

연신도전성고분자의 전기전도와 광학적특성
Electrical Conductivity and Optical Properties
of Elongated Conducting Polymer

* 박 대 희
강 성 화
임 기 조

원광대학교 전자재료공학과
충북대학교 전기공학과
충북대학교 전기공학과

Park, Dae-Hee
Kang Sung-Hwa
Lim Kee-Joe

Wonkwang University
Chungbuk National University
Chungbuk National University

Abstract

Electrical conductivity, optical absorption spectra of poly(p-phenylene vinylene) and their dependence on stretching are discussed in detail. The conductivity in the parallel direction to the stretching is higher over one order in magnitude than that in the perpendicular direction to the stretching. The photocurrent spectrum for the light polarized parallel to the chain direction is much enhanced in lower photon energy compared with that for the light polarized perpendicular to that direction. The result may be originated in the difference of energies which is needed to photogenerate carriers with the light polarized parallel and perpendicular to the chain stretched direction.

1. 序論

고분자재료의 전자기능은 구성하는 원자가 갖는 전자의 상태에 기인하며, 전자에는 부의 전하와 자기적스핀이라는 속성이 있으며, 전계에 의해서 전자

나 이온이 물질중을 이동하고 전류가 흐르면 도전성으로 된다. 또한 이와같은 고분자는 광기능재료로서 광과 재료와의 관계를 기초로 하는 많은 연구가 진행되고 있다. 광과 고분자재료와의 반응은 대단히 좋은 것으로 광반응에 필요한 에너지는 자외선에서 가시광선이며, 광물리과정에 필요한 에너지도 비슷하다. 이와 같이 고분자재료는 전자적, 광학적 기능을 갖는 것으로 많은 전자부품의 재료로서 응용이 되고 있다. 따라서 재료의 선택, 설계 및 합성은 그의 물성을 크게 좌우하는 것으로 이 분야에 대한 진보가 기대되고 있다. 고분자재료는 분자구조를 제어하고, 고차구조화 시킴으로 다양한 물성 및 기능이 얻어지는 것으로 기능재료로서 많은 연구가 진행되어 지고 있다. 최근에 연구되어 지고 있는 도전성고분자는 Polyacetylene(PA), Polythiophene(PT), Poly(p-phenylene)(PPP) 등과 같은 공역계가 있으며, 도전율은 외부로부터 불순물의 도핑으로 금속에 가까운 특성치가 얻어지고 있다. 또한, 도전성 고분자의 열처리 및 연신을 통하여 도전율의 향상효과를 얻고 있다. 이와같은 고차구조의 형성에 의한 물성의 개선은 학문적으로나 현상론적으로 대단히 흥미가 있는 것으로 많은 연구의 기대가 된다. 더욱이 광학적인 물성의 변화가 나타나는 것으로도 보고

되어 광변환의 기능도 주목되어 지고 있다. 도전성 고분자의 이와같은 물성은 고분자전지, 표시소자, Memory소자등의 응용에 많은 검토가 되고 있다. 1)2)3)

이와같은 관점에서 본 연구는 Polyacetylene과 Poly(p-phenylene)(PPP)의 교호공중합체인 Poly(p-phenylene vinylene)(PPV)의 도전성고분자를 선정하여, 전기전도및 광학적특성의 열처리및 연신효과를 행하고, 그의 각각의 의존성을 검토하였다.

2. 실험방법

PPV는 Murase씨⁴⁾에의해서 만들어진 시료로 그림 1과 같으며, 열처리를 200℃에서 약 2시간 하였다. 연신은 약100℃의 알콜가스 분위기에서 3배, 5배로 각각 행하였다. 도전을및 광전도의 측정은 그림 2와 같은 금전극을 이용하였다.

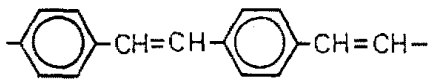


Fig.1. Molecular structure of Poly(p-phenylene vinylene)

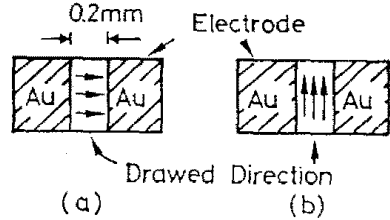


Fig.2. Sample electrode

전극간의 거리는 0.2mm이고 연신방향의 직각인 (a)와 평행인 (b)전극 구조로 각각 준비 하였다. 도전을의 전극은 2단자법으로하고, electrometer로 측정 하였다. 시료의 에너지밴드는 UV Spectrumphotometer를 이용하고, 광전류의 측정은 Xe 램프의 광을 분광하고, 편광판으로 연신방향에 평행혹은 수직으로 시료에 각각 조사시켰다. 측정장치의 개략도는 그림 3과같다.

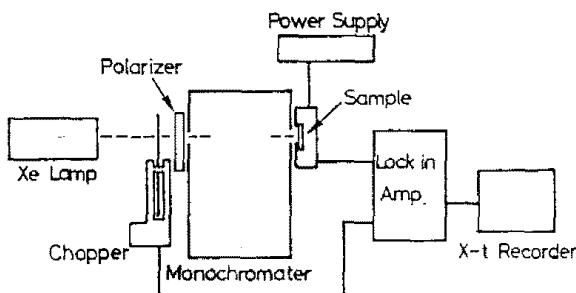


Fig.3. Schematic diagram for the measurement of the photocurrent

3. 실험결과및 고찰

먼저 PPV의 에너지밴드를 각각 측정하였다. 그림 4는 시료를 열처리 전후의 에너지 밴드를 나타냈다.

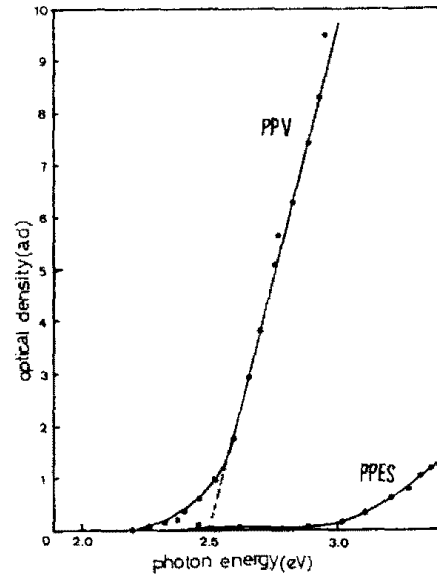


Fig.4 Absorption spectrum of PPV, PPES

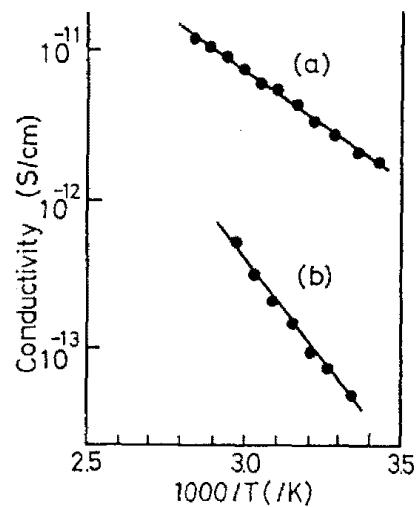


Fig.5. Temperature dependence of electrical conductivities of the stretched Poly(p-phenylene vinylene)film

- (a): the electrode were placed perpendicular to the stretched direction
- (b): the electrode were placed parallel to that direction

이 결과로 부터 알수 있는 것은 시료를 열처리함으로써 에너지밴드가 3.0eV에서 2.6eV로 감소가되는 것을 알수 있었다. 이와같은 것은 열처리에 의한 고체 구조의 변화혹은 불순물의 감소에 의한 것으로 사료

된다. 이같은 에너지밴드의 감소는 전기전도도의 변화에 영향이 미칠것으로 사료되어, 열처리 전후의 시료에 대하여 측정한 결과, 열처리전보다 열처리후가 약 100배의 증가를 나타내는 것을 알수 있었다. 이같은 전도도의 상승은 결정구조의 재결정에 의한 Defect의 감소와 캐리어 mobility의 증가에 의한 요인으로 사료되어 진다.

다음은 3배 연신한 PPV시료의 전극을 연신방향에 수직으로 놓을때(a)와 평행으로 놓을때(b)의 전도도의 온도의존성을 그림 5에 나타냈다.

실온에서 전도도는 (a), (b)의 각각 경우 $2.2 \times 10^{-12} (S/cm)$, $4.5 \times 10^{-14} (S/cm)$ 이고, 활성화 에너지는 0.29eV, 0.57eV로 계산되었다. 즉 전도도는 연신방향으로 전압을 인가할 때의 쪽이 연신방향에 수직으로 전압을 인가 할 때에 비하여 약 10배이상 크고, 활성화 에너지는 대략 반정도의 값을 나타내고 있다. 이와같은 전도도는 체인내의 전도 비중이 크고, 고차구조의 효과와 이방성이 있음을 알수 있었다.

광을 편광하지 않은 경우의 미연신 PPV의 광전류 Spectrum과 흡수Spectrum을 그림6에 나타냈다.

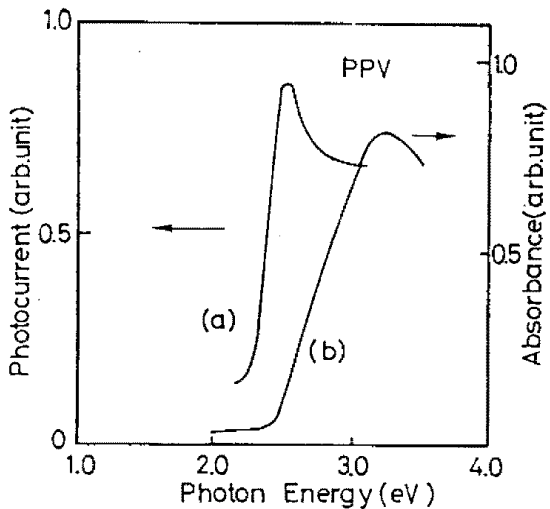


Fig. 6. Photocurrent spectrum(a) with the nonpolarized light and absorption spectrum(b) of the nonstretched film

이 그림에서 알수 있는바와 같이 밴드갭 흡수보다 저에너지측에서 광전류가 증가하고 있다. 이것은 밴드갭중에 깊은 준위의 존재가 있는 것을 나타낸다. 이것과 같은 결과가 PA에 있어서도 보여지고 있다. 5)6) PA에 있어서 결과는 Charged Solitons이 광에 의해서 직접 여기 되어지고 있다고 해석하고

있다. 따라서, PPV에 있어서도 Polarons이 광에 의해서 직접 여기 되어지고 있다고 해석 할수도 있다. 이 광에 의한 캐리어의 직접 여기가 일어나면 동시에 격자는 비틀어 진다. 그러나 PPV의 함석방법을 생각하면, 열처리에 의해서도 불순물이 약간 남아 있을 가능성이 있어, 이것이 밴드중에 깊게 준위를 형성하여 있을 수도 있다. 그림 6에 있어서, 광전류는 2.5eV의 피크를 넘으면 감소하고 있다. 이 결과는 캐리어의 재결합 효과와 보다 더 큰 Photon 에너지에 대하여 광의 침투 깊이가 감소하는 것에 기인한다고 사료된다.

광을 연신 방향에 평행으로 편광한 경우(a)와 연신 방향에 수직으로 편광한 경우(b)의 3배 연신 PPV의 광전류 Spectrum을 그림 7에 나타냈다.

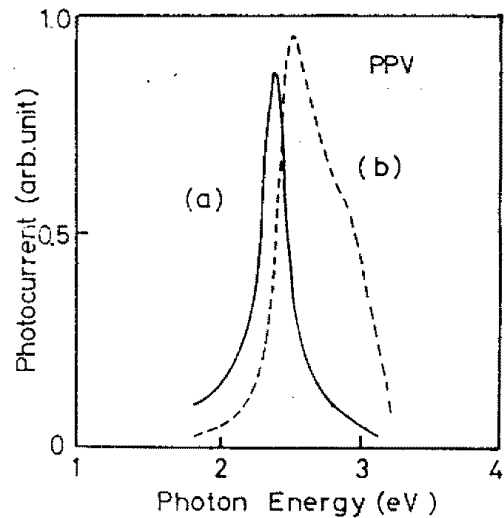


Fig. 7. Photocurrent spectra when the electrodes were placed perpendicular to the stretched direction Spectrum

- (a): the light is polarized parallel to that direction
- (b): the light is polarized perpendicular to that direction

또 이 측정에 대하여 전극은 연신방향에 수직으로 놓았다.

같은 방법으로 그림 8 (a)(b)에 전극을 연신방향에 평행하게 놓은 경우의 3배연신 PPV의 광전류 Spectrum을 나타냈다.

그림 7, 8에서 알수 있는 바와 같이, 광전류 Spectrum은 연신방향에 대한 전계의 인가방향에 의존하지 않는다. 그렇지만, 광전류 Spectrum에 있어서 광의 편광방향에 대한 異方性이 있다. 광을 체인

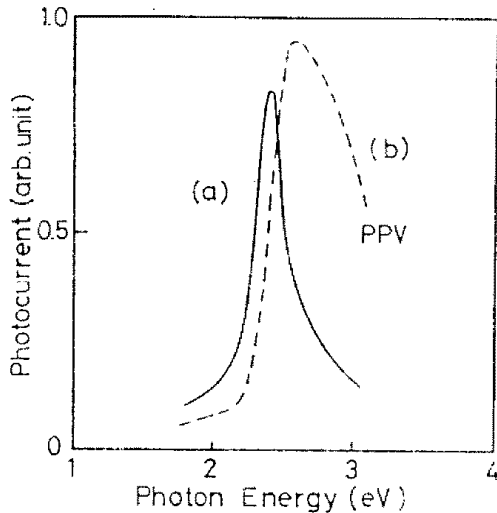


Fig. 8. Photocurrent spectra when the electrodes were placed parallel to the stretched direction
Spectrum

(a): the light is polarized parallel to that direction

(b): the light is polarized perpendicular to that direction

방향에 평행하게 편광한 때의 광전류 Spectrum(a)는 광을 체인방향에 수직으로 편광한 광전류 Spectrum(b)에 비하여, 저에너지측으로 증가하고 있다. 그래서 광전류 Spectrum(a)와 (b)는 각각 2.4eV, 2.5eV에 피크가 있다. 이 결과는 광을 체인 방향으로 평행하게 편광한 때와 수직하게 편광한 때에, 캐리어를 광여기 하는데에 필요한 에너지가 다른 것으로 생각 되어진다.

또, 그림 7.8에서 밝혀진 바와같이, 광전류 Spectrum(a)는 뾰족한 피크를 나타내나, 광전류 Spectrum(b)는 폭 넓은 피크를 나타내고 있다. 이것은 (a), (b) 모두 표면의 재결합 차에 의한 것으로 생각된다. 즉 광을 체인방향으로 편광한 경우, 표면 재결합의 확율은 비교적 크고, 결과로서 흡수계수의 크기보다 높은 광의 에너지범위에서 광전류가 억제 되어 진다. 이 표면 재결합의 효과는 다른 점에서도 나타난다. 광전류 Spectrum(b)는 광전류 Spectrum(a)에 비해서 피크의 광전류의 값이 약간 크다. 광은 체인방향으로 흡수 되어지기 쉬운 것으로 생각되는 것으로, 캐리어의 발생량은 광을 체인 방향으로 편광시킨 때의 쪽이 크고, 광전류도 크게 된다고 예상되어 진다. 그러나, 실제로는 광전류 Spectrum(a)의 값이 작다. 이것은 광을 체인 방향으

로 편광 시킨때의 쪽이 광의 투과 깊이가 작고, 그만큼 캐리어의 생성밀도는 크게된다. 따라서, 재결합의 확율이 크게 되고, 그것이 광전류를 억제 시킨다고 생각되어 진다.

4. 結論

도전성고분자 PPV의 열처리는 전도도의 증가와 활성화에너지의 감소하는 효과를 얻을 수 있었으며, 이와같은 결과는 고체구조의 변화혹은 불순물의 감소에 의한 것으로 사료된다.

연신PPV에 있어서 전도도및 활성화에너지의 이방성이 보여 었으며, 연신방향으로 전압을 인가한 때의 쪽이 전도도는 크고, 활성화에너지는 작다.

또, 연신PPV에 있어서 광전도의 이방성이 보여 지 었으며, 광을 연신방향으로 평행하게 편광한 때의 광전류Spectrum은 광을 연신방향으로 수직으로 편광한 때의 광전류Spectrum에 비하여, 낮은 에너지측으로 광응답의 값을 갖는다.

이와같이, 연신PPV는 전도도및 광도전특성에 이방성이 있다는 결과를 얻었다.

Reference

- 1) J. H. Kaufman et al. : J. Electrochem. Soc., 131, 2093(1984)
- 2) R. J. Waltman et al. : J. Electrochem. Soc., 131, 1452(1984)
- 3) K. Yoshino et al. : Jpn. J. Appl. Phys. 25(1986) 881
- 4) I. Murase et al. : Polm. Commun. 25(1984) 327
- 5) S. Etemad et al. : Solid State Commun. 40(1981) 75
- 6) J. Orenstein et al. : Phys. Rev., B, 15(1984) 786