

플라즈마 중합된 폴리티오펜 필름의 제조

김태영, 김종은, 김원중, 서광석
고려대학교 재료금속공학부

Preparation of plasma-polymerized polythiophene films

Tae Young Kim, Jong Eun Kim, Won Jung Kim, Kwang S. Suh
Department of Materials Science and Engineering

Abstract - Plasma polymerization of thiophene was carried out in a vacuum reactor with capacitively coupled electrode. This paper describes the dependence of molecular structure and electrical properties on the polymerization conditions such as plasma energy, mass flow rate and pressure. The plasma polymerized thiophene films were characterized by FT-IR spectroscopy and SEM. The IR analysis revealed the thiophene rings are broken by the discharge energy.

1. 서 론

전도성 고분자는 그림 1에 나타낸 바와 같이 분자구조가 공액이중결합(π conjugation)으로 되어있어 전자전도를 가능하게 하는 고분자로 최근 많은 응용분야에서 활발한 연구가 진행되고 있다. 폴리아닐린, 폴리피롤, 폴리티오펜등은 전도성 고분자의 대표적인 예로서 적절한 도펀트로 도핑되면 전기전도도를 갖게 되는데 이중 폴리티오펜은 높은 전기전도도뿐만 아니라 주위 환경에도 안정하여 트랜지스터, 전기발광소자, 센서등과 전기 전자 및 광학소자 분야에 적용이 가능하다.

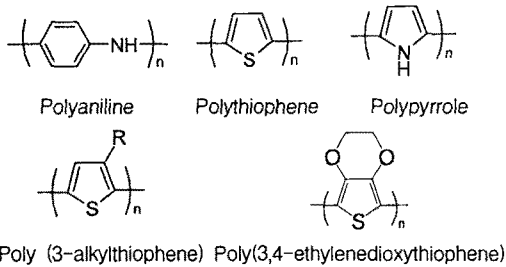


그림 1. 대표적인 전도성 고분자 및 티오펜계 유도체
FIG. 1 Typical conductive polymer and its derivatives.

그러나 이러한 전도성 고분자는 π 결합으로 인해 고분자 사슬간의 인력이 강하며, 또한 도핑되었을 경우 도펀트와 인접 고분자 사슬간의 강한 인력에 의해 불용, 불용의 특성을 가지므로 가공성에 많은 제약이 있다. 따라서 가공성 향상을 위해 용매에 녹는 전도성 고분자 또는 그의 유도체를 화학적으로 합성하는 연구가 수행되고 있으며, 또한 전기화학적으로 합성하는 연구도 활발히 진행되고 있다 [1].

플라즈마 중합(Plasma polymerization)은 용액합성시에 필요한 용매가 전혀 필요없으며, 상온에서 다양한 기판에 얇은 고분자 박막을 증착할 수 있는 방법으로, 기

체상태의 단량체(monomer)에 전기장을 인가하게 되면 전기장내에 있는 자유전자(free electron) 또는 이온(ion)들이 운동하면서 가스상의 단량체와 충돌하여 플라즈마를 형성하게 되고 활성화된 단량체가 산화되면서 결국 기판위에서 고분자 필름을 형성하게 된다 [2-4]. 화학중합된 전도성 고분자를 용매에 녹여 필름을 제조했을때와 비교했을 때 플라즈마 합성의 가장 큰 장점으로는 용매를 사용하지 않는다는 점이다. 전도성 고분자를 용액을 코팅하여 고분자 필름을 만들 경우에는 건조하는 과정에서 용매가 기화된 자리에 핀홀(pinhole)이 생길수 있고 치수변화가 생겨 균일한 박막을 얻지 못하게 되는 반면 플라즈마 합성은 환경친화적이면서도 균일한 고분자 박막을 얻을 수 있다. 또한 전도성 고분자를 용매에 녹이기 위해서 분자량의 제약이 있을 수 있으나 플라즈마 합성시 분자량을 크게 할 수 있으므로 높은 전기전도도를 기대할 수 있다. 이러한 장점외에도 플라즈마 합성법은 증착시간과 필름두께간의 선형적인 비례관계에 있어 필름의 두께조절이 용이할 뿐 아니라 복잡한 형상의 기판에 적용될 수 있으며 대상기판과 고분자 필름과의 접착력이 좋아 여러종류의 기판을 사용할 수 있는 장점이 있다 [2].

전기화학적 중합법과 비교했을 경우에도 전기화학적 중합법은 전극자체가 기판이 되므로 기판이 전도성을 가져야 하는 제약이 있으며, 반응에 참여하는 단량체가 전극표면에서만 활성화되는 반면에 플라즈마 중합시에는 플라즈마내에 있는 단량체 전체가 활성화되는 장점이 있다.

플라즈마 중합시 생성된 고분자 필름의 몰로로지 및 전기적 특성은 플라즈마 중합 조건에 크게 영향을 받게 되므로 본 실험에서는 티오펜계 전도성 고분자를 플라즈마 중합하였을 경우 플라즈마 에너지, 챔버내 압력, 단량체의 유입량등과 같은 실험변수에 따라 생성된 폴리티오펜 필름의 분자구조적 특성과 전기적 특성에 대해 연구하였다.

2. 본 론

2.1 실험

2.1.1 플라즈마 중합

폴리티오펜의 중합은 그림 2에 나타낸 바와 같이 스테인레스 스틸로 된 플라즈마 리액터내에서 수행하였다. 플라즈마 생성을 위해 최대 300 W의 플라즈마 에너지 용량을 갖는 RF 발생장치를 이용하여 양쪽 전극에 라디오 주파수(13.56 MHz)의 전압을 인가하였다. 챔버내의 진공유지를 위해 로터리 진공펌프를 사용하여 챔버내 압력이 $< 1 \times 10^{-3}$ 까지 될 수 있도록 하였으며, 챔버내 압력은 피라니 압력계로 측정하였다.

폴리티오펜의 합성을 위해 플라스크내에 액상의 티오펜 단량체를 약 60 °C로 가열하여 기체 상태로 만들고 플라스크와 챔버사이에 있는 니들밸브를 조절하여 플라즈마 합성에 사용되는 단량체의 양을 조절할 수 있도록 하였다. 플라즈마 합성시 증착속도는 Ar, N₂등의 캐리어

가스를 흘려줌으로써 증가시킬 수 있는데 이는 RF 전압을 인가시 캐리어 가스가 에너지가 들뜬 상태로 되면서 이온이나 전자형태로 되고 다시 티오펜 단량체와 충돌하여 더욱 많은 양의 여기된 티오펜 단량체를 만들어 줌으로써 중합개시작용을 도와주기 때문이다 [4]. 따라서 본 연구에서도 Ar가스를 캐리어 가스로 하여 티오펜 단량체를 버블링하여 기체상태의 Ar과 티오펜 단량체가 챔버안으로 들어가도록 하였다.

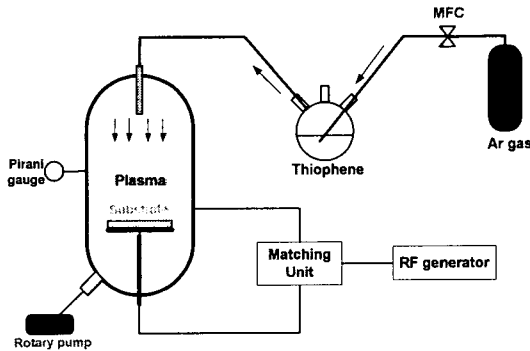


그림 2. 플라즈마 중합 장치의 개략도
FIG. 2 Experimental setup for plasma polymerization

표 1. 플라즈마 중합조건

Plasma polymer	PPTH(5)	PPTH(10)
Gas added	Ar	Ar
RF Power	5	10
Initial Pressure (torr)	5×10^{-2}	
Combined Pressure (tor)	1.5×10^{-1}	
Fm(gas) (sccm)	10	10
Rd (nm min ⁻¹)	23.2	36.6
Duration of polymerization (min)	5, 10, 20,	

표 1에 플라즈마 중합조건을 나타내었다. 캐리어 가스인 Ar 가스의 유입속도는 10 sccm으로 고정하였으며 플라즈마 파워는 5 W와 10 W를 가해 이 조건에서 분자구조의 차이점을 분석하였다. 초기 압력은 5×10^{-2} 으로 하였으며 Ar 가스와 티오펜 단량체가 챔버내로 유입되면서 챔버내 압력이 1.5×10^{-1} 으로 높아졌을 때 플라즈마를 발생시켜 중합을 시작하였으며 중합시간에 따라 샘플을 얻어 증착속도를 계산하였다.

2.1.2 도핑

플라즈마 중합된 폴리티오펜 필름은 고체 상태의 I₂가 들어있는 밀폐된 용기에 넣어 기체상태의 I₂가 필름 내부에 침투할수 있도록 1시간동안 노출시켜 도핑하였다.

2.1.3 분석

필름의 두께는 유리기판위에서 중합된 폴리티오펜 필름을 α -step profiler (Tencor Co.)를 이용하여 측정하였으며, 여기서 측정된 값과 중합시간을 고려하여 증착속도를 계산하였다. 플라즈마 중합된 폴리티오펜 필름의 분자구조는 KBr 셀위에 증착하여 FT-IR (Nicolet, Avata 320)를 통해 분석하였다. 플라즈마 에너지에 따른 중합된 필름의 모폴로지는 SEM 이미지 사진을 통해 분석하였다.

2.2 결과 및 토의

그림 3에 반응시간에 따른 폴리티오펜 필름의 두께변화를 나타내었다. 플라즈마 에너지를 5W와 10 W 가했을 경우 모두 중합시간과 중합된 필름의 두께와는 선형적인

관계를 가짐을 볼 수 있으며 10 W의 플라즈마 에너지를 가했을 경우 5 W의 플라즈마 에너지를 가했을 경우 보다 필름의 두께가 큰 것을 볼 수 있다. 이는 플라즈마 에너지가 증가함에 따라 더 많은 양의 티오펜 단량체를 활성화시켜 반응에 참여하게 함으로써 증착속도를 증가시켰기 때문으로 생각된다.

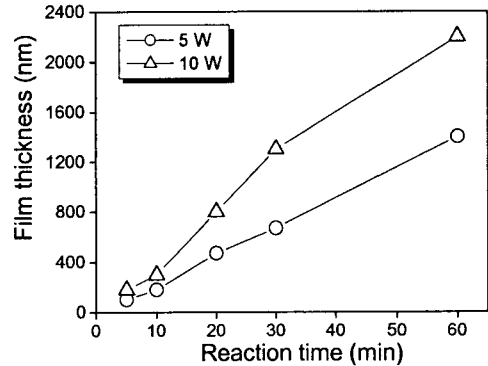


그림 3. 반응시간에 따른 폴리티오펜 필름의 두께
FIG. 3 Thickness of polythiophene films as a function of reaction time

플라즈마 에너지를 5 W와 10 W로 했을 때 FT-IR 스펙트럼의 차이는 관찰되지 않았으며, 그림 4에 10 W의 플라즈마 에너지로 중합된 폴리티오펜의 FT-IR 스펙트럼을 나타내었다. (a) (2923 cm^{-1})는 메틸 또는 메틸렌의 스트레칭 피크로 하이드로 카본결합을 나타내며, (c) (1677 cm^{-1})는 S-C=O 로 thiol ether를 나타낸다. (d) (1437 cm^{-1}) 피크는 CH₂-S를 나타내며 (e) 와 (f) (1218 cm^{-1} , 1042 cm^{-1})는 C-O와 S-O 결합을 나타낸다. (c), (e), (f)에서 볼 수 있듯이 플라즈마 중합된 폴리티오펜 필름은 다량의 산소를 포함하고 있음을 알 수 있으며, 특히 티오펜 단량체나 용액중합으로 제조된 폴리티오펜에서 관찰되는 티오펜 링 특성피크 (1580 , 1490 , 1400 cm^{-1})는 잘 관찰되지 않거나 크기가 작은 반면에 (b) (2200 cm^{-1})에 threefold C-C 결합을 나타나는 것을 볼 수 있다. 이는 티오펜 단량체의 티오펜 링이 분해되면서 중합반응외에 다른 반응이 일어났음을 말해주며, 최종적으로 생성된 폴리티오펜 필름은 폴리티오펜과 다른 생성물이 혼합되어 있는 상태임을 알 수 있다.

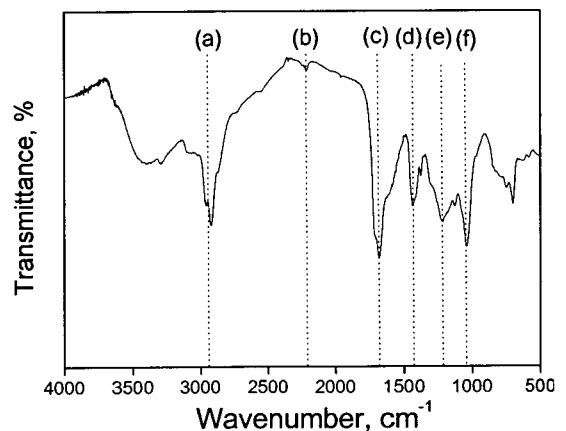
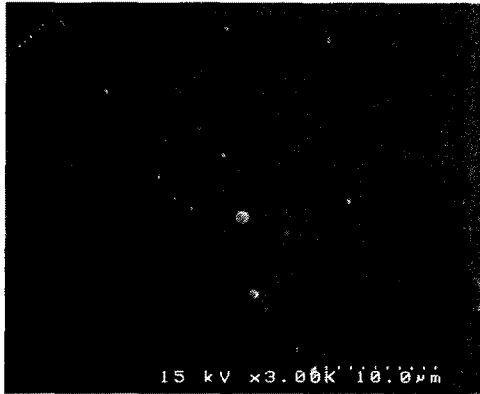
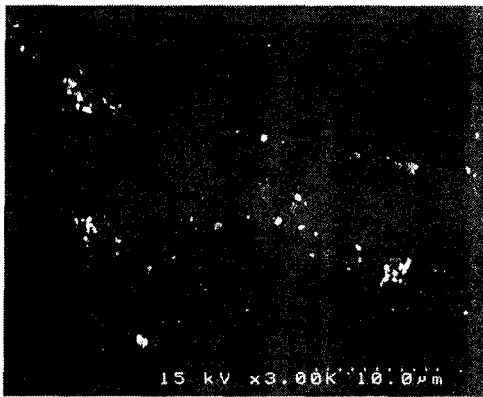


그림 4. PPTH(10)의 FT-IR 스펙트럼
FIG. 4 FTIR spectrum of PPTH(10)

플라즈마 중합에 의해 얻어진 폴리티오펜은 플라즈마 에너지 또는 단량체의 유입량과 같은 중합조건에 따라 투명한 연갈색 필름이나 연노란색의 파우더, 또는 다른 반응물로 얻어지게 되므로 중합조건이 매우 중요하게 된다. 따라서 플라즈마 에너지에 따른 모폴로지를 SEM 이미지를 통해 관찰하였으며 그 결과를 그림 5에 나타내었다. (a)와 (b)는 플라즈마 에너지를 각각 5 W, 10 W로 하여 중합된 필름의 표면을 관찰한 것이다. (a)보다는 (b)에 파우더 형태의 입자가 관찰되는 것을 볼 수 있다. 이것은 높은 플라즈마 에너지가 가해질 경우 기상상태에서 중합이 일어나서 기판위에 입자 형태로 증착되는 확률이 높아진다고 생각되어 플라즈마 에너지에 따라 중합되는 폴리티오펜의 물성에 관한 연구는 현재 진행중에 있다.



(a)



(b)

그림 5. PPTH의 SEM 이미지: (a) 5 W, (b) 10 W
 FIG. 5 SEM images of PPTH : (a) 5 W, (b) 10 W

3. 결 론

폴리티오펜을 플라즈마 중합하여 투명하고 얇은 박막의 전도성 고분자 박막을 제조하였으며, 플라즈마 중합된 폴리티오펜 필름의 분자구조와 모폴로지를 파악하였다. FT-IR 분석결과 티오펜 링이 깨지면서 폴리티오펜의 다른 생성물이 생겼음을 알 수 있었으며, SEM 분석결과 플라즈마 에너지가 증가함에 따라 기판표면에서 중합되는 것이 아니라 기상상태에서 중합되어 입자로 기판위에 떨어지므로 파우더 형태를 가지는 것으로 나타났다.

플라즈마 중합된 전도성 고분자는 중합조건에 매우 민감하게 반응하기 때문에 플라즈마 에너지뿐만 아니라 단

량체의 유입량등의 중합조건에 따른 전도성 고분자의 특성에 관한 연구는 현재 진행중에 있다.

(참 고 문 헌)

- [1] M. S. Silverstein, I. Visoly-Fisher, "Plasma poly thiophene: molecular structure and electrical pro Polymer, 43, pp 11-20, 2002.
- [2] L. M. H Groenewoud, G. H. M. Engbers, R. W Feijen, "On the iodine doping precess of pl polymerized thiophene layers", Synthetic Metals, 1 429-440, 2002.
- [3] L. M. H Groenewoud, A. E. Weinbeck, G. Engbers and J. Feijen, "Effect of dopants on transparency and stability of the conductivity of polymerised thiophene layers", Synthetic Metals, 1 143-149, 2002.
- [4] Kazuyoshi Tanaka and Tokio Yamabe, "P polymerization of 1-benzothiophene", J. Appl. Ph pp. 5653-5660, 1991.