

폴리알킬시오펜의 전자 및 흡광특성

논문
10-8-4

Optical and Electronic Properties of Polyalkylthiophene

박대희*

(Dae-Hee Park)

Abstract

In this paper, the electronic and optical properties of various poly(3-alkylthiophene)s differing in alkyl chain length were investigated. And, their dependence on temperature were also investigated. The electrical conductivity decreased with the increase of alkyl chain length. In addition, optical properties were changed due to the shift of edge energy which was caused by the change of the alkyl chain length and the rise of temperature. The conformational change of poly(3-alkylthiophene) depending on the alkyl chain length is believed to be responsible to the change of electronic and optical properties of materials.

Key Words(중요용어) : Conducting polymer(도전성폴리머), Optical and electronic properties(광 & 전자특성), Alkyl chain length(알킬기길이), Temperature dependence(온도의존성)

1. 서론

고분자는 다양한 기능을 갖는 이유로 전기·전자 분야의 절연재료뿐만이 아니고 광학적, 광전자적인 기능재료로도 많은 응용이 기대되고 있다. 고분자의 장점은 가공성이 용이하고, 임의로 기능을 부여할 수 있으며, 제어할 수 있다. 특히 최근에는 광전소자에 도전성고분자가 응용되는 연구가 활발하게 진행되고 있다.¹⁾ 지금까지 도전성 고분자는 polyacetylene(PA)을 중심으로 poly(p-phenylenevinylene)(PPV)등에 도전성을 향상시키고, 공기 중에서 안정된 특성을 갖게 하는 연구가 진행되고 있다.^{2),3),4)} 이와 같은 도전성고분자는 높은 도전율과 함께 낮은 에너지 밴드 갭을 지니는 광도전성을 갖는 우수한 광학적인 재료로 보고되고 있다.⁵⁾ 이와 같은 도전성고분자의 물성은 광전소자 및 기능소자로서의 응용에 기대되고 있다.^{6),7),8)} 그러나 도전성고분자는 공기 중에서 산화되기 쉽고 광전소자 및 전자소자에 응용에 있어서 가공성이 어렵다는 것이 문제점으로 되어있다. 이와 같은 관점에서 가공성이

우수하고, 장기적으로 안정된 물성을 갖는 도전성고분자의 개발이 요구되고 있다. 따라서 높은 도전율과 가공이 우수한 용융성 poly(3-alkylthiophene)(이하 P3A로 나타냄)와 같은 고분자의 연구가 활발하게 진행되고 있다.⁹⁾

P3A는 치오펜에 치환기로서 알킬기가 연결된 구조로서 많은 도전성고분자와는 달리 유기용매에 녹으며, 비교적 낮은 온도에서 용융된다. 따라서 P3A는 용융온도가 낮아서 가공성이 손쉬우며, 높은 전기전도도와 광도전성을 지니며, 축매중합법으로 쉽게 합성할 수 있는 장점이 있다.¹⁰⁾ 이와 같은 P3A의 우수한 물성들은 광전소자등에 응용되어질 가능성이 높아지고 있다. 이와 같은 관점에서 본 연구는 P3A에 있어서 alkyl chain길이(n)에 따른 전자 및 광학적인 특성과 그의 온도의존성을 각각 검토하였다.

2. 실험 방법

시료의 poly(3-alkylthiophene) (P3A)의 중합은 FeCl₃를 촉매로 연구실에서 합성하고, 알킬기가 4, 6, 10, 12, 22인 각 시료의 전기전도, 흡광특성과 온도의존성을 측정하였다. 시료의 합성은 질소에서 정화한 chloroform 1ℓ에 대하여 모노머인 3-

* : 원광대학교 공대 전기공학부

접수일자 : 1997년 3월 5일

심사완료 : 1997년 8월 21일

alkylthiophene 0.1mol 및 촉매인 FeCl₃ 0.4mol을 넣어서 30℃에서 15시간 정도 교반하였다. 이 용액의 10배정도의 methanol을 넣어서 생기는 침전물을 회수한다. 이때 생기는 침전물을 methanol 또는 물로 잘 세척하고 70℃정도에서 진공 건조 시키면 분말상태로 된다. 시료의 분자 구조는 그림 1과 같다.

각 시료의 시험은 알킬기가 4, 6, 10, 12인 P3A의 전기전도도와 n=12인 poly(3-dedecylthiophene), 22인 poly(3-docosylthiophene)에 대한 각 시료의 흡광특성과 온도의존성을 측정하였다.

시료의 필름은 hot press를 이용하여 10μm의 두께로 제작하였다. 전기전도의 측정은 Keithley 616 Electrometer를 이용하고, 4단자법의 방법을 사용하였다. 흡광특성은 2매의 ITO막 사이에 시료를 삽입한 전극구조를 이용하고, Hitachi-330의 UV스펙트럼을 사용하였다.

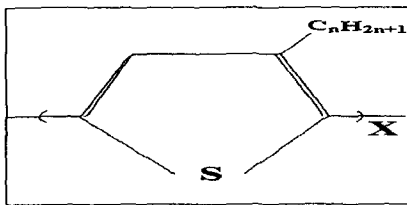


그림 1. Poly(3-alkylthiophene)의 분자구조
Fig 1. Molecular structure of poly(3-alkylthiophene)

3. 실험 결과 및 고찰

3.1 Alkyl chain 길이와 전기전도도

전기전도도는 고분자의 고체구조의 형태에 따라서 변하며, 예를 들면 도전성은 결정화도의 증가와 함께 증가하는 것으로 보고되고 있다.^{2),11)} 이와 같은 연구결과는 고체구조 의해서 고분자의 전자물성을 제어 할 수 있는 것으로서, K.Yoshino에 의해서 PPV에 있어서 연신 혹은 열처리 등에 의한 고체구조의 제어를 통하여 전기전도도가 향상되는 것을 보고하고 있다.¹²⁾ 이와 같은 도전성고분자에 있어서 전자물성은 고체구조의 제어 및 합성에 의해서 가능하다. 여기에서는 P3A고분자의 alkyl chain 길이에 따라서 전기전도의 의존성을 측정하였다. 이때 전기전도도는 실온의 진공에서 각각 측정하였다.

그림 2는 P3A의 alkyl chain 길이에 따른 전기전도도를 나타냈다. 이 결과로부터 P3A의 전기전도도는 alkyl chain 길이의 증가와 함께 감소하는 것을 알 수

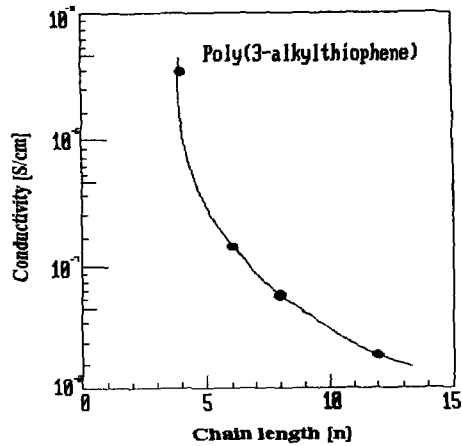


그림 2. Poly(3-Alkylthiophene)의 alkyl chain 길이와 전기전도

Fig. 2 The length of alkyl chain and electrical conductivity of poly(3-Alkylthiophene)

있었다. alkyl chain 길이가 n=4인 경우는 4×10⁻⁶(S/cm)이나, n=12 에서는 약 130배정도 감소하는 경향을 나타내고 있다. 이와 같은 전기전도도의 감소는 alkyl chain의 길어짐과 함께 전하의 움직임이 어려워지거나, 혹은 alkyl chain이 길어짐에 따라서 전하 밀도가 감소됨으로 나타나는 결과로 생각된다. P3A의 alkyl chain 길이의 증감에 따른 전기전도의 변화는 광학적인 특성에 영향을 미칠 것으로 판단되어, UV영역에서 각각 측정하였다.

3.2 Alkyl chain 길이와 흡광특성

본 실험에서는 P3A의 alkyl chain 길이가 n=12와 n=22인 시료에 대하여 흡수 스펙트럼의 온도의존성을 각각 측정하였다

그림 3은 n=12인 poly(3-dodecylthiophene)시료의 흡광특성의 온도의존성을 나타낸 결과이다. 본 시료의 광학적인 특성은 실온부근의 저온영역에서 edge energy가 약 2.0eV를 나타내나, 온도증가와 함께 70℃에서 edge energy는 2.2eV의 고 에너지쪽으로 이동하는 현상을 나타내고 있다. 또한 각 스펙트럼의 peak energy는 고energy쪽으로 shift하는 결과가 일어났다. 이와 같은 흡수 스펙트럼의 변화는 온도의 증가와 함께 side chain의 conformation의 변화에 의해서 일으키는 것으로 추정할 수 있다. 이와같이 poly(3-dodecylthiophene)시료의 흡광특성은 온도증가와 함께 edge energy가 증가하는 것을 확인하였고, 다음에는 실온부터 150℃부근의 온도범위에서

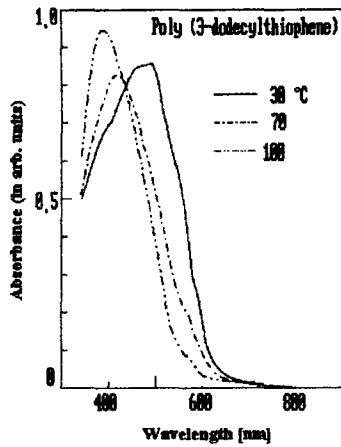


그림 3. Poly(3-dodecylthiophene)의 흡수스펙트럼의 온도의존성

Fig. 3 Temperature dependence of absorption spectrum on poly(3-dodecylthiophene)

흡광특성을 각각 측정하였다.

그림4는 실온으로부터 150°C까지의 영역에서 poly(3-dodecylthiophene)시료의 흡광특성을 측정하고, 각각의 edge energy값을 나타냈다. 실온으로부터 100°C부근까지의 edge energy값은 2.1eV로 거의 일정하나, 100°C이상의 경우는 2.4eV로 크게 증가하며 일정한 값을 나타내고 있다. 이와같이 100°C부근에서 edge energy값의 증가와 함께 시료의 색은 황색으로 변화되는 것을 확인 할 수 있었다. P3A의 색변환은 Thermochromism의 특성을 지니는 것으로 판단된다. 또한 P3A에 있어서 색변환과 edge energy의 변화는 분자 구조적인 면과 전하의 움직임에 의한 것으로 설명할 수 있으나, 계속적인 연구가 요구된다.

다음은 alkyl chain길이가 더욱 긴 경우에도 앞의 현상과 동일한 결과가 나타나는지 확인하기 위하여 같은 n=22인 poly(3-dococylthiophene)시료의 흡광특성의 온도의존성을 측정하였다.

그림 5는 n=22인 poly(3-docosylthiophene)시료의 흡광 특성의 온도의존성을 나타낸 결과이다. 이 결과에서도 n=12인 경우와 동일하게 흡수 스펙트럼이 온도의 상승과 함께 고 에너지쪽으로 이동하는 현상을 나타내고 있다. 그렇지만 n=12에 비해서 edge energy는 약간 크게 나타내고 있다. 이와 같은 edge energy의 차이는 alkyl chain의 길이에 의존하며, 전기전도도와 깊은 관련성이 있는 것으로 사료된다.

또한, poly(3-docosylthiophene)시료의 edge energy의 온도의존성을 상온에서부터 150°C의 영역

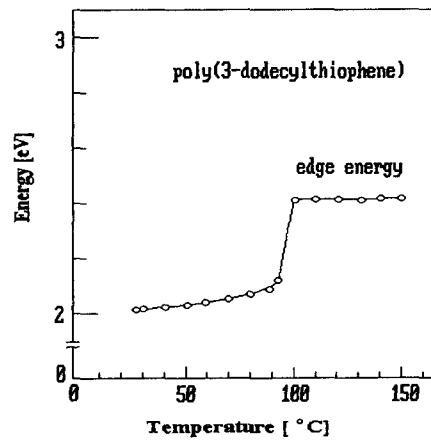


그림 4. Poly(3-dodecylthiophene)의 흡수단의 온도의존성

Fig. 4 Temperature dependence of edge energy on poly(3-Dodecylthiophene)

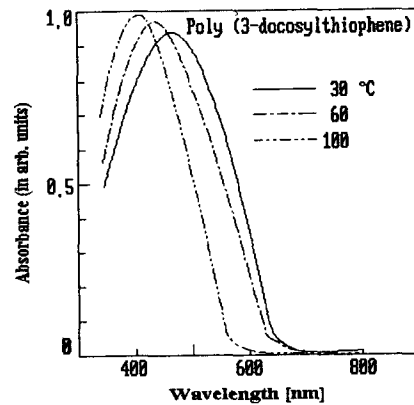


그림 5. Poly(3-docosylthiophene)의 흡수스펙트럼의 온도의존성

Fig. 5 Temperature dependence of absorption spectrum on poly(3-docosylthiophene)

에서 측정하여 나타난 결과를 그림 6에 나타냈다. Poly(3-docosylthiophene)시료의 edge energy는 약 66°C까지는 2.1eV로 일정하나, 그의 온도 이상에서는 2.4eV를 나타내고 있다. 이와 같은 현상은 n=12인 poly(3-dodecylthiophene)시료와 동일하게 나타내고 있으나, edge energy가 변하는 온도는 낮음을 알 수 있다. 이 결과로 poly(3-docosylthiophene)시료의 광학적인 특성은 alkyl chain의 길이에 따라서 온도의존성을 나타내고 있음을 알 수 있다. 따라서 poly(3-docosylthiophene)시료에 있어서 광학적인 특

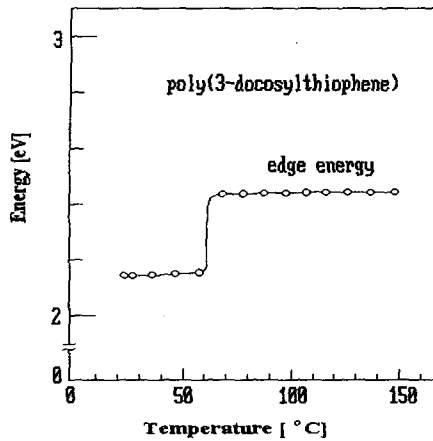


그림 6. Poly(3-docosylthiophene)의 흡수단의 온도 의존성

Fig. 6 Temperature dependence of edge energy on poly(3-docosylthiophene)

성의 온도 의존성은 alkyl chain 길이에 의해서 제어할 수 있음을 알 수 있다.

즉 thermochromism 효과의 온도제어는 alkyl chain에 의해서 효과를 얻을 수 있다는 결과를 나타낸다. 또한 alkyl chain 길이에 따른 edge energy 변화는 n=12에서 90~100°C, n=22에서는 70°C에서 각각 나타내고 있음을 알 수 있다.

4. 결 론

도전성고분자인 poly(3-Alkylthiophene) 시료의 전 물성과 광학적인 특성을 평가하고, 각 물성의 side chain 및 온도의존성을 통하여 아래와 같은 결과를 얻었다.

1) Poly(3-alkylthiophene)의 전기전도도는 alkyl chain 길이의 증가와 함께 감소하는 것을 알 수 있었다. 이와 같은 전기전도도의 감소는 alkyl chain의 길어짐과 함께 전하의 움직임이 어려워지거나, 혹은 alkyl chain이 길어짐에 따라서 전하밀도가 감소됨으로 나타나는 결과로 생각된다.

2) n=12인 poly(3-dodecylthiophene) 시료의 edge energy는 실온부근의 저온 영역에서 약 2.0eV와 100°C 이상의 온도에서는 2.4eV로 증가하는 온도의존성과 thermochromism 효과를 나타낸다. 이와같은 현상들은 P3A의 side chain 분자의 변화 및 전하거동에 의해서 나타나는 것으로 추정할 수 있다.

3) n=22인 poly(3-docosylthiophene) 시료의 edge

energy는 n=12인 경우와 동일한 현상을 나타내고 있으나, 급격하게 변하는 edge energy의 온도는 6~6°C로 낮아진다. 이와같은 변하는 온도 차이는 P3A의 alkyl chain 길이에 의존하고 있다.

4) Poly(3-alkylthiophene)에 있어서 전기전도 및 광학적물성의 설계는 alkyl chain 길이의 제어할 수 있음을 확인 할 수 있었다.

※ 이 논문은 '95년도 원광대학교 교내연구비에 의하여 수행되었음

참 고 문 헌

1. K. Yoshino, et al., "Proposal of Electro Optical Switching and Memory Device Utilizing Doping and Undoping Process of Conducting Polymers", Jpn. J. Appl. Phys., 22, pp. L157~158, 1983.
2. M. Onoda, et al., "Fundamental Physical Properties in Poly(p-phenylenevinylene) and the Effect of Stretching on TSC", Trans. IEE Japan. Vol. 111-A, No. 9, pp. 835~844, 1991.
3. Paul J. Nigrey, et al., "Light Weight Rechargeable Storage Batteries Using Polyacetylene (CH)_x as the Cathode-Active Material", J. Electrochem. Soc., 128, pp. 1651~1654, 1981.
4. K. Yoshino, et al., "Electrical and Optical Properties of Poly(p-phenylenevinylene) and Effects of Electrochemical Doping", Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 25, pp. 881~884, 1986.
5. G. Tourillon, et al., "Stability of Conducting Polythiophene and Derivatives", J. Chem. Soc., Vol. 130, pp. 2042~2044, 1983.
6. G. Gustafsson, et al., "Flexible light-emitting diodes made from soluble conducting polymers", Nature, Vol. 357, pp. 477~479, 1992.
7. M. Onoda, et al., "Organic Electroluminescence Device using Poly(arylenevinylene) Conducting Polymers", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 32, pp. 3895~3899, 1993.
8. C. Adachi, et al., "Electroluminescence in organic films with Three-layer structure", Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 27, No. 2, pp. L269~271, 1988.
9. M. Sato, et al., "Soluble Conducting Polythiophene", J. Chem. Soc., Chem. Commun. pp. 873

- ~874, 1986.
10. S.Hotta, et al., "Spectroscopic Studies of Soluble Poly(3-alkylethiophene)", *Macromolecules*, Vol. 20, pp.212~215, 1987.
 11. K.Yoshino, et al., "Anisotropic Electrical and Optical Properties of Elongated Poly(p-phenylenevinylene) Film", *Technology Reports of The Osaka University*, Vol. 37, No. 1878, pp.111~116, 1987
 12. K.Yoshino, et al., "Photoconductivity and Carrier Transport Process in Poly(p-phenylenevinylene) Film", *Synthetic Metals*, 17, pp.567~662, 1987.
-

저자소개



박대희

1954년 11월 10일생. 1979년 2월 한양대학교 전기공학과 졸업. 1989년 3월 大阪大學 공학부 전자공학과(공학박사). 1979년 3월~1991년 3월 LG전선연구소 선임연구원. 1991년 9월~현재 원광대학교 전기공학부 교수.