

코팅가능한 전도성 고분자 개발

A Development of Coatable Conductive Polymer

김종은 고려대학교 공학기술연구소
 심재훈 고려대학교 재료공학과
 서광석 고려대학교 재료공학과
 윤호규 고려대학교 재료공학과
 구자윤 한양대학교 전기공학과
 박영인 한양대학교 전기공학과

Jong Eun Kim Research Institute of Engineering and Technology, Korea university
 Jae Hoon Shim Dept. of Materials Science, Korea university
 Kwang S. Suh Dept. of Materials Science, Korea university
 Ho Gyu Yoon Dept. of Materials Science, Korea university
 Ja Yoon Koo Dept. of Electrical Engineering, Hanyang University
 Yong In Park Dept. of Electrical Engineering, Hanyang University

Abstract

Organic conducting N-methyl phenazinium TCNQ (7,7,8,8-tetracyanoquinonedimethane) ion radical salt was synthesized and characterized by FTIR, EA. After blending this material with PMMA using NMP/DMF, the solution was bar-coated on a PET film and dried at 40°C. The optical micrograph showed the fibril crystals. The surface resistivity was $10^5 \Omega/\square$. The conductivity decreased considerably at temperatures above 80 °C, although it decreased slightly at RT and 40 °C.

1. 서 론

1970년대부터 polyacetylene을 필두로 활발한 연구가 시작된 polyaniline, polythiophene, polypyrrole등의 전도성 고분자는 금속이 가지는 전도도를 보이며 가볍다는 장점이 있어 많은 연구가 이루어지고 있지만 기존의 범용고분자에 비해 기계적 성질이 떨어지며 용해도가 낮아 가공이 용이하지 않다 [1-3].

금속, 세라믹 재료, 전도성 고분자 외에 전도성을 가지는 물질로는 charge transfer complex나 ion radical salt등의 유기화합물이 있는데, 이들은 높은 전도도를 가지며 가공성이 우수하기 때문에 상용성이 있는 여러 고분자와 섞어 사용하면 고분자의 물성을 유지하면서 전도성을 나타낼 수 있는

장점을 가지고 있다 [4].

본 연구에서는 전도성 유기화합물 중 수십 S/cm의 높은 전도도를 가지는 ion radical salt를 이용하여 고분자와 용액 블렌드 한 후 얇게 코팅하여 여러 가지 물성을 측정하고 전도도와 표면저항을 측정하였다.

2. 실험

2.1 합성 및 분석

전도성 유기화합물인 N-methyl phenazinium TCNQ ion radical complex salt는 TCNQ (7,7,8,8-tetracyanoquinonedimethane)로 시작하여

Li^+TCNQ^- salt를 합성하고 phenazine으로 phenazine methosulfate (PMS)를 만들어 이 두 화합물로 *N*-methyl phenazinium TCNQ simple salt (TCNQ S. S.)를 합성한 후 다시 한분자의 neutral TCNQ를 첨가하여 *N*-methyl phenazinium TCNQ complex salt (TCNQ C. S.)를 합성하였으며 그림 1에 합성경로가 나와 있다 [5-7].

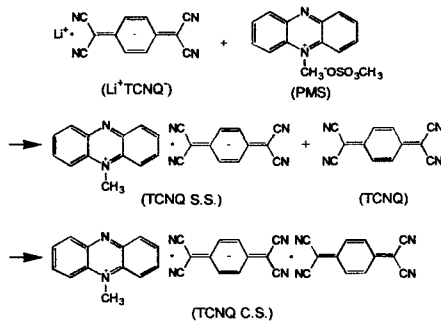


그림 1. *N*-methyl phenazinium TCNQ complex salt의 합성경로

각 화합물을 합성한 후 FTIR (fourier transform infrared spectrophotometer - Nicolet 800, nicplan)과 EA (elemental analysis - Heraeus Vario EL)를 이용하여 반응의 진행여부를 확인하였다.

2.2 코팅

적당한 극성을 가지면서 코팅 후 휘발성이 좋은 NMP와 DMF를 일정비율로 혼합한 후 고분자와 TCNQ C. S.를 녹여 블렌드 용액을 제조하여 PET 필름위에 bar 코팅하였으며 40°C의 air로 3분 이내에 건조시켰다. 코팅 전 PET 필름은 사용 용매로 세척, 건조 후 사용하였다.

2.3 물성측정

Optical microscope을 이용하여 코팅면의 TCNQ C. S.와 고분자의 배향을 관찰하였으며 좀더 정확한 형상을 관찰하기 위하여 SEM (scanning electron microscope - JEOL 4200)분석을 실시하였다.

투명도는 UV/VIS (uv/visible spectrophotometer - MPDS 1024)로 transmittance를 측정한 후 visible 영역인 300 ~ 800nm 영역에서 적분하여 계산하였고 코팅면의 두께는 α -step surface profiler를 이용하여 측정하였다.

2.4 전도도 및 표면저항 측정

전기전도도는 4-point probe method (Keithley 236 source measure unit)를 이용하여 상온에서 표면 전기 전도도를 측정하였으며 표면저항 측정기 (surface resistivity meter - PINION SRM-110)를 이용하여 표면저항을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 분석

N-methyl phenazinium TCNQ complex salt는 그림 1에 나와 있는 바와 같이 TCNQ로 시작하여 4 step을 거쳐서 얻어지며 각 반응을 하여 화합물을 합성하여 재결정한 후 60°C 진공오븐에서 48시간 건조하여 IR과 EA 분석을 실시하여 진행여부를 확인하고 다음 반응을 진행하였다. 그림 2에 대표적으로 TCNQ C.S.의 IR 스펙트럼이 나와 있으며 표 1에 각 화합물에 대한 원소분석 결과가 나와 있다. 이 두 결과 모두 reference와 거의 일치하는 것이 관찰되었다.

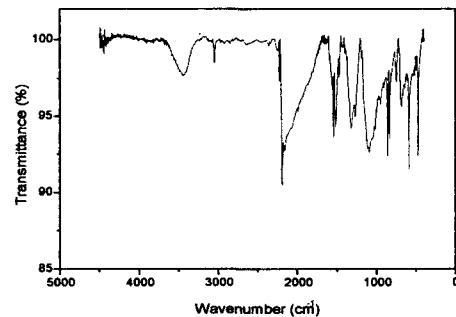


그림 2. *N*-methyl phenazinium TCNQ complex salt의 IR 스펙트럼

3.2 코팅

TCNQ C. S.는 극성 분자이기 때문에 용매에 대한 용해도에 한계를 가지고 있다. 따라서 용액을 제조하기에 앞서 여러 용매에 대한 용해도를 조사하였는데 이결과가 표 2에 나와 있다. 이 용매들은 모두 극성용매이며 극성분자에 대하여 어느정도의 용해도를 가지고 있으나 이중 DMP와 NMP에 대한 용해도가 가장 높아 이 두 용매를 선정하여 용액을 제조하였다.

표 1. 각 화합물의 원소분석 결과

원소		C	N	S	H	O
이론값	Li ⁺ TCNQ ⁻	68.0	26.5	0	1.91	0
	PMS	54.9	9.2	10.5	4.6	20.9
	TCNQ S. S.	75.2	21.0	0	3.8	0
	TCNQ C. S.	73.6	23.2	0	3.2	0
측정값	Li ⁺ TCNQ ⁻	68.8	27.1	0	2.0	-
	PMS	51.5	8.4	10.3	4.9	-
	TCNQ S. S.	72.5	21.2	0	3.6	-
	TCNQ C. S.	71.8	24.8	0	3.1	-

표 2. 용매에 따른 TCNQ C.S.의 용해도

용매	IPA	MEK	CH ₃ CN	DMF	NMP
용해도 (%)	0.1	0.5	0.3	3	6

전도성 물질을 혼합하여 코팅을 실시하기 위한 고분자로는 물성이 좋으면서 접착력을 가지고 있는 PMMA (polymethyl methacrylate)를 이용하였다. 코팅용액의 제조는 먼저 용매에 대하여 고분자의 함량을 변화시키면서 두께와 물성을 관찰한 후 가장 좋은 함량을 선정 한 후 다시 고분자와 용매를 고정 한 후 TCNQ C.S.의 함량을 변화시키면서 코팅을 실시하였다.

또한 제적저항을 높이기 위하여 여러번 코팅을 실시하였는데 한번 코팅을 실시하면 표면에 TCNQ C.S.의 needle이 배향하고 있기 때문에 표면이 고르지 않아 두 번째 코팅 시 needle이 균일하게 자라지 않는 것이 관찰되어 acrylic polyol과 hardner인 isocyanate를 혼합하여 열경화성 코팅을 실시한 후 다시 블렌드 용액으로 코팅을 실시하였으며 이때 코팅면의 needle형상은 처음결과와 같은 것으로 나타났다.

3.3 현미경 및 SEM 관찰

TCNQ C.S.는 재결정 후 실온에서 회색빛 needle모양을 하고 있는데 고분자와 섞어 용매에 녹이면 초록빛을 띠고 코팅을 실시하면 초록빛의 작고 투명한 needle이 코팅면 전체를 덮고 있는 형상이 관찰되었다. 이 needle의 크기는 작게는 수 μm 에서 크게는 $100\mu\text{m}$ 에 이르며 그림 3에 나와

있는바와 같이 이들이 서로 연결되어 전기전도도를 나타낸다. 이를 좀더 자세히 관찰한 SEM image가 그림 4에 나와 있는데 needle의 일부는 고분자 안쪽으로 일부는 표면에 돌출된 형상이 관찰되었다.

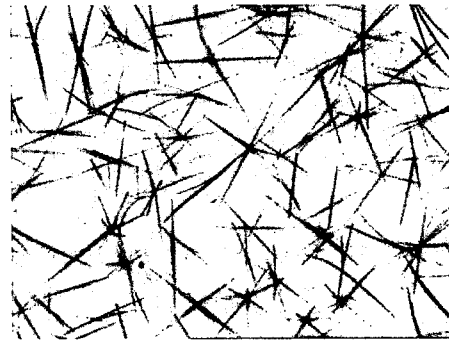


그림 3. 코팅면의 optical microscope 관찰결과

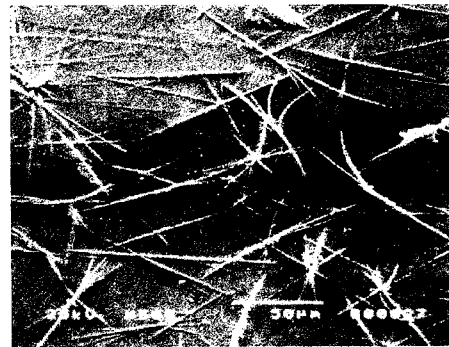


그림 4. 코팅면의 SEM 관찰결과

3.4 투명도 측정

코팅을 실시하면 처음 코팅면은 초록색을 나타내나 일정 시간이 경과하면 초록색이 사라지며 TCNQ C.S.의 원래 색인 옅은 회색으로 변화하였다. 앞서 TCNQ C.S.는 용액중에서 초록색임을 언급하였는데 코팅 후 표면에서 일단 needle이 성장한 후 시간이 경과하면 잔류 용매가 모두 사라지기 때문에 원래의 색이 나타나는 것으로 보여진다.

코팅면의 두께는 α -step surface profiler로 측정 한 결과 대략 $2-3\mu\text{m}$ 인 것으로 나타났으며 투명도 측정결과가 그림 5에 나와 있는데 한가지 특이한 사항은 열경화성 수지로 두 번째 코팅을 실시 하면 투명도가 10%정도 증가한다는 것이다.

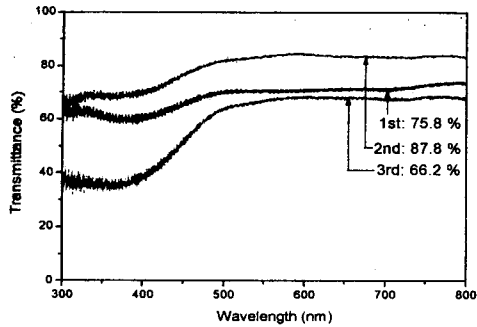


그림 5. UV/Vis을 이용한 투명도 측정결과

3.5 전기 전도도 및 표면저항

농도를 변화시키면서 코팅면에서의 needle의 형상을 관찰하면서 전도도 및 표면저항을 측정한 결과 그림 3과 같은 경우 가장 좋은 값을 보이는데 전기전도도는 10^{-2} S/cm이며 표면저항은 $10^5 \Omega/\square$ 로 나타났다.

3.6 안정성 평가

그림 6에 각 온도별로 시간에 따른 전도도가 나와있다. 80 °C의 경우 약 100시간 경과 후 전도도가 약간 감소하다가 300시간 경과후는 측정되지 않았으며 표면저항도 $10^5 \Omega/\square$ 에서 $10^7 \Omega/\square$ 으로 감소하다가 300시간 경과후에는 저항이 측정되지 않았다. 60 °C의 경우는 전도도는 시간이 지남에 따라 서서히 감소하며 표면저항 역시 $10^5 \Omega/\square$ 에서 $10^6 \Omega/\square$ 으로 감소하였다. 40 °C와 실온의 경우는 전도도는 미세한 감소경향이 관찰되며 표면저항은 $10^5 \Omega/\square$ 에서 변화하지 않았다.

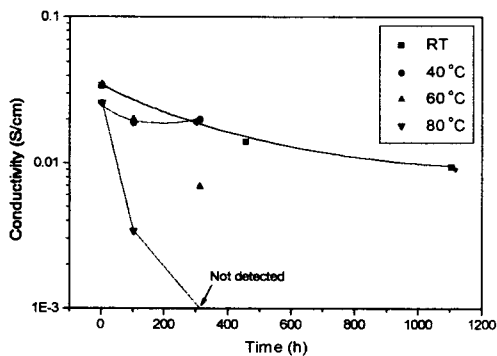


그림 6. 시간에 따른 전도도의 변화

4. 결론

전도성 유기화합물인 N-methyl phenazinium TCNQ ion radical complex salt를 고분자와 용액 블렌드 하여 bar 코팅을 실시한 결과 고분자, 용매, TCNQ C.S.등의 성분이 일정 함량이 되었을 때 가장 좋은 물성을 나타내며 전도도는 10^{-2} S/cm, 표면저항은 $10^5 \Omega/\square$, 투명도는 76%로 나타났다. 안정성 시험결과 상온과 40°C에서는 시간이 지남에 따라 코팅면의 전도도는 미세하게 감소하였으며 표면저항은 변화하지 않았다.

본 연구는 정보통신연구관리단과 한양대학교 전자재료 및 부품 연구센터의 연구비 지원에 의하여 수행되었음.

참고문헌

- [1] H. Shirakawa et al., *J Chem Commun.*, p 578 (1977).
- [2] N. F. Colaneri et al., *IEEE Trans. Instru. and Meas.* IM-41, p 291, (1992).
- [3] J. Joo et al., *Appl. Phys. Letts.*, Vol. 65, p 2278, (1994).
- [4] R. G. Kepler et al., *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 5, p 503, (1960).
- [5] L. R. Melby et al., *J. Am. Chem. Soc.*, Vol 84, p 3374, (1962).
- [6] L. R. Melby, *Can. J. Chem.*, Vol 43, p 1448, (1965).
- [7] C. D. Jaeger et al., *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 102, p 5435 (1980).