

동시-공증발 기상 중합을 이용한 전도성 PEDOT-PSMA 박막 제조

Kerguelen Mae Nodora · 임진형[†]

공주대학교 신소재공학부
(2018년 3월 31일 접수, 2018년 4월 16일 심사, 2018년 4월 17일 채택)

Preparation of Conductive PEDOT-PSMA Hybrid Thin Films Using Simultaneous Co-vaporized Vapor Phase Polymerization

Kerguelen Mae Nodora and Jin-Heong Yim[†]

Division of Advanced Material Engineering, Kongju National University, 275 budae-dong, Cheonan 31080, Korea
(Received March 31, 2018; Revised April 16, 2018; Accepted April 17, 2018)

초 록

서로 다른 중합 메카니즘(산화 커플링 중합 및 라디칼 중합)을 가지는 둘 이상의 단량체를 동시에 공-증발 기상 중합(SC-VPP)을 하여 유기-유기 전도성 복합 박막을 제조하는 새로운 접근법을 보고한다. 본 연구에서는 SC-VPP 공정을 통해 poly(3,4-ethylenedioxythiophene)(PEDOT)와 poly(styrene-co-maleic anhydride)(PSMA)로 구성된 PEDOT-PSMA 복합 박막을 제조하였다. 유기-유기 전도성 복합체 박막의 제조는 FT-IR 및 ¹H-NMR 분석을 통해 확인되었다. 전자주사 현미경을 통한 표면 형태학 분석으로 PEDOT-PSMA 박막이 PEDOT 박막보다 좀 더 거친 표면을 보였다. 이것은 소수성 특성을 가지는 PEDOT과 친수성 특성을 가지는 PSMA와의 좋지 않은 상용성 때문이라고 생각된다. 따라서 PEDOT-PSMA는 PEDOT보다 낮은 전기 전도도를 나타내었지만 약염기인 2-ethyl-4-methyl imidazole을 첨가하면 크게 개선되었다. PEDOT-PSMA의 접촉각은 PEDOT의 경우 62°에 비해 약 50°로 친수성이 증가하였고, 이는, PSMA가 가지는 카르보닐기에 의한 것이라 판단된다. 제안된 SC-VPP 기반 유기-유기 하이브리드 박막 제조 경로를 통하여 다양한 고분자 전도성 박막의 표면 특성(친수특성, 기계적 강도, 광학특성 및 표면 거칠기) 등을 제어할 수 있다고 판단한다.

Abstract

A new approach for the fabrication of organic-organic conducting composite thin films using simultaneous co-vaporization vapor phase polymerization (SC-VPP) of two or more monomers that have different polymerization mechanisms (i.e., oxidation-coupling polymerization and radical polymerization) was reported for the first time. In this study, a PEDOT-PSMA composite thin film consisting of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)(PEDOT) and poly(styrene-co-maleic anhydride)(PSMA) was prepared by SC-VPP process. The preparation of organic-organic conducting composite thin films was confirmed through FT-IR and ¹H-NMR analyses. The surface morphology analysis showed that the surface of PEDOT-PSMA thin film was rougher than that of PEDOT thin film. Therefore, PEDOT-PSMA exhibited lower electrical conductivity than that of PEDOT. But the conductivity can be improved by adding 2-ethyl-4-methyl imidazole as a weak base. The contact angle of PEDOT-PSMA was about 50°, as compared to 62° for PEDOT. The demonstrated methodology for preparing an organic-organic conducting hybrid thin film is expected to be useful for adjusting intrinsic conducting polymer (ICP)'s surface properties such as mechanical, optical, and roughness properties.

Keywords: organic-organic hybrid composite, PEDOT, PSMA, simultaneous co-vaporized vapor phase polymerization, electrical properties

1. 서 론

1977년에 폴리아세틸렌[1]이 발견된 이래로 polyaniline (PANI), poly(3,4-ethylenedioxy thiophene (PEDOT), polypyrrole (PPy)를 포함

하는 공액이중결합을 가지는 본질적 전도성 고분자(ICP)는 우수한 전기 전도성과 자연 상태에서의 안정성 때문에 친환경 전자 소재[2], 의공학 소재[3,4], 디스플레이[5,6] 및 에너지 저장 장치[7-9]에 널리 응용되어왔다. 특히, PEDOT와 PPy는 우수한 전기 전도성, 안정성 및 유연성을 가진 가장 성공적인 ICP 중 하나이다[10-14]. 기상중합(Vapor phase polymerization; VPP)은 전도도가 높은(> 4000 S/cm) 결정성 전도성 고분자 박막의 제조에 적용되었다[15]. Mohammadi 등이 PPy 박막을 만들기 위한 VPP 기술을 소개한 이후[16], 다양한 VPP 기반 ICP가 디바이스 응용에 대한 많은 연구들이 진행되어왔다[17-23]. VPP는

[†] Corresponding Author: Kongju National University,
Division of Advanced Material Engineering, 275 budae-dong, Cheonan 31080,
Korea
Tel: +82-41-521-9397 e-mail: jhyim@kongju.ac.kr

2. 실험

기판 상에 산화제를 코팅한 후 전도성 단량체를 기상에 노출시킴으로써 균일한 전도성 고분자 박막을 형성하는 방법이다. VPP를 사용하여 다양한 마이크로 및 나노 구조(구체[24], 섬유[19], 나노 다공성 탄소[25] 및 직물[26, 27])에 대한 전도성 필름을 형성할 수 있으므로 ICP의 적용 분야가 크게 확대될 수 있었다. poly(ethylene terephthalate)(PET), polyimide, 유리 및 실리콘 웨이퍼와 같은 다양한 평탄한 재료도 포함한다. 또한, VPP 방법은 전도성 고분자 박막이 고체 기판 상에 직접 형성되기 때문에 용매의 사용으로 인한 환경 문제를 방지할 수 있다. 또한, 비전도성 유기중합체도 기상 증합법으로 제조할 수 있다. VPP 공정은 라디칼 중합 메커니즘으로 제조된 비닐 모노머 뿐만 아니라 산화 커플링을 통한 중합 메커니즘에 의해 생성된 PEDOT, PPy 및 PANi를 생성할 수 있다[28-30]. Tenhaeff 등은 styrene (St)과 maleic anhydride (Ma) 단량체를 *tert*-butylperoxide로 증발 시킴으로써 고대 poly(styrene-co-maleic anhydride)(PSMA) 박막을 성공적으로 얻었다[28]. Chan 등은 methylmethacrylate 단량체와 triethylamine 개시제의 동시 증발에 의해 poly(methylmethacrylate) 박막이 얻어진다고 보고했다[29]. 최근 VPP 공정을 이용하여 다양한 비전도성 비닐 폴리머 및 폴리올레핀을 제조할 수 있다고 제안되었다[30]. 본 연구진은 동시-공증발 기상중합법(simultaneous co-vaporization vapor phase polymerization; SC-VPP)을 사용하여 유기-무기 하이브리드 소재의 제조를 연구해 왔다[31-38]. 전도성 중합체에 VPP에 사용되는 산화제는 전형적으로 ferric (III) *p*-toluenesulfonate (FTS), FeCl₃ [18,39]과 같은 금속 염 또는 할라이드를 사용한다. SC-VPP를 사용하는 유기-무기 하이브리드 물질의 제조의 핵심은 FTS의 두 가지 보완적인 역할이다 : (i) 다양한 알콕시 실란 전구체의 가수 분해/축합을 촉매하는 강산 촉매; 및 (ii) 산화-커플링 반응을 통하여 3,4-ethylenedioxythiophene (EDOT)과 같은 전도성 단량체를 중합시키는 산화제 촉매의 역할이다. 따라서, 산화제가 코팅된 기판 상에 유기-무기 하이브리드 전도성 박막의 제조는 EDOT 및 알콕시 실란 전구체의 공-증발하는 VPP 반응기에서 간단하게 구현될 수 있다. SC-VPP는 간단한 용액-용액 또는 고체-용액 혼합에 의해 달성될 수 없는 분자 수준에서 다기능 유기-무기 복합물을 균일하게 생성할 수 있다. 즉, 기체상의 다양한 종의 혼합은 액체/액체 또는 액체/고체 혼합물의 용해도의 한계를 효과적으로 극복할 수 있다. 또한, SC-VPP 공정은 기체 형태의 단량체가 고체 계면에 쉽게 접근하여 균일한 고분자층을 형성할 수 있기 때문에 복잡한 형상을 갖는 다양한 물질에 우수한 기계적 성질을 갖는 유기-무기 하이브리드 전도성 코팅이 용이하다[35,36,38].

본 연구에서는 SC-VPP를 사용하여 전도성 유기-무기 하이브리드 복합 박막표면의 특성을 조절할 수 있는 효과적인 접근법을 보고한다. SC-VPP는 서로 다른 중합 메커니즘으로 중합된 두 개 이상의 모노머를 동시에 증발시킨다(예 : 산화-커플링 중합 및 라디칼 중합). FTS (산화 커플링 중합용 산화제)와 α, α' -azobisisobutyronitrile (AIBN) (라디칼 중합용 개시제)의 혼합 용액을 스핀 코팅에 의해 기판에 도포한다. 그 이후, VPP 반응기로 이동하여 PEDOT-PSMA 혼성 박막은 EDOT, St 및 Ma의 공-증발을 통한 SC-VPP 공정에 의해 제조된다 (Scheme 1). PEDOT-PSMA 하이브리드 전도성 박막의 화학적 조성 및 표면 형태는 fourier transform infrared (FT-IR), ¹H-nuclear magnetic resonance (NMR) 및 scanning electron microscopy-energy dispersive spectroscopy (SEM-EDS)를 통하여 분석하였다. 또한 제조된 PEDOT-PSMA 하이브리드 전도성 복합 박막의 광학적, 전기적 및 표면 친수성을 비교·분석하였다.

2.1. 시약

3,4-ethylenedioxythiophene (EDOT, MD Bros.)는 전도성 하이브리드 박막 제조를 위해 정제하지 않고 사용되었다. Strene (St, Samchun Co.)은 산화 알루미늄(50-200 μ m)이 충전된 컬럼을 사용하여 증합 억제제를 제거하여 정제하였다. 공단량체인 maleic anhydride (Ma, Samchun Co.)는 추가 정제없이 사용하였다. 산화제, ferric (III) *p*-toluenesulfonate (FTS, Aldrich)와 약염기인 2-ethyl-4-methyl imidazole (Im, Aldrich) 또한 추가 정제 없이 사용하였다. 라디칼 개시제인 α, α' -azobisisobutyronitrile (AIBN, Samchun Co.)은 재결정 후에 사용하였다. 증합 용매인 아세톤(Junsei)은 정제하지 않고 사용하였다. 전도성 복합 박막의 기판으로는 사각형(5 × 5 cm) PET 필름과 유리(2.5 × 2.5 cm)를 사용하였다.

2.2. PEDOT-PSMA 하이브리드 전도성 박막의 제조

PEDOT 박막은 VPP에 의해 준비되었다. 산화-커플링 증합을 위한 산화제인 FTS를 약 10 min 동안 교반하면서 아세톤 15중량%에 완전히 용해시켰다. 전도도와 투과된 PEDOT 박막의 제조를 위해서 FTS 대비 0.5의 몰비로 약염기(2-Et-4-Me-Im)를 FTS에 첨가하였다. 혼합된 산화제 용액을 300 rpm에서 20 s 동안 PET 필름 상에 스핀 코팅하였다. 스핀 코팅 후, 건조 없이 VPP 반응기로 옮겼다. 이어서, VPP 반응기를 500 mL/min의 유속으로 질소로 채우고 내부 온도를 일정(80-85 °C)으로 유지하였다. 전도성 단량체를 반응기의 바닥의 페트리 디쉬에 놓고 산화제 및 약염기가 코팅된 PET 필름은 기체상태의 EDOT에 노출되었다. VPP 공정은 대기압에서 30 min 동안 수행되었다. PEDOT이 중합된 PET 필름은 미반응 산화제 및 단량체를 증류수로 완전히 씻어내고 실온에서 건조시켰다.

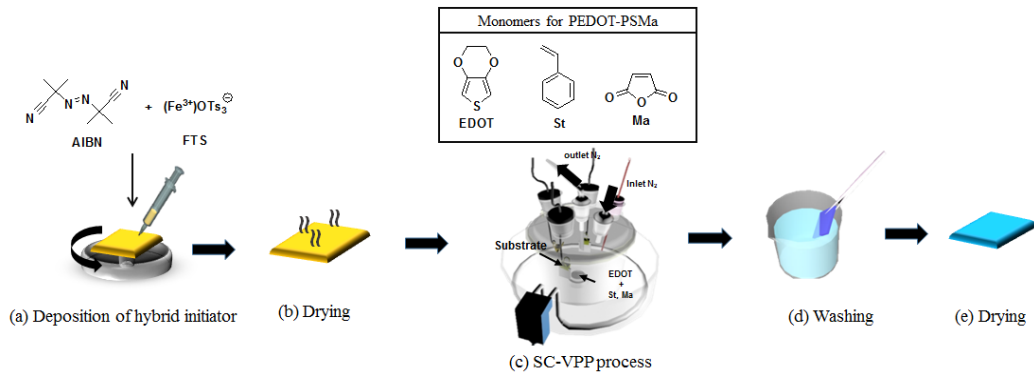
PEDOT-PSMA 전도성 하이브리드 박막은 다음과 같은 방법으로 제조하였다. 아세톤에 FTS와 AIBN을 1 : 1의 몰비로 혼합하고, 이를 약 10 min 동안 교반하면서 완전히 용해시켰다. 고체 함량은 총 15중량%로 고정시켰다. 혼합된 산화제를 300 rpm에서 20 s 동안 PET 필름 상에 스핀 코팅하였다. 스핀 코팅 후, 이를 건조시키지 않고 VPP 반응기로 옮겼다. 내부 온도를 80-85 °C로 유지하면서 VPP 반응기를 500 mL/min의 유속으로 질소로 채웠다. EDOT, St 및 Ma를 반응기의 바닥의 페트리디쉬에 두고 혼합된 촉매가 코팅된 PET 필름에 노출시켰다. 기상 증합은 상압에서 30 min 동안 수행되었다. 증합 후, 미반응 산화제 및 단량체를 증류수로 씻어내고 실온에서 건조시켜 PEDOT-PSMA 전도성 하이브리드 박막을 제조하였다. Table 1에 본 SC-VPP 실험에서의 PET에 코팅된 혼합 촉매 및 VPP를 위한 단량체의 조성을 요약하였다.

2.3. 전도성 박막 특성분석

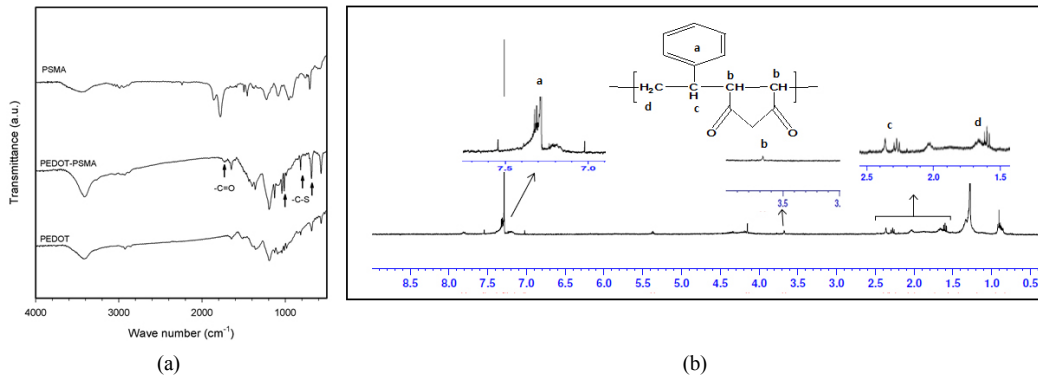
제조된 다양한 PEDOT-PSMA 필름의 표면 저항은 100 μ m 반경의 팁이 장착된 4-probe point conductivity meter (AiT)에 100 g 하중을 주어 측정되었다. UV-Vis 분광기(Optizen 2120 UV plus, Mecasys)를 사용하여 400-800 nm의 범위에서 필름의 투과율 및 흡광도를 측정하였다. SEO CTA 400을 사용하여 증류수의 표면의 접촉각을 측정하였다. Field emission scanning electron microscopy (FE-SEM, MIRA LMH, TESCAN, 전압 50 kV)와 EDS를 사용하여 PEDOT-PSMA 박막의 형태, 두께 및 원소를 분석하였다. 제조된 필름의 화학적 구조를 ATR-FTIR (Perkin Elmer Spectrum 100) 및 ¹H-NMR 분광법(Bruker,

Table 1. Catalysts and Monomers Composition of SC-VPP for PEDOT-PSMA Conductive Hybrid Films

Sample name	PEDOT-based Hybrid	
	Monomer composition EDOT : St : Ma (molar fraction)	Initiator composition FTS : Im : AIBN (molar fraction)
PEDOT 1	1.0 : 0.0 : 0.0	1.0 : 0.0 : 0.0
PEDOT 2	1.0 : 0.0 : 0.0	1.0 : 0.5 : 0.0
PEDOT-PSMA 1	1.0 : 1.0 : 1.0	1.0 : 0.0 : 1.0
PEDOT-PSMA 2	1.0 : 1.0 : 1.0	1.0 : 0.5 : 1.0



Scheme 1. Preparation of PEDOT-PSMA hybrid conductive films by SC-VPP.

Figure 1. FT-IR and $^1\text{H-NMR}$ spectra for PPy-based films (a) FT-IR and (b) $^1\text{H-NMR}$ spectrum in CDCl_3 .

400 MHz, CDCl_3 용제 사용)을 사용하여 확인하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. PEDOT-PSMA 하이브리드 전도성 박막의 화학적 조성 분석

SC-VPP를 이용한 유기-유기 하이브리드 복합체는 두 종류의 전도성 단량체를 동일한 산화-커플링 메커니즘으로 브렌드화시키는 것은 알려져 있었다[40,41]. SC-VPP 공정으로 제조된 PPy/PEDOT 블렌드 박막은(58 S/cm)는 PPy 단독 박막(4 S/cm)보다 높은 전기 전도도를 갖는 것으로 보고되었다. 또한, 밴드 갭, 전기 전도성 및 표면 친수성을 제어하는 PEDOT/P3HT 복합 박막은 두 종류의 전도성 단량체(EDOT 및 3-hexylthiophene) 사용하고 SC-VPP를 통하여 제조되었다[41]. 본 연구에서는 Py의 전도성 단량체와 두 가지의 비닐계 단량체(St, Ma)를 이용하여 제조된 유기-유기 혼성 전도성 박막 표면의 친수성 제어 가능성을 조사하였다. VPP 반응기에 혼합 촉매(라디칼 개시

제 및 산화제)가 코팅된 기판을 넣고, 전도성 단량체(EDOT)와 비닐 단량체(St/Ma)를 공-중발시키는 SC-VPP 공정을 수행하여 하이브리드 전도성 박막을 제조하였다. 산화-커플링 반응으로 중합되는 PEDOT와 라디칼 중합에 의해 생성되는 PSMA를 혼합 촉매로 코팅된 기판에 동시에 중합시켜 전도성을 나타내는 유기-유기 하이브리드 고분자 박막을 생성시키고자 하였다(Scheme 1).

Figure 1 (a)는 PEDOT와 PSMA의 혼성화를 확인하기 위해 제조된 세 가지 박막의 FT-IR 스펙트럼을 비교하였다. 약 $3,000\text{ cm}^{-1}$ 영역에서의 폴리스티렌 방향족 고리의 스트레칭 피크, $1,450$ 및 $1,490\text{ cm}^{-1}$ 에서의 방향족 고리의 C-H 스트레칭 피크 및 $1,750\text{ cm}^{-1}$ 에서의 비대칭 C=O 스트레칭 진동 피크의 확인으로 PSMA 박막의 형성을 확인하였다[42]. PEDOT의 경우, $2,852$ 및 $2,920\text{ cm}^{-1}$ 에서 에틸렌 그룹의 대칭 및 비대칭 C-H 스트레칭 진동 피크, $1,189\text{ cm}^{-1}$ 에서 C-O-C 스트레칭 진동 피크 및 $1,361\text{ cm}^{-1}$ 에서 티오펜 고리에 해당하는 피크를 나타냈다. 또한, 984 , 819 및 688 cm^{-1} 에서 티오펜 링에서 C-S 결합에 해당되

Table 2. Properties of PEDOT and PEDOT-PSMA Films

Sample name	Surface resistance ($k\Omega \cdot sq^{-1}$)	Thickness (nm)	Conductivity (S/cm)	Transparency (%) ^a
PEDOT 1	4.80×10^{-1}	339	6.14×10^1	38
PEDOT 2	5.10×10^{-1}	150	1.30×10^2	56
PEDOT-PSMA 1	4.16×10^5	299	8.04×10^{-5}	39
PEDOT-PSMA 2	3.40×10^2	125	2.35×10^{-1}	65

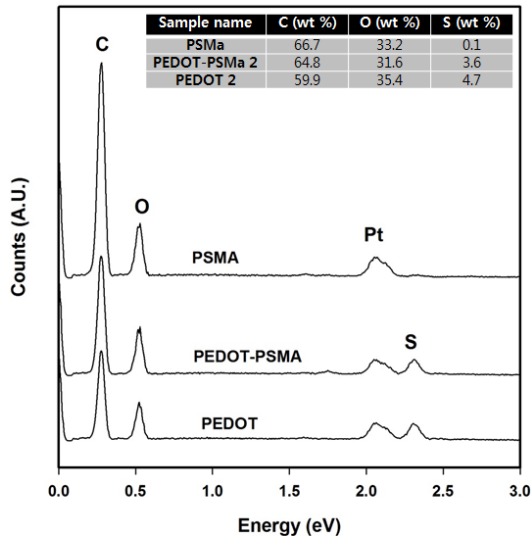


Figure 2. EDS spectra for PEDOT-based films.

는 피크를 보였다. PEDOT-PSMA 전도성 하이브리드 박막에서 PEDOT의 C-O-C, C=C 및 C-S 피크와 PSMA 주쇄의 Ma의 특징적인 피크(카르보닐 기)를 확인함으로써 성공적인 복합화를 확인하였다. 또한 ¹H-NMR 분석을 수행하여 PEDOT-PSMA 복합 박막의 제조를 확인하였다(Figure 1(b)). PEDOT와 같은 대부분의 ICP는 일반적인 유기 용매에 녹지 않는다. 따라서, 복합 박막을 CDCl₃에 용해시키고, NMR 분석 전에 0.2 μm 주사기 필터로 용해되지 않은 고체를 제거하였다. PSMA에 포함된 Ma에는 δ = 3.0-3.8 ppm에서 2개의 메틴 프로톤을 가지고 있고 6.0-7.7 ppm에서 St의 벤젠 고리에 의한 피크를 가지고 있는 것으로 알려져 있다[43]. 또한, St-St-Ma, Ma-St-St 또는 St-St-St 서열을 갖는 PSMA 주쇄의 메틸렌 피크의 화학적 이동은 1.1-1.6 ppm으로 나타나며, St-Ma-St 서열의 메틴 및 메틸렌 양성자의 메틸렌 양성자의 화학적 이동은 1.6-3.0 ppm 영역에서 나타난다고 알려져 있다 [45]. 본 연구에서 제조된 PEDOT-PSMA 복합체에서 용매에 녹는 부분인 PSMA에서 얻은 NMR 스펙트럼에서 δ = 7.1-7.4 ppm의 PS의 벤젠 고리에 있는 프로톤과 일치하는 피크가 발견되었으며, PS의 메틸렌과 메틴 프로톤은 각각 ~1.6과 2.0-2.3 ppm에서 확인되었다. 또한 Ma의 메틴 프로톤은 3.7 ppm에서 확인되어 복합 박막 내에 PSMA가 하이브리드화 되어 있음을 확인했다(Figure 1 (b)).

PEDOT-PSMA 하이브리드 박막의 화학적 조성을 EDS 분석을 통하여 알아보았다(Figure 2). PEDOT에서 탄소(C), 산소(O), 백금(Pt), 황(S)의 피크가 각각 0.27, 0.52, 2.05 그리고 2.31 KeV에서 나타났으나, PSMA의 박막의 경우에 황의 피크가 없었다. PEDOT-PSMA 복합 박막은 황이 존재를 확인할 수 있었다. 또한, PEDOT-PSMA 복합 박막은 PEDOT 필름보다 탄소 함량이 높은 것을 확인할 수 있어 PEDOT과 PSMA의 브랜드임을 확인할 수 있었다.

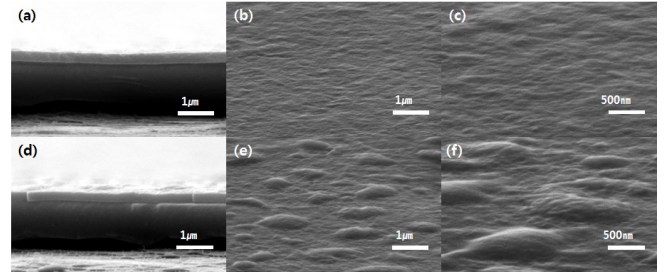


Figure 3. SEM image of PEDOT film: (a) cross-section, (b) and (c) surface; PSMA film: (d) cross-section, (e) and (f) surface.

PEDOT와 PEDOT-PSMA 복합 필름의 형태학적 표면과 단면의 형태를 알아보기 위하여 SEM 분석을 수행하였다(Figure 3). PEDOT-PSMA 박막은 PEDOT 박막과 비교하여 거친 표면을 가졌다. 이것은 이것은 소수성 특성을 가지는 PEDOT과 친수성 특성을 가지는 PSMA와의 좋지 않은 상용성 때문이라고 생각된다.

3.2. PEDOT-PSMA hybrid conductive thin films의 광 전기적 및 친수 특성

Table 2에는 PEDOT와 PEDOT-PSMA 전도성 하이브리드 박막의 광· 전기적 물성을 정리하였다. PEDOT 박막에 비해 PEDOT-PSMA 전도성 하이브리드 박막의 표면 저항은 매우 증가하여 전기 전도도가 약 10⁶ 정도 감소하였다. 이것은 표면 물포로지 분석에서 언급하였듯이 PEDOT과 PSMA의 상용성이 좋지 못하여 불균일한 PEDOT-PSMA 브랜드가 형성되었기 때문이라 생각된다. De Leeuw 등은 PEDOT의 in-situ 액상중합에서 Im 약염기를 사용하여 전도성을 대폭 향상시켰다[44]. PEDOT의 중합 중에 사용된 약염기는 산화제의 Fe(III)/Fe(II) 커플의 환원 전위로서 작용하여 PEDOT 중합속도를 낮추어 작은 PEDOT grain을 가지는 박막을 형성하기 때문이다[45]. SC-VPP에서도 혼성촉매에 Im을 첨가하였을 때 박막의 전기전도도($8.04 \times 10^{-5} \rightarrow 2.35 \times 10^{-1}$ S/cm)와 투과도(39 → 65%)가 대폭 상승하였다.

PEDOT-PSMA 전도성 하이브리드 박막의 PSMA의 하이브리드화에 의하여 표면에 친수 특성이 부여되는지 확인을 위해서 물의 접촉각을 측정하였다(Figure 4). PET 필름의 접촉각은 64.3°이며 PEDOT 2 박막의 경우 이보다 낮은 61.7°이다. 여기에 PSMA가 하이브리드된 PEDOT-PSMA 1, PEDOT-PSMA 2의 접촉각은 기존 PEDOT보다 10° 정도가 낮은 51.2~49.0°로 관찰되었다. 이는 Ma에 포함된 카르보닐기 때문에 친수성 특성의 향상되었기 때문이다.

4. 결 론

PEDOT-PSMA 하이브리드 박막의 전도성 하이브리드 박막은 대기압에서 증기 상 증합을 사용하여 각 단량체의 공 증합에 의해 성공적으로 제조되었다. PEDOT-PSMA 박막은 PEDOT 박막보다 거친 표면

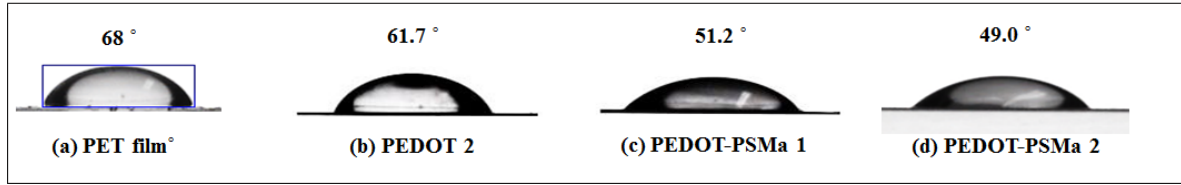


Figure 4. Contact angles of (a) PET film, (b) PEDOT 2 (c), (d) PEDOT-PSMA 1, 2 by DI-water.

을 가졌으며, 이는 소수성 특성의 PEDOT과 친수성기인 카르보닐기를 가지는 PSMA의 상용성의 저하라고 판단된다. 이로 인하여 PEDOT-PSMA는 PEDOT보다 매우 낮은 전기 전도도를 나타내었다. 하지만, 약염기인 2-ethyl-4-methyl imidazole을 첨가하여 PEDOT-PSMA의 전기 전도도와 투과도를 개선할 수 있었다. PEDOT-PSMA의 접촉각은 PEDOT에 비해 낮아져 친수성 특성이 향상된 것을 확인할 수 있었다. 이는 PSMA에 포함된 카르보닐기가 물과의 수소결합을 유도하기 때문이라고 생각된다. 제안된 SC-VPP 기반 유기-유기 하이브리드 박막 제조는 ICP 박막의 친수특성과 같은 표면 성질의 개질하는데 유용하리라 생각한다.

감 사

이 논문은 2016년도 정부(교육부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업(NRF-2016R1D1A3B 03931831).

References

1. C. K. Chiang, C. R. Fincher, Jr., Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau, and A. G. MacDiarmid, Electrical conductivity in doped polyacetylene, *Phys. Rev. Lett.*, **39**, 1098-1101 (1977).
2. M. Irimia-Vladu, "Green" electronics: biodegradable and biocompatible materials and devices for sustainable future, *Chem. Soc. Rev.*, **43**, 588-610 (2014).
3. M. Gerard, A. Chaubey, and B. D. Malhotra, Application of conducting polymers to biosensors, *Biosens. Bioelectron.*, **17**, 345-359 (2002).
4. N. K. Guimard, N. Gomez, and C. E. Schmidt, Conducting polymers in biomedical engineering, *Prog. Polym. Sci.*, **32**, 876-921 (2007).
5. P. A. Levermore, L. Chen, X. Wang, R. Das, Donal and D. C. Bradley, Highly conductive poly(3,4-ethylenedioxythiophene) films by vapor phase polymerization for application in efficient organic light-emitting diodes, *Adv. Mater.*, **19**, 2379-2385 (2007).
6. D. M. Welsh, A. Kumar, E. W. Meijer, and J. R. Reynolds, Enhanced contrast ratios and rapid switching in electrochromics based on poly(3,4-propylenedioxythiophene)derivatives, *Adv. Mater.*, **16**, 1379-1382 (1999).
7. K. S. Lee, J. H. Yun, Y.-H. Han, J.-H. Yim, N.-G. Park, K. Y. Cho, and J. H. Park, Enhanced light harvesting in dye-sensitized solar cells with highly reflective TCO- and Pt-less counter electrodes, *J. Mater. Chem.*, **21**, 15193-15196 (2011).
8. J. M. D'Arcy, M. F. El-Kady, P. P. Khine, L. Zhang, S. H. Lee, N. R. Davis, D. S. Liu, M. T. Yeung, S. Y. Kim, C. L. Turner, A. T. Lech, P. T. Hammond, and R. B. Kaner, Vapor-phase polymerization of nanofibrillar poly(3,4-ethylenedioxythiophene) for supercapacitors, *ACS Nano*, **8**, 1500-1510 (2014).
9. J. Ahn, J. S. Yoon, S. G. Jung, J.-H. Yim, and K. Y. Cho, A conductive thin layer on prepared positive electrodes by vapour reaction printing for high-performance lithium-ion batteries, *J. Mater. Chem. A*, **5**, 21214-21222 (2017).
10. A. M. Nardes, M. Kemerink, M. M. D. Kok, E. Vinken, K. Maturova, and R. A. J. Janssen, Conductivity, work function, and environmental stability of PEDOT : PSS thin films treated with sorbitol, *Org. Electron.*, **9**, 727-734 (2008).
11. B. Somboonsub, M. A. Invernale, S. Thongyai, P. Praserttham, D. A. Scola, and G. A. Sotzing, Preparation of the thermally stable conducting polymer PEDOT-sulfonated poly(imide), *Polymer*, **51**, 1231-1236 (2010).
12. Y. Wei, J.-M. Yeh, D. Jin, X. Jia, J. Wang, G.-W. Jang, C. Chen, and R. W. Gumbs, Composites of electronically conductive polyaniline with polyacrylate - silica hybrid sol-gel materials, *Chem. Mater.*, **7**, 969-974 (1995).
13. X. Zeng, T. Zhou, C. Leng, Z. Zang, M. Wang, W. Hu, X. Tang, S. Lu, L. Fang, and M. Zhou, Performance improvement of perovskite solar cells by employing a CdSe quantum dot/PCBM composite as an electron transport layer, *J. Mater. Chem. A*, **5**, 17499-17505 (2017).
14. Y. S. Ko and J.-H. Yim, Synergistic enhancement of electrical and mechanical properties of polypyrrole thin films by hybridization of SiO₂ with vapor phase polymerization, *Polymer*, **93**, 167-173 (2016).
15. J.-Y. Kim, M.-H. Kwon, Y.-K. Min, S. Kwon, and D.-W. Ihm, Self-assembly and crystalline growth of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) nanofilms, *Adv. Mater.*, **19**, 3501-3506 (2007).
16. A. Mohammadi, M. Hasan, B. Liedberg, I. Lundstrom, and W. Salaneck, Chemical vapour deposition (CVD) of conducting polymers: Polypyrrole, *Synth. Met.*, **14**, 189-197 (1986).
17. J. Kim, E. Kim, Y. Won, H. Lee, and K. Suh, The preparation and characteristics of conductive poly(3,4-ethylenedioxythiophene) thin film by vapor-phase polymerization, *Synth. Met.*, **139**, 485-489 (2003).
18. B. Winther-Jensen, D. W. Breiby, and K. West, Base inhibited oxidative polymerization 3,4-ethylenedioxythiophene with iron(III)tosylate, *Synth. Met.*, **152**, 1-4 (2005).
19. J. P. Lock, S. G. Im, and K. K. Gleason, Oxidative chemical vapor deposition of electrically conducting poly(3,4-ethylenedioxythiophene) films, *Macromolecules*, **39**, 5326-5329 (2006).
20. M. Fabretto, M. Muller, C. Hall, P. Murphy, R. D. Short, and H. J. Griesser, In-situ QCM-D analysis reveals four distinct stages during vapour phase polymerisation of PEDOT thin films, *Polymer*, **51**, 1737-1743 (2010).
21. J. S. Choi, K. Y. Cho, and J.-H. Yim, Micro-patterning of vapor-phase polymerized poly(3,4-ethylenedioxythiophene)(PEDOT) using ink-jet printing/soft lithography, *Eur. Polym. J.*, **46**, 389-396 (2010).

- (2010).
22. Y.-H. Han and J.-H. Yim, A study on the electrical and optical properties of micro-pattern of Polypyrrole (PPy) by using vapor phase polymerization, *Polymer(Korea)*, **34**, 450-453 (2010).
 23. J. Jang and B. Lim, Facile fabrication of inorganic-polymer core shell nanostructures by a one-step vapor deposition polymerization, *Angew. Chem.*, **115**, 5758-5761 (2003).
 24. M. Choi, B. Lim, and J. Jang, Synthesis of mesostructured conducting polymer-carbon nanocomposites and their electrochemical performance, *Macromol. Res.*, **16**, 200-203 (2008).
 25. W. E. Tenhaeff and K. K. Gleason, Initiated and oxidative chemical vapor deposition of polymeric thin films: iCVD and oCVD, *Adv. Funct. Mater.*, **18**, 979-992 (2008).
 26. A. Asatekin, M. C. Barr, S. H. Baxamura, K. K. S. Lau, W. Tenhaeff, J. Xu, and K. K. Gleason, Designing polymer surfaces via vapor deposition, *Mater. Today*, **13**, 26-33 (2010).
 27. W. E. Tenhaeff and K. K. Gleason, Initiated chemical vapor deposition of alternating copolymers of styrene and maleic anhydride, *Langmuir*, **23**(12), 6624-6630 (2007).
 28. K. Chan and K. K. Gleason, Initiated CVD of poly (methyl methacrylate) thin films, *Chem. Vap. Deposition*, **11**, 437-443 (2005).
 29. A. T. Lawal and G. G. Wallace, Vapour phase polymerisation of conducting and non-conducting polymers: A review, *Talanta*, **119**, 133-143 (2014).
 30. Y.-H. Han, J. T-Sejdic, B. Wright, and J.-H. Yim, Simultaneous vapor phase polymerization of PEDOT and a siloxane into organic/inorganic hybrid thin films, *Macromol. Chem. Phys.*, **212**, 521-530 (2011).
 31. J.-H. Yim, Mechanically robust poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/SiO₂ hybrid conductive film prepared by simultaneous vapor phase polymerization, *Compos. Sci. Tech.*, **86**, 45-51 (2013).
 32. R. Khadka and J.-H. Yim, Influence of base inhibitor and surfactant on the electrical and physicochemical properties of PEDOT-SiO₂ hybrid conductive films, *Macromol. Res.*, **23**, 559-565 (2015).
 33. Y. S. Ko and J.-H. Yim, Synergistic enhancement of electrical and mechanical properties of polypyrrole thin films by hybridization of SiO₂ with vapor phase polymerization, *Polymer*, **93**, 167-173 (2016).
 34. S. W. Kim, S. W. Lee, J. Kim, J.-H. Yim, and K. Y. Cho, Three-dimensional, high-porosity conducting skeletal structure from biodegradable microparticles with vapor-phase polymerized conformal surface layer, *Polymer*, **102**, 127-135 (2016).
 35. J. S. Choi, J. S. Park, B. Kim, B.-T. Lee, and J.-H. Yim, In vitro biocompatibility of vapour phase polymerised conductive scaffolds for cell lines, *Polymer*, **120**, 95-100 (2017).
 36. J. Ahn, S. Yoon, S. G. Jung, J.-H. Yim, and K. Y. Cho, A conductive thin layer on prepared positive electrodes by vapour reaction printing for high-performance lithium-ion batteries, *J. Mater. Chem. A*, **5**, 21214-21222 (2017).
 37. S. K. Jung, K. Y. Cho, and J.-H. Yim, Porous PEDOT-SiO₂ hybrid conductive micro particles prepared by simultaneous co-vaporized vapor phase polymerization, *J. Ind. Eng. Chem.*, **63**, 95-102 (2018).
 38. B. Winther-Jensen and K. West, Vapor-phase polymerization of 3, 4-ethylenedioxythiophene: a route to highly conducting polymer surface layers, *Macromolecules*, **37**, 4538-4543 (2004).
 39. D. O. Kim, P.-C. Lee, S.-J. Kang, K. Jang, J.-H. Lee, M. H. Cho, and J.-D. Nam, In-situ blends of polypyrrole/poly(3,4-ethylenedioxythiophene) using vapor phase polymerization technique, *Thin Solid Films*, **517**, 4156-4160 (2009).
 40. K.-S. Jang, D. O. Kim, J.-H. Lee, S.-C. Hong, T.-W. Lee, Y. Lee, and J.-D. Nam, Synchronous vapor-phase polymerization of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) and poly(3-hexylthiophene) copolymer systems for tunable optoelectronic properties, *Org. Electron.*, **11**, 1668-1675 (2010).
 41. S. Nair, E. Hsiao, and S. H. Kim, Melt-welding and improved electrical conductivity of non woven porous nanofiber mats of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) grown on electrospun polystyrene fiber template, *Chem. Mater.*, **21**, 115-121 (2009).
 42. D. Yan, X. Xu, G. Ma, and J. Sheng, Low temperature plasma-nitiated precipitation copolymerization of styrene and maleic anhydride, *J. Appl. Polym. Sci.*, **125**, 1352-1356 (2012).
 43. D. M. de Leeuw, P. A. Kraakman, P. F. G. Bongaerts, C. M. J. Mutsaers, and D. B. M. Klaassen, Electroplating of conductive polymers for the metallization of insulators, *Synth. Met.*, **66**(3), 263-273 (1994).
 44. Y. H. Ha, N. Nikolov, S. K. pollack, J. Masstrangelo, and B. D. Martin, Towards a transparent, highly conductive Poly(3,4-ethylenedioxythiophene), *Adv. Funct. Mater.*, **14**, 615-622 (2004).