

## Palladium 촉매를 이용한 Oligo(3-methylthiophene)의 합성과 응용

박상호 · 정문영 · 배진영<sup>†</sup>

성균관대학교 고분자공학과

(2007년 5월 31일 접수, 2007년 8월 29일 채택)

## Synthesis and Application of Oligo(3-Methylthiophene) Using Palladium Catalyst

Sang-Ho Park, Moon-Young Jung, and Jin-Young Bae<sup>†</sup>

Department of Polymer Science & Engineering,

Sungkyunkwan University, Gyeonggi-do 440-749, Korea

(Received May 31, 2007; Accepted August 29, 2007)

**초록 :** 본 연구에서는 OTFT의 유기물 반도체 층으로 쓰일 수 있는 oligo(3-methylthiophene)를 전이금속 촉매인 palladium 촉매를 이용한 커플링 중합법을 이용하여 합성하였다. Thiophene 올리고머의 단량체를 합성하기 위해서 metal halogen exchange reaction에 의하여 3-methylthiophene을 합성하였고, thiophene 구조의 2, 5번의 위치에 bromine기를 도입함으로써 최종적으로 2,5-dibromo-3-methylthiophene을 합성하였다. 합성된 단량체와 올리고머는 <sup>1</sup>H-NMR, ATR 분석을 통하여 그 구조를 확인하였으며, TGA로 열적 안정성을 관찰하였고 진공 증착법(thermal evaporation)을 이용하여 기판상에 증착시켜 OTFT 소재로서의 적용 가능성을 확인하였다.

**Abstract :** In this study, oligo(3-methylthiophene) was synthesized from thiophene derivative according to the method of reductive coupling using palladium catalyst. For the preparation of monomer, 3-methylthiophene was first synthesized through the metal-halogen exchange reaction of 3-bromo-thiophene with n-butyllithium, and the corresponding 2,5-dibromo-3-methylthiophene was formed by bromination. Their synthesis and characterization were determined by <sup>1</sup>H-NMR and ATR analyses. Thermal stability of the oligothiophene was monitored by thermogravimetric analysis (TGA). Thermal evaporation of the oligo(3-methylthiophene) on the substrate was attempted for OTFT applications.

**Keywords :** OTFT, thiophene, palladium, coupling.

### 서 론

1970년대 후반에  $\pi$ -공액성 고분자가 반도체 특성을 나타내고 도핑을 통하여 금속의 전도도를 갖는다는 연구 결과가 보고된 이래로 유기 고분자를 이용한 반도체에 대한 연구가 시작되었다.<sup>1</sup> 최근에는 유연성을 갖는 디스플레이의 필요성과 저온에서 공정 가능 등의 이유로 관련 연구가 활발히 진행되고 있다. 이외에도 유기 박막 트랜지스터는 유기물의 특성상 구조 변환을 통하여 새로운 기능을 부여할 수 있어 새로운 응용 분야를 창출하기에 적합하다.<sup>2-4</sup> 유기 박막 트랜지스터의 유기 반도체층으로 사용되는 재료는 주 캐리어가 정공인 p형, 캐리어가 전자인 n형으로 나뉘어진다. 그리고 이러한 물질들의 가장 필수적인 요소는 높은 전하 이동도를 가져야 한다는 점이다. 지금까지 p형 유기 반도체층 재료로는 pentacene이 전하 이동도가 가장 큰 물질로 알려져 있다. 그리고 분자량 및 공정 상으로 유기재료를 구분하면  $\pi$ -공액성 올리고머와 고분자로 나눌 수 있다. 펜타센과 같은  $\pi$ -공액성 올리고머는 공정상 용매를 사용

하지 않고 진공 증착하여 유기 반도체층을 형성한다. 하지만 poly(3-hexylthiophene)과 같은  $\pi$ -공액성 고분자는 유기 용매에 녹여 spin-coating을 하거나 ink-jet printing, dipping 등으로 유기 반도체층을 형성한다. 이와 같이 용매를 사용하여 유기 반도체층을 형성하면 공정 단가를 낮출 수 있고 대면적 공정이 가능한 장점이 있다. 현재 연구되고 있는 소자 특성을 보았을 때는 진공 증착을 하여 유기 반도체층을 형성하는 것이 spin-coating하는 것보다 우수한 소자 특성을 나타낸다. 이는 spin-coating하는 것보다 진공 증착으로 유기 반도체층을 형성하는 것이 결정의 크기가 더 크고 결정화도가 우수하기 때문이라고 사료된다. 따라서 본 연구에서는 thiophene을 단량체로 하여 고분자가 아닌 올리고머를 합성하여 이를 진공 증착법을 이용하여 유기 반도체층을 형성하려 한다.

기존의 poly(3-alkylthiophene)의 경우 thiophene의 3번 위치에 긴 alkyl 사슬을 도입함으로써 용해도를 향상하여 spin-coating법을 적용하였다.<sup>5-7</sup> 하지만 본 연구에서는 HOMO 에너지를 증가시키고 이로 인해 낮은 band gap을 갖게 하여 높은 전도성을 갖도록 thiophene의 3번 위치에 전자주게 성질의 methylthio기를 도입하고자 하였다.<sup>8</sup> 한편 thiophene 구조에 sulfur기를 도입함으로써

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: b521@skku.edu

유기 박막 트랜지스터의 소자 특성을 감소시키는 접촉저항 문제를 해결하고자 하였다. 즉 소스와 드레인 전극으로 사용되는 금 박막과 유기 반도체층과의 계면 접착력을 향상시켜 접촉저항을 줄임으로써 소자 특성의 향상을 목표로 하였다.

Oligo(thiophene)을 화학적으로 합성하는 방법으로는 Scholl 반응으로 알려진 oxidative coupling 방법과 aryl dihalide로부터 전이금속 촉매 하에서 합성하는 reductive coupling 방법이 있다. Oxidative coupling은 벤젠이나 thiophene 단량체를 FeCl<sub>3</sub> 등의 Lewis acid를 사용하여 합성하는 방법이다. 하지만 oxidative coupling은 합성된 올리고머 주사슬의 구조가 규칙적(regioregular)이지 않아 결정성을 떨어뜨리는 단점이 있다. 따라서 본 연구에서는 올리고머(또는 고분자) 주사슬의 구조를 보다 일정하게 즉, 2,5-치환형 올리고머를 얻기 위하여 reductive coupling 방법을 사용하여 oligothiophene을 합성하였다.

## 실 험

**시약.** Methylthiophene의 합성을 위한 3-bromothiophene, *n*-butyllithium, methyl disulfide는 Aldrich사에서 구입하여 별도의 정제 과정 없이 사용하였다. 또한 이 실험에 사용되는 용매 중 tetrahydrofuran(THF)는 수분을 제거하기 위하여 sodium을 첨가한 후 환류, 증류하여 사용하였으며, hexane은 CaH<sub>2</sub>를 첨가한 후 환류, 증류시켜 사용하였다.

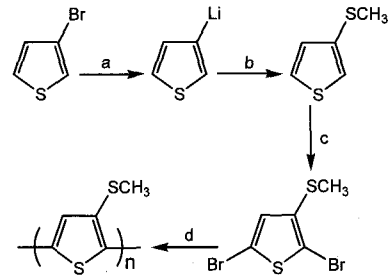
Oligomerization 합성 실험의 단량체로 사용되는 2,5-dibromo-3-methyl thiothiophene의 합성을 위한 *n*-bromo-succinimide는 Aldrich사에서 구입하여 사용하였고, Aldrich의 3-methylthiothiophene은 반응 전에 감압증류를 통하여 정제 이후에 사용하였다. 그리고 반응 용매인 dimethyl formamide(DMF)는 감압증류하여 사용하였다.

Oligomerization 실험에 사용된 PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>는 Aldrich사에서 구입하여 별도의 정제 과정 없이 사용하였다. Aldrich의 zinc는 acetic acid에서 교반시킨 후 물로 세척한 후 120 °C에서 건조시킨 후 사용하였다. Triphenylphosphine(PPh<sub>3</sub>)은 ethanol로 재결정한 후 건조시켜 사용하였다.

**기기.** 합성된 단량체와 올리고머의 순도는 <sup>1</sup>H-NMR과 TLC(thin layer chromatography)로 확인하였으며, <sup>1</sup>H-NMR(500 MHz)은 Varian Unity Inova 기기를 사용하였다. TLC 분석은 254 nm indicator가 첨가된 0.25 mm 두께의 silica gel이 입혀져 있는 TLC plate를 사용하였다(Merck). 합성 물질의 열적 성질의 분석을 위해서 TGA를 사용하였으며 질소 및 산소 존재 하에서 10 °C/min의 승온 속도로 측정하였고 장비는 TA Instruments사의 TGA 2050(thermogravimetric analyzer)를 사용하였다. 합성된 올리고머의 분자량은 Waters사의 590 pump와 401 refractive index detector를 사용하여 THF를 용매로 사용하는 젤투과크로마토그래피(GPC)로 측정하였다. IR 분석은 Unicam Mattson ATR spectrometer(Model GL-5020)를 사용하였다.

**단량체 및 올리고머 합성.** Figure 1에 단량체부터 올리고머까지의 합성 방법을 나타내었다.

**3-Methylthiothiophene의 합성 :** Dropping funnel을 장착한 3-



**Figure 1.** The synthetic route from monomer to polymer : (a) *n*-BuLi, Hexane/THF, -40 °C, (b) Methyl disulfide, Hexane/THF, RT, (c) NBS, DMF, RT, (d) PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, PPh<sub>3</sub>, Zn, DMF, 95 °C.

neck round bottomed flask 안에 수분을 flame dry를 통하여 모두 제거한 후에 질소분위기 하에 hexane(30 mL)을 투입한다. 반응기의 온도를 dry ice를 사용하여 -40 °C까지 낮춘 후에 3-bromothiophene (0.02 mol)을 투입한 후 magnetic stirring bar로 30분간 교반한다. 그 후 반응기 안에 *n*-butyllithium(0.021 mol)을 주사기로 넣은 후 tetrahydrofuran(3 mL)을 투입한다. 15분 후 3-bromothiophene의 소진을 TLC 및 GC를 통하여 확인한 이후에 hexane(10 mL)을 투입하고 반응 온도를 상온으로 올려준다. Methyl disulfide(0.024 mol)를 dropping funnel를 이용하여 천천히 반응용액에 첨가한 후 12시간 교반한다. 반응 종결 후, 혼합물을 filter paper를 통하여 여과한 후에 column chromatography를 통하여 부반응물을 제거한 후, 오일 형태의 3-methylthiothiophene을 얻는다.

**3-Methylthiothiophene :** Yield 40%, <sup>1</sup>H-NMR(500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ(ppm), 2.5 (s, 3H), 7.00 (d, 1H), 7.03 (d, 1H), 7.35 (d, 1H).

**2,5-Dibromo-3-methylthiothiophene의 합성 :** Dropping funnel이 장착된 250 mL round-bottomed flask에 질소 분위기 하에서 DMF(5 mL)와 3-methylthiothiophene(7.7 mmol)을 넣고 30분간 마그네틱 바를 넣고 교반시킨다. 여기에 Aldrich사에서 구입한 *n*-bromosuccinimide(15.7 mmol)를 DMF(10 mL)에 녹인 용액을 dropping funnel을 이용하여 소량씩 첨가한 후 12시간 교반시킨다. 반응 종결 후, 물을 첨가하고 hexane를 이용하여 추출한 후에 column chromatography를 수행하였다. Yield 90%, <sup>1</sup>H-NMR(500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ(ppm), 2.5 (s, 3H), 7.00 (d, 1H).

**Oligo(3-methylthiothiophene)의 합성 :** 125 mL Schlenk tube 안에 zinc(10.41 mmol), PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (1.041 mmol), PPh<sub>3</sub> (0.694 mmol)을 넣어주고 마그네틱 바를 넣은 후 고무마개로 밀봉하였다. 상온에서 진공펌프로 감압하여 내용물들을 24시간 동안 건조시킨 후, 반응기를 질소로 채운 다음 정제된 단량체(3.47 mmol)와 DMF(3 mL)를 주사기로 고무통을 통해 주입한 후 95 °C에서 24시간 동안 교반시켰다.

반응이 끝난 후 상온으로 냉각시킨 후에, 반응물을 묽은 HCl 수용액에 부어 침전시켰다. 침전물을 여과 후, 물로 세척하였다. 반응물을 건조 후, 소량의 chloroform에 녹여 methanol에 재침전시켜 미반응 단량체 및 여분의 PPh<sub>3</sub>를 제거하여 최종 올리고머를 얻었다.

**올리고머의 진공 증착.** 실리콘 웨이퍼 위에 합성된 oligo(3-me-

thylsulfanylthiophene)과 pentacene을  $6.25 \times 10^{-6}$  Torr, 증착 속도 1 Å/sec, 기판온도는 상온으로 유지한 상태에서 금속 마스크를 사용하여 진공 증착(thermal evaporation)하였다.

**결과 및 토론**

**단량체의 합성 및 커플링 중합에 관한 고찰.** Methylthio기를 도입한 단량체 합성을 위해서 3-bromothiophene의 bromo기를 metal halogen exchange 반응에 의해 lithio기로 치환하였다(Figure 1). 3-Lithiothiophene은 무극성 용매 안에서는 상온에서 안정하기 때문에 hexane을 조금 더 첨가한 후 상온으로 반응온도를 올리고 methyl disulfide를 첨가하여 반응시켜 3-methylthiophene을 합성하였다.<sup>9</sup> 이 반응은 수분에 민감하여 flame dry를 통해서 반응 전에 반응기 내의 수분을 전부 제거해 줌으로써 수분에 의한 부반응이 일어나지 않도록 하였고 반응 시약인 methyl disulfide를 소량씩 첨가하여 반응을 천천히 시켜 부반응을 최소화시켰고 40%의 수율을 얻었다.

합성된 3-methylthiophene에 bromo기를 도입하기 위하여 *n*-bromosuccinimide와 반응을 시켰다. 부반응(excess bromination)이 일어나지 않도록 *n*-bromosuccinimide를 용매에 녹여 dropping funnel을 사용하여 소량씩 투입시켜 90% 이상의 높은 수율을 얻었다.<sup>10,11</sup>

Figure 2에는 본 연구의 올리고머 제조에 사용되는 reductive coupling 방법에서 palladium 촉매로 coupling 반응을 진행하였을 때의 반응메카니즘을 나타내었다.<sup>12</sup> Pd(II) 촉매는 zinc에 의해 Pd(0)로 환원된다. 이것은 할로젠화 단량체와 반응하여 Ar-Pd(II)-XL<sub>2</sub>가 된다. 여기서 생성된 Ar-Pd(II)-XL<sub>2</sub>는 zinc에 의해 다시 ArPd(I)로 환원되고 또 다른 단량체와 재반응하여 Ar-Pd(II)-Ar을 형성한다. 이것은 최종적으로 reductive elimination을 거치고 Ar-Ar을 얻게 되고 재생된 Pd(0) 촉매는 다시 촉매 사이클을 순환한다. 이 반응에서는 단량체가 2,5 위치에 bromo기를 가지고 있으므로 단량체를 중심으로 거의 선형으로 반응이 진행되며 2,5-치환 형태로 분자량이 성장한다. 그리고 촉매의 양이 증가

할수록 palladium(0) 양이 증가하여 고분자량의 반응물을 얻을 수 있었고(촉매 10 mol% 적용 시 Mn 450, 30 mol% 적용 시 Mn 675), 합성에 사용된 리간드인 triphenylphosphine의 양이 늘어감에 따라 고분자의 수율이 감소하였는데(촉매 대비 66 mol% 적용 시 수율 53%, 100 mol% 적용 시 수율 26%) 이는 리간드가 palladium-ligand complex의 안정성을 증가시킴으로써 단량체에 대한 반응성을 감소시키는 것으로 사료된다.<sup>12</sup>

**Oligo(3-methylthiophene)의 분석.** 3-Bromothiophene을 원부 원료로 하여 3-methylthiophene을 합성하였고, 반응이 끝난 후 column chromatography를 통해 정제하여 <sup>1</sup>H-NMR로 구조를 확인하였다. Figure 3은 3-bromothiophene의 bromo기를 methylthio기로 치환한 3-methylthiophene의 <sup>1</sup>H-NMR spectrum이다. δ 값이 2.5 ppm 정도에서 methylthio기의 CH<sub>3</sub>에 해당하는 수소 피크가 관찰되는 것으로 보아 치환이 잘 되었음을 확인하였다.

Oligomerization의 단량체로 쓰기 위해 3-methylthiophene의 2, 5번 위치에 bromo기를 도입하여 2,5-dibromo-3-methylthiophene을 합성하였다. 합성 물질의 정제과정으로는 column chromatography를 사용하였으며 Figure 4는 2, 5번 위치에 bromo기가 도입된 2,5-dibromo-3-methylthi-

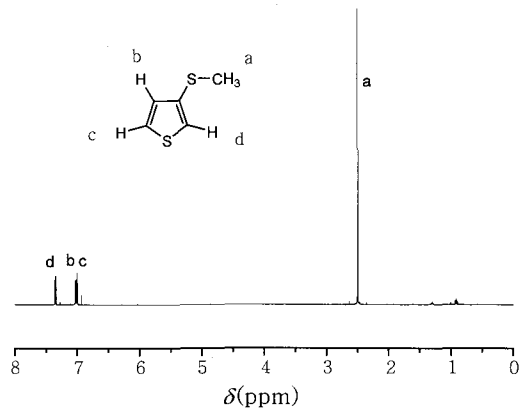


Figure 3. <sup>1</sup>H-NMR spectrum of 3-methylthiophene in CDCl<sub>3</sub>.

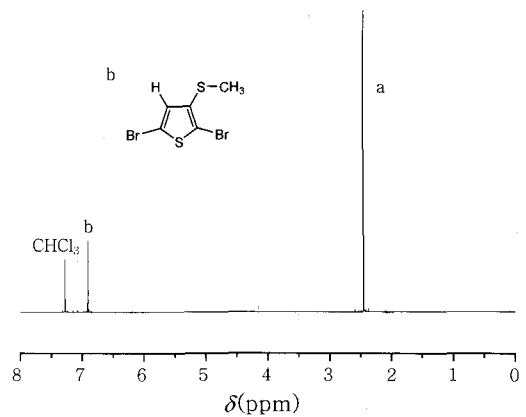


Figure 4. <sup>1</sup>H-NMR spectrum of 2,5-dibromo-3-methylthiophene in CDCl<sub>3</sub>.

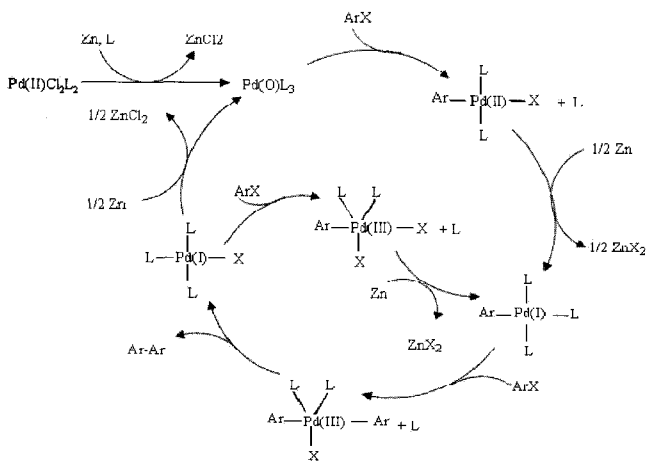


Figure 2. Mechanism of Pd(0) catalyzed reductive coupling reaction(X=Leaving group, L=PPh<sub>3</sub>).<sup>12</sup>

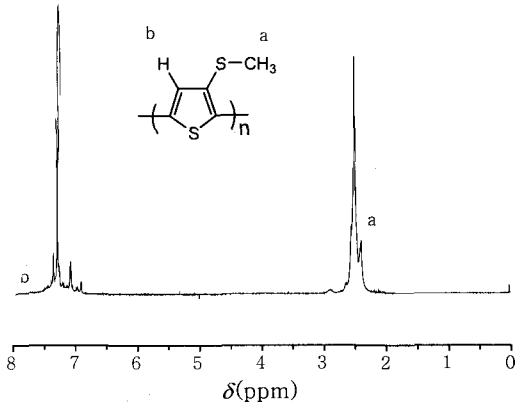


Figure 5. <sup>1</sup>H-NMR spectrum of oligo(3-methylthiophene) in CDCl<sub>3</sub>.

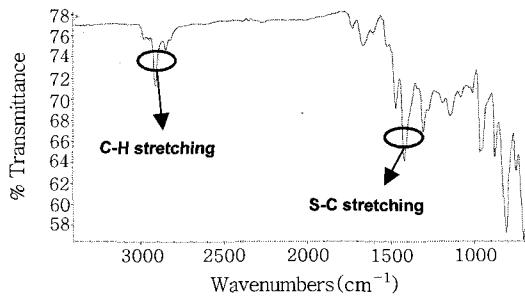


Figure 6. ATR spectrum of oligo(3-methylthiophene).

othiophene의 <sup>1</sup>H-NMR spectrum이다. δ 값이 7.0과 7.3 ppm에서의 c peak(2,5-aromatic protons)가 없어진 것으로 보아 반응이 완결되었음을 확인하였다.

Figure 5는 2,5-dibromo-3-methylthiophene을 oligo-mer로 변환한 후의 <sup>1</sup>H-NMR spectrum이다. 6.84-7.04에서 나타나는 broad한 피크는 각각 6.84 ppm(HT-HT), 6.97 ppm(TT-HT), 6.90 ppm(HT-HH), 7.04 ppm(TT-HH)의 4가지 형태의 올리고머 isomer 구조가 복합적으로 존재함에 기인한다.<sup>5-7</sup>

Figure 6은 합성된 oligothiophene의 ATR spectrum이다. 1400 cm<sup>-1</sup>에서 S-C stretching과 2850 cm<sup>-1</sup>에서 C-H stretching를 관찰할 수 있었다.<sup>11</sup> 그리고 젤투과크로마토그래피로 oligothiophene의 분자량을 확인한 결과 수평균분자량(M<sub>n</sub>) 675와 무게평균분자량(M<sub>w</sub>) 912인 다분산도(PDI)가 비교적 작은 1.32이고 반복단위가 5~6인 올리고머임을 확인하였다. GPC의 표준 물질은 polystyrene이고 용매는 THF이다.

보통 thiophene을 단량체로 한 전도성 고분자는 3번 위치에 긴 alkyl 사슬을 도입하여 spin coating법으로 OTFT의 유기 반도체 층을 형성한다. 하지만 본 연구에서는 기관 위에 유기 반도체층을 형성 시 spin-coating법을 지양하고 진공 증착법, 즉 thermal evaporation으로 유기 반도체층을 형성하여 결정화도를 높이기 위해 분자량이 비교적 작은 올리고머를 얻고자 합성하였기 때문에 TGA를 사용하여 올리고머의 열적 성질을 측정하였고 이를 Figure 7에 나타내었다. TGA 측정 구간은 0 °C에서 700 °C까지 측정하였으며 승온 속도는 10 °C/min이다. TGA 분석 결과, 합성된 oligo-

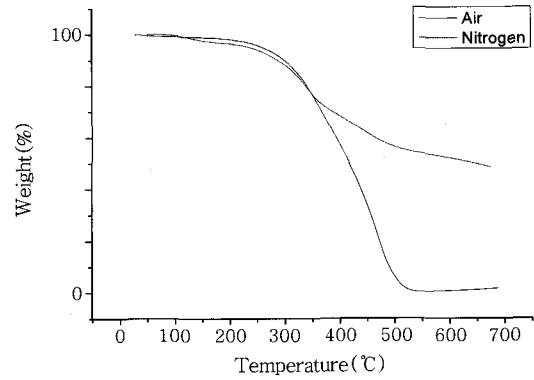
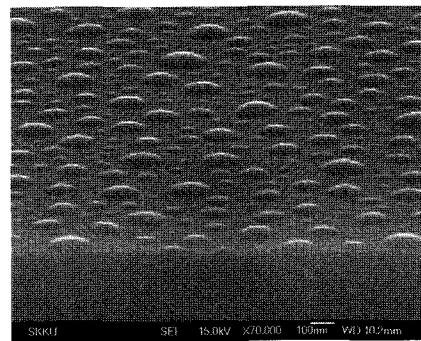
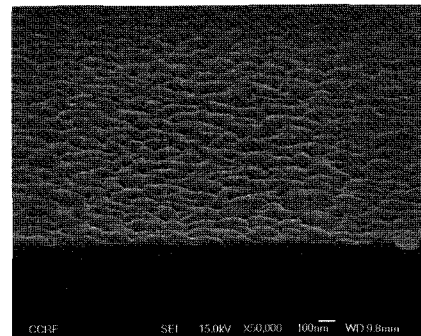


Figure 7. TGA thermograms of oligo(3-methylthiophene) under air and nitrogen conditions.



(a)



(b)

Figure 8. FE-SEM images of evaporated (a) oligo(3-methylthiophene) and (b) pentacene on silicon wafer by thermal evaporator.

thiophene은 약 250 °C까지 승온 시 무게비의 손실이 거의 없었으나 250 °C 이후부터는 40~50%의 무게 손실을 일으킨다. 이로 보아 250 °C 이상에서는 oligothiophene이 기관으로의 열증착이 가능할 것이라 예측하였다. 그러나 일부 분자량이 큰 oligothiophene의 열분해 가능성 또한 현 시점에서는 배제할 수 없다고 사료된다.

합성된 oligo(3-methylthiophene)을 thermal evaporation system을 사용하여 silicon wafer에 증착한 후 박막 형성을 하였고, 비교 물질로서 pentacene을 silicon wafer에 같은 방법으로 증착을 하여 두 물질의 박막 형성을 FE-SEM으로 관찰하였고, 이를 Figure 8에 나타내었다. FE-SEM 분석 결과 서로 상이한 박막 형

성 패턴을 보였는데 pentacene은 비교적 기판 위에 균일하게 증착하는데 비해, oligo(3-methylthiophene)은 치환기의 sulfur기에 의해 분자간 interaction이 올리고머와 silicon의 interaction보다 커 island growth로 박막이 형성된다고 사료된다.<sup>13</sup>

## 결 론

본 연구에서는 전이금속 촉매인 PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 촉매를 사용하여 reductive coupling 중합 법에 의해 oligo(3-methylthiophene)을 합성하였다. 중합 실험 결과, 촉매와 리간드의 양이 분자량 및 수율에 미치는 영향이 큰 것을 알 수 있었다. 중합반응에서 사용되는 리간드인 triphenylphosphine의 양이 늘어남에 따라 수율이 작아짐을 알 수 있었다. 이것은 리간드가 촉매의 단량체에 대한 반응성을 감소시키며 촉매를 안정화 시키는 영향을 한다고 판단된다. 그리고 촉매의 양이 증가할수록 활성화된 Pd(0)가 증가하여 반응성도 증가함으로 인해 분자량이 커짐을 알 수 있었다. 합성된 올리고머는 진공 증착법에 의하여 실리콘 기판 위에 박막을 형성하는 것을 관찰하였고, 올리고머의 분자간 interaction이 올리고머와 기판과의 interaction 보다 크기 때문에 islands growth로 성장함을 알 수 있었다.

**감사의 글 :** This work was supported through the Korea Science and Engineering Foundation(Grant No. 2006-0657-000).

## 참 고 문 헌

1. A. G MacDiarmid, C. K. Chiang, C. R. Findher, Jr., Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, and S. C. Gau, *Phys. Rev. Lett.*, **39**, 1098 (1977).
2. K. Kudo, M. Yamashina, and T. Moriizumi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **23**, 130 (1984).
3. F. Ebisawa, T. Kurokawa, and S. Nara, *J. Appl. Phys.*, **54**, 2355 (1983).
4. A. Tsumura, H. Koezuka, and T. Ando, *Appl. Phys. Lett.*, **49**, 1210 (1986).
5. A. Tsumura, H. Koezuka, and T. Ando, *Synth. Met.*, **18**, 699 (1987).
6. J. Paloheimo, H. Stubb, P. Yli-Lahti, and P. Kuivalainen, *Synth. Met.*, **41**, 563 (1991).
7. Z. Bao, A. Dodabalapur, and A. J. Lovinger, *Appl. Phys. Lett.*, **69**, 4108 (1996).
8. X. Wu, T.-A. Chen, and R. D. Rieke, *Macromolecules*, **29**, 7671 (1996).
9. X. Wu, T.-A. Chen, L. Zhu, and R. D. Rieke, *Tetrahedron Lett.*, **35**, 3673 (1994).
10. E. C. Taylor and D. E. Vogel, *J. Org. Chem.*, **50**, 1002 (1985).
11. X. Wu, T.-A. Chen, and R. D. Rieke, *Macromolecules*, **28**, 2101 (1995).
12. T.-S. Lee, J. H. Kim, and J.-Y. Bae, *Polymer*, **45**, 5065 (2004).
13. O. Milton, *Materials Science of Thin Films*, 2<sup>nd</sup> edition, Academic Press, San Diego, California, ch. 7 (2001).