

導電性 高分子의 機能性 應用에 관한 연구

논문
7-6-8

A Study on the Functional Application of Conducting Polymer

김종옥*, 김현철*, 정인성*, 김현관*, 구할본*, 김태성*

(Jong-Ok Kim, Hyun-Chol Kim, In-Sung Jung, Hyun-Kwan Kim, Hal-Bon Koo, Tae-Sung Kim)

Abstract

A rectifying heterojunction consisting of polyparaphenylene(PPP) and polypyrrole(PPY) films was prepared by the electrochemical method.

The photoresponse in the heterojunction of PPY and PPP is similar to the absorption spectrum of undoped PPP. This fact suggests that photoresponse depends strongly upon polyparaphenylene of semiconductor. The fill-factor was calculated from the photo current-voltage curve to be 0.19, which is relatively small compared to polyacetylene-polythiophene heterojunctions.

Key Words(중요용어) : Conducting polymer(도전성 고분자), Electrochemical method(전해중합법), Absorption spectrum(흡수스펙트럼), Fill-factor(곡선인자).

1. 서 론

고분자는 분자구조에 따라서 절연성, 반도체성 그리고 금속성등의 다양한 특성을 갖고 있으며, 최근 이들의 특성에 대한 기본적인 성질이 규명되면서 광스위치¹⁾, 2차전지²⁾, 메모리³⁾ 및 각종 센서^{4,5)} 등 다방면의 응용에 관한 연구가 진행되고 있다. 이들의 응용중 하나인 접합소자에 있어서는 도전성고분자-무기반도체^{6,7)}, 도전성 고분자-금속⁸⁾ 및 도전성고분자-도전성고분자^{9,10,11)} 등의 접합형태가 있다. 특히, 도전성 고분자만을 이용하는 도전성고분자-도전성고분자의 접합에는 도전성 고분자가 전기화학적 도핑에 대하여 도핑개시 전위가 분자구조에 따라서 조금씩 다르므로, 도전성 고분자를 2중층으로 접합하여 인가전위를 적당히 조절함으로써 금속성과 반도체성을 갖는 고분자로 구성하여 헤테로 접합이 가능하다. 도전성고분자-도전성고분자 접합인 p형 polyacetylene과 n형 polyacetylene⁹⁾ 접합의 경우, 공기중에서 polyacetylene이 불안정하여 소자의 특성이 비교적 짧은 시간에 열화하여 대부분 무기 반도체의 특성만 나타내는 단점이 있다. 이러한 단점이 개선되면 도전성고분자

를 이용한 접합소자는 무기반도체 소자와 전혀 다른 특징적인 접합소자가 가능 하므로 장래에 그 응용이 크게 기대된다.

본 연구에서는 비교적 양질의 필름을 얻을 수 있고, 공기중에서도 안정성을 갖는 polypyrrole(PPY)과 polyparaphenylene(PPP)을 전해중합법으로 합성하여 접합소자에 대한 특성을 연구하였다.

2. 필름 작성과 실험방법

금으로 진공증착 (10^{-6} Torr)한 유리기관($2 \times 2 \text{cm}^2$)위에 전해중합법으로 약 $0.8(\mu\text{m})$ 정도의 두께로 PPY 필름을 증합하였다. 즉 acetonitrile을 용매로 p-toluene sulfonate을 전해질로한 용액에 0.1 mol/l 피롤 monomer를 넣어서 유리 기관위에 성장시켰다. 다음에 acetonitrile로써 수회 세척한 후 PPY필름 위에 니트로벤젠과 전해액인 LiAsF_6 , $\text{CuCl}_2(0.1 \text{ mol/l})$ 중에서 PPP를 $0.8(\mu\text{m})$ 두께가 되도록 필름 전해중합을 하면, 중합시 전해질 음이온이 자연스럽게 도핑이 되어 실온에서 상당히 높은 도전율을 나타낸다. 그러나 이 경우는 시간이 경과함에 따라서 도전율이 감소하므로, 안정된 필름을 얻기 위하여 전기화학적 방법으로 중성상태(undope)로 한 후, 적당한 산화전위에 의해서 재차 도핑을 하였다.

실험은 유리기관 위에 접합한 PPY-PPP의

* : 전남대학교 전기공학과
접수일자 : 1994년 7월 20일
심사완료 : 1994년 9월 3일

cyclic voltammograms 측정을 위하여 중성상태의 필름을 양극으로하고, 對向, 참조(reference) Li전극을 함께 propylene carbonate(PC)/LiAsF₆ 용액 중에 삽입하여 potentiostat를 이용하여 참조전극에 2~4.6(V)의 범위에서 측정하였다. 이때 용액은

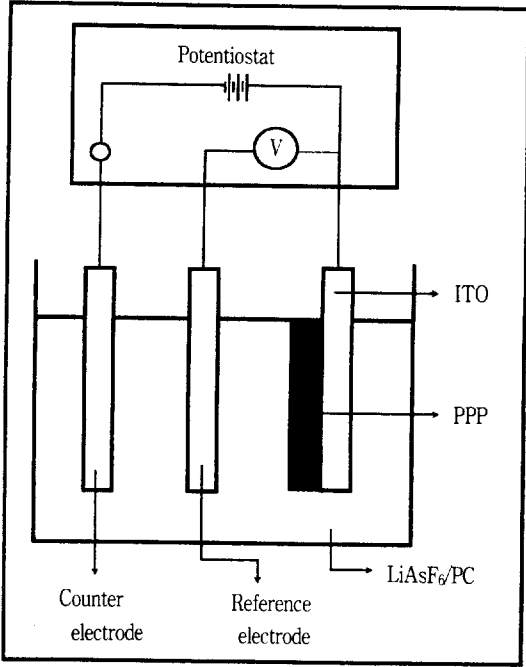


그림 1. 사이클릭 볼타모그림의 측정장치

Fig. 1. Measurement apparatus of cyclic voltammogram.

0.1mol/l의 LiAsF₆을 포함한 PC를 사용하였다. 측정 장치는 그림 1에 나타난다.

走査속도는 30mV/sec와 100mV/sec로 하여 아르곤 분위기 중에서 측정하였다. 흡수 스펙트럼은 PC/LiAsF₆의 용액 중에서 對向전극으로 Li를 이용하였다. 이때 공기와 접촉하지 않도록 드라이 박스 중에서 광학셀에 넣어서, Li에 대한 인가 전압을 변화시켜서 흡수광이 평형상태가 된 점에서日立 330형의 분광광도계를 사용해서 측정을 하였다.

3. 실험 결과 및 검토

전해질을 함유한 PC용액 중에서 PPY와 PPP의 Li전극에 대한 산화전위와 도핑 양과의 관계를 그림 2에 나타낸다.

불순물의 종류에 의해서 조금씩 다른 전위곡선을 나타내지만 각 고분자 고유의 것이라고 생각이

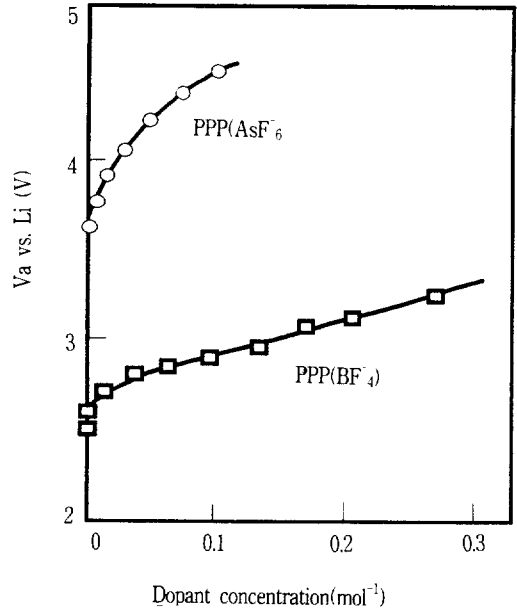


그림 2. 인가 전위와 dopant농도의 관계

Fig. 2. The applied potential vs dopant concentration for PPY and PPP films.

된다. 도핑이 시작되는 전위는 PPY와 PPP는 각각 2.5(V)와 3.6(V)에서 도핑이 시작되며, 이것은 Li전극에 대한 고분자의 산화전위 즉, 가전자대 상단의 에너지 준위와 거의 같은 값이다. 그런데 PPP는 PPY보다 미량의 도핑에 의해서 인가전압이 급상승하는 모양을 나타내고 있는데, 이러한 현상은 가전자대의 상태밀도가 적은 것을 의미하고, π전자의 공역장이 PPY보다 짧다는 것을 나타내며¹²⁾ 이것은 고분자의 도전율과도 관계가 있는 것으로 생각된다. 2.5[V] < V_a < 3.6[V]의 범위에서는 PPY는 도프상태이고, 중성상태의 PPP를 얻을 수 있다. PPY와 PPP접합은 금속-반도체 접합에 의한 쇼트키형 헤테로접합을 형성하므로 산화전위를 cyclic voltammograms 그래프로 측정한 결과를 그림 3(a), (b), (c)에 나타낸다. 그림 3의 (a)와 (b)는 PPY와 PPP의 것이고 (c)는 PPY-PPP 접합소자의 것인데, 이것은 (a)와 (b)의 양자를 합성한 곡선이다.

PPY와 PPP는 도핑 양과 Li전위와의 관계를 나타낸 그림 2와 그림 3에서 판단하여 PPY-PPP 소자에 3.4(V) vs. Li/Li⁺에서 도핑을 하였다. 이 접합소자의 전류-전압 특성을 그림 4에 나타낸 것과 같이 정류성을 갖는 장벽이 형성되는 것으로 생각된다. 그림 4의 순, 역바이어스 때의 전류변화를

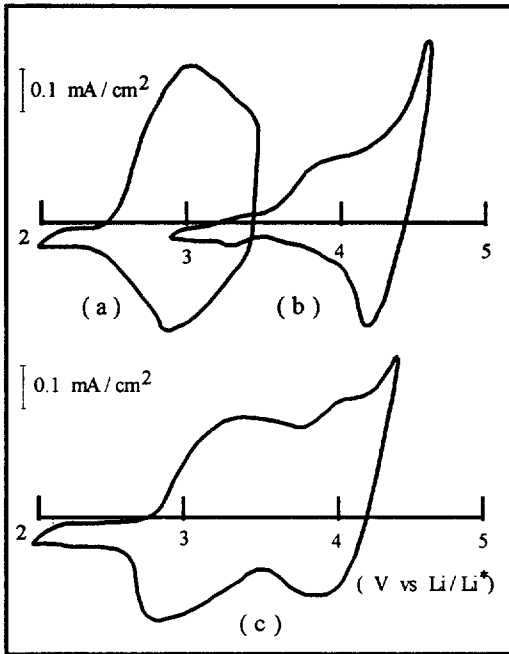


그림 3. PPY, PPP, PPY-PPP의 사이클릭 볼타모그램

Fig. 3. Cyclic voltammograms.

a) PPY b) PPP c) PPY-PPP

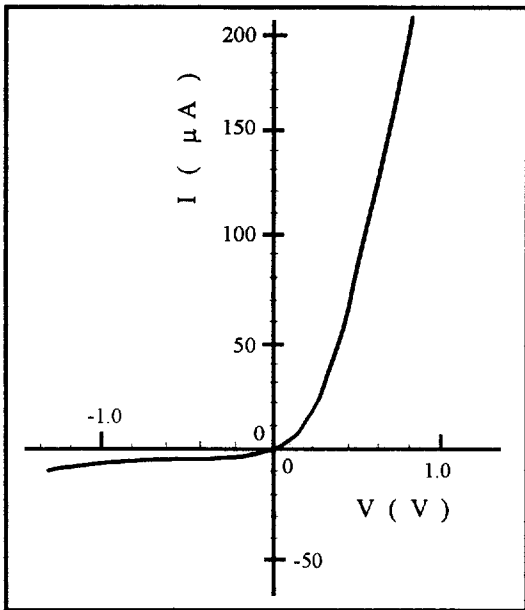


그림 4. PPY-PPP의 전류전압 특성

Fig. 4. I-V characteristics of PPY-PPP.

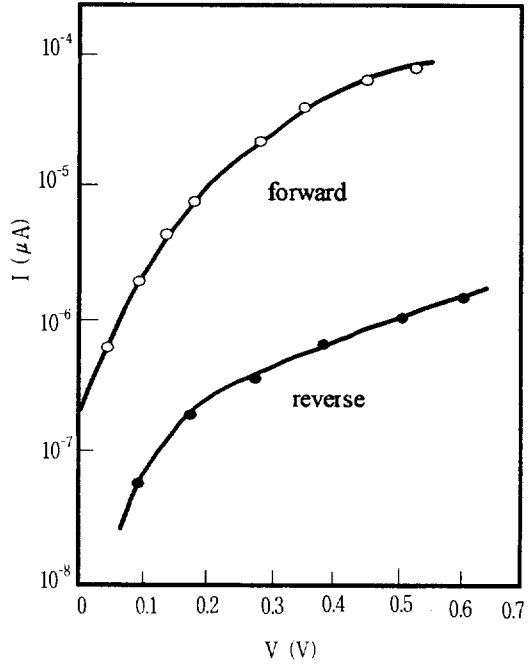


그림 5. 편대수 프로트한 PPY-PPP의 전류전압

Fig. 5. Semilog plots of I-V characteristics for the PPY-PPP.

편대수 프로트한 것을 그림 5에 표시한다. 약 0.2(V)정도까지는 바이어스 전압에 대한 순방향 전류의 값이 지수함수적으로 증가하고, 0.2(V) 이상에서는 역방향 전류에 비하여 약 100배로 된다. 순바이어스 전압이 증가함에 따라서 전류값이 포화되는 경향을 나타낸다. 이것은 반도체 상태인 PPY-PPP층의 bulk저항 때문이다.

PPY-PPP의 계면에는 쇼트키형 장벽이 형성되는 것으로 생각되고, 쇼트키형 접합의 표준적인 열전자 방출을 모델로 가정한 경우, 바이어스 전압에 대한 전류밀도의 의존성과 접합 파라메타는 아래의 식으로 주어진다.¹³⁾

$$J = J_s \exp(qv/nkT) \quad (1)$$

여기서,

$$J_s = A^* T^2 \exp(-q\psi_b/kT) \quad (2)$$

$$A^* = 4\pi qm^*k^2/h^3 \quad (3)$$

J_s : 포화 전류 q : 전자 전하
v : 바이어스 전압 n : 이상인자(ideality par-

meter)
 Ψ_b : 장벽높이 m^* : 유효전자 질량
 k : 볼츠만 상수 h : 플랑크 상수

d : 공핍층폭 N : 억셉터 혹은 트랩밀도
 Ψ_b : 확산 전위 S : 면적
 ϵ_0 : 진공유전율 ϵ_r : 비유전율

n , J_s , 및 Ψ_b 를 그림 5의 편대수 프로트의 직선 부분과 영바이어스에 대한 전류곡선의 보삽법에 의해 계산하면 아래의 표 1과 같다.

표 1. PPY-PPP 헤테로접합 다이오드의 접합 파라메타

Table 1. Junction parameters of PPY-PPP heterojunction diode.

Va(V)	n	J _s (μ A/cm ²)	Ψ_b (V)
3.6	1.7	0.75	0.78

접합의 특성을 알기 위하여 역바이어스 전압에 대한 정전용량(C)의 변화를 조사했다. $1/C^2$ 과 역바이어스 전압의 관계를 주파수 100(Hz)에서 측정된 결과를 그림 6에 나타낸다.

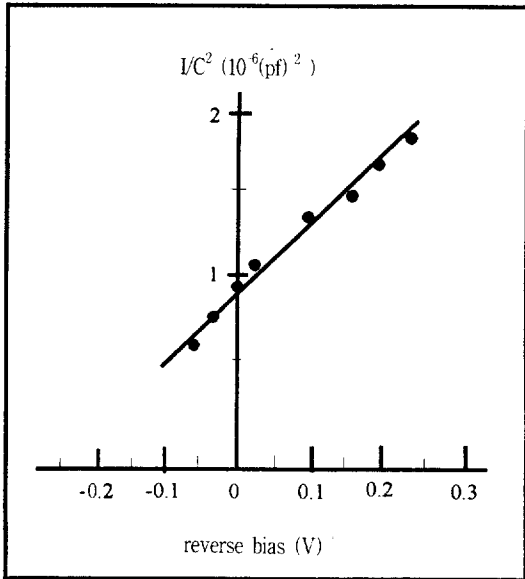


그림 6. PPY-PPP의 $1/C^2-V$ 특성
 Fig. 6. $1/C^2-V$ characteristics of the PPY-PPP.

그림에서 $V-1/C^2$ 은 비례관계가 있음을 알았다. 공핍층 이론에서 장벽의 정전용량은 다음식으로 주어진다.)

$$\frac{1}{C^2} = \frac{d^2}{(\epsilon_0 \epsilon_r N S)^2} = \frac{2(\Psi_0 - V)}{\epsilon_0 \epsilon_r q N S} \quad (4)$$

중성상태의 PPP는 $\epsilon_r \approx 2.7$ 정도이고, 그림의 직선부분에서 식(4)를 이용하여 공핍층폭, 확산전위, 억셉터 또는 트랩 농도를 계산하면 각각 1500(\AA), 0.26(V), $5.4 \times 10^{15} \text{ (cm}^{-3}\text{)}$ 이었다. 여기서 N 값은 PPP 단독 필름인 경우의 전자 스핀공명을 측정하면 약 $7.6 \times 10^{18} \text{ (spins/cm}^3\text{)}$ 이다. 이 값은 억셉터 혹은 트랩에 기인한 것이며, 본 실험에서 얻은 N 값은 전리가 공핍층에 있어서 전농도의 수백분의 일 정도인 것을 나타낸다. 이들의 접합 파라메타는 트랜스형 polyacetylene(CH)_x을 이용한 쇼트키 다이오드^{6,8)}와 비교하면 PPY-PPP 헤테로 접합도 (CH)_x 쇼트키 다이오드에 필적할 수 있는 양호한 정류성을 갖는 특성을 나타내는 것을 알 수 있었다.

장벽의 특성이 무엇에 기인하는 것인가를 조사하기 위하여 광전류와 광기전력을 측정된 결과를 그림 7과 8에 나타낸다.

그림 7에서 (a)는 광응답이고, (b)는 중성상태의 PPP의 흡수스펙트럼이다. 그림 7에서 알 수 있듯

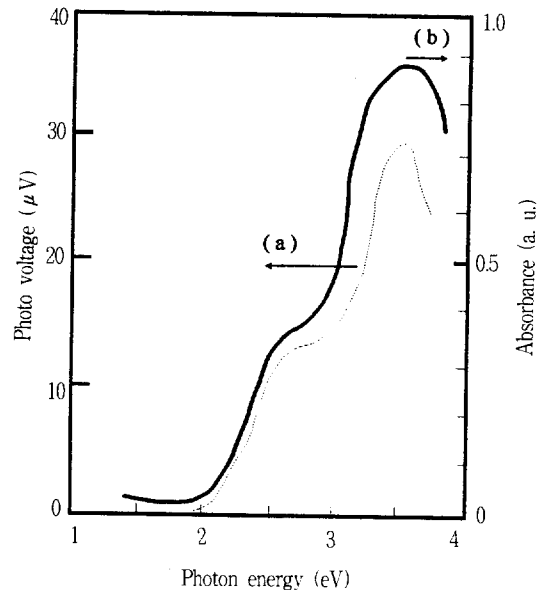


그림 7. 중성상태 PPP의 흡수스펙트럼(a)과 PPY-PPP의 광기전력 스펙트럼(b)

Fig. 7. The absorption spectrum of undoped PPY(a) and photovoltage spectrum for the PPY-PPP(b).

이 광응답이 중성상태의 PPP 흡수스펙트럼과 유사하다. 이것은 PPP의 공핍층에 있어서 전자-정공대가 형성되어 확산전위에 의해서 해리하여 캐리어가 되고, 정공과 전자는 각각 PPP와 PPY층으로 이동하여, 그 결과 PPP층에 正이라는 광기전력을 발생하는 것으로 생각이 되어진다. 광조사에 대한 개방단 기전력(V_{oc})와 단락광전류(I_{sc})를 광의 조사 에너지를 변화시키면서 측정한 결과를 그림 8에 나타낸다. 이 그림에서 광응답 곡선은 PPP(중성상태)의 흡수스펙트럼 곡선과 유사하므로, 광에 대한 반응은 반도체 PPP에 크게 의존하고 있음을 알 수 있었다. 다음은 500(W)의 크세논 램프 조사에서의 광전류-광전압 특성을 그림 9에 나타낸다. 이 경우 개방전압은 14(mV), 단락전류는 1.43 ($\mu A/cm^2$)을 얻었다. 이 소자의 최적 동작전류를 I_m , 전압을 V_m 으로하면 곡선 인자는 $FF=0.19$ 로 계산된다. 이 소자의 광기전력, 광전류의 값은 poly-

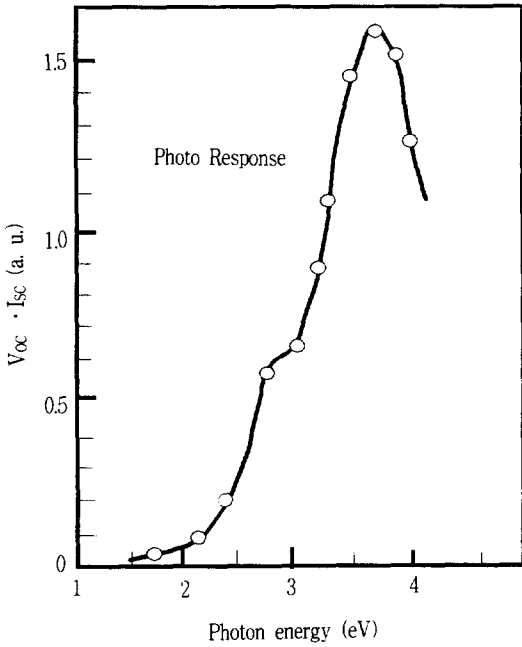


그림 8. PPY-PPP의 광응답
Fig. 8. Photoresponse for the PPY-PPP.

acetylene-polythiophene 집합소자¹⁰($FF=0.25$)에 비해 비교적 적은 값이다. 이것은 PPP 자체의 고저항 혹은 광조사에 의해서 해리한 전자-정공대의 캐리어 이동도가 작거나, 이들 이종 캐리어 간의 재결합이 큰것에 기인하는 것으로 생각된다. 보다 높은 광응답의 성능을 향상 시키기 위해서는 고분

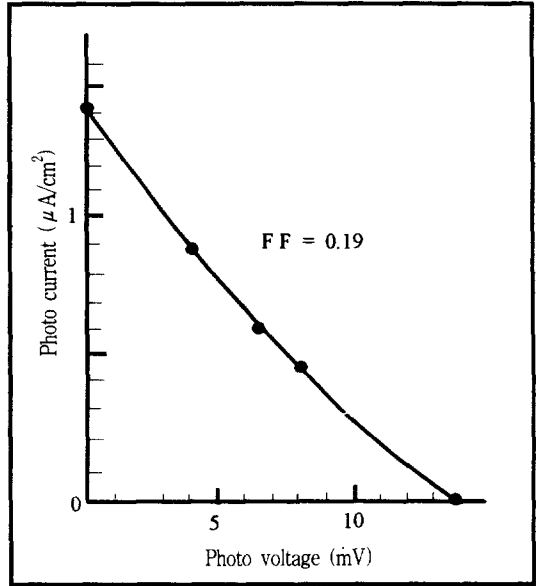


그림 9. PPY-PPP의 광전류-전압 특성
Fig. 9. Photo current-voltage for the PPY-PPP.

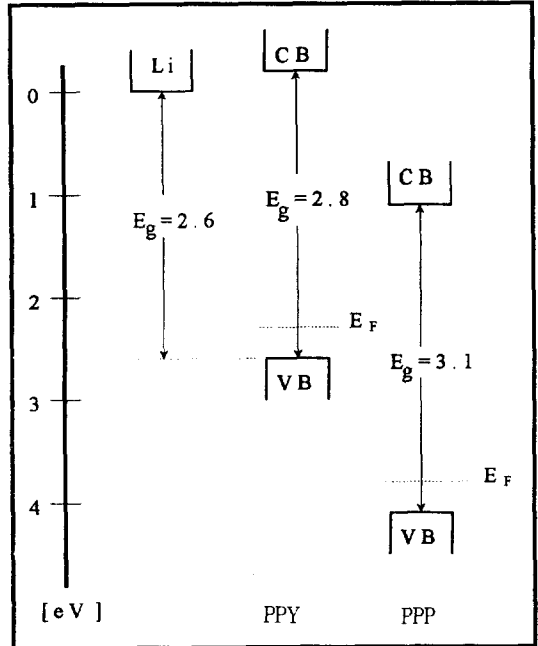


그림 10. 중성상태의 PPY와 PPP의 에너지상태도
Fig. 10. Schematic energy diagrams of PPY and PPP.

자 필름의 두께를 얇게하고, 광의 투과율을 향상시키면 광응답의 성능이 향상되리라 생각된다. 그러나 필름의 두께가 너무 얇으면 집합면에서의 공핍

층에 영향을 미칠 수가 있으므로, 최적의 필름 두께의 선정과 광조사에 의한 필름의 열화 문제도 앞으로 연구할 과제라고 생각이 된다.

p형의 전기화학적 도핑에 있어서 Va의 전위가 다르면 에너지 밴드갭도 다르므로 광학 흡수스펙트럼에서 구한 중성상태의 PPY와 PPP의 에너지 상태는 그림 10과 같이 예상되어진다.

PPY와 PPP는 전기화학적 방법으로 중성상태가 되어도 미량의 음이온이 존재하고 미량의 p형 도프에 의해 반도체 상태가 된다. 따라서 중성상태인 PPY와 PPP의 페르미준위는 가전자대 부근에 나타난다.

4. 결 론

산화전위가 다른 도전성 고분자인 PPY와 PPP를 전기화학적 방법으로 적층하여 접합 특성에 대하여 연구한 결과는 다음과 같다.

1. PPY와 PPP 접합소자의 전류-전압 특성은 정류 작용을 보이며, 이 경우 그 계면에서는 쇼트키형의 장벽이 형성되는 것을 예상할 수 있다.
2. 광기전력과 광응답에 대한 스펙트럼의 변화는 중성상태 PPP의 스펙트럼과 유사하다. 이것은 PPP의 공지층에 전자-정공대가 형성되고, 또한 광반응에는 PPP에 크게 의존한다.
3. 실험에서 계산된 곡선인자는 0.19로 비교적 작은 값을 보인다. 이것은 PPP 자신의 저항 혹은 광조사에 의한 전자-정공대의 캐리어의 이동이 작고, 재결합하기 쉽기 때문이라고 생각된다.

※ 이 논문은 1993년도 한국학술진흥재단의 공모과제 연구비에 의하여 연구되었음.

참 고 문 헌

1. K. Yoshino, K. Kaneto and Y. Inuishi, "Proposal of Electro-Optical Switching and Memory Devices Utilizing Doping and Undoping Processes of Conducting Polymer", Jpn. J. Appl. Phys., 22, pp. L157-158, 1983.
2. P. Nigrey, D. MacInnes, Jr., D. Nairon, A. G. MacDiarmid and A. J. Heeger, "Lightweight Rechargeable Storage Batteries Using Polyacetylene, (CH)_x as the Cathode-Active Material", J. Electrochem. Soc., 128, pp. 1651-1654, 1981.

3. K. Yoshino, R. Sugimoto, J. G. Rabe and W. F. Schmidt, "Optical Spectral Change in Conducting Polymer due to Insulator-Metal Transition Induced by Light Irradiation and Proposal as Optical Memory Element", Jpn. J. Appl. Phys., 24, pp. L33-34, 1985.
4. T. Ohsawa, K. Kaneto and K. Yoshino, "Electrical and Optical of Electrochemically Prepared Polyfuran", Jpn. J. Appl. Phys., 23, pp. L663-665, 1984.
5. H. B. Gu and K. Yoshino, "Effect of Ammonium Gas on Electrical Property of Conducting Polymers", Jpn. J. Appl. Phys., 25, pp. 1064-1068, 1986.
6. M. Ozaki, D. L. Peebles, B. R. Weinberger, C. K. Chiang, S. C. Gau, A. J. Heeger and A. G. MacDiarmid, "Junction formation with pure and doped polyacetylene", Appl. Phys. Lett., 35, pp. 83-85, 1979.
7. O. Inganas, T. Skotheim and I. Lundstrom "Polypyrrole-semiconductor Schottky barriers", J. Appl. Phys., 54, pp. 3636-3639, 1983.
8. P. M. Grant, T. Tani, W. D. Gill, M. Krounbi and T. C. Clarke, "Properties of metal/polyacetylene Schottky barriers", J. Appl. Phys., 52, pp. 869-872, 1981.
9. C. K. Chiang, S. C. Gau, C. R. Fincher, Jr. Y. W. Park, A. G. MacDiarmid and A. J. Heeger, "Polyacetylene,(CH)_x : n-type and p-type doping and compensation", Appl. Phys. Lett., 33, pp. 18-20, 1978.
10. A. USUKI, M. MURASE and T. KURAUCHI, "PHOTOVOLTAIC EFFECT OF n-TYPE POLYACETYLENE JUNCTIONS", Synth. Metals., vol. 18, pp. 705-710, 1987.
11. H. Koezuka, K. Hyodo and A. G. MacDiarmid, "Organic heterojunctions utilizing two conducting polymers : poly(acetylene)/ poly (N-methylpyrrole) junctions", J. Appl. Phys., 58(3), pp. 1279-1284, 1985.
12. 구할본, 사공 건, 박정학, 정영언, 박원우, 김상현, "도전성고분자막의 합성과 특성에 관한 연구", 한국전기전자재료학회지, vol. 4, No. 2, pp. 105-113, 1991.
13. S. M. Sze, Physics of Semiconductor Devices, Wiley, pp. 255-256, 1969.