

PEDOT 합성시 유기용매 첨가에 따른 DC 전기전도 메커니즘

박창모, 김태영, 김윤상, 김종은, 서광석  
고려대학교 재료공학과

DC conduction mechanism of PEDOT by adding organic solvents

Chang Mo Park, Tae Young Kim, Youn Sang Kim, Jong Eun Kim, Kwang S. Suh  
Department of Material Science and Engineering, Korea University

**Abstract** - 3,4-ethylenedioxythiophene(EDOT)을 ferric-toluenesulfonate(FTS)로 doping하여 합성하였다. 이때 다양한 유기용매를 함께 첨가하여 합성하였고, 온도에 따른 각각의 DC 전도도를 측정하였다. FTS로 doping된 poly(3,4-ethylenedioxythiophene)(PEDOT)는 3-D variable range hopping model을 잘 따르며, alcohol류의 용매와 함께 합성한 경우는 상온의 DC 전도도가 2 S/cm로 0.4 S/cm의 reference보다 전기전도를 증가시키는 반면, ketone류는 약  $10^{-11}$  S/cm로 전기전도를 감소시키는 경향을 보였다. 전도도의 증감과 doping level의 관계를 규명하기 위하여 X-ray 분석을 하였다.

용하였다. 또한, amidic solvent로는 n-methyl-2 pyrrolidone (NMP)와 n,n-dimethyl formamide (DMF)를 사용하였다. 사용된 유기용매는 시약급으로 각각의 특성값은 Table 1과 같다.

먼저 도판트와 유기용매를 Table 2와 같은 중량비율로 혼합한 후, EDOT 모노머를 자석교반을 행하며 첨가하였다.(EDOT : FTS : solvent = 1 : 20 : 20) 단, amidic 용매의 경우에는 반응속도가 매우 늦어지는 경향을 보여 1:20:1로 유기용매의 양을 감소시켰다. 상온에서 24시간동안 반응시킨 후, 반응이 끝난 PEDOT 용액을 80°C에서 건조시켜 첨가한 유기용매를 제거하였고, 과량의 DI-water로 세척하여 미반응물 및 불순물을 제거하였다. 결과물로 얻어진 PEDOT 파워더는 80°C의 오븐에서 약 48시간동안 진공 건조 처리하여 수분 및 잔류용매를 제거하였다.

1. 서 론

Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)(PEDOT)는 1980년대 말에 합성된 전도성 고분자중의 하나로써, p-도핑 되었을 때의 뛰어난 안정성과 전도도뿐만 아니라 투명하고, 필름화가 용이하여 상업적으로 가장 널리 쓰이고 있다. 이는 3,4-ethylenedioxythiophene(EDOT) 모노머가 thiophene의 구조에 ethylenedioxy 그룹을 thiophene의 3, 4번 위치에 ring 형태로 갖고 있어서 thiophene보다 낮은 electronic band gap(1.6 ~ 1.7 eV)을 갖고 있고, 중합 시에 EDOT 모노머끼리 2, 5번에만 붙기 때문에 알려져 있다.[1]

특히 poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-polystyrene sulfonic acid(PEDOT-PSS)의 경우 전기전도도를 좀 더 증가시키기 위한 방법으로써 유기용매를 첨가하여 전도도를 띄는 PEDOT-PSS grain을 감싸고 있는 부도체 PSS shell을 "cleaned off"시켜주어 전도도를 증가시켰다는 보고와 PEDOT-PSS에 첨가한 극성이 큰 유기용매가 진공건조후에도 소량 잔류하여 유기용매가 PEDOT-PSS의 screening effect를 가져와서 전도도를 증가시킨다는 결과가 보고되고 있다.[2,3] 이에 전기전도도가 더 높은 것으로 알려진 PEDOT-FTS의 경우에는 종류별 유기용매첨가에 따라 DC 전기전도도가 어떻게 달라지며, 결정성과는 어떤 관계를 갖는지 알아 보았다.

2. 본 론

2.1 실험

2.1.1 시료 제작

본 연구에서 사용된 PEDOT는 3,4-ethylenedioxythiophene(EDOT)를 각각의 유기용매로 묽혀진 ferric-toluenesulfonate(FTS)로 도핑 및 합성하였다. EDOT 모노머는 Bayer사의 BaytronM을 사용하였고, 도판트로 사용한 FTS도 Bayer사의 n butanol에 40%로 녹여져 있는 BaytronC-B40을 별도의 정제처리없이 사용하였다. 함께 사용된 solvent는 alcohol류, ketone류, amidic solvent류로써, alcohol류는 methanol, ethanol, n butanol을, ketone류는 acetone과 methyl ethyl ketone (MEK)를 사

Table 1. Properties of selected solvents

	Solubility parameter (cal/cm <sup>3</sup> ) <sup>1/2</sup>	Dielectric Constant
<b>Alcohols</b>		
Methanol	14.5	32.6 (72 °F)
Ethanol	12.92	24.3 (77 °F)
n Butanol	11.3	7.8 (66 °F)
<b>Ketones</b>		
Methyl Ethyl Ketone (MEK)	9.27	18.4 (72 °F)
Acetone	9.77	20.7 (77 °F)
<b>Amidic solvents</b>		
N,N dimethylformamide (DMF)	12.4	37.1 (77 °F)
N Methyl 2 Pyrrolidinone (NMP)	11.3	32.2 (77 °F)

Table 2. Mixing ratio

	EDOT Monomer	FTS dopant	Various solvents
<b>Pristine</b>	1	20	-
<b>Alcohol series</b>	1	20	20
<b>Ketone series</b>	1	20	20
<b>Amidic solvent Series</b>	1	20	1

2.1.2 시료 분석

제조된 시료에 대하여 온도에 따른 DC 전기전도도의 측정과 X선 회절법을 이용한 구조분석을 실시하였다.

이 실험에서는 접촉저항을 줄이기 위하여 4 point probe method를 사용하였다. Fig. 1과 같은 모양으로 프레스 물딩을 한 시료위에 가느다란 구리선을 Dotite사의 카본 페이스트를 이용하여 부착하여 DC 전기전도도를 측정하

었다. electro source meter로 Keithley 2400을 사용하였고, DC 전기전도도의 온도의존성을 알아보기 위하여 Janis사의 cryogenic system을 사용하여 77K에서 300K까지 변화를 주며 측정하였다.

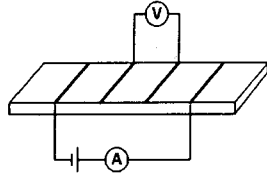


Fig. 1. 4-point probe method for DC conductivity

## 2.2 결과 및 고찰

### 2.2.1 DC 전기전도도

그림 2에 275K에서의 각 유기용매에 대한 DC 전기 전도도 측정 결과를 나타내었다. I-V 곡선이 선형으로 ohmic 전도를 잘 따르는 것으로 나타났다.

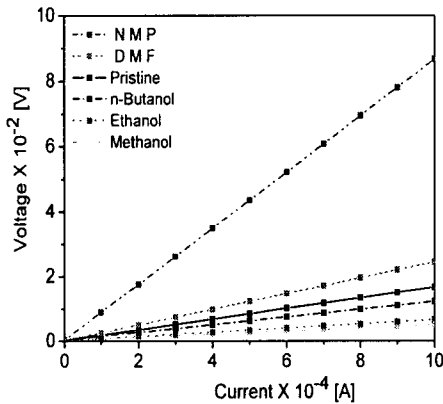


Fig. 2. I-V curve at 275 K

Table 3에는 275 K에서의 각각 시료에 대한 전기전도도를 나타내었다. methanol과 함께 합성한 PEDOT-FTS 시료의 경우 가장 높은 DC 전기전도도로 유기용매를 섞지 않은 pristine 시료보다 약 1자리 수의 전기전도도 증가를 보였다. 이와 반대로 ketone 류의 acetone과 MEK 시료의 경우 전기 전도도가 매우 낮아서 본 실험의 장비로는 측정할 수 없었다.

Table 3. DC conductivity at 275 K

	Resistance[Ω]	Conductivity[S/cm]
Pristine	16.7414	0.3497
Methanol	5.0800	1.9303
Ethanol	6.6541	0.8977
n Butanol	12.2915	0.7664
NMP	86.6847	0.1081
DMF	24.4725	0.2948

Fig. 3에서 볼 수 있듯이 PEDOT-FTS의 DC 전기 전도도의 온도의존성은 식(1)로 표현되는 3-D variable range hopping model을 잘 따르는 것으로 보인다. 다만, 세척을 하지 않은 상태에서 측정된 no cleaned pristine 시료의 경우에는 불순물의 영향 때문인지 측정된 시료를 가운데 가장 높은 표준편차 값을 보였다. 여기서  $T_0$  값은 측정된 시료의 고유한 값으로 값이 작을수록 온도의존성이 적고, 비슷한  $N(E_F)$  (density of states at the Fermi level) 값을 갖는다

는 가정 하에  $L$ (localization length)을 길게 하여 전자가 좀 더 자유롭게 움직일 수 있다. 이는 도핑레벨과도 밀접한 관련이 있다. 도핑이 많이 될수록  $T_0$  값이 작아진다고 할 수 있다.[3,4]

$$\sigma_{DC}(T) = \sigma_0 \exp\left[-\left(\frac{T_0}{T}\right)^4\right] \text{ at } T_0 = \frac{16}{k_B N(E_F) L^3} \quad \text{식(1)}$$

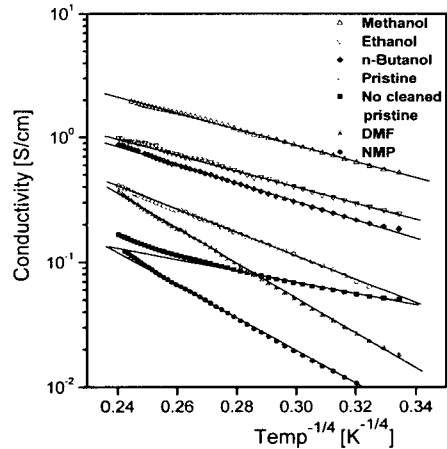


Fig. 3. Temperature dependence of the conductivity

Table 4. Calculation results of the samples

Name	Slope	S. Deviation	To
No Cleaned Pristine	-5.6307	0.1103	1005
Pristine	-9.2645	0.04025	7367
Methanol	-6.4900	0.03738	1774
Ethanol	-6.6202	0.04889	1921
Acetone	too low to be measured		
Methyle Ethyle Ketone	too low to be measured		
n-Butanol	-7.4265	0.05312	3042
N-Methyl,2-pyrrolidone	-13.286	0.08732	31159
N-DimethyleFormAmide	-14.074	0.06034	39236

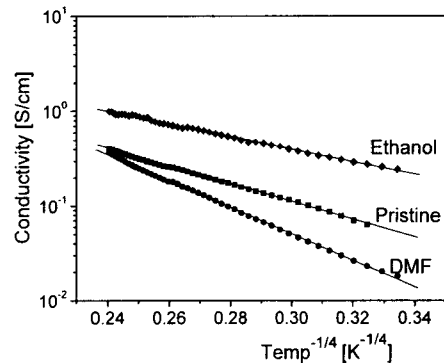


Fig. 4. Temperature dependence of the conductivity of the samples for comparison

기존의 PEDOT-PSS를 가지고 행한 연구에서는 극성 유기용매에 의해서 전기전도가 더 잘 된다는 보고가 발표되었는데, 본 실험인 PEDOT-FTS 시료에서는 유기용매의 극성과 관련이 없는 결과를 보이고 있다. Table 1에

서 ethanol과 n-butanol, 그리고 DMF는 각각 24.3, 7.8, 37.1의 유전상수를 보이고 있다. 그런데, Fig. 4의 비교결과에서는 유전상수와 상관없는 결과를 보이고 있다.

### 2.2.2 XRD

XRD 실험결과는 alcohol류와 ketone류, amidic solvent류가 각각 유사한 경향성을 갖는 것으로 나타났다. pristine, ethanol, acetone, DMF의 결과를 Fig. 5에 실었다. ketone류 시료의 경우 측정된 전범위에 걸쳐 피크가 거의 없는 비정질 형태임을 알 수 있다. pristine의 경우 보다 alcohol류의 시료에서 피크가 더 뚜렷이 보인다. 또한, 세척을 하지 않은 no cleaned pristine의 경우는 불순물에 의해 다른 시료들과 많은 차이를 보인다.

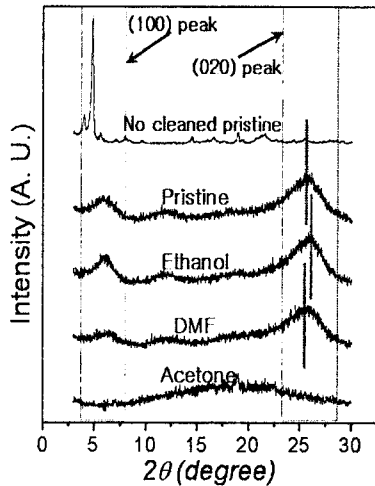


Fig 6. XRD spectroscopy for comparison

도핑에 의해 결정질이 증가할수록 뾰족해지는 (100) 피크를 보면 alcohol류인 ethanol 시료의 피크가 가장 높고, 전기전도도가 약  $10^{11}$  S/cm인 ketone류의 경우에는 (100) 피크를 찾을 수 없었다.[5] (020) 피크의 경우 도핑이 될수록 높은 각도 쪽으로 이동하는 경향이 있는데, ethanol시료가 가장 오른쪽으로 많이 이동하여 있고, 전도도가 비슷한 pristine과 DMF의 경우에는 비슷한 피크 위치를 보인다.

### 3. 결 론

FTS로 도핑한 EDOT의 중합과정에서 적절한 유기용매를 첨가하여 전기전도도를 변화시킬 수 있음을 확인할 수 있었다. alcohol류의 유기용매를 첨가했을 때는 DC 전기전도도가 약 1지수 정도 증가하였고, ketone류의 유기용매와 함께 합성한 PEDOT-FTS 시료의 경우에는 전기전도도가 확연히 감소하였다. 이는 XRD 분석에서 동일한 경향의 분석결과를 얻을 수 있었다. 또한, PEDOT-FTS 시료의 경우 3-D variable range hopping model을 잘 따르는 것을 확인할 수 있었다. doping level과의 관계 규명을 위하여 XPS 등의 추가적인 실험이 필요할 것으로 보인다.

### [참 고 문 헌]

[1] L. Bert Groenendaal, F. Jopnas, et al., "PEDOT and its derivatives: past, present, and future", *Adv. Mater.*, 7, 12, (2000)  
 [2] S.K.M. Jonsson, J. Birgeron, et al., "The effects of solvents on the morphology and sheet resistance in PEDOT PSS films", *Synth. Met.*, 139, 1, (2003)

[3] J.Y.Kim, J.H.Jung, D.E.Lee, J.Joo, " Enhancement of electrical conductivity of PEDOT PSS by a change of solvents", *Synth. Met.*, 126, 311, (2002)  
 [4] M. Campos, Braz Bello Jr., "Mechanism of conduction in doped polyaniline", *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 30, 1531 (1997)  
 [5] K.E.Aasmundtveit, E.J.Samuelsen, et. al., "Structure of thin film of PEDOT", *Synth. Met.*, 101, 361, (1999)