

도전성 고분자 Poly ( 3 - Alkylthiophene ) 용액의 광학적 성질

박 정학\* 사공 건 (동아대)

임 장석 김 태성 구 할본 (전남대)

Optical Properties of Conducting Polymer Poly(3-Alkylthiophene) Solution

J.H. Park\* G. Sa-gong (Dong-A Univ.)

J.S. Lim T.S. Kim H.B. Gu (Chonnam National Univ.)

Abstract

In this study, we have studied the optical properties and I<sub>2</sub> doping effect of Poly(3-Akkyliothiophene) solution. The end of spectrum absorbance on the solutions of Poly(3 - Octylthiophene), Poly(3-Dodecylthiophene) and Poly(3-Dococylthiophene) was dependent on temperature. It is believed that conformation transition dependent on temperature was rod-coil transition. And absorbance peak of Poly(3-Dodecylthiophene) in dichloromethane solution increased with increasing the I<sub>2</sub> dopant.

I. 서론

공역계가 고도로 발달한 導電性 高分子은 Doping 에 의해 고분자의 電氣的, 磁氣的 및 光學的 성질등이 현저하게 변화하며<sup>1)</sup>, 또한 Doping량을 제어함으로써 이들의 물성 변화를 제어할 수 있으므로 최근, 기능성 신소재로서 흥미가 더욱 고조되고 있다. 이와 같은 기능성을 활용하여 여러가지 응용 방안이 제안되고 있으나 이들 共役系 導電性 高分子은 不溶性, 不融性이 실용화에 있어 대단히 큰 장애가 되고 있다<sup>2)</sup>. 그러나, 최근 Polythiophene주쇄에 Alkyl기를 側鏈로 도입하여 여러 종류의 溶媒에 용용하는 것이 발견되어 기초적인 연구 응용적인 면에서 상당히 주목받고 있다<sup>3-4)</sup>.

따라서 본 연구에서는 Polythiophene<sup>5)</sup>의 치환체인 Poly(3-Octylthiophene), Poly(3-Dodecylthiophene) 및 Poly(3-Dococylthiophene)의 용액 상태에서의 광학적 성질과 Doping효과에 대하여 검토하였다.

II. 실험방법

Polythiophene주쇄에 Alkyl기를 측쇄로서 Octyl기, Dodecyl기 및 Dococyl기를 갖는 Poly(3-Octylthiophene), Poly(3-Dodecylthiophene) 및 Poly(3-Dococylthiophene)을 시료로 사용하였으며 그의 분자구조는 그림1에 표시하였다.

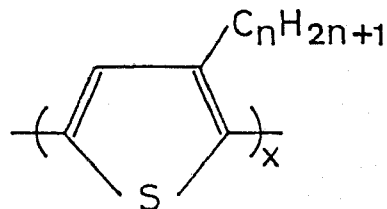


그림 1. Poly (3-Alkylthiophene)의 분자구조

흡수 스펙트럼의 측정은 分光光度計(日立 330형)를 이용하였으며, 용액의 광학 흡수 스펙트럼은 두께 1 [mm]의 석영 유리 셀에 용액을 넣고, 용액 자체에 의한 흡수를 보정하기 위해 석영 유리 셀에 용액만을 넣어 참조용으로 이용하여 측정하였다.

III. 실험결과 및 고찰

Poly(3-Dococylthiophene)에 대하여 각종 용매에 대한 용해성 및 그때의 온도의 변화에 따른 색의 변화를 표 1에 나타내고 있는데 색의 변화는 에너지 Gap 변화에 대응하고 있다고 추정되므로 이들의 용액에 있어서 온도의 변화에 따른 흡수 스펙트럼의 결과를 그림 2에 나타내었다. 그림2는 Poly(3-Dococylthiophene)

표 1. Poly(3-Dodecylthiophene)의 각종 용매에 대한 용해성 및 온도에 의한 색의 변화

Solvent	Temperature					
	50°C		30°C		5°C	
	Solubility	Color	Solubility	Color	Solubility	Color
dichloromethane	S	Y	S	R	S	R
chloroform	S	Y	S	O	S	R
tetrachloromethane	S	Y	S	Y	S	O
toluene	S	Y	S	O	N	-
xylene	S	Y	S	O	S	R
n hexane	S	Y	N	-	N	-
anisole	S	Y	S	R	S	R
nitromethane	N	-	N	-	N	-
dimethylformamid	N	-	N	-	N	-
acetonitrile	N	-	N	-	N	-
pyridine	N	-	N	-	N	-

S: Soluble N: Non-Soluble Y: Yellow R: Red O: Orange

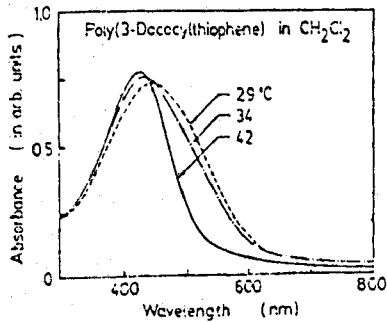


그림 2. Poly(3-Dodecylthiophene)의 dichloromethane 용액에 대한 흡수 스펙트럼의 온도 의존성

의 dichloromethane 용액에 대한 흡수 스펙트럼의 온도 의존성을 나타내고 있으며 온도에 의한 흡수 스펙트럼은 크게 변화하고 있다. 즉, 고온에서는 흡수단의 파장이 크며 높은 에너지쪽으로 이동함을 알 수 있으며, 이러한 변화는 전자대의 구조가 온도에 의해 크게 변화하고 있음을 시사하고 있다. 저온에서는 고분자의 구역 주쇄간의 상호 작용이 강하게 일어나서 고분자쇄의 직선성이 증가하여 共役長이 어느정도 길어지기 때문에 에너지 Gap이 적어진다. 한편 고온에서는 금지대 폭이 크게되었는데, 이는 고온에서 큰 Conformation의 변화때문에 인접한 Thiophene환의 평면성이 저하하여 실질적으로 共役長이 짧아졌기 때문이라 생각한다.<sup>6)</sup>

그림 3과 4는 Poly(3-Octylthiophene)의 dichloromethane 용액 및 Poly(3-Dodecylthiophene)의 dichloromethane 용액의 온도의 변화에 따른 흡수 스펙트럼의 변화를 나타낸 것으로 그림 2와 같은 형태로 변화하였으며 온도에 따른 Conformation 전이는 Rod-coil 轉移라고 생각되어진다.

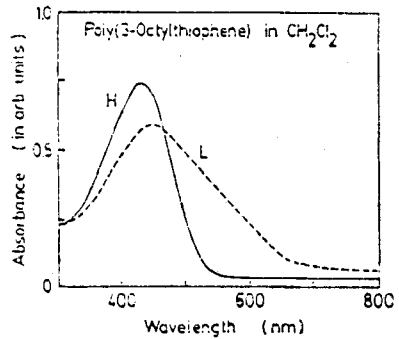


그림 3. Poly(3-Octylthiophene)의 dichloromethane 용액의 온도에 의한 흡수 스펙트럼의 변화 (L과 H는 용액의 저온과 고온의 온도상태)

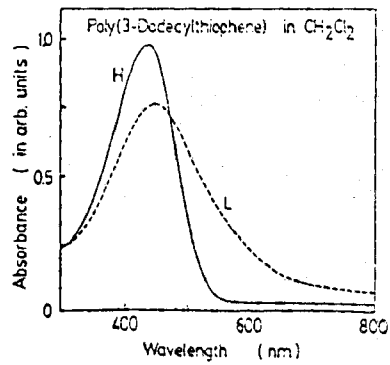


그림 4. Poly(3-Dodecylthiophene)의 dichloromethane 용액의 온도에 의한 흡수 스펙트럼의 변화 (L과 H는 용액의 저온과 고온의 온도상태)

한편, 그림 5는 Poly(3-Dodecylthiophene)의 dichloromethane 용액에 요소(I<sub>2</sub>)를 Dopant로써 첨가한 경우, 흡수 스펙트럼의 I<sub>2</sub>의 농도 의존성을 나타낸 것이다. 흡수 스펙트럼의 이러한 변화는 Doping과 함께 價電子帶에서 導電帶까지의 遷移에 상당한 약 3.0[eV]의

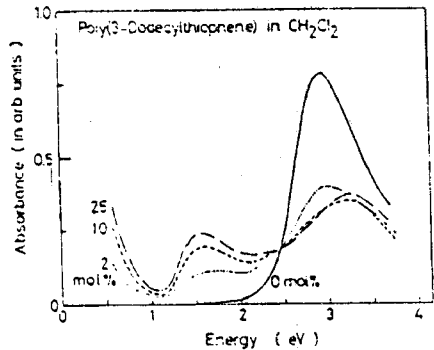


그림 5. Poly(3-Dodecylthiophene)의 dichloromethane 용액의 온도에 대한 흡수 스펙트럼의 I<sub>2</sub>의 농도 의존성

피-크는 크게 감소하였으나, Gap내에 유기되는 Polaron 준위(혹은 Bipolaron준위)에 관련한 새로운 흡수 피-크가 낮은 에너지쪽에서 나타나고 있으며 I<sub>2</sub>농도의 증가에 따라 흡수 피-크는 증대하고 있다<sup>7)</sup>. 이러한 현상은 도전성 고분자의 필름 상태에 있어서 일반적으로 나타내는 Doping효과와 같았다. 또, Poly(3-Alkylthiophene)의 용액 상태에서도 Doping이 가능함을 알 수 있었으며, 고분자쇄 하나 하나에 대해서도 Doping이 가능하다는 것을 시사해주고 각 고분자쇄가 도전성 고분자로서의 성질을 가지고 있음을 의미한다.

#### IV. 결론

Poly(3-Alkylthiophene)의 용액에 대하여 광학적 성질을 조사한 결과는 다음과 같다.

- 1) 긴 Alkyl쇄를 가진 poly(3-Alkylthiophene)은 수 중의 용매에 의해 용해되며, 용액의 온도에 따라서 용액의 색이 변화하였다.
- 2) 용액 상태에서 Doping이 가능하므로, 각 고분자쇄가 도전성 고분자로서의 성질을 갖고 있음을 알 수 있었다.
- 3) 온도에 의한 흡수 스펙트럼의 변화는 Rod-coil 전이라고 생각되어진다.

#### 참고문헌

1. 吉野 ; 電氣學會雜誌 105(1985)1050
2. M.Sato, S.Tanaka, K.Kaeriyama ; J. Chem. Soc., Chem. Commun.(1986)837
3. R. Sugimoto, S. Takeda, H.B. Gu and K. Yoshino; Chem. Express 1(1986)635
4. D.L. Eisenbaumer, K.Y. Jen and R. Oboodi; Synthetic Metals 15(1986)169
5. 金藤, 吉野 ; 機能材料 4(4)(1984)8
6. J.L.Bredas, B.Thémans, J.G.Fripiat, J.M. Andre and R.R.Chance ; Phys. Rev. B29(1984)6761
7. J.L.Brédas, B.Thémans, J.G.Fripiat, J.M.And're and R.R.Chance ; Phys. Rev. B29(1987)3997