# 相轉移狀態에 있어서 Poly(3-alkylthiophene)의 電氣傳導度와 光學吸收 Spectrum의 溫度依存性에 관한 硏究

## A Study on the Temperature Dependence of Electrical Conductivity and Optical Absorption Spectrum of Poly(3-alklythiophene) in Phase Transition States.

朴 復 基*
(BOK-KEE PARK)

### 요 약

Poly(3-alkythiophene)은 온도에 따라 전기적 광학적인 성질의 현저한 변화가 관측되었다.

poly(3-alkylthiophene)의 전기전도도는 온도가 상승함에 따라 증가하지만 최대치를 유지한 후 용융점에서 단계적으로 감소한다. 가열과 냉각과정 동안 전기전도도의 온도의존성에서 hysteresis가 관측되었다. 이 변칙은 carrier확산에 따른 분자구조 변화의 강한 영향인 것으로 생각된다.

흡수 spectrum 또한 상전이에서 급격히 변화한다. poly(3-alkylthiophene)의 흡수 peak는 액체상태에서 가열하면 energy는 높게 이동한다. 그러나 흡수 edge의 이동은 비교적 작다. 그렇지만 고체-액체 상전이에서 흡수 edge는 energy가 높은 쪽으로 이동한다.

이러한 현상은 고체-액체 상전이에서 poly(3-alkylthiophene)의 구조가 현저하게 변화하고 있는 것으로 설명되며 공역 길이가 짧게되는 것은 큰 구조 변화에 의해 공역계(thiophene rings)의 평면성 감소에 의한 결과로 생각한다.

### ABSTRACT

Remarkable changes of electrical and optical properties have been observed in poly(3-alkylthiophene) with temperature.

The electrical conductivity of poly(3-alkylthiophene) increase with increasing temperature. However, after attaining a maximum value, It decrease in a step-wise manner at the melting point. Hysteresis has also been observed in the temperature dependence of conductivity during heating and cooling system. This anomaly is interpreted in terms of the strong influence of molecular conformation change on carrier scattering.

The absorption spectrum also change rapidly at the phase transition. The absorption peak of poly(3-alkylthiophene) shifted to higher energy upon heating in the solid state, but the shift of absorption edge was relatively small. However, at the solid-liquid phase transtion, the absorption edge shifted suddenly to higher energy.

These phenomena are explained in terms of the marked conformation change of poly(3-alkylthiophene) at the solid-liquid phase transition.

Shortening of conjugation length due to the decreased co-planarity of conjugated system(thiophene rings) should result from the large conformational change.

*전북산업대학 전기공학과 교수

## 1. 서 론

고분자 주쇄에 공역계가 고도로 발달된 고분자는 대단히 높은 전기전도도를 나타내고 있을 뿐만 아니라 전기전도도의 값을 임으로 제어할 수 있는 導電性 高分子(Conducting polymer)가 개발되어 우수한 기능을 나타내는 機能性 新素材의 하나로서 기초과학적, 실용적인 면에서 대단히 주목을 받고 있다.[1]

종래 고분자라고 하면 전기절연재료라는 고정 관념의 수동적인 용도로서 外場, 外的인 요인의 영향을 가능한 받지 않고 안정하여 不動의 성질을 갖는 것이 요구되고 그와 같은 특성을 나타내는데 비해 도전성 고분자는 外場, 外的인 요인에 민감하게 반응하여 응답하는 능동 소자로서 응용이 전개되고 있다.

절연성 고분자(Insulating polymer)는 고분자 주쇄가 포화 결합으로 에너지 밴드 구조를 보면 금지대 폭이 대단히 크고 carrier 밀도가 매우 낮다. 그러나 이 고분자에 에너지의 활성을 갖게 하면 에너지 밴드 구조에서 금지대 폭을 작게 할 수 있어 이것을 실현하기 위해서는 고분자 주쇄에 공역계를 크게 발달시켜 2중 결합에 관여하는 전자를 주역으로 할 필요가 있다. 공역계의 길이가 길게되면 에너지 밴드 구조의 금지대 폭이 작아지며 carrier밀도가 높아 전기전도도는 상승하게 된다.[2]

도전성 고분자는 1차원성 때문에 undope상태에서는 금지대 폭이 작은 절연체나 반도체로 되지만 doping을 하게 되면 전기전도도가 현저히 상승하여[3] 절연체-금속전이를 일으켜 전기적 성질이 급변하며 흡수 spectrum의 변화도 현저하게[4] 나타나는 것 때문에 대단히 흥미를 갖게 되며 이러한 성질을 설명하기 위해서는 Solition[5] Polaron 그리고 Bipolaron[6~8]의 개념이 도입되었다.

도전성 고분자에 대한 연구 역사는 1960년에 Tetracyanoquinodimethane(TCNQ)이 합성되어 중성 TCNQ와 TCNQ 음이온 라디칼염간의 착물이 높은 전기전도도를 나타낸다고 발표 되었고[9,10] 1970년 Tetrathiofulvalene(TTF)과 TCNQ간의 전하 이동 착물이 금속에 가까운 전기전도도가 발견되었다.[11,12] 1975년 비금속의 화합물의 고분자로서 poly(sulfurnitride)[$(SN_x)$]가 0.3K 이하에서 초전도성을 갖는 것으로 밝혀졌다.[13,14]

1977년 doped-polyacetylene(PA)film의 높은 전기전도도 및 우수한 물성이 보고되면서[15] 도전성 고분자의 전기전도도의 연구에 관심이 집중되었다. 특히 일본의 Shirakawa 연구진이 Ziegler-Natta 촉매를 사용하여 합성한 PA film은 1축 3배 연신시킨 후 $AsF_5$를 doping시켰을 때 2500 $Scm^{-1}$나 되는 전기전도도를 나타낸다는 보고도 있다.[16,17]

PA film이 전지 전극에 이용되면서 전기전도도의 값을 임으로 제어할 수 있게되었다.

1977년 Poly(para-phenylene)(PPP)[18,19]를 $AsF_5$로 doping시켰을 때 $10^3$ $Scm^{-1}$ 정도의 높은 전기전도도 즉, PA와 비슷한 전기전도도 값을 갖는다.[19,20] 1987년 PA에 $I_2$를 doping하여 약 $10^5$ $Scm^{-1}$까지 전기전도도를 향상시키는 보고가 있었고, 현재 고분자 소형 전지가 상업화 되어 이에 대한 관심은 크게 증가할 것이 예상된다.

도전성 고분자의 기능성은 Photo switch[21], Memory[22], Secondary battery[23] FFT등 전자소자[24], Sensor[25,26]등에 응용이 기대되고 있다. 그러나 도전성 고분자 재료는 대부분 분말로 얻어지며 film으로 얻어지는 것도 몇가지 용매에는 不溶하며 또한 가열에 의해서도 溶融하지 않아 성형성이 어려운 것도 실용면에서는 큰 문제였다. 그러나, 최근 측쇄에 적당한 크기의 치환기를 도입하면 분자간 상호작용이 약해져 용융성을 갖는 가능성이 나타나게 되었다. 즉, polythiophene 3위치에 long alkyl chain으로 치환하면 용매에 용해되고 가열에 의해 용융가능한 고분자가 얻어진다.[27~30]

도전성 고분자 poly(3-alkylthiophene)은 성형성, 가공성을 갖는 것 때문에 기초적, 응용적인 면에서 크게 주목되고 있다.[29,31~33]

본 연구에서는 도전성 고분자인 poly(3-alkylthiophene)의 상전이 상태에 있어서 전기전도도와 광학 흡수 spectrum의 온도 의존성에 대하여 보고한다.

## 2. 실험방법

### 2-1. 시료제작

도전성 고분자의 제작 방법으로서는 촉매를 이용하여 중합하는 화학적 중합법과 전기화학적 중합법이 있다.

본 실험에서 사용한 시료는 주로 화학적인 중합법인 $FeCl_3$를 촉매로 하는 촉매 중합법[34]으로 합성하였다. 이 촉매중합법은 질소내에서 정화한 chloroform $1\ell$에 대하여 monomer인 3-alkylthiophene 0.1mol 및 촉매인 $FeCl_3$를 0.4mol 가한 용액을 30°C에서 15시간정도 교반하여 이 용액에 10배 정도의 methanol을 넣어 생기는 침전물을 회수한다. 이 때 생기는 침전물을 methanol이나 물로 세척하여 70°C 정도에서 진공 건조시키면 분말 상태의 poly(3-alkylthiophene)이 얻어지며 분자구조는 그림 1과 같다.

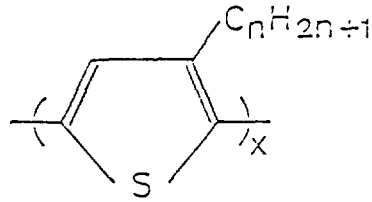


그림 1. Poly(3-alkylthiophene)의 분자 구조.

Fig. 1. Morecular structure of poly (3- alkylthiophene)

film을 얻는 방법에는 hot press법과 casting법이 있으며 hot press법은 용융성을 이용하는 방법으로 poly(3-alkylthiophene) 분말을 glass판 사이에 넣고 융점보다 조금 높은 온도로 가열하여 용융시켜 기계적으로 압축하여 film을 얻었다.

casting법은 용해성을 이용하는 방법으로 poly(3-alkylthiophene)분말을 dichloromethane, chloroform 등의 용매에 녹여 그 용액을 casting하여 film을 얻었다. 이 방법은 박막film을 만드는데 적절하다.

전해중합법[35]으로 만든 시료는 용매 및 전해질로서는 benzonitrile과 $LiBF_4$를 이용하여 monomer농도 0.1 mol / $\ell$ 전해질 농도 0.2~0.5 mol / $\ell$ 전해질 농도 0.2~0.5 mol / $\ell$로서 인가전압은 10~25V로 dry box내는 Ar분위기 하에서 중합하였다.

탈 doping 방법으로서는 중합 후 중합액 중에 전극간을 단락하여 전류가 관측되지 않을 때 dry box내에서 꺼낸 후 aceton으로 세척하여 ammonia증기로 약 10시간 정도 쪼인 뒤 dopant보상을 하지 않고 다시 ace-ton으로 세척하여 진공 건조하는 방법을 취했다.

본 실험에서 사용된 poly(3-alkylthiophene)은 polythiophene ring 3위치에 측쇄로서 alkyl기인 butyl기, pentyl기, hexyl기, octyl기, dodecyl기, docosyl기를 도입한 poly(3-butylthiophene), poly(3-pentylthiophene), poly(3-hexylthiophene), poly(3-octylthiophene), poly(3-decylthiophene), poly(3-docosylthiophene) film을 사용하였다.[36,37]

### 2-2. 측정방법

Doping계 및 전기전도도의 온도의존성 측정에 사용한 시료는 hotpress법으로 만든 크기 2mm×6mm, 두께 10㎛의 film을 glass관에 넣어 진공중에서 미소전류계인 Keithley 616 electromenter를 사용하여 전압전류계법 2단자와 4단자법으로 측정하였다. 실험장치는 그림 2와 같은 진공장치를 이용하여 실시하였다.

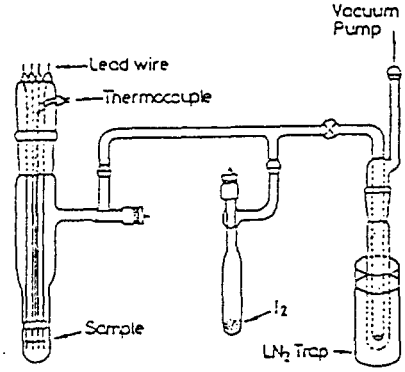


그림 2. Doing 및 전기전도도의 측정 장치.

Fig. 2. Apparatus for measuring of doping and eiectrical conductivity.

광학 흡수 spectrum의 측정에 사용한 시료는 casting법으로 만든 두께 1㎛의 film을 분광 광도계인 日立-330형 중에 온도보지용 bath를 넣어 bath에 온도 controller (千野製作所 DP1150-02)를 접속하여 온도를 제어하였으며 그림 3과 같은 장치를 이용하여 실시하였다.

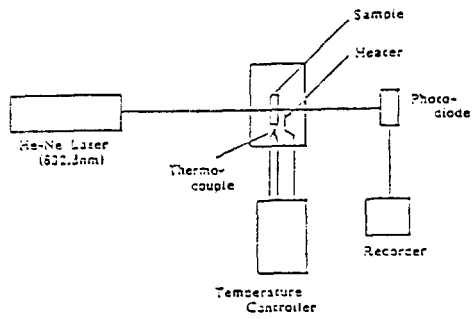


그림 3. 투과광 강도의 측정장치.

Fig. 3. Apparatus for measuring of transmission optical intensity.

## 3. 실험결과 및 고찰

### 3-1. Poly(3-alkylthiophene)의 용융성

공역계 도전성 고분자는 여러종류의 것이 알려지고 있지만 polythiophene(PT)은 화학적인 방법과 전기화학적인 방법으로 산화중합에 의해 얻는다. 화학적인 방법으로서는 대부분 분말형 고분자가 얻어지며 고체나 액체 표면에서 중합시키면 film형

의 고분자가 얻어진다.

지금까지 공역계 도전성 고분자는 주쇄간 상호작용이 크기 때문에 전해 중합법으로 제작한 film에서는 주쇄간에 가교가 일어나기가 용이하므로 주쇄에 독립한 열운동이 곤란하므로 가열에 의한 용융성이 관측되지 않았다.

poly(3-alkylthiophene)은 long alkyl chain이 일종의 spacer로 움직여 주쇄간의 간격을 넓혀 주쇄내의 상호작용을 감소시켜 주쇄가 독립으로 열운동이 용이하게 되어 용융성이 나타나는 것으로 생각된다. poly(3-alkylthiophene)의 용융과 alkyl 측쇄 길이의 관계를 나타낸 것이 그림 4와 같다.

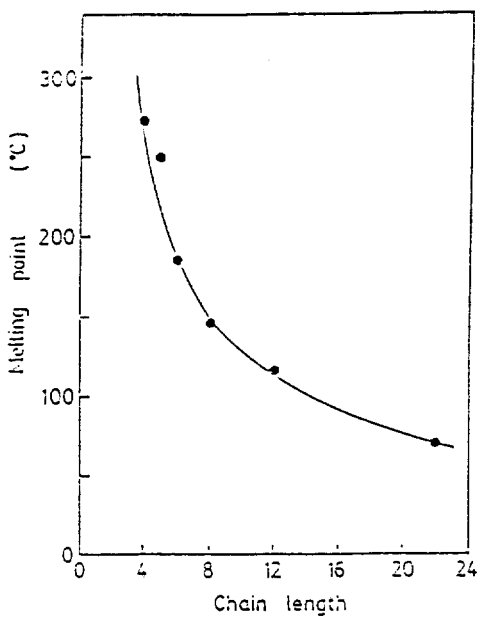


그림 4. Poly(3-alkylthiophene)의 alkyl chain 길이와 융점 온도의존성.

Fig. 4. Dependence of melting temperature and alkyl chain length in poly(3-alkylthiophene)

그림 4와 같이 측쇄인 alky기가 길게되면 융점이 감소하는 것을 알 수 있다. 즉, poly(3-butylthiophene)의 용융온도는 275°C, poly(3-pentylthiophene)은 250°C, poly(3-hexylthiophene)은 180°C, poly(3-octylthiophene)은 146°C, poly(3-dodecylthiophene)은 115°C 그리고 poly(3-docosyl-thiophene)의 경우는 71°C로서 측쇄가 길어지면 spacer로서 효과가 크고 주쇄간의 상호작용이 작게되어 보다 낮은 온도에서 주쇄의 독립된 열운동이 일어나는 것으로 생각된다.

전해 중합 film에서는 이와 같은 용융성에 따른 가열에 의한 열 변형이 관측되지 않는데 이 현상은 전해중합 film에서는 어느 정도 가교가 존재하므로 주쇄간에 상호작용이 크게 되어 고분자쇄의 독립된 열운동이 방해받는 것으로 생각된다. 공역계 도전성 고분자에서는 용융성의 발견으로 금형등을 이용하여 임의 형상으로 성형이 가능해 졌다. 이것은 도전성 고분자의 실용화를 위해서 큰 의의를 갖는 것이다. 가장 간단한 성형의 예로서 hot press법이 있으며 이 hot press법으로 작성한 poly(3-octylthiophene)과 poly(3-decylthiophene) film의 $I_2$ dope상태에서 전기전도도의 온도의존성에 대한 관계는 각각 그림 5와 그림 그림 6과 같다.

그림 5에서 전기전도도는 10Scm$^{-1}$를 넘고 있으며 활성화 energy(Ea)는 0.015eV로 평가되었다. 중성상태인 poly(3-octyl-

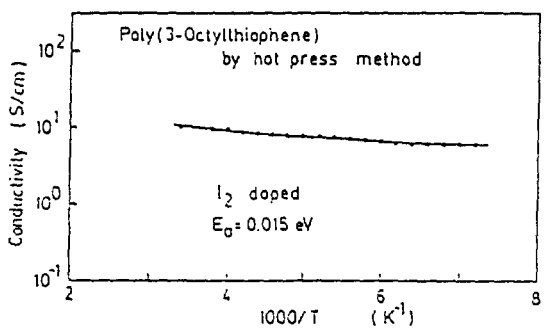


그림 5. Poly(3-octylthiophene) hot press film의 $I_2$ dope 상태에서 전기전도도의 온도의존성.

Fig. 5. Temperature dependence of the eiectrical conductivity $I_2$ doped states in poly(3-octylthiophene) hot press film.

thiophene)의 실온에서 전기전도도는 $10^{-8}$ $Scm^{-1}$ 정도이며 활성화 energy는 0.26eV로서 $I_2$ dope를 하므로서 중성상태의 1/20 정도 작은 값이 되는 것을 알았으며 전기전도도는 크게 증가하고 있음을 알았다.

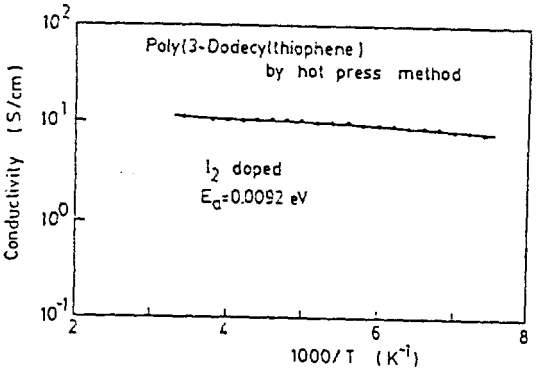


그림 6. Poly(3-dodecylthiophene) hot press film의 $I_2$ dope 상태에서 전기전도도의 온도의존성.

Fig. 6. Temperature dependence of the electrical conductivity at $I_2$ doped states in poly(3-dodecylthiophene) hot press film.

그림 6에서도 전기전도도는 $10Scm^{-1}$를 넘고 있으며 활성화 energy는 0.092eV로 평가되었다. 이와 같이 활성화 energy가 작은 것은 $I_2$ dope상태에 일치하고 있음을 알 수 있으며 용융후에도 poly(3-alkylthiophene)은 열화되지 않고 도전성고분자의 전기적인 성질이 변하지 않고 있음을 알 수 있다.

### 3-2. poly(3-alkylthiophene)의 용해성

공역2중 결합계 즉 1중 결합과 2중 결합을 교호로 갖는 분자쇄는 유연성이 작아 일반적으로 용매분자와 상호작용을 일으킨다. 원래 공역 2중 결합을 주쇄에 갖는 공역계 도전성 고분자는 어떤 용매에 대해서도 용해되지 않는 것으로 취급되어 왔으나 최근에 이르러 polythiophene 치환체가 몇가지 용매에 용해되는 것이 알려졌다.[34~40] 이것은 측쇄 길이가 어느 정도 길게 되면 측쇄의 성질이 분자쇄 전체의 성질에 주는 영향이 크게 되기 때문으로 생각된다. 즉 측쇄로서 보통 용매분자와 상호작용을 일으키기 쉬우며 예를 들면 alkyl기를 도입하면 적당한 조건 아래서는 측쇄의 성질이 반영되어 용해성을 갖게되는 것으로 생각된다.

poly(3-alkylthiophene)의 경우 alkyl기가 일종의 spacer로 움직여 주쇄간의 간격을 넓혀 주므로 용매 분자가 분자쇄안에 쉽게 끼여 들어가는 것도 용해성을 나타내는 원

인의 하나로 생각된다. 최근에는 물과 상호작용을 일으키기 쉬운 것을 측쇄로 도입한 polythiophene 치환체가 수용성이 된다는 보고도 있다.[41]

표 1은 측쇄인 alkyl기의 길이가 6, 8, 12 및 22인 poly(3-hexylthiophene), poly(3-octylthiophene), poly(3-dodecylthiophene) 그리고 poly(3-docosylthiophene)의 평균

표 1. Poly(3-alkylthiophene)의 평균분자량수($M_N$), 평균분자량의 중량($M_W$)과의 비($M_W/M_N$)

Table 1. Number of average molecular weight($M_N$), weights of everage weight($M_W$) and their ratio in poly(3-alkylthiophene).

| | n=6 | n=8 | n=12 | n=22 |
|---|---|---|---|---|
| $M_N$ | 22700 | 23400 | 20600 | 286000 |
| $M_W$ | 293500 | 146550 | 108800 | 134900 |
| $M_W/M_N$ | 12.9 | 6.27 | 5.28 | 4.72 |

표 2. Poly(3-docosylthiophene)의 각종 용매에 대한 용해성과 온도에 의한 색의 변화.

Table 2. Change color by the temperature and fusibility on every kind of a solvent in poly(3-docosylthiophene).

| solvent | Temperature | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | 50℃ | | 30℃ | | 5℃ | |
| | solubility | Color | solubility | Color | solubility | Color |
| dichoromethane | 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 Y:Yellow R:Red N:Non-Soluble O:Orange

분자량수($M_N$), 평균 분자량의 중량 ($M_W$) 및 평균 분자량 수와 중량과 의 비($M_W/M_N$)를 나타낸 것이다.

표 2는 poly(3-docosylthiophene) 용액의 온도, 용매에 의한 색의 변화를 나타낸 것으로 온도, 용매에 의한 색이 변화하는 것을 알 수 있다. 이 현상으로 부터 poly(3-alkylthiophene)용액에서 보면 상전이는 온도와 용매에 큰 영향을 받는 것을 알 수 있다.

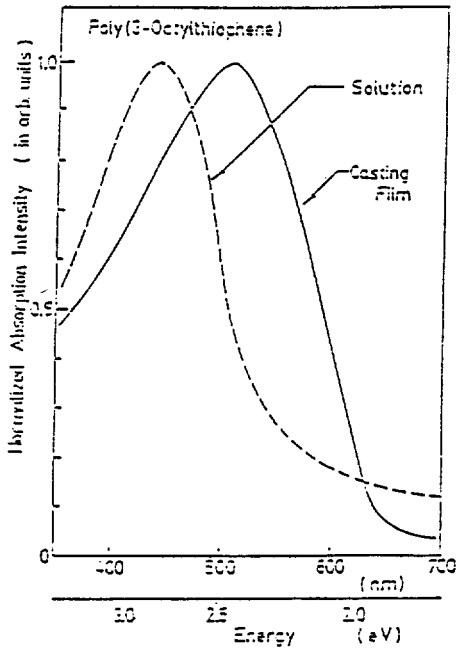


그림 7. Poly(3-octylthiophene)의 film 및 용액상태의 광학흡수 spectra.

Fig. 7. Optical absorption spectra of film and solution states in poly(3-octylthiophene).

그림 7은 중성상태인 poly(3-octylthiophene)이 casting film과 casting film을 dichloromethane에 용해시킨 용액의 광학흡수 spectrum을 나타내고 있다.

그림과 같이 용액상태의 흡수 edge가 저파장측 즉, energy가 가장 높은측에 위치하고 있음을 알 수 있다.

energy band gap은 용액상태에서 2.42eV이고 casting film은 2.05eV로 평가되었으며 용액 상태의 band gap이 casting film보다 큰 것을 알 수 있다. 이 현상은 용액상태에서는 고분자 쇄간의 거리가 film 상태 보다도 떨어져 있기 때문이라고 생각된다. 즉, 고분자 쇄간의 상호작용이 film 상태에 비해 약한 것으로 생각된다. 결국 용액 상태와 film 상태의 band gap의 차는 쇄간의 상호작용의 크기를 반영하고 있는 것으로 생각된다.

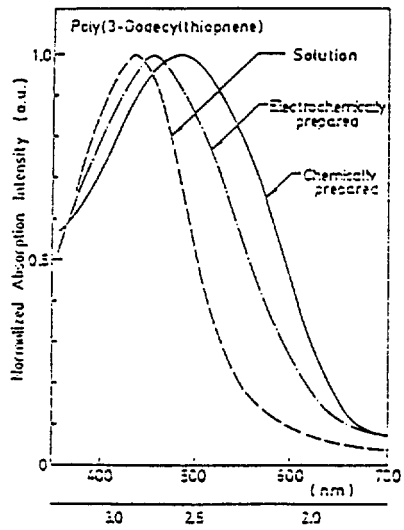


그림 8. Poly(3-dodecylthiophene)의 film 및 용액상태에서 광학흡수 spectra의 변화.

Fig. 8. Change of optical absorption spectra at film and solution states in poly(3-dodecylthiophene).

그림 8은 poly(3-dodecylthiophene)의

film과 용액상태의 광학 흡수 spectrum을 나타내고 있다. 그림과 같이 중성상태인 casting film의 흡수 spectrum과 casting film을 dichloromethane에 용해시킨 용액의 흡수 spectrum 그리고 전해 중합법으로 만든 film의 흡수 spectrum을 비교한 것으로 용액상태의 흡수 edge가 energy가 가장 높은 측에 있고 다음은 전해중합법의 film 그리고 casting film의 band gap이 가장 크다는 것을 알 수 있다. energy band gap은 용액상태일 때 2.37eV, 전해중합 film이 2.11eV 그리고 casting film이 1.97eV로 평가되었다.

그림과 같이 용액상태는 film 상태보다도 고분자 쇄간의 거리가 떨어져 있기 때문이라고 생각된다. 그림 7의 poly(3-octylthiophene)과 같이 용액상태는 고분자 쇄간의 상호 작용이 film 상태와 비교하여 약한 것으로 생각되며 용액상태와 film 상태의 band gap의 차는 쇄간의 상호작용의 크기를 반영하고 있는 것으로 생각된다. 또한 같은 film일 경우에도 전해중합 film이 casting film 보다 band gap이 흡수 edge의 위치는 energy가 큰 것을 알 수 있다. 이것은 쇄장 자체가 다르기 때문이라고 생각된다.

### 3-3. Poly(3-alkylthiophene)의 전기전도도의 온도의존성

poly(3-alkylthiophene) film은 용융성을 갖고 있기 때문에 가열하면 고분자쇄는 유동성을 갖는 것을 의미하고 있으며 그리고 rod coil전이가 일어나 film상태에서 전이온도는 용액상태보다도 훨씬 높고 실온보다 30~40°C높은 온도에서도 변화 폭은 작지만 변화는 하고 있다. 이것은 poly(3-alkylthiophene) film이 유동성이 풍부한 것을 알 수 있다. 이 유동성은 전기적 성질에 있어서도 민감한 온도의존성을 나타내고 있다.

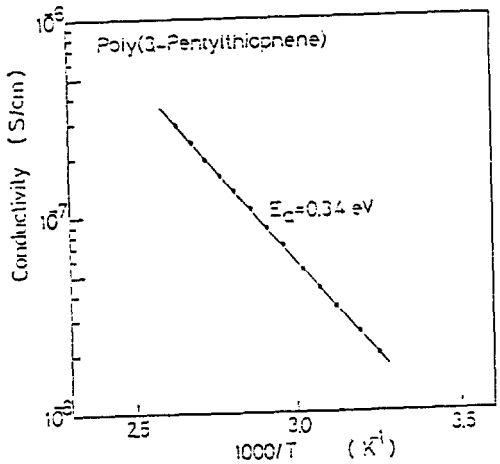


그림 9. Poly(3-pentylthiophene)의 전기전도도의 온도의존성.

Fig. 9. Temperature dependence of the electrical conductivity in poly(3-pentylthiophene).

그림 9는 중성상태인 poly(3-pentylthiophene)의 hot press film의 전기전도도의 온도의존성을 측정한 결과이다. 실온에서 전기전도는 $10^{-8}$ Scm$^{-1}$이지만 온도가 상승함에 따라 전기전도도는 증가하고 있음을 알 수 있다. 활성화 energy는 0.34eV로 종래 도전성 고분자와 비교해 보면 흡사한 결과임을 알 수 있다.

그림 10은 중성상태인 poly(3-alkylthiophene)의 hot press film의 전기전도도의 온도의 의존성을 측정한 것이다. 종래 도

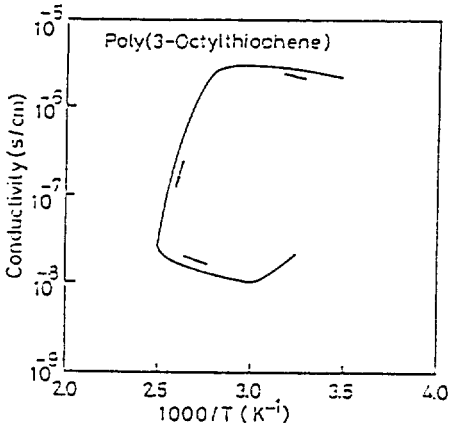


그림 10. Poly(3-octylthiophene)의 전기전도도의 온도의존성.

Fig. 10. Temperature dependence of the electrical conductivity in poly(3-octylthiophene).

전성 고분자와는 달리 대단히 복잡한 변화를 하고 있는 hysteresis현상을 나타내고 있다. poly(3-octylthiophene)의 경우 실온에서 가열하면 전기전도도는 증가하지만 $1000/T=2.7K^{-1}$ 부근에서 갑자기 전기전도도가 감소하고 있는 것을 알았다. 그리고 온도상승을 중지하고 실온까지 서서히 냉각시키면 원래 전기전도도에 되돌아 오는 것이 관측되었다. 이때 가열 및 냉각속도는 1°C/min로 온도를 상승, 강하시켰다. 이 현상은 poly(3-octylthiophene)의 경우 융점이 146°C이므로 융점 부근에서 전기전도도는 특이한 현상을 나타내고 있다.

즉, 가열하면 온도가 상승하여 융점에 가까워지며 분자쇄의 진동이 격렬하게 되어 carrier의 산란이 크게 되는 것이며 carrier의 이동도가 감소하기 때문이라고 설명할 수 있다.

그러므로 이러한 분자쇄의 유동성을 반영한 용융성 도전성 고분자의 독특한 현상이라고 할 수 있다.

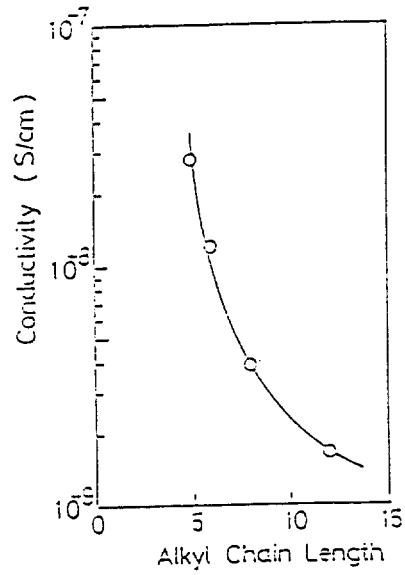


그림 11. 전기전도도의 alkyl chain length 의존성.

Fig. 11. Alkyl chain length dependence of the electrical conductivity.

그림 11은 중성상태인 poly(3-alkylthiophene)의 실온에서 alkyl측쇄 길이에 대한 전기전도도의 변화를 나타낸 것이다. alkyl측쇄가 길수록 전기전도도는 감소하고 있음을 알 수 있다.

이것은 alkyl 측쇄가 긴 만큼 측쇄로 부터 carrier가 받는 산란이 크고 carrier 이동도가 감소하기 때문이라고 생각된다. alkyl측쇄에 따라 융점이 다르므로 동일 온도에서 비교하는 한 carrier의 이동도가 다르기 때문이라고 생각할 수 있다. 결국 alkyl 측쇄가 길게되면 융점은 더욱 낮아져 분자쇄의 진동이 크고 carrier의 산란이 크

게되기 때문으로 이동도는 작게되어 전기전도도는 감소하는 것으로 생각된다. 그리고 alkyl 측쇄가 길게되면 energy band gap은 증가하게 된다.

### 3-4. 상전이 영역에서 poly(3-alkylthiophene)의 전기전도도의 온도 의존성

poly(3-alkylthiophenen)의 변칙적인 전기전도도의 변화는 융점 부근에서 일어나는 것으로 중성 상태인 hot press film을 액체 상태에 이르기까지 전기전도도의 온도 의존성을 측정하였다.

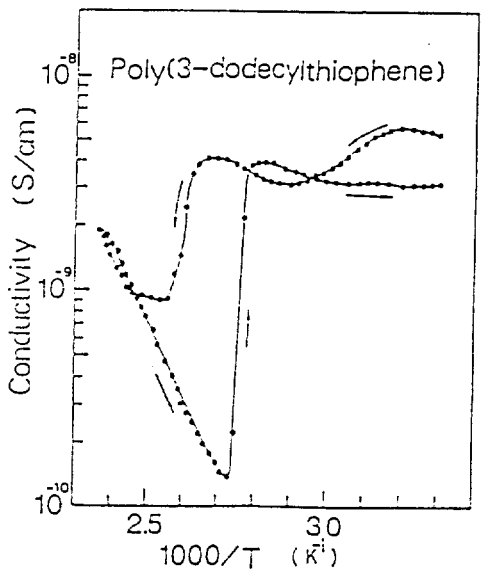


그림 12. Poly(3-dodecylthiophene)의 전기전도도의 온도의존성.

Fig. 12. Temperature dependence of the electrical conductivity in poly(3-dodecylthiophene)

그림 12는 poly(3-dodecylthiophene) film을 가열과 냉각 과정에서 전기전도도의 온도의존성을 고체상태에서 액체상태에 이르기까지 측정한 결과이다. 종래 도전성 고분자와는 달리 대단히 복잡한 변화를 하고 있는 hysteresis현상을 나타내고 있다.

그림과 같이 융점이하 상태에서 전기전도도는 특이한 온도의존성이 관측되었다. 특히 고체상태에서 액체상태로 변하는 상전이 영역에서는 전기전도도는 단계적으로 변화하여 액체상태에 있어서 전기전도도는 온도가 상승함에 따라 다시 증가하고 있다. 고체-액체의 상전이 영역에서 단계적인 전기전도도의 감소는 carrier이동도 또는 carrier 밀도 어느 것이든 변화하기 때문이라고 생각된다.

한편 냉각과정에 있어서 상전이 영역에서 전기전도도는 증가하여 가열과정에 있어서 전기전도도와 거의 같은 크기를 나타내고 있다. 또한 가열 냉각과정에서 전기전도도의 온도 의존성은 hysteresis현상이 관측되었다. 즉 냉각과정에서 단계적으로 전기전도도가 증가하는 온도는 가열과정때보다도 낮다. 이것은 비교적 냉각속도가 0.5°C/min로 빠르기 때문에 냉각의 영향에 의한 것으로 생각된다. 액체상태에 있어서 전기전도도의 활성화 energy는 약 0.7eV로 평가되었다.

그림 13은 poly(3-docosylthiophene) film을 가열과 냉각 과정 동안에 고체상태와 액체상태에서 전기전도도의 온도의존성을 측정한 결과이다.

poly(3-docosylthiophene) film도 poly(3-dodecylthiophene) film과 마찬가지로 전기전도도는 특이한 온도의존성이 관측되었다. 고체상태에서 액체상태로 변하는 융점

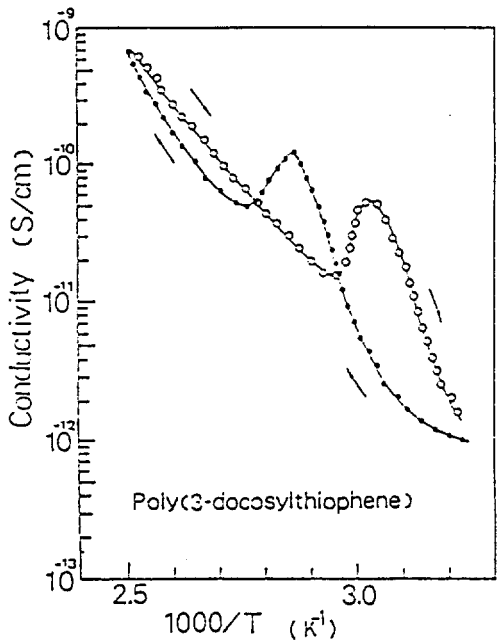


그림 13. Poly(3-docosylthiophene)의 전기전도도의 온도의존성.

Fig. 13. Temperature dependence of the electrical conductivity in poly(3-docosylthiophene).

부근의 상전이 영역에서는 전기전도도는 단계적으로 변화하다가 액체 상태에 있어서 전기전도도는 온도 상승에 따라 서서히 증가하고 있다. 그러나 냉각 과정에서는 전기전도도는 서서히 감소하고 있다. 고체-액체 상태의 상전이 영역에서 전기전도도의 감소는 carrier 이동도가 변화하거나 carrier밀도가 변화하기 때문으로 생각된다. 또한 가열, 냉각과정에서 전기전도도의 온도의존성은 hysteresis현상이 관측되었다.

냉각과정에서 전기전도도가 증가하는 온도는 가열과정 때보다 낮다. 이것은 냉각속도의 영향에 원인이 있는 것으로 생각된다. 냉각속도는 0.5°C/min로 실시하였으며 액체상태에서 전기전도도의 활성화 energy는 약 0.9eV로 평가되었다.

이와 같은 poly(3-alkythophene) film은 온도에 따라 색이 변하고 있는데 저온에서는 적색, 고온에서는 황색으로 가역적인 색의 변화가 관측되었다. 이 색의 변화는 저온과 고온에서 구조의 변화가 일어나 금지대 폭이 변화하기 때문으로 생각된다.[32]

poly(3-alkylthophene)의 상전이 영역에서 특이한 전기전도도의 변화는 다른 물성에도 반영될 가능성이 기대되므로 광학흡수 spectrum의 온도의존성을 측정하였다.

### 3-5. poly(3-alkylthiophene)의 광학흡수 spectrum의 온도의존성

poly(3-alkylthiophene) film에 있어서 광학 흡수 spectrum의 온도의존성을 측정하였다.

poly(3-pentylthiophene), poly(3-octylthiophene) 그리고 poly(3-dodecylthiophene)에 대한 측정결과는 각각 그림 14, 그림

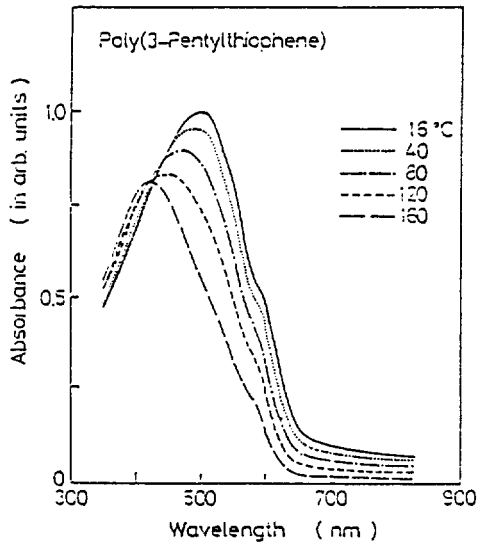

그림 14. Poly(3-pentylthiophene)의 광학 흡수 spectra의 온도의존성.

Fig. 14. Temperature dependence of the optical absorption spectra in poly(3-pentylthiophene).

15, 그림 16과 같다. 그림 14는 poly(3-pentylthiophene) film을 온도 16°C, 40°C, 80°C, 120°C, 160°C에서 광학 흡수 spectrum의 변화를 관측한 것으로 그림과 같이 온도가 상승함에 따라 흡수 edge 및 peak 위치가 energy가 높은 쪽으로 이동하고 있음을 알 수 있다.

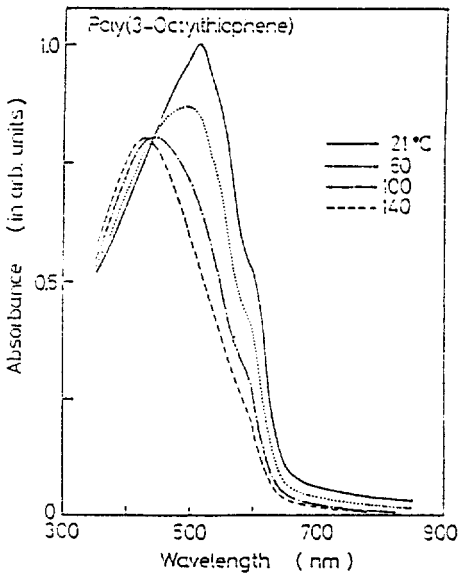


그림 15. Poly(3-octylthiophene)의 광학흡수 spectra의 온도의존성.

Fig. 15. Temperature dependence of the optical absorption spectra in poly(3-octylthiophene).

그림 15는 poly(3-octylthiophene) film을 온도 21°C, 60°C, 100°C, 140°C의 경우 광학 흡수 spectrum을 관측한 것으로 온도가 상승함에 따라 흡수 edge 및 peak위치가 energy가 높은 쪽으로 이동하고 있음을 알 수 있다.

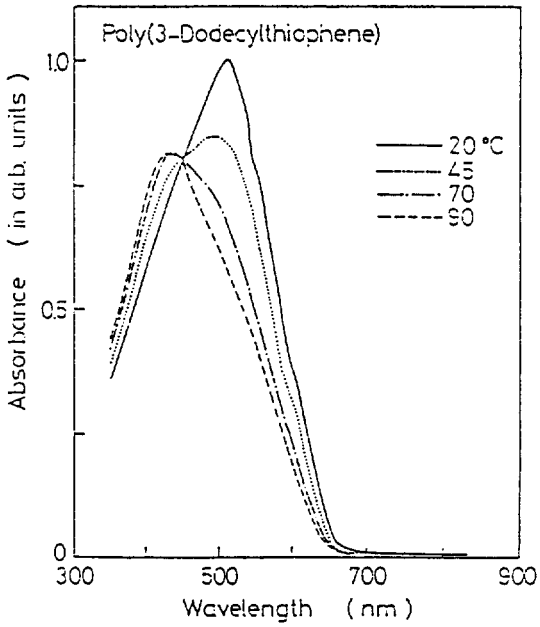


그림 16. Poly(3-dodecylthiophene)의 광학 흡수 spectra의 온도의존성.

Fig. 16. Temperature dependence of the optical absorption spectra in poly(3-dodecylthiophene).

그림 16은 poly(3-dodecylthiophene) film을 온도 20°C, 45°C, 70°C, 90°C 에서광학 흡수 spectrum을 측정했다. 그림 14, 그림 15와 마찬가지로 온도가 상승함에 따라 흡수 edge 및 peak 위치가 energy가 높은 쪽으로 이동하고 있음을 알 수 있다. 그림 14, 그림 15, 그리고 16에서 각각 peak 위치의 온도에 대한 변화는 그림 17과 같다.

그림 17과 같이 각각 포화 경향을 갖고 있어 rod coil 전이상태를 나타내고 있다. 그림과 같이 poly(3-pentylthiophene)의 전

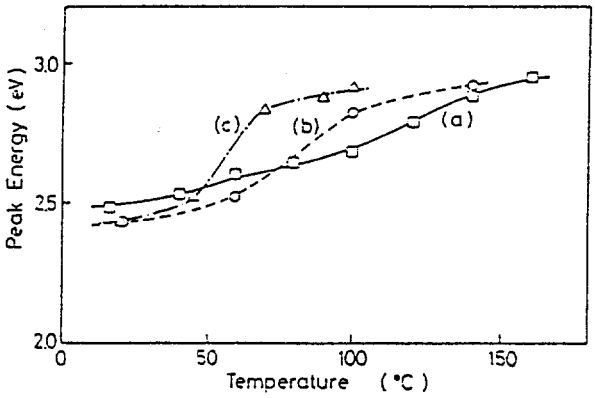


그림 17. Poly(3-alkylthiophene)의 광학흡수 spectra의 온도의존성.
(a) poly(3-pentylthiophene)
(b) poly(3-octylthiophene)
(c) poly(3-dodecylthiophene).

Fig. 17. Temperature dependence of the optical absorption spectra in poly(3-alkylthiophene).
(a) poly(3-pentylthiophene)
(b) poly(3-octylthiophene)
(c) poly(3-dodecylthiophene).

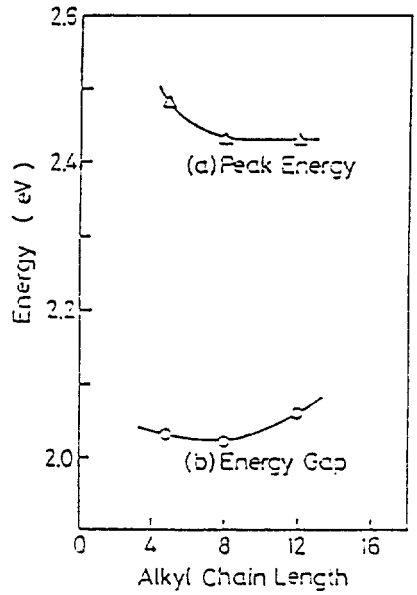


그림 18. 광학흡수 spectra의 peak energy와 energy gap의 alkyl chain lenth 의 존성.

Fig. 18. Alkyl chain length dependence of the peak energy and energy gap of the optical absorption spectra.

이온도가 가장 높고 다음은 poly(3-octylthiophene)이며 poly(3-pentylthiophene) alkyl 측쇄 길이는 5, poly(3-octyl-thiophene)의 측쇄길이는 8, poly(3-dodecylthiophene)의 측쇄길이는 12로 측쇄가 길면 전이온도는 낮은 것을 알 수 있다. 이 현상은 그림 4와 같이 융점에 미치는 alkyl 측쇄의 영향이 일치하므로 측쇄가 길어지면 spacer로서 효과가 크고 분자쇄간의 상호작용이 보다 작아지기 때문에 가열을 하면 더욱 저온에서 분자쇄가 독립으로 열운동이 가능하기 때문이라고 설명할 수 있다. 그림 18은 실온에서 poly(3-pentylthiophene), poly(3-octylthiophene) 그리고 poly(3-dodecylthiophene)의 광학흡수 spectrum의 peak 위치(a)와 energy gap(b)의 alkyl chain length 의존성을 나타내고 있다. 그림 (a)의 peak energy는 alkyl chain이 길어짐에 따라 감소하는 경향을 나타내고 있으며 그림 (b)의 energy gap은 역으로 alkyl chain이 길어짐에 따라 증가하는 현상을 나타내고 있다. energy gap의 alkyl chain에 의한 증가는 alkyl chain이 길게된 만큼 분자쇄간의 상호작용이 감소하는 것에 대응하여 이것에 alkyl chain과 함께 전기전도도가 감소하는 원인의 하나로 생각된다.

또한 peak energy와 energy gap의 차가 작은 만큼 흡수 edge의 움직임이 예리한 것을 나타내고 있다. 즉, alkyl chain이 긴

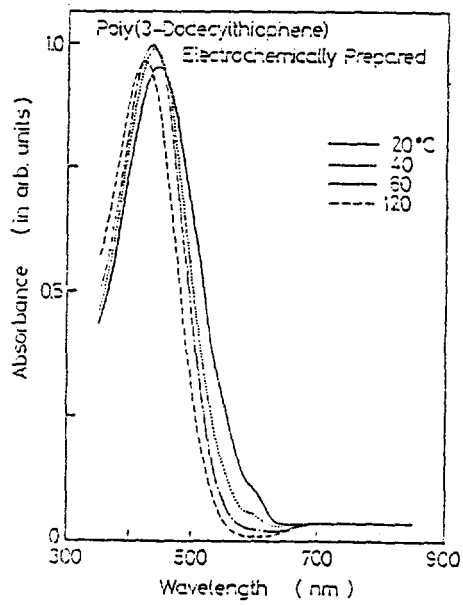


그림 19. Poly(3-dodecylthiophene)의 전해중합 film의 광학흡수 spectra의 온도의존성.

Fig. 19. Temperature dependence of the optical absorption spectra in poly(3-octylthiophene) electro chemically prepared film.

그림 19는 poly(3-dodecylthiophene) 전해중합 film으로 온도 20°C, 40°C, 60°C, 120°C에서 광학 흡수 spectrum의 결과를 나타낸 것이다. 그러나 그림 16의 poly(3-dodecylthiophene) casting film과는 다르게 변화하고 있는 것을 알았다.

그림 20은 poly(3-dodecylthiophene) casting film과 전해중합 film의 광학흡수 spectrum의 peak 위치가 온도에 따라 변화를 나타내고 있다. 즉, 광학흡수 spectrum이 다름을 알 수 있다. 촉매중합으로 얻어진 casting film에서는 온도에 따라 peak위치가 크게 변화하지만 전해중합으로 얻은

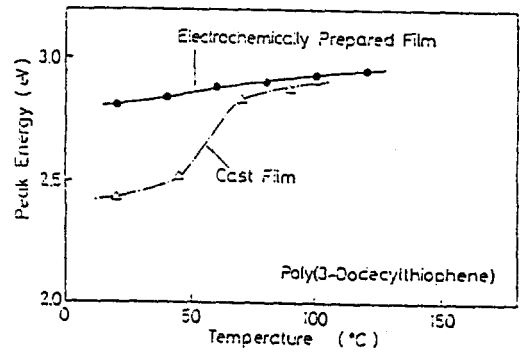


그림 20. Poly(3-dodecylthiophene)의 cast film과 전해중합 film의 peak energy의 온도의존성.

Fig. 20. Temperature dependence of the energy in poly(3-dodecylthiophene) of cast film and electrochemically prepared film.

film은 크게 변화하지 않고 있음을 알 수 있다.

이 현상은 전해중합 film에서는 어느 정도 가교가 존재하기 때문에 가열에 의해서도 고분자쇄의 유동성이 그다지 크게 되지 않기 때문이라고 생각된다. 전해중합 film의 peak 위치는 casting film 고온 상태에서 있는 random coil 상태에서의 peak 위치와 거의 동일하므로 이 때문에 전해중합 film은 온도에 의해서가 아닌 처음 부터 random coil 상태를 갖고 있는 것이라고 생각된다.

### 3-6. 상전이 영역에서 poly(3-alkylthiophene)의 광학흡수 spectrum의 온도의존성

poly(3-alkylthiophene)의 구조변화가 일

어나는 높은 온도에서 광학흡수 spectrum을 관측한 것으로 그림 21은 poly(3-docosylthiophene)의 상전이 영역에서 광학흡수 spectrum의 측정결과이다.

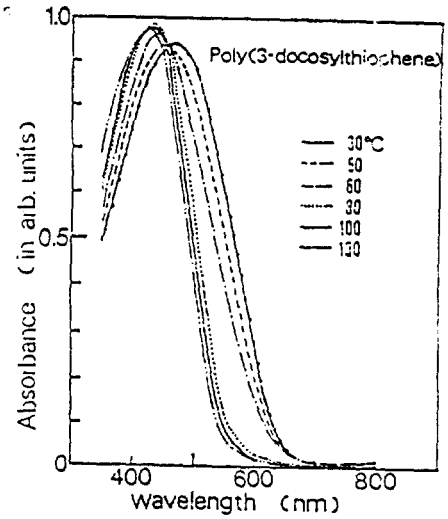


그림 21. Poly(3-docosylthiophene)의 광학흡수 spectra의 온도의존성.

Fig. 21. Temperature dependence of the optical absorption spectra in poly(3-docosylthiophene).

측정온도는 30°C, 50°C, 60°C, 80°C, 100°C, 130°C이며 광학흡수 spectrum의 온도의존성은 온도가 상승함에 따라 흡수 peak가 energy가 높은 쪽으로 이동하고 있으나 흡수 edge는 거의 이동하지 않고 있다. 그림 21에서 평가한 흡수 peak 및 edge energy의 온도의존성은 그림 22와 같다. 그림 22와 같이 고체상태에 있어서 흡수 peak energy는 거의 변하지 않고 있음을 알 수 있다. 그러나 고체상태에서 액체상태로 전이되는 상전이 영역에서는 대단히 큰 흡수 energy의 변화가 관찰되었다. 즉, 흡수 edge는 상전이 영역에서 energy가 높은 쪽에 크게 이동하고 있지만 흡수 peak는 고체상태에 비해 온도에 의해 거의 변화하지 않고 있다.

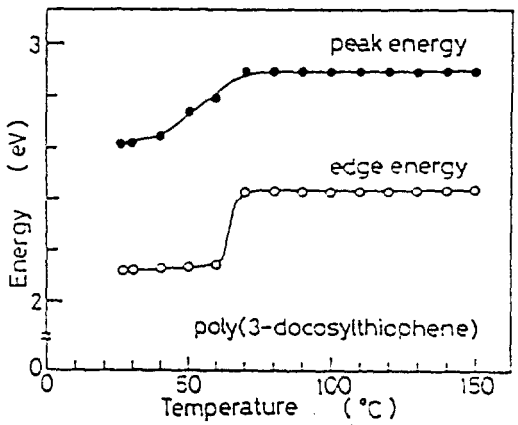


그림 22. Poly(3-docosylthiophene)의 peak energy와 edge energy의 온도의존성

Fig. 22. Temperature dependence of the peak energy and edge energy in poly (3-docosylthiophene).

상전이 영역에서 이와 같은 광학적 성질의 변화는 융점에서 poly(3-alkylthiphene)의 구조가 크게 변화하고 있기 때문이라고 생각된다. 즉, 액체상태에 있어서 thiophene ring이 평면성을 잃은 결과로서 공역길이가 감소하여 band gap의 증가를 가져오는 것으로 생각된다. 이것은 주쇄에 달린 thiophene ring간의 결합이 구부러짐과 비틀림의 양쪽 혹은 한쪽인 것으로 생각된다. 그러나 공역계의 강직성을 생각하면 결합의 비틀림에 의한 가능성이 더욱 클 것으로 생각된다. 고체상태에 있어서 흡수 peak의 이동은 alky기의 구조 변화에 의해 일어나는 것으로 설명할 수 있다. 즉, 융점 전 영역에 있어 고온에서 고체 상태인 thiophene ring 부근이 비틀어져 실질적

으로 짧은 공역 길이의 성분이 나타나는 것으로 생각된다. 그러나 긴 공역길이도 남아 있기 때문에 흡수 edge는 크게 이동하지 않는다.

## 4. 결 론

이상과 같이 poly(3-alkylthiophene)의 전기전도도와 광학흡수 spectrum의 온도의존성에 관한 연구에서 얻어진 결과를 요약하면 다음과 같다.

1) poly(3-alkylthiophene)은 용융성과 용해성을 갖는다. 이 현상은 polythiophene 주쇄에 alkyl기를 측쇄로 도입하므로 alkyl기가 일종의 spacer로서 움직여 주쇄간의 상호 작용을 감소시키기 때문에 비교적 저온에서도 주쇄가 독립으로 열운동을 할 수 있고 alkyl기의 성질이 적당한 조건 아래서는 분자쇄의 성질로서 반영되고 있기 때문으로 생각된다.
2) poly(3-octylthiophene)은 용액상태의 energy band는 2.42eV로 film상태의 energy band 2.05eV보다 크다. 즉, 용액상태의 energy band가 film 상태보다 크다. 이 현상은 용액상태에서 고분자 쇄간의 거리가 film상태보다도 떨어져 있기 때문으로 고분자쇄간의 상호작용이 film 상태에 비해 약한 것으로 energy band의 차는 쇄간의 상호작용의 크기를 반영하고 있는 것으로 생각된다.
3) poly(3-alkylthiophene) film의 전기전도도는 온도가 상승함에 따라 증가하여 어느 온도($T_P$)에서 최대값을 유지하지만 $T_P$보다 높은 온도에서는 감소한다. 이 현상은 측쇄인 alkyl기가 열운동에 의해 carrier의 산란이 증가하여 전기전도도가 감소하기 때문으로 생각된다.
4) poly(3-alkylthiophene) film은 실온에서 전기전도도는 측쇄 길이가 긴 만큼 감소한다. 이 현상은 측쇄 길이가 긴만큼 측쇄에 의한 진동때문에 carrier의 산란이 크게 되기 때문이라고 생각된다.
5) poly(3-dodecylthiophene)과 poly(3-docosylthiophene)의 전기전도도는 고체, 액체 상전이 영역에서 단계적으로 감소한다. 이 현상은 energy band의 증가 때문이라고 생각된다.
6) poly(3-alkylthiophene) film의 광학흡수 spectrum은 온도에 따라 변화하며 온도에 의한 흡수 spectrum의 변화는 alkyl 측쇄가 긴만큼 peak위치의 변화 온도가 낮아진다. 이 현상은 측쇄가 긴만큼 주쇄간의 상호 작용이 약하기 때문에 저온에서 고분자쇄가 독립으로 열운동을 하므로 rod coil전이가 보다 저온에서 일어나 구조의 변화를 일으키기 때문이라고 생각된다.
7) poly(3-docosylthiophene)이 온도에 의해 고체상태에서 용융상태로 되는 과정에서 광학흡수 spectrum의 큰 변화가 관측되었다. 즉 상전이 영역에서 흡수 edge energy는 70°C부근에서 energy가 높은 쪽으로 이동한다. 그러나 흡수 peak energy는 고체상태에 비해 거의 변화하지 않는다. 이 현상은 상전이 영역에 있어서 광학적 성질의 변화는 온도에 의해 구조가 크게 변화하고 있기 때문이라고 생각된다. 또한 고온에서 흡수 edge가 에너지가 높은 쪽으로 이동하는 것은 thiophene ring의 평면성을 잃

은 결과로서 공역 길이가 감소하여 energy band gap이 증가하기 때문이라고 생각된다.

이 논문은 1990년도 문교부 지원 한국학술진흥재단의 지방대 육성 학술연구 조성비에 의하여 연구되었음을 알려드리며 이에 감사드립니다.

## 참 고 문 헌


1) 吉野勝美 : 應用物理, 56, 1433(1987).
2) 吉野勝美 : 纖維學會誌. 41(2), 59 (1985).
3) H. Shirakawa, A. J. Heeger etal : *J. Chem. Soc. Chem. Commu*, 578(1977).
4) K. Kaneto, K. Yoshino : *Polym. Prep*, 25, 256(1984).
5) W. P. Su, A. J. Heeger etal : *Phys. Rev.* B22, 2099(1980).
6) J. C. Scott, G. B Street etal : *Phys. Rev*, B28, 2140(1983).
7) J. L. Bredas, B. Themans etal : *Phys. Rev*, B29, 6761(1984).
8) S. hayashi, K. Yoshino etal : *J. Phys. Soc. Jpn*, 54, L 167(1985).
9) D. S. Acker, R. H. Harder etal : *J. Am. Chem. Soc*, 82, 6408(1960).
10) T. Kamiga, K. Goto etal : *J. Plym. Sci., Polm. Chem. Ed.*, 17, 8561(1979).
11) F. Wudle, G. M. Smith etal : *J. chem. Soc. Chem. Commu*, 1435(1970).
12) J. Ferraris, D. O Cowan etal : *J. Am. Chem, Soc*, 95, 948(1973).
13) Jr. Walatka, M. M. Labes etal : *Phys. Rev. Lett*, 31, 1139(1973).
14) A.A. Brigh, A. J. Heeger etal : *Appl. Phys. Lett*, 26, 612(1975).
15) C. R. Fencher, A. G. MacDiarmid etal : *Solid State Commu*, 27, 489(1978).
16) H. Shirakawa, S. Ikeda : *Synth. Metals.* 12(1979).
17) Y. W. Park, H. Shirakawa etal : *J. Polym. Sci.(Lett)*, 17, 195(1979).
18) R. H. Baughman, R. R. Chance : *Org. Coat. Plast. Chem.*, 41. 139(1979)
19) L. W. Shacklette, R. H. Baughaman : *Synth. Met*, 1, 307(1980).
20) A. G. MacDiarmid, A. J. Heeger : *Synth. Met*, 1, 101(1980).
21) K. Yoshino, K. Kaneto etal : *Jpn. J. Appl. Phys*, 22, L157(1987).
22) K. Yoshino, W. F. Schmidt etal : *Jpn. J. Appl. Phys*, 24, L33(1985).
23) P. Nigrey, A. G. Heeger etal : *J. Electrochem. Soc*, 128, 1651(1981).
24) H. Koezuka, T. Ando : *Synth. Met.* 18. 699(1987).
25) T. Osawa, T. Moriya etal : *Jpn. J. Appl. Phys.* 23, 663(1984).
26) K. Yoshino, J. Okube etal : *Jpn. J. Phys.* 23, L198(1984).
27). R. Sugimoto, K. Yoshino etal : *Chem. Express*, 1, 635(1986).
28). R. L. Elsenbaumer, L. W. Shacklette etal : *Synth. Met*, 18, 277(1987).
29) 吉野, 中島, 杉本 : 應用物理, 56, 942 (1987).
30) M. Sato. K. Kaeriyama : *Makromol. Chem*, 188, 1763(1987).
31) K. Yoshino, B. K. Park etal : *Jpn. J. Appl. Phys.*, 27, L1410(1988).

32) K. Yoshino, B. K. Park etal : *Jpn. J. Appl. Phys.*, **26**, L1612(1988).

33) K. Yoshino, H. B. Gu etal : *Jpn. J. Appl Phys.*, **26**, L1371(1987).

34) K. Yoshino, R. Sugimoto etal : *Jpn. J. Appl. Phys.*, **23**, L899(1984).

35) A. F. Dias, G. P. Gardini etal : *J. Chem. Soc. Chem. Comu*, 635(1979).

36) K. Yoshino etal : *Jpn. J. Appl. Phys.*, 27, 454(1988).

37) K. Yoshino etal : *Jpn. Appl. Phys.* 27, 716(1988).

38) Masa-aki Sato etal : *J. chem. Soc. Chem. Commu*, 873(1986).

39) S. Hotta etal : Macromolecules, **20**, 212 (1987).

40) G. Tourillon etal : *J. Electrochem. Soc*, **130**, 2042(1987).

41) A. O. Patil, A. J. Heeger etal : *J. Am. Chem. Soc*, **109**, 1985(1987).

(1991년 9월 13일 접수)

박복기

1946년11월19일생. 1970년2월 조선대학 전기공학과 졸업. 1980년9월 조선대학 전기공학과 석사. 1986년2월 조선대학 전기공학과(공학박사). 1981년 11월 일본 도요하시기술과학대학 연수.1986년 7월 싱가폴 Polytechnic연수 1988년8월 일본 오사카대학 전기공학과연구교수. 1991년 현재 전북산업대학교수.