도판트 비율에 따라 제조된 PEDOT : PSS의 감마선 조사 선량에 따른 화학적 및 전기적 특성 조절

김주안[1,2,#] · 정진오[1,2,#] · 김영아[1,3] · 박종석[1] · 정성린[1]
김현빈[1] · 윤명한[2] · 임윤묵[1,*]

[1]한국원자력연구원 첨단방사선연구소, [2]광주과학기술원 신소재공학부
[3]충남대학교 고분자공학과

Control of Chemical and Electrical Properties according to the Gamma-ray Irradiation Dose of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) : Poly(styrenesulfonate) (PEDOT : PSS) Prepared with Different Dopant Ratio

Juan Kim[1,2,#], Jin-Oh Jeong[1,2,#], Young Ah Kim[1,3], Jong-Seok Park[1], Sung In Jeong[1], Hyun-Bin Kim[1], Myung-Han Yoon[2] and Youn-Mook Lim[1,*]

[1]*Advanced Radiation Technology Institute, Korea Atomic Energy Research Institute, Jeongup-si, Jeollabuk-do 56212, Republic of Korea*
[2]*School of Materials Science and Engineering, Gwangju Institute of Science and Technology, Gwangju 61005, Republic of Korea*
[3]*Department of Polymer Science and Engineering, Chungnam National University, Deajeon 34134, Republic of Korea*

Abstract - Conductive polymers are applied in various fields such as organic light-emitting diodes, solar cells, and bio-electrodes due to π-conjugation structure that single-double bonds are alternately present. Especially, PEDOT : PSS has the advantages of high transparency, excellent electrical conductivity, and easy synthesis to apply to large-capacity processes. In addition, PSS contained in excess of PEDOT : PSS is removed as a treatment process after using an organic solvent to improve the conductivity. In this study, synthesis of PEDOT : PSS was performed in different ratio of dopant (0.5, 2.5, and 5.0) to expose to gamma-ray (10, 25, and 50 kGy). Then, chemical and electrical properties were characterized such as 4-point probe, FT-IR, UV-Vis spectroscopy, and XPS. The conductivity was increased from 198.7 to 237.5 $S \cdot cm^{-1}$ as the dopant ratio increased from 2.5 to 5.0, and the conductivity was decreased after radiated with gamma-rays. Therefore, gamma-ray radiated PEDOT is considered that can be applied to various fields by controlling chemical and electrical properties.

Key words : PEDOT : PSS, Conducting polymer, Gamma-ray

[#]These two authors contributed equally to this work.
* Corresponding author: Youn-Mook Lim, Tel. +82-63-570-3065, Fax. +82-63-570-3079, E-mail. ymlim71@kaeri.re.kr

서 론

전도성 고분자는 1970년대 폴리아세틸렌(Galvin and Wnek 1982) 필름이 합성되고 가공되었을 때, 금속에 필적하는 전기전도도를 나타낸다는 사실이 발견되면서 폴리피롤(Collins and Buckley 1996), 폴리사이오펜(Kanatzidis *et al*. 1990), 폴리아닐린(Kanatzidis *et al*. 1989) 등의 전도성 고분자들이 개발되었다. 전도성 고분자는 싱글-더블 본드가 교대로 존재하는 π-π 결합 구조를 가지기 때문에 전자가 특정 탄소에 고정되어 있지 않고, 전체에 퍼져있는 비편재화된 구조를 가지며 전자의 이동을 가능하게 한다(Dal 2007; Li *et al*. 2009). 파이 컨쥬게이션(π-conjugation) 구조 사슬의 반복을 통해 전도성 고분자가 가지는 Highest Occupied Molecular Orbital (HOMO)와 Lowest Unoccupied Molecular Orbital (LUMO) 사이에 존재하는 밴드 갭을 조절할 수 있게 되고, 이는 절연체에서 금속까지 전기적 특성의 조절을 가능하게 한다(Kaloni *et al*. 2016). 또한, 무기물, 금속과 같은 전기적, 광학적 특성을 가지면서 유연함과 가공의 용이성, 무게 및 비용 절감 등의 장점이 있다(Zhao *et al*. 2016; Wang *et al*. 2017).

특히, Poly(3,4-ethylenedioxythiophene):Poly(styrenesulfonate) (PEDOT : PSS) (Chou *et al*. 2015; Kim *et al*. 2018; Zhang *et al*. 2019)는 전도성 고분자가 가지는 유기용매에 녹지않는 단점을 보완하였으며, 가시광선 영역에서의 높은 투과성 및 높은 전기전도도 등의 장점을 가지고 있기 때문에 디바이스에 사용되는 투명전극(Cho *et al*. 2011) 뿐만 아니라 Organic electrochemical transistor (OECT) (Piro *et al*. 2018)와 같은 높은 선택성 및 민감도를 가지는 바이오 센서(Wen and Xu 2017; Liao *et al*. 2019), 그리고 PEDOT계열의 고분자가 가지는 높은 열전 변환 성능을 기반으로 실온에서 이용 가능한 열전변환 소자(Massonnet *et al*. 2014; Petsagkourakis *et al*. 2016) 및 에너지 하베스팅(Stepien *et al*. 2016) 등에서의 응용이 되고 있다. 또한, 감마선에 의해 발생된 프리 라디칼을 이용한 공중합 또는 가교 반응을 통해 하이드로겔을 합성하는 연구(Zhao *et al*. 2019; Park *et al*. 2019b)와 함께 촉매제 혹은 산화제 없이 방사선만을 이용하여 고분자로 중합하는 연구도 보고되고 있다(Raghu *et al*. 2016; Cui *et al*. 2019).

감마선은 조사 선량 및 시간의 조절에 따라 개시제나 촉매제 없이 비교적 쉽게 반응을 컨트롤 할 수 있다는 장점이 있으며(Park *et al*. 2019a), 원자의 이온화를 유발하기 때문에 화학적 결합을 절단하거나 가교 반응을 일으켜 전도성 고분자의 화학적 및 물리적 구조를 변화시킨다고 보고하고 있다(Ramaty *et al*. 1995). 감마선에 의해 발생된 라디칼은 전도성 고분자의 도핑 효과와 전하 운반체의 비편재화에 변화를 유도하여 전도성 고분자의 산화 상태의 변화를 주기 때문에 물질의 전기적 특성의 변화를 유도할 수 있다(Sonkawade *et al*. 2010). 가장 최근 보고된 바에 따르면 상용화 되어있는 PEDOT : PSS을 감마선 조사에 의해 solubility와 Conductivity 변화를 확인하였으며(Jang *et al*. 2019), 도판트로 사용되는 PSS의 Polydispersity index (PDI) 값과 분자량의 조절이 전기전도도의 향상을 유도할 수 있다고 보고되고 있다(Kim *et al*. 2019).

본 연구에서는 PEDOT : PSS의 전기적 특성에 가장 큰 영향을 주는 도판트의 비율을 변화시켜 PEDOT : PSS를 합성하였으며, 감마선 조사 선량에 따른 PEDOT : PSS의 화학적 및 전기적 특성을 확인하였다. 또한 도판트의 비율에 따라 제조된 PEDOT : PSS가 감마선 조사되었을 때, 조사 선량에 따른 화학적 및 전기적 특성에 어떤 영향을 주는지 확인하였다. 이에 따라 감마선 조사에 의해 전도성 고분자 응용에 활용 가능성을 확인해보고자 한다.

재료 및 방법

1. 재료

3,4-Ethylenedioxythiophene(EDOT; 97%), Poly(sodium 4-styrenesulfonate) (PSS), Iron (III) sulfate hydrate($Fe_2(SO_4)_3$; 97%), Sodium persulfate ($Na_2S_2O_8$; 98%), Dialysis membrane tube (MWCO : 3.5 kD)는 Sigma-Aldrich (St. Louis, MO, USA)에서 구매하여 사용하였으며, Si/SiO_2 (300 nm) wafer는 Taewon Scientific Co., Ltd (iTASCO, Seoul, South Korea)에서 구매하여 사용하였다. 그 외 실험에 사용된 모든 시약과 용매는 다른 정제 과정 없이 사용하였다.

2. 도판트 비율에 따른 PEDOT : PSS 합성

PEDOT : PSS 합성은 산화제인 Sodium persulfate와 촉매제인 Iron (III) sulfate hydrate를 이용하여 산화 중합 과정을 통해 합성하였다. EDOT과 PSS을 각각 1 : 0.5, 1 : 2.5, 1 : 5.0의 비율로 Distilled water (D.W.)에 넣고 질소 분위기 및 상온에서 혼합하였다. 중합된 PEDOT의 양이온 성을 유지시켜 주기 위해 1.2 M Sodium persulfate를 첨가한 후 순차적으로 0.8 mM Iron (III) sulfate hydrate를 첨가하여 24시간 동안 반응을 진행하였다.

3. 감마선 조사 및 스핀코팅에 의한 PEDOT : PSS 필름 제조

합성된 PEDOT : PSS 용액을 ^{60}Co 선원의 감마선(ACEL type C-1882, Korea Atomic Energy Research Institute)을 이용하여 조사 선량(10, 25, 50 kGy (10 kGy h^{-1}))에 따라 조사하였으며, PEDOT : PSS가 효율적으로 도포시키기 위해 실

리콘 웨이퍼를 D.W, Acetone, IsoPropyl Alcohol (IPA) 순서로 각각 20분 동안 소니케이터을 이용하여 클리닝을 진행한 후 스핀 코팅을 이용하여 실리콘 기판 위에 PEDOT 필름을 제작하였다(Kim *et al*. 2018). 또한, 제작된 필름은 120°C에서 20분간 어닐링을 진행하고 황산에 15분간 디핑하는 방법으로 후 처리를 진행하였다.

4. PEDOT : PSS 필름 특성분석

도판트 비율에 따른 PEDOT : PSS 합성 및 합성된 PEDOT : PSS의 감마선 조사에 의한 화학적 및 전기적 특성을 특성분석을 통해 확인하였으며, 기존에 판매 중인 PH1000 (PEDOT : PSS, Heraeus Clevios^{TM})과 비교 분석을 진행하였다.

자외선-가시광선 분광광도계(PDA UV-visible spectrophotometer, SCINCO, Korea)을 이용하여 PEDOT : PSS 합성 및 감마선 조사에 의한 흡수 파장을 관찰하기 위해 모든 용액의 농도를 약 100~200배 희석시켰고 190 nm에서 1100 nm의 파장 영역에서 측정을 진행하였으며, 직육면체의 석영 셀을 이용하여 측정하였다.

도판트 비율에 따라 합성된 PEDOT : PSS의 열적 특성을 확인하기 위해 Thermogravimetric analysis (TGA, SDT Q600, TA instruments, USA)를 이용하여 확인하였다. 시료의 양은 약 15 mg을 사용하여 측정하였으며, 플레티넘 펜을 이용하여 분석하였다. 측정 온도 범위는 30°C에서 700°C, 10°C min^{-1} 속도도 측정하였으며, 질소 분위기 (N_2, 100 μL min^{-1})에서 분석을 진행하였다.

PEDOT : PSS의 합성 및 감마선 조사에 의한 화학적 특성을 확인하기 위해 전반사 적외선 분광분석기(ATR-FTIR spectrometer, Bruker Tensor 37, Bruker AXS. Inc., Germany)을 이용하여 확인하였다. Drop casting하여 제조된 필름을 이용하여 측정을 진행하였으며, 흡수 파장 영역은 500~4000 cm^{-1}에서 측정하였으며, 주사 회수는 64회, 4 cm^{-1} 분해능의 조건을 기반으로 분석을 진행하였다.

또한, X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)를 이용하여 화학적 구조 변화를 확인하였다. 161~173 eV (S2p)을 측정하여 Styrene sulfonate (SS, 171~167 eV)와 EDOT (167~163 eV)의 강도 비교를 통해 상대적인 양을 비교하였다.

후 처리에 의해 제조된 PEDOT : PSS 용액이 스핀코팅에 의해 필름 형성의 효과를 확인하기 위해 광학현미경(digital microscope, Dino-lite, Korea)을 이용하여 표면의 균일한 정도를 확인하였다. 또한, 입도분석기 (Particle Analyzer, BECKMAN COILTER, USA)를 이용하여 도판트 비율에 따른 합성 및 감마선 조사 선량에 따른 PEDOT : PSS의 입자 크기를 확인하였으며, 측정 시 용액의 농도는 10배 희석시켜 진행하였다.

PEDOT : PSS 필름의 전도도를 4-point-probe (CMT-SERIES, KLA Tencor, USA)를 이용하여 측정하였으며, 필름은 1.5×1.5 cm 크기에 따른 보정상수를 이용하여 저항값을 계산하였다. 필름의 두께는 Surface profiler (Alpha-step IQ, KLA Tencor, USA)을 이용하여 측정하였으며, Correction Factor (CF), 저항 값과 필름 두께를 이용하여 비저항을 얻고 비저항의 역수인 전도도를 계산하였다. 전기전도도의 계산은 아래 식을 따른다.

$$\text{전기전도도}(S \cdot cm^{-1}) = 1 / (CF * \text{시료의 두께} * \text{저항})$$

결과 및 고찰

1. 도판트 비율에 따른 PEDOT : PSS 합성

PEDOT : PSS는 Sodium persulfate와 Iron (III) sulfate hydrate에 의한 산화 중합(oxidative polymerization)으로 용액 상태에서 합성하였으며, PSS의 비율(PEDOT : PSS = 1 : 0.5 (PEDOT0.5), 1 : 2.5 (PEDOT2.5), 1 : 5.0 (PEDOT5.0))에 따라 화학적 및 전기적 특성을 확인하고자 하였다. Sodium persulfate의 경우 PEDOT의 over cation 상태(폴라론 또는 바이폴라론)를 유지하기 위해 EDOT 당량 비보다 조금 많은 1.2 M의 산화제를 첨가하여 합성을 진행하였다. 또한, 3.5 KD dialysis tube을 이용하여 3일 동안 투석 및 정제을 진행하여 PEDOT : PSS를 제조하였으며, 합성 메커니즘은 Fig. 1에 나타내었다. PSS를 도판트로 사용하게 되면, PSS와 PEDOT 간의 강한 이온결합으로 인해 전하가 균형을 이루게 되며, 수용액 상에서 균일하게 분산되는 것을 유도할 수 있다. 화학적 방법으로 PEDOT : PSS를 제조할 경우, 다른 분자와 함께 합성하여 다양한 분야에 응용이 가능하며 대량생산에 용이하다는 장점이 있다. 이렇게 제조된 PEDOT : PSS는 스핀 코팅으로 필름을 제작하고 전도도 향상을 위해 120°C에서 20분간 어닐링 과정을 진행한 후 진한 황산(concentrated, 98%)에 15분간 처리한 후 D.W로 세척하여 잔여 황산 및 PSS를 제거하는 방식으로 후 처리를 진행하였다. 일반적으로는 이러한 후 처리 공정에서 Ethylene glycol (EG) 혹은 Dimethyl sulfoxide (DMSO)를 이용하지만 황산의 경우 EG나 DMSO에 비해 비교적 높은 전도도를 확보할 수 있기 때문에 황산에 디핑하는 방법으로 진행하였다 (Jeong *et al*. 2018).

2. 도판트 비율에 따른 PEDOT : PSS 특성분석

Fig. 2에서 보는 바와 같이 자외선-가시광선 분광광도계를 이용하여 EDOT의 특성 피크(thiophene ring, 256 nm)가

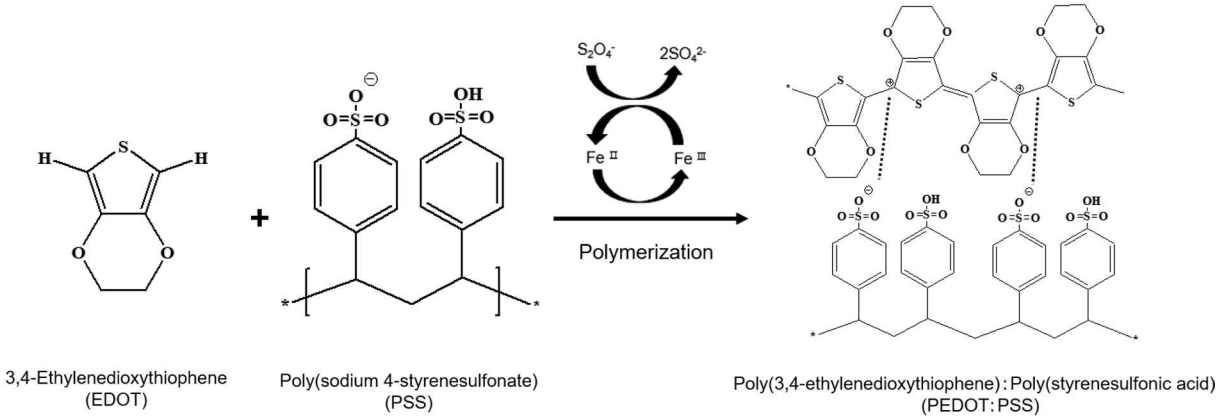

Fig. 1. The synthesis mechanism of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) : Poly(styrenesulfonate) (PEDOT : PSS).

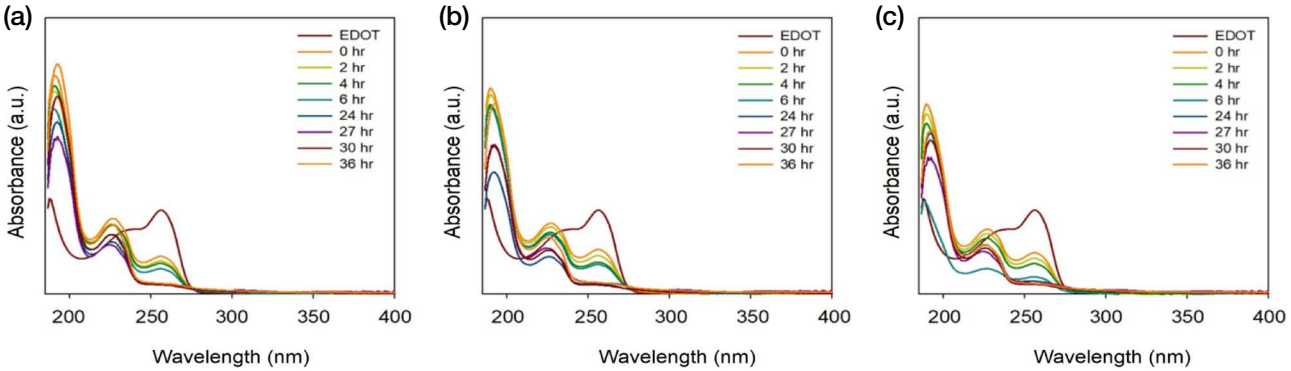

Fig. 2. UV-Visible spectroscopy of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) : Poly(styrenesulfonate) (PEDOT : PSS) with different ratio of PSS: (a) PEDOT : PSS = 1 : 0.5, (b) PEDOT : PSS = 1 : 2.5, and (c) PEDOT : PSS = 1 : 5.0.

감소되는 것을 확인하여 합성의 유무를 확인하였으며, PSS의 비율에 따라 EDOT의 전환율은 자외선-가시광선 분광광도계를 이용하여 측정된 PSS의 특성 피크(phenyl groups, 223 nm)의 absorbance intensity 비율과 동결 건조를 통해 얻은 샘플의 중량비 측정하여 전환율을 확인하였다(Wu *et al.* 2011). PEDOT5.0가 약 80%의 중량 비를 나타나는 것을 확인하였으며, PEDOT0.5 및 PEDOT2.5의 중량비는 각각 79% 및 70%를 나타나는 것을 확인하였다. Table 1에 정확한 수치를 나타내었다.

Fig. 3(a)에서 보는 바와 같이 TGA을 이용하여 열적 특성을 확인하였다. 도판트인 PSS는 600°C에서 약 60% 이상 잔존하는 결과를 통해 열적 특성에 매우 우수한 것을 확인하였다. PEDOT : PSS 합성할 때 PSS의 비율이 2.5에서 5.0으로 증가하였을 경우 열적 특성이 증가하는 것을 확인하였다. 또한, PSS 함량이 증가할수록 PEDOT : PSS의 잔존량이 증가하는 것을 확인함으로써 PSS 함량에 맞추어 합성이 된 것으로 예상할 수 있었다. 또한, PH1000보다 높은 열적 특성을 확인하여, 높은 온도에서의 응용이 가능할 수 있을 것으로 사료된다.

Table 1. Material quantity, yield, and conversion of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) : Poly(styrenesulfonate) (PEDOT : PSS) with different ratio of PSS

Sample	EDOT (g)	PSS (g)	Gravimetric yield (%)	UV absorbance conversion (%)
PEDOT0.5	0.14	0.07	89.8	83
PEDOT2.5	0.14	0.35	76.4	69.5
PEDOT5	0.14	0.7	69.9	67

Fig. 3(b)에서 보는 바와 같이 FTIR 분석을 통해 PEDOT : PSS의 합성 유무를 확인하였다. PSS의 sulfonate 그룹을 1032~1179 cm^{-1}에서 확인하였으며, PEDOT 및 PEDOT : PSS의 C = C 그룹은 1514~1455 cm^{-1} 및 1633 cm^{-1}에서 확인하였다. 각 그룹의 피크의 강도를 통해 PSS 비율이 0.5에서 5.0으로 증가할수록 피크의 강도가 증가되는 것을 확인함으로써 합성된 양이 증가된 것으로 확인하였다.

PH1000와 PEDOT : PSS를 스핀코팅하여 황산 처리하기 전과 후의 전기 전도도를 비교 확인하였으며, Table 2에 나타냈다. 진한 황산으로 후 처리하기 전 샘플의 경우, 0.03

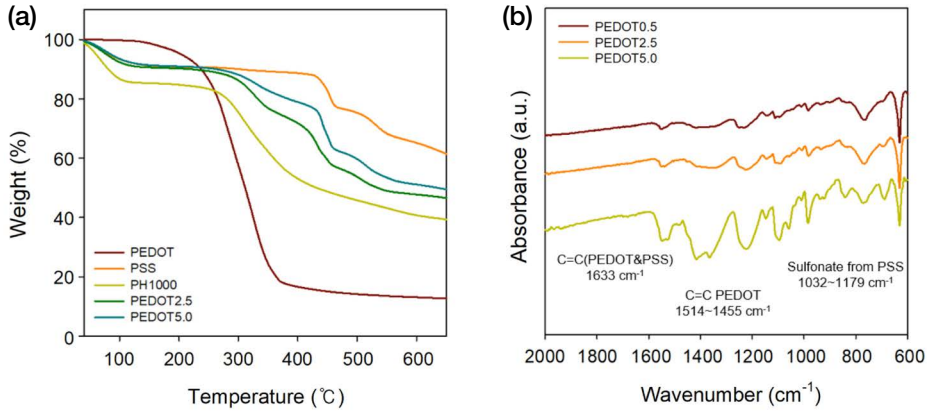

Fig. 3. (a) TGA and (b) FTIR spectroscopy of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) : Poly (styrenesulfonate) (PEDOT : PSS) with different ratio of PSS.

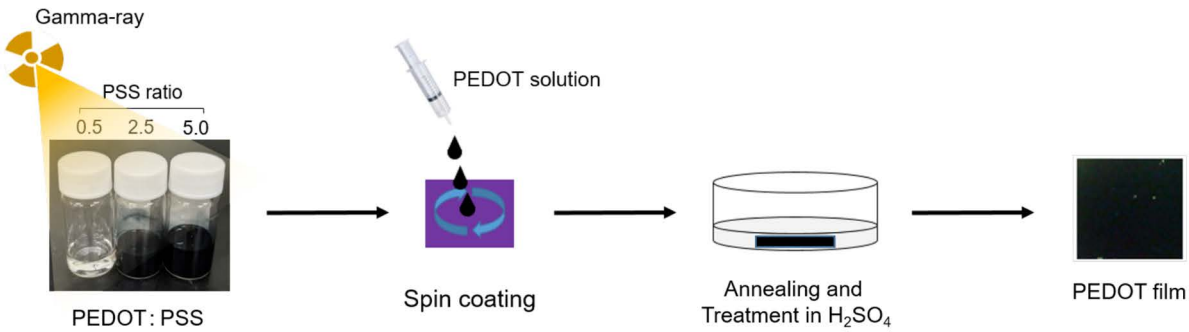

Fig. 4. Schematic illustration of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) : Poly(styrenesulfonate) (PEDOT : PSS) films by gamma-ray.

Table 2. Conductivity of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) : Poly (styrenesulfonate) (PEDOT : PSS) with different ratio of PSS and compared with post-treatment PEDOT

Sample	Conductivity ($S \cdot cm^{-1}$)	
	Bare	Post-treatment
PH1000	0.18	2125
PEDOT2.5	1.19	198.7
PEDOT5.0	0.03	237.5

Table 3. Diameter of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) : Poly(styrenesulfonate) (PEDOT : PSS)

Radiation dose (kGy)	Diameter (nm)			
	PH1000	PEDOT0.5	PEDOT2.5	PEDOT5.0
0 kGy	499.2	3195	271.7	286.4
10 kGy	357.7	1467.8	248.8	240.2
25 kGy	352.1	1437.6	261.1	210.5
50 kGy	220	780.5	205.5	196.4

$S \cdot cm^{-1}$에서 1.2 $S \cdot cm^{-1}$의 범위의 전도도를 확인하였다. PSS 함량이 증가함에 따라 전기 전도도는 감소되는 것을 확인할 수 있었다. 이는 Fig. 3(a)의 결과에서 보는 바와 같이 PSS 함량이 증가함에 따라 열적 안정성이 증가하는 것을 확인하였으며, 전기 전도도는 감소되는 것을 확인할 수 있었다. 반면에, 후 처리한 PH1000의 경우, 2125 $S \cdot cm^{-1}$의 높은 전도도를 확인하였지만(Kim *et al*. 2014), 합성을 진행한 PEDOT2.5, PEDOT5.0의 전도도의 경우, 각각 198.7 $S \cdot cm^{-1}$ 및 237.5 $S \cdot cm^{-1}$의 전도도를 확인하였다. 이는 진한 황산으로 후 처리시 합성된 PEDOT의 경우 필름 표면의 거칠기가 매우 거칠기 때문에 큰 차이가 나타나는 것으로 사료된다. PEDOT의 전도도는 PEDOT의 분자량, 표면 형태, 도핑 수준에 따라 전도도의 차이를 보이며, 이차적인 후 처리에 따라 전도도의 향상을 조절할 수 있다.

3. 감마선 조사 선량에 의한 PEDOT : PSS 특성분석

도판트 비율에 따라 합성된 PEDOT을 감마선 조사를 이용하여 화학적 및 전기적 특성 조절이 가능함을 확인하였다. Fig. 4에서 보는 바와 같이, PSS의 비율을 각각 0.5, 2.5, 5.0로 PEDOT을 합성한 후 10, 25, 50 kGy (10 $kGy \cdot h^{-1}$)의

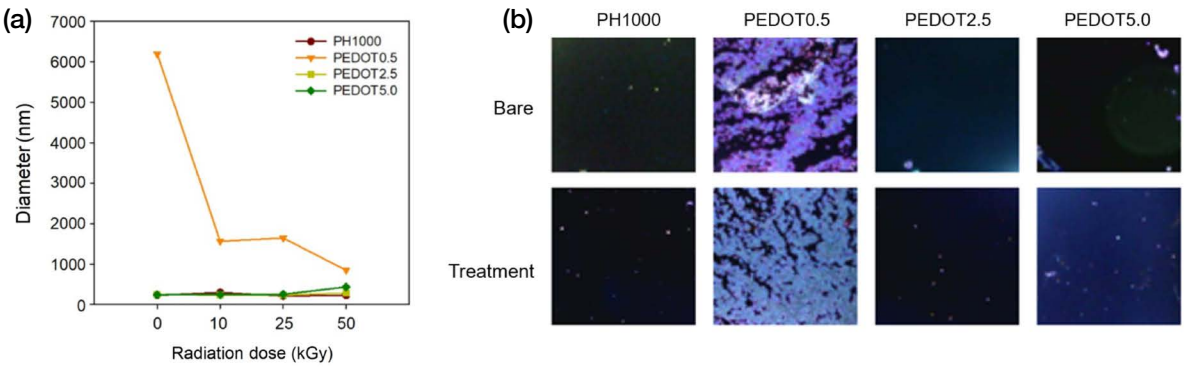

Fig. 5. (a) Diameter of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) : Poly(styrenesulfonate) (PEDOT : PSS) particles and (b) Optical microscopy images of PEDOT : PSS films after prepared by spin coating.

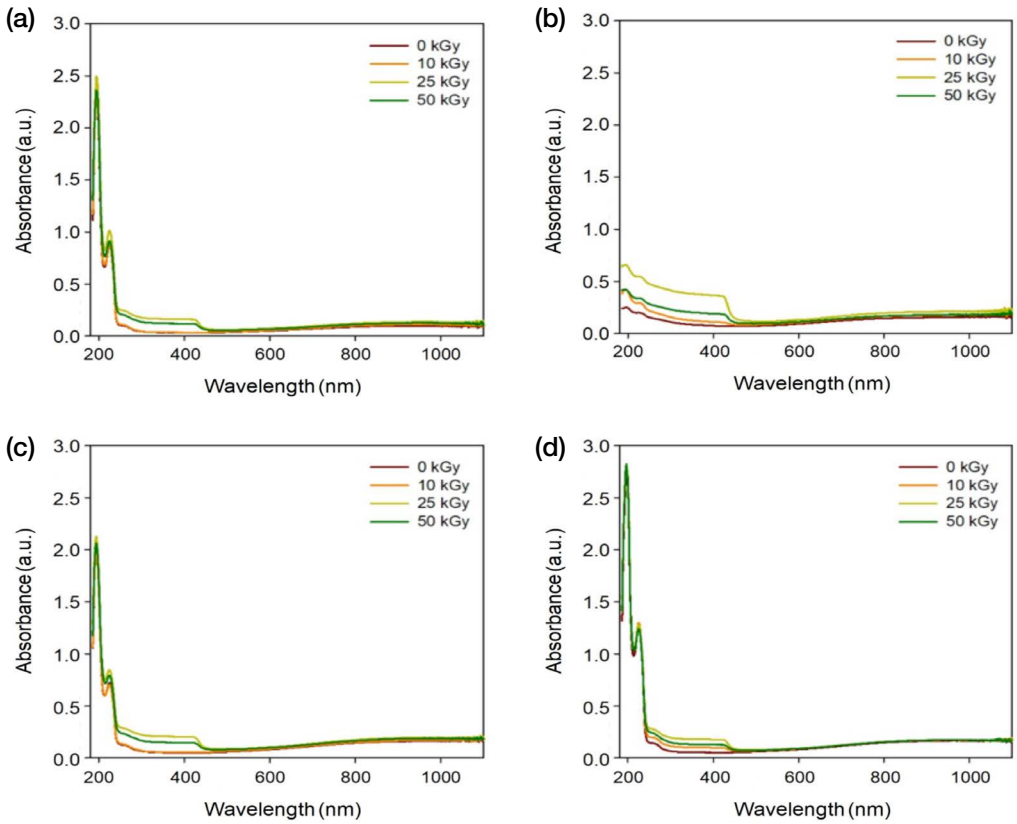

Fig. 6. Oxidation and doping state of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) : Poly(styrenesulfonate) (PEDOT : PSS) films by gamma-ray: (a) PH1000, (b) PEDOT0.5, (c) PEDOT2.5, and (d) PEDOT5.0

조사량으로 감마선 조사를 시행하였다. 또한, 스핀 코팅을 이용하여 필름을 제작한 후 전도도 향상을 위해 진한 황산 처리를 통해 최종적인 필름을 제작하였다. 감마선은 높은 에너지로써 조사 선량 및 선량율에 따라 고분자의 가교, 절단, 분해 등을 유도할 수 있으며, 이를 통해 PEDOT의 화학적 전기적 특성을 조절하여 다양한 분야에 응용이 가능할 것으로 사료된다.

Fig. 5(a)와 Table 3는 PEDOT : PSS 파티클의 diameter를 측정한 결과이다. PH1000의 diameter는 499.2 nm를 확인하였으며, PEDOT0.5, PEDOT2.5, PEDOT5.0의 diameter는 각각 3195, 271.7, 286.4 nm를 확인하였다. PEDOT0.5의 경우, 높은 diameter를 보였는데 이는 PEDOT0.5의 고르지 못한 코팅 상태에서도 확인된 것처럼 높은 diameter를 확인하였다. 또한, 감마선 조사 후 입자의 diameter를 확인한 결과,

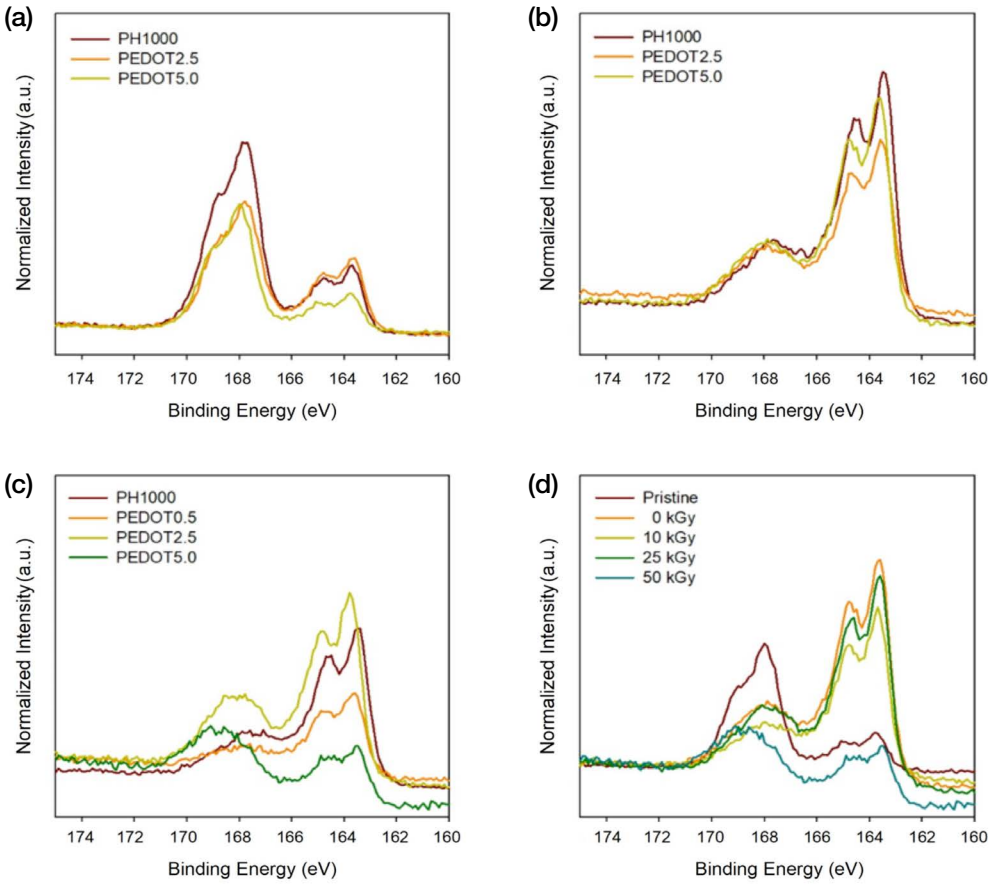

Fig. 7. XPS spectra of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) : Poly(styrenesulfonate) (PEDOT : PSS) films by gamma-ray: (a) Bare, (b) Post-treatment, (c) Post-treatment after radiated at 50 kGy, and (d) PEDOT5.0 with different radiation dose.

감마선 조사량이 증가할수록 감소되는 것을 확인하였다. 감마선에 의해 diameter가 낮아진 이유는 over oxidation 되면서 PEDOT : PSS 사슬 사이의 반데르발스 힘 혹은 정전기적 인력이 증가하여 linear 또는 expand한 체인 상태에서 코일 형태로 변했음을 예상할 수 있었다(Cho *et al*. 2018).

Fig. 5(b)는 PSS 비율에 따라 합성된 PEDOT 필름의 모폴로지를 광학현미경을 통해 확인하였다. PEDOT0.5의 경우, PSS의 양이 충분하지 않기 때문에 필름 표면이 고르지 못하게 코팅된 것을 확인할 수 있었다. 또한, 진한 황산으로 후 처리하고 난 후에도 코팅이 고르지 못한 것을 확인하였다. 이는 PSS 양이 적을수록 용액 상에서 합성하기 위해서는 PEDOT을 용매 안에서 안정하게 분산시켜 줄 수 있는 적당량의 음이온인 PSS가 함유 되어야 하는 것으로 사료된다. 반면에, PEDOT2.5 및 PEDOT5.0는 고르게 코팅이 된 것을 확인하였으며, 후 처리 후에도 필름의 표면은 변함이 없는 것을 확인할 수 있었다.

감마선 조사 후 PEDOT : PSS의 도핑 상태를 확인하기 위해 UV을 측정하였다. 흡광도가 증가하면 over oxidation상태인 폴라론 혹은 바이폴라론의 상태가 증가된다는 보고가 있다(Massonnet *et al*. 2014). 폴라론 혹은 바이폴라론의 상태로의 변화에 따라 PEDOT 주쇄 사슬에서의 입자 형태가 벤제노이드 구조에서 퀴노이드 구조로 변화하면서 PEDOT 사슬 간의 패킹 혹은 반데르발스 힘 또는 정전기적인력이 증가하여 효율적인 전기 전도도를 나타나게 된다(Park *et al*. 2014). Fig. 6에서 보는 바와 같이, 감마선 조사량이 10 kGy에서 50 kGy로 증가할수록 흡광도가 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 이를 통해 PEDOT에 감마선을 조사하였을 때, 감마선 조사에 의해 over oxidation 상태로 변하는 것을 확인할 수 있었다.

Fig. 7에서 보는 바와 같이, 도판트 비율 및 감마선 조사선량에 따른 PEDOT : PSS의 화학적 구조를 XPS를 통해 확인하였다. Styrene sulfonate (SS, 171~167 eV)와 EDOT (167~163 eV)를 확인한 결과, 감마선 조사 후 SS와 EDOT의 피크 강도가 감소되는 것을 확인할 수 있었으며, PSS의 비율이 증가할수록 PEDOT 피크의 강도가 감소하였다. 이는 PSS 대비 PEDOT 함량의 감소와 절연체의 특성 때문으로 사료되며, 감마선 조사 후 PEDOT : PSS의 S2p의 강도가 낮아지는 것을 확인할 수 있었다. 감마선에 의해 PEDOT :

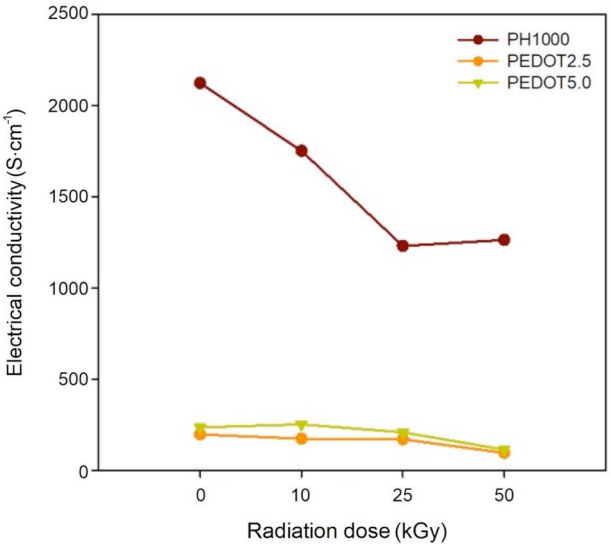

Fig. 8. Conductivity of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) : Poly (styrenesulfonate) (PEDOT : PSS) films by gamma-ray.

PSS의 화학적 구조가 변화되었으며, PH1000의 경우에는 전도도가 감소되는 것을 확인하였다.

Fig. 8을 통해 전도도를 확인한 결과, PH1000은 25 kGy까지 화학적 구조가 분해되어 전도도가 2125 S·cm^{-1}에서 1232 S·cm^{-1}로 감소되는 것을 확인하였다. 반면에, 50 kGy에서는 더 이상 감소되지 않고 전도도가 유지되는 것을 확인하였다. PEDOT의 경우, PH1000에 비해 낮은 전도도를 확인하였다. 또한, 감마선 조사 후 전도도는 약간 감소하였지만 큰 변화는 없는 것을 확인하였다. 일반적으로 전기전도도는 캐리어 농도와 캐리어 이동도에 의해 결정되며 PEDOT : PSS의 경우 PEDOT과 PSS 사이의 반데르발스 힘 및 정전기적인력을 감소시켜 상분리를 유도하여 전도도를 향상시킨다(Cho *et al*. 2018). 하지만 감마선 조사에 의해 PEDOT : PSS의 화학적 구조의 변화를 통해 상분리 유도에 방해를 주어 전도도가 감소되는 것으로 사료된다. 이를 통해 감마선 조사에 의해 화학적 및 전기적 특성을 조절하여 다양한 분야에 응용이 가능할 것으로 사료된다.

결 론

도판트 비율과 감마선 선량에 의해 PEDOT : PSS의 화학적 및 전기적 특성에 어떤 영향을 미치는지 확인한 결과, 감마선을 이용하여 PEDOT : PSS의 도핑 상태를 조절할 수 있음을 확인하였으며, 도판트의 비율에 따라 수용액 상의 안정성 및 diameter의 변화가 전기전도도에 영향을 미친다는 것을 확인할 수 있었다. 또한, 감마선 조사 선량에 따라 PEDOT : PSS의 화학적 구조의 peak 강도의 감소 및 증가를 XPS를 통해 확인하였으며, UV 흡광도를 통해 합성의 유무와 도핑 상태를 확인할 수 있었다. PEDOT : PSS의 diameter의 변화를 통해 감마선에 의해 PEDOT : PSS 사슬이 코일 형태를 유발하는 것으로 예상할 수 있었으며, 이를 통해 PEDOT : PSS의 도핑 효과와 전기전도도의 변화를 확인할 수 있었다. 따라서, 감마선을 이용하여 전도성 고분자의 화학적 및 전기적 특성의 변화를 유도할 수 있으며, 바이오 전극 및 센서 등의 바이오 분야 또는 촉매 보조재 및 전자부품 등의 다양한 분야의 응용이 가능할 것으로 기대된다.

사 사

본 연구는 과학기술정보통신부의 재원으로 방사선기술개발사업(NRF-2017M2A2A6A01019324)의 지원받아 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

Cho CK, Hwang WJ, Eun K, Choa SH, Na SI and Kim HK. 2011. Mechanical flexibility of transparent PEDOT: PSS electrodes prepared by gravure printing for flexible organic solar cells. *Sol. Energy Mater. Sol Cells*. **95**(12):3269-3275.

Cho H, Cho W, Kim Y, Lee JG and Kim JH. 2018. Influence of residual sodium ions on the structure and properties of poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate). *RSC Adv*. **8**:29044-29050.

Chou TR, Chen SH, Chiang YT, Lin YT and Chao CY. 2015. Highly conductive PEDOT: PSS films by post-treatment with dimethyl sulfoxide for ITO-free liquid crystal display. *J. Master. Chem. C*. **3**(15):3760-3766.

Collins GE and Buckley LJ. 1996. Conductive polymer-coated fabrics for chemical sensing. *Synth. Met*. **78**(2):93-101.

Cui Z, Bahry T, Dazzi A, Bui TT, Goubard F and Remita S. 2019. Conducting polymers synthesized by γ-radiolysis in very acidic aqueous medium. *Radiat. Phys. Chem*. **159**:47-56.

Dai L. 2007. Electrochemical sensors based on architectural diversity of the π-conjugated structure: Recent advancements from conducting polymers and carbon nanotubes. *Aust*. **60**(7):472-483.

Galvin ME and Wnek GE. 1982. Electrically conductive polymer composites: polymerization of acetylene in polyethylene. *Polymers*. **23**(6):795-797.

Jang H, Park J and Kim FS. 2019. Doped State and Solubility Changes in PEDOT: PSS Thin Films by High En-

ergy Gamma Ray Irradiation. *Physica Status Solidi(a)*. **216**(9):1800980.

Jeong MH, Sanger A, Kang SB, Jung YS, Oh IS, Yoo JW, Kim GH and Choi KJ. 2018. Increasing the thermoelectric power factor of solvent-treated PEDOT : PSS thin films on PDMS by stretching. *J. Mater. Chem. A*. **6**:15621-15629.

Kaloni TP, Schreckenbach G and Freund MS. 2016. Band gap modulation in polythiophene and polypyrrole-based systems. *Sci. Rep*. **6**:36554.

Kanatzidis MG, Wu CG, Marcy HO and Kannewurf CR. 1989. Conductive-polymer bronzes. Intercalated polyaniline in vanadium oxide xerogels. *J. Am. Chem. Soc*. **111**(11):4139-4141.

Kanatzidis MG, Wu CG, Marcy HO, DeGroot DC and Kannewurf CR. 1990. Conductive polymer/oxide bronze nanocomposites. Intercalated polythiophene in vanadium pentoxide (V2O5) xerogels. *Chem. Mater*. **2**(3):222-224.

Kim J, Park C, Im S, Lee H and Kim JH. 2019. Effect of molecular weight distribution of PSSA on electrical conductivity of PEDOT: PSS. *RSC Adv*. **9**(7):4028-4034.

Kim N, Kee S, Lee SH, Lee BH, Kahng YH, Jo YR, Kim BJ and Lee K. 2014. Highly Conductive PEDOT : PSS Nanofibrils Induced by Solution Processed Crystallization. *Adv. Mater*. **26**:2268-2272.

Kim SM, Kim CH, Kim Y, Kim N, Lee WJ, Lee EH and Yoon MH. 2018. Influence of PEDOT: PSS crystallinity and composition on electrochemical transistor performance and long-term stability. *Nat. Commun*. **9**(1):1-9.

Kim Y, Hwang H, Kim NK, Hwang K, Park JJ, Shin GI and Kim DY. 2018. π-Conjugated Polymers Incorporating a Novel Planar Quinoid Building Block with Extended Delocalization and High Charge Carrier Mobility. *Adv. Mater*. **30**:1706557.

Li C, Bai H and Shi G. 2009. Conducting polymer nanomaterials: electrosynthesis and applications. *Chem. Soc. Rev*. **38**(8):2397-2409.

Liao J, Si H, Zhang X and Lin S. 2019. Functional sensing interfaces of PEDOT: PSS organic electrochemical transistors for chemical and biological sensors: a mini review. *J. Sens*. **19**(2):218.

Massonnet N, Carella A, Jaudouin O, Rannou P, Laval G, Celle C and Simonato JP. 2014. Improvement of the Seebeck coefficient of PEDOT : PSS by chemical reduction combined with a novel method for its transfer using free-standing thin films. *J. Mater. Chem. C*. **2**:1278-1283.

Park H, Lee SH, Kim FS, Choi HH, Cheong IW and Kim JH. 2014. Enhanced thermoelectric properties of PEDOT : PSS nanofilms by a chemical dedoping process. *J. Mater. Chem. A*. **2**:6532-6539.

Park JS, Jeong JO, Gwon HJ, Jeong SI and Lim YM. 2019a. Mechanical and Electrical Characterization of Silicone/Poly(acrylic acid) Hydrogel by Radiation. *J. Radiat. Ind*. **13**(1):25-30.

Park JS, Jeong JO, Gwon HJ, Jeong SI, Nho YC and Lim YM. 2019b. Synthesis and Characterization of Manuka Honey Loaded Carboxymethyl Cellulose Hydrogel Prepared by Gamma-ray Irradiation. *J. Radiat. Ind*. **13**(3):243-248.

Petsagkourakis I, Pavlopoulou E, Portale G, Kuropatwa BA, Dilhaire S, Fleury G and Hadziioannou G. 2016. Structurally-driven enhancement of thermoelectric properties within poly(3, 4-ethylenedioxythiophene) thin films. *Sci. Rep*. **6**:30501.

Piro B, Mattana G, Zrig S, Anquetin G, Battaglini N, Capitao D and Reisberg S. 2018. Fabrication and use of organic electrochemical transistors for sensing of metabolites in aqueous media. *Appl. Sci*. **8**(6):928.

Raghu S, Archana K, Sharanappa C, Ganesh S and Devendrappa H. 2016. Electron beam and gamma ray irradiated polymer electrolyte films: Dielectric properties. *J. Radiat. Res. Appl. Sc*. **9**(2):117-124.

Ramaty R, Mandzhavidze N, Kozlovsky B and Murphy RJ. 1995. Solar atmospheric abundances and energy content in flare-accelerated ions from gamma-ray spectroscopy. *Astrophys. J. Lett*. **455**(2):L193.

Sonkawade RG, Kumar V, Annapoorni S, Vaijapurkar SG and Dhaliwal AS. 2010. Effects of gamma ray and neutron radiation on polyanilne conducting polymer, *Indian. J. Pure. Ap. Phy*. **48**(7):453-456.

Stepien L, Roch A, Schlaier S, Dani I, Kiriy A, Simon F and Leyens C. 2016. Investigation of the thermoelectric power factor of KOH-treated PEDOT: PSS dispersions for printing applications. *Energy Harvesting and Systems* **3**(1):101-111.

Wang Y, Zhu C, Pfattner R, Yan H, Jin L, Chen S and Chen Z. 2017. A highly stretchable, transparent, and conductive polymer. *Sci. Adv*. **3**(3):e1602076.

Wen Y and Xu J. 2017. Scientific Importance of Water Processable PEDOT-PSS and Preparation, Challenge and New Application in Sensors of Its Film Electrode: A Review. *J. Polym. Scl. Pol. Chem*. **55**(7):1121-1150.

Wu CH, Don TM and Chiu WY. 2011. Characterization and conversion determination of stable PEDOT latex nanoparticles synthesized by emulsion polymerization. *Polymer* **52**:1375-1384.

Zhang S, Li Y, Tomasello G, Anthonisen M, Li X, Mazzeo M and Cicoira F. 2019. Tuning the electromechanical properties of PEDOT : PSS films for stretchable transistors and pressure sensors. *Adv. Electron. Master*. **5**(6):1900191.

Zhao L, Gwon HJ, Lim YM, Nho YC and Kim SY. 2015. Gamma ray-induced synthesis of hyaluronic acid/chondroitin sulfate-based hydrogels for biomedical applications. *Radiat. Phys. Chem*. **106**:404-412.

Zhao W, Nugay II, Yalcin B and Cakmak M. 2016. Flexible, stretchable, transparent and electrically conductive polymer films via a hybrid electrospinning and solution casting process: In-plane anisotropic conductivity for electro-optical applications. *Displays*. **45**:48-57.

Received: 14 April 2020
Revised: 7 May 2020
Revision accepted: 22 May 2020