

기상중합법을 이용한 Polypyrrole(PPy) 필름의 전기적/광학적 특성 및 미세패턴 형성에 관한 연구

한용현 · 임진형[†]

공주대학교 천안공과대학 신소재공학부

(2010년 4월 30일 접수, 2010년 5월 31일 수정, 2010년 6월 1일 채택)

A Study on the Electrical and Optical Properties of Micro-Pattern of Polypyrrole(PPy) by Using Vapor Phase Polymerization

Yong-Hyeon Han and Jin-Heong Yim[†]

Division of Advanced Materials Engineering,

Kongju National University, Budaedong 275, Cheonan, Chungnam 330–717, Korea

(Received April 30, 2010; Revised May 31, 2010; Accepted June 1, 2010)

초록: Iron(III) *p*-toluenesulfonate(FTS)를 개시제로 한 pyrrole의 중합에서 용액 중합법(LPP)과 기상 중합법(VPP)으로 제조된 PPy 박막의 전기/광학적 특성 및 표면구조를 비교하였다. LPP에 비해서 VPP 방법으로 제조된 PPy 박막은 우수한 전기적 특성을 보여주었다. 표면 특성분석을 이용하여 제조된 PPy 필름의 표면 모폴로지와 표면저항과의 상관관계를 검토하였다. VPP 방법으로 제조된 PPy 박막의 표면이 LPP로 제조된 것보다 평탄하였다. VPP를 응용한 잉크젯 프린팅과 소프트 리소그래피를 사용하여 미세 패턴된 PPy 박막을 효과적으로 제조할 수 있었다.

Abstract: The electrical/optical properties and surface structures of polypyrrole (PPy) thin films, which were prepared by liquid phase polymerization (LPP) and vapor phase polymerization (VPP) of pyrrole using FTS as an initiator are compared. The PPy thin film prepared by VPP showed superior surface resistance characteristics as compared with that prepared by LPP. We investigated the relation between surface morphology of PPy film and surface resistance by surface characteristic analysis. The surface of PPy thin film prepared by VPP was smoother than that prepared by LPP. Micro-patterned PPy thin film could be prepared effectively using VPP-combined ink-jet printing and soft lithography.

Keywords: polypyrrole, vapor phase polymerization, ink-jet printing, soft lithography.

서 론

전도성 고분자는 금속의 높은 전기 전도도를 나타내는 동시에 종래의 고분자가 가지는 기계적, 물리적 성질을 함께 나타내는 물질로, poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT), polyaniline(PANI), polypyrrole(PPy), polythiophene(PT) 등이 있다. 이들은 주사슬에 단일결합과 이중결합이 반복되는 π -공명구조를 가지는 컨쥬게이트(conjugated) 결합을 가지고 있다. 전도성 고분자는 정전기 방지 코팅, 투명 전극, 인쇄 회로 기판, 박막 트랜지스터(TFT), 스마트 윈도우, 광전지 장치, 센서, 축전지 등에 응용 가능한 것으로 알려져 있다.¹ 하지만, 알려진 전도성 고분자는 실제 응용에 필요한 충분한 전도도와 가공성을 가지고 있지 못하고, 전도성 고분자가 가지는 밴드갭에 의해 색깔을 띠어 높은 투명성을 요구하는 적용에 제한적인 수밖에 없다.

이러한 단점을 극복하기 위해 Mohammadi 등이² 1986년에 전도성 고분자의 진공하에서의 CVD(chemical vapor deposition)법이

소개된 이후로 기상중합법에 대한 많은 연구가 이루어지고 있다. Ueno 등은³ FeCl₃가 함유된 PVC에 *in-situ* 상태에서 PPy의 기상중합을 실시하였고, Winter-Jensen 등은⁴ 기상중합을 위한 PPy 산화제로 다양한 iron(III) 계열의 화합물을 사용하여 PPy, PT 박막을 제조한 바 있다. PEDOT 또는 PEDOT-PPy 하이브리드 박막을 기상중합으로 제조하여 높은 전도도와 투과도를 가지는 박막을 제조하는 연구도 다수 보고되고 있다.^{5–8} 하지만, 기존의 액상중합 방법과 기상중합 방법으로 제조된 PPy 박막의 전기적/광학적 성질과 표면 모폴로지 특성을 다양한 중합조건에서 비교 분석한 사례는 없었다.

최근 실제 디바이스에 적용을 위한 micro, nano 크기의 패턴화 기술로써 잉크젯 프린팅과 소프트 리소그래피에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. Sirringhaus 등은⁹ 잉크젯 프린팅 기술을 이용한 습식공정으로 경제적으로 고분자 트랜지스터를 위한 집적회로를 구현한 바 있다. 이때, 소스/드레인 및 게이트의 전극으로 PEDOT/PSS 계열의 전도성 고분자를 사용하여 잉크젯 방법으로 패터닝하였다. 하지만, 잉크젯 프린팅은 전도성 고분자 용액의 저장 안정성의 문제로 쉽게 노

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: jhyim@kongju.ac.kr

질이 막히는 문제점과 산성의 전도성 고분자 용액에 의한 카트리지가 노즐과 프린트 헤드의 부식 문제가 유발될 수 있다. 프린트 헤드의 부식을 막기 위해 산화제에 피리딘 계열의 약염기를 첨가하여 pH를 증가시키고 기상중합법을 적용한 PPy 잉크젯 패턴링을 보고한 바 있다.¹⁰ 한편, 다양한 물질의 패턴화를 위한 소프트 리소그래피 방법이 수십 나노 크기의 미세한 패턴을 형성하는 연구들이 수행되어 왔고, 전도성 고분자 용액의 패턴화로 응용되고 있다.¹¹ 최근 기상중합을 통한 PEDOT의 패턴링을 잉크젯 프린팅과 소프트 리소그래피의 한 방법인 micro-molding in capillary (MIMIC)을 이용하여 소개한 바 있다.¹²

본 연구에서는 기존에 잘 알려진 습식방법과 기상중합 방법으로 전도성 고분자인 PPy 박막을 제조하였고, 다양한 중합조건에서 합성된 PPy 필름들의 특성분석을 수행하여 비교하였다. 제조된 필름의 표면 모폴로지(morphology)는 전자주사현미경(field emission scanning electron microscope; FE-SEM)과 원자현미경(atomic force microscopy; AFM)을 이용하였다. 또한, 잉크젯 패턴링, 소프트 리소그래피로 산화제를 유연한 기판 위에 마이크로 패턴을 한 다음, PPy를 기상중합하여 PPy의 패턴링을 시도하였다.

실 험

시약 & 재료. PPy 제조에 사용된 단량체는 ACROS사의 pyrrole을 사용하였으며 산화제는 ALDRICH사의 iron(III) *p*-toluene sulfonate(FTS)를, 중합용매로는 메탄올(JUNSED)을 사용하였다. 전도성 고분자를 코팅할 기질로는 투명한 poly(ethylene terephthalate) (PET, SFC) 필름을 사용하였다. 잉크젯 패턴링을 위한 프린트는 HP DeskJet D2560을 사용하였으며, 자체 제작한 polydimethylsiloxane (PDMS) 몰드를 소프트 리소그래피에 사용하였다. PDMS 몰드는 액상의 프리폴리머(Sylgard 184, Dow Corning)를 캐스팅하는 방법으로 만들고 80 °C에서 4시간 동안 경화시켰다. Choi 등이¹² 사용하였던 같은 단면형상을 가지는 PDMS 몰드를 제조하였다.

액상중합(Liquid Phase Polymerization; LPP). FTS/pyrrole의 몰 비를 5로 하여 메탄올에 용해시키고, 전체 고형분 함량은 40 wt%로 고정하였다. FTS를 중합용매인 메탄올에 용해시킨 후, 혼합된 용액을 약 10분간 충분히 교반을 하였다. 교반 후 pyrrole을 계산된 몰 비로 혼합된 용액에 투입하고, 약 5초간 교반을 실시한 후에 테프론 주사기 필터(0.2 μm)로 PET 필름 위에 필터하였다. 필터된 용액은 300 rpm/10초, 500 rpm/30초 2단계에 걸쳐 스핀코팅 되었으며, 이후 80 °C 오븐에서 3분에 걸쳐 중합 및 건조되었다. 이렇게 중합된 필름은 3회에 걸쳐 증류수로 세척하여 iron salt를 제거하고 상온에서 건조하였다.

기상중합(Vapor Phase Polymerization; VPP). VPP 반응기는 자체 제작된 장비를 사용하였고, 기존에 보고된 문헌에서¹² 살펴볼 수 있다. VPP는 FTS의 고형분 함량을 변화시키면서 실험하였다. FTS를 10~40 wt%로 변화시켜 메탄올에 용해시킨 후, 이 혼합된 용액을 완전한 용해를 위해서 약 10분간 교반을 하였다. 교반 후 이 용액을 300 rpm/10초, 500 rpm/30초 2단계에 걸쳐 스핀코팅 하였으며, 이후 80 °C 오븐에서 3분에 걸쳐 건조하였다. 한편, 피롤 단량체를 VPP 반응기 하부의 페트리디쉬에 투입하고, 1시간 전부터 질소를 투입시켜 질소분위기 상태를 만들어주고, 중합반응 온도는 30 °C가 되게 하였

다. 상기에서 제조된 FTS가 코팅된 필름을 VPP 반응기 안에 넣고 5분간 표면중합을 진행하였다. 이렇게 중합된 필름은 3회에 걸쳐 증류수로 세척하여 iron salt를 제거하고 상온에서 건조하였다.

PPy필름 분석. 4-Probe point(CMT-SR1000N, AIT) 방법을 이용하여 제조된 필름의 표면저항을 측정하였다. 필름의 표면 이미지는 FE-SEM(MIRA LMH, TESCAN)을 이용해 가속전압 10 kV에서 10만 배로 관찰하였다. 측정영역을 $5 \times 5 \mu\text{m}^2$, 스캔속도는 0.8477 Hz로 AFM(SPA-400, SEIKO)을 이용하여 표면 모폴로지를 관찰하였으며, 표면 거칠기(surface roughness)는 근 제곱 평균(root mean square; RMS) 값을 이용하였다. 또한, 필름의 투과도는 Optizen 2120 UV plus(mecasys)를 통하여 가시광선 영역인 550 nm 영역에서 측정하였다.

기상중합에서의 잉크젯 프린팅과 소프트 리소그래피의 패턴링. FTS의 고형분 함량이 30 wt%로 중합용매인 메탄올에 용해시켰다. 잉크 카트리지를 에탄올로 깨끗하게 세척 후, 상기 FTS 용액을 잉크젯 카트리지에 채워 넣는다. 컴퓨터로 작업해 둔 패턴을 프린터로 인쇄하여 산화용액이 PET필름 위에 패턴되게 한 후, 필름을 80 °C 오븐에서 3분 동안 건조하였다. 건조된 필름은 피롤 단량체가 장착된 기상중합 반응기에 넣어 중합온도가 30 °C에서 5분 동안 중합을 진행하였다. 또한, 이 필름은 증류수로 세척하여 상온 건조를 실시하였다.

표면이 마이크로 패턴된 PDMS 몰드는 PET 필름 위에 놓고, FTS를 함량이 30 wt%의 FTS 산화제 용액을 몰드 끝부분에 주입하여 몰드와 PET 필름사이 공극에 모세관력으로 FTS 산화용액을 채운다. 그 후 필름을 80 °C 오븐에서 3시간 동안 건조시킨다. 건조된 필름의 몰드를 제거하고, 마이크로 패턴된 필름을 피롤 단량체가 장착된 VPP 반응기에 넣어 중합온도가 30 °C에서 5분 동안 중합을 진행하였다. 또한, 이 필름은 증류수로 세척하여 상온 건조를 실시하였다. 광학 현미경(Olympus, BX41)으로 패턴된 이미지를 관찰하였다.

결과 및 토론

중합방법에 따른 효과(LPP vs. VPP). 전도성 고분자를 제조하기 위하여 단량체인 pyrrole과 산화제인 FTS를 중합용매에 녹여 용액을 제조한 후 PET 필름 위에 스핀코팅 하는 액상 중합(LPP)과, FTS를 중합용매에 녹인 용액을 스핀코팅 후 반응기 안에서 pyrrole 단량체를 증발시켜 중합한 기상중합(VPP)의 결과를 비교하였다.

Figure 1은 LPP로 제조한 PPy 박막과 산화제의 고형분 함량을 달리하여 코팅한 PET 기질에서 VPP하여 제조한 PPy 박막의 표면 저항과 투과도를 나타내었다. VPP에서는 PET에 코팅된 FTS인 산화제의 고형분 함량이 증가함에 따라 PPy의 중합속도가 증가하여 두꺼운 필름이 생성되어 표면저항과 투과도가 급격히 낮아지는 경향을 볼 수 있다. 투과도가 90% 정도로 비슷한 LPP로 제조된 PPy와 FTS의 고형분 함량이 5%로 제조된 VPP로 PPy 박막을 비교하면 액상중합보다 기상중합이 표면저항 값이 약 3배정도 낮은 것을 알 수 있다. 이러한 결과의 해석을 위하여 전도성 고분자 필름의 전도도에 영향을 미친다고 알려진 표면의 모폴로지와 표면 거칠기를 특성분석하였다.

FE-SEM으로 PPy 필름의 표면을 10만배로 확대한 이미지를 Figure 2에 나타내었다. VPP로 제조한 PPy 박막의 모폴로지가 LPP

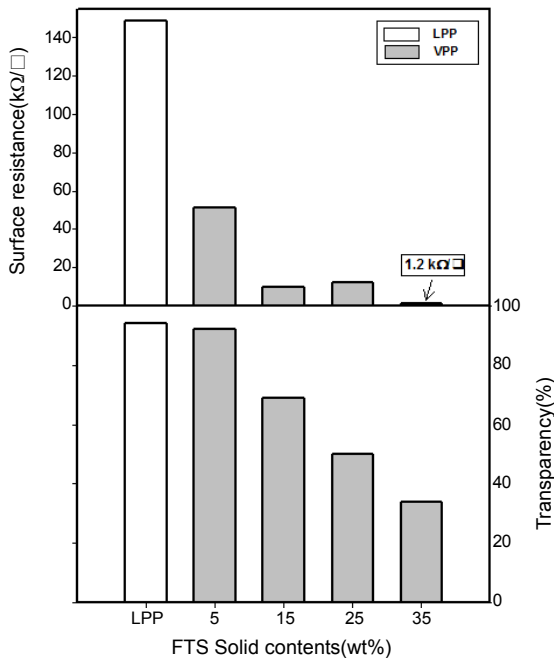


Figure 1. Surface resistance and transparency of prepared PPy thin films by using LPP and VPP.

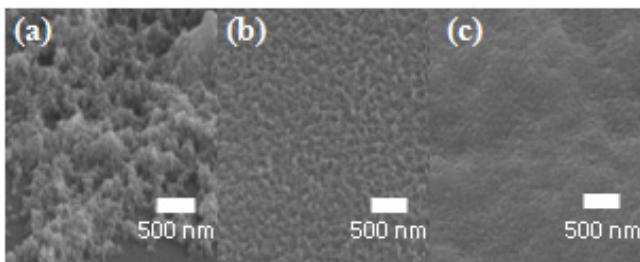


Figure 2. SEM images of prepared PPy thin films: (a) LPP; (b) VPP, FTS solid contents 5%; (c) VPP, FTS solid contents 35%.

로 제조된 박막에 비해서 균일하다는 것을 알 수 있다. 또한, VPP로 제조된 PPy 필름 중에서도 표면저항이 낮은 FTS의 고형분 함량이 35%로 제조한 PPy 박막의 표면은 매우 평탄하였다. VPP는 pyrrole 단량체 분자가 기상에서 증발하여 PET 필름 표면에 있는 FTS 산화제를 만나서 중합이 되기 때문에 매우 작고 균일한 입자가 형성되고, 따라서 용매에서 중합 시에 PPy 입자의 응집이 예상되는 LPP에 비해서 매우 우수한 평탄도를 보여준다고 생각된다. 표면 평탄도가 우수하다는 것은 박막을 구성하는 PPy 나노 입자의 크기가 작고 균일하다는 것을 반증하는 것이다. PPy 입자의 크기가 작을수록 입자간 계면접촉이 유리할 것이고 이로 인해 낮은 표면저항을 보여준다고 생각된다.

PPy 입자크기와 표면저항과의 상관관계를 정량적으로 검증하기 위해서 박막을 구성하고 있는 입자의 크기를 간접적으로 측정할 수 있는 AFM 분석을 실시하였다. PPy 필름의 표면 모폴로지, 3차원 모폴로지, 그리고 표면 거칠기 값을 Figure 3에 나타내었다. 유사한 투과도(~90%)를 가지는 시료의 비교에서 LPP로 제조된 PPy 필름의 RMS roughness 값이 32 nm인 것에 비해 VPP로 제조한 PPy 필

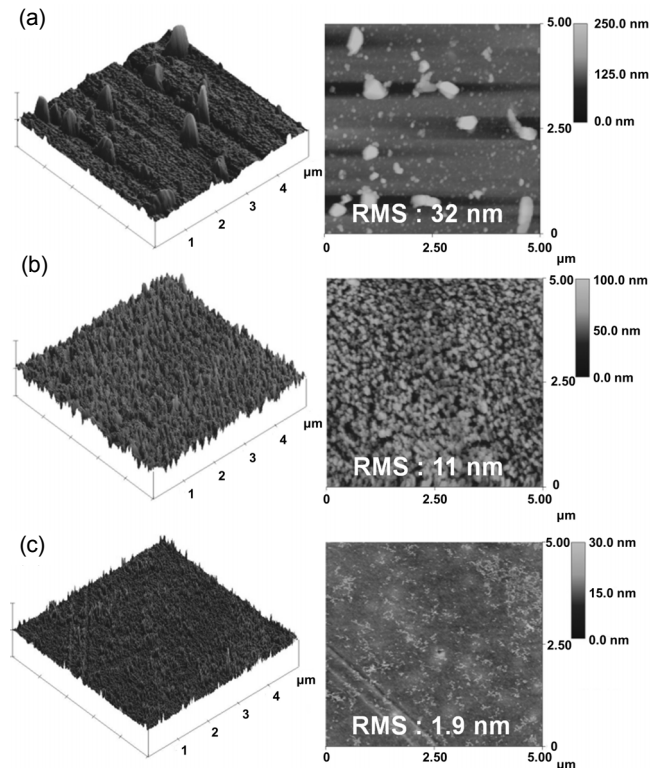


Figure 3. AFM images of prepared PPy thin films: (a) LPP; (b) VPP, FTS solid contents 5%; (c) VPP, FTS solid contents 35%.

름의 RMS roughness 값은 11 nm로 약 1/3의 값을 보여주었다. 또한, FTS 고형분 함량을 증가하여 VPP 방법으로 제조된 필름(FTS 고형분 함량 35%)의 경우 RMS roughness 값이 1.9 nm로 매우 낮았다. 이로부터 표면 평탄도와 표면저항과의 상관관계가 매우 밀접하다는 것을 확인할 수 있다.

기상중합에서의 PPy의 잉크젯 프린팅과 소프트 리소그래피 패터닝. VPP를 이용한 PPy의 잉크젯 패터닝은 Winter-Jensen 등에¹⁰ 의해 보고된 바 있다. 본 논문에서도 산화제를 먼저 PET 필름에 잉크젯 프린팅을 하고, pyrrole의 VPP를 실시하여 PPy 패터닝을 실시하였다. Figure 4(a)는 FTS 산화제만을 프린팅한 이미지이고, 이를 pyrrole VPP를 하게 되면 Figure 4(b)의 패터닝된 PPy 박막을 효과적으로 얻을 수 있었다. 잉크젯 방식의 프린팅 기술은 진공장비를 사용하지 않고 습식공정으로 간단하고, 경제적으로 적용할 수 있어 많은 산/학계에서의 관심의 대상이다. 하지만, 패터의 선폭(line and space)을 수 마이크로미터 수준으로 낮추기 위해서는 고가의 잉크젯 헤드의 개발이 요구되는 실정이다. 또한, 강한 산/염기성을 지니는 용액의 프린팅을 위해서는 내화학성이 뛰어난 고분자 유기재료로 구성된 잉크젯 프린팅 헤드의 개발이 필요하다.

MIMIC과 마이크로 콘택트 프린팅을 포함하는 소프트 리소그래피 방법은 그 해상도가 sub-micron 스케일까지 쉽게 적용가능하기 때문에 미세 패터닝이 요구되는 응용에서 매우 유용한 방식이다. 1 wt%의 폴리닐리린 용액을 MIMIC 방식을 적용하여 350 nm의 해상도를 구현한 바 있다.¹³ 하지만, MIMIC 방식으로 산화제를 패터닝한 이후에 VPP를 이용한 pyrrole의 중합으로 PPy 패터닝은 아직까지 보

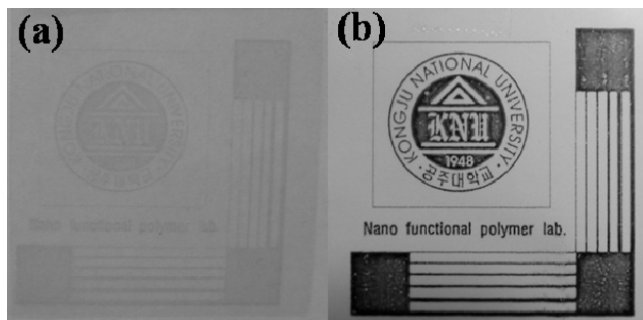


Figure 4. Photographs of patterned PPy thin films on PET by an ink-jet printer: (a) FTS coated PET film; (b) patterned PPy thin film using FTS coated PET film.

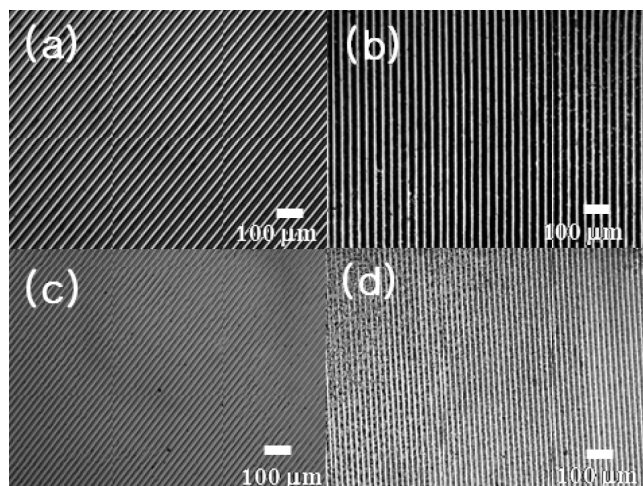


Figure 5. Photographs of patterned PPy thin films on PET by soft lithography: (a) PDMS mold A; (b) the patterned PPy film by mold A; (c) PDMS mold B; (d) the patterned PPy film by mold B.

고된 바 없었다. 본 연구에서 2가지 PDMS 몰드(Figure 5(a)와 5(c))를 이용해 산화제인 FTS를 MIMIC 방식으로 패터닝한 후 pyrrole을 VPP하여 PPy 패턴(Figure 5(b)와 5(d))을 성공적으로 구현할 수 있었다.

저장 안정성에 문제가 있는 전도성 고분자 용액을 직접 MIMIC 방식으로 패터닝을 하는 것 보다 저분자 물질을 패터닝하는 것이 더욱 용이하다. 즉, FTS 산화제는 저분자 물질이기 때문에 단순히 용매 시스템을 바꾸어도 점도 조절이 용이하고, 저장 안정성도 우수하다. 저 점도의 용액은 더욱 낮은 선폭을 가지는 패턴의 제조를 MIMIC으로 적용이 가능하리라 예상된다. 본 연구에서 실험실 수준에서 간단하게 제조된 패턴된 PPy 박막의 해상도는 약 10~25 μm 수준으로 얻을 수 있었다. PDMS 몰드 A와 B의 선폭은 각각 약 10과 25 μm 였다. 형성된 PPy 박막의 패턴형상을 살펴보면 몰드의 모양이 그대로 구현된다는 것을 확인하였다.

결 론

LPP에 비해서 VPP 방법으로 제조된 PPy 박막은 유사한 투과도 (~90%)에서 우수한 전기적 특성(낮은 표면 저항)을 보여주었다. 이는 VPP 반응 시에 pyrrole 단량체 분자가 기상에서 증발하여 PET 필름 표면에 있는 FTS 산화제를 만나서 중합이 되기 때문에 작고 균일한 입자가 형성되고 평탄한 박막 표면을 구성하게 된다. 박막을 구성하는 PPy 입자의 크기가 작을수록 입자끼리의 계면접촉이 우수하여 낮은 표면저항을 보여준다고 생각된다. MIMIC 방식으로 산화제가 패턴된 유연한 PET 기판 위에 pyrrole 단량체를 VPP하여 효과적인 마이크로 패턴(~10 μm)된 PPy 필름을 제조할 수 있었다.

감사의 글: 이 논문은 2009년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업임(No. 2009-0071543).

참 고 문 헌

1. S. Kirchmeyer and K. Reuter, *J. Mater. Chem.*, **15**, 2077 (2005).
2. A. Mohammadi, M.-A. Hasan, B. Liedberg, I. Lundstrom, and W. R. Salaneck, *Synth. Met.*, **14**, 189 (1986).
3. T. Ueno, H.-D. Arntz, S. Flesch, and J. Bargon, *Macromol. Sci. Chem.*, **A25**, 1557 (1988).
4. B. Winther-Jensen, J. Chen, K. West, and G. Wallace, *Macromolecules*, **37**, 5930 (2004).
5. J. Kim, E. Kim, Y. Won, H. Lee, and K. Suh, *Synth. Met.*, **139**, 485 (2003).
6. B. Winther-Jensen and K. West, *Macromolecules*, **37**, 4538 (2004).
7. T. L. Truong, D. O. Kim, Y. Lee, T. W. Lee, J. J. Park, L. Pu, and J. Nam, *Thin Solid Films*, **516**, 6020 (2008).
8. D. O. Kim, P. Lee, S. Kang, K. Jang, J. Lee, M. H. Cho, and J. Nam, *Thin Solid Films*, **517**, 4156 (2009).
9. H. Sirringhaus, T. Kawase, R. H. Friend, T. Shimoda, M. Inbasekaran, W. Wu, and E. P. Woo, *Science*, **290**, 2123 (2000).
10. B. Winther-Jensen, N. Clark, P. Subramanian, R. Helmer, S. Ashraf, G. Wallace, L. Spiccia, and D. MacFarlane, *J. Appl. Polym. Sci.*, **104**, 3938 (2007).
11. Y. Xia and G. M. Whitesides, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **37**, 550 (1988).
12. J. S. Choi, K. Y. Cho, and J. H. Yim, *Eur. Polym. J.*, **46**, 389 (2010).
13. W. Beh, I. Kim, D. Qin, Y. Xia, and G. Whitesides, *Adv. Mater.*, **11**, 1038 (1999).