

자기조립법을 이용한 전도성고분자 PEDiTT 박막의 제조

손용근[†] · 강규식 · 심창용^{*} · 최정식 · 이두연^{**} · 홍성연^{***}

성균관대학교 화학과, BK21 분자과학 사업단, *코리아나 R&D 센터,

삼성종합기술원 MD Lab., *고신대학교 화학과

(2002년 2월 16일 접수, 2002년 7월 18일 채택)

Preparation of Conducting Polymer PEDiTT Thin Film Using SAM Method

Yongkeun Son[†], Kyoo-Sik Kang, Chang-Yong Shim^{*},
Jung Sik Choi, Doo-Yeon Lee^{**}, and Sung Yeon Hong^{***}

Department of Chemistry and BK21 School of Molecular Science,
Sungkyunkwan University, Suwon 440-746, Korea

*Coreana R&D Center, Cheonan-Si, Chungcheongnam-Do 330-830, Korea

**Samsung Advanced Institute of Technology, MD Lab.,

Yongin-Si, Gyeonggi-Do 449-712, Korea

***Department of Chemistry, Kosin University, Busan 606-701, Korea

[†]e-mail: ykson@chem.skku.ac.kr

(Received February 16, 2002; accepted July 18, 2002)

요약 : 티오펜의 3번과 4번 탄소에 치환기를 보유한 폴리티오펜계 전도성 고분자의 유도체를 얻기 위하여, 단량체로 ethylenedithiathophene (EDiTT)을 합성하였다. 생성물을 핵자기 공명법, 적외선 분광법, 자외/가시광선 분광법 등 분광학적인 방법으로 확인하였다. 이 합성의 수율은 29%였다. 이 단량체를 중합하여 전도성 고분자 poly(3,4-ethylenedithiathophene) (PEDiTT)을 합성하였다. 중합을 위하여 FeCl₃를 이용하였으며, 생성물은 매우 짙은 청록색을 나타내었으며 N₂H₄로 환원시키면 갈색으로 변한다. 이 갈색의 고분자는 몇 가지 유기용매에 대한 용해성이 매우 높았다. 이 고분자의 분광 전기화학 특성을 조사하여 확인하였다. 이 PEDiTT은 NMP에 특히 잘 용해되는 성질을 나타내어, PEDiTT/NMP 용액과 금 전극을 이용하여 단분자성 박막 (SAM)을 제조하였다. 전기화학 방법 및 적외선 분광법을 이용하여 이 박막의 형성을 확인할 수 있었다.

ABSTRACT : In order to prepare a derivative of polythiophene conducting polymer having a substituent at 3- and 4- positions of the thiophene ring, the monomer of 3,4-ethylenedithiathophene (EDiTT) was synthesized. The yield of the synthesis was about 29%. The monomer was identified by using NMR, IR and UV/Vis spectroscopic methods. Poly(3,4-ethylenedithiathophene) (PEDiTT) was prepared using this monomer and FeCl₃. The deep blue green color of the product was changed into brown color by the reduction with N₂H₄. This was soluble to common organic solvents. Spectroelectrochemistry was used to characterize the PEDiTT. NMP was the best solvent for PEDiTT. PEDiTT/NMP solution was used for making SAM type thin film of the polymer on gold electrode. Electrochemical and IR spectroscopic methods were used to identify the thin film.

Keywords : polythiophene derivative, 3,4-ethylenedithiathophene, SAM, spectroelectrochemistry, poly(3,4-ethylenedithiathophene).

서 론

전도성 고분자가 보유한 독특한 화학적 및 물리적 특성은 매우 잘 알려져 왔다. 이 재료의 명칭이 의미 하듯, 이십여년 전부터 고분자가 전기 도전 특성을 나타낸다는 것 때문에 많은 연구자들이 이것에 대한 연구관심을 갖게 되었다. 이후에 수행된 많은 연구에서 이 재료들의 기본적인 성질 즉, 산화/환원 성질과 분광학 성질 등이 알려지게 되었고 또한 이 성질들의 동적 (dynamic) 변환 특성 등이 밝혀짐으로써 이 재료의 응용성이 매우 확대되기에 이르렀다. 전기 전도체의 역할 외에도 LED용 반도체 소재로 또는 스마트 고글 등으로의 응용에 합당한 전기변색 소재로, 그리고 배터리의 기저 물질로 응용이 가능한 전기화학 산화/환원 반응 특성을 나타내는 소재로 알려졌으며, 일부 응용 제품도 등장하고 있다.¹⁻³ 그러나 이들 응용성에 항상 큰 제약으로 뒤따르고 있는 것이 바로 가공성에 대한 취약점이다. 즉 전도성 고분자는 여러 가지로 뛰어난 특성을 보유하고 있는 반면에, 용융성 및 용해성이 없고 기계적 강도가 매우 약하여 응용에 알맞은 형태로 가공하기가 거의 불가능하여 매우 제한된 영역에서만 응용이 가능하였다. 따라서 초창기에 기대한 만큼 그 응용 분야가 확대되지 못한 것도 사실이다. 이후 몇 가지 티오펜 유도체를 이용하여 합성한 전도성 고분자들이 우수한 전기 전도성을 보유했으며, 내후 안정성이 높고, 일반 유기 용매에 용해성을 나타낸다는 연구결과의 발표가 있는 후, 전도성 고분자의 연구는 새로운 전기를 마련하게 되었다.⁴

이러한 가용특성을 나타내는 폴리티오펜 중 poly(3-hexylthiophene) (P3HT)는 티오펜 고리의 3번 위치에 알킬 사슬이 치환된 단량체를 이용하여 합성된 고분자로 몇 가지 유기용매에 대한 좋은 용해 성질을 나타내어 가공성이 매우 우수하다고 알려져 있다.^{5,6} 따라서 티오펜의 알킬 사슬 치환에 대한 연구가 집중적으로 이루어지게 되었으며, 알킬 사슬의 길이에 따라 용해성 특성에 차이가 나타남을 알게 되었다. 그러나 이 고분자는 완전한 규칙적인 (regular) 구조를 갖지 못하므로 일정한 에너지 밴드갭을 갖는 고분자를 합성하기가 쉽지 않다. 따라서 규칙적인 구조를 갖는 고분자를 얻기 위한 시도로 3, 4번 위치에 동시에 치환체를 보유한 티오펜 단량체의 합성연구가 활

발하게 되었다.⁷⁻⁹ 이러한 단량체를 중합반응에 이용할 경우, 일정한 고분자 사슬 반응을 유도할 수 있어 고분자의 특성도 우수하게 나타날 것으로 기대되었다. 대표적인 것이 poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT)이다. Ethylenedioxy 그룹을 티오펜의 3, 4번 위치에 고리모양으로 치환한 단량체인 3,4-ethylenedioxythiophene을 중합한 것이다.¹⁰ 이 단량체는 중합을 함에 있어 티오펜의 2번과 5번 위치끼리만 사슬 연결이 이루어지게 되어 있어, 중합체는 매우 규칙적인 구조를 나타낸다. 특히 자외/가시광선 흡수 스펙트럼은 진동 분해까지 나타내는 것으로 보고되고 있어 구조가 매우 규칙적인 양상을 나타내고 있다고 할 수 있다.¹¹ 또한 이것은 몇 가지 유기용매에 용해성을 나타내어 가공성이 우수하다 할 수 있다. 그러므로 이 고분자의 분광성질과 전기화학 성질 및 광학 특성 등 많은 연구가 뒤따르게 되었다.¹²⁻¹⁴ 이 3,4-ethylenedioxythiophene은 특허를 얻은 상태로 고가에 판매되고 있으며, 이것이 중합되면 에너지 밴드갭이 약 2 eV가 되고, 산화상태의 흡수 스펙트럼이 거의 전 영역의 가시광선을 흡수하는 것으로 나타나서 스마트 윈도우 또는 유해 전자파 차폐용 보안경으로의 응용성에 매우 알맞다.

PEDOT의 구조를 응용하여 규칙적인 구조를 보유 하면서 에너지 밴드갭이 크고, 용해성질이 크게 향상된 고분자의 합성에 우리는 관심을 갖게 되었다. 따라서 본 연구에서는 티오펜의 3, 4번 위치에 ethyleneedithia 그룹을 치환한 3,4-ethylenedithiathiophene (EDiTT)을 합성하였다. 또한 본 연구팀에서 실시한 계산 결과, 이 단량체를 이용하여 합성한 고분자는 규칙적인 구조를 가질 수 있으며 에너지 밴드갭이 약 3 eV가 되고 발광 성질 (luminescence)이 우수한 것으로 나타났다. 특히 문헌조사에 의하면 이것과 연관된 연구 논문으로 Wang 등이 1995년에 발표한 보고문 한가지만을 찾을 수가 있었다.¹⁵ 그들은 PEDiTT를 화학 방법과 전기화학 방법 각각을 이용하여 합성하였고, 이 재료들의 특성을 광범위하게 연구하여 합성 방법에 따른 특성의 변화가 크지 않음을 밝혔다. 그러나 이 고분자의 단분자성 박막에 대한 연구는 현재 까지 보고된 바가 없다. 따라서 본 연구에서는 먼저 Wang 등과는 다른 방법으로 이 단량체의 합성을 시도하였다. 그 이유는 Wang 등도 출발물질로 역시

3,4-dibromothiophene을 사용하였으나, 전구체인 thi-eno[3,4-*d*]-1,3-dithiole-2-thione의 합성이 여러 복잡한 단계를 거치다 보니, 실험상의 어려움과 동시에 전구체의 수율이 22% 밖에 되지 않아 전체 수율이 떨어지는 결과를 가져오는 단점이 있었기 때문이다. 다음으로 이 단량체를 이용하여 고분자 PEDiTT을 합성하고 이것의 특성을 분석하였다. 이렇게 합성된 PEDiTT은 몇 가지 유기용매, 특히 NMP (1-methyl-2-pyrrolidinone)에 매우 잘 용해되므로, 고분자 용액에 대한 발광 특성 연구와 용액을 이용한 다양한 형태의 박막의 제조가 용이하게 되어 많은 응용 가능성을 제시하고 있다. 또한 단량체 구조상 3개의 황이 들어 있어서 그 성질이 PEDOT와는 상당히 다른 양상을 보일 것으로 기대가 된다. 또한 최근 티오펜 구조의 화합물이 금 표면에서 자기조립 단분자막 (self assembled monolayer, SAM)을 형성한다고 보고된 바 있다.¹⁶⁻¹⁸ 따라서, PEDiTT을 이용하여, 금 전극 위에 자기조립 단분자막의 형성을 시도하였고 이들을 분석하였다.

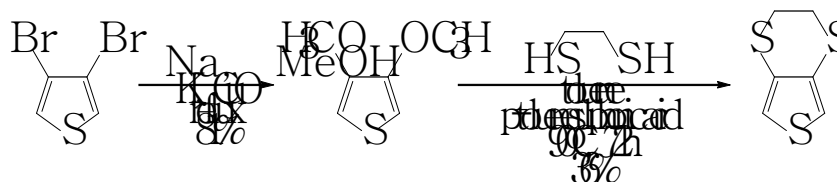
실 험

시약 및 기기. 실험에 사용된 시약은 3,4-dibromothiophene (99%, Aldrich), potassium iodide (99.99%, Hayashi), cupric oxide (ACS, Aldrich), *p*-toluenesulfonic acid (ACS, Aldrich), acetonitrile (ACS, Aldrich), 1,2-ethanedithiol (ACS, Aldrich), lithium perchlorate (ACS, Aldrich), sodium (ACS, Aldrich), methanol (ACS, Aldrich), toluene (99%, Jusei), potassium ferricyanide (ACS, Aldrich) 등으로 다른 특별한 기술이 없는 것은 구입된 상태 그대로 이용하였다. 투명 유리전극으로는 ITO 정밀 박판유리 (Samsung Corning, 7 Scm^{-1})를 사용하였

다. 핵자기공명 기기는 Varian사의 Gemini 300 모델을, 그리고 적외선분광기는 Nicolet FT-IR 320을 이용하였으며, 자외/가시광선 분광기는 Hewlett Packard사의 HP 8453을 이용하였다. 제반 전기화학 실험은 BAS사의 BAS100/W Electrochemical Analyzer 또는 EG & G사의 263 Potentiostat/Galvanostat 등을 컴퓨터와 연결하여 사용하였으며, 디지털화된 자료는 컴퓨터에 보관하여 이용하였다.

단량체의 합성. 문헌에 소개된 방법을 이용하여 단량체 EDiTT을 합성하였다.¹⁹ Scheme 1에 나타난 합성과정을 간단히 기술하면 다음과 같다.

3시간 동안 오븐에서 건조시킨 수분 제거용 CaCl_2 건조관과 환류 냉각기를 250 mL 삼구 플라스크에 장착한 다음 공기 차단을 위해 질소를 흘려주었다. 석유 안에서 잘게 절단한 12.60 g의 나트륨을 핵산으로 3회 세척하고 이 삼구 플라스크에 넣었다. 80 mL의 재 증류한 메탄올을 주사기를 이용하여 이 삼구 플라스크 안으로 천천히 주입하였다. 나트륨이 메탄올에 완전히 용해된 후 173 mg의 KI와 23.31 g의 3,4-dibromothiophene을 첨가하고, 7.83 g의 CuO를 가한 후 spin-bar로 저어주면서 3일간 기름증탕 안에서 가열하며 환류시켰다. 이때, 온도는 55~60 $^{\circ}\text{C}$ 를 유지시키고, 질소를 매우 약하게 흘려주어 질소의 흐름에 의해 메탄올 기체가 외부로 흘러나가지 않게 하였다. 173 mg의 KI를 다시 첨가한 후, 하루 더 환류시켰다. 반응이 종결되면, 용액을 대기 중에서 식힌 후 거르고 약 2배 부피의 증류수로 희석하였고 에테르로 work-up하여 에테르 층을 따로 분리해낸 후 수분을 제거하였다. 이후, 이 용액을 거르고 실리카겔을 충전한 컬럼을 이용하여 중간체인 3,4-dimethoxythiophene을 분리하였다. 이 때 전개액으로 에틸아세테이트 대 핵산의 비율이 부피비로 1 : 10인 혼합용액을 이용하였다. 분리되는 용액은 15 mL 씩



Scheme 1.

받아내어 이것들을 종류별로 분리하였다. 이 받아낸 용액들을 증발하여 얻은 고체들을 CDCl_3 를 용매로 하고 TMS를 기준물질로 하여 ^1H NMR을 측정하였고, 적외선 흡수 스펙트럼은 KBr 펠렛을 이용하여 얻었다. 이들 자료를 분석하여 중간체인 3,4-dimethoxy-thiophene을 확인하여 얻어냈다.

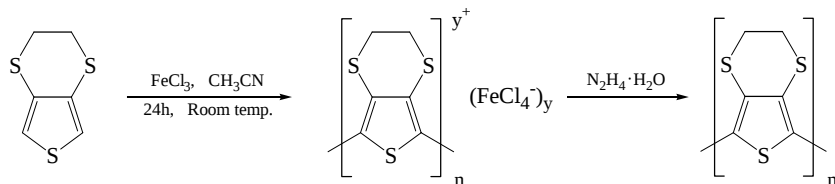
중간체인 3,4-dimethoxythiophene 1 g과 0.10 g의 *p*-toluenesulfonic acid 그리고 6.53 g의 1,2-ethanedithiol을 20 mL의 톨루엔에 첨가하여, 질소를 흘려주면서 90 °C에서 3일간 환류시킨 후, 이 용액을 대기 중에서 식힌 다음 걸렀다. 반응용액과 같은 부피의 에테르로 희석한 후, 약 2배 부피의 5% 수산화나트륨 수용액으로 work-up하여 에테르 층을 따로 분리하였다. 유기층을 분별 깔때기를 이용하여 분리하여 MgSO_4 로 정제하였다. 생성물을 분리하기 위하여 실리카겔 60 (70–270 mesh, Merck 9853)을 충전한 컬럼을 이용하였다. 분리한 후, 용매를 저압에서 약 2시간 동안 증발시켜, 최종 생성물인 3,4-ethylenedithiathienophene을 얻어냈다. 이 생성물의 핵자기 공명 스펙트럼 그리고 적외선, 자외/가시광선 (UV/Vis) 스펙트럼을 각각 얻어 최종 생성물을 확인하였다.

PEDiTT의 합성 및 특성 분석. 위에서 얻은 단량체를 이용하여 중합반응을 시도하였다. 전체적인 화학 중합 과정을 Scheme 2에 나타내었다.

250 mL 삼구 플라스크에 환류냉각기를 장치하고, 질소를 흘려주었다. 산화제로 쓰이는 FeCl_3 0.57 g을 플라스크에 넣고 여기에 CH_3CN 80 mL를 넣고 spin-bar로 저어주면서 약 10분 동안 반응시켰다. FeCl_3 가 완전히 용해되면, CH_3CN 20 mL에 위의 합성으로부터 얻은 3,4-ethylenedithiathienophene 0.15 g이 용해된 용액을 주사기를 이용하여, 천천히 플라스크 안으로 적가하였다. 이때, 진한 청록색의 침전물이 생성되었다. 계속해서 반응 용액을 spin-bar로

저어주면서 24시간 동안 실온에서 반응시켰다. 이렇게 얻어진 진한 청록색의 침전물을 유리필터를 이용하여, CH_3CN 으로 세척하면서 여과하였다. 여과된 생성물은 30 mmHg의 저압에서 24시간 동안 건조시켰다. 이렇게 얻어진 고분자는 산화된 상태이기 때문에, 중성 상태의 고분자를 얻기 위해서는 앞에서 얻어진 고분자를 먼저 메탄올, 아세톤을 순서대로 이용하여 Soxhlet 추출을 시행하여 불순물을 제거한 후 20 mL의 $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 로 12시간 동안 반응시켰다. 이 반응 혼합물을 다시 유리필터를 이용하여 거르고 메탄올로 다시 Soxhlet 추출을 시행하였다. 이렇게 얻어진 고분자를 다시 12시간 동안 30 mmHg의 저압과 실온에서 건조시켰다. 이 고분자를 NMP 용매에 용해한 후 ITO 전극에 도포하여 박막형태의 PEDiTT 전극을 제조하여 이것의 분광전기화학 특성을 분석하였다. 즉 전기화학 산화/환원 특성변화를 관찰하였고 동시에 자외/가시광선 흡수스펙트럼의 변화를 관찰하여 전기변색 특성을 관찰하였다.

SAM 박막제조 및 특성 분석. SAM 타입의 박막을 얻기 위하여 우선 금 전극을 준비하였다. 원주형 Kel-F에 박힌 원반형 금 전극 (직경 3 mm)을 0.05 μm alumina slurry를 이용하여 갈고, 증류수에서 3분간 초음파 세척하는 과정을 3회 반복하였다. 이렇게 준비된 전극을 0.1 M $\text{LiClO}_4/\text{ACN}$ 용액에서 수회 순환시켜 일정한 순환전압전류곡선이 얻어지는지를 확인하였다. 이렇게 전 처리한 전극을 위에 기술한 대로 준비한 PEDiTT/NMP 용액에 담가 전극 표면이 완전히 잠기고 바닥과는 박막을 형성할 수 있는 충분한 공간이 생기도록 비스듬하게 거치한 상태로 원하는 시간 만큼 방치하였다. 이 과정 동안에는 용액과 전극이 흔들리지 않도록 안전한 공간에 두었다. 원하는 시간이 지나면, 전극을 꺼내어 금 전극 표면을 NMP 용매로 세척을 하였다. 이렇게 얻어진 고분자 SAM의 형



Scheme 2.

성을 확인하기 위해서 우선 0.1 M LiClO₄/ACN 전해질에 담그고 순환전압전류곡선을 얻었다. 시간에 따라 금 전극 표면에 이 전도성 고분자의 도포된 양이 달라짐을 가장 쉽게 알아 볼 수 있기 때문이다. 고분자가 도포되었음을 확인한 다음으로는 이 박막의 단분자성을 확인하기 위하여 같은 전극을 K₃Fe(CN)₆가 용액종으로 들어있는 전해질에 담그고 순환전압전류곡선을 얻어내어 SAM의 형성과정을 관찰하였다. 이 때의 전압주사 범위를 0.6 V 이하로 제한하면 항상 박막 고분자가 환원형태로만 존재하게 되어 전기전도도가 매우 낮아진다. 이 때문에 금 전극 위에 환원형 PEDiTT이 도포되면 용액 화학종의 산화/환원 반응을 방해할 것으로 기대되기 때문에 전극의 덮힘률이 증가할수록 CV에는 점층적으로 비가역적 산화/환원 특성이 지배적인 순환전압전류 곡선을 얻을 것으로 기대된다. 기준전극으로는 Ag/AgCl (sat'd KCl), 상대전극은 백금 판을 사용하였다. 비교의 목적으로 같은 전처리 과정을 거쳤으나 SAM을 도포하지 않은 금 전극으로 같은 전해질에서 순환전압전류 곡선을 얻어 같이 나타내었다. 그리고 확인을 위하여 측정이 끝난 SAM 전극을 0.05 μ m alumina slurry로 같은 후, 증류수에서 3분간 초음파 세척하여 50 mV/s로 다시 순환전압전류곡선을 얻었다.

분광학적인 확인을 위하여 적외선 분광법으로 SAM의 확인을 시도하였다. 이를 위하여 수정 결정 위에 금을 증착시켜 제조한 직경이 5 mm인 금 전극을 이용하였다. 72시간 동안 SAM을 형성시킨 후 이 박막의 적외선 흡수스펙트럼을 얻었다. 광원이 시료 전극을 투과하지 못하기 때문에 반사법(ATR: attenuated total reflection)을 이용하여 측정하였다. 한번 측정에 200회를 주사하였고 이들을 평균하여 흡수스펙트럼을 얻었다.

결과 및 고찰

단량체의 합성 및 분석. 먼저 Wang 등이 이용한 단량체 합성법에 대해 살펴보면, 3,4-dibromothiophene을 무수 에테르에 넣고, 이 용액을 -78 °C로 냉각시킨다. 이 냉각된 용액에 *n*-butyllithium과 황을 차례로 넣어주고, 각각 30분과 1시간씩 저어주면서 반응시킨다. 이 첨가물들을 한번 더 넣어주고, 같은 방법으로 반응시킨다. 이 혼합물의 온도를 실온까

지 올린 뒤, 진공하에서 용매를 제거하면 노란색의 고체를 얻게 된다. 이 고체를 이용하여 NaOH 용액과 이황화탄소를 첨가하고, 질소 분위기 하에서 6시간 동안 환류시킨 후, 하루 동안 실온에 놓아둔다. 이후 다시 진공 하에서 용매를 제거한 후, 필터를 이용하여 거르고 이를 물로 씻어준다. 이렇게 얻어진 고체를 dichloro-methane-hexane을 이용한 재결정 방법으로 전구체인 thieno[3,4-*d*]-1,3-dithiole-2-thione을 22%의 수율로 얻는다. 얻어진 전구체로 EDiTT을 합성하는 방법은 먼저 질소 분위기 하에서 메탄올에 칼륨금속을 완전히 녹인 후, 이 용액에 전구체를 첨가한다. 반응물을 50 °C에서 1~2시간 동안 반응시키고 여기에 1,2-dibromoethane을 첨가한 후, 실온에서 하루 방치시킨다. 진공하에서 메탄올을 제거하고 에테르를 첨가하여 추출하여, 최종 생성물을 분리해낸다. 단량체는 87% 수율로 얻어지고, 전체반응의 수율은 19%이다. 이와 같은 Wang 등의 합성방법은 여러 반응 단계를 거치는 등 전구체 합성과정도 복잡하고, 그로 인해 전체 수율이 낮는데 비해, 본 실험에서 이용한 단량체 합성은 이 단계 반응으로 첫째 단계는 출발 물질로 3,4-dibromothiophene을 사용하여 3,4-dimethoxythiophene을 얻는 과정이고, 이 반응의 수율은 81%였다. 이 생성물을 사용하여 3,4-ethylenedithiathienophene (EDiTT)을 얻은 둘째 반응의 수율은 36%로 나타나, 전 과정의 수율은 약 29%로 Wang 등이 사용한 방법에 비해 간단하고, 전체 수율도 상대적으로 높은 장점이 있다. Figure 1에 합성된 단량체 EDiTT의 NMR 스펙트럼을 나타내었다. 6.965 ppm에서 나

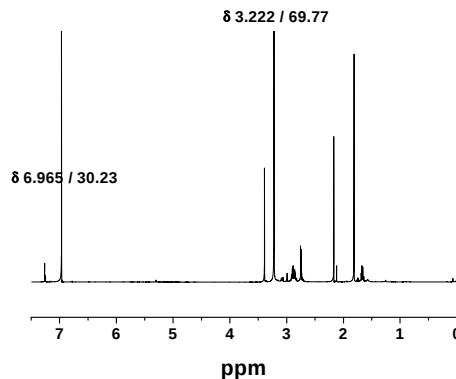


Figure 1. NMR spectrum of monomer EDiTT.

타나는 피크는 티오펜 고리가 보유한 2개의 수소로부터 기인된 것이고, 3.22 ppm에서 나타나는 피크는 티오펜의 3, 4번에 위치에 치환된 ethylenedithia기가 보유한 4개의 수소로부터 기인된 것이다. 이 두 피크의 면적비가 1 : 2 인 것으로 나타나 원하는 구조의 단량체가 얻어진 것으로 보인다. KBr 펠렛법을 이용하여 얻은 적외선 흡수 스펙트럼을 Figure 2에 나타내었다. 3089 cm^{-1} 에서 나타나는 밴드는 sp^2 의 C-H 진동에 의한 것이고, 2915 cm^{-1} 에서의 흡수 밴드는 sp^3 의 C-H의 진동에 기인하는 것으로 보인다. 또한 2400 cm^{-1} 에서 보이던 출발 물질의 S-H 진동에 의한 강한 밴드가 사라진 것을 볼 수 있었다. Figure 3은 단량체의 자외/가시광선 흡수스펙트럼을 나타내었다. 시료는 단량체를 methylene chloride에 희석한 용액이었다. 다른 전도성 고분자의 단량체와는 달리 단파장 영역에서 흡수 피크가 2개 나타난다. 두 개의 흡수 피크가 나타나는 이유는 이 분자가 다른 고분자의 단

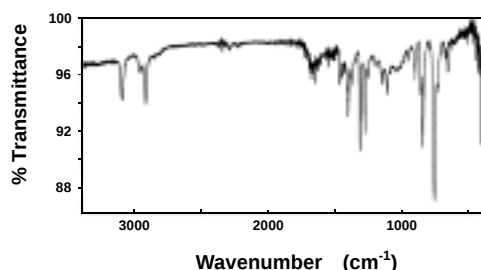


Figure 2. IR spectrum of monomer EDiTT.

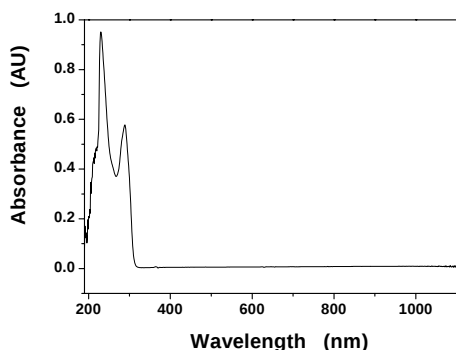


Figure 3. UV/Vis spectrum of monomer EDiTT. Monomer shows two absorption peaks at 230 nm and 289 nm without any absorption beyond 350 nm up to 1200 nm region.

량체와는 달리 ethylenedithia기가 비결합 전자쌍을 보유하고 있기 때문이라고 알려졌다. 따라서 단파장 흡수 피크인 230 nm에서 나타나는 피크는 $n \rightarrow \pi^*$ 전이에 기인되는 것이고, 289 nm에서 나타나는 피크는 오각형 고리의 $\pi \rightarrow \pi^*$ 전이를 나타낸다고 할 수 있다.¹⁵

고분자의 합성 및 특성 분석. 위에 기술한 방법대로 합성한 고분자 PEDiTT의 여러 가지 특성을 분석하였다. 화학 중합법으로 얻은 고분자를 NMP 용액에 용해하였고 이를 ITO 전극 위에 도포시켜 얻은 PEDiTT 박막을 단량체가 없는 전해질 용액에 넣고 순환전압전류곡선 (CV)을 먼저 얻어 보았다. 주사 범위는 0 V에서 1.3 V 사이이고, 주사 속도를 20~200 mV/s로 변화시키면서 얻은 CV를 Figure 4에 나타내었다. 얻은 CV에는 기기적 잡음으로 인한 굴곡들이 보이고 있으나 대체적으로 전압주사 속도에 따라 전류 값이 증가하는 변화를 보여주고 있다. 또한 양 전위 쪽에서는 전도성 고분자가 산화된 상태가 되어 도전성이 향상되고, 이 때문에 나타나는 큰 충전전류 감응이 나타나고 있으며, 음 전위 쪽에서는 이 같은 충전전류가 거의 나타나지 않고 있다. 이는 전형적인 전도성 고분자의 CV 패턴을 나타내어준다고 할 수 있다.^{15,20,21} 이 ITO 전극위에 도포된 고분자막은 그 전류 값을 보아 뒤에 보일 SAM형 박막보다 두께가 매우 큰 것으로 보인다. 이는 주사속도에 따라 피크 전류 값이 높은 전위 쪽으로 이동하는 것으로도 알 수 있다. Figure 5의 (a)에는 20 mV/s의 주사속도로 전압순환을 실행할 때, 산화 과정 중 *in-*

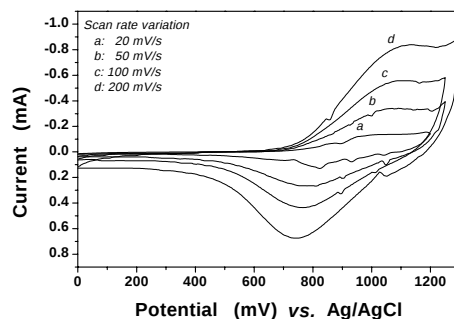


Figure 4. Cyclic voltammograms of PEDiTT film on ITO. Current response was depending on the scan rate.

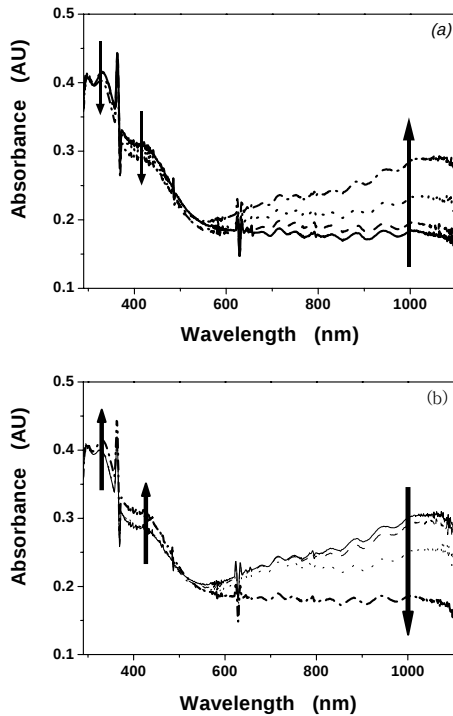


Figure 5. *in-situ* UV/Vis spectral change of PEDiTT film on ITO, scan rate 20 mV/s, (a) oxidation process (0 → 1.2 V) and (b) reduction process (1.2 → 0 V).

situ UV/Vis 스펙트럼을 2초 간격으로 얻어낸 스펙트럼들을 한곳에 나열한 것이다. 고분자의 산화상태에 따라 분광 성질이 변하는 모습을 잘 나타내어 주고 있다. 처음 환원된 상태에서는 단량체의 경우와 유사하게 단파장 영역에서 2개의 흡수 피크가 나타난다. 하지만 이들의 피크 위치는 단량체의 그것들보다 장파장 쪽으로 이동이 일어났음을 알 수 있다. 전위의 주사 과정 중에 측정된 스펙트럼의 변화를 관찰하면 단파장 영역의 흡수가 감소하고 대신에 장파장 영역에서의 흡수가 높아짐을 알 수 있다. 즉 산화반응 중에는 그림의 화살표 방향으로 흡수 피크의 크기가 변화하여 간다. 이것은 매우 잘 알려진 전도성 고분자의 전형적인 분광전기화학 특성변화라 할 수 있다.²²⁻²⁶ 장파장 영역에서 나타나는 스펙트럼의 구불구불한 구조는 박막이 매우 얇은 관계로 일어나는 간섭현상 때문이다. 같은 그림의 (b)에 나타낸 환원과정 중에 나타나는 스펙트럼의 변화가 위의 산화과정 변화와는

정 반대의 변화과정으로 진행됨을 보여주고 있다. 특히 600 nm 이상의 파장에 대한 스펙트럼의 모양이 완전한 평면 모습을 나타내는 것은 이 실험에서 얻어진 전도성 고분자 PEDiTT이 완전히 환원된 화학종 형태로 얻어진 때문이라 할 수 있다. 또한 이러한 레귤러 구조를 지닌 고분자는 환원 과정에서도 완전히 환원될 수 있는 고분자라는 것을 그림이 잘 나타내어주고 있다.¹¹ 이와 같은 특성 분석을 통해 고분자의 중합반응이 잘 수행되어, 원하는 고분자가 얻어짐을 알 수 있었다.

SAM 박막의 제조 및 특성. 화학 중합하여 얻은 PEDiTT 1 g을 NMP 용매 10 mL에 용해시켜 얻은 PEDiTT/NMP 용액에 전처리를 마친 금 전극을 담금으로써 SAM 형성을 시도하였다. SAM 형성 반응 시간은 2, 4, 6, 10, 18, 40, 58, 72시간 동안으로 하였다. 정해진 시간 이후 전극을 꺼낸 후 용매 NMP로 세척하고 건조시켰다. 이 전극을 0.1 M LiClO₄/ACN

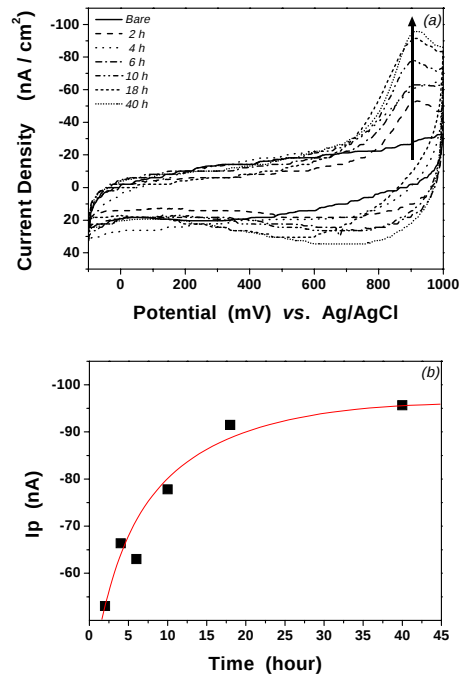


Figure 6. Cyclic voltammetric responses of the PEDiTT SAM film on gold electrode in 0.1 M LiClO₄/ACN electrolytic solution, (a) cyclic voltammograms depend on scan rate and (b) I_p vs. SAM formation time.

전해질 안에 담금 후 CV를 얻어 그 결과를 Figure 6 (a)에 나타내었다. 전압 주사 범위를 $-0.1 \sim 1.1$ V로 하였고, 주사속도는 50 mV/s 로 하여 CV를 얻었다. 아무 것도 입하지 않은 전극은 단지 사각형에 가까운 모습의 충전전류 감응만이 나타나고 있으며, 반응 시간이 길어질수록 0.9 V 근처의 산화피크의 크기가 증가하는 모습을 보여주고 있다. 또한 환원 전압 주사의 경우에도 0.75 V 부근의 완만한 환원 피크가 자라남을 볼 수가 있다. Figure 4에 나타낸 PEDiTT의 CV와 유사한 모습을 보이고 있어, 용액으로부터 금 전극 표면으로 PEDiTT 박막이 형성되었음을 알 수 있다. 또한 용액에 담가두는 시간이 증가할수록 전류밀도 값도 증가되는 것으로 보아 금 전극 표면에 점차적으로 PEDiTT이 흡착되는 양이 증가, 즉 덮힘률 (coverage)이 증가하는 것을 나타내고 있다. 또한 PEDiTT의 피크 전위값 (E_p)의 이동이 없고 단지 전류 값만이 박막 형성 시간에 따라 증가함을 볼 수 있다. 이는 PEDiTT이 단분자층으로 이루어져 산화/환원 반응 때 화학종의 확산에 의한 영향을 받지 않을 만큼의 박막을 형성하기 때문에 E_p 의 변화가 없는 것으로 나타나고 있다. 전극의 덮힘률이 시간에 따라 증가하는 모습을 Figure 6 (b)에 나타내었다. 즉 같은 그림의 (a)에서 산화 피크 전류 값 (I_p)을 시간에 대한 함수로 나타내었다. 처음에는 시간이 경과하면서 I_p 가 급격하게 증가하고 있으나, 약 40시간 이후부터는 I_p 값이 일정하게 유지되는 것으로 보인다. 이는 금 전극 표면에 PEDiTT의 SAM 형성이 완전히 이루어져 단분자 층을 이루고 있어, 더 이상 SAM이 형성되지 않기 때문으로 보인다. 이와 같은 SAM 형성은 다른 연구로부터 보고된 형성과정과 유사한 양상을 보이고 있다.²⁷ 이번에는 덮힘률에 따라 독립 용액종의 산화/환원이 어떻게 변화하는가를 조사하였다. Figure 7 (a)에는 $0.1 \text{ M KCl/H}_2\text{O}$ 용액을 용매로 하여 제조한 $5 \text{ mM K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 용액에 금 전극 및 위에서 제조한 덮힘률이 다른 SAM전극을 넣고 전압주사 구간을 $0 \sim 0.6 \text{ V}$ 로 제한시켜 얻은 CV를 나타내었다. 여기에 나타난 전류감응은 전적으로 용액종인 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 종의 산화/환원에 의해서만 나타난 것이다. SAM을 형성하지 않은 금 전극의 순환전압전류곡선은 0.35 V , 0.28 V 에서 각각 산화/환원 피크가 나타난다. 이때 $\Delta E_p \approx 70 \text{ mV}$ 로 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 의 산화/환원

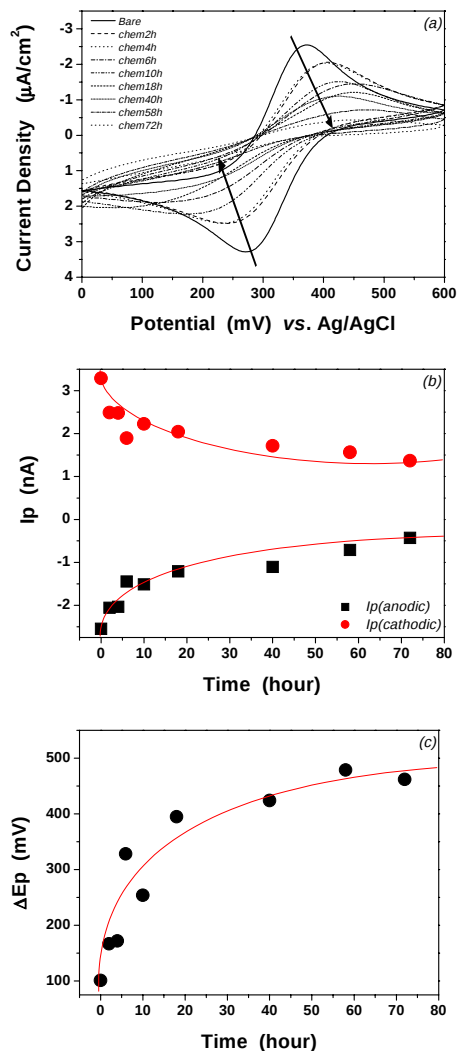


Figure 7. Cyclic voltammetric responses of the PEDiTT SAM film on gold electrode in $5 \text{ mM K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6/0.1 \text{ M KCl}$, (a) time dependent CV change, (b) I_p variation, and (c) ΔE_p variation with SAM formation time.

반응이 가역적으로 나타나고 있음을 알 수 있다. 이것은 이미 보고된 다른 연구의 결과들과도 일치하는 결과이다. 그러나 전극표면의 고분자 덮힘률이 증가됨에 따라, 즉 전극 표면에 PEDiTT의 SAM이 형성됨에 따라 순환전압전류곡선의 ΔE_p 가 점점 커지면서, 점차적으로 비가역적인 반응을 나타내고 있다. 그림에 나타난 ΔE_p 의 증가와 더불어 피크 전류 값도 감소하

고 있으며 따라서 전하량도 감소하고 있음을 나타내고 있다. 이는 점차적으로 금 전극 표면이 PEDiTT 박막으로 덮여가고 즉 덮힘률이 증가하면서 용액중으로 전하전달이 가능한 금 전극의 자유표면이 줄어들고 있기 때문이라 할 수 있다. 이와 같은 원인은 PEDiTT이 전극표면에 단분자 층을 이루면서, 금 전극과 전기화학 활성종인 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 에 일어나는 전하전달을 방해하는데 기인한다. 그러므로 PEDiTT이 금 전극 표면에 SAM을 형성함을 직접적으로 시사한다고 할 수 있다. 같은 그림의 (b)에 나타난 SAM 형성 시간에 따른 I_p 의 변화를 보면 Figure 6 (b)의 경우처럼 박막 형성 초기에 전류값이 급격히 줄어들고 있음을 볼 수 있다. 약 40시간 이후에는 증가율이 현저하게 줄어들고 거의 변화가 없는 양상을 보인다. 같은 그림의 (c)는 ΔE_p 대 고분자 용액에 담가 둔 시간을 나타낸다. 이 그림의 결과도 (b)의 결과와 같은 설명을 할 수가 있다. 또한 이 그림들로부터 SAM 형성은 처음 20시간 이내에서는 매우 빠르게 진행되다가 점진적으로 속도가 완만하여져 약 40시간 이후에는 금 전극 표면전체에 SAM이 형성되고, 더 이상은 SAM이 형성되지 않음을 보여주고 있다.

Figure 8은 PEDiTT/NMP 용액에서 72시간 동안 SAM을 형성시킨 후, 이 SAM 전극을 앞에서 제조한 5 mM $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 전해질에 넣고 CV를 얻은 결과를 보여주고 있다. 전압 주사 속도를 각각 20, 50, 100, 200 mV/s로 변화시키면서 0.0~0.6 V의 주사범위에서 측정한 순환전압전류곡선이다. 주사속도를 빠르게 함에 따라 산화 피크와 환원 피크 사이의 간격이

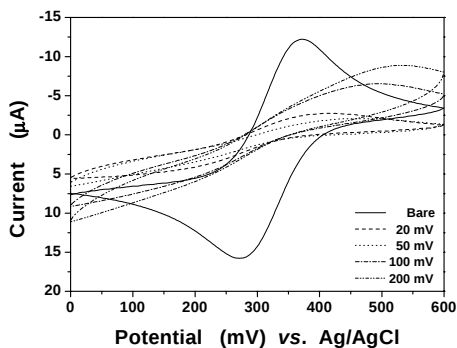


Figure 8. Scan rate dependent CV change for SAM formed on gold surface during 72 hours.

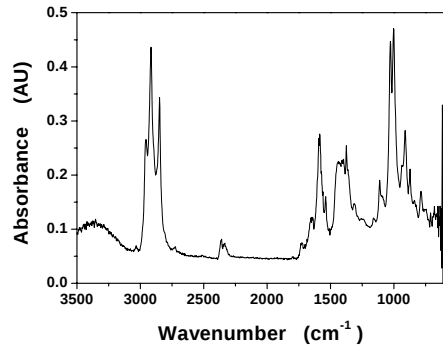


Figure 9. FT-IR spectrum of the SAM formed on gold for 72 hours.

점차 벌어짐을 볼 수 있다. 이는 전극반응에서 전자 전달 속도가 매우 늦어짐에 따라 용액종의 산화/환원에는 더욱 큰 과전위가 걸리게 되기 때문이다.

72시간 동안 형성시킨 SAM 박막의 FT-IR 스펙트럼을 ATR법으로 측정한 적외선 스펙트럼을 Figure 9에 나타내었다. 이때 사용한 전극은 직경이 5 mm인 EQCM용 금 전극을 이용하였다. ATR 측정용 결정을 표면에 장착한 후 200번 주사한 자료를 평균하여 얻은 흡수스펙트럼이다. 3000~2850 cm^{-1} 에서 나타나는 흡수밴드는 PEDiTT의 sp^3 C-H 결합에 의한 것이고, 1600~1450 cm^{-1} 에서 나타나는 것은 aromatic C=C에 기인하는 흡수밴드이다. 2400 cm^{-1} 부근에서 나타나는 흡수밴드는 공기 중의 CO_2 에 의해서 나타나는 흡수밴드이다. 그리고 Figure 2에서 나타나는 3089 cm^{-1} 의 sp^2 C-H 진동에 의한 흡수밴드가 여기에서는 나타나지 않는 것으로 보아 금 전극 표면의 물질이 고분자를 이루고 있음을 알 수 있었다.

결론

유기용매에 대한 용해도가 높아 가공성이 우수한 전도성 고분자 PEDiTT을 합성하였다. Wang 등과는 다른 방법을 이용하여 단량체를 합성하였고, 29%의 수율을 얻었다. 여러 분광학적인 분석법을 이용하여 단량체 EDiTT이 합성되어짐을 확인하였다. FeCl_3 를 이용하여 이 단량체의 화학 중합을 시도하여 짙은 청록색의 PEDiTT 고분자를 얻었다. 이것을 N_2H_4 로 환원하여 갈색의 환원된 PEDiTT을 얻었다. 이 고분

자는 유기용매, 특히 NMP에 매우 잘 용해되는 특성을 보였다. 또한 이 생성물의 여러 분광전기화학적 특성이 PEDiTT의 특성과 일치하는 결과를 얻었으며, 이는 티오펜 계열의 전형적인 순환전압전류곡선과 전기변색 성질을 나타내었다.

다른 티오펜계의 전도성 고분자들처럼 금 전극 표면에 자발적 흡착을 보일 것을 기대하며 자기조립법(SAM)을 시도하여 금 표면에 이 고분자의 단분자 막을 형성시켰다. 전기화학적 방법으로 고분자의 SAM 박막 형성 여부를 확인하였다. 또한 FT-IR 스펙트럼을 측정하여 SAM형성 유무를 확인하였다. 3000~2850 cm^{-1} 에서 나타나는 sp^3 C-H 결합과 1600~1450 cm^{-1} 에서 나타나는 티오펜 고리내의 aromatic C=C 결합에 의한 흡수밴드를 확인할 수 있어 PEDiTT이 금 전극표면에서 SAM을 형성함을 확인하였다. 현재 EQCM (electrochemical quartz crystal microbalance) 등 다른 방법들을 이용하여 이 박막의 분석 연구를 확대 수행하고 있다.

감사의 글 : 본 연구는 2000년도 한국학술진흥재단의 기초과학연구지원사업 (과제번호 DP0303)의 연구비로 이루어졌으며 이에 사의를 표합니다.

참 고 문 헌

1. A. G. Baughman, "Contemporary Topics in Polymer Science", ed. by E. J. Vandenberg, vol. V, p. 321, Plenum Press, New York, 1984.
2. C. Arbizzano, M. Mastrasostino, and B. Scrosato, "Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymer", ed. by H. S. Nalwa, vol. IV, p. 595, Wiley, New York, 1997.
3. C. Weidlich, K.-M. Mangold, and K. Juttner, *Electrochimica Acta*, **47**, 741 (2001).
4. K. Y. Jen, R. Obodi, and R. L. Elsenbaumer, *Polym. Mater. Sci. Eng.*, **53**, 79 (1985).
5. S. Hotta, S. D. D. V. Rughooputh, A. J. Heeger, and F. Wudl, *Macromolecules*, **20**, 212 (1987).
6. M. Leclerc, F. Diza, and G. Wegner, *Makromol. Chem.*, **190**, 3105 (1989).
7. G. Gourillon and F. Garnier, *J. Electroanal. Chem.*,

- 161**, 51 (1984).
8. J. Roncali, R. Garreau, A. Yassar, P. Marque, F. Garnier, and M. Lemaire, *J. Phys. Chem.*, **91**, 6706 (1987).
9. C. Wang, M. Benz, E. LeGoff, J. L. Schindler, C. R. Kannewurt, and M. G. Kanatzidis, *Chem. Mater.*, **6**, 401 (1994).
10. G. Heywang and F. Jonas, *Adv. Mater.*, **4**, 116 (1992).
11. B. Sankaran and J. R. Reynolds, *Macromolecules*, **30**, 2582 (1997).
12. M. Jonas, W. Krafft, and B. Muys, *Macromol. Symp.*, **100**, 163 (1995).
13. W. H. Huynh, X. Peng, and A. P. Alivisatos, *Adv. Mater.*, **11**, 923 (1999).
14. Y. Lee, J. Lee, Y. Son, Y. H. Park, and D. H. Baik, *Polymer(Korea)*, **23**, 612 (1999).
15. C. Wang, J. L. Schindler, C. R. Kannewurf, and M. G. Kanatzidis, *Chem. Mater.*, **7**, 58 (1995).
16. Z. Gao, K. S. Siow, and H. S. O. Chan, *Syn. Met.*, **75**, 5 (1995).
17. M. H. Dishner, J. C. Hemminger, and F. J. Feher, *Langmuir*, **12**, 6176 (1996).
18. T. Matsumura, T. Takamura, and Y. Shimoyama, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **38** (1999).
19. F. Goldoni, M. W. Langeveld-Voss, and E. W. Meijer, *Syn. Comm.*, **28**, 2237 (1998).
20. Y. Son, H.-J. Park, J.-S. Choi, and Y. Lee, *Mol. Cryst. and Liq. Cryst.*, **349**, 343 (2000).
21. Y. Son, J.-S. Choi, K. S. Jang, J. S. Suh, E. J. Oh, J. Joo, and J. H. Cho, *Syn. Met.*, **84**, 175 (1997).
22. A. Kumar, D. M. Welsh, M. C. Morvant, F. Pironx, K. A. Abboud, and J. R. Reynolds, *Chem. Mater.*, **10**, 896 (1998).
23. J. C. Gustafsson, B. Liedberg, and O. Inganas, *Solid State Ionics*, **69**, 145 (1994).
24. E. E. Havinga and C. M. J. Mustaers, *Chem. Mater.*, **8**, 769 (1996).
25. X. Chen and O. Inganas, *J. Phys. Chem.*, **100**, 15202 (1996).
26. T. Yohannes, J. C. Carlberg, O. Inganas, and T. Solomon, *Syn. Met.*, **88**, 15 (1997).
27. M. D. Potter, T. B. Bright, D. L. Allara, and C. E. D. Chidesy, *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 3559 (1987).