질 구조는 PEDOT-OTs-acetone과 PEDOT-OTs-MEK가 낮은 전기전도도를 갖는 것을 설명해 준다. 또한, Figure 7에는 K. E. Aasmundtveit 등이¹⁴ 발표한 얇은 박막 형태의 PEDOT-OTs의 구조 모델링을 그대로 인용하였는데, 본 실험의 PEDOT-OTs-Pristine 시료에 대해 Bragg's law로 a -축과 b -축의 격자상수를 계산하면 다음과 같다. 단 c -축의 격자상수의 경우 K. E. Aasmundtveit 등이 보고한 값을 그대로 인용하였다.

$$\begin{aligned} a &= 14.3 \text{ \AA}, & b &= 6.8 \text{ \AA}, & c &= 7.8 \text{ \AA} \\ (2\theta &= 6.1^\circ) & (2\theta &= 25.8^\circ) \end{aligned}$$

PEDOT 사슬면을 나타내는 (100)과 (200)의 피크가 낮고 뾰족해 질수록 PEDOT-OTs의 정렬이 잘 이루어져 결정화도가 증가하고, 적층된 PEDOT 사슬면 사이의 층간 거리를 나타내는 (020)의 2θ 가 좀 더 큰 값을 가지게 되면 PEDOT 사슬면 끼리의 적층이 잘 이루어

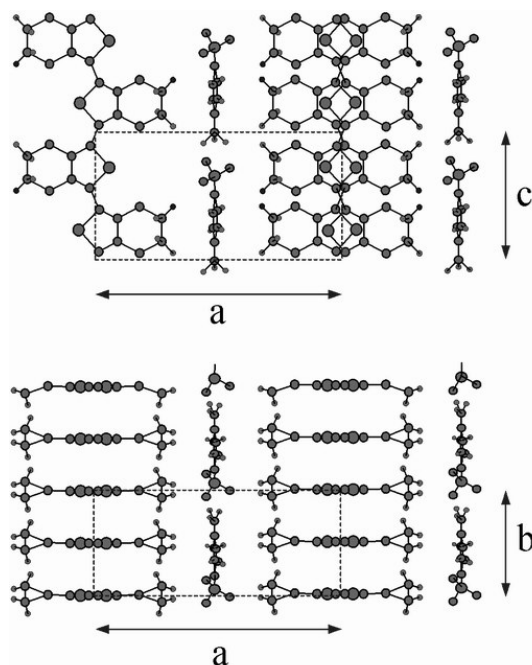


Figure 7. Structural model of PEDOT-OTs, in projections along b (upper) and along c (lower). This structure is quoted from K. E. Aasmundtveit *et al.*¹⁴

저 층간 거리가 가까워지므로 사슬간 호핑(inter-chain hopping)이 잘 이뤄진다고 할 수 있다. Figure 6에서 PEDOT-OTs-Pristine <PEDOT> OTs-EtOH < PEDOT-OTs-MeOH의 순서로 6° 부근과 12° 부근의 2 θ 가 좀 더 명확히 보여 직류 전기전도도의 높은 순서와 일치하는 경향성을 보인다. 또한 적층된 사슬면 사이의 층간거리를 나타내는 26° 부근의 2 θ 도 직류 전기전도도가 높을수록 26° 보다 더 큰 각도에서 최대 피크 값을 가져 PEDOT-OTs-MeOH가 PEDOT-OTs-Pristine보다 밀집한 PEDOT 사슬면 적층을 갖고, 결과적으로 사슬간 호핑이 더 활발히 이루어진다고 유추할 수 있다.

3.3 XPS 분석

XPS 분석결과 중 S원자의 2p 셸에 대한 결과를 Figure 8에 나타내었다. 도펀트로 사용된 $\text{Fe}(\text{OTs})_3$ 는 세척을 통해 Fe염이 완벽히 제거되었다고 가정할 때, Figure 1에 나타난 바와 같이 합성된 PEDOT-OTs 시료를 이루고 있는 단량체 EDOT($\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{S}$)와 도펀트 이온 tosylate($\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3$)는 각각 하나의 S원자를 갖고 있어서 PEDOT의 S원자는 164 eV 부근에서, tosylate 이온의 S 원자는 168 eV 부근에서 결합 에너지를 갖는다.¹⁵ 측정 결과를 보면 $\text{Fe}(\text{OTs})_3$ 를 단독으로 측정한 Figure 8의 (d)의 경우, 단분자 $\text{Fe}(\text{OTs})_3$ 에 S원자는 하나만 존재하므로 측정된 S 원자의 2p 준위의 결합 에너지는 168.9 eV이다. Figure 8의 (a), (b), (c)는 각각 PEDOT-OTs-Pristine, 메탄올과 함께 합성한 PEDOT-OTs-MeOH, 아세톤과 함께 합성한 PEDOT-OTs-acetone 시료의 측정결과이다. 각 그림은 공통적으로 (d)에 없는 164 eV의 결합 에너지 피크를 갖고 있어서, 이를 PEDOT의 결합 에너지로 볼 수 있다. 164 eV의 결합 에너지 근처에서 나타나는 spin-split doublet은 각각 $\text{S}(2p_{3/2})$ 와 $\text{S}(2p_{1/2})$ 이다. 또한 PEDOT가 도펀트인 $\text{Fe}(\text{OTs})_3$ 로 합성되어 PEDOT-OTs(S_3PEDOT^+)의 형태가 되었을 때 $\text{S}(2p)$ 의 결합 에너지가 167.4 eV를 알 수 있다. G. Zotti 등은 XPS 결과를 통해 PEDOT와 PEDOT-OTs 사이의 결합 에너지 차이(binding energy shift)는

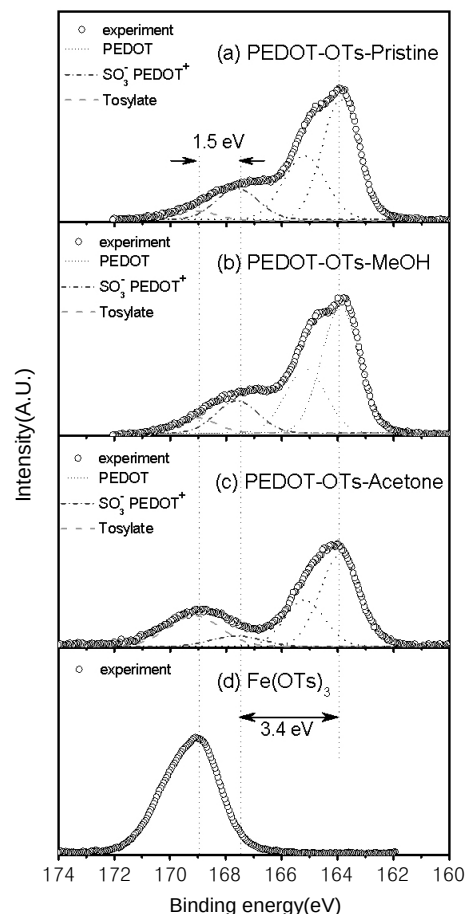


Figure 8. Selected and fitted XPS results : each S(2p) signals of (a) PEDOT-OTs-Pristine, (b) PEDOT-OTs-MeOH, (c) PEDOT-OTs-acetone, and (d) $\text{Fe}(\text{OTs})_3$ for comparison.

3.4 eV를, PEDOT-OTs와 tosylate 사이의 결합 에너지 차이는 1.5 eV를 보인다고 보고하였는데, 이는 본 실험의 결과와 정확히 일치한다.¹⁶⁻¹⁸ 또한 (c) PEDOT-OTs-acetone 시료의 XPS 결과를 보면 (a) PEDOT-OTs-Pristine이나 (b) PEDOT-OTs-MeOH 결과와 달리 도펀트 이온인 tosylate와 고분자 사슬 PEDOT의 결합을 나타내는 PEDOT-OTs의 $\text{S}(2p)$ 의 피크의 높이가 현저히 낮고, 169 eV 부근의 tosylate와 164 eV 부근에 존재하는 PEDOT의 $\text{S}(2p)$ 의 피크는 높은 것을 확인할 수 있다. PEDOT-OTs-acetone 시료는 아세톤의 존재에 의해 도펀트 이온과 PEDOT가 PEDOT-OTs 형태로 결합하지 못하고 따로 존재하는 상태가 더 많음을 유추할 수 있다. 이는 알콜류 시료와는 정반대되는 현상으로 알콜에서는 이온화를 돕는 OH기가 존재하여 ferric 이온(Fe^{3+})이 쉽게 생성되고 결과적으로 도핑효율이 높은 반면, 아세톤에는 OH기가 없기 때문에 이온화가 어려워져서 결과적으로 낮은 전기전도도를 보이는 것으로 사료된다.

4. 결론

Iron(III)-p-toluenesulfonate를 개시제 및 도펀트로 하여 EDOT를 중합할 때 여러 가지 유기용매를 첨가하여 전기전도도를 변화시켜 보았다. 첨가한 유기용매의 종류는 알콜류와 케톤류로써 메탄올

을 첨가했을 때 직류 전기전도도가 PEDOT-OTs-Pristine(in *n*-BuOH)의 전도도보다 측정된 온도범위 내에서 약 1 지수 정도 증가하는 것을 확인하였다. 알콜류와 함께 합성한 PEDOT-OTs 시료를 한정지어 볼 때 메탄올>에탄올>부탄올(Pristine)>헥산올의 순서로 높은 직류 전기전도도를 보여, 분자량의 크기가 작을수록 전기전도도 증가에 도움이 되는 것으로 보인다. 알콜류의 유기용매를 첨가한 PEDOT-OTs는 전반적으로 전기전도도가 증가하는 경향을 보이는 반면, 케톤류를 첨가하여 합성한 PEDOT-OTs는 매우 낮은 전기전도도를 보였다. 측정된 직류 전기전도도의 온도의존성을 통해 Mott의 3차원 VRH 모델이 합성된 PEDOT-OTs 시료들에 가장 적합한 것을 확인하였으며, reduced activation energy를 구하는 W-plot을 통하여 시료들이 금속과 절연체의 경계에 있음을 알 수 있었다. 첨가한 유기용매에 의해 각기 다른 전기전도도를 갖게 되는 원인을 찾기 위해 XRD를 통한 PEDOT의 구조적 변화를 관찰한 결과, 케톤류 시료들은 무정형 구조를 가지는데 반해, 알콜류를 첨가한 PEDOT-OTs 시료들은 결정화도가 증가하였음을 확인하였다. 예를 들어 메탄올을 첨가한 경우는 PEDOT 사슬면 끼리의 적층거리가 보다 가까워져서 사슬내부에서의 호핑뿐만 아니라 이웃한 사슬끼리의 호핑도 원활히 일어날 것으로 추측된다. 이러한 구조적 변화의 근본적인 원인을 찾기 위해 X선 광전자분광법을 통한 도펀트와 PEDOT와의 화학적 결합상태를 확인하였다. S(2p) 피크를 분석한 결과 결정화도가 올라갈수록 PEDOT와 tosylate 이온 사이의 결합상태가 좋아지고, 케톤류의 용매를 첨가한 PEDOT-OTs는 대부분의 도펀트와 PEDOT가 따로 존재함을 알 수 있었다. 이는 첨가된 케톤류의 용매가 PEDOT와 도펀트 사이의 결합을 방해한 것으로 보이며, 결과적으로 inter-chain hopping conduction을 어렵게 하는 역할을 한 것으로 추측된다. 이러한 유기용매 첨가에 따른 전기전도도의 변화는 PEDOT의 상대이온인 *p*-toluenesulfonate와 유기용매의 상호작용으로 인한 것으로 중합시 유기용매의 첨가에 따라 PEDOT의 도핑효율 및 구조가 변화하고 결과적으로 전기전도도가 변화하는 것을 확인하였다.

참고문헌

1. L. Groenendaal, F. Jonas, D. Freitag, H. Pielartzik, and J. R. Reynolds, *Adv. Mater.*, **12**, 481 (2000).
2. T. A. Skotheim, R. L. Elsenbaumer, and J. R. Reynolds, *Handbook of Conducting Polymers*, Marcel Dekker, New York, 1998.
3. M. Leclerc and G. Daoust, *Synth. Met.*, **41-43**, 529 (1991).
4. F. Jonas, G. Heywang, W. Schmidtberg, J. Heinze, and M. Dietrich, U.S. Patent 5035926 (1991).
5. F. Jonas, W. Krafft, and B. Muys, *Macromol. Symp.*, **100**, 169 (1995).
6. F. Jonas and G. Heywang, *Electrochim. Acta.*, **39**, 1345 (1994).
7. D. M. de Leeuw, P. A. Kraakman, P. F. G. Bongaerts, C. M. J. Mutsaers, and D. B. M. Klaassen, *Synth. Met.*, **66**, 263 (1994).
8. L. A. A. Pettersson, T. Johansson, F. Carlsson, H. Arwin, and O. Inganas, *Synth. Met.*, **101**, 198 (1999).
9. A. G. MacDiarmid and A. J. Epstein, *Synth. Met.*, **65**, 103 (1994).
10. J. Y. Kim, J. H. Jung, D. E. Lee, and J. Joo, *Synth. Met.*, **126**, 311 (2002).
11. N. F. Mott and E. A. Davis, *Electronic Processes in Non-crystalline Materials*, Clarendon press, Oxford, 1979.
12. M. Campos and Braz Bello Jr., *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **30**, 1531 (1997).
13. R. Menon, C. O. Yoon, D. Moses, A. J. Heeger, and Y. Cao, *Phys. Rev. B*, **48**, 17685 (1993).
14. K. E. Aasmundveit, E. J. Samuelsen, O. Inganas, L. A. A. Pettersson, T. Johansson, and S. Ferrer, *Synth. Met.*, **113**, 93 (2000).
15. X. Crispin, S. Marciniak, W. Osikowicz, G. Zotti, A. W. Denier Van Der Gon, F. Louwet, M. Fahlman, L. Groenendaal, F. De Schryver, and W. R. Salaneck, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, **41**, 2561 (2003).
16. A. B. Kaiser, *Rep. Prog. Phys.*, **64**, 1 (1987).
17. S. Kivelson and A. J. Heeger, *Synth. Met.*, **17**, 183 (1987).
18. G. Zotti, S. Zecchin, G. Schiavan, F. Louwet, L. Groenendaal, X. Crispin, W. Osikowicz, W. Salaneck, and M. Fahlman, *Macromolecules*, **36**, 3337 (2003).