

증기중합으로 제조된 전도성 고분자 박막의 전기 변색 특성

이지예·김유나·김은경[†]

연세대학교 화학생명공학과
(2009년 12월 8일 접수, 2009년 12월 28일 수정, 2009년 12월 29일 채택)

Electrochromic Property of a Conductive Polymer Film Fabricated with Vapor Phase Polymerization

Jiyea Lee, Yuna Kim, and Eunyoung Kim[†]

Department of Chemical and Biomolecular Engineering, Yonsei University, 262 Seongsanno, Seodaemun-gu, Seoul 120-749, Korea

(Received December 8, 2009, Revised December 28, 2009, Accepted December 29, 2009)

요약: 전도성 고분자 중 안정성이 높은 Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT)을 이용하여 전기변색 박막을 제조하고 박막제조 방법에 따른 전기변색 특성을 연구하였다. PEDOT 박막은 전기중합법과 증기중합법에 의해 제조되었고, 두 가지 방법 모두 도핑되지 않은 중성 상태에서 짙은 푸른색을 띠는 박막으로 제조되었다. 전기변색 특성을 평가하기 위하여 UV-Vis spectrophotometer와 Cyclic voltammetry가 사용되었으며, 산화/환원 시 표면은 AFM으로 관찰되었다. 전기 중합법으로 제조된 PEDOT 박막에 비해 증기중합에 방법에 의해 제작된 PEDOT 박막의 표면이 거칠기 50 nm 이내로 균일 하였다. 특히 증기 중합법을 이용하여 제조된 전기 변색 소재의 특성도 응답성 1.5초 이내, 49%의 투과율 차이, 402의 변색 효율을 보여 박막의 특성 향상으로 전기변색특성이 향상 된 결과를 보였다.

Abstract: Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT), which has the highest stability in conducting polymer was employed to electrochromic (EC) film and studied about electrochromic properties according to the film fabrication method. PEDOT films were coated by two different methods, electropolymerization (EP) and vapor phase polymerization (VPP). Both of PEDOT films showed dark blue color at dedoped neutral state. Spectroelectrochemistry, switching ability and stability of the devices were investigated by UV-Vis Spectrophotometer and Cyclic voltammetry. Surface morphologies of the PEDOT VPP film at oxidized and reduced state were obtained by AFM. The average surface roughness of the PEDOT-VPP film was 50 nm and more homogeneous than that of the PEDOT-EP. The EC property from the PEDOT-VPP film was improved compared to that of the PEDOT-EP film, to show a response time of 1.5 sec, transmittancechange of 49%, and coloration efficiency of 402.

Keywords: electrochromism, conducting polymer, thiophene, vapor phase polymerization, electrochromic property

1. 서 론

전기변색(Electrochromic) 박막은 전압을 인가하였을 때 전기화학적인 산화 또는 환원반응에 의해 가역적으로 색 변화가 일어나 광의 투과도를 제어할 수 있으며 디스플레이, 광고판, 및 기타 표시소자에 응용될 수 있다[1,2]. 유기 또는 무기물질이 전기변색의 재료로 이용되며,

기존의 액정디스플레이(LCD)나 발광다이오드(LED)에 비해 응답속도가 느리지만 적은 비용으로 넓은 면적의 소자로 제작될 수 있고 소비전력이 낮기 때문에 스마트 창, 스마트 거울, 전자종이 등에 응용될 수 있다[3,4]. 최근 전기변색 소자의 물질로서 많은 관심을 받고 있는 전도성 고분자는 빠른 반응 속도, 큰 색 대비율, 높은 변색 효율 등의 장점을 지니고 있다[5-7]. 가장 높이 점유된 파이 전자 띠(Valance band)와 가장 낮게 점유되지 않은 띠(Conduction band) 사이의 에너지 차이(E_g)가

[†]주저자(e-mail: eunkim@yonsei.ac.kr)

물질의 성질을 결정하며, 이 물질의 광학적 성질은 doping/dedoping을 조절해 바꿀 수 있다. 환원상태에서 색이 나타나고 산화상태에서 소색 되는 것을 환원발색(cathodic coloration)이라고 하며 WO_3 , Nb_2O_5 , MoO_3 , TiO_3 등이 환원발색의 재료로 알려져 있다. 또한 환원상태에서 색을 띠지 않고, 산화상태에서 컬러가 나타나면 산화발색(anodic coloration)이라 하며 V_2O_5 , IrO_2 , NiO 등이 대표적인 산화발색의 재료들이다[8].

본 연구에서는 폴리티오펜(Polythiophene) 계열 중에 가장 널리 이용되고 있는 PEDOT (Poly(3,4-ethylenedioxythiophene))을 이용한 전기변색 박막의 제조방법과 그 특성을 연구하였다. 비교적 낮은 에너지 차이를 가지고 있는 PEDOT은 환원상태에서 색이 나타나는 환원발색으로, doped 상태에서는 투명한 파란색을 나타내고 dedoped 된 상태에서는 진한 파란색을 나타낸다[9,10]. 전기 중합 법, 증기 중합 법의 두 가지 박막 제조 기술을 사용하였으며, 두 박막을 이용한 전기변색 소자의 특성 평가를 통해 향상된 특성을 보이는 박막 제조 조건을 최적화 시켰다[11].

2. 실험장치 및 방법

2.1. 물질 및 기기

3,4-ethylenedioxythiophene (EDOT)을 단량체로 사용하였으며, Lithium perchlorate ($LiClO_4$)는 전해질 염으로, anhydrous acetonitrile은 용매로 전기중합에 사용되었다. 증기 중합을 위한 산화제로는 Iron(III) p-toluenesulfonate hexahydrate을 사용하였고 Isopropyl alcohol과 pyridine이 사용되었다. 모든 시약들은 Aldrich에서 구매되었다.

물질의 특성 평가를 위하여 Avaspec-2048 fiber spectrometer가 사용되어 UV-vis의 흡광도를 측정하였고, Cyclic voltammetry 측정을 위하여 CHI624B이 사용되었다. Alpha step (TENCOR INSTRUMENTS, Alpha-step IQ)을 사용하여 박막의 두께를 측정하였고, 표면 관찰을 위하여 Atomic Force Microscope (AFM) (Digital Instruments, Santa Barbara, CA)이 사용되었다.

2.2. PEDOT 박막 형성

첫 번째로 전기중합을 이용하여 박막을 형성하였다. Acetonitrile 10 mL에 $LiClO_4$ 1 mol과 EDOT 0.05 M을 넣어 전기중합에 필요한 용액을 제조하였다. 박막 형성을 위하여 0 V와 +1.5 V (Scan rate : 0.5 V/s) 범위 내에서

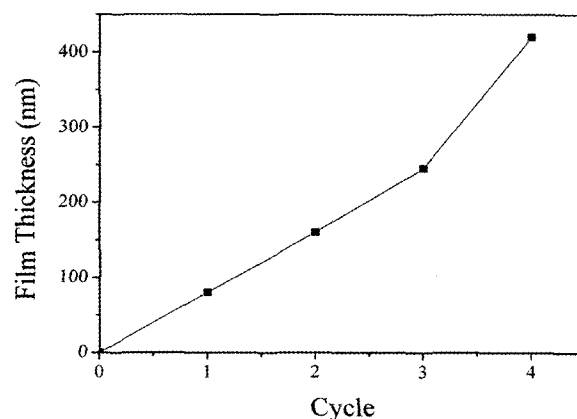


Fig. 1. Film thickness change according to the number of cycle in PEDOT-EP.

CV를 이용하여 순환하였으며, ITO 유리를 작업전극으로 하는 3전극 시스템에서 CV 순환 횟수 조절을 통하여 두께를 조절하였다.

두 번째 방법은 EDOT 단량체의 증기 상태를 이용하여 고분자 박막을 형성하는 것으로, 미리 제조된 산화 용액을 스핀코팅 법을 사용하여 ITO 유리에 1,600 rpm에서 20초 동안 코팅 시켜준다. 그 후, 밀폐된 유리 상자에 준비된 ITO 유리를 붙이고 75°C 정도에서 10분간 EDOT 증기를 올려주면 PEDOT 박막이 형성 된다. 이때는 증기에 노출시켜 주는 시간에 따라 박막의 두께를 조절할 수 있다.

2.3. 소자 제작 및 구성 성분

전기변색 특성의 측정에 활용 될 소자는 두 장의 ITO 유리의 샌드위치 형 타입인 2전극 형태로 제작 되었다. 스페이서 안에 채워질 전해질은 액체 전해질이 사용되었으며, Tertbutylammonium perchlorate (TBAP)와 γ -Butyrolacton으로 구성되었다.

3. 결과 및 고찰

전기중합에 의해 PEDOT 박막을 제조하는 방법은 전해질 용액에 녹아 있는 모노머인 EDOT이 1 V 이상의 전압을 걸어주면 산화 되면서 중합되어 전극에 전착되는 원리를 이용한다[12]. 따라서 Cyclic Voltammogram을 사용하여 일정 전위 내에서 순환시키면 EDOT이 중합되어 투명한 전극이 PEDOT 막으로 도포된다. 전기중합된 PEDOT 박막은 모노머 농도가 일정할 때 Cycle 수에 따라 필름의 두께를 조절할 수 있었다. Fig. 1에 나타난

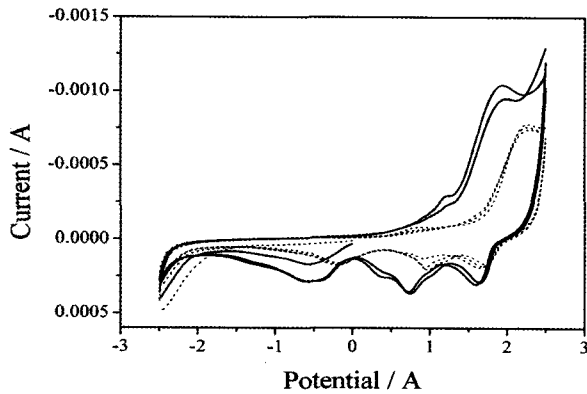


Fig. 2. Cyclic Voltammogram of PEDOT films in the applied potential from -2.5 V to +2.5 V with a scan rate of 0.1 V/s ; PEDOT-EP film (Dotted line) and PEDOT-VPP film (Solid line).

바와 같이 3 cycle 까지는 한번 cycle 할 때마다 약 80 nm 씩 박막두께가 증가하였다. 그러나 cycle 회수가 증가하면 박막의 균일도가 떨어져 더 두껍게 박막이 자라는 것을 알 수 있었다.

한편 증기 중합법은 EDOT증기가 기질 위에 코팅된 산화제 막에 도달하게 되면 기질 위에서 PEDOT으로 중합되는 원리를 이용하는 것이다[11,13]. EDOT은 75°C에서 증기중합이 가능하였으며 박막은 기체에 노출 시켜주는 시간에 의해 두께 조절이 가능하였다. 초기에는 분당 약 30 nm 씩 두께가 증가하여 3분 증착 후 120 nm, 5분 증착 후 155 nm의 두께로 박막이 제조되었다. 그러나 증착 시간이 길어지면 박막 두께 증가율이 줄어들어, 10분 증착 후 박막두께는 200 nm가 되었다.

상기 두 가지 다른 방법으로 만들어진 박막의 전기변색 특성 비교를 위하여 두께별로 2전극 소자를 제작하여 테스트 하였으며, 그 결과 같은 조건에서 가장 큰 투과도 차이를 보이는 박막이 선택되었다. 전기중합에서는 2 Cycle의 160 nm 박막(PEDOT-EP) 이, 증기중합에서는 3-min의 120 nm 박막(PEDOT-VPP)이 선택되었고, 각각 590 nm에서 37%과 49%의 투과도 차이를 보였다[14]. 선택된 박막의 특성을 측정하기 위하여 액체 전해질을 이용한 전기변색 소자가 제작되었으며, CV, UV-vis spectra, 투과율, 전기변색 응답 속도 등이 측정되었다.

Fig. 2는 Cyclic Voltammogram 결과로, -2.5 V부터 +2.5 V까지 스캔 하였을 때 전기중합에 의한 점선 결과보다 실선의 VPP가 훨씬 활발한 전자의 이동을 보였다. 산화/환원 피크의 이동을 보았을 때도 VPP에 의한 소자의 산화/환원 피크가 0쪽으로 이동하여, 더 낮은 전압을

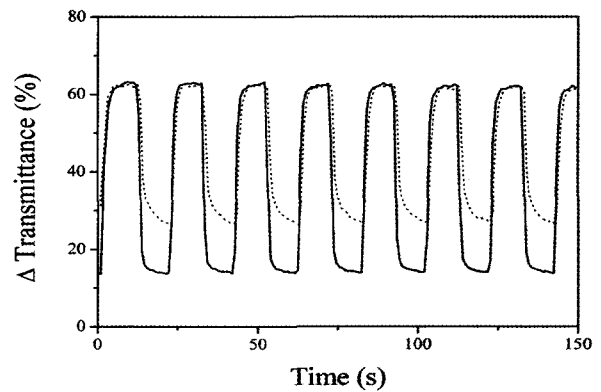


Fig. 3. Optical response of PEDOT films was monitored at 590 nm ; Potential applied between +2.5 V and -2.5 V with 10 sec duration time. ; PEDOT-EP film (Dotted line) and PEDOT-VPP film (Solid line).

주어도 전기변색 특성을 관찰 할 수 있음을 알 수 있다.

가시광선 색 변화는 전기변색 소자의 중요한 특징이며, 얼마나 색이 변하는지를 아는 것은 소재를 결정하는 중요한 기준이 된다. 이에 따라 +2.5 V와 -2.5 V사이의 전압을 걸어주며 590 nm에서 색대비(Contrast ratio (CR))가 측정되었으며, 전기중합과 증기중합에 의해 형성된 박막의 색대비는 Fig. 3의 결과에 따라 각각 2.4와 4.4의 값을 나타내었다[15].

또 하나의 전기변색 소재의 특성을 평가하는 방법은 응답속도(response time)를 측정하는 것이다. 탈색/변색된 상태에서 최대 색 대비의 70%까지 변색/탈색이 되는 시간을 측정하여 전기변색의 반응속도를 측정하는 것으로, PEDOT-VPP의 경우 1.5초 이내의 반응 시간을 가지며 전기중합에 의한 것 보다 향상된 특성을 나타냈다.

Fig. 4는 UV-vis을 이용하여 전기변색 소자의 투과도를 인가된 전압에 따라 기록한 것이다. 150 nm정도로 비슷한 두께를 가지는 PEDOT 필름을 이용하였을 때 전기중합에 의한 Fig. 4(a)보다 증기중합에 의한 Fig. 4(b)가 더욱 큰 투과도 변화를 보였다. +2.5 V에서 -2.5 V까지 일정 간격을 두고 전압을 인가해 주었으며, 가장 큰 투과도를 보이는 590 nm의 파장에서 투과도를 측정한 결과 증기중합에 의한 것이 약 50%의 투과도 차이를 보였다.

변색 효율(coloration efficiency, CE)은 필름의 단위 면적당 주입된 전하에 따른 광학 흡광도의 변화를 나타내며 다음 식에 의해 계산되었다[2,16].

$$\eta = \frac{\log(T_b / T_c)}{Q}$$

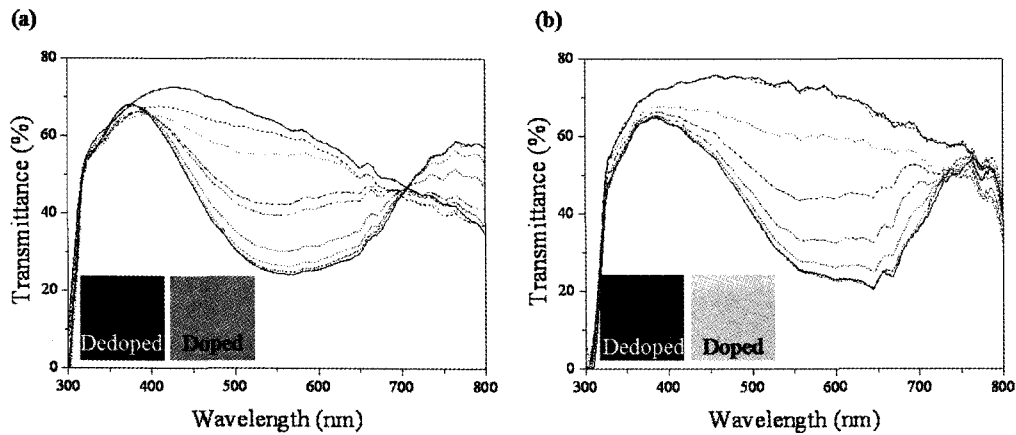


Fig. 4. UV-vis transmittance of (a) electropolymerized (PEDOT-EP) and (b) vapour phase polymerized PEDOT film (PEDOT-VPP) according to the applied potential, from top to bottom ; +2.5 V to 2.5 V.

상기 식에서 η 과 Q 는 변색 효율과 전기변색 박막의 단위 면적당 주입되는 전하량, T_b 와 T_c 는 탈색과 변색 상태에서 전기변색 물질을 통해 투과된 빛의 세기를 나타낸다. 계산 결과에 따르면 PEDOT-VPP의 경우 402의 변색 효율을 가지며, 이는 전기중합 된 박막의 216의 약 2배에 달하는 변색 효율이다.

전기변색 소재의 특징 중에 하나는 memory effect가 있다는 것이다. 이것은 한 번 전기를 가하였을 경우 더 이상 전기를 가하지 않아도 변색/탈색이 가능하다는 것을 의미하고, 에너지 효율 면에서 매우 유리한 소재라 할 수 있다. 각각의 소자를 doped상태가 되게 3 V를 인가해 준 후 180분 동안 관찰 한 결과, PEDOT-VPP의 경우 약 30% 투과도가 감소한 반면, 전기중합된 PEDOT의 경우 40%의 투과도가 감소하였다. 여태까지 측정된 전기 변색 특성을 간단히 Table 1에 정리하였다.

표면 특성 관찰을 위하여 AFM으로 박막의 roughness가 측정되었다. Fig. 5에 비교한 바와 같이 PEDOT-VPP의 경우 전기중합 된 PEDOT에 비교하였을 때보다 균일한 표면을 가지며, 이에 따라 앞서 평가된 전기 변색 특성에서 향상된 결과를 보였다. Fig. 5의 (c)와 (d)는 각각 산화되었을 때와 환원되었을 때의 PEDOT-VPP 표면을 보여주는 AFM 이미지이다. PEDOT 전극이 산화 되면 리튬 이온(Li^+)이나 전자가 주입되면서 doped 상태로 변하며 전기변색 소자는 투명한 파란색을 띤다. 이때의 roughness는 52.3 nm로 높은 값을 가진다. 반면 전극이 환원되어 dedoped 상태가 되면 리튬 이온이나 전자가 방출되면서 파란색으로 변색이 되고, 11.6 nm의 비교적 낮은 roughness값을 가진다.

Table 1. Electrochromic Properties of Electrochromic Devices Using PEDOT-VPP and PEDOT-EP

	PEDOT-VPP	PEDOT-EP
Film Fabrication	Vapor polymerization	Electro polymerization
Δ Transmittance (%) ^(a)	49	37
Coloration Time ^(b)	1.5	2
Bleaching Time ^(c)	1.3	1.8
Coloration Efficiency ^(d)	402	216
Memory Effect for 180 min ^(e)	74%	66%

(a) Transmittance (%) at 590 nm. (b) Switching time to the 70% of colored state. (c) Switching time to the 70% of bleached state. (d) $\eta = \log(T_b / T_c) / Q_a$ (cm²/C). (e) Transmittance change within 180 min after 3 V appliance

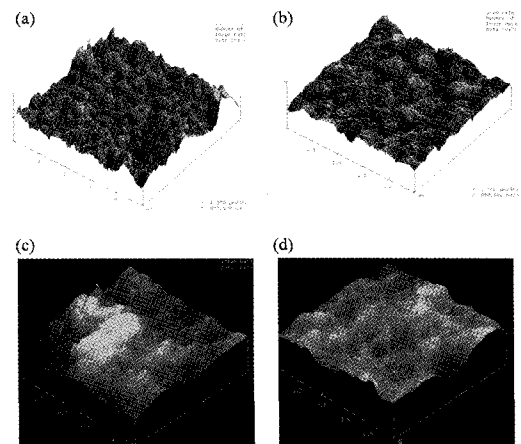


Fig. 5. AFM images of PEDOT-EP and VPP film at each state ; (a) Oxidized state PEDOT-EP with 86.8 nm roughness, (b) reduced state PEDOT-EP with 59.2 nm roughness, (c) Oxidized state PEDOT-VPP with 52.3 nm roughness and (d) reduced state PEDOT-VPP with 11.6 nm roughness.

4. 결 론

전기중합과 증기중합에 의해 ITO 전극 위에 코팅된 PEDOT 박막을 전기변색 소자에 적용하여 특성을 비교하였다. 그 결과 증기중합에 의해 만들어진 박막이 더 균일하며 낮은 roughness를 가지고 있었고, 전기중합된 박막보다 뛰어난 특성을 보였다. 증기중합된 박막으로 만들어진 소자는 49%의 투과도 차이, 1.5초 이내의 응답 속도, 402의 변색 효율 등의 특성을 가지고 있다.

사 사

본 논문은 서울시 산학연 협력사업(10816), 교육과학기술부의 재원으로 한국연구재단의 지정 패턴집적형 능동 폴리머 소재센터의 지원을 받아 이루어졌습니다(NO. R11-2007-050-00000-0).

참 고 문 헌

1. R. J. Mortimer, "Electrochromic materials", *Chem. Soc. Rev.*, **26**, 147 (1997).
2. J. Lee, Y. N. Kim, Y. J. Kim, J. Back, and E. Kim, "Multi-Color Electrochromic Device Based on Organic Electrochromic Materials", *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **491**, 74 (2008).
3. P. M. S. Monk, R. J. Mortimer, and D. R. Rosseinsky, *Electrochromism : Fundamentals and Applications*, VCH Ltd. (1995).
4. Y. Kim and E. Kim, "Electrochromic properties of nanochromic windows assembled by the layer-by-layer self-assembly technique", *Curr. Appl. Phys.*, **6**, e202 (2006).
5. R. J. Mortimer, K. R. Graham, C. R. G. Grenier, and J. R. Reynolds, "Influence of the Film Thickness and Morphology on the Colorimetric Properties of spray-Coated Electrochromic Disubstituted 3,4-Propylenedioxythiophene Polymers", *Appl. Mater. Interfaces.*, **10**, 2269 (2009).
6. Y. Kim and E. Kim, "Conductive Polymer Patterning on a Photoswitching Polymer Layer", *Macromol. Res.*, **14**, 584 (2006).
7. J. Seo, D. Roh, J. Park, J. Koh, S. Maken, and J. Kim, "Preparation of Proton Conducting Crosslinked Membranes From PS-b-PHEA Diblock Copolymer and Poly(vinyl alcohol)", *Membrane Journal*, **18**, 23 (2008).
8. J. Roncali, "Conjugated poly(thiophenes): synthesis, functionalization, and applications", *J. Chem. Rev.*, **92**, 711 (1992).
9. Y. Coskun, A. Cirpan, and L. Toppare, "Construction of electrochromic devices using thiophene based conducting polymers", *J. Mater. Sci.*, **42**, 368 (2007).
10. K. Grunathan, A. V. Murugan, R. Marimuthu, U. P. Mulik, D. P. Amenerkar, "Electrochemically synthesised conducting polymeric materials for applications towards technology in electronics, optoelectronics and energy storage devices", *Mater. Chem. Phys.*, **61**, 173 (1999).
11. B. W. Jensen, D. W. Breiby, and K. West, "Base inhibited oxidative polymerization of 3,4-ethylenedioxy thiophene with iron(III)tosylate", *Synthetic Metals*, **152**, 1 (2005).
12. N. Sakmeche, J. J. Aaron, M. Fall, S. Aeiych, M. Jouini, J. C. Lacroix, and P. C. Lacaze, "Anionic micelles; a new aqueous medium for electropolymerization of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) films on Pt electrodes", *Chem. Commun.*, **2723** (1996).
13. B. Winther-Jensen and K. West, "Vapor-Phase Polymerization of 3,4-Ethylenedioxythiophene: A Route to Highly Conducting Polymer Surface Layers", *Macromolecules*, **37**, 4538 (2004).
14. G. A. Sotzing, J. R. Reynolds, and P. J. Steel, "Electrochromic Conducting Polymers via Electrochemical Polymerization of Bis(2-(3,4-ethylenedioxy)thienyl) Monomers", *Chem. Mater.*, **8**, 882 (1996).
15. Y. Hwang and H. Ko, "Electrochromic Polymers and Devices", *Polym. Sci. Technol.*, **20**, 307 (2009).
16. A. A. Argun, P. H. Aubert, B. C. Thompson, I. Schwendeman, C. L. Gaupp, J. Hwang, N. J. Pinto, D. B. Tanner, A. G. MacDiarmid, and J. R. Reynolds, "Multicolored Electrochromism in Polymers : Structures and Devices", *Chem. Mater.*, **16**, 4401 (2004).