

극성 측쇄 도입을 통한 p-도핑된 폴리싸이오펜의 가공성, 전기전도도 및 열안정성 향상

김봉기 | 건국대학교 유기나노시스템공학과 (E-mail: bgkim2015@konkuk.ac.kr)

살머스 공과대학 연구진은 에틸렌글리콜 올리고머를 싸이오펜 고분자의 측쇄에 도입하였을 때 고분자와 도판트 간의 강한 분자 도핑 유도를 통해 최대 $100 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 이상의 높은 전기 전도도를 구현할 수 있고 도핑된 고분자 막의 높은 열안정성을 확보할 수 있음을 보고하였으며, 이러한 전략은 높은 전기전도도 구현을 위한 전도성 고분자 구조설계의 바탕이 될 수 있을 것으로 전망된다.

유기반도체의 분자 도핑은 전계 효과 트랜지스터, 태양전지 그리고 열전소자와 같은 전기/전자소자의 특성을 최적화시키는데 중요한 역할을 하지만 공액고분자 용액에 도판트를 용해시킬 경우 고분자:도판트 결합 형성으로 인한 열악한 용해도로 용액공정이 불가능한 경우가 대부분이다. 이러한 문제점을 해결하기 위해 공액고분자와 도판트가 혼합된 용액을 가열하여 결합된 이온 쌍해리를 통해 유기용매에서의 도판트(F4-TCNQ)의 용해성을 향상시킬 수도 있지만, 전기전도성 증대를 위해 과량의 도판트 사용이 필연적으로 요구되며 이는 공액고분자에서 전하이동 특성을 향상시킬 수 있는 나노 구조체 형성을 방해하여 결국 낮은 전기 전도도를 유발하게 된다. 이러한 분자 도핑의 한계점을 극복하기 위해서 살머스 공과대학 연구진은 공액고분자:도판트 간의 강한 상호작용에서도 충분한 용해성 확보를 목적으로 흔히 사용되는 지방족 측쇄를 에틸렌글리콜 올리고머로 대체하여 싸이오펜 고분자(p(g₄2T-T))를 합성하여 도핑효율/전기전도도와 공액고분자의 향상된 용해성과의 연관성에 대해 연구를 진행하였다.

지방족 측쇄를 포함하는 싸이오펜 고분자(P3HT)와 p(g₄2T-T) 간의 용해성을 비교하기 위해 아세트나이트릴과 클로로포름을 1대1 비율로 섞은 용매에 녹여 용해도를 정량적으로 분석했으며, 이를 통해 극성 측쇄를 도입한 고분자의 용해도가 높다는 사실을 증명하였다. 또한 UV-vis 분광분석법과 적외선 분광분석법을 통해 향상된 p(g₄2T-T)의 용해성이 용액공정에서 F4-TCNQ의 첨가량 증대에 기여하여 전도성 고분자 필름 제조시 최대 $100 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 이상의 높은 전기전도도를 구현할 수 있음을 확인하였다. 도핑 후 형성되는 F4-TCNQ 음이온의 흡광도를 몰흡광계수를 이용하여 F4-TCNQ 혼합량에 따른 도핑 효율 및 전기전도도와와의 정량적 상관도를 확인하였으며 최적의 F4-TCNQ 도핑량을 제시하였다. 마지막으로 p(g₄2T-T)를 이용하여 분자 도핑을 진행할 경우 P3HT의 경우 보다 높은 고분자:도판트 결합력으로 인해 높은 온도에서 통상적으로 발생하는 도핑 효율 저하 현상이 억제되는 것으로 규명하였다.

이 연구에서는 용해성이 우수한 공액고분자가 공액고분자:도판트 쌍의 낮은 용해도 및 도핑효율 제고를 위해 분자 도핑에 효율적으로 적용될 수 있음을 제시하고 있으며, 이러한 연구결과는 공액고분자의 분자 도핑을 통한 전기전도도 향상을 위한 연구에서 공액고분자의 구조설계 전략을 제시하고 있기 때문에 분자 도핑을 통한 높은 전기전도도 구현이 가능한 신규 고분자 재료 개발이 가능할 것으로 기대된다.

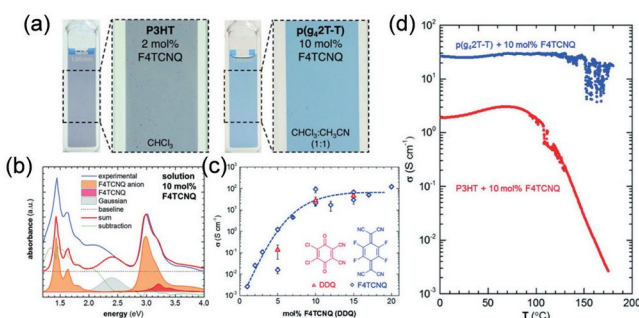


그림 1. (a) 도핑 용액의 용해도 및 색상 변화, (b) 도핑 용액의 흡수 분석, (c) 도핑 후 p(g₄2T-T)의 전기전도도 및 (d) 도핑된 고분자 필름의 열안정성.

본 연구결과는 *Advanced Materials*에 “Polar Side Chains Enhance Processability, Electrical Conductivity, and Thermal Stability of a Molecularly p-Doped Polythiophene”라는 제목(*Adv. Mater.* **29**, 1700930 (2017), DOI: 10.1002/adma.201700930)으로 게재되었다.