

도전성고분자막의 합성과 특성에 관한 연구

Preparation and Characterization of Conducting Polymer Films

구할본*, 사공 건**, 박정학**, 정영언***, 박원우***, 김상현****
(Hal Bon, Gu Geon Sagong, Jung-Hak Park, Young-Eon Cheong, Won-Woo Park, Sang-Hyon, Kim)

요 약

본 연구에서는 導電性 高分子인 폴리파라퀴니렌, 폴리파라퀴니렌비닐렌 및 폴리치오펜을 화학적 및 전기화학적 합성에 의해 필름으로 합성하였으며, 각종 도판트(dopant)가 이들 고분자의 특성에 미치는 영향을 조사하였다. 이들 고분자는 이상적인 도우핑의 조건에서 미량의 도우프영역에서도 導電率은 분자 구조에 의해서 $10^{-4} \sim 10^2$ [S/cm]까지 현저히 증가하는 특성을 나타내었으며, 또한 광학적 성질도 변화하여 價電子帶와 傳導帶 사이에 새로운 準位가 형성되어 스핀 밀도의 증가와 선폭의 감소를 나타내었다.

ABSTRACT

In this study, conducting polymers such as poly(p-phenylene), poly(p-phenylene Vinylene) and polythiophene were polymerized by chemical and electrochemical synthesis. The electrical conductivity with various dopants and those concentration of these polymers were increased significantly depend on their molecular structures. The optical properties by virtue of the formation of new energy band between valence and conduction band were changed in resulting the increasement of spin density and the reduction of line width.

*전남대학교 전기공학과
**동아대학교 전기공학과
***부산전문대학 공업화학과
****경상대학교 전기공학과

이 논문은 1988년도 문교부 학술연구 조성비 지원에 의하여 연구되었음.

1. 서 론

高分子는 일반적으로 전기 저항이 대단히 높으므로 絶緣體로 생각이 되어 왔지만 최근에는 공역계 구조가 발달한 고분자가 하성되어 半導體 영역의 導電率을 갖는 고분자를 도우핑(doping)량을 제어함으로써 반도체에서 도체에 이르기까지 도전율의 제어가 가능하게 되어 광메모리 스위치, 2차 전지등 광범위한 응용가능성을 나타내고 있다. 芳香族系 고분자는 분자 구조상 어느 정도 半導電性이 예견되었지만, 일반적으로 알려진 graphite 이외에는 그다지 연구대상이 되지 않았다. 그러나 1964年 유기 화합물을 이용한 Little¹⁾의 高溫 超電導性의 제안에 자극되어 많은 연구가 활발하게 진행되고 있다. 또 가장 단순한 鎖狀 共役系 고분자 화합물인 폴리아세틸렌은 1971年에 필름화되었고, 1977年에 도우핑에 의해 높은 도전성이 발견되어 絶緣物-金屬轉移에 의한 이론적 및 공학적으로 상당히 관심을 갖게 되었다. 그후 여러 종류의 直鎖狀 共役系 고분자가 합성되고 있으나 높은 도전율을 갖는 고분자는 소수에 불과하다. 현재, 다수의 도전성 고분자가 觸媒를 이용한 化學的 重合法²⁾, 電氣化學的 重合法³⁻⁷⁾, 熱, 光, 放射線 등을 이용하는 固相 重合法²⁾, 絶緣性 고분자 혹은 有機物을 熱的, 化學的 혹은 電子線, 放射線 照射등에 의해 처리하는 방법 등의 重合法이 있다. 실제로 觸媒를 이용해서 얻어진 분말 상태에서는 물리적, 전기적 성질의 연구에는 한계가 있었으며, 폴리아세틸렌 등 일부를 제외하고는 필름화는 일반적으로 극히 어려운 실정이었으나 電氣 化學的 方法에 의해 비교적 용이하게 합성과 동시에 전극판에 도전성 고분자

필름을 얻을 수 있게 되었다. 이 방법은 원리적으로 간단하나, 양질의 필름을 얻기 위해서는 溶媒, 전해질의 농도 및 중합 전압등의 중합 조건에 따라서 膜의 성질이 크게 다르다. 이 중합법의 특징은 전극의 면적에 의해서 막의 크기와 두께를 제어할 수 있고, 얻어진 고분자는 일정량의 陰이온을 포함하기 때문에 높은 도전율을 가지며, 逆바이어스 電壓 印加에 의하여 전기화학적으로 용이하게 중성 상태(도우핑량이 완전히 방출된 경우의 상태)로 할 수 있다. 또 전기화학적으로 합성된 도전성 분자는 1~3 [eV]의 에너지 갭을 갖기 때문에 도전성 고분자의 성질을 제어할 수 있는 화학적, 전기화학적 및 이온 주입 등의 도우핑량에 의해서 반도체에서 금속적 성질로 변화하는 전기적 및 광학적 성질에 대한 보고는 별로 없다. 본 연구에서는 非縮退系의 도전성 고분자인 poly(p-phenylene) (PPP), polythiophene(PT) 및 poly(p-phenylene vinylene)(PPV)를 전기 화학적 방법 및 Murase 등의⁸⁾ 방법으로 합성하여 도우핑에 의해 반도체에서 金屬遷移 과정에서 나타나는 전기적 및 광학적 성질등에 대하여 연구하였다.

2. 실험 방법

2-1. 膜의 합성

본 실험에 사용한 PPP와 PT의 필름은 산소, 수분 등을 완전히 제거한 알곤 가스 분위기에서 전기화학적으로 합성하였다. 溶媒로써는 減壓 蒸溜를 반복하여 산수, 수분 등을 제거한 벤젠 니토릴, 니트로벤젠, 아세트니토릴을 사용하였고, 單量體도 같은 방법으로 정제하여 사용하

였다. 電解質로서는 LiBF_4 와 LiAsF_6 , CuCl_2 를 減壓下 [10^{-5} torr]에서 $60\sim 120^\circ\text{C}$ 로 가열 2~3일간 건조시켜 사용하였다. 전해질 및 단량체의 농도는 PT의 경우 $0.1\sim 1[\text{mol/l}]$, PPP의 경우 $0.1\sim 2[\text{mol/l}]$ 의 범위에서 혼합하여 電解cell에 넣어서 증합용 전해질 용액으로 하였다. 전해 cell은 양극으로는 In-Sn산화막을 코팅한 도전성 유리(conducting glass)를, 음극은 Ni판을 각각 사용하여 양극에 $5\sim 40[\text{V}]$ 의 전압을 음극에 대하여 인가하면 전극 면적당 $3\sim 5[\text{mA/cm}^2]$ 정도의 전류가 흘러서 양극인 도전성 유리 표면에 균일한 막이 성장한다. 이때 쿨롬메타를 이용하여 통과한 전하량의 조절에 의하여 막의 두께를 조정할 수 있으며, 고분자 막의 증합시 최적 조건은 분자의 종류에 따라 크게 다르므로 증합시의 전하의 효율, 막의 균일 등을 고려하여 PPP는 $30[\text{V}]$, PT는 $20[\text{V}]$ 의 증합 전압을 인가하였다. 이 합성 직후의 막의 색은 PT의 경우 청색, PPP의 경우 紫色이었다. 이와같이 전기 화학적으로 합성된 막은 일정량의 anion을 포함하기 때문에 높은 도전성을 나타낸다. 따라서 anion을 제거하기 위하여 전기화학적 방법은 물론 화학적 방법, 즉 암모니아수로 처리하여 물, 아세톤, 헥산, 클로로포름 등으로 충분히 세척한 다음 진공중에서 200°C (PT경우)와 400°C (PPP의 경우)에서 열처리한 각 고분자 필름을 중성상태 필름으로 사용하였다.

한편 PPV 필름은 Murase 등의 방법에 의해 p-xylylene bis(diethyl sulphonium bromide)를 단량체로써 이용하여 알칼리 수용액 중에서 縮重合하고 고분자 sulphonium 鹽의 수용액을 얻어서 이용액을 유리 기판상에 casting하여 고분자 sulphonium 鹽의 필름을 얻었다. 이 필

름을 減壓下에서 약 90분 동안 열분해에 의해 sulphonium 鹽 처리를 하여 橙色의 PPV를 얻었으며, 이 합성법의 개략도를 그림 1에 나타내었다.

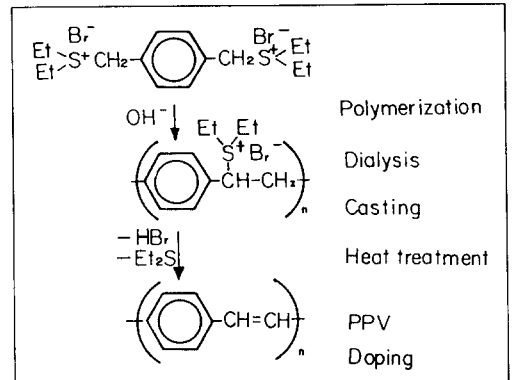


그림 1. PPV합성의 개략도

Fig.1. Schematic diagram for the synthetic method of PPV.

2-2. 특성 측정

전자 스핀 공명흡수(ESR)의 측정은 상온에서 시료를 ESR시험관에 넣어 Varian E-9 Spectrometer로, X-band[9GHz帶]에서 측정하였으며, 스핀 밀도는 표준시료와 相對定量에서 구하였다. 표준 시료로 DPPH(1, 1-diphenyl-2-picrylhydrazyl)를 이용하였다. 전기화학적 도우핑은 電解cell에 단량체를 포함하지 않은 전해액을 넣고 도전성 유리판에 증합된 필름과 대향전극으로 Li판을 삽입하여 적당한 전압을 인가함으로써 고분자 필름에 역셉터를 도우프하였으며, 이때 흡수 스펙트럼 변화의 측정은 도전성 유리판 상에 증합된 필름과 對向 電極의 Li판 및 전해액을 밀폐된 광학cell에 봉입하여 紫外-近赤外分光光度計(日位 330形)를 이용하여 측정하였으며, 도전율은 필름의 양면에 직경 0.7

[cm]의 금 전극을 진공 증착하여 2단자 및 4 단자법으로 Electrometer(Keithley 617)를 사용하여 측정하였다.

3. 실험 결과 및 검토

그림 2에 각 도전성 고분자에 대하여 인가 전압과 도우프량과의 관계를 나타내고 있는데,

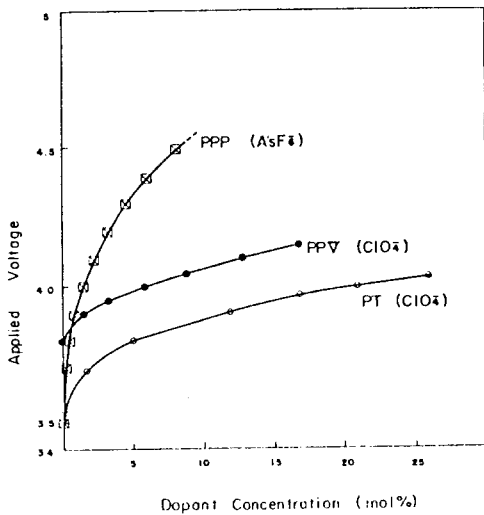


그림 2. 인가전압과 dopant 농도의 관계
Fig.2. Relation between the applied voltage and dopant concentration.

이때 최적의 도우프량을 일정한 전압을 印加하여 평형 상태에 도달할 때까지 도우핑을 행한 후 완전한 중성 상태까지 방출된 전하량을 구한 것으로 PT, PPP 및 PPV는 각각 3.5, 3.5 및 3.8 [V]에서 도우핑이 시작되었으며, 도우핑 開始 電壓은 대략 3.5~3.8[V]의 범위이었다. 이것은 Li전극에 대한 도전성 고분자의 산화 전위, 즉 價電子帶 상단의 에너지 준위가 거의 같은 값이다. 그런데 PPP의 경우는 낮은 인가 전압에서 미소량의 도우프에 의해서 인가 전압이 급상승하는 것은 가전자대의 상태 밀도가 적은 것을

의미하고, π 전자의 共役長이 PPV와 PT보다 짧음을 나타내며, 이러한 관계는 도전율과도 관계가 있는 것으로 사료된다.

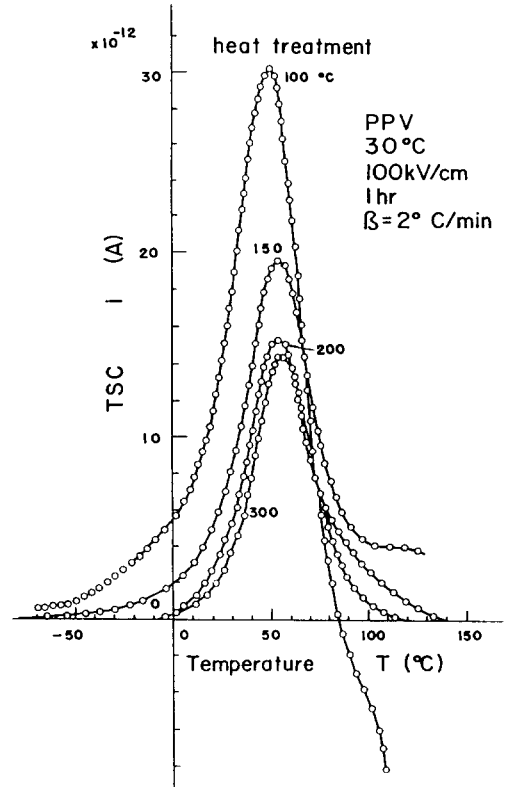


그림 3. TSC에 있어서 PPV의 열처리온도 의존성
Fig.3. TSC spectra for various heat treatment temperature of PPV.

그림 3은 여러 온도에서 열처리한 PPV에 대하여 30[°C]에서 100[KV/cm]의 전계를 60분 인가한 후 승온율 $\beta=2[°C/min]$ 로 측정된 열자극 전류이다. 이 온도 영역에서는 보통 방전 전류의 방향에 열자극 전류가 관측되었고, 60 [°C]부근에서 피크가 나타나고 있으며, 또 열처리 온도가 증가함에 따라 열자극전류는 전체적으로 감소하였다. 이것은 열처리 온도에 의해서 結晶化度 및 불순물 등이 제거되기 때문이라고 생각된다.

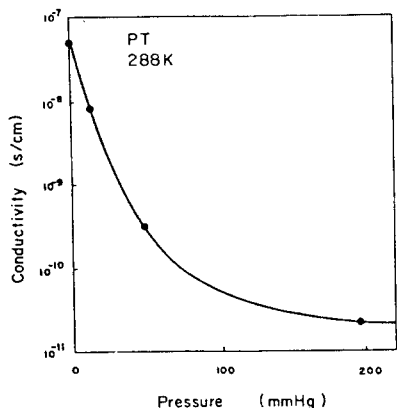


그림 4. PT의 도전율과 NH₃의 압력 의존성
Fig.4. Conductivity vs NH₃ pressure of PT.

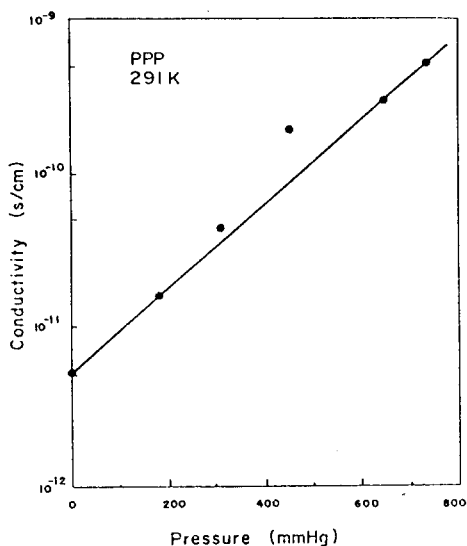


그림 5. PP의 도전율과 NH₃의 압력 의존성
Fig.5. Conductivity vs NH₃ pressure of PPP.

그림 4와 5는 PT와 PPP에 있어서 도전율의 암모니아 가스의 압력 의존성을 나타낸 것으로 PT의 경우는 합성 직후 電氣化學的 방법으로 행한 중성 상태의 필립이며, PPP는 電氣化學的 방법 및 열처리를 행한 필립이다. PT는 암모니아 가스가 억셉터형 불순물의 補償效果에 의하여 도전율이 저하된 것으로 생각되며, 이는 열처

리를 행하지 않은 PPP에서도 PT와 같이 도전율이 저하하였다. 이러한 현상은 電氣化學的인 방법으로서 합성 직후에 포함하는 殘留 억셉터를 완전히 제거한다는 것은 어렵다고 생각된다. 한편, 열처리를 행한 PPP는 그림5에서 표시한 것처럼 암모니아 가스 압력의 증가와 함께 도전율이 증가하였으며 이는 암모니아 가스가 n型の dopant로서 작용했음을 의미한다. 특히 PT및 PPP는 모두 소량의 암모니아 가스에 의하여 도전율이 급격히 변화하므로 가스 센서로서 응용가능성이 기대된다.

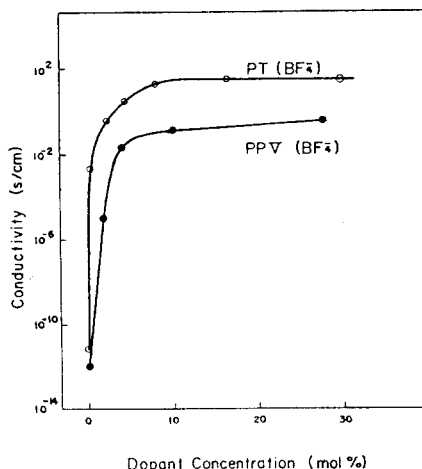


그림 6. 도전율의 dopant농도 의존성
Fig.6. Conductivities vs dopant concentration for PPV and PT.

그림 6은 電氣化學的 방법으로 BF₄⁻을 도우프한 PPV와 PT에 있어서 도전율의 dopant농도 의존성을 나타내고 있는데 약 5[mol%]까지는 도전율이 급격히 상승하여 중성 상태보다 약 10¹⁰이상 증가를 하나, 10[mol%] 이상에서는 거의 포화하는 현상을 나타내었다.

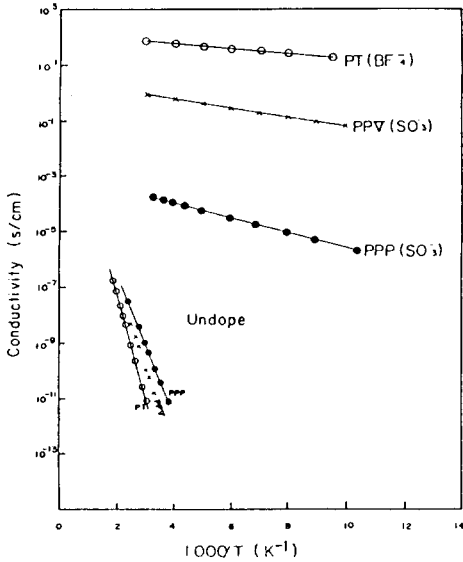


그림 7. 도전율의 온도 의존성

Fig.7. Conductivities vs temperature for PPP, PPV and PT.

그림 7은 PT에 BF_4^- 를 電氣化學的 방법으로, PPP와 PPV에 SO_3 를 화학적으로 도우프한 경우와 아울러 중성상태에 있어서는 온도 의존성을 나타내고 있다. 중성 상태에서의 PT, PPV 및 PPP의 도전율은 $10^{-11} \sim 10^{-12} [\text{S/cm}]$ 에서 온도의 상승에 따라 도전율은 상승하며, 도우프한 경우 도전율은 $10^{-4} \sim 10^2 [\text{S/cm}]$ 정도까지 상승하였다. 이때 PPP인 경우가 가장 낮은 도전율을 표시하는 것은 PPP의 이온화 potential이 높기 때문에 SO_3 가 dopant로써 유효하게 작용하지 않았을 뿐 아니라 直鎖狀 分子의 平面性, 架橋 및 형태 등에 기인된 것으로 생각된다.

그림 7에서 보면 도전율은 Arrhenius형의 온도 의존성을 나타내므로 도전율 (σ)와 절대온도 (T), 즉 $\log \sigma : 1/T$ 의 기울기에서 구한 활성화 에너지는 PPP와 PPV의 중성상태 및 도우핑한 경우 각각 0.55[eV], 0.54[eV] 및 0.057[eV], 0.05[eV]이었다.

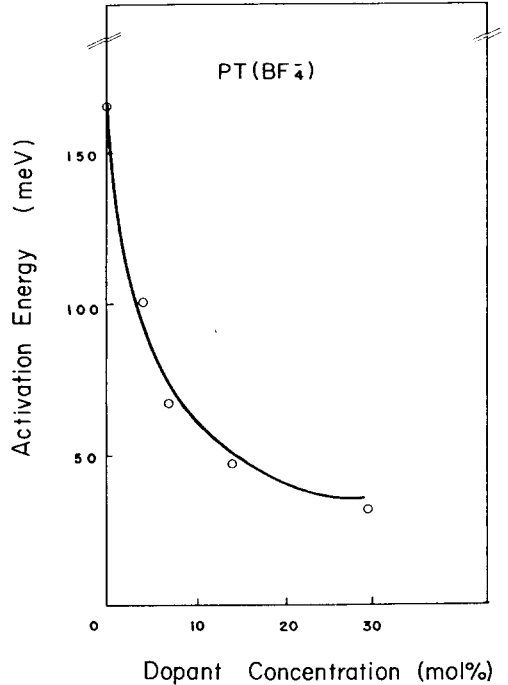


그림 8. 활성화 에너지의 dopant 농도 의존성

Fig.8. Activation energy vs dopant concentration of PT.

또 PT인 경우는 그림 8에 나타낸 것과 같이 BF_4^- 양의 증가와 함께 도전율은 증가하여 약 30[mol%] 도우프에서 100[S/cm] 가깝게 증가하지만, 활성화 에너지는 그림 8에 나타낸 것과 같이 dopant양의 증가에 반비례하여 0.8[eV]에서 25[meV] 전후로 감소하였다. 이는 도우핑한 상태의 활성화 에너지는 格子不整等の 高次構造 혹은 bi-polaron의 dopant영역에서의 이탈에너지에 의한 것인지 현재로써는 불명확하다. 또한 도우핑에 의한 도전율의 급격한 증가는 전기적 성질 뿐만 아니라 광학적 및 자기적 성질도 크게 변화할 것으로 사료된다. 따라서 電氣化學的으로 PPV, PT에는 ClO_4^- 를, PPP에는 AsF_6^- 를 도우프한 경우의 광학흡수 스펙트럼의 변화와 증

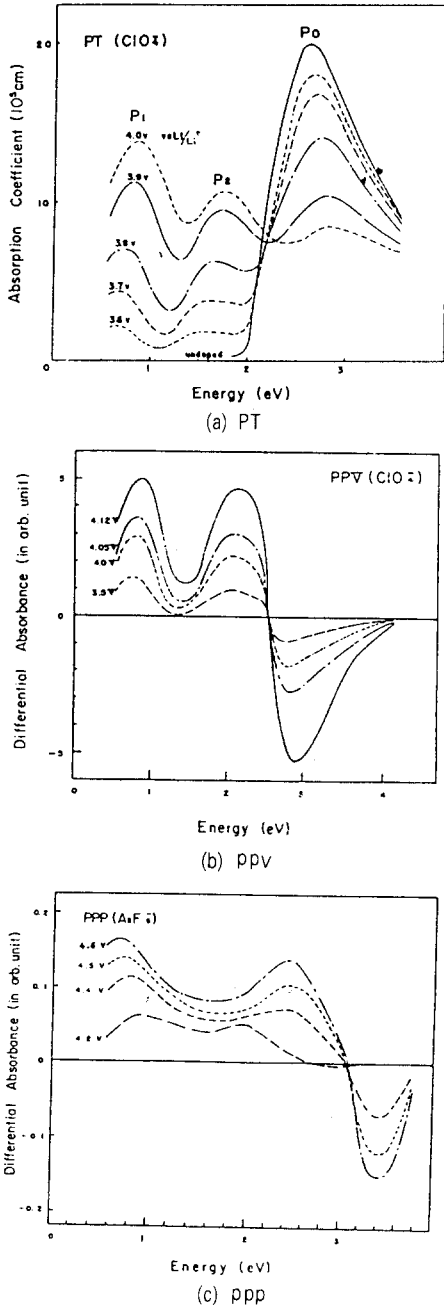


그림 9. PT 전기화학적 doping에 의한 흡수 스펙트럼의 변화

Fig.9. Variation of absorption spectra by electrochemical doping.

정상상태를 0으로 한 差分스펙트럼을 그림 9, a, b, c에 나타내고 있는데, 이들 모두가 같은 형태로 변화하였으며, 이때 흡수된 에너지는 다른 준위간의 電子遷移에 기인하기 때문에 도우프가 진행되는 과정에서 나타나는 스펙트럼의 변화로부터 도우핑에 의해서 형성되는 에너지 준위를 알 수 있다.

즉 도우핑이 진행됨에 따라 band間 흡수에 상당하는 피크치는 감소하면서 高에너지側으로 이동하고 있으며, 等吸收點 이하의 低에너지측에 새로운 2개의 흡수 피크가 나타나며 이들의 강도는 도우프량의 증가에 따라 증가하였다. 이것은 도우핑에 의해 저농도 영역에서는 polaron, 고농도에서는 동일 chain상의 2개의 polaron이 상호작용하여 보다 안정한 bi-polaron이 형성되었기 때문이라 예측되며 또 도우핑에 의한 band間 吸收의 감소와 低에너지의 吸收 피크의 증대는 價電子帶 및 傳導帶에 속해있던 결합성 π 궤도 및 반결합성 π^* 궤도가 겹침의 준위를 형성하는 결합성 궤도(P^+ , BP^+) 및 반결합성 궤도(P^- , PB^-)로 이동하였기 때문이라고 생각되어 진다. 이와같이 도우핑에 의해서 polaron 및 bi-polaron이 형성되면, 대량의 도우프 영역에서는 bi-polaron상태가 중복되어 polaron band를 형성하게 된다. 이와같이 polaron band가 형성되면 캐리어는 극히 움직이기 쉬운 상태가 되어 도전율은 대폭 증가하여 絶緣體에서 金屬으로 遷移하는 현상을 나타내게 된다. 또 PPV, PT 및 PPP는 等吸收點 이하에서 低에너지側 피크는 dopant농도의 증가와 함께 高에너지側으로 이동하며 그 강도는 증가하는데 PPV에 있어서 等吸收點 이하의 저농도 영역의 피크치는 0.7[eV]와 2.07[eV]이며, 고농도 영

역에서의 2개의 피크치는 각각 0.88[eV]와 2.14 [eV]로 이동하였다. 따라서 0.7[eV]에서 0.88 [eV]로 이동한 피크는 가전자대에서 P⁺ 혹은 BP⁺의 遷移이며, 2.07[eV]에서 2.14[eV]로의 변화는 가전자대에서 P⁻ 혹은 BP⁻으로 遷移했기 때문이라 생각이 된다. 또한 도우핑에 의한 低 에너지側의 피크는 polaron에 관한 흡수 혹은 bi-polaron에 관한 흡수인지는 명확하게 구별할 수 없으므로 전자스핀공명을 측정된 결과를 그림 10 및 11에 나타내었다.

PT의 경우, dopant 농도의 증가와 함께 스핀밀도는 급격히 증가하여 dopant농도 2[mol%]에서 중성상태 보다 약 70배 증가한 7×10^{19} [spins/g]로 최대가 된 후, 그림 10에 표시한 것과 같은 스핀밀도는 일단 감소하는데, 이는 dopant에 의해 우선 2중 결합에 기여한 π 전자의 1개는 dopant로 이동해서 공란으로 되고 1개의 전자는 不對電子로 남아 스핀 ($S=1/2$)을 가진

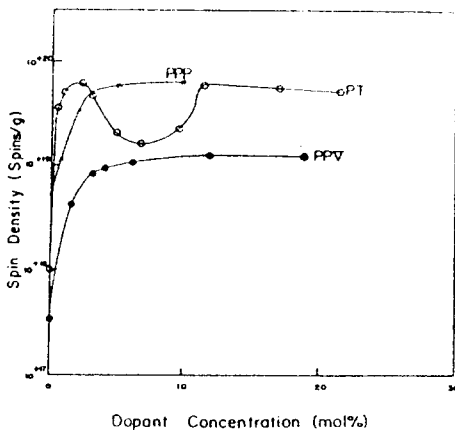


그림 10. ESR의 스핀밀도의 dopant농도 의존성

Fig.10. Spin density vs dopant concentration of ESR.

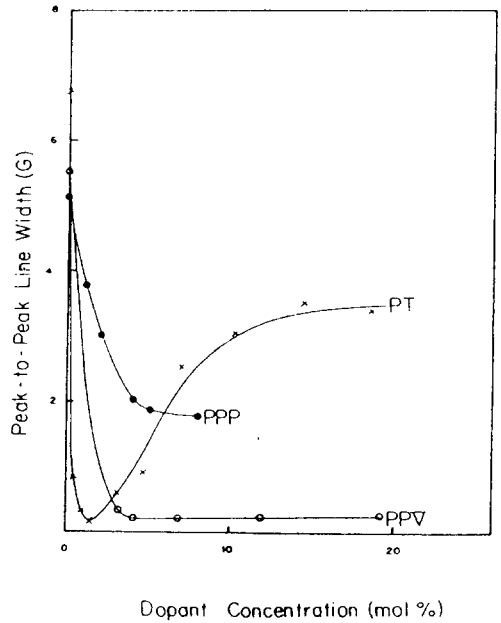


그림 11. ESR 선폭의 dopant농도 의존성

Fig.11. Line width vs dopant concentration of ESR.

polaron이 형성되고, 2[mol%]이상의 온도에서는 polaron준위의 不對電子도 dopant로 이동하기 때문에 不對電子는 완전히 없어지고 전하 (+2e)을 가진 스핀레스 ($S=0$)인 bi-polaron이 형성되므로 스핀 밀도가 감소된 것으로 생각된다. 한편 10[mol%]이상에서는 스핀 농도가 다시 서서히 증가하는 현상은 금속적인 pauli스핀에 의한 전도 기구로 해석할 수 있다. 그러나, PPP와 PPV에서는 PT에서 볼 수 있는 dopant의 농도에 따른 스핀 밀도의 감소 현상은 나타나지 않았으며 도우핑하는 동안 dopant의 농도에 따라 각각 3, 5[mol%]까지는 스핀 밀도는 증가하나, 그 이상의 농도에서 포화하는 경향을 나타내고 있는데, 이는 일부 polaron이 bi-polaron이 되어, polaron과 bi-polaron이 공존하여 평등상태로 유지되기 때문이라 여겨진다.

그림 11에는 dopant 농도에 따른 선폭을 나타내고 있는데, PPP, PPV 및 PT의 경우 증성 상태에서 각각 5, 5.5 및 6.5[G]이지만 dopant의 증가와 함께 각각 1.5, 0.35 및 [G]로 급격히 감소한 후 도우핑양에 관계없이 거의 일정하다 이때 도우핑에 의한 선폭의 감소는 局在化하고 있던 스핀이 分子鎖中에 非局在化함을 나타내며, 이것은 전기 전도에 어느 정도는 기여하지만 대부분은 局在化하고 있음을 의미한다.

4. 결 론

電氣化學的 및 Murase의 방법으로 얻어진 도전성 고분자의 전기적 성질 및 광학적 성질에 대해 연구한 결과를 요약하면 다음과 같다.

- 1) PPP와 PT는 미량의 암모니아 가스를 도우프하면 빠른 속도로 도전율이 변화하므로 가스 센서로서의 가능성이 기대된다.

- 2) PPP, PPV 및 PT는 dopant에 의해 $10^{-4} \sim 10^2$ [S/cm]의 도전율을 갖는 양질의 필름을 얻을 수 있었으며, 분자 구조에 의해 도전율이 크게 변화되는 것으로 생각된다.
- 3) 도우핑에 의한 흡수 스펙트럼의 변화로부터 band間 흡수이하의 에너지에 대응하는 장파장 영역의 새로운 흡수 피크는 polaron 또는 bi-polaron 준위라고 생각된다.
- 4) ESR의 측정으로부터 도우핑양이 증가함에 따라 PT는 스핀밀도가 최대를 표시한 후 다시 감소하는데, 이는 bi-polaron이 형성되었음을 의미하며, PPP와 PPV는 증가한 후 포화하는 현상은 polaron과 bi-polaron이 공존하기 때문이라 생각된다.
- 5) ESR의 선폭 감소는 크게 감소되었는데 이는 스핀이 도우핑에 의해서 非局在化하기 때문이라 여겨진다.

참 고 문 헌

- 1) W.A. Little : *Phys.Rev. A*, 134, 1416 (1964)
- 2) 吉野勝美 : 電學誌. 11, 1050 (1985)
- 3) K. Kaneto, et al : *J.Phys.Soc.Japan*, 54, 1146 (1985)
- 4) A.F. Diaz, et al : *J.Electroanal. Chem.* 111, 11 (1980)
- 5) M. Satoh : *J.Chem.Commun*, 1962 (1985)
- 6) B.B. Street, T. Clark, K. Krounbi, P. Pflunger, J.F.Rabolt and R.H. Geiss : *Polym. Prepr.Am. Chem.Soc.Div.Polym.Chem.* 23, 117 (1982)
- 7) J.C. Scott, et al : *Phys.Rev. B*, 28, 2410 (1983)
- 8) I. Murase, T. Ohnishi, T. Noguchi and M. Hirooka : *Poly.Commum.* 25, 327 (1984)
(1990년 12월 27일 접수)