

동적광산란 기기를 이용한 PEDOT:PSS 입자 분석

PEDOT:PSS Particle Analysis Using DLS(Dynamic Light Scattering)

김소연 · 신강현 | Soyeon Kim · Kanghyun Shin

Department of Energy & Electronic Materials, Surface & Nano Materials Division
Korea Institute of Materials Science (KIMS),
797, Changwon-daero, Seongsan-gu, Changwon-si, 51508, Korea
E-mail: kimso1965@kims.re.kr

1. 서론

고분자의 입자 크기 및 분산도 측정은 중합과 고분자의 화학적, 기계적 성질을 다루는데 있어서 중요한 변수로 작용할 뿐만 아니라 많은 상업적 합성고분자 제품들은 대부분 고분자 입자가 수용액 상에 분산되어 있는 형태의 고분자 라텍스(Latex)로 만들어진다. 이렇게 얻어진 라텍스 입자는 주로 100~500 nm 정도의 비교적 작은 입자 사이즈를 가지기 때문에 일반적인 광학현미경으로는 측정이 힘들며 대부분 입자크기가 모두 동일하지 않고 불규칙하게 다양한 크기의 입자가 혼재되어 있기 때문에 입자 형태 및 크기, 무게, 분산도 등을 고려한 입자 분석이 요구된다. 또한 일반적인 고분자와는 달리 전도성 고분자(conducting polymer)는 크기에 따라 서로 입자들 간의 인력의 크기의 척도인 제타전위(zeta potential) 등이 달라지고, 이로 인해서 전도도가 달라지기 때문에 입자의 크기를 정확하게 분석하는 게 더 중요시된다. 다양한 전도성고분자 중 폴리에틸렌디옥시 티오펜 (poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonate), PEDOT:PSS)는 유기 및 인쇄 전자기기에서 가장 널리 사용되는 전도성 고분자 중 하나이다. PEDOT:PSS 필름은 고분자의 형태, 이온 및 전자 전도도를 이해하기 위해 광범위하게 연구되어 왔으나 필름을 형성하기 위한 코팅 등의 공정을 위한 전처리 과정으로 요구되는 고분자의 분산에 대해서는 이론적인 해석에 대한 연구는 거의 전무하다. 본 총설에서는 동적광산란(dynamic light scattering, DLS)를 이용한 PEDOT:PSS의 입자 분석에 대해서 소개를 하고자 한다.

2. 서론

2.1 DLS의 원리 및 장단점

광산란법(light scattering)은 정적광산란법(static light scattering, SLS)와 동적광산란법(dynamic light scattering, DLS)로 나눌 수 있다. SLS는 묽게 희석된 시료를 레이저를 이용해서 입자가 빛을 산란시키면서 나오는 파장의 변화를 통해 입자의 크기를 분석하고 산란된 빛의 세기는 입자의 크기와 굴절률과 관련이 있으며, DLS는 SLS처럼 시료에 레이저를 이용해서 측정하지만 차이로는 고정된 탐지각을 가지면서 일정시간마다 산란되는 빛의 파장을 측정한다.

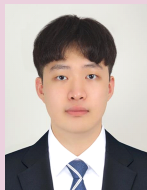
Author



김소연

2017
2017
2020-현재

연세대학교 화공생명공학과 (박사)
한국재료연구원 (Post-Doc.)
한국재료연구원 선임연구원



신강현

2022
2024-현재

동아대학교 화학과 (학사)
부산대학교 나노융합기술학과
(석사과정)

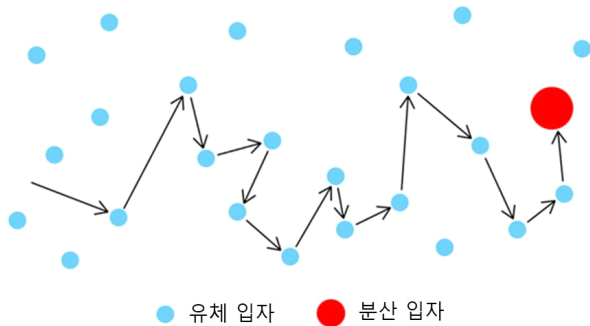


그림 1. 브라운 운동(Brown motion).

준탄성 광산란(quasi-elastic light scattering, QELS)이라고도 언급되는 DLS의 원리는 기본적으로 입자의 크기에 따라 달라지는(그림 1) 브라운 운동(Brownian motion)의 속도를 측정하는 것이다. 브라운 운동은 액체나 기체속에서 입자들이 불규칙하게 운동하고 있는 것으로 움직이는 유체의 점도, 온도, 입자의 크기에 의존적이다. 이 때 용액에 있는 입자의 크기가 큰 경우에는 용매와의 표면적이 크기 때문에 주변 액체 분자와의 충돌들이 비교적 적어서 입자의 움직임이 적고 작은 분자의 경우 주변 액체 분자와의 충돌이 많기

때문에 입자가 더 많은 불규칙적인 운동을 한다. DLS는 이러한 입자의 브라운 운동속도를 측정을 이용하여 입자의 크기를 분석하는 것으로, 입자의 운동속도에 영향을 주는 점도나 온도 와 같은 특성들을 분석 시 잘 제어해야 한다.

DLS는 브라운 운동의 속도를 확산계수(diffusion coefficient)로 정량화하는 것이다. 입자가 분산되어 있는 샘플에 레이저를 조사하면 레이저의 빛이 운동하는 입자에 의해서 산란이 되고 이 때 산란된 빛의 세기를 일정한 시간 동안에 측정하면 그림 2와 같은 그래프를 얻을 수 있다. 그림 2에서처럼 입자 크기가 큰 경우에는 산란되는 빛의 세기가 완만하게 요동치고, 이와 반대로 작은 경우 빛의 세기가 빠르게 요동친다. 즉 입자가 크면 확산계수가 작고, 입자가 작으면 확산계수가 크다. 확산계수로부터 입자의 사이즈를 확인하는 방법은 그림 3에 나와있는 상관관계 함수 $G(\tau)$ 와 scattering vector를 characteristic decay rate에 대입하면 확산계수를 구할 수 있다. 예를 들어 큰 입자의 경우에는 입자가 천천히 움직이기 때문에 $G(\tau)$ 가 상대적으로 오랫동안 일정한 값을 가지다가 감소되는 반면, 작은 입자의 경우에는 입자가 빠른 속도로 움직이기 때문에 $G(\tau)$ 가 상대적으로 빠르게 감소된다. 입자에 따라서 브라운 운동의 속도가 다르기 때문에 그에 따른

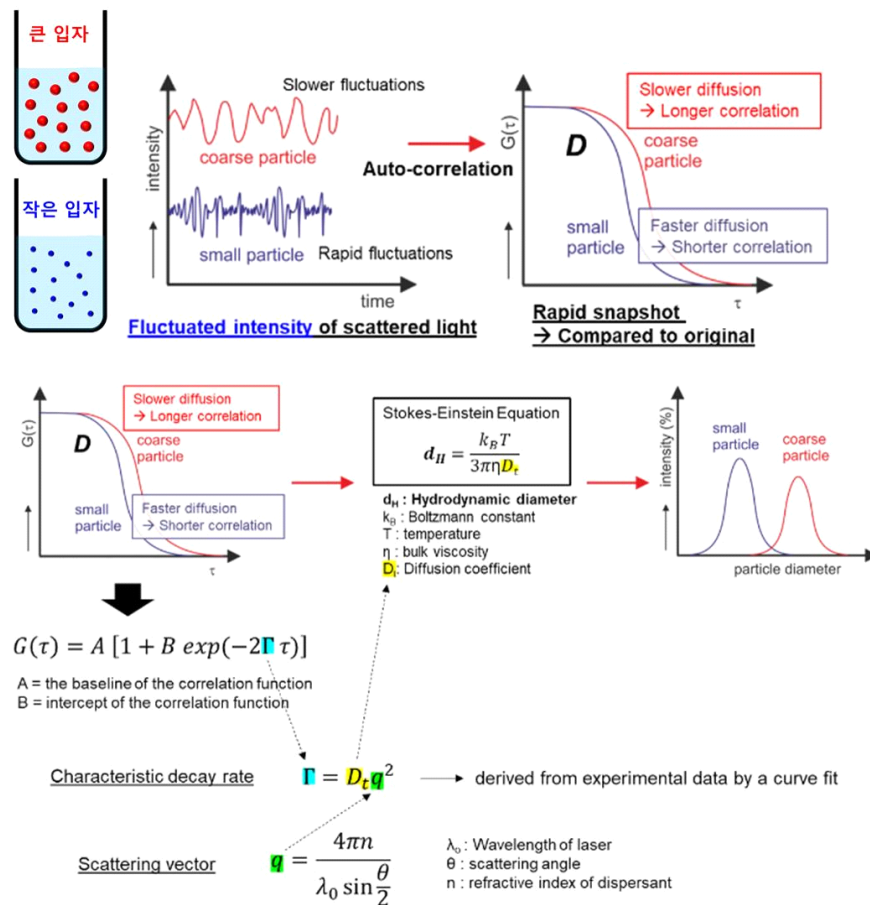


그림 2. DLS를 이용한 입자 크기별 측정 및 확산계수를 이용한 입자 사이즈 계산.

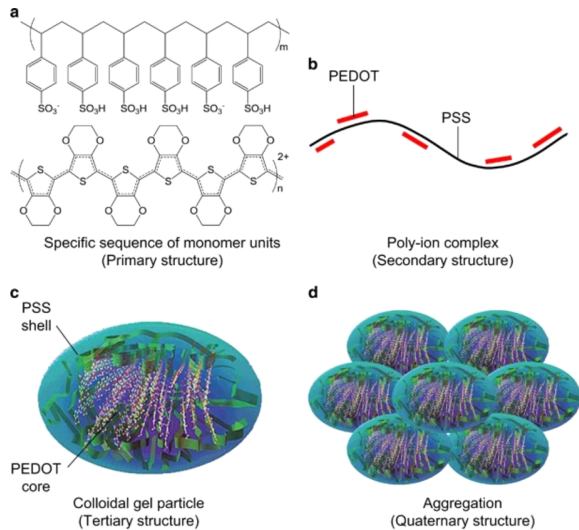


그림 3. PEDOT:PSS 구조.¹

상관관계 함수인 $G(r)$ 가 구해질 수 있는 것이다. 마지막으로 Stoke-Einstein equation에 확산계수와 실험 조건을 대입하면 DLS를 이용해서 입자 사이즈에 대한 정보를 얻을 수 있다. 또한 DLS분석으로 얻어지는 입자의 사이즈는 유체역학적 반경(hydrodynamic diameter)으로, 표면에 계면 활성제(surfactant)와 같은 안정제(stabilizer)에 의해 분산되어 있으면 결과 값이 실제보다 클 수도 있고 용액에 이온이 많이 존재한다고 해도 유체역학적 사이즈에 영향을 주기도 한다. 이러한 이유로 DLS는 분석하는 입자가 구(sphere)의 형태라고 가정하고 분석하기 때문에 구가 아닌 다른 형태에는 유리하지 않다. 하지만 짧은 측정시간과 넓은 측정 범위(0.003~5 μm), 소량의 샘플만으로도 분석이 가능하다는 장점이 있어 고분자 뿐만이 아닌 다양한 재료 분석에 이용되고 있다.

2.2 DLS 기반 PEDOT:PSS 입자 분석

PEDOT:PSS는 투명하고 낮은 산화환원 포텐셜과 적절한 밴드갭(band gap)을 가지는 PEDOT과 주로 Ca, Na, K와 같은 이온들을 제거하기 위한 이온교환수지(ion exchange resin)로 사용되는 PSS를 이용한 고분자 혼합물(polymer mixture)이다. 이러한 PEDOT:PSS는 다양한 방법으로 코팅을 할 수 있어 박막 형성에 용이하며, 높은 광 투과율을 가짐과 동시에 비교적 전도성이 높고 화학적, 물리적 안정성도 높은 특징을 가지고 있어 다양한 분야에 적용되고 있다(그림 3). PEDOT:PSS는 주로 구형태로 유체역학적 반경에도 잘 맞을 뿐만 아니라 측정 정확도도 높아 DLS를 이용한 입자 분석법이 적합하다고 볼 수 있다.

PEDOT:PSS는 상업적 제품으로 Clevios P, Clevios PH1000을 대표적으로 들 수 있으며, 이 두 제품은 PEDOT:PSS의 농도와 PEDOT과 PSS의 비율은 1:2.5로 유사하나 전기전도도 특성은

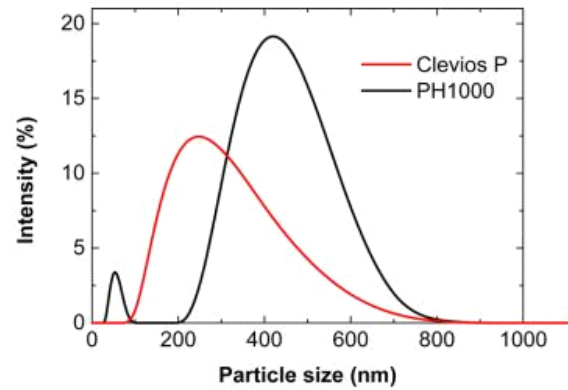


그림 4. DLS를 이용한 Clevios P 및 Clevios PH1000의 입자 분포 결과.

매우 다르다. 싱가포르 국립대학 Jianyong Ouyang 그룹에서 발표한 연구결과⁴에 따르면 그림 4에 나타난 바와 같이, Clevios P는 255 nm에서 90~712 nm의 크기 분포를 나타내는 반면, Clevios PH1000의 경우 255~712 nm의 대다수(>90%)와 32~79 nm의 소수(<10%)를 갖는 두 개의 크기 분포 피크를 확인할 수 있다. 즉 Clevios PH1000가 Clevios P보다 더 높은 PEDOT 분자량을 갖는다고 볼 수 있다.

Clevios PH1000은 다양한 PEDOT:PSS 제품군 중 약 1,000 S/cm 이상의 고전도성을 가지므로 가장 널리 알려진 제품으로 스웨덴 린셰핑대학에서 발표한 논문²에서는 이러한 Clevios PH1000을 이용해 다양한 pH 수준과 이온 강도에 대해 분자동역학(molecular dynamics, MD) 시뮬레이션과 DLS 측정을 통한 입자 형태, 크기, 전하 밀도 및 제타전위에 대해 보고했다. PEDOT:PSS의 입자의 DLS 분석 결과를 통해 모폴로지(morphology)와 제타전위의 경향과 MD 시뮬레이션의 경향이 일치함을 통해 시뮬레이션 결과의 정확도를 입증하였다. DLS부피 분포(그림 5 상단 a)를 보면 대부분이 16 nm 내에 있고 30 nm 이상인 입자는 극히 일부에 불과하다는 것을 알 수 있는 반면, 이온강도(pH 3.5) 샘플은 대다수 직경이 100

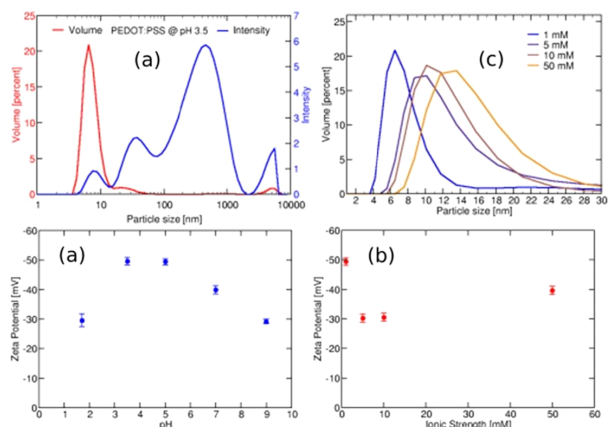


그림 5. DLS를 이용한 PEDOT:PSS 입자(상) 및 제타전위 측정 결과(하).

nm를 초과하고 더 낮은 부분이 30 nm 미만임을 알 수 있다. 입자 크기의 이러한 차이점은 자기상관 함수에서 크기 분포를 평가하는 방법에 내재되어 있다. 강도 분포의 경우, Stokes-Einstein 방정식을 사용하여 입자에 의해 산란되는 빛의 양을 입자 크기로 변환하나 레일리 근사에 따르면 입자가 클수록 더 많은 빛이 산란된다. 이는 분산액에 큰 입자의 작은 부분이라도 존재하면 강도 분포에 큰 기여를 한다는 것을 의미한다. 기존의 도핑 전후의 PEDOT:PSS의 입자크기는 일반적으로 30 nm에서 1 μ m 사이로 보고⁴⁻⁷ 되었으나, 해당 논문의 경우 PEDOT:PSS 입자의 직경이 16 nm 이내인 것으로 관찰되었다. 이는 WAXS, SAXS, AFM 및 STM을 사용하여 조사한 바와 같이 PEDOT:PSS 필름이 15~20 nm 사이를 나타내는 일부 다른 연구³에서도 유사한 수치이다. 또한 DLS로 측정한 pH 및 이온 강도 변화에 따른 제타전위 경향은 각각 그림 5 하단 (a, b)에 나타내었다. 측정값은 pH가 3.5에서 9로 증가하면서 -50 mV에서 -30 mV 사이이고, pH가 1.7로 낮아지면 -30 mV로 감소하는 것을 볼 수 있다. 또한 이온 강도가 1 mM에서 10 mM로 증가함에 따라 제타전위가 -50 mV에서 -30 mV로 감소하고 50 mM NaCl에서 다시 -39 mV로 증가함을 보여준다.

3. 결론

본 분석총설에서는 DLS의 원리와 특징에 대해서 설명하고 이를 이용한 PEDOT:PSS의 입자 분석에 대해서 소개하였다. 입자의 크기 및 분산도는 최종 물질의 물리·화학·기계적 성질

결정에 있어서 중요한 변수로 작용할 뿐만 아니라 합성 공정에 있어서도 점도에 많은 영향을 미쳐서 공정의 안정성을 좌우하기도 한다. 특히 DLS를 이용한 고분자의 입자분석은 기존 분석법에 비해 신속하고 정확하게 입도 분석이 가능하고 물질과 관계 없이 간단하게 입자당 농도를 측정가능하고 액체의 점도를 알면 평균 크기 또한 산출이 가능하다는 등의 다양한 장점이 있어 기초연구에서 산업현장까지 폭넓게 사용되고 있으며, 앞으로도 다양한 소재의 신물성을 분석하고, 새로운 소재를 개발하는데에 활용될 수 있을 것이다.

참고문헌

1. T. Takano, H. Masunaga, A. Fujiwara, H. Okuzaki, and T. Sasak, *Macromolecules*, **45**, 3859 (2012).
2. K. Jain, A. Y. Mehandezhiyski, I. Zozoulenko, and L. Wågberg, *J. Colloid Interface Sci.*, **584**, 57 (2021).
3. T. Horii, Y. Li, Y. Mori, and H. Okuzaki, *Polym. J.*, **47**, 695 (2015).
4. Z. Fan, D. Du, H. Yao, and J. Ouyang, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **9**, 11732 (2017).
5. Y. Xu, P. A. Patsis, S. Hauser, D. Voigt, R. Rothe, M. Günther, M. Cui, and X. Yang, *Adv. Sci.*, **6**, 1802077 (2019).
6. M. Horikawa, T. Fujiki, T. Shirotsaki, N. Ryu, H. Sakurai, S. Nagaoka, and H. Ihara, *J. Mater. Chem. C*, **34**, 8881 (2015).
7. G.-F. Wang, X.-M. Tao, J. H. Xin, and B. Fei, *Nanoscale Res. Lett.*, **4**, 613 (2009).