

## Poly(3-alkylthiophene)의 전기화학적 도핑과 그의 전기적, 광학적 성질

# Electrochemical Doping of Poly(3-alkylthiophene) and Their Electrical and Optical Properties

구할본\*, 김태성\*  
(Hal-Bon Gu, Tae-Seoung Kim)

### 요 약

FeCl<sub>3</sub> 등 천이금속 halides를 촉매로 이용하여 poly(3-hexylthiophene) 등의 可溶性 polythiophene 유도체를 합성하였다. casting에 의해 작성한 필름은 전해중합 법에 의한 polythiophene 필름과 같은 특성을 나타낸다.

Poly(3-hexylthiophene)의 용액 상태의 에너지 밴드 갭은 2.42(eV)이며, 이것은 필름상태 보다 고분자 쇄간의 상호작용이 약하므로 밴드 갭이 더 크다. 또한 I<sub>2</sub>를 도우프하면 高次 구조가 달라지므로 poly(3-hexylthiophene)은 polythiophene 보다 도핑속도가 더욱 빠르다.

### Abstract

The soluble polythiophene derivatives like poly(3-hexylthiophene) etc. are prepared utilizing transition metal halides like FeCl<sub>3</sub> as catalyst. The film obtained by casting is found to indicate similar characteristics with those by the electrochemical method.

In poly(3-hexylthiophene), the band gap of solution state is 2.42(eV), it is higher than that of film state because of interaction of polymer chain. When I<sub>2</sub> dopant were added, the doping velocity of poly(3-hexylthiophene) was faster than that of polythiophene owing to variation of super structure.

---

\* : 전남대학교 전기공학과

## 1. 서 론

고분자 주쇄에 공역계가 발달한 도전성 고분자 재료는 불순물의 첨가에 의하여 도전율이 절연체 영역에서 금속 영역으로 크게 변화할 뿐만 아니라 전기적 성질, 자기적 성질 및 광학적 성질이 현저하게 급변하므로, 기초 과학적 면으로도 대단히 흥미가 있고, soliton<sup>1)</sup>, polaron 혹은 bipolaron<sup>2)</sup> 등의 개념의 도입이 가능하다. 한편, 도전성 고분자를 이용하여, 도전재료로 사용될 수 있음은 물론, 光스위치<sup>3)</sup>, 2차전지<sup>4)</sup>, 메모리<sup>5)</sup> 및 각종 센서<sup>6)</sup> 등에 이용이 가능하므로 高性能 신소재로서 기대되고 있다. 그러나 도전성 고분자는 제한적으로 몇가지 종류만이 합성에 의해 필름 상태로 얻어지고 있으나, 이들 대부분은 용매를 사용하거나 가열하여도 불용성 이거나 불용성의 특성으로 인하여 실용화 면의 관점에서 상당한 문제점이 되고 있다. 그러나, 최근 가용성 polythiophene 유도체가 전기 화학적으로 합성이 되고 있으며, \* polythiophene, polyselenophene, polyfuran 및 polytelluropone 등의 오원환계 도전성 고분자도 전해 중합법 뿐만 아니라 천이금속 인 halides를 촉매로 하는 화학적 중합법에 대하여도 연구가 진행되고 있다.<sup>9)</sup> 이와같은 도전성 고분자는 합성 방법 및 조건에 따라서 특성이 변화하므로 본 연구에서는 polythiophene의 치환체인 poly(3-hexylthiophene) [PHT]과 poly(3-dodecylthiophene) [PDDT]을 전해중합법 및 FeCl<sub>3</sub>를 이용한 촉매 중합법에 의해 합성하여, 염화 메틸렌에 용해시켜 casting법에 의해 필름을 합성하여, 이들의 시료에 대한 전기적 성질, 광학적 성질 및 도핑의 효과에 대하여 연구하였다.

## 2. 시료준비 및 실험방법

본 연구에서는 polythiophene(PT)와 poly(3-hexylthiophene) [PHT] 및 poly(3-dodecylthiophene) [PDDT]를 전해중합법과 FeCl<sub>3</sub>를 촉매로 이용한 촉매 중합법에 의해 합성하였다. 즉, grignard 시약으로서 臭化 hexylmagnesium과 3-bromothiophene을 Ni 촉매 중에서 cross coupling 시켜서 3-hexylthiophene을 얻었다. 크로로폼(11)중에 3-hexylthiophene(0.1mol)과 FeCl<sub>3</sub>

(0.4mol)를 혼합한 용액을 30(°C)에서 약2시간 잘 혼합한 후, 이 반응 혼합물에 메타놀을 다시 첨가하여 생긴 침전물을 메타놀과 물에 세척한 후, 진공 중에서 건조하여 갈색의 분말상태인 poly(3-hexylthiophene)을 얻었다. 이 PHT를 염화 메틸렌 용액에 용해시켜서, 이것은 casting하여, 건조시켜서 필름상태의 시료를 얻었다. 3-hexylthiophene의 전해 중합법은, benzenenitrile에 LiBF<sub>4</sub>(0.1 mol/l)와 3-hexylthiophene(1 mol/l)을 첨가하여 Ni 판대 Nesa glass(도전성 유리)에 10~20[V]의 전압을 인가하면 Nesa glass에 PHT의 막이 필름상태로 성장한다. 이때 인가전압의 변화에 의하여 PHT 필름두께의 제어가 가능하다. PDDT도 위와 같은 방법에 의하여 필름상태의 시료를 얻었다. 이때 얻어진 시료의 두께는 casting 법에서 40~80(μm), 전해 중합법에서 10~20(μm)이었다.

도핑방법은 전기 화학적 방법과 기상법을 사용 하였고, 광학 흡수 스펙트럼은 분광 광도계(日立 330)을 사용하였으며, 도전율은 2단자 및 4단자 법으로 측정 하였다.

## 3. 실험결과 및 검토

### 3-1. PHT와 PDDT의 전기적 성질과 도핑의 효과

Casting법에서 얻어진 PHT에 기상법으로 I<sub>2</sub>를 도핑한 경우에 있어서, 도판트 농도와 도전율의 관계를 그림1에 나타내었다. 도판트의 양이 증가함에 따라서 도전율은 현저히 증가하여 약0.5(mol%) 도핑한 경우에는, 중성 상태 보다 약 11배까지 증가한 10(s/cm) 정도까지 상승하였다.

그림2는 casting 법에서 얻어진 PHT와 전해 중합법에서 얻어진 polythiophene(PT)에 I<sub>2</sub>를 기상법으로 도핑한 경우에 있어서, 도전율의 시간 의존성을 나타내고 있는데, I<sub>2</sub>의 도핑 속도는 종래의 PT의 경우 보다 PHT가 도핑 속도가 현저하게 빠르며, 또한 짧은 시간 동안에 높은 도전율을 나타내었다. 이는 종래의 PT보다 PHT가 고분자 쇄간의 거리가 조금 길고 공간영역이 넓기 때문에 도판트의 확산이 종래의 PT보다 일어나기 쉽기 때문이라고 생각된다.

그림에서는 종래의 PT의 도전율이 10<sup>-2</sup> [s/cm] 정도를 나타내고 있지만 장시간(약10시간 정도) 도핑을 하면 약 8(s/cm) 정도의

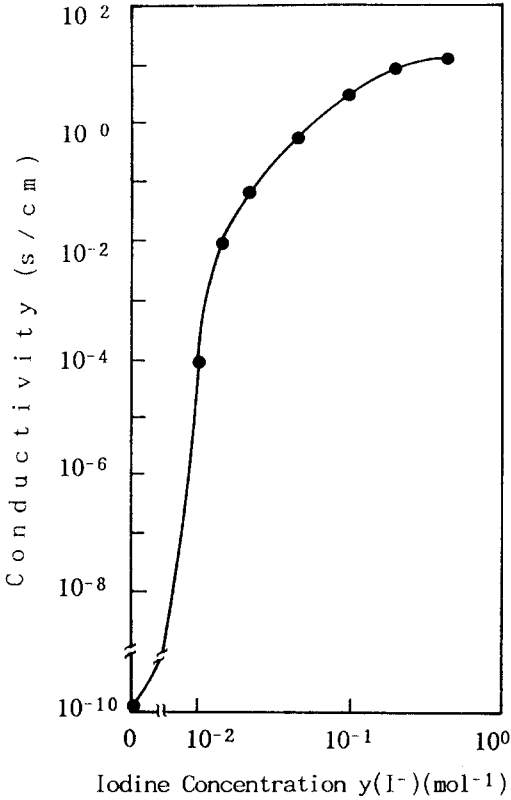


그림1. PHT의 도전율과 I<sub>2</sub> 농도 의존성.

Fig.1. Dependence of conductivity of PHT on iodine concentration.

도전율이 상승한다.

Casting법과 전해 중합법에 의해 얻어진 PHT 그리고 casting 법에서 얻은 PHT 보다 긴 치환기를 가진 PDDT에 각각 기상법으로 I<sub>2</sub>를 도핑한 경우에 있어서, 도전율의 온도 의존성을 그림 3과 4 그리고 그림5에 나타낸다.

이들 그림에서 도전율은 casting법과 전해 중합법에서 얻어진 PHT와 casting법에서 얻은 PDDT 시료는 모두가 중성 상태(undoped)에서 약 10<sup>-10</sup>(s/cm) 정도의 도전율을 나타내고 있지만, I<sub>2</sub>의 도핑에 의해서 약 1~10 (s/cm) 정도의 도전을 나타내었다. 이는 중성 상태에서는 절연체와 같은 정도의 도전을 이지만 I<sub>2</sub> 도핑에 의해 준금속 정도까지 도전율이 상승하였고, 또한 도전율은 온도의 상승에 따라서  $\sigma = \sigma_0 \exp(-E_a/kT)$ 의 Arrhenius형

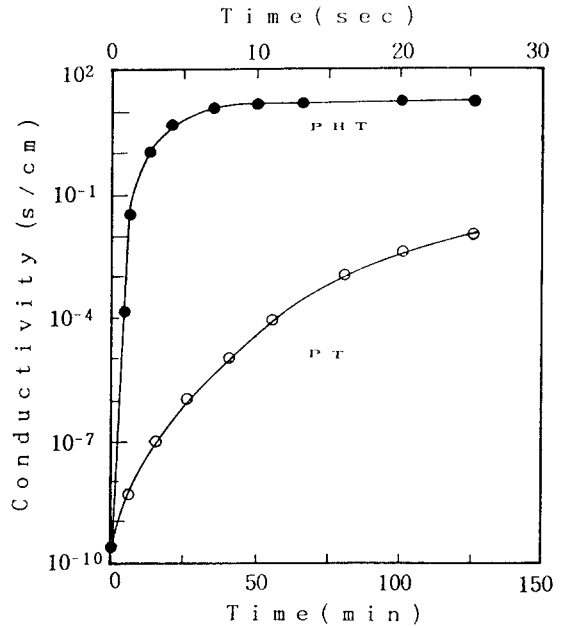


그림.2.PHT와 PT의 I<sub>2</sub> 도핑과 도전율의 시간 의존성.

Fig.2.Time dependences of conductivity by I<sub>2</sub> in PHT and PT.

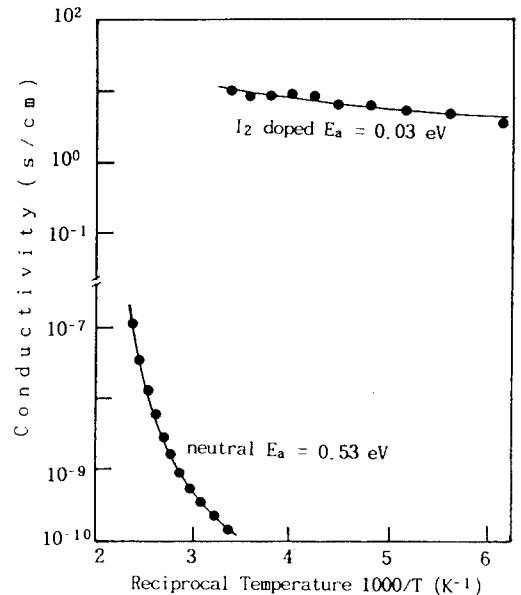


그림.3.Casting한 PHT의 도전율과 온도 의존성.

Fig.3.Temperature dependences of conductivity in iodine doped and undoped PHT. (casting method)

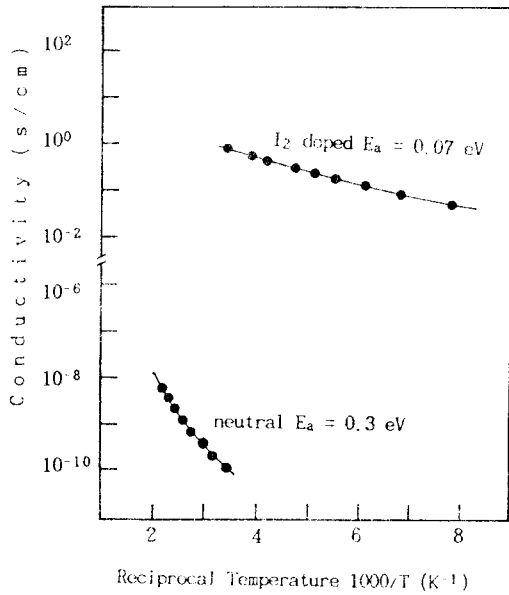


그림. 4. 전해중합한 PHT의 도전율과 온도 의존성.  
Fig. 4. Temperature dependences of conductivity iodine doped and undoped PHT. (electrochemically method)

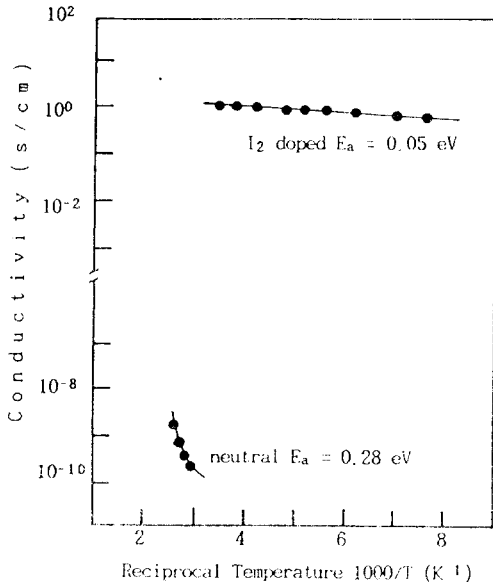


그림. 5. Casting한 PDDT의 도전율과 온도 의존성.  
Fig. 5. Temperature dependences of conductivity iodine doped and undoped PDDT. (casting method)

의 온도의존성을 나타내므로 도전율과 절대온도의 기울기에서 구한 활성화 에너지는 중상 상태에서는 각각 0.53, 0.3 및 0.28(eV)에서 I<sub>2</sub> 도핑에 의해서, 각각 0.03, 0.07 및 0.05(eV) 정도로 크게 감소하였다. 이러한 현상은 종래의 도전성 고분자의 같은 특성을 나타내었다. casting 법에 의해 얻은 PHT와 PDDT는 표면이 매끈할 뿐만 아니라 광택이 있고, I<sub>2</sub> 도핑에 의해 종래의 치환기를 갖지 않은 PT와 거의 같은 정도까지 도전율이 상승하였으나, 전해 중합에서 얻은 시료는 casting법에서 얻어진 시료 보다 유연성이 부족하고, 또 I<sub>2</sub> 도핑에 대해서도 도전율이 비교적 낮은 값을 나타내었다. 이러한 측정 결과로 미루어 보아 PHT와 PDDT는 긴 지방족 고분자쇄들의 존재에도 불구하고, 종래의 PT와 같은 특성을 나타내므로, PHT, PDDT 이외의 poly(3-alkylthiophene)도 PT와 같이 도전성 고분자로서의 특성과 기능성을 갖고 있음을 시사해 주고 있다.

### 3-2. PHT와 PDDT의 광학적 성질과 도핑 효과

전해 중합법과 FeCl<sub>3</sub>을 이용한 촉매 중합법에 의해 얻어진 PHT와 PDDT 필름과, 이들을 염화 메틸렌 용액에 녹인, 용액 상태에서의 광학 흡수 스펙트럼을 그림6과 7에 나타낸다. PHT와 PDDT의 용액 상태의 흡수단이 가장 높은 에너지 측에 있고, casting법에 의해 얻어진 필름의 흡수단이 가장 낮은 에너지 측에 있으며, 흡수단에서 구한 밴드 갭의 값은 표1과 같다.

우선, 용액 상태와 casting한 필름을 서로 비교하면, 용액상태의 밴드 갭이 크게 나타나고 있다. 이것은 용액 상태에서는 고분자 쇠간의 거리가 필름 상태 보다 떨어져 있으므로 고분자 쇠간의 상호작용이 약하게 되어 밴드 갭이 더 큰 것으로 생각이 된다. 즉, 밴드 갭의 차이는 쇠간의 상호작용의 크기를 반영하고 있다고 생각이 된다. 다음은 PHT와 PDDT의 casting법에서 얻은 필름이 쇠간 상호작용이 약한 것으로 생각이 되므로, 전해 중합에 의해 얻어진 필름 보다 밴드 갭이 클 것으로 예상이 되었으나, 실험결과는 역으로 casting의 편이 밴드 갭이 적게 나타났다. 이러한 현상은 필름 상태에서의 특성은 단순히 고분자 쇠의 길이나, 쇠간거리 등으로 議論하

기 어려우나, 쇠의 길이 자체가 다를 뿐만 아니라 촉매법에 의해 얻은 시료가 架橋의 가능성이 적을 가능성도 있는 것으로 생각이 된다.

그림 8과 9는 casting법과 전해중합법에 의해 얻어진 PHT의 필름에 전기화학적 방법으로  $BF_4^-$ 를 도핑한 경우의 광학 흡수 스펙트럼의 변화를, 중성 상태의 광학 흡수 스펙트럼을 기준으로 한 差分 광학 흡수 스펙트럼의 변화를 나타내며, 그림 10은 casting법에서

표 1. 흡수단에서 구한 밴드 갭 (eV)

Table.1 Band gaps(eV) estimated from absorption edges.

Polymer	Solution	Electrochemically method	Casting method
PHT	2.42	2.21	2.01
PDDT	2.37	2.11	1.97

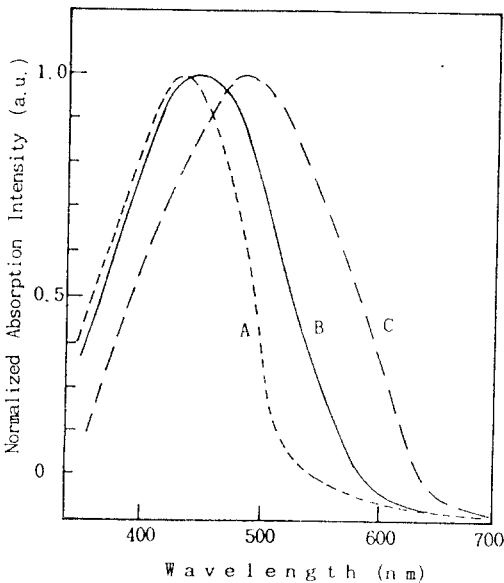


그림 6. PHT의 광학흡수 스펙트럼.

Fig.6. Optical absorption spectra of PHT solution in methylene chloride and Film.

- A: Solution.
- B: Electrochemically method.
- C: Casting method.

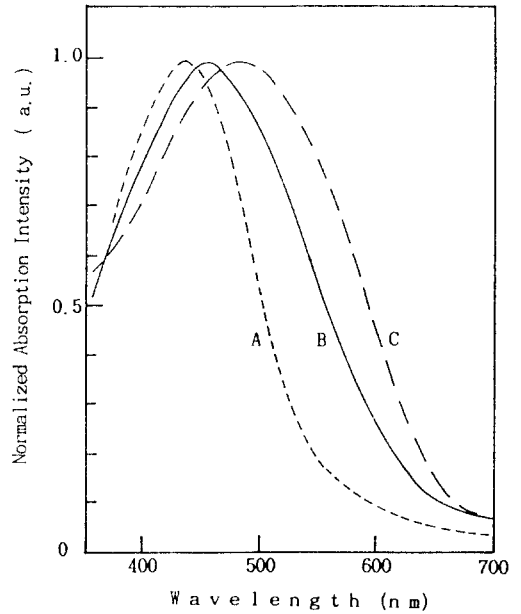


그림 7. PDDT의 광학흡수 스펙트럼.

- A: 용액상태. B: 전해중합법. C: casting법.

Fig.7. Optical absorption spectra of PDDT solution in methylene chloride and Film.

- A: Solution.
- B: Electrochemically method.
- C: Casting method.

얻은 PDDT의 필름에 PHT와 같은 방법으로  $BF_4^-$ 를 도핑한 경우의 광학 흡수 스펙트럼의 변화를 나타낸다.

이들은 중합방법에 관계없이 광학 흡수 스펙트럼은  $BF_4^-$ 의 도판트 양의 증가와 함께 중성 상태의 밴드갭 흡수에 상당하는 피크는 감소하면서 고에너지 측으로 이동하였고, 등흡수 점 이하의 저에너지 측에는 새로운 준위, 즉 polaron 또는 bipolaron에 의한 새로운 준위에 대응하는 피크는 증가하고 있다. 이와같은 광학 흡수 스펙트럼의 변화는 종래의 PT 및 polypyrrole<sup>10</sup>에서와 같은 형태를 나타내고 있으므로, casting법에 의해 얻어진 필름도 전기 화학적 방법을 도핑이 가능하고, polaron 혹은 bipolaron<sup>11</sup>의 개념이 PT의 경우와

같이 적용할 수 있는 것으로 생각된다. 또 등 흡수 점에서 구한 밴드 갭의 값은 전해 중합법 보다 casting법에서 얻은 필름이 적었으며, 이것은 흡수단에서 구한 밴드 갭의 값과 잘 일치하였다.

일반적으로 도전성 고분자 용매에 녹지 않으며, 또한 가열하여도 녹지 않는 특성을 갖고 있으나, 이상의 실험결과에서 PHT와 PDDT는 chloroform이나 염화 메틸렌 등의 용매에 용해 되므로 필름 형태로도 합성이 가능할 뿐만 아니라, 종래의 PT와 같이 도전성 고분자로서의 특성을 갖고 있으므로, 도전성 고분자의 기능성을 이용한 응용 가능성이 매우 높은 것으로 기대된다.

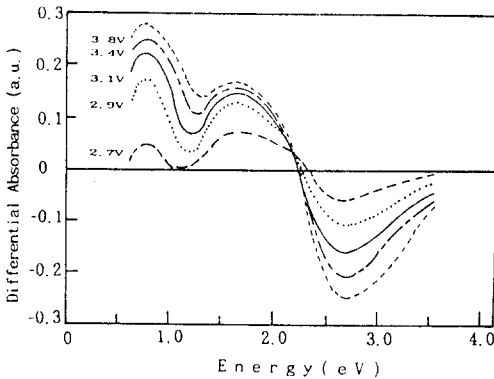


그림.8. Casting한 PHT의 差分 스펙트럼.

Fig.8. Change of the differential spectra of PHT.(casting method)

#### 4. 결 론

전해 중합법과  $FeCl_3$ 을 이용한 촉매 중합법에 의해 poly(3-hexylthiophene)과 poly(3-dodecylthiophene)를 합성하여, 이들의 전기적, 광학적 성질 및 도핑의 효과에 대하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1.  $FeCl_3$ 를 촉매로 이용하여 가용형 PT의 유도체인 PHT와 PDDT를 필름으로 합성 하였다.
2. PT와 PHT에  $I_2$ 를 도핑하면 PT 보다 PHT의 도전율의 상승속도가 빠르다. 이것은 고분자 쇠간 거리의 차이 혹은 高次

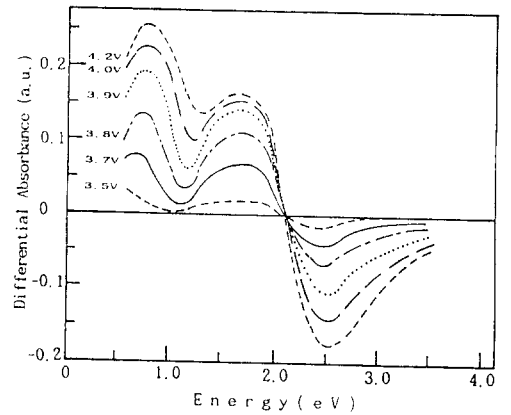


그림.9. 전해중합한 PHT의 差分 스펙트럼.

Fig.9. Change of the differential spectra of PHT.( Electrochemically method.)

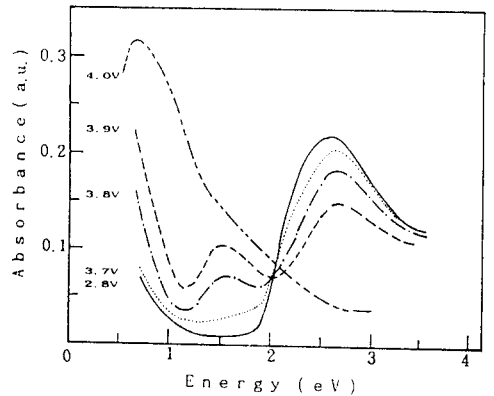


그림.10. Casting한 PDDT의 흡수 스펙트럼.

Fig.10. Change of absorption spectra of PDDT.(casting method)

구조가 다르기 때문이라고 생각된다.

3. Casting법에서 얻어진 PHT와 PDDT에  $I_2$ 를 도핑하면, 도전율은  $10(s/cm)$  정도 까지 상승하고, 이때 활성화 에너지도 중성상태 보다 약 1/10정도로 감소 되었다. 이것은 poly(3-alkylthiophene)의 촉매의 길이에 관계없이 무치환 polythiophene와 같이 도전성 고분자로서의 특성을 겸비하고 있는 것으로 해석할 수 있다.
4. PHT와 PDDT는 필름 상태보다 용액 상태의 밴드 갭이 크다는 것을 알았다. 이

것은 고분자 쇠간의 상호 작용에 기인한 것으로 생각된다.

5. 전해 중합법과 casting법에서 얻은 PHT와 PDDT의 필름에 전기 화학적 방법으로  $BF_4^-$ 를 도핑하면 종래의 PT와 같이 polaron 또는 bipolaron이 형성된다는 것을 알수 있다.

“이 논문은 1991년도 교육부지원 한국학술진흥재단의 자유공모과제 학술연구 조성비에 의하여 연구되었음”

### 참 고 문 헌

1. P. W. Su, J. R. Schrieffer and A. J. Heeger: "Solitons in Polyacetylene" Phys. Rev. Lett., 42, pp.1698-1701 (1979)
2. J. C. Scott, P. Fluger, M. Krounbi and G. B. Street: "Electron-spin-resonance studies of pyrrole polymers": Evidence for bipolarons Phys. Rev., B28, pp.2140-2145(1983)
3. K. Yoshino, K. Kaneto and Y. Inuishi: "Proposal of Electro-Optical Switching and Memory Devices Utilizing Doping and Undoping Processes of Conducting Polymers" Jpn. J. Appl. Phys., 22, pp.L157-158(1983)
4. P. Nigrey, D. MacInnes, Jr., D. Nairon, A. G. MacDiarmid and A. J. Heeger: "Lightweight Rechargeable Storage

Batteries Using Polyacetylene, (CH)<sub>x</sub>, as the Cathode-Active Material" J. Electrochem. Soc., 128, pp.1651-1654 (1981)

5. K. Yoshino, R. Sugimoto, J. G. Rabe and W. F. Schmidt: "Optical Spectral Change in Conducting Polymer Due to Insulator-Metal Transition Induced by Light Irradiation and Proposal As Optical Memory Element" Jpn. J. Appl. Phys., 24, pp.L33-34(1985)
6. t. Ohsawa, K. Kaneto and K. Yoshino: "Electrical and Optical of Electrochemically Prepared Polyfuran" Jpn. J. Appl. Phys., 23, pp.L663-665(1984)
7. H. B. GU and K. Yoshino: "Effect of Ammonium Gas on Electrical Property of Conducting Polymers" Jpn. J. Appl. Phys., 25, pp.1064-1068(1986)
8. M. Sato, S. Tanaka and K. Kaeriyama: "Electrochemical preparation of Highiy Conducting Polythiophene films" J. Chem. Soc., Chem. Commun., pp.713-714(1985)
9. R. Sugimoto, K. Yoshino, S. Inoue and K. Tsukaoshi: "Preparation and Property of Polytellurophene and Polysele-nophene" Jpn. J. Appl. Phys.24, L425-427(1985)
10. 구할본, 사공진, 정영연외: "도전성고분자막의 합성과 특성에 관한 연구" 전기전자재료학회지, 4, 2, pp.105-113(1991) (1992년 6월 4일 접수)



구할본

1951년10월24일생. 1974년 2월 영남대학 전기공학과 졸업. 1976년 2월 영남대 전기공학과 석사. 1988년 3월 일본 Osaka대학 전기공학과(공박). 1992년 현재 전남대 공대 전기공학과조교수.



김태성

1935년11월29일생. 1959년 2월 전남대 전기공학과 졸업. 1981년 2월 조선대 대학원(공박). 1983년 7월 일본 청산학원 대학 전기전자공학과 연구교수. 1989년 7월 일본 동경대학 전기전자공학과 연구교수. 1992년 현재 전남대 전기공학과 교수.