

유기산 및 무기산으로 기상 또는 액상 도핑한
전도성 폴리아닐린 LB 막의 제조 및 성질

오병근, 오세용, 최정우, 이원홍
서강대학교 화학공학과

Preparation and Properties of Vapor or Solution Doped Conductive Polyaniline
LB Film with Organic Protonic acid and Inorganic acid

Byung-Keun Oh, Se-Young Oh, Jeong-Woo Choi, Won-Hong Lee
Department of Chemical Engineering, Sogang University, Seoul, Korea

연구 배경

생체 전자전달계 중 광합성의 초기 단계에서 광전자 전이가 일어나고, 원거리 전자전달은 생체분자를 통해서 한 방향으로 매우 효과적으로 진행된다[1,2]. 생물분자간의 전자전달은 redox potential 차이로 인한 에너지 준위 차이와 전자수용체, 전자여기체, 전자공여체로 구성된 기능성 분자들에 인하여 방향성을 가지게 된다[3,4]. 인공적으로 다양하게 구성된 분자소자는 생체물질의 전자전달 기능을 모방하여 제작되어 왔다. 본 연구실에서는 이전에 ITO glass 위에 전자수용체(TCNQ derivative), 전자여기체(Pyrene), 전자공여체(ferrocene derivative)순으로 세개의 기능성 분자들을 Langmuir-Blodgett (LB)기법으로 일렬로 정렬시킨 후 그 위에 AI 전극을 증착시켜 제조한 유기 분자소자의 광다이오드 특성에 대해 발표하였다[5,6].

본 연구에서는 무기물인 AI 전극 대신 LB 기법을 사용하여 제조한 전도성 고분자 박막을 새로운 전극으로 사용하고자 한다. 즉 전도성 고분자/전자공여체/전자여기체/전자수용체/ITO로 구성된 광다이오드를 제작하고자 한다. AI 전극대신 전도성 고분자를 전극으로 구성시키면 무기물과 유기물 사이에 생성되는 schottky barrier의 영향이 제거되고 고분자의 패키징 효과로 기능성 유기 분자소자의 안정성이 향상되리라 기대되며, 궁극적으로 현재의 반도체 산업에서 문제점으로 제기되는 집적한계를 극복한 분자수준에서의 제어가 가능한 분자 디바이스로 한걸음 더 다가서는 데에 목적을 둔다.

일반적으로 종래의 고분자를 금속과 구별을 짓는 중요한 특성중의 하나는 전기를 전도하지 못한다는 점이다. 하지만 폴리아닐린, 폴리피롤, 폴리아세틸렌 등과 같은 전도성 고분자가 개발되면서 이와 같은 개념은 도전을 받게 되었다. 전도성 고분자는 고분자 골격을 따라 넓게 펼쳐진 공액계와 도판트로 도핑한 경우 비편재화된 구조를 가지며 금속의 전기적, 자기적, 광학적 특성과 종래 고분자의 기계적 성질을 동시에 가지므로 그 잠재적인 실용성으로 인하여 산업체에서도 큰 관심의 대상이 되었다. 그러나 이들은 대부분이 열적, 대기 안정성이 떨어지며 일반적인 유기용매에 녹지 않는 단점을 가지고 있다. 전도성 고분자중 폴리아닐린(PANI)은 다른 고분자에 비해 안정성이 뛰어나며 가격이 저렴하고 특히 PANI base 또는 유기산으로 도핑한 PANI은 일반적인 유기용매에 매우 잘 녹아 최근 가장 많은 관심을 끌고 있다[7,8].

이번 발표에서는 LB 기법으로 폴리아닐린 박막을 제조한 후 도판트의 종류 및 도핑 방법에 따른 전기적 특성에 대해 논하고자 한다.

실험

1. PANI base 제조

본 실험에서 사용한 PANI base는 다음과 같은 두 단계의 반응을 통하여 합성하였다. HCl 수용액(1.5N)에 증류한 아닐린 단량체를 넣고 이 용액에 ammonium persulfate의 HCl 수용액(1.5N)을 0 °C에서 40분 동안 적하시킨다. 4시간 동안 중합시킨 후 석출된 PANI-HCl 착체를 증류수와 methanol로 세척하고, 여과 및 진공건조 시켰다. 생성된 어두운 녹색 파우더를 암모니아 수용액(3w%)에 넣고 12시간 동안 환원시켜 PANI base를 얻었다.

2. PANI LB 막 제조 및 전기전도도

분자소자의 제조에 앞서 circular langmuir trough (Nima Tech., England)을 사용하여 PANI base의 LB 막을 제조하였다. LB 막 제조에 사용한 용액은 NMP(10ml)에 PANI base(7.5mg)를 넣어 1시간 동안 교반시킨 후 12시간 동안 sonication 시키고 여기에 stearic acid (4.7mg)의 클로로포름 용액을(10ml)를 서서히 첨가시켜 혼합시킨 후 여과하여 사용하였다. PANI 박막의 도핑 과정은 무기산인 HCl과 유기산인 camphorsulfonic acid(CSA), toluenesulfonic acid(TSA), benzenesulfonic acid(BSA), dodecyl benzenesulfonic acid(DBSA)의 경우 용액 상태로 도핑 시켰고, I₂의 경우 기상 도핑을 사용하였다. 도핑한 박막의 전기전도도는 4 단자법을 사용하여 측정하였다.

결과 및 토론

1. π -A Isotherm

PANI base와 stearic acid 혼합물의 π -A isotherm을 그림 1에 나타내었다. PANI base를 기판위에 안정하고, 쉽게 증착 시키기 위해 stearic acid와의 혼합물을 사용하였다. 기판위에 형성된 단분자층은 60mN/m까지 안정한 상태를 유지하지만 명백한 solidlike 영역과 liquidlike 영역은 보이지 않았다.

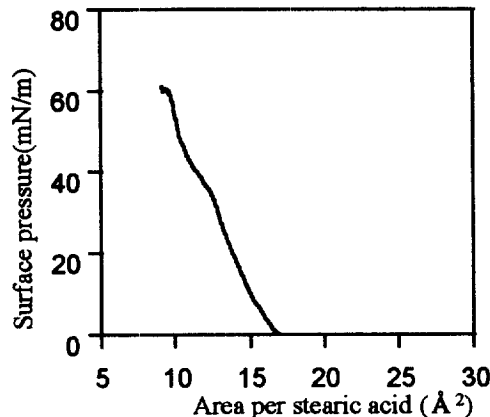


Fig.1 π -A isotherm of PANI base-stearic acid blend

2. PANI base-stearic acid 혼합물의 LB 막 특성

LB 막 제조에 있어서 첫번째 층의 waiting time 은 2 시간으로 하였고 그 다음 층부터는 15 분으로 하였으며 dipping speed 에도 약간의 변화를 주었다. 이와 같이 첫번째 층과 그 다음 층과의 조건을 다르게 한 이유는 첫번째로 형성된 PANI base-stearic acid 층이 그 이후의 transfer ratio 에 큰 영향을 미치기 때문이다. 증착된 막의 확인 및 두께는 UV-Vis.과 Ellipsometry 를 사용하여 측정하였다. PANI base -stearic acid LB 막의 UV-Vis. 스펙트럼은 그림 2 에 나타난 바와 같이 전형적인 PANI 의 형태를 나타내었고 LB 막 층의 증가에 따라 막두께가 일정하게 증가하였다(Table 1). 따라서 PANI base-stearic acid 의 분자가 비교적 일렬로 잘 증착되는 것을 알 수 있었다. 증착된 막의 형태는 Y-type 을 나타내며 거의 1 에 가까운 일정한 transfer ratio 를 얻었다.

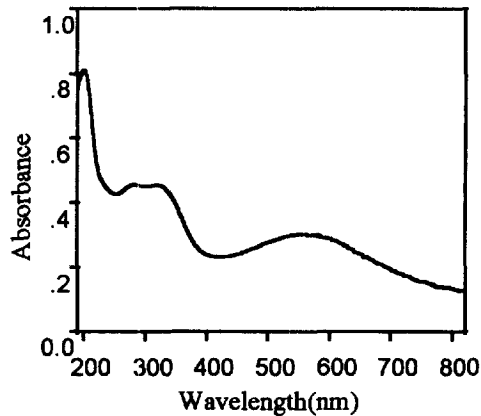


Fig.2 UV-Vis spectrum of PANI base-stearic acid LB layer

Table.1 Thickness of PANI base-stearic acid LB layers

No. of layers	1	5	9	13
thickness(Å)	21	96	189	252

3. PANI LB 막의 전기전도도

HCl 수용액으로 도핑한 PANI base-stearic acid LB 막의 전기전도도는 9.4×10^0 S/cm 를 나타내어 순수한 PANI-HCl 의 전도도와 대동한 높은 값을 보였다. 하지만 HCl 도판트는 분자소자의 다른 유기물을 손상시키기 때문에 산도가 낮은 유기산 또는 I_2 를 도판트로 사용하여 캐스팅한 PANI base 필름에 도핑시킨 후 전도율을 비교하여 Al 전극 대신 유기물 전극으로의 응용 가능성에 대해 검토하였다. 이 결과를 Table 2 에 나타내었다. 유기산으로 도핑한 PANI 의 전기전도도는 HCl 에 비해 산도가 낮기 때문에 $10^{-3} \sim 10^{-5}$ S/cm 의 낮은 전도도를 나타내었다. 여러가지 유기산 도판트 중 분자 크기가 작은 BSA 또는 TSA 로 도핑시킨 경우

고분자막에 비교적 확산되기 쉽기 때문에 약간 높은 전도율을 나타내었다. 또한 도판트의 농도와 온도를 적당히 높여 주면 전도율의 상승 효과를 볼 수 있었다. 한편 I₂로 기상 도핑한 PANI은 비교적 도핑이 잘 진행되어 높은 전도율을 나타내었으며 특히 분자소자의 유기물에도 손상을 입히지 않기 때문에 여러 도판트 중 I₂가 가장 적합한 도판트라고 사료된다.

Table 2. Conductivity of doped PANI film with different dopants

dopants	BSA	TSA	DBSA	CSA	HCl	I ₂
conductivity (S/cm)	1.9×10^3	3.8×10^4	4.0×10^5	1.5×10^5	1.0×10^1	1.0×10^2

따라서 PANI 블랜드의 LB 막에 I₂로 전도성을 부여시켜 전도성 고분자/전자공여체/전자여기체/전자수용체/ITO의 새로운 형태로 구성된 분자소자 제조의 가능성을 확인할 수 있었으며 현재 유기분자 광다이오드의 정류특성 및 광스위칭 효과등을 검토하고 있다.

참고 문헌

1. Deisenhofer, J. Nature, **318**, 618(1985)
2. Kuhn, H. Molecular Electronics: Biosensors and Biocomputers (ed. by Hong, F.T.) (Plenum Press, New York, 1989), p.3
3. Isoda, S.; Maeda, M.; Miyasaka, H.; Mataga, N. Chemical Physics Letters, **182**, 379(1991)
4. Isoda, S.; Nishikawa, S.; Ueyama, S.; Hanazato, Y.; Kawakube, H.; Maeda, M. Thin Solid Films, **210**, 290(1992)
5. Choi, J.W.; Oh, S.Y.; Lee, W.H.; Jung, G.Y.; Shin, D.M. Molecular Electronics & Devices, 359(1995)
6. Oh, S.Y.; Jung, G.Y.; Choi, J.W.; Shin, D.M.; Lee, W.H. 한국공업화학회(1995)
제출중
7. Koh, H.C.; Oh, S.Y. 화학공학의 이론과 응용, **1**, No.2, 1413(1995)
8. Oh, S.Y.; Koh, H.C.; J. of Korean Int. & Eng. Chemistry, **6**, 1108(1995)