

템플레이트의 국소 위치에 형성된 전도성 고분자 미세구조물의 전기화학 합성

이승현** · 서수정** · 윤금희* · 손용근†

성균관대학교 화학과, *BK21 분자과학 사업단

**정보통신 신기능성 소재 및 공정 연구센터

(2004년 5월 11일 접수 : 2004년 5월 19일 채택)

Electrochemical Template Synthesis of Conducting Polymer Microstructures at Addressed Positions

Seung Hyoun Lee**, Su-Jeong Suh, Geum-Hee Yun* and Yongkeun Son†

Department of Chemistry, *BK21 School of Molecular Science,

**Advanced Materials and Process Research Center for IT(AMPIT), Sungkyunkwan University, Suwon 440-746, Korea

(Received May 11, 2004 : Accepted May 19, 2004)

초 록

다공성 멤브레인 필터를 템플레이트로 이용하여 전도성 고분자를 중합하면 템플레이트의 형태대로 나노 또는 마이크로 사이즈의 전도성 고분자 구조물을 얻을 수 있다. 본 연구에서는 전기화학 중합법을 템플레이트 합성 과정에 이용하여 전극에 고착된 전도성 고분자 미세 구조물을 얻었다. 이 전기화학 템플레이트 합성 방법에서의 관건은 플라스틱 템플레이트를 ITO 또는 금속 전극위에 부착시키는 일이다, 이 때 전극은 전기화학 특성을 보지하여야 한다. 이를 위하여 PEDiTT(poly-3,4-ethylenedithiathiophene) 용액과 PVA (polyvinyl alcohol) 용액을 블렌딩하여 얻은 복합체 (composite) 를 접착제로 이용하여 다공성 멤브레인 필터를 전극에 부착시켜 템플레이트 전극을 제작하였다. 이 전극을 피롤농도가 0.5M인 중합용액에 넣은 후 전해반응으로 템플레이트의 기공 안으로 폴리피롤이 합성되도록 하였다. 폴리피롤 형성여부를 확인하기 위하여 템플레이트의 제거 전과 후의 전극 모습을 SEM 이미지로 얻어서 확인하였다 또한 순환전압전류법으로 전류 곡선을 얻어 확인하였다. 비교적 면적이 큰 작업 전극과 매우 작은 미소전극을 상대전극으로 구성한 전해 중합계를 이용하여 큰 작업 전극의 국소 부분에만 전도성 고분자의 전해중합을 시도하였다. 이를 위하여 마이크로 크기의 전극을 상대전극(Counter Electrode)으로, 그리고 템플레이트가 부착된 전극을 작업 전극(Working Electrode)으로 하는 2전극계를 구성하여 이용하였다. 이 전해계를 이용하여 얻은 미세구조물은 템플레이트의 동공 크기와 같은 크기로 성장하였고 형태는 튜브나 막대기 형태를 보였다. 특히 상대전극의 위치를 조정하여 원하는 위치에 튜브형태의 미세구조물을 합성하였다. 최종 합성조건으로는 250 μm 전극은 인가전위 4 V로 100초간 중합시간, 그리고 10 μm 전극의 경우는 인가 전위 6 V에 시간은 30초 동안 중합할 때 고분자가 멤브레인 동공 밖으로 넘쳐나지 않는 만큼 성장함을 알았다.

ABSTRACT: The nano or micro sized structures of conducting polymer had been prepared by synthesizing the desired polymer within the pores of template of nano or micro porous membrane filter. In this study, we had tried to fabricate conducting polymer microstructures on an electrode by using electrochemical deposition adopting template synthesis. Our attention was focused on two different things, attaching template on the electrode and fabricating microstructures only at limited areas of the electrode. A conducting polymer, PEDiTT (poly 3,4-ethylenedithiathiophene) solution was blended with PVA(polyvinyl alcohol) solution and used as an conducting adhesive. After attaching template membrane, the electrode were immersed in 0.5 M pyrrole in 0.1 M KCl solution, and electrochemical polymerization was performed. The growth process of the microstructures studied by SEM. The electrochemical fabrication of conducting polymer was performed by using two-electrode system. A large working electrode and a micro scale disc electrode were used for the confined area synthesis. Polymerization potential was 4 V in an electrolytic solution made of KCl in deionized water. The optimum polymerization conditions were, i.e. (4 V/100 sec) for 250 μm electrode and (6 V/30 sec) for 10 μm electrode.

Key words: Electrochemical template Synthesis, Conducting polymer, Microtube, Addressed position, SEM

†E-mail: ykson@skku.edu

1. 서 론

특정 재료를 이용하여 나노 또는 마이크로 크기의 구조물을 제조하는 방법으로 템플레이트 합성법이 많이 이용되고 있다. 이 방법은 원하는 구조물의 모형이 되는 템플레이트를 선택하는 것으로 부터 시작된다. 특히 목표 구조물이 튜브 또는 로드 형태일 경우 다공성 멤브레인 필터를 템플레이트로 사용하여 이것의 동공 내에 원하는 물질로 된 미세 구조물을 제조하게 된다. 템플레이트 합성의 특징 중 하나는 우선 다양한 재료를 이용할 수 있다는 것이고, 다른 하나는 같은 템플레이트를 이용하여도 합성 조건을 변화시키면 몇 가지의 서로 다른 형태의 구조물을 제조할 수 있다는 것이다. 예를 들어, 실린더 형의 기공 구조를 갖는 템플레이트를 이용할 때 사용하는 재료와 기공의 기벽 특성에 따라 나노입자, 나노튜브 그리고 나노와이어 형태의 구조물을 제조할 수 있다. 현재까지 이 방법으로 부터 고분자^{1,4)}, 금속^{5,7)} 반도체^{8,9)} 그리고 탄소^{10,11)} 등 다양한 종류의 재료들을 이용하여, 위의 기술한 형태의 구조물들을 성공적으로 제조하였다. 이러한 구조물 제조에 이용되는 템플레이트의 종류는 크게 두 가지로, 첫째는 트랙 에칭방법을 이용하여 제조한 고분자 멤브레인¹²⁾과 나머지는 알루미늄 막을 양극 산화시켜 만든 다공성 산화알루미늄 멤브레인¹³⁾으로, 나눌 수 있다. 템플레이트 합성법에 전도성 고분자를 이용할 때는 두 가지 방법이 이용되고 있다.¹³⁾ 화학 증합법은 원하는 단량체와 중합 개시제가 함께 용해되어있는 용액에 전극을 한 멤브레인을 직접 담가 그 표면에서 중합반응이 일어나고분자가 그 표면에 고착되게 하는 방법이다. 이 방법을 통하여 다양한 전도성 고분자를 만든 예들이 보고되었는데 고분자의 성장이, 기공의 벽에서부터 시작되므로 반응시간에 따라 thin-walled 또는 thick-walled tubules 그리고 solid fiber가 되도록 반응 조건의 조절이 가능하다.¹⁴⁾ 이것뿐만 아니라 공중합체로 합성을 하거나 튜브의 형태로 합성한 뒤에 그 구조물 안에 전기화학 증합법으로 다른 물질을 채운 형태들이 보고되었다.¹⁵⁻¹⁷⁾ 화학 증합법은 박막 제조에는 오랫동안 이용되어 왔으나 증착 속도가 너무 빨라 기공이 막혀버리는 단점 때문에 어려움이 많았으나 알루미늄 멤브레인의 기공에 탄소나노튜브를 성공적으로 성장시킨 예가 보고 되었다. 출발 물질로는 에틸렌, 피렌, 아세틸렌, 트리프로필아민, 메탄 등이 이용되고 있으며, 이들이 기공을 통과하는 과정에서 열적으로 활성화되고 분해되어 결과적으로 다공성 템플레이트 내의 기공 벽을 따라 탄소 박막이 증착되는 결과를 가져오게 된다. 탄소 튜브의 기벽 두께는 전체 반응 시간과 온도, 그리고 전극체 압력에 의존하게 된다.¹⁸⁻²⁰⁾ 환원제를 이용해 금속을 템플레이트 표면에 도금하는 경우에는 무전해 도금이라 한다. 이 방법은 템플레이트의 한 면을 미리 코팅할 필요가 없으며 금속 증착이 동공 기벽에서부터 시작된다. 따라서 증착 시간을 짧게 해주면 속이 빈 튜브 형태를 얻을 수 있고, 이 역시 시간에 따라 기벽의 두께 조절이 가능하여 증착이 오래 진행되도록 하면 나노 와이어를 제조할 수 있다.²¹⁾

현재 까지 보고된 전기화학 템플레이트 합성법^{22,23)}에서는 대부분 템플레이트를 전극으로 사용하기 위하여 템플레이트의 한 쪽 면을 금속으로 코팅하고 전선을 연결하여 이 면을 전해도금을 위한 캐소드로 사용한다. 기공 내에 금속의 도금이 시작되면 동공의 바닥부분부터 채워지기 시작한다. 따라서 생성되는 나노 소재의 길이를 도금되는 재료의 양을 조절하여 제어할 수 있다. 실제로 Co, Cd, Fe 그리고 Au같은 금속 나노와이어가 이러한

방법으로 만들어졌다. 또한 이 금속이 코팅된 템플레이트 전극을 양극로 이용하여 전도성 고분자 폴리피롤, 폴리 아닐린, 폴리 3-메틸티오펜들을 나노튜브 형태로 만든 예들이 보고 된 바 있다.^{24,25)}

본 연구에서는 전도성 고분자의 미세 구조물을 얻기 위하여 전기화학 템플레이트 증합법을 이용하였다. 위에 나타난 방법과는 달리 비용을 줄이고 과정의 단순화를 위하여 금속을 증착한 템플레이트를 사용하지 않고, 금속이나 ITO 전극 위에 다공성 멤브레인 필터를 직접 고착시켜 템플레이트 전극을 제작한 후 전해반응으로 단량체의 증합반응을 유도하였다. 이것은 처음 시도하는 방법으로써 멤브레인 필터를 전극위에 고착 시킬 때 그 밀착도가 템플레이트 전극의 성능을 결정하는 매우 중요한 변수가 된다. 밀착도를 높이기 위하여 새롭게 제조한 전도성 접착제를 이용하였다. 이 접착제는 기공특성을 나타내는 전도성 고분자 PEDIT²⁶⁾과 PVA의 액상 블렌딩으로 제조한 복합체이다. 이렇게 하면 따로 금속을 증착하지 않아도 전극으로 이용할 수가 있어 고분자 미세구조를 전해 증합방법으로 제조할 수 있다.

전기화학 템플레이트 합성법을 이용할 때, 전해 계를 잘 조절하면 전극표면의 매우 국한된 영역에만 증합반응을 유도할 수 있고, 따라서 고분자 미세구조를 원하는 위치에 얻어 낼 수가 있다. 작업 전극에 비해 매우 작은 상대 전극을 이용하여, 큰 작업전극의 면적 중 상대 전극 영역의 매우 국한된 영역에서만 전해 증합이 일어나도록 하였다. 특히 상대전극의 위치를 변화시키면서 전해증합을 유도하면 작업 전극의 특정 부분에만 전도성 고분자 미세구조를 얻을 것으로 기대된다.

2. 실험

본 연구에서 사용한 시약과 기기들은 다음과 같다. Acetonitrile (Aldrich, 99.5%), lithium perchlorate (Aldrich, A.C.S), 1-methyl-2-pyrrolidone (Aldrich, 99+ %), Potassium Chloride (Aldrich, 99+ %), PVA (polyvinyl alcohol) 그리고 dichloromethane (Aldrich, 99.6 %)등은 다른 기술이 없는 한 구입한 상태 그대로 사용하였다. Isopore membrane filters는 Millipore와 Whatman에서 구입하였으며 기공 크기가 2.0 μm 이며 두께는 20 μm 인 것을 사용하였다. 모든 물은 Puris사의 모델 mp-up 9000 ultrapure water system을 이용하여 18 M Ω 으로 정제된 것을 사용하였다. Pyrrole (Aldrich, 99+ %)은 activated aluminum oxide (Aldrich)로 채워진 칼럼으로 두 번 정제하여 붉은 빛이 완전히 사라진 후 사용하였다. 전도성 고분자의 전기 화학 합성 및 특성 연구를 위해 BAS사의 BAS/100 W electrochemical analyzer 또는 EG&G사의 Potentiostat/Galvanostat 263A를 이용하였다. 스핀코터는 Headway Research사의 Photo-Resister Spinner EC101DT-R485(USA)를 이용하였다. ITO전극은 삼성코닝의 제품을 전처리를 하여 이용하였다. 상대전극으로는 실험실에서 제작한 Ag/AgCl (포화 KCl)를 이용하였다. 이후 2전극 계에서 수행한 실험 이외의 모든 전위는 다른 기술이 없는 한 이것을 기준으로 하였다. 구조물의 자세한 형태를 관찰하기 위하여 멤브레인을 제거하기 전, 후의모습을 SEM으로 관찰하였다. 샘플 모두 Au 또는 Pt를 스퍼터링 방법으로 코팅한 후 JSM6700F FESEM II (JEOL) SEM을 이용하였다. 위치변화를 위해 Jaeil Optical System사의 XYZ-Translation Stages를 사용하였다.

먼저 이 연구에서 이용된 템플레이트 전극을 제작하기 위하

여 멤브레인 고착용 접착제를 제조하였다²⁶⁾. 화학적으로 합성한 고분자 PEDiTT 용액을 PVA 용액과 블렌딩하여 복합체를 제조하였다. 이 복합체 용액을 ITO 유리 위에 적가하고 스핀 코팅한 후, 그 위에 폴리카보네이트 멤브레인을 고착시켜고 천천히 건조하여 템플레이트 전극을 제조하였다. 이 전극을 단량체 피롤(pyrrole) 농도가 0.5 M인 중합용액에 넣고 상대전극과 기준전극을 함께 넣은 후 전해반응을 유도하여 폴리피롤(poly-pyrrole)이 합성되도록 하였다. 폴리피롤 미세구조가 합성됨을 확인한 후, 다시 전기화학 중합에 이용할 상대전극을 직경이 10 μm 인 미세전극을 사용하여 2 전극계를 구성하고, 이 상대전극의 위치를 변화시켜 면적이 큰 작업 전극의 제한된 부분에만 전도성 고분자의 전해중합을 시도하였다.

2.1. 템플레이트 전극

전극 위에 템플레이트를 직접 고착시키기 위해서는 접착성이 강하면서도 전기전도도가 높은 접착제가 필요하다. 특히 템플레이트의 전극에 대한 밀착도가 높아야 마이크로 구조물의 성장이 원활하여 지기 때문에 이 전도성 접착제의 구실이 무엇보다 중요하다. 멤브레인 고착용 전도성 접착제를 먼저 제조하였다. 화학 방법으로 합성한 전도성 고분자 PEDiTT을 환원시킨 후 이것을 NMP(N-methyl pyrrolidone) 용매에 용해한 후, 이 용액을 PVA 수용액과 혼합하여 전도성 고분자 PEDiTT/PVA 복합체 용액을 제조하였다. 접착용 전도성 고분자 복합체를 제조할 때 PEDiTT의 조성을 상대적으로 늘리고 PVA 조성을 줄이면 전도성이 증가하여 폴리피롤의 성장 밀도가 높아지지만 밀착도가 감소하여 전극의 성능이 저하된다. 이 복합체 접착제의 전도성 고분자적 성질을 알아보기 위하여 복합체를 ITO위에 스핀코팅 후 용매를 증발시켜 얻은 복합체 박막을 작업 전극으로 하여 0.1 M LiClO₄/acetonitrile 전해질 용액에서 순환전압전류곡선(CV)을 얻어 순수한 PEDiTT이 나타내는 CV와 비교하였다. 주사속도는 20, 50, 100 mV/sec로 변화 시키며 전해반응의 가역성을 비교 검토하였다. 인가전압의 순환 범위는 0~1.2 V로 설정하였다. 이 접착용 복합체를 기판인 ITO에 스핀 코팅한 후 템플레이트로 이용할 두께 20 μm , 기공 직경 2 μm 구격의 폴리카보네이트 멤브레인 필터를 코팅위에 얻어 놓음으로써 접착의 과정을 완성하였다. 이 전극을 건조한 후 진공 안에서 용매를 완전히 제거하여 템플레이트 전극을 제조하였다. 이 전극을 위와 같은 전해질 용액에 넣고 CV를 얻어내어 전기화학 산화/환원 성질을 관찰하였다.

2.2. 마이크로 구조물

마이크로 구조물의 제조에 이용한 중합 전해액은 0.1 M KCl 용액에 피롤을 0.5 M 농도로 용해한 것을 사용하였다. 위에서와 같이 제작한 템플레이트 전극을 완전히 건조한 후 중합 전해액에 담그고, 순환전위 또는 일정전위를 인가하여 전해 중합을 수행하였다. 이 때 이용한 상대전극은 면적이 비교적 큰 백금 판을 사용하였고, 기준전극은 앞에 기술한 것을 사용하였다. 순환전위의 주사속도는 50 mV/sec 로 하였으며, 순환 전위의 범위는 -0.2~1.0 V로 설정하였고, 순환은 4회로 하였다. 같은 전해계에 일정전위 0.85 V를 100초 동안 인가하였다. 이렇게 하면 템플레이트 기공의 저변부인 전도성 접착제 부분부터 전해 반응이 일어나면서 템플레이트의 기공 안으로 로드 또는 튜브 형태의 구조물들이 생기게 된다. 이와 같이 수행된 전해 중합으로 템플레이트의 각 기공 안에 폴리피롤의 마이크로 구조물이 형

성된 것을 확인하기 위하여 중합이 끝난 템플레이트 전극을 물로 세척한 후 단량체가 첨가되지 않은 0.1 M KCl 전해질 용액에 담그고 순환전압전류법으로 전기화학 특성을 분석하였다. 이때 전압의 주사속도는 50 mV/sec 로 하였으며, 전압의 순환 범위는 -0.2~0.5 V로 설정하였고 순환 회수는 2회로 하였다. 또한 템플레이트 멤브레인을 제거한 전극도 순환전압전류법 분석을 실시하였다. 폴리카보네이트 멤브레인을 제거하기 위해서 methylene chloride에 수분에서 수십 분간 담근 뒤 꺼내어 다시 methylene chloride로 여러 번 씻은 후, 건조시켰다. 이러한 처리를 한 전극도 위와 똑같은 조건으로 폴리피롤의 산화/환원을 확인하였다.

2.3. 미소전극을 이용한 성장위치 지정

미소전극을 상대 전극으로 이용하면 전해 반응을 작업 전극의 국소적 위치에서 유도할 수가 있다. 특히 2전극 셀을 이용하면 이러한 효과가 두드러지게 나타난다. 먼저 효과를 살피기 위하여 직경이 250 μm 인 Pt 원반 전극을 상대전극으로 이용하였다. 이것을 0.05 μm 알루미늄 슬러리를 이용하여 갈아내었고 약 10분간 물에 넣고 초음파 세척하여 사용하였다. 대면적의 작업 전극과 미소전극 사이의 간격을 약 0.1 mm로 유지하고 여기에 앞에서 사용한 중합 전해액 0.01 mL를 취해 ITO와 Pt 원반 전극에 적셨다. 일정전위법으로 전해 중합을 시도하였다. 인가 전위의 크기가 구조물 생성에 미치는 영향을 관찰하기 위하여 인가 전위를 4 V와 5 V로 하여 각각 100초 동안에 중합 형성시킨 폴리피롤의 점을 현미경과 SEM을 통해 관찰하였다. 이때 얻은 대시간 전류곡선의 변화모습과 SEM 이미지를 연계 비교하면 미세구조물의 형성 과정을 이해할 수가 있다. 다음으로 직경 10 μm 크기의 글래시 카본 전극을 상대 전극으로 하여 중합을 시도하였다. 유리질 카본 전극도 앞에서와 같이 0.05 μm 알루미늄 슬러리를 이용하여 갈아내었고 물로 약 10분간 초음파 세척하여 사용하였다. 상대전극의 직경이 작아짐에 따라 더욱 높은 전해중합전위가 필요할 것이라는 예상되어 앞의 250 μm 의 백금원반전극에서 중합 가능했던 전위(4 V)에서부터 6 V, 7 V 등의 전위를 10초간 인가하여 미세구조물의 제조를 시도하였다. 이후 시간 변화에 따른 중합의 특성을 알아보기 위해 일정전위법으로 중합전위 6 V로 인가해 5초, 10초, 30초, 50초 동안 중합 시켜 보았다. 마지막으로 지정된 장소에만 구조물을 제조하기 위하여, XYZ-Translation Stages를 이용하여 상대 전극의 위치를 여러곳으로 이동 시키 후 일정 전위를 인가하여 중합을 시도하였다. 이때의 전해 중합의 조건은 인가전위 6.5 V, 인가시간 5초였다.

3. 결과 및 고찰

템플레이트 고착용으로 제조한 접착용 복합체의 전도성 고분자적 특성과 전기화학 특성을 알아보기 위하여, 이 복합체 용액을 ITO 유리전극 위에 스핀 도포하여 얻은 박막을 단량체가 없는 전해질 용액에 넣고 CV를 얻었다. 전압 주사 범위는 0 V에서 1.2 V 사이이고, 주사 속도는 20, 50, 100 mV/s로 하여 복합체의 전기화학 특성을 알아보았다. Fig. 1(a)에 CV를 나타내었다. 주사 속도가 증가하면서 감응 전류크기도 증가하고 있다. 산화 환원 피크의 위치가 속도에 따라 크게 변하지는 않는 것으로 보아 이 접착제도 전도성 고분자의 성질을 나타내는 것으로 사료되어 우리의 목적에 합당하게 이용될 수 있을 것으로

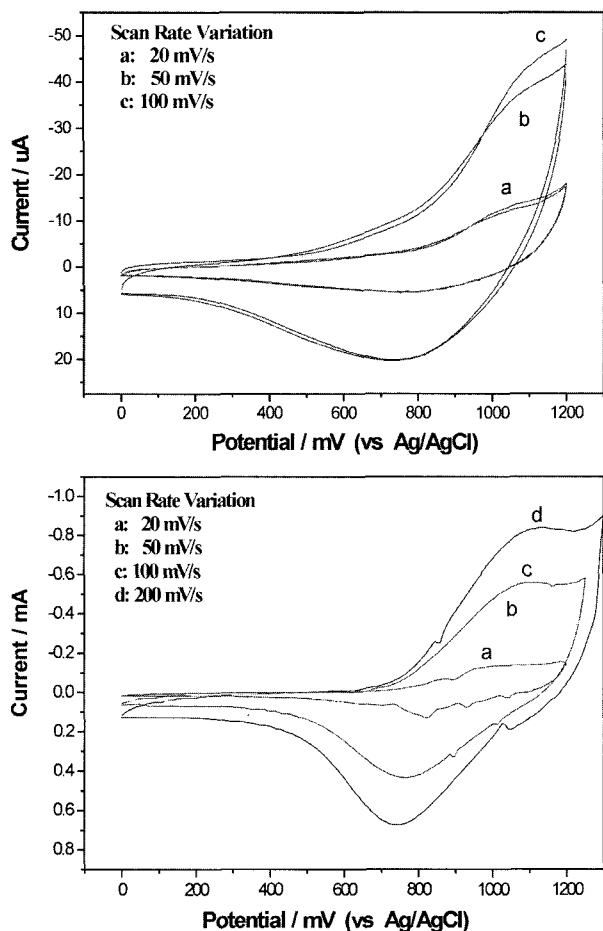


Fig. 1. (a) CV of PEDiTT/PVA composite at various scan rates. (b) CV of spin-casted PEDiTT film at various scan rates.

보인다. 특히 CV의 우측 끝에 직선적으로 감소를 나타내는 매우 큰 충전 전류 감응은 전도성 고분자의 전형적인 모습이다. 같은 Fig. 2(b)에는 순수한 PEDiTT 박막의 CV를 나타내었다. 산화 전류의 피크 값은 약 1.0 V에서 나타났다. 그리고 환원 전류의 피크 값은 약 0.8 V에서 나타나는 것을 알 수 있다. 이것은 (a)의 복합체의 전류 변화와 비슷하다. 단지 주사 속도에 따라 히스테리시스가 커지는 것으로 보아 박막 자체가 저항구실을 하는 전도성 고분자임을 나타내어 주지만, Fig. 2(a)의 변화와 차이가 남을 보여 준다. 그 이유는 접착용 복합체 박막의 두께가 상대적으로 매우 얇기 때문인 것으로 사료된다. 이로써 고분자 PEDiTT의 전기화학적 특성을 크게 변화시키지 않으면서도 멤브레인 고착용 전도성 접착제로서의 접착상태의 개선을 이루어냈다고 볼 수 있다.

폴리피롤의 전기화학 합성에 대한 결과를 보면 순환전압전류법에 의한 합성은 Fig. 2(a)에 나타내었다. 중합 전해질은 0.1M KCl에 0.5 M 피롤 단량체를 용해한 용액을 이용하였다. 전위 순환 범위는 -0.2~1.0 V로 하였고 50 mV/s의 주사속도로 하였고 순환횟수를 4회로 행한 순환전압전류법의 결과이다. 전위를 계속 양의 방향으로 주사하면 단량체는 전자를 내어놓고 산화한다. 0.8 V 근처에서 산화 전류가 급격히 증가한다. 이때 전극은 산화제의 역할을 한다고 하겠다. 단량체의 농도가 높기 때문에 산화 전류 또한 크게 증가한다. 이때 전극 주위의 단량체가

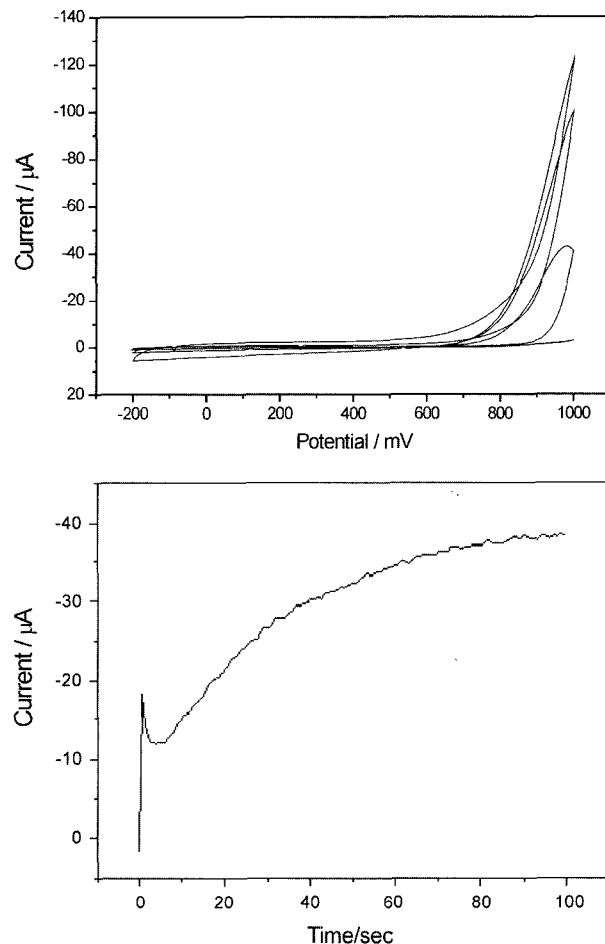


Fig. 2. (a) Electrochemical polymerization of pyrrole within the pores of the polycarbonate membrane by using potential cycling method (b) Electrochemical polymerization of pyrrole using constant potential method 0.85 V, 100 sec.

라디칼이 되고 이 라디칼이 고분자를 형성하게 됨으로써 전극 표면에 고분자가 고착되게 된다. 여러 순환전압전류곡선 중 첫 번째의 전압전류 곡선을 자세히 살펴보면, 단량체의 산화는 외부 인가 전위가 약 0.98 V가 될 때부터 일어남을 알 수 있다. 첫째 전압순환에서 전압이 0.98 V가 될 때부터 산화 전류 증가가 시작되면서 전류증가가 일어나는 것으로 보아 고분자 핵종이 잘 생성됨을 알 수 있다. 연이어 나타나는 두 번째의 전압순환에서는 전류가 0.7 V에서부터 산화전류가 증가되기 시작함을 볼 수 있다. 계속되는 전압증가와 함께 고분자의 산화는 1.0 V에서 제일 높은 전류 값을 나타내고, 다음번 순환에서 또 다시 급격한 전류변화가 일어난다. 이 급격한 전류 증가는 이미 합성된 고분자가 산화되어 전기 전도성을 나타내기 때문에, 이 고분자의 표면에서 단량체의 산화가 일어나 고분자화 하고 있음을 나타낸다. 순환 횟수가 증가하면서 각 피크 부근의 전류 값이 점점증하는 것으로 보아 멤브레인의 기공 안에 고분자의 양이 증가하고 있음을 즉 두꺼워짐을 알 수 있다. 일정전위법으로 중합할 때 나타나는 대 시간 전류곡선을 Fig. 2(b)에 나타내었다. 중합 전위를 0.85 V로 고정하였고 100초간 전해반응을 유도하였다. 전류 변화를 보면 초기의 충전전류 변화 이후에 전류가 점점증하며 이후 일정한 값을 나타내고 있다. 전극 표면에 고

분자 핵종이 형성되어 자라나며 면적의 증가 효과를 나타내기 때문이고 점차적으로 핵종들이 자라나다 서로 부딪치게 되면서 전류가 포화되어가는 경향을 보이고 있다. 이와 같은 전류변화 양상은 템플레이트의 기공 안으로 고분자가 잘 형성되고 있음을 나타내어 준다고 할 수 있다. 템플레이트 전극에 폴리피롤을 전해합성한 후 이 전극을 세척하고 단량체가 없는 전해질 용액에 넣고 전압 순환 범위를 -0.2 V ~ 0.6 V 사이로 하고, CV를 얻었다. Fig. 3(a)에 이 CV를 나타내었다. 전도성 고분자 박막의 전형적인 특성인 큰 충전 전류를 보이고 있으며 산화/환원 전류의 피크 값은 약 0.2 V 와 0 V 에서 각각 나타났다. 이 결과는 보통 폴리피롤 전극이 나타내는 순환전압전류 곡선과 유사한 양상을 보이고 있다. 이번에는 폴리카보네이트 멤브레인을 제거한 전극의 CV도 얻어 보았다. 폴리카보네이트 멤브레인을 제거하기 위해서 이 전극을 methylene chloride에 수분에서 수십 분간 담근 뒤 꺼내어 다시 methylene chloride로 여러 번 씻은 후, 건조시켰다. 그리고 위와 같은 단량체가 없는 전해질 용액에 넣고 동일한 조건에서 CV를 얻었다. Fig. 3(b)의 이 CV를 나타내었다. 전류의 피크 위치는 멤브레인의 제거 전과 후, 변화가 없었고 전류의 값도 큰 변화를 보이지 않았다. 이는 멤브레인을 제거함으로써 멤브레인에 의해 덮였던 전극표면이 드러나 전류 값이 많이 증가할 것이라는 예상을 벗어난 것이다. 이러한 이유는 현재로서는 정확한 측정이 어렵지만, 아마도

멤브레인의 제거가 완전하지 않았기 때문으로 생각된다. 생성된 미세 구조물의 모양은 SEM 이미지를 얻어 확인하였다. SEM 이미지를 여기에는 보이지 않았지만 뒤에 나타낼 이미지와 유사한 모습이다. 결과를 보면 단량체 용액에 담겨있던 전극 면적에는 전체적으로 구조물이 잘 성장하였음을 알 수 있었다. 구조물의 형태는 튜브와 로드 가 섞여있었지만 대부분 튜브형태가 많이 생성되었다.

지정된 위치에서의 전해반응을 유도하기 위하여 미소전극을 상대전극으로 이용하였다. 이 때 인가전위의 크기에 따른 반응의 변화를 알아보았다. 먼저 상대전극으로 직경이 $250\text{ }\mu\text{m}$ 인 미소 전극을 사용하였다. 인가 전위를 각각 4 V 와 5 V 로 하고, 100 초 간 전해반응을 유도하여 원하는 위치에서의 중합을 시도하였다. Fig. 4(a)는 전해전위로 4 V 로 100 초 간 인가했을 때 나타난 대시간 전류변화의 결과이다. 이 대시간 전류곡선을 보면 초기의 급격한 변화 이후 완만한 감소 변화를 보이고 60 초 경과 이후에는 전류 값이 천천히 증가하는 것이 관찰된다. 이로 보아 고분자의 중합반응이 매우 천천히 일어나고 있음을 알 수 있다. Fig. 4(b)는 중합전위를 5 V 로 높인 후 100 초 간 전해반응을 유도하였을 때의 대 시간 전류 곡선이다. 4 V 때와는 매우 다른 전류변화를 보이고 있다. 초기의 변화 후 약 5 초 경과 후부터 전류 값이 빠르게 증가하며 100 초 이후에는 천천히 포화 되는 것처럼 보인다. 이것으로 고분자의 형성반응이 4 V 일 때보다 더

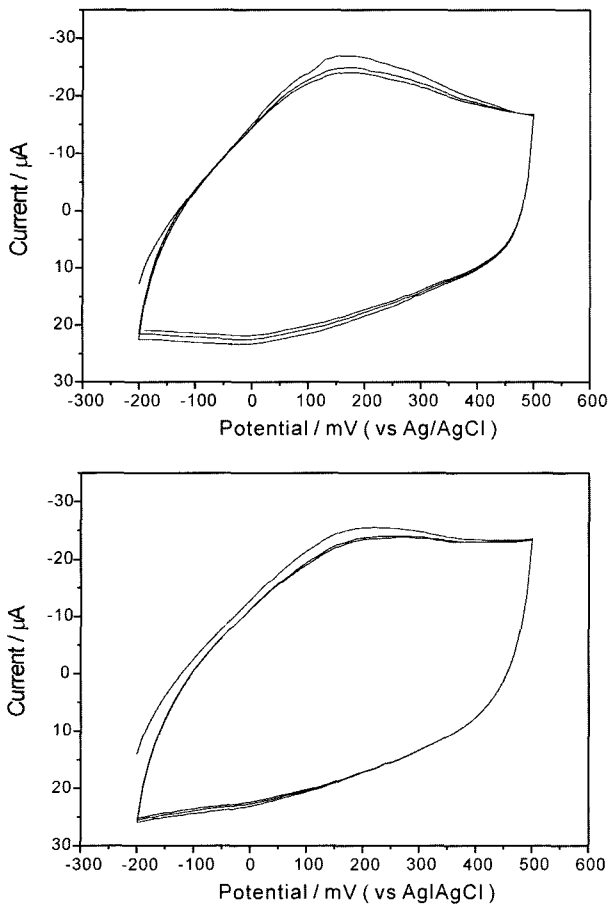


Fig. 3. CV of polypyrrole (a) within the pores of a polycarbonate membrane (b) after dissolving the polycarbonate membrane using methylene chloride.

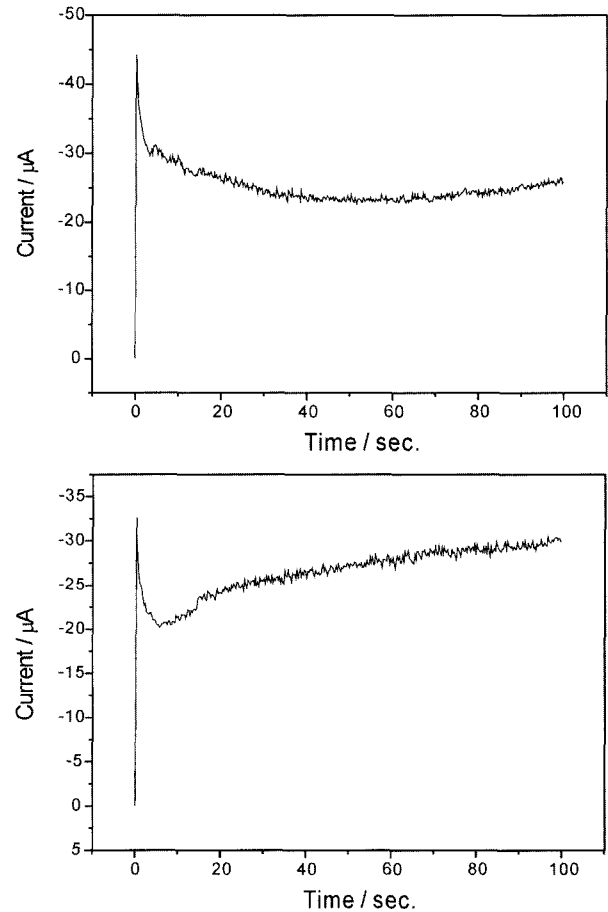


Fig. 4. Constant potential polymerization of pyrrole on the template electrode in microelectrode system. (a) Polymerization condition: $4\text{ V}/100\text{ sec}$ (b) Polymerization condition: $5\text{ V}/100\text{ sec}$.

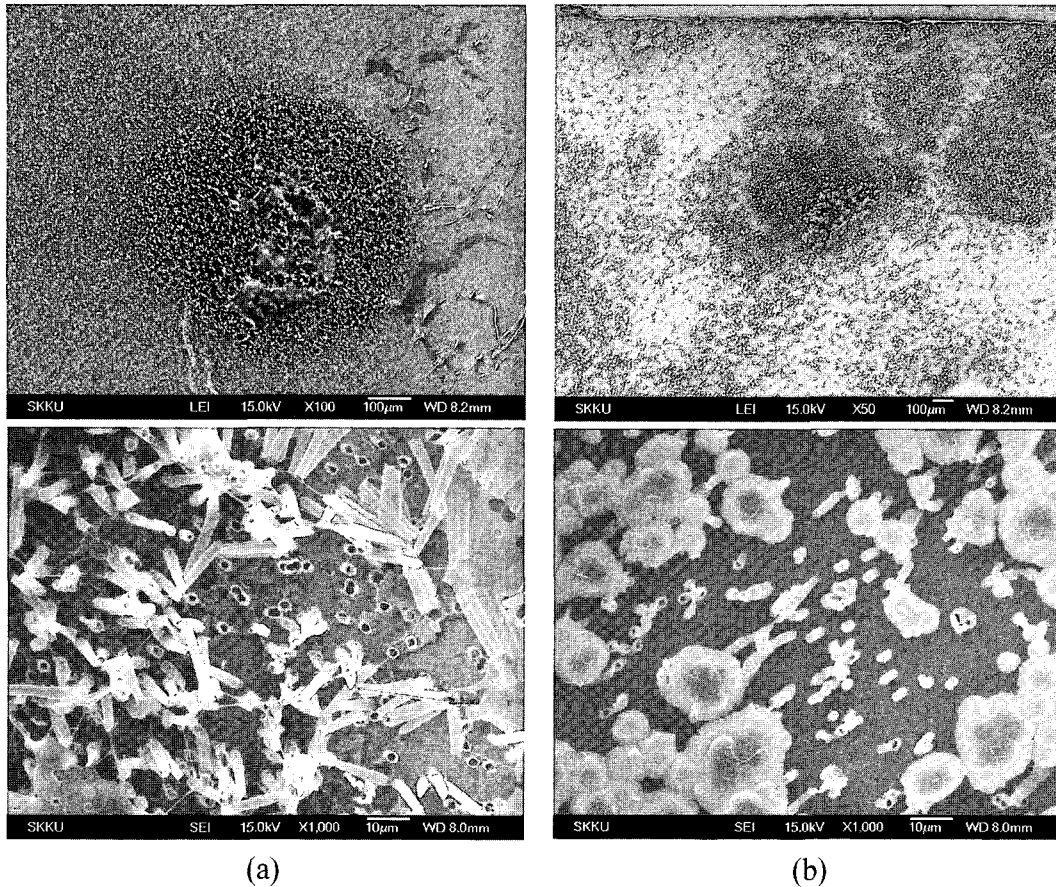


Fig. 5. SEM images of polypyrrole after dissolving the polycarbonate membrane. (a) Polymerization condition: 4 V/100s (b) Polymerization condition: 5 V/100 s

급격하게 일어나는 것을 알 수 있다. 이렇게 제조한 고분자 미세구조물의 모습을 SEM 이미지로 얻어 관찰하였다. Fig. 5(a)에는 4 V/100s 조건으로 중합한 후 템플레이트를 제거하고 얻은 SEM 이미지를 나타내었다. 배율을 작게 하여 관찰할 때 전체적으로 전해중합에 사용한 직경이 500 µm 크기의 영역에만 두드러지게 구조물들이 생성되는 것이 관찰되었다. 생성된 구조물 부분을 확대하여 보면 이 구조물들이 주로 마이크로 튜브형태인 것을 알 수 있었다. 길이는 대부분 20 µm 이하이고 직경은 2 µm 크기의 튜브이다. 부러진 것들을 제외하면 대부분 큰 크기의 분포도를 보이고 있다. 이미지에 나타난 실과 같은 것은 템플레이트를 제거할 때 완전히 용해되지 않은 폴리카보네이트 재료가 엉켜서 생긴 것이다. 같은 Figure의 (b)는 5 V/100s 조건으로 합성하였을 때의 모습을 보여주고 있다. Fig. 4의 대 시간 전류곡선에서 이미 관찰한 대로 중합속도가 매우 빨라 고분자가 템플레이트의 기공 안에만 형성되는 것이 아니라 바깥쪽까지 형성되어 튜브 끝에 넓은 판상의 꽃 형태로 고분자의 중합이 이루어졌음을 알 수 있다. 사용한 상대전극이 직경 250 µm 크기임에 따라 전극부위가 아닌 부분에서도 적은 양이지만 고분자가 형성되는 것을 볼 수가 있다. Fig. 4와 Fig. 5의 결과로부터 전해전위가 낮을수록 전해반응이 느리게 일어나며 따라서 기공 안에서만 고분자가 형성 되도록 시간 조절이 용이하다는 것을 알 수 있다. 또한 상대전극의 크기가 작아질수록 중합 범위를 작게 할 수 있음을 알 수 있다.

더욱 정확한 위치 지정을 하여 그곳에서만 고분자 형성을 유도하기 위하여 직경 10 µm의 유리질 카본 전극을 상대전극으로 사용하였다. 이 전극의 최적 중합전위가 6 V임을 확인한 후 10초간 인가할 경우, 피롤이 형성되는 것을 확인할 수 있었다. 따라서 전해중합전위 6 V로 최고 중합시간을 5초~50초 동안으로 변화시켜 피롤의 중합을 확인하였다. 또, 상대전극의 위치를 변화 시키며 전해 중합 반응을 유도해 보았다. 대시간 전류곡선은 250 µm의 미세 전극의 경우와 비슷한 경향을 보이이기 때문에 여기에 나타나지 않았다. Fig. 6의 SEM 이미지는 중합전위를 6 V로 10초간 전해 중합한 후 템플레이트 멤브레인을 제거하고 얻은 SEM 이미지이다. 이 이미지들은 빗면 홀더를 이용하여 촬영되어진 것이다. 전체적인 이미지를 보면 상대 전극이 가까이 있었던 가운데 부분에서 구조물들이 두드러지게 형성된 것을 볼 수 있다. 이는 상대 전극이 가까운 부분에 비해 상대적으로 먼 부분들이 IR-Drop 때문에 전위가 낮아지게 되어 그에 따른 전해반응 속도가 낮게 되어 같은 전해 시간 동안임에도 불구하고 구조물의 크기가 작게 형성되는 것이다. 전해 반응시간이 짧기 때문에 구조의 크기는 약 10 µm에서 길게 자라난 것이 15 µm 정도가 된다. 이는 템플레이트의 두께 보다 작게 자랐다는 것을 알 수 있다. Fig. 5의 결과와 비슷하게 구조물은 마이크로 튜브형태를 얻었다. 그리고 구조물들이 군집해있지 않은 부분들이 깨끗한 면을 보이고 있지 않은데 이는 PEDiTT 복합체 용액을 캐스팅 후 템플레이트 부착하면 그 템

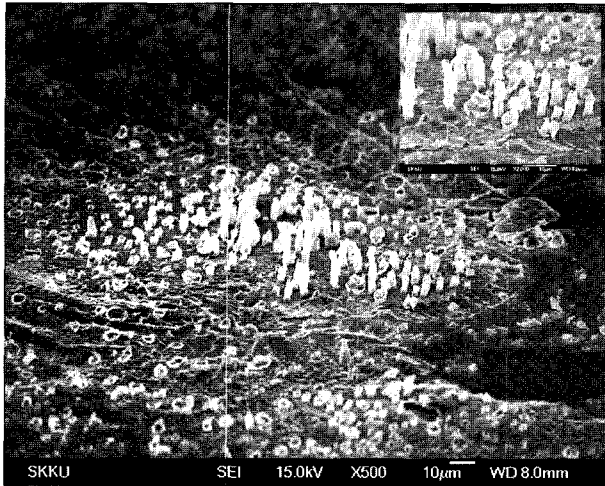


Fig. 6. SEM images of polypyrrole microtubes after dissolving the polycarbonate membrane Polymerization condition : 6 V/10 s

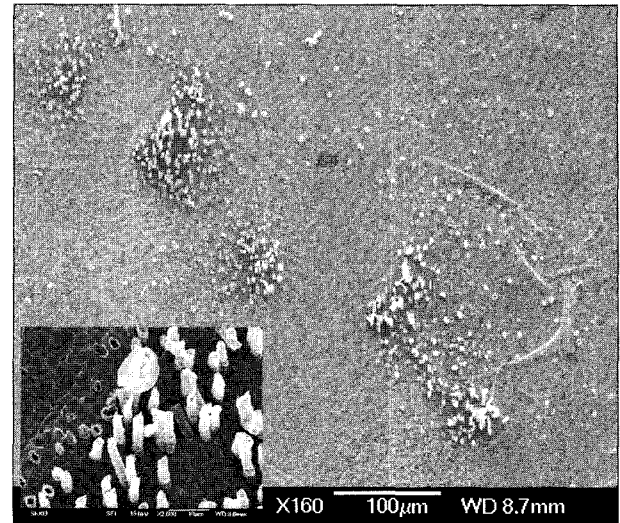


Fig. 8. SEM images of polypyrrole microtubes after dissolving the polycarbonate membrane Polymerization condition : 6.5 V/5 s

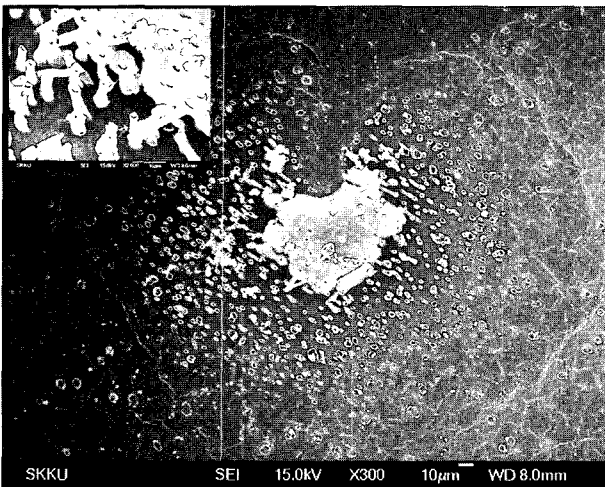


Fig. 7. SEM images of polypyrrole microtubes after dissolving the polycarbonate membrane Polymerization condition : 6 V/50 s

플레이트 동공에 의한 자국이 형성되게 되어 동글한 얼룩들이 생겼기 때문이다. 다음 Fig. 7의 결과는 Fig. 6에 나타난 것에 비해 전해시간을 길게 반응 시킨 것으로 상대전극 근처의 부분에서 구조물들이 형성된 것을 볼 수 있다. 역시 앞의 이미지들과 마찬가지로 튜브형태의 구조물이 생성되었다. 전해 시간이 길어짐에 따라서 동공의 벽면을 따라 형성되던 고분자들이 기공 밖으로도 형성이 되어 가며, 서로 가깝게 되면서 넓은 판상형의 형태로 고분자 덩어리가 형성되었다. 또 다른 현상으로는 구조물들을 형성하는 부분들이 시간을 길게 반응시킬수록 넓게 형성되는 것을 Fig. 6과 비교하면 알 수 있다. Fig. 6과 Fig. 7의 결과로부터 시간이 길어지면 구조물의 크기도 자라며, 구조물이 형성 되는 범위가 커지는 것을 알 수 있다. 마지막으로 전해 위치를 바꾸기 위해 상대전극의 위치를 변화 시키며, 지정한 위치에서만 전해 중합 반응을 유도해 보았다. 이 전해중합

반응의 조건은 6.5 V 5초로 하였는데 그 이유는 위의 결과들을 토대로 중합 전위를 6 V로, 전해 시간은 10초로 한 경우 구조물의 크기가 작게 생성이 되었고 또 중합 전위를 6 V로, 전해 시간은 50초로 수행한 결과는 구조물이 동공 밖으로 형성되었을 뿐 아니라 합성범위도 넓었기 때문에 짧은 시간에 구조물은 길게 자라게 하기 위하여 전해 중합 전위를 높이고 시간은 짧게 합성하였다. 그 결과를 Fig. 8에 나타내었다. 여러 곳에 구조물이 형성되었다. 이들은 확대된 사진들을 보면 다른 이미지들과 같은 튜브의 구조를 갖고 있는 것을 알 수 있다. 예상했던 것처럼 좁은 영역에서 고분자 구조물들이 형성되었고 구조물의 길이도 크게 형성되었다. 상대전극은 XYZ-Translation Stages를 이용하여 이동하였기 때문에 구조물 군집간의 이동이 직선으로 되어지는 않지만 지정한 위치에서 미세구조물이 형성된 것을 볼 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 전기화학 템플레이트 합성법을 이용하여 고분자의 미세구조물을 제조하였다. 템플레이트 전극을 제작하기 위하여 화학 중합한 PEDiTT과 PVA를 용액 블렌딩하여 얻은 전도성 고분자 복합체를 템플레이트 접착제로 이용하였다. 이렇게 얻은 복합체는 전도성 고분자 PEDiTT과 유사한 전기화학 특성을 나타내었다. 이것을 이용하여 템플레이트로 이용된 다공성 폴리카보네이트 필터를 ITO 전극에 고착하여 템플레이트 전극을 제작하였다. 이 템플레이트 전극으로 전해 중합을 유도하여 기공의 안으로 폴리피롤을 합성하였다. 이 생성물은 전형적인 폴리피롤이 나타내는 CV 특징을 잘 나타내었으며, 생성된 미세구조물의 모습을 SEM을 통하여 확인할 수 있었다.

대 면적의 작업전극의 몇몇 국소부에서 만 전해반응을 유도하기 위하여 미소전극을 상대전극으로 이용하였다. 이들을 2전극계로 구성하여 전해 주합을 시도하였다. 상대전극으로 250 µm의 백금원반전극과 10 µm 유리질 카본 전극을 사용하여 일정 전위법으로 합성을 하였다. 예상했던 대로 고분자의 형성은 상

대전극 근처에서 더 잘 일어나게 됨으로 접 형태의 미세 구조물 군집을 형성하였다. 그 결과 250 μm 의 백금원반전극의 합성 조건은 4 V에서부터 시작되고 5 V에서는 빠른 반응으로 인해 기공 밖으로 성장해 나왔음을 할 수 있다. 10 μm 유리질 카본 전극은 시간에 따른 조건들을 보면 시간이 짧을 때는 구조물의 길이도 짧고 구조물의 형성 범위도 작은 것을 볼 수 있다. 전해시간이 길어짐에 따라 구조물의 길이도 길어지고 형성 범위도 커지는 것을 알 수 있었다. 이로써 PEDITT 복합체를 멤브레인 고착용 전도성 접착제로 이용하여 금속 증착하지 않고도 전해반응을 이용한 미세구조물 제조가 가능함을 확인할 수 있었으며, 사용한 템플레이트 멤브레인의 기공 크기에 따라 구조물의 크기 또한 조절이 가능함을 알 수 있었다. 멤브레인의 기공 크기를 다른 것으로 교체하면 나노구조물의 제조도 가능할 것으로 보인다.

감사의 글

본 연구는 교육인적자원부의 BK21 사업(과학 기술분야 분자 과학사업단)와 과학기술부 지역협력연구사업(정보통신 신기능성 소재 및 공정 연구센터)의 연구비 지원으로 이루어졌기에 사의를 표합니다.

참고문헌

1. C. R. Martin, *Chem. Mater.*, **8**, 1739 (1996).
2. C. R. Martin, *J. Chem. Res.*, **28**, 61 (1995).
3. R. V. Parthasarathy and C. R. Martin, *J. Polym. Sci.*, **62**, 875 (1996).
4. C.-G. Wu and T. Bein, *Science*, **264**, 1757 (1994).
5. M. Nishizawa, V. P. Menon, and C. R. Martin, *Science*, **268**, 700 (1995).
6. C. J. Brunlik, V. P. Menon, and C. R. Martin, *J. Mater. Res.*, **9**, 1174 (1994).
7. C. A. Foss Jr., G. L. Hornyak, J. A. Stockert, and C. R. Martin, *J. Phys. Chem.*, **98**, 296 (1994).
8. B. B. Lakshmi, P. K. Dorhout, and C. R. Martin, *Chem. Mater.*, **9**, 857(1997).
9. J. D. Klein, R. D. I. Herrick, D. Palmer, M. J. Sailor, C. J. Brunlik and C. R. Martin, *Chem. Mater.*, **5**, 902 (1993).
10. C. R. Martin, *Adv. Mater.*, **3**, 457 (1991).
11. Z. Cai, J. Lei, W. Liang, V. Menon and C. R. Martin, *Chem. Mater.*, **3**, 960 (1991).
12. J. Heinze, *Top. Curr. Chem.*, **152**, 1 (1990).
13. J. C. Hulthen, and C. R. Martin, *J. Mater. Chem.*, **7**, 1075 (1997).
14. C. R. Martin, R. Parthasarathy, and V. Menon, *Synth. Met.*, **55-57**, 1165 (1993).
15. Z. Wang, M. Chen, and H.-L. Li, *Mater. Sci. Eng. A.*, **328**, 33 (2002).
16. H. Cao, Z. Xu, H. Sang, D. Sheng, and C. Tie, *Adv. Mater. Com.*, **13**, 2, (2001).
17. X. Li, M. Lu, and H.-L. Li, *J. Appl. Polym. Sci.*, **32**, 2043 (2002).
18. M.-K. Li, M. Lu, L.-B. Kong, X.-Y. Guo, and H.-L. Li, *Mat. Sci. Eng. A*, **354**, 92(2003).
19. M. Lu, M. K. Li, Z. J. Zhang, and H. L. Li, *Appl. Surf. Science*, **218**, 195 (2003).
20. S. H. Lai, Y. L. Chen, L. H. Chan, Y. M. Pan, and X. W. Liu, and H. C., Shih, *Thin Solid Films*, **444**, 38 (2003).
21. C.R. Martin, M. Nishizawa, K. Jirage, and M. Kang, *J. Phys. Chem. B.*, **105**, 1925(2001).
22. V. P. Menon and C. R. Martin, *Anal. Chem.*, **67**, 1920 (1995).
23. S.-H. Jeong, and K.-H. Lee *Synth. Met.*, **139**, 385 (2003).
24. W. Liang, and C. R. Martin, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 9666 (1990).
25. Z. Cai and C. R. Martin, *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 4138 (1989).
26. Y. Son, K.-S. Kang, C.-Y. Shim, J.S. Choi, D.-Y. Lee, and S. Y. Hong, *Polymer(Korea)*, **26**, 589 (2002).