

폴리메틸페닐실란계 전도성 고분자의 합성과 구조 특성

양 현 수 · 강 필 현 · 김 정 수* · 류 해 일**, 김 영 호

충남대학교 대학원 공업화학과, *충남대학교 공과대학 고분자공학과

**공주대학교 사범대학 화학교육과

(1996년 6월 12일 접수, 1996년 9월 2일 채택)

Synthesis of Doped Polymethylphenylsilane Conductive Polymers and their Structure Characteristics

Hyun-Soo Yang, Phil-Hyun Kang, Jeong-Soo Kim*, Hae-il Ryu**, and Young-Ho Kim

Dept. of Ind. Chem., Graduate School, Chungnam National University, Taejon 305-764, Korea

*Dept. of Polymer Eng., Chungnam National University, Taejon 305-764, Korea

**Dep. of Chemistry Education, Kongju National University, 314-701, Chungcheong Nam-do, Korea

(Received June 12, 1996, Accepted September 2, 1996)

요 약 : 측쇄가 메틸, 페닐 혹은 이들이 혼합된 구조인 4종의 폴리실란계 고분자를 합성하고, 이어서 이들에 요오드를 도핑하여 변형된 폴리실란/I₂ 고분자들을 얻었다. 그들의 구조적, 열적, 전기적 특성을 FT-IR, UV/VIS, TGA/DTG, DSC, 전기전도도 측정을 통하여 체계적으로 관찰하였다. FT-IR 스펙트럼들에 의하여 원하는 측쇄를 함유한 폴리실란계 고분자의 합성을 확인하였다. 열분석에 의하여 측쇄그룹이 메틸기에서 페닐기로 치환됨에 따라 열안정성이 증가함을 확인하였다. UV/VIS 분석에서는 메틸기의 치환체에서 나타나는 350nm의 실리콘 결합의 $\sigma-\sigma^*$ 전이는 페닐기가 치환되면서 장파장쪽으로 이동하였으며 이는 π 전자의 비편재화에 의한 띠간격의 감소가 발생함을 나타내었다. 요오드로 도핑된 고분자들은 도핑되지 않은 고분자들에 비하여 다단계의 열분해가 일어나며 잔기의 함량도 높았다. 전도도는 폴리실란 고분자에서는 10^{-5} S/cm 범위의 값을 가지고 도핑 폴리실란에서 10^{-4} S/cm 범위의 값들을 나타내었다.

Abstract: Four kinds of polysilanes which had side chains of methyl, phenyl, and mixed structures, were synthesized and modified by doping with iodine. The structural, thermal, and electric characteristics of obtained polymers were systematically observed with FT-IR, UV/VIS, TGA/DTG, DSC, and measurement of electric conductivity. From FT-IR spectra, it was confirmed that the synthesized polysilanes had side chains of methyl, phenyl, and mixed structures. The thermal stabilities of the polymers were found to increase with phenyl substituents. The polysilanes with phenyl side groups showed $\sigma-\sigma^*$ transition absorption at wavelengths longer than 350 nm. The bathochromic shift of polysilanes with phenyl substituents relates probably to the narrowed band gap caused by delocalization of π -electron. The polymers doped with iodine showed multi-step pyrolysis behavior and higher residue compared with that of the undoped polymers. The electric conductivities of the undoped and doped polysilanes were 10^{-5} S/cm and 10^{-4} S/cm, respectively.

1. 서 론

전도성 고분자는 여러 기능성 고분자 중에서 가장

중요한 몫을 차지하고 있으며, 1970년대부터 광범위하게 개발 연구되어 이미 상업화에 들어선 것도 몇종류 있을 정도로 발달되고 있다. 거의 대부분의 전도

성 고분자는 탄소를 주요 원소로 한 콘쥬게이트된 유기화합물의 구조를 하고 있으며 전반적으로 열이나 습기에 불안정하거나 유기용제에 용해성이 없어 가공이 어려운 특징을 가지고 있다. 이러한 취약점을 해결하는 한 방법으로 폴리실란(polysilane)계 전도성 고분자의 소재개발은 흥미로운 일이며 전자재료의 발달과 함께 그 중요성도 증가하고 있다[1].

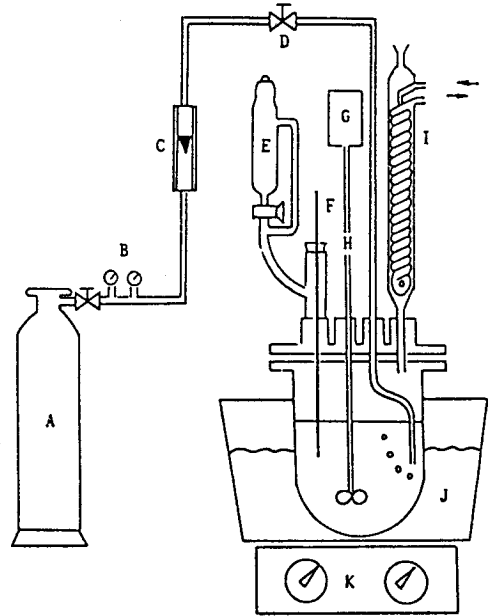
방향족성의 측쇄를 가진 폴리실란계 고분자를 합성한 것은 65년전에 Kipping에 의하여 이루어졌다[2]. 폴리실란계 고분자로 가장 간단한 형인 폴리디메틸실란(polydimethylsilane)은 1949년에 Burkhard에 의해 알려졌으나 적당한 유기용매가 없으며 열에 의해서도 용융전에 분해되는 성질 때문에 이용성이 있는 고분자의 형태로 발전하지 못하였다[3]. 그러나 최근 10년사이에 용해성이 있는 단중합체(homopolymer)나 공중합체(copolymer)가 알려지면서 학자들의 관심을 끌게 되었으며 많은 연구가 진행되어 왔다[4-6].

폴리실란계 고분자가 특히 관심의 대상이 되는 이유중의 하나는 그들의 독특한 결합구조나 기능성 때문이다. 폴리실란은 고분자 주쇄에 강한 σ -결합이 비편재화된 분자오비탈 구조와[8] 높은 홀이동도(hole-mobility)를 나타낸다[1,9].

Kepler는 PMPS/TNF(polymethylphenylsilane/2, 4,7-trinitrofluolene)이 광전도성이 있음을 보고하였는데 이 전하이전착체의 홀이동도는 295K에서 10^{-4} cm²/v-s임을 관찰하였다. 또 West 등은 polysilastyrene에 독성이 큰 AsF₅를 혼입(doping)하여 얻은 물질이 반도체 영역의 전도성이 있음을 발표하였다[6]. 이러한 전자 이동 및 전이 특성을 갖는 폴리실란계 고분자는 광전도체, 적층광검출기, 전자복사기, 메모리 감광체등에 응용되고 있다[1].

본 연구에서는 위와같은 용도로 비교적 많이 사용되는 폴리메틸페닐실란계의 고분자에서 측쇄의 종류를 바꾸거나 이들을 공중합하여 4종류의 고분자 polydimethylsilane(PDMS), polymethylphenylsilane(PMPS), polydiphenylsilane(PDPS), polydimethyldiphenylsilane(PDMDPS)를 우선 합성하였다. 이어서 얻어진 고분자를 요오드 도핑처리하여 다시 4종류의 도핑된 고분자를 얻었다.

이들 고분자들의 구조변화, 열적성질, 전도도등을 IR, 원소분석, UV/VIS, TGA/DTG, DSC, 전도도 측정 등에 의하여 체계적으로 조사, 관찰하는 연구를 하였다.



A : Nitrogen gas bomb
 B : Pressure regulator
 C : Flow meter
 D : Regulating valve
 E : Dropping funnel
 F : Thermometer
 G : Motor
 H : Stirrer
 I : Reflux condenser
 J : Oil bath
 K : Heater

Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus for the synthesis of polysilanes.

2. 실험

2.1. 시약

본실험에서 사용한 모노머는 디메틸디클로로실란(DMS), 메틸페닐디클로로실란(MPS) 디페닐디클로로실란(DPS)이며 Fluka사 시약을 사용하였다. 분산매로는 크실렌(95%), 용매로는 THF(95%), 메탄올(99%)을 사용하였고 이들은 모두 1급시약이었으며 크실렌의 경우 여분의 수분을 제거하기 위하여 나트륨 존재하에 24시간 환류시켜 사용하였다. 탈염소 작용을 하기위해 나트륨은 99.8%의 순도를 가진 건조용(drying metal)으로 영국 BDH사의 시약을 사용하였다.

2.2. 실험

2.2.1. 폴리실란의 합성

가열기, 냉각기, 질소 도입관, 교반기와 모노머 주

Table 1. Synthetic Recipe of Substituted Polysilane and Yield

| Polysilane | Monomer(mole) | Na(mole) | Yield(%) |
|------------|-------------------|----------|----------|
| PDMS | DDS (0.1) | 0.2 | 88 |
| PMPS | MPDS (0.1) | 0.2 | 53 |
| PDPS | DPDS (0.1) | 0.2 | 67 |
| PDMDPS | DDS:DPDS(0.1:0.1) | 0.2 | 35 |

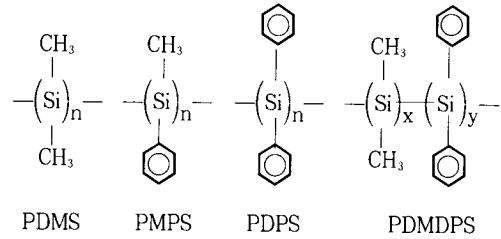
입구가 부착된 사구 플라스크로 이루어진 Fig. 1과 같은 합성 장치를 이용하였다. 반응온도는 100℃로 유지하고 질소를 통과시키면서 크실렌 150ml에 금속 나트륨 일정량을 용융 분산시킨 후 적하깔대기를 통하여 Table 1에 나타난 바와 같이 각각의 모노머를 적가하고 격렬하게 교반하면서 15시간 반응시켰다. 반응생성물에 이소프로필알콜과 크실렌을 10:1로 혼합한 용액을 서서히 적가하여 미반응된 나트륨을 제거한 후, 여과에 의하여 얻은 균청색 침전물을 증류수로 세척하여 염을 제거한 후 감압여과하여 하얀색 분말을 얻었다. 진공오븐(1 torr)에서 110℃로 8시간 건조하여 치환기가 다른 각각의 폴리실란을 합성하였다.

즉, 디메틸디클로로실란(DMS)을 단중합(homopolymerization)하여 폴리디메틸실란(PDMS)을 합성하였고 유사한 방법으로 메틸페닐디클로로실란(MPS)으로부터 폴리메틸페닐실란(PMPS), 디페닐디클로로실란(DPS)으로부터 폴리디페닐실란(PDPS)을 합성하였다. 또한 DMS와 DPS를 혼합하여 중합한 공중합체인 폴리디메틸디페닐실란(PDMDPS)을 합성하였다.

합성한 폴리실란계 고분자의 중합처방 및 수율을 Table 1에 나타내었다. 또한 Scheme 1에 합성한 고분자의 구조를 나타내었다.

2. 2. 2. 폴리실란계 고분자들의 요오드 도핑

합성한 PDMS, PMPS, PDPS, PDMDPS에 요오



Scheme 1. Chemical structures of synthesized polysilanes.

드를 도핑하기 위하여 합성된 고분자 약 400mg과 요오드의 벤젠용액을 전기진동자(electric vibrator)에서 혼합시킨 다음 감압 건조시켜 요오드가 도핑된 폴리실란계 고분자들을 얻었다. 이들은 각각 PDMS/I₂, PMPS/I₂, PDPS/I₂, PDMDPS/I₂와 같이 약자를 사용하여 나타내었다.

2. 3. 분석

2. 3. 1. 적외선 분광 분석(FT-IR)

합성한 폴리실란 화합물들의 구조확인을 하기 위하여 Perkin Elmer 사의 FT-IR Model 1750 spectrophotometer를 사용하였다. KBr과 시료의 배합비율 200:1로 하였으며 4000cm⁻¹~400cm⁻¹ 범위에서 32번 주사하여 분석하였다.

2. 3. 2. 원소 분석

폴리실란 화합물들의 조성을 확인하기 위하여 Fison사의 Model EA 1108 원소 분석기를 이용하였다. 운반기체로 헬륨을 사용하였으며 유속은 180ml로 하였다. 또 산소의 유속은 150ml로하여 탄소 및 수소의 함량을 분석하였으며, 실리콘의 함량은 sodium carbonate와 sodium peroxide와 함께 용해시켜 무게법(gravimetric method)으로 구하였다. 폴리실란 고분자를 원소 분석한 결과와 고분자의 구조식으로부터 계산해서 얻은 이론치들을 Table 2에 비교하

Table 2. Silicon, Carbon, and Hydrogen Contents of Polysilanes by Elemental Analysis

| Element | Silicon(wt%) | | Carbon(wt%) | | Hydrogen(wt%) | |
|------------|--------------|------------|-------------|------------|---------------|------------|
| | found | calculated | found | calculated | found | calculated |
| Polysilane | | | | | | |
| PDMS | 47.9 | 49.2 | 41.3 | 40.7 | 10.8 | 10.1 |
| PMPS | 24.9 | 23.9 | 68.2 | 69.4 | 6.9 | 6.7 |
| PDPS | 14.9 | 15.9 | 79.6 | 78.7 | 5.5 | 5.4 |
| PDMDPS | 21.9 | - | 72.6 | - | 5.5 | - |

여 나타내었다.

2.3.3. UV/VIS 분석

합성된 4종의 폴리실란과 이들이 도핑된 형의 고분자 4종에 대하여 UV/VIS 스펙트럼을 얻기 위하여 뉴졸(nujol)과 화합물들을 특수시편 제조장치에서 필름의 형태로 만들어서 200~800nm 파장 범위에서 흡수특성을 조사하였다.

2.3.4. 열분석(TGA/DTA/DSC)

합성한 폴리실란 화합물의 열안정성 및 열분해 조건을 알아보기위해 Shimazu TGA/DTA-50 및 DSC를 이용하였으며 온도 범위를 TGA의 경우 20~1000℃, DSC의 경우는 20~500℃로 하였고 질소 분위기하에서 승온속도는 모두 10℃/min로 하여 분석하였다.

2.3.5. 전기 전도도 측정

전기전도도측정 실험은 KEITHLEY 195A Digital Multimeter를 사용하였으며 측정하고자하는 폴리실란 화합물은 직경 1cm, 두께 200μm의 펠릿형으로 제조한 후 4단자법을 사용하여 전기 전도성을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 폴리실란 고분자의 IR 스펙트럼

합성한 폴리실란 고분자의 구조를 확인하기 위해 FT-IR에 의한 분석을 하였다. 측쇄의 종류에 따른 중합체의 분석 결과를 Fig. 2에 나타내었다. PDMS의 구조는 2950, 2900cm⁻¹에서의 메틸기 C-H의 신축진동과 1400cm⁻¹에서의 메틸기 굽힘진동에 의한 흡수피크들, 1250, 835, 750, 690, 635cm⁻¹에서 Si-CH₃의 그룹의 특성피크가 나타나는 것으로 확인되었다. 한편 PDMS에서 확인된 메틸기에 의한 여러 흡수피크와 동시에 페닐기의 방향족성 C-H 신축진동 피크가 3066, 3047cm⁻¹에서 나타났고, 1954, 1820, 1770cm⁻¹에서 페닐기의 배진동(overtone) 및 복합띠(combination band) 흡수피크가 중첩되어 나타나 있으며, 1482, 1426cm⁻¹에서 방향족성 고리의 신축진동, 730, 697cm⁻¹에서 페닐기에 의한 변형 피크가 나타나는 것으로 보아 PMPS가 합성되었음을 확인할 수 있었다. 또한 측쇄기가 페닐기뿐만 이루어진 PDPS

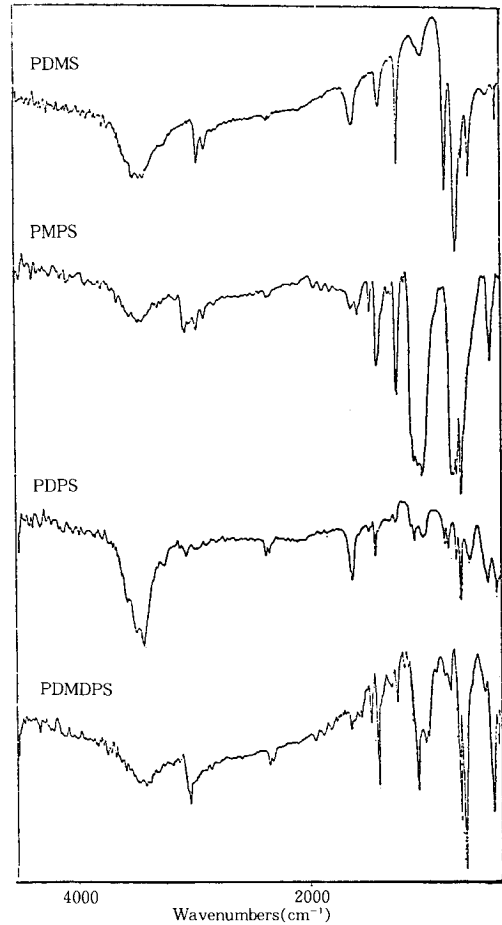


Fig. 2. IR-spectra of various polysilanes.

는 PMPS의 구조에서 확인된 페닐기의 방향족성 C-H 흡수피크를 3066, 3047cm⁻¹ 및 1482, 1426cm⁻¹에서, 페닐기의 신축진동피크와 730, 697cm⁻¹에서 페닐기에 의한 변형 피크를 확인하였다. 공중합체인 PDMDPS는 2950, 2900cm⁻¹과 1400cm⁻¹부근에서 메틸기의 C-H 신축진동 및 굽힘진동에 의한 흡수피크 1250, 835, 750, 690cm⁻¹와 635cm⁻¹부근에서 Si-CH₃의 흡수 피크를 확인할 수 있었으며 페닐기에 의한 C-H 흡수피크가 3066, 3047cm⁻¹에서 나타났고, 1954, 1820, 1770cm⁻¹에서 페닐기의 배진동 및 복합띠가 보였고 1482, 1426cm⁻¹에서 페닐기의 신축진동 피크와 730cm⁻¹, 697cm⁻¹에서 페닐기에 의한 변형 피크가 나타나는 것으로 보아 PDMDPS가 합성되었음을 확인할 수 있었다.

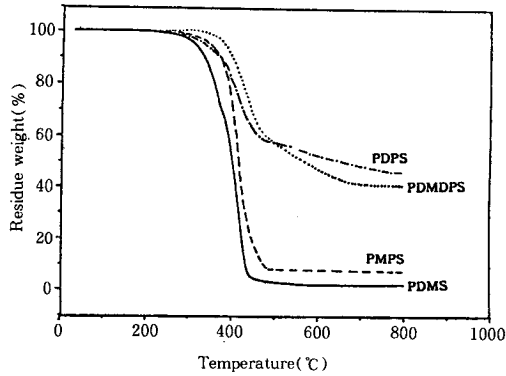


Fig. 3. TGA thermograms of various polysilanes.

Table 3. TGA and DTG Data of Polysilanes

| Polymer | Temp. range (°C) | Mass loss (%) | Residue (%) | DTG Tmax (°C) |
|---------|------------------|---------------|-------------|---------------|
| PDMS | 226.2-480.2 | 96.19 | 3.81 | 410(exo) |
| PMPS | 252.0-488.1 | 80.89 | 9.11 | 404(exo) |
| PDPS | 216.3-511.9 | 43.07 | 47.72 | 405(exo) |
| | 511.9-794.0 | 9.21 | | |
| PDMDPS | 303.0-507.9 | 44.04 | 41.41 | 425(exo) |
| | 507.9-605.2 | 9.67 | | |
| | 605.2-714.3 | 4.88 | | |

3.2. 폴리실란 고분자의 열적 특성

합성된 폴리실란 고분자에 관한 TGA 곡선을 Fig. 3에 나타내었으며 데이터들은 Table 3에 정리하였다. 시간당 분해속도를 나타내는 DTG 결과를 비교하면 각각의 고분자들은 400°C 이상에서 최고의 분해속도를 나타내었으며 서로간에 큰 차이를 발견할 수 없었으나 그중에서도 PDMDPS가 비교적 높은 열안정성을 나타내었다. 또 한 개의 실리콘 원자에 대칭된 페닐 그룹이 있는 PDPS나 PDMDPS의 경우는 열분해 후의 높은 잔기량(residue)을 보여주나 PDMS나 PMPS의 경우는 잔기의 양이 낮으므로 이들 두 물질로부터 polycarbosilane이나 실리콘카바이드를 얻기 위해서는 열처리과정 및 분위기의 세심한 프로그램이 필요함을 암시하고 있다. 또 공중합체 형태인 PDMDPS는 3단계의 열분해 과정을 거치고 있다. 이는 1단계 분해과정에 의하여 급격한 무게감소

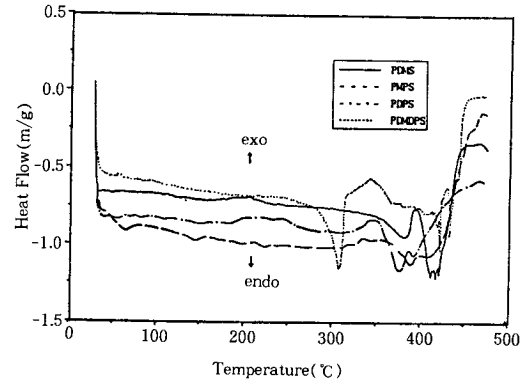


Fig. 4. DSC Curves of four polysilanes.

를 보여주는 PDMS나 PMPS와 크게 차이가 나며 주쇄인 실리콘-실리콘 결합의 분해에 여러 가지 형태가 존재하기 때문인 것으로 생각된다.

한편 합성한 고분자들의 DSC 곡선을 Fig. 4에 나타내었는데 세종류의 거동을 나타내는 것으로 분석이 되었다. 승온과 함께 PDMS는 380~420°C의 넓은 범위에 걸쳐 이단계로 용융되는 현상을 나타내나 PMPS와 PDPS는 350°C 부근에서 분자쇄의 재배열에 기인한 약한 발열피크를 나타낸 뒤 이어서 용융되는 현상을 볼 수 있었으며 PDMDPS에서는 308°C에서 큰 흡열을 수반한 용융과 함께 350°C 부근에서 재결정이 이루어짐을 관찰할 수 있었다. TGA에서도 나타난 바와 같이 400°C를 넘어서면서 공통적으로 분해가 시작되는 강한 발열피크를 보여 주었다. 이러한 현상들은 고분자쇄의 유동성이 좋은 PDMS와 같은 경우는 시료 준비과정에서 충분히 안정한 형태를 취하고 있는 반면에 PMPS나 PDPS는 경직된 분자쇄의 구조로 인하여 많은 결점(defect)나 틈새(void)를 가진 형태학을 가지고 있기 때문이다. PDMDPS의 경우는 의외의 낮은 용융점을 나타내고 용융열도 비교적 높은 것으로 나타났다.

3.3. 요오드 도핑 고분자의 구조적 특성

3.3.1. 도핑 고분자의 열적 특성

요오드로 도핑된 화합물들은 Table 4에서 나타냈듯이 그들의 분해 온도범위가 도핑되지 않은 화합물과는 다른 양상을 보이고 있다. 요오드에 의하여 도핑된 고분자 물질들은 3단계의 분해과정을 가지고 있으며, 그분해 과정도 비슷한 모양의 곡선으로 나타났다. 폴리실란 고분자들에서 강한 σ -결합들이 전하

Table 4. TGA Data of Polysilanes Doped with Iodine

| Polymer | Temp. range (°C) | Mass loss (%) | Residue (%) |
|-----------------------|------------------|---------------|-------------|
| PDMS/I ₂ | 26.5~256.0 | 22.10 | |
| | 256.0~528.5 | 35.26 | 35.73 |
| | 528.5~801.1 | 6.91 | |
| PMPS/I ₂ | 25.0~232.1 | 14.98 | |
| | 232.1~646.1 | 31.33 | 52.01 |
| | 646.1~797.3 | 1.68 | |
| PDPS/I ₂ | 27.1~244.0 | 18.51 | |
| | 244~527.0 | 41.26 | 29.88 |
| | 527~798.4 | 10.35 | |
| PDMDPS/I ₂ | 25~265.9 | 14.34 | |
| | 265.9~507.2 | 30.90 | 13.35 |
| | 507.2~744.0 | 41.41 | |

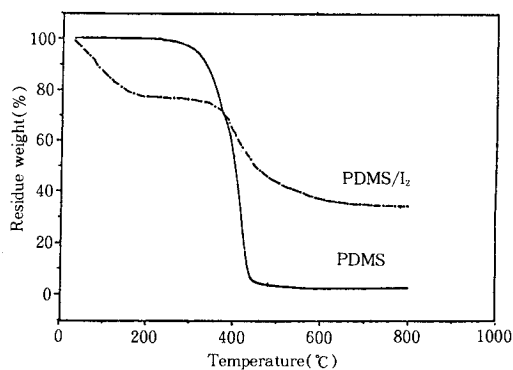


Fig. 5. The comparative TGA thermograms of PDMS and PDMS/I₂.

를 끌어당기는 요오드의 부분적 산화작용에 의해 결합의 강도가 약해졌을 뿐아니라, 이러한 전하분포의 불균일성은 열에 의한 결합의 다단계 파괴과정을 수반할 수 있다. 이는 첫단계 분해과정에서의 도판트의 손실, 다음 단계, 세번째 단계에서의 고분자의 연속적 분해과정으로 TGA 곡선에서도 관찰되고 있다. Fig. 5 와 Fig. 6에서 PDMS과 PMPS의 도핑한 것과 도핑하지 않은 것의 TGA 곡선을 나타내었는데 도핑의 유무에 따라 분해과정의 뚜렷한 차이를 나타내고 있다.

3.3.2. 도핑 폴리머의 IR 스펙트럼

PMPS와 도핑된 PMPS/I₂의 IR-스펙트럼이 Fig.

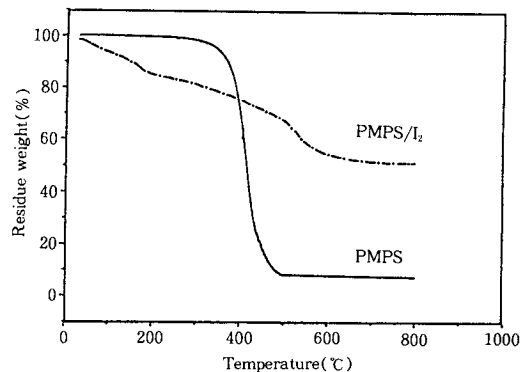


Fig. 6. The comparative TGA thermograms of PMPS and PMPS/I₂.

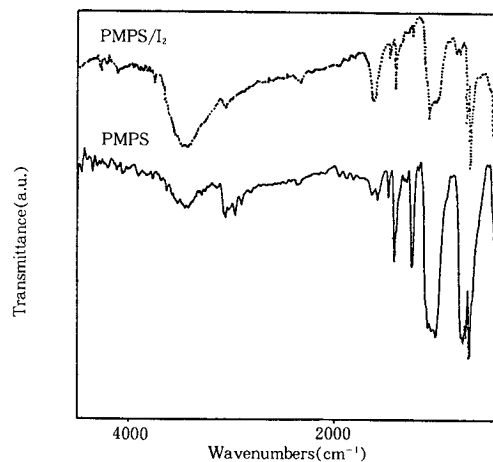


Fig. 7. IR-Spectra of PMPS and PMPS/I₂.

7에 PDMDPS와 도핑된 PDMDPS/I₂의 IR-스펙트럼이 Fig. 8에 나타나 있다. Fig. 7에서 보면, 도핑된 스펙트럼 PMPS/I₂에서는 3000cm⁻¹의 방향족성 C-H 밴드와 2900cm⁻¹의 지방족성 C-H 밴드가 약하게 나타났으며, 600cm⁻¹~1400cm⁻¹ 피크도 모두 둔화되고 있다. 특히 1600cm⁻¹부근의 >C=C< 결합의 피크가 PMPS/I₂의 도핑스펙트럼에서 강하게 나타난 것은 PMPS가 요오드로 도핑됨에 따라 메틸 치환기 보다 페닐 치환기에 더 큰 전자 비편재화 현상을 일으키고 있음을 확인시켜준다. Fig. 8의 PDMDPS와 도핑된 PDMDPS/I₂의 IR 스펙트럼에서도 3040cm⁻¹의 방향족성 피크가 거의 사라졌으며, Fig. 7에서와 마찬가지로 600cm⁻¹~1400cm⁻¹ 부근의 피크들이 매우 둔화된 현상을 볼 수 있다. 1600cm⁻¹의 >C=C< 결합 특성 피크도 PMPS/I₂

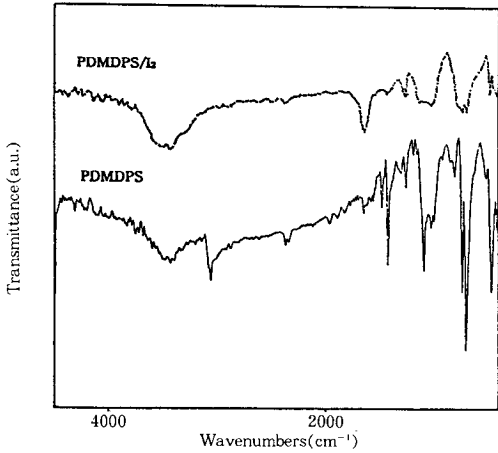


Fig. 8. IR-Spectra of PDMDPS and PDMDPS/I₂.

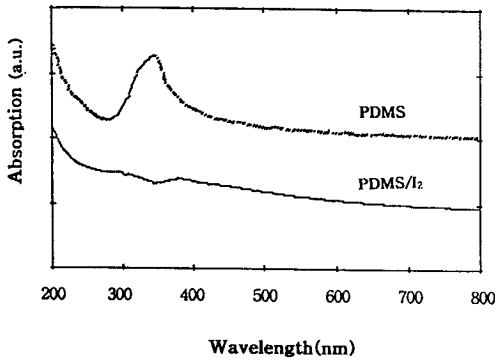


Fig. 9. The change of absorption behavior in UV/VIS spectrum after doping of PDMS.

에서와 마찬가지로 강하게 나타나 있다.

이상과 같이 도핑된 고분자들의 IR의 스펙트럼 특성은 합성된 모든 고분자에 공통적으로 나타났으며 도핑된 요오드의 결합세기나 위치는 폴리실란의 대칭 구조나 분자쇄의 경직성, 고분자쇄의 배열상태 등에 따라 영향을 받을 것으로 예상되나, 이외의 정보는 다른 분석법과 결합된 보다 정밀한 분석을 통해서 가능할 것으로 본다.

3.3.3. 도핑 폴리머의 UV/VIS 스펙트럼

폴리실란계 고분자 화합물에서 측쇄의 구조에 따라 UV/VIS 스펙트럼의 모양이 다르게 나타난다[10]. 측쇄가 알킬그룹이면 $\sigma-\sigma^*$ 전이에 의한 흡수 피크가 나타나며 방향족성의 측쇄가 치환되는 경우 $\pi-\pi^*$ 전이 외에 σ -오비탈과 π -오비탈이 혼합되어 형성된

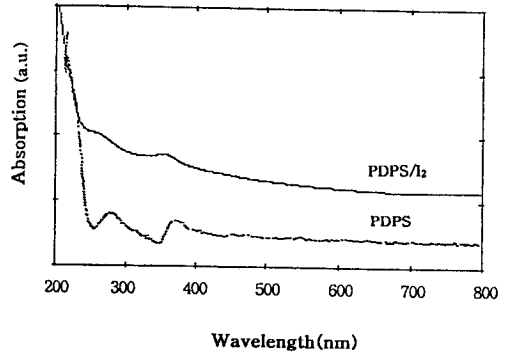


Fig. 10. The change of absorption behavior on UV/VIS spectrum after doping of PDPS.

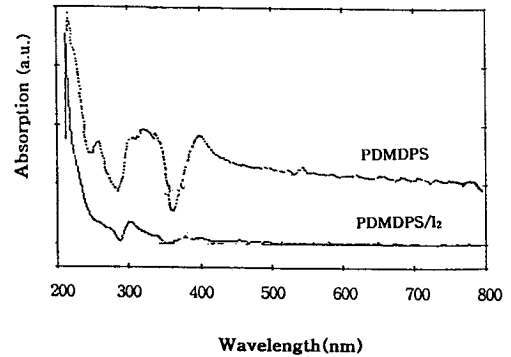


Fig. 11. The change of absorption behavior in UV/VIS spectrum after doping of PDMDPS.

에너지 준위 사이의 전이가 관찰된다.

폴리실란 고분자에 요오드를 도핑시키면 200nm~800nm의 범위에서 자외선/가시광선 흡수특성은 도핑전의 고분자와 커다란 차이를 나타내었다. Fig. 9, Fig. 10, Fig. 11에 이들의 차이를 각각 나타내었다.

Fig. 9의 PDMS 흡수특성을 보면 350nm에서 고분자의 주쇄를 형성하고 있는 Si-Si결합의 $\sigma-\sigma^*$ 전이가 나타나 있으나 요오드의 도핑에 의하여 이 피크는 거의 사라진다. Fig. 10의 PDPS에서는 270nm와 370nm 부근에서 두 개의 피크가 뚜렷이 나타나 있으며, Fig. 11의 PDMDPS에서는 340nm와 400nm에서 특성 피크가 나타나 있다. 이러한 차이점은 폴리실란 고분자들의 측쇄의 구조 및 대칭성에 따라 Si 골격의 결합의 차이를 발생시키기 때문이다. 270nm의 흡수곡선은 측쇄인 페닐기의 $\pi-\pi^*$ 전이로 볼 수 있으며 그 보다 장파장에서 나타나는 피크들은 측쇄

들에 의하여 에너지 띠의 준위가 변화된 고분자 주쇄에 의한 것으로 볼 수 있다. PDMS에서는 Si-Me와 Si-Si의 σ -결합이 지배적인데 반하여 PDPS에서는 Si-Ph과 Si-Si 및 C=C 결합으로 구성되어 있다. 그리하여 PDMS의 350nm 흡수피크가 측색로 메틸기를 함유한 Si-Si 결합의 특성이라면 PDPS의 370nm는 측색로 페닐기를 함유한 Si-Si 결합때문이며 PDMDPS에서는 이들이 혼합된 형태로 나타나고 있다. PDPS에서 보다 장파장쪽이동(bathochromic shift) 한 상태의 400nm와 PDMS보다 단파장쪽이동(hypsochromic shift)을 한 340nm의 특성 피크가 존재해서 PDMS과 PDPS의 혼합 특성 피크를 나타내는 동시에, Si-Si, Si-Me 과 Si-Ph 구조에서 결합 에너지가 PDMS과 PDPS에 비해 더 비편재화되었음을 지적해준다.

Fig. 9, Fig. 10 및 Fig. 11에 함께 나타낸 도핑 고분자 PDMS/I₂, PDPS/I₂과 PDMDPS/I₂은 공통적으로 원래의 폴리실란보다 넓은 범위의 둔화된 피크를 보여주는데 도핑으로 인하여 에너지띠의 폭이 더욱 넓어지고 전자들은 더욱더 비편재화 됨을 나타낸다. Fig. 9에서의 PDMS 특성 피크 350nm가 사라졌으며, 이는 PDMS/I₂의 구조가 도핑에 의해 Si-Si 축을 따라 σ 결합의 전자들이 비편재화되었음을 증명해 준다. Fig. 10의 270nm 370nm(PDPS/I₂), Fig. 11의 340 nm, 400nm 흡수피크들이 강한 에너지의 흡착과정을 통해서 둔해진 피크를 나타내고 있다. 특히 PDPS에서는 σ - σ^* 와 π - π^* 결합을 가정할 수 있으며 PDMDPS에서는 σ - σ^* , π - π^* 또는 σ - π * band가 형성 될 수 있다. PDPS 보다 PDMDPS에서 다소 특성 피크가 장파장쪽으로 이동한 것은 π - π^* 전이가 지배적임을 보여준다.

이상에서 관찰하였듯이, -SiXY- 구조에서 -SiH₂- (Eg=4.53ev), -SiHMe-(Eg=4.24ev)와 -SiMePr-(Eg=3.91ev)로 계산된 값[10]과 본 실험에서 측정된 UV-스펙트럼과는 일치된 결과를 나타내고 있다.

3.3.4. 전기전도도 측정

합성된 폴리실란 고분자들과 도핑된 고분자들에 대한 전기전도도 값을 Table 5에 나타내었다. UV/VIS 스펙트럼으로 해석되어진 -SiXY- 구조의 특성에 따라 전도도값은 메틸치환체에서 1.7×10^{-6} S/cm, 페닐치환체에서 6.2×10^{-6} S/cm와 메틸과 페닐의 혼합된 구조 PMPS와 PDMDPS에서 각각 3.7×10^{-5} S/

Table 5. Electrical Conductivities of Polysilanes and Doped Polysilanes

| Polysilanes and Doped Polysilanes | $\sigma RT(S/cm)$ |
|-----------------------------------|----------------------|
| PDMS | 1.7×10^{-6} |
| PMPS | 3.7×10^{-5} |
| PDPS | 6.2×10^{-5} |
| PDMDPS | 5.0×10^{-5} |
| PDMS/I ₂ | 1.0×10^{-5} |
| PMPS/I ₂ | 2.2×10^{-4} |
| PDPS/I ₂ | 4.8×10^{-4} |
| PDMDPS/I ₂ | 5.6×10^{-4} |

cm와 5.0×10^{-5} S/cm를 나타내었다. 예측되는 바와 같이 PDMS의 σ - σ 결합과 PMPS의 측색의 π - π 결합의 차이로부터 전자의 비편재화가 PDMS보다 PMPS에서 더 증가할 것으로 기대된다. 또한 PDPS와 PDMDPS에서도 같은 원리로 PDMS나 PMPS의 혼합된 구조적 특성을 가지게 되며 전기전도도 값은 PDMS 보다 크게 나타난다. 도핑된 폴리실란의 전도도는 도핑되지 않은 고분자보다 10배 이상 증가하였으며, 이러한 현상은 도핑에 의한 부분 산화상태가 도핑물질구조 전체에 존재함을 나타내 준다. 도핑된 IR 스펙트럼과 UV 스펙트럼에서 설명되었듯이 도핑된 폴리실란 구조는 원래 폴리실란보다 질서적이고 규격화된 전자들의 비편재화 현상이 증가되어지며 이 결과 띠 간격도 감소하기 때문에 큰 전기전도도를 나타내게 된다.

4. 결 론

본 연구에서는 합성되어진 폴리실란계 고분자 PDMS, PMPS, PDPS, PDMDPS에 대하여 측색의 차이와 구조 및 성질의 상관관계의 해석을 시도하였다. IR 스펙트럼들에 의하여 원하는 측색을 함유한 고분자의 합성을 확인하였다. 열분석에 의하여 측색 그룹이 메틸기에서 페닐기로 치환됨에 열안정성이 증가하며 분해시 잔기의 함량도 증가함을 확인 하였으며, 페닐기의 증가는 실리콘 결합의 경직성을 고분자쇄의 배열 및 형태에 영향을 주어 서로 다른 용융점의 유무 및 이동에 큰 영향을 미치는 것으로 나타났다. UV/VIS 메틸기의 치환체에서 나타나는 350nm의 실리콘 결합의 σ - σ^* 전이는 페닐기가 치환되면서

장과장쪽으로 이동하며 이는 π -결합의 부분적인 참여에 의한 띠틈격의 감소가 발생함을 나타내었다. 요오드로 도핑된 고분자들은 도핑되지 않은 고분자들에 비하여 다단계의 열분해가 일어나며 잔기의 함량도 높은 공통된 현상을 나타내었다. 요오드 도핑은 또 고분자 주쇄의 부분적 산화를 일으켜 σ -전자의 비편 재화를 일으키며 이는 에너지띠의 증폭과 띠틈격의 감소를 일으켜 넓은 파장영역의 자외선/가시광선을 흡수하고 전기전도도도 증가시키게 된다. 전도도는 폴리실란 고분자에서는 10^{-5} S/cm 범위의 값을 가지고 도핑 폴리실란에서 10^{-4} S/cm 범위의 값들을 나타내었다.

감 사

이 논문은 1994년도 한국학술진흥재단의 공모과제 연구비에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. M. Abkowitz, F. E. Knier, H. J. Yuh, R. J. Weagley, and M. stolka, *Solid State Commun.*, **62**, 547(1987).
2. F. S. Kipping, *J. Chem. Soc.*, **125**, 2291(1924).
3. C. A. Burkhard, *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 963 (1949).
4. R. E. Trujillo, *J. Organomet. Chem.*, **C 27**, 198 (1980).
5. J. P. Wesson and T. C. Williams, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **180**, 959(1980).
6. R. D. West, L.D. Djurovich, P. I. Steaheg, K. L. Srinivasan, and H. G. Yu, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 7352(1981).
7. K. Takeda, H. Teramae, and N. Matsumoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 8186(1986).
8. M. Stolka, H. J. Yuh, K. McGrane, and D. M. Pai, *J. Polym. Sci., Polym. Letters Ed.* **25**, 823 (1987).
9. R. G. Kepler, J. M. Zeigler, L. A. Harrah, and S. R. Kurlz, *Phys. Rev.*, **B 35**, 2818(1987).
10. K. Takeda, H. Teramae, and N. Matsumoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 8186(1986).
11. S. Yajima, Y. Hasegawa, J. Hayashi, and M. Imura, *J. Material Science*, **13**, 2569(1978).