

## $\sigma$ -공액 고분자 poly(methyl-phenylsilylene)의 요오드 도핑효과 연구

### Iodine doping effect of $\sigma$ -conjugate poly(methyl-phenylsilylene).

장재원, 이철의\*, S. Nešpůrek<sup>1</sup>  
고려대학교 물리학과,

<sup>1</sup>Institute of Macromolecular Chemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic  
( Jae Won Jang, Cheol Eui Lee\*, S. Nešpůrek<sup>1</sup> ).

( Department of Physics, Korea University,

<sup>1</sup>Institute of Macromolecular Chemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic )

#### Abstract

In contrast to the  $\pi$ -conjugated polymers which typically absorb light only in the visible spectral region, the  $\sigma$ -conjugated polymers can be used as efficient material absorbing light in the UV region. In this work, the electronic and optical properties of I<sub>2</sub>-doped  $\sigma$ -conjugated poly(methyl-phenylsilylene) (PMPSi) polymer were investigated. DC conductivity up to  $1.2 \times 10^{-4}$  S/cm was obtained by I<sub>2</sub>-doping. In UV/Vis absorbance spectrum, a new peak was observed near 370 nm, which was explained by polaron model. The photoluminescence (PL) intensity decreased with increasing degree of I<sub>2</sub>-doping, and the Infrared (IR) spectrum analysis revealed that the dopants are not directly coupled to the polymer, but effect motions of the methyl and phenyl groups.

**Key Words(중요용어) :**  $\sigma$ -conjugate, doping, PMPSi, conductivity, PL, UV/Vis, IR

#### 1. 서론

$\sigma$ -공액 고분자의 전기적, 광전기적, 비선형 광학적인 특성은  $\sigma$ 전자의 국소화 등과 같은 특이성 때문에 많은 연구자들의 관심과 연구거리가 되어왔다<sup>1)</sup>.  $\sigma$ -공액 고분자로 대표적인 것은 Si-Si 결합을 주 사슬로 하는 polysilylene 그룹이다. polysilylene은 Si-Si 주사슬에 어떤 물질을 결사슬로 결합시키에 따라 전기적, 광학적인 특성이 변하여 이에 대하여서도 많은 연구가 진행되어지고 있다<sup>2)</sup>. 이러한  $\sigma$ -공액계의 특성은  $\pi$ -공액계와 매우 유사함을 갖고 있다. 이를테면 전기적인 측면에서  $\pi$ -공액 고분자

는 화학적으로 도핑 함에 따라 고분자 내부에서 전하 운반자들이 발생되어져 전기전도도가 향상되어지는데, 이와 유사하게  $\sigma$ -공액 고분자에서도 화학적 도핑이 많이 응용되어지고 있다. 전기적 특성에서의 유사함과는 달리  $\pi$ -결합에 의한 에너지 띠간격과  $\sigma$ -결합에 의한 에너지 띠간격의 차이로 광학적 특성에서는  $\pi$ -공액 고분자는 가시광선영역에서의 흡수가 일어나는데 비해,  $\sigma$ -공액고분자는 자외선영역에서 흡수가 일어난다<sup>3)</sup>. 이런 특성으로  $\sigma$ -공액고분자들을 이용하여 제작한 필름은 투명한 물질이다. 또한  $\sigma$ -공액 고분자 내에서의 광여기된 전하의 이동도가  $\pi$ -공액 고분자의 경우보다 10배 정도 우수하여<sup>3,4)</sup>,  $\pi$ -공액 고분자 보다 더 우수한 전기전도도의 가능성을 갖고 있다. 고분자로서의 유연성, 투명성, 우수한 광전도, 전기전도 등의 이유로  $\sigma$ -공액 고분자는 유기 발광다이오드에서의 전극물질, 광전

\* 고려대학교 물리학과  
(서울시 성북구 안암동 5가 1번지 고려대학교,  
Fax: 02-927-3292  
E-mail : rscel@korea.ac.kr)

지 물질로서의 응용이 매우 기대되어지고 있다.

본 연구에서는 비교적 도핑 시키기 쉬운 물질인  $I_2$ 를 사용, 대표적인  $\sigma$ -공액 고분자인 poly(methylphenylsilylene) (PMPSi) (그림 1)에 도핑 시킨 후의 광학적, 전기적 물성의 변화를 I-V, UV/Vis, 광발광, 적외선 흡수 실험 분석을 통하여 설명하였다.

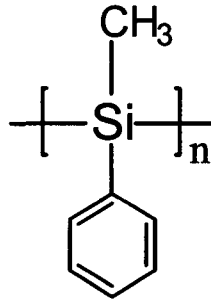


그림 1. PMPSi 구조

## 2. 실험

전기전도도 실험에서는 PMPSi 시료를 tetrahydrofuran (THF) 용액에 약 10 wt%의 농도로 녹인 후, 이를 건조시켜 필름을 제작하였다. 이를 gold wire 와 silver paste를 사용 4-단자 방법으로 측정하였고,  $I_2$ 의 도핑정도는  $10^{-3}$  Torr의 일정한 진공상태를 유지하며 시간을 변수로 하였다. 도핑을 직접하면서 바로 전기전도도를 재는 in-situ 방식으로 실험하였다.

UV/Vis 흡수실험은 4 wt%의 농도의 PMPSi (THF 용매) 시료를 UV 흡수가 없는 석영 유리판 (3mm)에 스핀 코팅 (2000 rpm, 2분)한 뒤  $I_2$  도핑을 하며, 순차적으로 흡수실험을 하였다. HP-8453 UV/Vis spectrometer를 사용하였다.

광발광 실험을 위한 시료는 UV/Vis 실험과 유사하게 준비하였다. 슬라이드 글라스를 밑판으로 하여 4 wt%의 농도의 PMPSi (THF 용매) 시료를 스핀 코팅하였다.  $\lambda_{ex}$  는 320 nm, 간격은 5 nm로 Emission scanning 방식으로 측정하였다. 장비는 HP-8425A Diode Array Spectrum photometer를 사용하였다.

IR실험은 적외선 영역에서 흡수가 일어나지 않는 KBr 물질을 밑판으로 하여 약 4 wt%의 농도의 PMPSi (THF 용매) 시료를 스핀 코팅하여 준비하였다. 장비는 FTS-60 (Bio-Rad사) FT-IR분광기를 사용하였다.

이외에도, 도핑 후 시료의 결합 손상을 확인하기 위해 Gel Permeation Chromatography (GPC) 측정을 하였다.

## 3. 결과 및 고찰

도핑정도에 따른 전기 전도도를 그림 2에 나타내었다. 도핑시간이 50분 일 때 최대 전기전도도가  $1.2 \times 10^{-4}$  S/cm 임을 알 수 있다. 50분 후에는 전도도가 감소하는 것을 보아 50분 일 때, 도핑에 의해 생성되는 전하 운반자가 최대임을 알 수 있다.

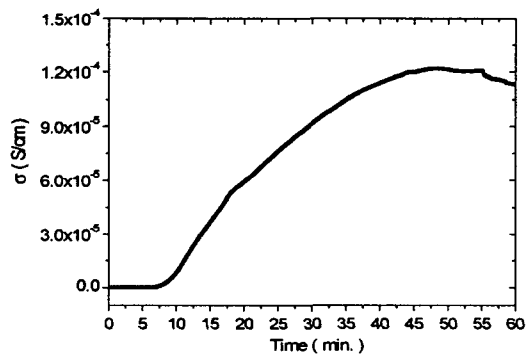


그림 2. 도핑 정도에 따른 전기전도도.

그림 3에 도핑정도에 따른 UV/Vis 흡수 스펙트럼을 나타내었다. 370 nm 근처의 흡수선은 도핑이 진행됨에 따라 생성되는 전하 (positive polaron)에 의한 peak으로  $Si^+-Si$  전이에 의한 것이다<sup>2)</sup>. 도핑에 의해 생성된 전하는 Si 주사슬에 작용하여  $Si^+$ 상태를 만들므로  $\sigma$ -공액 길이를 짧아지게 한다. 330nm 근처의 peak은  $\sigma-\sigma^*$  전이에 의한 것으로<sup>2)</sup>, 청색편이는  $\sigma$ -공액 길이가 짧아지는 것을 반영한다. 280 nm 근처의 peak은 PMPSi 결사슬의  $\pi-\pi^*$  전이에 의한 것으로<sup>2)</sup>, 도핑이 진행됨에 따라 벤젠의  $\pi$ 전자와  $I_2$ 의 비공유 전자쌍과의 상호작용으로 공액 길이가 늘어나는 효과를 주어 적색편이로 반영된다.

적외선 분광 스펙트럼을 그림 4에 나타내었다. 적외선 분광 스펙트럼에서 주목할 만한 것은 스펙트럼 상에서 새로운 peak가 나타나지 않는 것을 보아, 도핑된  $I_2$ 가 직접 결합에 참여하여 결합구조가 바뀌지 않았다는 것이다. 그래도 약하게나마 변화가 관측되는 부분을 보면, 먼저  $3600 \sim 3200 \text{ cm}^{-1}$  영역은  $H_2O$ 의 OH기에 의한 영향<sup>5)</sup>으로 도핑 시간이 지날

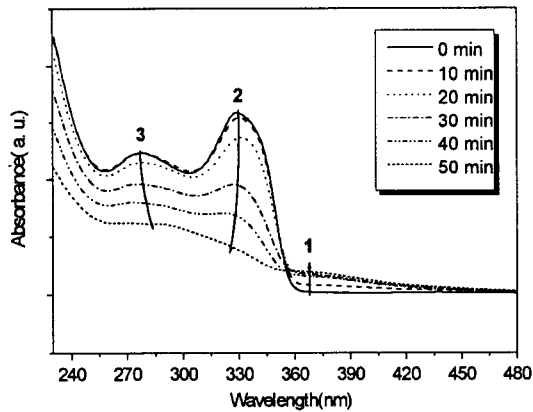


그림 3. 도핑 정도에 따른 UV/Vis 흡수 스펙트럼

수축 진공도가 지속되므로 시료 속의 H<sub>2</sub>O가 적어지는 것을 반영한다. a는 PMPSi 시료에서 메틸 (CH<sub>3</sub>)기의 대칭, 비대칭 신축떨기운동을 반영하는 것으로<sup>5)</sup> 도핑이 진행됨에 따라 운동성이 감소됨을 볼 수 있다. b 영역에서 1270 cm<sup>-1</sup> peak는 도핑이 진행됨에 따라 메틸 (CH<sub>3</sub>)기의 대칭 변각떨기운동<sup>5)</sup>이 증가함을 나타낸다. 즉 메틸기의 경우 도핑이 증가함에 따라 신축운동은 줄고, 변각운동은 증가한다. 1150 ~ 1000 cm<sup>-1</sup> 영역은 페닐 (phenyl) 고리와 Si과의 신축떨기에 해당하는 부분<sup>5)</sup>으로 도핑이 증가함에 따라 떨기도 증가함을 알 수 있다. c 영역은 Si-Si 결합에 해당하는 부분<sup>5)</sup>으로 도핑이 진행됨에 따라 변화가 일어남을 알 수 있다.

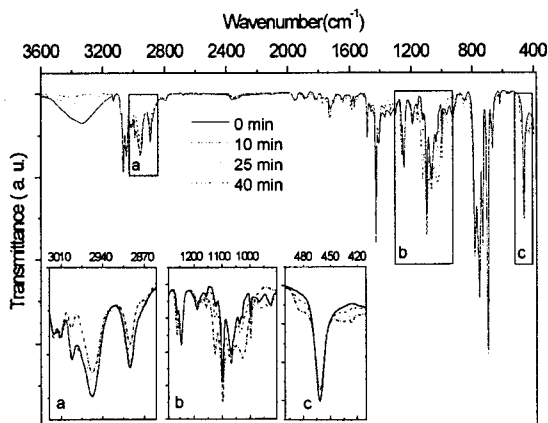


그림 4. 도핑에 의한 적외선흡수 스펙트럼의 변화

광발광 세기는 도핑이 진행됨에 따라 감소한다 (그림 5). 광발광 시 세기가 줄어드는 이유가 도핑 도중 PMPSi 시료가 손상된 것에도 원인을 둘 수 있으나, GPC 방법으로 측정하였을 때, 분자량의 감소가 일어나지 않는 것으로 보아 손상에 의한 이유로 광발광 세기가 감소하였다고 할 수 없다. 이는 적외선 흡광 스펙트럼에서 큰 변화가 없는 결과와도 일치한다. 그러므로, 광발광 세기의 감소는 도핑으로 생성된 전하들에 의한 영향임을 알 수 있다. 도핑에 의한 시료 내전하의 불균형은 홀·전자쌍인 엑시톤의 생성에 저하를 유발하여 광발광 세기가 감소한다 하겠다<sup>6)</sup>.

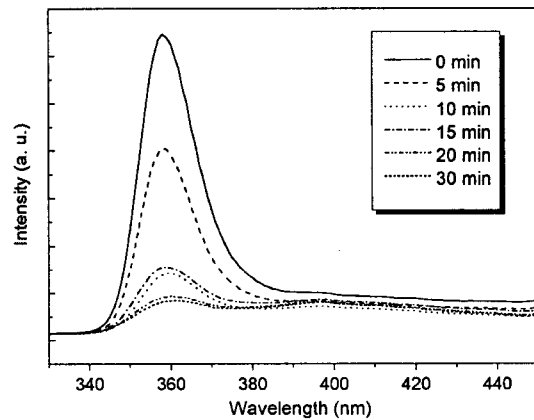


그림 5. 도핑 정도에 따른 광발광 세기

#### 4. 결론

대표적  $\sigma$ -공액 고분자인 PMPSi의 I<sub>2</sub> 도핑 효과에 의한 전기, 광학적 물성을 전기전도도 (I-V), UV/Vis 흡수, IR, 광발광 실험 등을 통하여 연구하였다. 도핑에 의한 I<sub>2</sub>가 PMPSi 고분자 시료에 직접적으로 화학적 결합은 하지 않으나, 메틸기, 페닐기, Si 주사슬의 떨기 운동에 영향을 주고, 특히 Si 주사슬에 작용하여 전하 운반자가 생성됨을 알았다. 도핑에 의한 전하의 불균형은 엑시톤의 생성에 저하를 유발, 광발광 세기의 감소를 유발하였다.

#### 감사의 글

이 연구는 과학기술부 (국가지정연구실 및 고려대학교 전자, 광감응분자연구센터)의 지원에 의하여 이

루어졌으며 이에 감사 드립니다. 아울러 기초과학지  
원 연구소 (서울분소) 기기 사용에 대하여도 감사  
드립니다.

#### 참고 문헌

- [1]. R. D. Miller, J. Michl, "Polysilane High  
Polymers", Chem. Rev. 89(6), pp1359-1410,  
1989.
- [2]. S. Nešpůrek, "Thin polysilene films. Their  
electronic and photoelectrical properties",  
Materials Science and Engineering, 8-9,  
pp319-327, 1999
- [3]. S. Nešpůrek, "Electrically and optically active  
polymers-perspective materials for electronics",  
J. Serb. Chem. Soc. 62(10), pp915-943, 1997
- [4]. H. Meyer, et al., "Trap distribution for charge  
carriers in PPV and its substituted derivative  
DPOP-PPV", 52(4), pp2587-2598, 1995.
- [5]. G. Socrates, "Infrared Characteristic Group  
Frequencies", John wiley & sons, pp33, 121,  
191~193, 1994.
- [6]. S. Sen, et al., "Spin-on doping of porous silicon  
and its effect on photoluminescence and  
transport characteristics", Appl. Phys. Lett.  
70(17), pp2253-2255, 1997.