

전도성 고분자재료

姜斗煥
(檀國大 工大 教授)

■ 차 례 ■

- 1. 서 론
 - 2. 전도성고분자의 특징과 종류
 - 2.1 Conjugated Double Bonded Polymers
 - 2.2 Doping에 의한 전도성부여
 - 2.3 전도성 복합재료
 - 3. 전도성 고분자의 응용과 전망
- 참고문헌

1 서 론

일반적으로 유기고분자화합물은 그 전기전도도가 $10^{-10} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ 이하의 절연체로서 전기적 특성을 나타내지 않는다. 이것은 고분자화합물의 골격을 이루고 있는 탄소원자가 sp^3 의 혼성궤도의 전자구조를 갖는 C-C 포화결합으로 되어있고 이 포화결합은 결합에너지가 크고 금속과 같은 자유 전자를 발생할 수 있는 여지가 없기 때문이다.

1950년대에 이르러 赤松秀雄 등은 일련의 다환방향족화합물이 $10^{-7} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ 의 전도성을 나타내며 다환방향족화합물이 halogen 원자와 전하이동착화합물(charge transfer complex: CT complex)로 되면 $0.12 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ 정도의 높은 전도도를 나타내게 된다는 것이 알려지게 되었다.

또한 1960년대에 들어서면서 강력한 전자수용체인 tetracyanoquinodimethane (TCNQ)과 tetrathiafulvene (TTF)의 CT complex가 제조되어 $5 \times 10^{-1} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ 정도의 전도도를 나타내는 양도체가 얻어지게 되었으나 salt 자체가 매우 부서지기 쉽고 화학적으로 쉽게 변하여 큰 결정의 형태로서만 전도성을 나타내는 단점이 있다.

1981년에는 tetramethyltetraselenofulvalene (TMTSF)와 ClO_4 의 CT complex가 1°K 부근에서 초전도성을 나타내는 organic superconductor로서

알려지게 되었다. 이와 같은 유기재료가 전기양도체가 되기 위해서는 가능한 많은 전도전자를 발생시켜 이것을 장애없이 자유롭게 유통시켜야 된다. 이와 같이 되기 위해서는 화합물의 분자구조가 conjugated double bond system을 가져 가능한 많은 전도성 전자를 가지게함과 동시에 또한 분자간 전도를 향상시키기 위해 분자간의 상호작용도 강력하게 해주어야 한다.

고분자물질이 이러한 유기재료전도체의 성질을 갖게 되면 유용하게 이용될 것으로 생각되어 1964년 Stanford 대학의 Little¹⁾은 sp^2 혼성궤도를 갖는 탄소원자가 C-C 결합을 하게 되면 conjugated double bond를 갖는 polyene 화합물이 되는데 이와 같은 구조의 화합물은 전도성 고분자재료(conductive polymer)가 될 수 있다고 발표하였으며 1970년대에 들어서면서 그 연구가 활발히 진행되었다.

1973년에 Walatka²⁾에 의하여 발견된 고분자물질인 polysulfur nitide (또는 polythiazyl), $(\text{SN})_x$ 의 결정이 실온에서 $10^3 \sim 10^4 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ 의 금속 정도의 높은 전도성을 나타내고 0.3°K 이하에서 $10^5 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ 의 초전도성을 나타낸다는 것이 밝혀진 이후 전도성고분자에 대한 연구는 보다 적극적으로 시작되었다.

1977년에 이르러 Heeger, Shirakawa^{3)~6)} 등이 polyacetylene (PA), $(\text{CH})_x$ 을 film 형태로 합성하고 PA film에 alkali 금속과 같은 전자공여체물

질 (electron donor) 또는 halogen, AsF₅ 와 같은 전자수용체 (electron acceptor) dopant 를 doping 하면 금속과 유사한 전도성 ($10^{-9} \sim 10^3 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$) 을 나타낼 수 있었다. 이밖에도 이와 유사한 구조를 갖는 poly (p-phenylene) (PPP), poly (p-phenylene sulfide) (PPS), polypyrrole (PYR), 등이 합성되어 전도성 고분자로 등장하므로써 최근들어 이 분야에 대한 연구가 급진전하게 되었으며 현재에는 20여종의 전도성 고분자물질이 개발되어 있다. 특히 전도성 고분자물질은 금속에 비하여, 내약품성이 우수한 장점을 가지고 있는 반면에 제조시에 금속정련·가공과 같은 많은 에너지가 요구되지 않으며 자원적으로도 문제가 되지 않는 특징을 가지고 있다. 따라서 구리나 은의 대체재료로서의 용도나 전자파차단재료로서의 이용, 전도성고분자의 특징이나 기능을 살린 전극재료, 태양전지재료, electronics 재료 등 그 용도개발이 활발히 이루어지고 있으나 전도성고분자에 대한 연구의 역사가 짧고 수치 자체의 산화안정성, 내구성 등에 문제가 있어 아직도 실용화 되고 있지는 못하며 시판되고 있는 전도성고분자는 없다. 본 문에서는 전도성 고분자화합물의 분자구조적인 특징

과 현재까지 발표된 전도성 고분자물의 소개 및 응용에 대하여 간략히 설명한다. 참고로 금속 및 무기물, 유기물, 고분자재료에 대한 전기전도를 비교하기 위하여 그림 1에 나타낸다.

2 전도성 고분자의 특징과 종류

어떤 물질의 conductivity는 전하를 띤 입자의 이동으로 나타내어 지는데 이것은 carrier의 농도 n 와 이동도 (mobility) μ 의 곱에 비례한다. 전하 carrier로는 이온이거나 전자 또는 正孔 (hole) 이 된다. 금속에서 $n = 10^{21} \sim 10^{22}$ 개/cm³, 반도체에서는 $n = 10^{17} \sim 10^{18}$ 개/cm³ 인데 비하여 고분자에서는 $n \leq 10^{14}$ 개/cm³ 이다. 따라서 고분자물질의 전도도를 높여주어 반도체화 또는 도체화하기 위하여는 여하히 n 나 μ 를 증대시킬 수 있느냐 하는 것에 달려있다.

따라서 고분자재료의 전자적 carrier의 이동도를 높여 주기 위해서는 첫째, 분자구조를 변화시키는 방법과 둘째, doping이나 착화합물의 형성과 같은 분자레벨에서의 hopping 사이드를 증가시키는 방법, 셋째, 거시적으로 보아 전도성물질 (금속)의 복합화에 의한 전도도를 형성하여 도전체를 만드는 방법 등이 있다.

2.1 Conjugated Double Bonded Polymers

완전히 conjugated double bond 로 된 (CH=CH)_n 구조의 화합물은 π 전자가 균일하게 분포되어있고 탄소-탄소 결합길이도 같은 간격으로 되어있을 것으로 기대하며 긴 연쇄상에서 이와 같이 되면 분자내에서의 상호작용으로 band 를 형성하게 된다. 예를들면 polyacetylene (CH)_x 은 가장 간단한 conjugated double bond 를 갖는 화합물질로서 이중결합과 단일결합이 교대로 오게된다. (CH)_x 의 골격을 만드는 C 원자는 4개의 가전자를 가지며 이중세개는 sp² 혼성체도의 σ 전자로서 2개는 인접한 탄소원자들과 결합하고 1개는 수소원자와 결합하는데 사용되며 나머지 1개의 가전자는 π 전자 (Pz 궤도) 인데 그림 2에 나타낸 바와 같이 전자궤도는 골격사슬을 이루는 평면에 수직으로 된다.

π 전자계가 확대되면 전자가 차있는 π 결합상태와 완전히 비어있는 π* 반결합상태가 나타나고 연쇄사슬의 길이가 길게되면 band 로 성장한다. 따라서 π 결합상태가 價電子帶, π* 반결합상태가 전도대를 형성하게 된다. 그림 3에 나타낸 바와 같이 절연체에서는 band gap (E_g)이 너무 넓어서 전자가

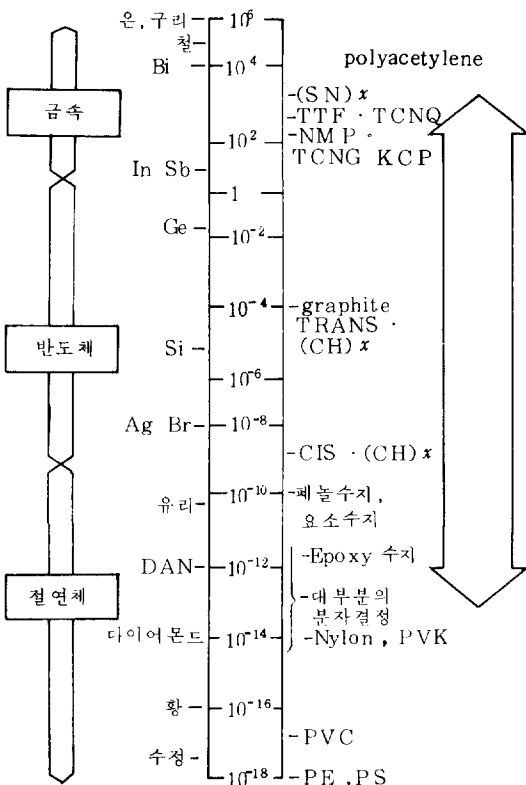


그림 1. 각종물질의 전기전도도의 비교

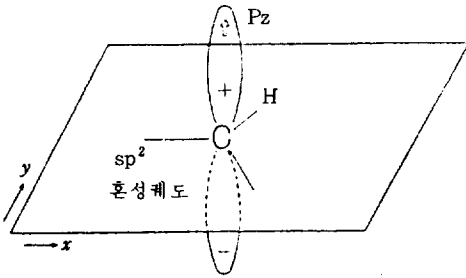


그림 2. (CH)_x 구조의 C원자의 궤도.

exciting 을 해도 $\pi \rightarrow \pi^*$ 로 올라 갈 수가 없다. 만약 π 전자의 비편재화(delocaliyation)가 일어나서 인접한 탄소 원자간의 결합길이가 완전히 같게되면 $\pi - \pi^*$ 대 간의 gap 이 없어지면서 금속과 같은 전도체가 된다.

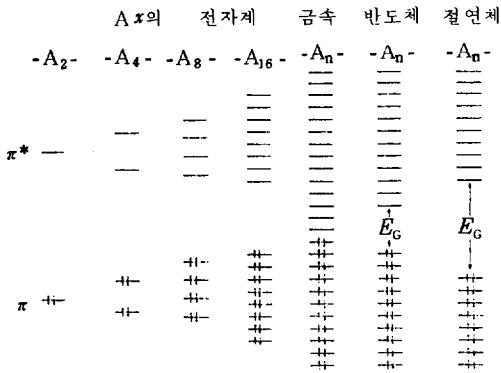


그림 3. Conjugated Polyene Ax의 x의 길이에 따른 결합-반결합의 전자 상태

이와 같은 모양은 (CH)_x의 doping에 의해 나타나게 된다. C=C 및 C-C 결합길이는 저분자물질에서 각각 1.34 Å, 1.54 Å이지만 (CH)_x에서는 각각 1.39 Å, 1.47 Å으로 되어 결합길이가 완전히 같지 않아 전하의 편재화 현상이 나타나 여분의 전자 즉 soliton 이 생성된다. 이에 대한 것을 그림 4의 (a)에 나타내었는데 (a)에서와 같은 neutral soliton은 편재화되어 머물러 있지 않고 분자 backbone을 따라 움직이며 탄소원자 약 3000개 마다 한번씩 생성되는 것으로 보고되어 있다.⁷⁾ (a)의 구조에서 X(dopant)가 전자를 끌어당겨 전자가 제거되면 결합의 길이가 똑같은 영역이 확대되어 나타나며 이 영역에서는 전자가 비편재화 된다.

Soliton 영역은 CH 단위가 15개 정도에 이르게 나타나며 band gap 중앙부근의 비결합상태에 있는 전자를 비편재화시킨다. 따라서 (CH)_x에 doping을 하여 soliton을 형성시키고 soliton영역이 중첩되어 생성되면 도전체에 가까운 band 구조를 갖게된다.

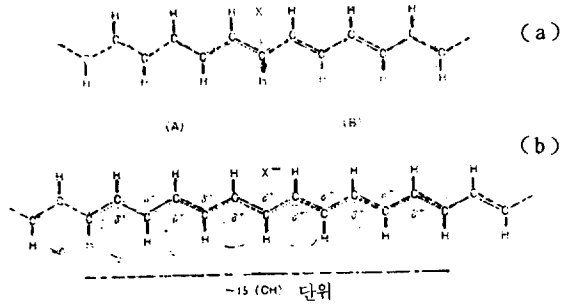


그림 4. Trans (CH)_x에서 soliton의 비편재화.

(a)는 1개의 CH단위에 편재화 되어 있는 전하.

(b)는 CH 단위 15개 마다 비편재화 된 전하를 나타낸 형태.

실제로 1개의 soliton이 중첩되어 나타날 수가 있다는 것이 보고되어 있다.⁸⁾

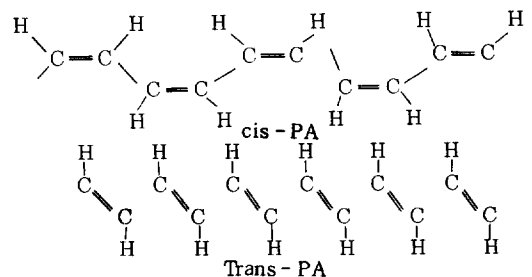
Conjugated polymer의 band gap energy E_g는 그림 5에 나타낸바와같이 고분자사슬의 길이가 길수록 감소한다. 예를 들면 polyalkylene (CR=CR')_n에서 band gap energy는 다음의 식으로 주워진다.

$$E_g = 4.75 \frac{2n + 1}{n^2} \text{ eV}$$

실온(300°K)에서 열에너지에의해 전자를 exciting시키자면 E_g = KT ≃ 0.025eV가 되어야 되므로 n ≃ 370정도가 요구된다. 그러나 중합도가 370이상되는 완전히 conjugated된 직선상의 polyalkylene을 제조하기는 매우 어렵다.

2.1.1 Polyacetylene(PA)

일반적으로 PA는 Ziegler-Natta 촉매인 Ti(OC₄H₉)₄ - Al(C₂H₅)₃ 계를 사용하여 acetylene gas를 표면 반응시킴으로써 film 형태로 합성되는데 -78°C에서는 cis형의 PA가 얻어지고 반응온도가 높아짐에 따라 trans형이 증가되는데 145°C 이상에서는 완전히 trans형 PA가 된다. 실온에서 합성한 PA는 cis와 trans의 두 이성체가 60%와 40% 정도의 비율로 구성되어 있다.



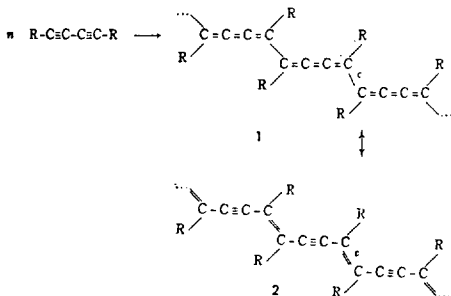
실온에서 PA의 전기전도도는 trans 형이 $10^{-4} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ 로 전형적인 반도체이고 cis 형은 $10^{-9} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ 로 거의 절연체에 속하며 band gap energy는 trans 형이 0.6 eV, cis 형이 1.0 eV이다.

PA film의 제조^{8),9)}, 구조^{10),11)}, 반응성^{12)~14)}, doping¹⁰⁾, 전도성^{15),16)}, 2차전지의 전극으로의 응용등에 대해서는 인용한 참고문헌을 참고하기바란다. PA는 不溶不融의 물질인데 그 중합방법에 따라 film 형태 이외의 것은 용도에 따라 성형하지 않으면 안되는데 이 성형시에 공기와 접촉되어 산화 되거나 가교구조가 되어 conjugated double bond가 적어지므로 안정화처리를 하여야한다. 최근에는 PA의 기계적강도나 전도성을 향상시키기 위하여 배향성이 좋은 film을 얻는 새로운 합성법이 A. G. MacDiarmid,¹⁷⁾ 電電公社¹⁸⁾, 旭化工業(株)¹⁹⁾ 등에서 발표되고 있다.

여기에 대하여 PA의 측쇄에 치환기를 갖는 PA 유도체, Polycyanoacetylene, Polyphenylacetylene 등의 전기전도도는 $10^{-12} \sim 10^{-18} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ 정도로 매우 낮는데 그 이유는 치환기 R의 입체적 장애로 PA의 평면구조를 파괴하므로 구조적으로 불안정해지고 이로부터 ionization potential이 증가되기 때문인 것으로 해석된다.

Conjugated triple bond를 갖는 무색 diacetylene류의 monomer 결합을 자외선 또는 고 energy 방사선을 조사하거나 녹는점 이하로 열처리하여 bulk 중합시키면 금속광택을 나타내고 착색된 polymer 결합이 얻어진다.

일반적으로 치환기 R의 종류에 따라 1과 2 구조의 화합물이 생성되며 1화합물의 전도성에 대한 것을 표에 나타낸다.



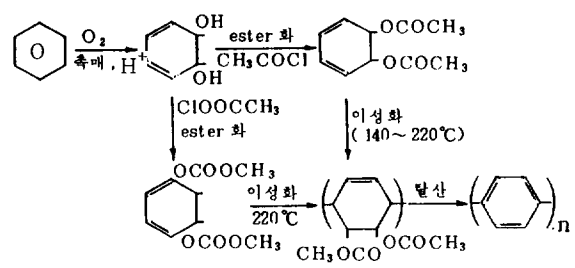
2.1.2 Poly(p-phenylene) (PPP)

PPP는 benzene을 $\text{AlCl}_3/\text{CuCl}_2$ 촉매 하에서 탈수중합시켜 얻으며 전도도는 $10^{-1} \sim 10^{-11} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ 정도이고 반응온도를 높여서 제조하게 되면 conjugated system이 증대되어 전도도도 증가된다.

표 1. Polydiacetylene 결정의 전도성²⁰⁾

置換基 R	$\sigma_{389 \text{K}} (\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$	$E_g (\text{eV})$
H	2×10^{-10}	0.84
$-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CONH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$	3.4×10^{-11}	0.8
$-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CONH}-\text{C}_6\text{H}_3-\text{CH}_3$	2.8×10^{-12}	0.77
$-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CONH}-\text{C}_6\text{H}_2-\text{CH}_3$	4.4×10^{-15}	0.99
$-\text{CH}_2-\text{O}-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$	8×10^{-11}	0.92

최근에 R. H. Baughman은 biphenyl, P- quater-phenyl 등과 같은 P-phenylene oligomer의 분말, film, 단결정을 AsF_5 기류중, 실온에서 24시간 방치하면 고체중합반응을 일으켜 AsF_5 가 doping된 PPP가 얻어진다는 것을 발표하였다.²¹⁾ 이 밖에도 ICI사²²⁾에서는 유전자 조작을 한 bacteria를 촉매로 하여 benzene을 생화학적으로 산화시켜 5,6-dihydroxycyclohexa-1,3-diene을 얻은 다음 ester화, 이성화 및 탈초산 반응을 시켜 PPP를 제조한 보고도 있는데 이것을 반응식으로 표시하면 다음과 같으며 반응식에서 ester 생성물까지는 액체로 취급할 수가 있어 PPP를 섬유상 또는 film 형태로 자유롭게 제조할 수 있는 특징이 있다.



또한 R. H. Baughman은 AsF_5 로 doping한 단중합체와 이들 monomer를 공중합시켜 얻은 공중합체에 대한 전도도를 비교한 결과를 표2에 요약하여 나타내었다.

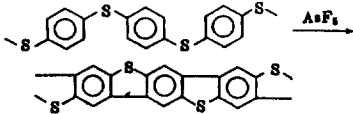
2.1.3 Poly(p-phenylene Sulfide)(PPS)

PPS는 benzene 고리가 동일 평면상에서 직접 연결되지 못하여 π 전자가 conjugated system으로 중

표 2. A_sF_5 로 doping 된 Homopolymer 와 Copolymer 의 전도도.

Homopolymer	$\sigma(\Omega^{-1} \text{cm}^{-1})$	$(\Omega^{-1} \text{cm}^{-1})$	共重合体
$\langle \text{CH}=\text{CH} \rangle_x$	1200	3	$\langle \text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{CH} \rangle_x$
$\langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle_x$	500		
$\langle \text{C}_6\text{H}_4-\text{S} \rangle_x$	1	0.02	$\langle \text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{S} \rangle_x$
$\langle \text{C}_6\text{H}_4-\text{O} \rangle_x$	10^{-3}		
		5×10^{-5}	$\langle \text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{S} \rangle_x$

첨되지 못하여 그 자체는 절연체이나 Lewis 산인 A_sF_5 등을 doping 하게되면 다음과 같이 축합반응을 일으켜 전도성을 나타낸다.²³⁾



PPS는 용해성과 녹는점이 있어 이 현탁액에 A_sF_5 를 통과시키면 청색의 용액이 얻어지는데 이 용액을 도포, 건조하면 유연성이 있는 전도성 film (전도도; $200 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$)이 얻어지는데 고체 doping 의 경우보다도 효과적이다.

2.1.4 Polypyrrole(PYR)

PYR은 용해하지않고 녹는점이 없는 물질로서 pyrrole용액의 전해중합에 의하여 전극판상에 석출시킬 수 있어 편리하다. 그러나 pyrrol은 구리전극과 착화합물을 형성하고 백금전극을 사용하여도 P YR이 밀착되어 박리시키기가 어렵다. 이에 대한 개량법으로서 탄소계 전극과 백금음극을 사용하고 물을 함유한 유기용제에 제 4 차 암모늄염과 pyrrol을 용해시킨 다음 2 V, 4 ~ 10mA 전류를 가해주면 탄소전극 판상에 BF_4^- 가 doping 된 PYR이 석출된다²⁴⁾. 이것은 검은색의 film 으로 전도도는 40 ~ $100 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ 이다.

2.1.5 Polyazine(PAZ)

PAZ는 1,3,5 - triazine과 $ZnCl_2$ 착화합물의 개환중합이나 또는 glyoxal 과 hydrazine 으로 부터 축합중합시켜 얻어지는데 전도도는 $10^{-1} \sim 10^{-5} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ 정도이다. 반응온도가 높아지면 전도도도 높아지는데 그것은 망목상구조가 증가되기 때문인 것으로 해석된다.²⁵⁾

2.1.6 열분해에 의한 평면계 Conjugated Polymer

고분자를 열분해시키면 conjugated double bond 가 증대되어 나타나는 경우가 있다. 예를 들면 polyacrylonitrile (PAN)을 진공중에서 가열하면 그림 5에 나타낸것과 같은 구조가되어 conjugated system 이 증대되어 나타나면서 전도율도 증가된다.

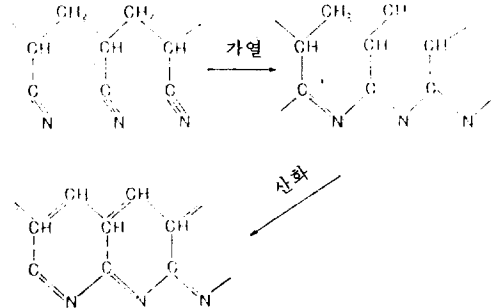
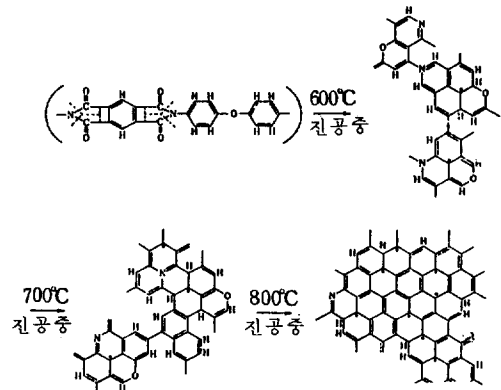


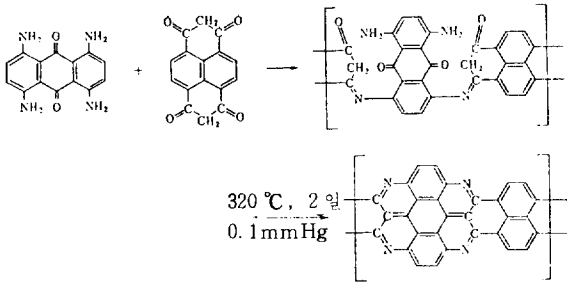
그림 5. PAN의 열처리에 의한 conjugated double bond 의 성장.

이밖에도 열분해 polymer 의 예로서 Poly [N,N' - (P, P' - oxydiphenylene) pyromellitimide] (H - film)이 있는데 이 film 을 $5 \times 10^{-6} \text{mmHg}$, $620 \sim 850 \text{ }^\circ\text{C}$ 로 열처리 하면 $10 \sim 5 \times 10^{-2} \Omega \text{cm}$ 의



낮은 저항을 갖는 화합물이 얻어진다. 이 화합물은 열처리하기전에 성형될 수 있어 성형후 열처리하면 열분해반응을 일으켜 전도성 물질로 된다.²⁶⁾

다음과 같은 Polymer도 보고되어 있는데 이 화합물은 $2 \times 10^{-4} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ 의 전도성을 나타낸다.²⁷⁾



2.2 Doping에 의한 전도성부여

전도성 고분자물질은 그 구조자체가 conjugated double bond의 system으로 이루어져있다. 하더라도 doping을 하기전에는 절연체나 반도체 정도의 전도도를 나타내는데 반하여 이들 재료중에 electron donor (D) 또는 electron acceptor (A)의 저분자물질을 doping하게되면 전자이동형착화합물을 형성하게되어 전도도의 향상을 가져와 금속과 같은 전도체로 된다.

PA의 경우 유효한 dopant로서 다음과 같은 화합물이 알려져있다.

a. Electron acceptor로 작용하여 PA에서 전자를 끌어 P형 반도체 또는 금속과같은 전도체를 만들어 주는 dopant는 다음과 같다.

- i) Halogen: $F_2, Cl_2, Br_2, I_2, ICl_2, IBr, IF_5$
- ii) Lewis 산: $PF_5, AsF_5, SbF_5, BF_3, BCl_3, BBr_3, FeCl_3, AlCl_3$
- iii) Protonic acid: $HF, HCl, HBr, HClO_4, ClSO_3H, CF_3SO_3H$
- iv) 기타: $O_2, XeF_2, AgClO_4, AgBF_4, NO_2BF_2$.

이들 dopant 중에서 halogen, HNO_3, O_2 등은 저농도에서는 dopant로 작용하지만 고농도가되면 이중결합에 첨가반응을 일으켜 절연체로 되어지기때문에 사용농도에 유의하여야 한다.

b. Electron donor로 작용하여 PA에 전자를 만들어 주는 dopant로서는 Li, Na, K, Rb, Cs 등과 같은 알칼리 금속이 있다.

c. 전기화학적인 방법으로는 tetraalkyl ammonium (R_4H^+) 이온이나 tetraphenylphosphonium (Ph_4P^+) 이온을 doping하며 n형 반도체나 금속과

같은 전도체를 만드는 방법이 있다.

d. Diallylsulfonium 염 또는 diallyl iodonium 염에 자외선을 조사하여 분해반응을 일으키고 protonic acid를 생성시킨다음 광조사부부에만 전도성을 부여해주는 광개시 doping법이 IBM에서 개발되어 주목을 끌고있다. PA에 각종 dopant를 doping한 결과 전기전도도의 변화를 표 3에 그리고 doping에 의한 전도성 고분자의 전도도를 Table 4에 나타낸다.

각종 dopant 중에서 가장 대표적인 화합물은 AsF_5 로서 AsF_5 를 doping한 PA의 전도도가 $1.2 \times 10^3 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$, PPP가 $5 \times 10^2 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ 정도인데 금속의 경우 Ag가 6.17×10^5 , Cu가 6×10^5 , Fe가 $1.0 \times 10^5 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ 로 아직 2 차수(order) 정도의 차이가 나고있지만 graphite가 $2.5 \times 10^4 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ 로

표 3. 각종 Dopant를 doping한 Polyacetylene의 전도도.

	($\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$)
	25°C
cis-(CH) _x	1.7×10^9
trans-(CH) _x	4.4×10^5
A.p-Type (Electron - Attracting) Dopants.	
trans - [CH(HBr) _{0.04}] _x	7×10^{-4}
trans - [CHBr _{0.28}] _x	4×10^{-1}
cis - [CHCl _{0.30}] _x	5.5×10^2
trans - [CHI _{0.20}] _x	1.6×10^2
cis - [CH(IBr) _{0.10}] _x	4.0×10^2
trans - [CH(AsF ₅) _{0.10}] _x	1.2×10^3
cis - [CH(AsF ₅) _{0.10}] _x ^c	4.0×10^2
cis - [CH(SbF ₆) _{0.05}] _x	4.0×10^2
cis - [CH(SbCl ₆) _{0.0095}] _x	1×10^1
cis - [CH(SbCl ₅) _{0.022}] _x	2
cis - [CH(BF ₂) _{0.09}] _x	1×10^2
cis - [CH(ClO ₄) _{0.0645}] _x	9.7×10^2
cis - [CH _{1.01} (AsF ₅ OH) _{0.01}] _x	ca. 7×10^2
cis - [CH(H ₂ SO ₄) _{0.106} (H ₂ O) _{0.070}] _x	1.2×10^3
cis - [CH(HClO ₄) _{0.127} (H ₂ O) _{0.297}] _x	1.2×10^3
B.n-Type (Electron-Donating) Dopants ^c .	
cis - [Li _{0.30} (CH)] _x	2.0×10^2
cis - [Na _{0.21} (CH)] _x	2.5×10^1
cis - [K _{0.16} (CH)] _x	5.0×10^1
trans - [Na _{0.28} (CH)] _x	8.0×10^1
a) "cis" or "trans" refers to the principal isomeric composition before doping.	
b) composition by elemental analysis except where stated otherwise.	
c) composition by weight uptake.	

이와는 1 차수 정도 낮은 상태이다. 따라서 전도성을 향상시키기 위하여는 새로운 dopant 가 개발되어야 되겠다.

PA에 dopant 의 농도를 증가시키면 그림 6에 나타낸바와같이 0.01~0.02 mole %의 I_2 , $A_s F_5$ 등을 doping 할 경우 반도체 - 금속(SM) 전이현상과 비슷한 형태로 급격히 전도성이 향상되며 0.03 mole %정도에서 포화된다.

표 4. Doping 의한 전도성 고분자의 전도도.

고 분 자	Dopant	농 도 ^a	전 도 도 ($\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$)
cis-PA	I_2	0.25	360
	$A_s F_5$	0.28	560
tran-PA	$A_s F_5$		1200
PPP	$A_s F_5$	0.42	145
	$A_s F_5$		500
PYR	BF_4	0.25	100
	I_2		100
PPS	$A_s F_5$	0.1	1
수 은			104
구 리			6×05

a. dopant 농도는 고분자 반복단위의 mol/mol이고 실온에서의 전도도임.

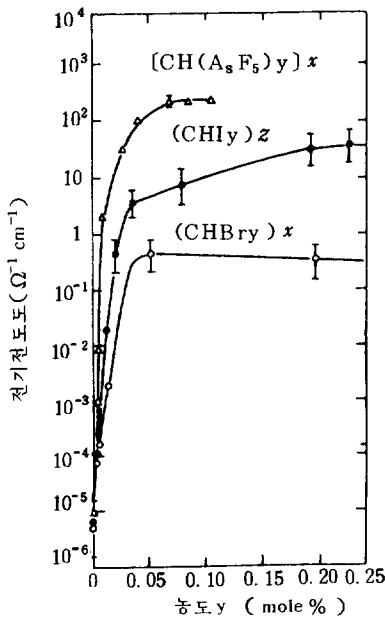


그림 6. Electron acceptor 의 doping 농도에 따른 전기 전도도.

2.3 전도성 복합재료

각종 특징을 갖는 합성수지의 개발이나 응용에 대

한 연구가 진척됨에 따라 기존의 수지에 제 2 또는 제 3의 물질을 첨가하여 복합화시킨 복합재료에 대한 연구가 많이 진행되고 있다. 이 중에서 전도성 복합재료는 전자산업과 에너지 산업의 급속한 발전과 합성수지의 다기능화에 따라 많은 관심을 끌게 되었다.

일반적으로 물리·화학적으로 고분자물질에 전자기능성을 도입하는 방법보다는 복합화에 의한 전자기능성 부여방법이 실용화에 많이 이용되고 있는데 이때 충전제의 분산조성과 생산기술면에서 유의를 하여야 한다. 플라스틱, 고무와 같은 절연체에 카본블랙, Al 등의 도체충진입자를 분산시켜 도전기능을 갖는 복합재료($10^{-9} \sim 10^3 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$)가 개발되어 탄소전극 기열장치, 전기도금몰드, 도전성도료(은분쇄인트, 탄소페인트), 도전성 잉크(인쇄회로배선), 도전성 고무(계산기 키보드), 도전성 접착제 등에 이용되고 있다.

이밖에도 고분자물에 황화카드뮴, 황화아연 등의 분말을 분산시키면 광전도성기능을 갖는 복합재료가 된다. 또한 투명하면서 가요성, 내열성, 기계적 성질이 우수한 polyester 같은 투명한 film에 산화인디움과 같은 전도성 재료를 진공증착으로 coating시키면 투명전도성 film이 만들어져 유용하게 사용되고 있다.

3 전도성 고분자의 응용과 전망

Doping 된 PA는 그 전기전도도가 금속보다도 2 차수정도 낮기때문에 전력 cable로 사용하기는 어렵다. 그러나 밀도가 구리의 경우 8.92인데 비하여 그 1/10정도인 0.8이므로 밀도에 대한 전기전도도를 비교하면 큰 차이가 나지않으나 실용화 단계까지는 고분자자체의 안정성과 가공성등이 증진되어야 하는 많은 문제점이 있다.

현재 가장 진전을 보이고 있는 분야로는 PA나 PPP를 축전지에 응용한 것으로서 Pennsylvania 대학의 MacDiarmid는 PA를 전극으로 사용한 축전지가 현재 납축전지에 비해 25배의 power density를 나타내며²⁸⁾ PPP를 전극으로 사용한 축전지가 PA를 사용한 것보다 높은 Voc 값을 나타낸다는 것이 미국 Allied Chemical 사에 의해 연구되어 발표되고 있다. 여기에서 문제가되고있는 것은 전해액에 따라 脱doping 현상이 일어나게 되는데 전해액의 선택이 문제가 되며 이에 대한 연구가 집중되고 있다.

태양전지에의 응용, 즉 energy 변환재료로서 가능

성에 대한 연구도 많이 진행되고 있는데 이를테면 태양에너지 전기를 전기에너지로 전환시키는 photovoltaic 장치²⁹⁾, solar cell의 개발³⁰⁾에 관한 것이다. 이를테면 Al/PA - Au로 구성된 태양전지로 실험한 결과 광변환율이 ~ 1%, 7 mW/cm²가 얻어졌으며 Si 또는 a-Si에 비해서는 변환율이 낮으나 면적을 넓게, 그리고 輕量化하기 쉬운 장점이 있다.

또한 전도성고분자물질을 고분자자석으로 사용할 수도 있다. 종래의 고분자재료는 단순한 절연체로 사용되어 왔으나 최근에 壓電性, 焦電性, 및 高電導性의 기능이 주위집에 따라 지금까지 사용되어왔던 금속이나 무기재료를 대체할 수 있는 가능성이 있게 되었으나 중요한 성질의 하나인 磁性에 관해서는 무기재료와 비교하여 비슷한 자성을 나타내는 유기고분자재료는 아직도 개발되어 있지 않고 있다. 자성율은 주로 물질내의 radical의 농도에 의한 것으로 밝혀져 있는데 일반적으로 이는 매우 불안정하여 쉽게 주위의 전자계와 상호작용을 하여 對電子를 구성하고 常磁性을 잃어버린다. 이를테면 PA는 cis형에서 trans형으로 이성화를 일으키면 spin 밀도가 10¹⁹개/g로 된다. Electron acceptor를 doping하게 되면 전도율은 급격히 상승하게 되지만 不對電子밀도는 반대로 급격히 감소한다. PPS에 삼산화유황을 doping하게 되면 전도율의 향상과 더불어 radical spin 농도도 현저히 증가된다. Doping농도 100%에서 不對電子밀도는 5 × 10²⁰개/g로 되는데 이 값을 monomer당으로 환산하면 Avogadro수와 거의 같아져 높은 level의 常磁性을 나타내게 되는데 이와 같이 생성된 radical은 비교적 안정하여 상온에서 6개월이상 이 되어도 그 농도가 반정도밖에 감소하지 않는다. 이와 같이 radical 농도와 배향을 제어할 수만 있다면 유기고분자재료가 자성체로 될 가능성이 있고 hole 소자와 그밖의 자기감응소자 및 사출성형이 가능한 자성체로 그 응용이 비약적으로 증대될 것으로 보인다.

이밖에도 전도성고분자재료는 전자파차폐 재료로 사용된다. 유럽, 일본 등에서는 전자기기에서 발생하는 전자파 noise가 전자파장애(electromagnetic interference; EMI)를 일으켜 사회적문제가 되므로 이를 규제하기 위한 입법화가 진행되고 있으며 미국에서 1983. 10월 이후부터 FCC에서 전자파 최대허용치를 규제하고 있어 전자파 shielding에 대한 기술개발이 급속히 진행되고 있다. 이 방법은 전도성 도료를 만들어 도장하는 것으로 니켈, 구리 또는 은과 같은 금속미립자를 합성수지등에 잘 배합하

여 전기전도성 도료를 만들고 전자기기플라스틱 housing에 도장하여 도전화시켜주므로 전자파를 차단시켜 준다.

日本電氣가 최근에 개발하여 주목을 받고있는 전파흡수 복합재료는 입사된 전파를 반사시키지 않고 전파의 에너지를 열로서 소비하는 것이다. 전파흡수체에는 전기적 손실을 이용하는 것, 자기적 손실을 이용하는 것, 그 양자를 이용하는 것이 있는데 탄소 입자를 분산시킨 플라스틱은 전기적 손실을 이용한 전파흡수체이고 felite를 분산시킨 것은 자기적 손실을 이용한 전파흡수체이다. 이용되는 수지는 chloroprene 고무, 에폭시수지, 폴리스티렌, 페놀수지 등이다. 이것은 위성통신에서 여러개의 주파수대를 동시에 이용하는 경우 不要散亂波나 상호간섭현상을 제거하는데 이용되거나 레이다 탐지를 피할 수 있는 항공기에 이용이 가능하다.

전도성고분자재료를 각종 분야에 이용할 수 있는 가능성은 많지만 실용화 단계까지에는 아직도 많은 문제점이 있다. 특히 전도성 고분자자체의 안정성, 가공성에 대한 것이나 또한 각종 전도성 고분자재료의 전기전도도에 대한 것도 재료의 합성조건, 정제조건, 열분해조건, 복합조건, doping조건, 가공조건 등에 따라 다르므로 이들을 전도성재료, 반도체재료, energy 변환재료, 기록용재료, 각종 전기부품재료, 금속 및 무기물 대체재료로 이용하기 위하여는 우리도 전기재료, 고분자재료 관련분야에서 협력하여 이들에 대한 기본적인 기술을 하루빨리 축적해 나가야 될 것으로 사료된다.

참고문헌

- 1) W.A. Little, Phys. Rev. A, **134**, 1416 (1964).
- 2) V.V. Walatka, Jr., M.M. Labes, and J.H. Perlstein, Phys. Rev. Lett., **31**, 1139 (1973).
- 3) C.K. Chiang, C.R. Fincher, and A.J. Heeger, Phys. Rev. Lett., **39**(17), 1098 (1977).
- 4) Ibid., J. Chem. Phys., **69**(11), 5098 (1978)
- 5) C.K. Chiang, M.A. Drug, S.C. Gau, E.J. Louis, A.J. Heeger, and H. Shirakawa, J. Ame. Chem. Soc., **100**, 1013 (1978).
- 6) L.R. Anderson, G.P. Pez, and S.L. Hsu, J. Chem. Soc. Chem. Comm., 1066 (1978).
- 7) B.R. Weinberger et al, Phys. Rev. B., **20**, 223 (1977).
- 8) 雀部, 工業材料, **31**(9), 99 (1983).

- 9) T. Ito, H. Shirakawa, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., **13**, 1943 (1975).
- 10) Seymour, "Conductive Polymer" p.137 (1981), Plenum Pub. N.Y.
- 11) A.J. Janes et al., J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed., **18**, 45(1980).
- 12) Jap. Pat., 56-136469.
- 13) A.G. MacDiramid et al., J. Polym. Sci. Technol., **15**, 227 (1981).
- 14) Ibid., J. Electro Chem. Soc., **128**(8), 1651 (1981).
- 15) R.H. Baughman, Chem. Rev., **82**, 209 (1982).
- 16) 白川, 高分子, **32**, 431 (1983).
- 17) A.G. MacDiamid, J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed., **20**, 305 (1982).
- 18) Jap. Pat., 58-152043.
- 19) 旭化成工業 編, 第 1 回次世代産業基盤技術 Symposium 高機能性材料 p.93 (1983)
- 20) G. Wegner, Makromol. Chem., **154**, 35 (1972).
- 21) R.H. Baughman, L.W. Shacklette et al., J. Chem. Phys., **73**(8), 4098 (1980).
- 22) D.G.H. Ballard et al., J. Chem. Soc., Chem. Commun., **1983**, 854.
- 23) K. Yoshino et al., Japan J. Appl. Phys., Partz, **22**(5), 285 (1983).
- 24) Jap. Pat., 58-89639.
- 25) D. Wöhrle, Makromol. Chem., **175**, 1751 (1974).
- 26) S.D. Bruck, Polymer, **6**, 319 (1965).
- 27) J.L. Gilson and W.R. Hertler, J. Polym. Sci., B, **14**, 151 (1976).
- 28) P.J. Nigrey, A.G. MacDiarmid, and A.J. Heeger, Mol. Cryst. Liq. Cryst., **83**, 309 (1982).
- 29) B.R. Weinberger and S.C. Gau., Synthetic Metals, **4**, 187 (1982).
- 30) J. Tsukamoto, H. Ohgashi, and A. Takahashi., Synthetic Metals, **4**, 177 (1982).