

유기 전도성 화합물질의 코팅특성

Coating Properties of Organic Conducting Materials

심재훈^{*}, 서광석^{*}, 윤호규^{*}, 구자윤^{**}, 박영인^{**}, 김종은^{***}

Jae Hoon Shim^{*}, Kwang S. Suh^{*}, Ho Gyu Yoon^{*}, Ja Yoon Koo^{**}, Yong In Park^{**}, Jong Eun Kim^{***}

^{*} Dept. of Materials Science, Korea Univ.

^{**} Dept. of Electrical Engineering, Hanyang Univ.

^{***} Research Institute of Engineering and Technology, Korea Univ.

Abstract

N-methyl phenazinium 7,7,8,8-tetra-cyanoquinonedimethane (TCNQ) complex salt was synthesized and bar-coated on PET film using various binders. Optical microscope and SEM reveals that TCNQ complex salt crystals were grown on the surface of binders and the shape was different with binders. The surface resistivity was $10^5 \Omega/\square$ when binders has compatibility with TCNQ complex salt.

Key Words (중요용어): TCNQ, Surface Resistivity, Optical Microscope, SEM

1. 서론

전기전도도를 요구하는 많은 분야에 주로 이용되어 왔던 금속이 쉽게 부식을 일으키며 무겁다는 단점 때문에 이를 극복하기 위하여 가벼운 플라스틱 복합체나 전도성 고분자 및 전도성 유기 화합물 등에 대한 연구가 계속되어 오고 있다 [1].

전도성 유기 화합물은 ion radical salts나 charge transfer complex로 존재하며 종류에 따라 다양한 전기전도도를 나타낸다 [2]. 또한 합성이 비교적 용이하고 상용성을 가지는 고분자들과 용액 상태로 혼합하여 사용할 경우 기계적 물성 및 적당한 전기 전도도를 가지는 박막으로 제조할 수 있다는 장점을 가진다 [3].

본 연구에서는 TCNQ를 이용한 전도성 유기 화합물을 이용하여 여러 가지 고분자와 용액을 만들고 PET film위에 얇은 박막으로 코팅한 후 코팅면

의 미세 구조를 관찰하였고, 표면저항, 연필심 경도, 그리고 접착력 등의 물성을 측정하였다.

2. 실험

2.1 코팅

전도성 유기화합물은 전도도가 높고 안정성이 비교적 좋은 N-methyl phenazinium 7,7,8,8-tetra-cyanoquinonedimethane (TCNQ) ion radical complex salts (이하 TCNQ C. S.)로서 TCNQ와 Phenazine을 이용하여 합성하였으며 각 반응에서 얻어지는 화합물은 일정 용매로 재결정하여 사용하였다 [4-5].

코팅은 용해도와 휘발성을 고려하여 두가지 이상의 용매를 혼합하여 사용하였으며 고분자 바인더의

종류와 함량을 다르게 하여 PET 필름 위에 bar-coating을 실시한 후 40℃ air flow와 40℃ oven에서 이용하여 건조하였다.

2.2 물성측정

코팅된 면의 바인더와 TCNQ C. S. 결정의 배향은 Optical Microscope 및 SEM (JEOL-4200) image를 이용하여 관찰하였고 α -step surface profiler를 이용하여 코팅된 면의 두께를 측정하였으며 ASTM D 3363-92a 방법으로 연필심 경도와 Scotch tape test를 통한 접착력을 측정하였다. 표면 저항은 PINION사의 SRM-110 surface resistivity meter를 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 코팅성

바인더로는 각기 다른 구조와 물성을 가지는 범용 고분자를 이용하였으며 그림 1-3에 바인더의 종류별 코팅면의 광학현미경 및 SEM 관찰결과가 나와 있다.

코팅 후 전도도를 나타내는 경우인 Binder1과 Binder2의 경우는 고분자에 대한 TCNQ C. S. 결정 형상이 비슷한 모습을 하고있으나 전도도가 측정되지 않는 Binder3의 경우는 매우 다른 형상을 하고 있다. TCNQ C. S.는 ion radical salts이므로 +와 - charge는 서로 상쇄되었어도 분자내에 dipole을 가지고 있기 때문에 극성을 띤다. 따라서 코팅 후 전도성을 가지는 바인더인 Binder1과 Binder2의 경우는 dielectric constant가 비교적 크기 때문에 극성이 있는 TCNQ C. S.와 상용성이 있어 TCNQ C. S. 결정이 서로 연결되게 성장되어 전도도를 나타내는 것으로 예상할 수 있다. 또한 전도도를 나타내는 바인더의 경우는 사용한 용매와 solubility parameter의 차이가 비교적 작기 때문에 용해도도 좋으며 휘발하는 동안 TCNQ C. S. 결정이 비교적 고르게 분포되어 성장할 수 있는 것으로 사료된다.

코팅된 면이 전기 전도도를 나타내기 위해서는 TCNQ C. S.의 결정성장 조건이 매우 중요한데 Binder1과 Binder2의 경우는 40℃, air flow 방법을 사용하는 것이 가장 효과적이었으나 [6], Binder3의 경우는 그림 3에서 볼 수 있듯이 air flow를 이용하여 건조시킬 경우 고분자가 뭉쳐있는 형상과 적은 밀도의 needle 결정이 나타난다. 이는 강한 air flow

에 의한 영향으로 판단되어 같은 온도의 oven에서 건조시켜 보았는데, 그림 4에서 볼 수 있듯이 Binder1과 Binder2와는 다른 dendrite형태의 결정이 성장된 것을 알 수 있다. 이는 TCNQ C. S. 및 사용한 용매와 상용성이 비교적 적은 Binder3에 강한 air flow가 가해졌을 경우 TCNQ complex salt와 고분자간의 segregation이 촉진되면서 TCNQ complex salt의 결정성장이 방해받기 때문인 것으로 사료된다.

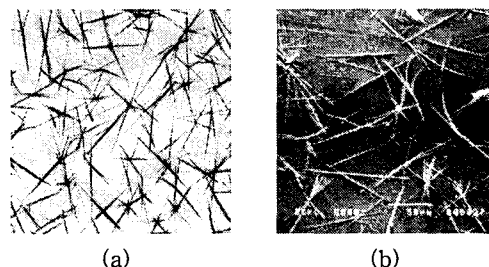


그림 1. Binder1을 이용한 코팅면 (40℃, air flow); (a) optical microscope, (b) SEM

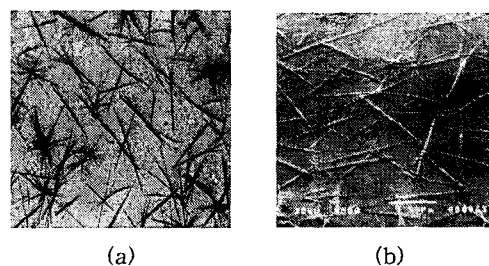


그림 2. Binder2를 이용한 코팅면 (40℃, air flow); (a) optical microscope, (b) SEM

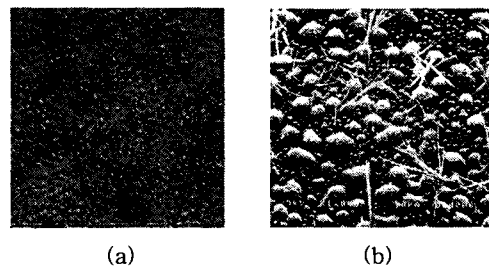


그림 3. Binder3를 이용한 코팅면 (40℃, air flow); (a) optical microscope, (b) SEM

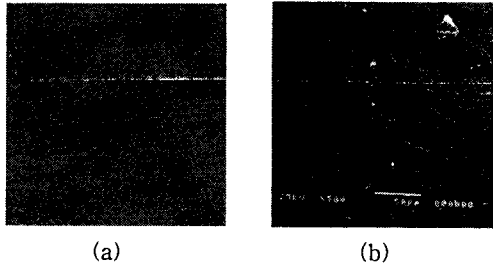


그림 4. Binder3를 이용한 코팅면 (40°C, oven);
(a) optical microscope, (b) SEM

TCNQ C. S.는 바인더에 대하여 일정함량 이상이 첨가되어야 그림 1-3에서 볼 수 있듯이 결정이 서로 연결되어 전도성을 나타낸다. 전도성의 향상을 위한 목적으로 코팅면에서 TCNQ C. S.의 밀도를 증가시키기 위하여 TCNQ C. S.의 함량을 증가시켜 보았으나 결정의 형태나 표면저항에는 큰 차이를 나타내지 않았다.

3.2 물성

코팅의 가장 중요한 물성인 경도와 접착력은 사용한 고분자 바인더의 물성에서 기인하며 기판으로 사용한 PET필름과의 상용성도 매우 중요하다. 먼저 Binder1의 경우는 연필심 경도가 대략 3H였으며 Binder2의 경우는 2H였고, air flow로 건조시켜 고분자가 뭉치는 현상으로 깨끗하게 코팅되지 못한 Binder3의 경우는 B로 측정되었다.

접착력 측정은 앞서 언급한 바와 같이 바인더의 물성 자체도 중요하지만 기판과의 상용성이 더욱 중요한데 Binder1과 Binder2의 경우는 각각 4B와 3B로 접착력이 비교적 좋았으나 PC의 경우는 접착력이 거의 없는 0B로 측정되었다 [7].

바인더로 Binder1을 사용한 경우 α -step surface profiler를 이용하여 두께를 측정한 결과가 그림 5에 나와 있으며 코팅표면의 평활도를 높이기 위하여 자연경화제로 2차 코팅했을 때의 두께를 측정한 결과가 그림 6에 나와있다. 그림 5를 보면 고분자 바인더는 대략 1 μm 로 코팅되었으며 결정이 성장한 부분은 2-3 μm 인데 2차코팅을 실시하면 결정사이의 빈 공간을 채우게 되므로 전체 두께가 대략 2.7 μm 인 평활한 코팅면이 형성됨을 알 수 있다. 또한 이와 같은 이유로 2차 코팅 시 투명도가 88%로 1차 코팅면의 76%에 비하여 상당히 증가하게 됨을 알 수 있다 [6].

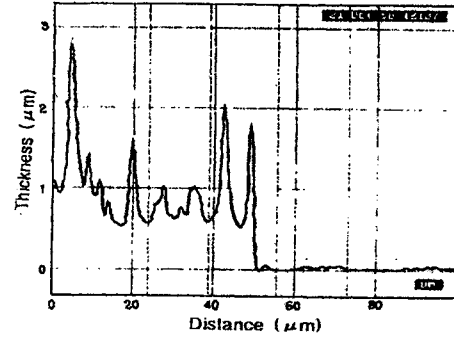


그림 5. 코팅면의 두께(Binder 1)

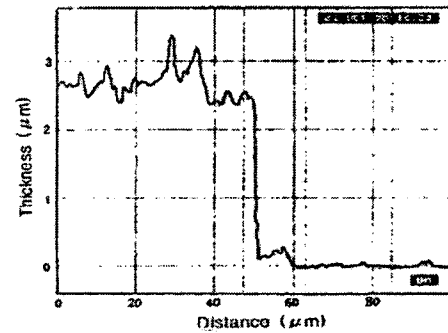


그림 6. 코팅면의 두께(자연경화제 2차 코팅)

3.3 표면저항

Binder1과 Binder2의 경우 그림 1과 그림 2와 같이 코팅면에 TCNQ C. S.의 결정이 성장하였을 경우 표면저항은 대략 $10^5 \Omega/\square$ 로 측정되었으며 표면에 결정으로 성장하지 못하거나 상용성 때문에 TCNQ C. S. 결정성장이 방해받거나 표면에 적은 양의 결정이 형성되어 망상구조를 이루지 못할 경우는 표면저항이 측정되지 않았다. 이는 코팅면 내부에 TCNQ C. S.가 존재한다고 해도 결국은 결정으로 성장하여야 하고 이들이 내부 및 표면으로 고르게 분포되어 서로 잘 연결이 될 경우 일정한 전기 전도성을 나타낸다는 것을 의미한다.

4. 결론

극성을 가지고 있는 전도성 유기화합물인 N-methyl phenazinium TCNQ complex salts를 고분자 바인더와 혼합하여 코팅을 실시한 결과 TCNQ complex salts, 바인더, 용매, 기판 네가지의

상용성이 코팅의 여러 가지 물성에 가장 큰 영향을 미치며 Binder1의 경우 표면저항, 경도, 접착력, 투명성 등이 가장 좋은 것으로 나타났으며 얇게 코팅할 경우 대전 방지필름으로 사용이 가능할 것으로 사료된다.

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

참고문헌

- [1] A. Tracz et al., *Synth. Met.*, 24, p 107, (1988).
- [2] L. R. Melby, *Can. J. Chem.*, Vol 43, p 1448, (1965).
- [3] R. G. Kepler et al., *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 5, p 503, (1960).
- [4] L. R. Melby et al., *J. Am. Chem. Soc.*, Vol 84, p 3374, (1962).
- [5] C. D. Jaeger et al., *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 102, p 5435 (1980).
- [6] J. E. Kim et al., *Proc. Autumn Symp. KIEEME*, p 223, (1998).
- [7] ASTM D 3363-92a