

전도성 고분자의 응용과 동향

이 명 훈

1. 서 론

고분자의 특징 중에서 금속 재료와 구별되는 가장 큰 특징은 전기를 통하지 않는 것이다. 실제로 이러한 성질은 고분자가 절연 재료로서 사용되기에 아주 적합한 이유가 되고 있다. 그런데 지난 20여년 동안 새로운 종류의 고분자들을 중심으로 약간 특이한 일 들이 진행되어 왔는데, 이 새로운 종류의 고분자는 기존의 고분자와는 달리 상당한 정도의 전기를 그 자체로서 흐르게 할 수 있는 성질을 가졌으며 사람들은 이를 “합성 금속” 또는 “전도성 고분자”라는 이름으로 부르게 되었다.

전도성 고분자 이전에도 전기를 통하는 유기 물질에 대한 연구는 진행되어 오고 있었다. 그러던 중 1970년대 초 폭발성이 강한 무기 고분자인(SN)_x가 0.3 K에서 초전도성을 갖는다는 사실이 밝혀지고¹ 1977년에는 Shirakawa가 합성한 polyacetylene이 iodine에 의해 doping되면 전도도가 무려 10억 배나 증가된다는 사실이 밝혀지게 되면서² 전도성 고분자는 많은 과학자들에게 관심의 대상이 되기 시작한 것이다.

이러한 전도성 고분자 들은 발표될 당시 이미 여러 가지 문제점 들을 보여 주고 있었는데, 예를 들면 가공성이 거의 없고 기계적으로도 약하며 특히 공기 중에서 쉽게 반응하여 전도도가 급격히 떨어지는 성질이 있었다. 그렇지만 이런 문제점들은 일반적인 유기 고분자가 가지는 특성 즉 뛰어난 가공성, 경량성, 물성 조절의 용이성, 그밖에 이미 높은 수준에 도달한 당시의 플라스틱에 대한 지식과 기술 들을 고려할 때 조만간 해결될 것으로 믿어졌다.

1980년대 초에 응용이 가능하다고 예측된 기술 만해도 rechargeable battery를 포함하여 전선, 회로 기판, 반도체 소자, 변색 소자 등 수십 가지에 달하였는데,^{3~5} 물론 여기에는 “processable하고 안정하며 높은 전도도가 있는 전도성 고분자를 만들 수 있다면”이라는 대전제가 항상 뒤따

랐다.

1980년 중반에 와서 이러한 기대와 흥분은 점차 가라앉고 전도성 고분자를 바라보는 시각은 냉각되기 시작하였는데, 왜냐하면 전도성 고분자에 대한 이론적 규명이 불충분하기 때문에 발생하는 또는 이로 인해 극복하지 못하는 상업화에 앞서 해결해야 할 과제들 때문이었다. 즉, 용매에 녹지도 않고 가열해도 녹지 않는 가공성의 문제, 전도도 증가의 한계, 결정성 증가나 defect를 줄이는 방법의 기술 부족, 얻어진 전도성 고분자의 characterization, 구조와 전도 기구의 이해 부족 등이 바로 그것들이다.

1980년대 말과 1990년대 초에 와서 이러한 비판적인 분위기에 조금씩 변화가 일기 시작하게 된다. 즉 이러한 과제들을 해결할 수 있는 breakthrough들이 조금씩 발견되게 되었으며^{6~12} 그 결과로 몇 가지 실용적인 시제품들이 선을 보이게 된 것이다. 이러한 breakthrough들은 결국 화학자들이 어떻게 전도성 고분자의 전도도는 그대로 유지하면서 이들을 용매에 녹게 할 수 있는지를 알게 되고, 기존 고분자와의 복합화를 통해 가공성을 향상시키기도 하며, 새로운 구조의 고분자를 설계할 수 있게 되었을 뿐만 아니라, film이나 fiber, molding 등의 가공 기술의 발달이 그 원천이 되었기 때문이다.

이와 같은 “합성 금속”을 연구하는 사람들의 모임인



이명훈

- 1977. 3~ 서울대학교 화학과(B.S.)
- 1981.2
- 1981. 3~ KAIST 화학과(M.S.)
- 1983.2
- 1983. 3~ KAIST 화학과(Ph.D.)
- 1986.8
- 1989. 3~ Monsanto Chem. Co.
- 1990.3 (Post-Doc)
- 1986.10~ 한국화학연구소(책임연구원)
- 현재

Applications and Trends in Conducting Polymers

한국화학연구소 고분자 소재연구부(Myong-Hoon Lee, Advanced Polymer Div., Korea Research Institute of Chemical Technology, P. O. Box 107, Yuseong, Taejeon, 305-606, Korea)

ICSM '94(International Conference on Science and Technology of Synthetic Matels)가 금년에는 한국에서 지난 7월 성공적으로 개최되었으며 천 여 편의 국내외 우수한 연구 결과를 놓고 열띤 논쟁을 벌인 바 있는데, 단일 연구 분야에 집중된 과학 심포지움으로서는 세계 최대의 참가자를 자랑할 정도로 전도성 고분자는 많은 과학자들에게 중요 관심사가 되고 있는 것이다. 그것은 지금까지의 연구들이 바탕이 되어 조만간 상용화가 가능한 전도성 고분자의 출현이 거의 확실시 되어가기 때문일 것이다.

바야흐로 전도성 고분자는 이제 본격적인 활용의 시기를 눈앞에 두고 있으며 이 시점에서 전도성 고분자의 현황을 응용 기술을 중심으로 되짚어 보는 것은 의의 있는 일이라 할 수 있다.

2. 전도성 고분자의 현황

전도성 고분자 자체에 대한 설명은 이미 여러 편의 우수한 총설이 발표되어 있기 때문에 본 원고에서는 다루지 않도록 하며 여기에서는 각각의 고분자를 중심으로 현재 각국에서 진행되고 있는 연구 추세를 대해 알아보도록 한다.

표 1에는 현재까지 알려진 전도성 고분자들 중에서 대표적인 몇 가지 구조에 대해 나타내었다. 그러나 실제로는 매년 10~20종 이상의 새로운 구조의 전도성 고분자가 발표되고 있으며, 그 밖에도 약간의 구조 변경을 통한 전도성 고분자의 종류는 상당히 많다고 할 수 있다.












이들 중 polyaniline의 경우와 같이 이미 130년 전에 합성되어진 것도 있으며, poly(isothianaphthene)과 같이 최근에 합성되어진 것도 있지만 전도성 고분자로서 본격적인 연구가 시작된 것은 polyacetylene이 처음이다.

2.1 Polyacetylene

1974년 Tokyo Institute of Technology의 H. Shirakawa가 Ziegler-Natta 촉매를 사용하여 polyacetylene을 합성하였는데 이 고분자는 금속광택을 지닌 부도체였다. 그러나, 1977년 Shirakawa, MacDiarmid, Heeger 등의 공동 연구로 산화제와 반응하여 생성된 polyacetylene의 전도도가 10^9 배 증가하게 되는 것이 밝혀진 이래로,² polyacetylene은 구조가 간단하고 전도성이 뛰어나기 때문에 많은 연구가 진행되어 왔으며, 지금도 이론 화학자나 물리학자들에게는 가장 중요한 연구 테마가 되고 있다.

주된 연구 과제로는 전도 기구에 대한(특히 doping) 이론적 연구와 crystal structure에 대한 연구, 새로운 합성법 개발 연구, 전도도의 대폭적인 향상 연구 등이 있으며, 예를 들면 BASF의 H. Naarman등과 같이 silicone oil 중에서 Shirakawa catalyst를 사용 고온(150°C)에서 polyacetylene을 중합하여 10^5 s/cm의 전도도를 얻거나¹³ liquid crystalline solvent에서 중합하면서 align하는 방법 등이

표 1. 여러가지 전도성 고분자의 보기

Polymer	Structure	Doping materials	Approximate conductivity (S/cm)
Polyacetylene	(CH) _n	I ₂ , Br ₂ , Li, Na, AsF ₅	10,000 ^a
Polypyrrole		BF ₄ ⁻ , ClO ₄ ⁻ , tosylate ^b	500~7500
Polythiophene		BF ₄ ⁻ , ClO ₄ ⁻ , tosylate ^b , FeCl ₄ ⁻	1000
Poly(3-alkylthiophene)		BF ₄ ⁻ , ClO ₄ ⁻ , FeCl ₄ ⁻	1000~10,000 ^a
Polyphenylene sulfide		AsF ₅	500
Polyphenylene-vinylene		AsF ₅	10,000 ^a
Polythienylene-vinylene		AsF ₅	2700 ^a
Polyphenylene		AsF ₅ , Li, K	1000
Polyisothianaphthene		BF ₄ ⁻ , ClO ₄ ⁻	50
Polyazulene		BF ₄ ⁻ , ClO ₄ ⁻	1
Polyfuran		BF ₄ ⁻ , ClO ₄ ⁻	100
Polyaniline		HCl	200 ^a

^a Conductivity of oriented polymer, ^b p-Toluenesulfonate.

알려져 있다.⁶ 그러나, 가공성이나 불안정성 등이 문제점으로 부각되면서 전도도 향상 연구는 이론적인 또는 흥미 본위의 연구로서 진행되는 반면, 응용 연구 분야에 있어서는 다소 소외되는 경향이다.

2.2 Poly(heteroaromatics)

1979년 IBM(San Jose)의 Diaz 등이 pyrrole의 전기화학적 산화 중합에 성공한 이래로¹⁴ 1982년에는 프랑스 과학자인 G. Tourillon과 F. Garnier 그리고 IBM의 일부 과학자들에 의해 polythiophene이 발견되어¹⁵ 새로운 전도성 고분자의 구조로서 많은 연구가 진행되어 왔다. 이들의 정확한 구조는 아직 완전히 밝혀지지 않고 있지만 G. B. Street와 D. Pfluger 등의 X-선 분광학 연구에 따르면¹⁶ 대부분 2,5-위치의 중합체이지만 이중에서 많게는 약 30% 정도까지 2,5-중합이 아닌 중합이 일어날 수도 있다고 보고되고 있다.

이들은 전기 화학적으로 합성되어 전극상에 직접 film

형태로 얻어질 뿐 아니라 전기화학적 제어에 의해 물성의 조절이 가능하고 전도도도 비교적 높으면서 공기 중이나 수분에 대해 매우 안정한 특성을 지니기 때문에 1980년대의 중요 연구가 이들에 집중되어 왔다.

특히 이들 중에서는 3-alkylthiophene과 같이 soluble한 전도성 고분자가⁷ 발견되면서 여러 가지 응용 연구가 진행되고 있으며, 최근에는 3-alkylpyrrole의 연구나 functional group(예: viologene)이 치환된 유도체에 대한 연구도 알려져 있다.¹⁷

최근에 Yoshino나 Reynolds(Hoechst Cellanese) 등은 이들을 사용하여 melt-spun flexible fiber등을 발표하고 있으며,¹⁸ molding compound의 연구도 알려져 있다. Sugimoto(Osaka U.) 등은 이들의 pressure sensitive color change에 대한 특성을 발표하기도 하였다.¹⁹

1987년 Wudl과 Heeger 등은 alkylsulfonate가 치환된 thiophene을 발표하였는데 이 고분자는 최초의 수용성 전도성 고분자로서 10 s/cm 정도의 전도도를 갖는다고 알려져 있다.²⁰ 또한 이들은 band-gap 에너지가 1.0 eV 이하인 전도성 고분자를 구조 설계하고 합성하였는데, 이것이 poly(isothianaphthene)이다.⁹ 이 고분자는 물리화학자들에 의해서 구조가 설계되고 유기화학자들에 의해 합성되어진 최초의 전도성 고분자로서 그 가치를 찾을 수 있을 뿐 아니라 band gap energy가 낮기 때문에 doping된 상태에서 IR을 흡수하면서 UV 및 Vis에 투명한 특성이 있어서 최초의 투명 전도성 film의 예로서 보고 되었다.

2.3 Polyaniline

Polyaniline은 이미 130년 전에 Letheby에 의해 합성되었던 고분자로서 1968년 pH에 따라 전도도가 몇 십만 배 이상 변한다는 사실이 프랑스 과학자인 M. Jozefowicz에 의해 밝혀지고 1980년에는 산에 의한 doping에 의해 전도도가 10^{13} 배 까지 증가하는 것으로 알려지면서 전도성 고분자로서 관심이 모아지게 되었다. Polyaniline은 지금까지 알려진 전도성 고분자 중에서 아마도 가장 많은 응용 연구가 되어진 것으로 볼 수 있는데 그 이유로는 이 고분자가 합성이 쉽고 가격이 싸면서, 우수한 전도도와 기계적 물성을 가지는 동시에 여러 가지 가공성을 갖도록 할 수 있기 때문이다. M. Jozefowicz의 연구는 E. M. Genies(Centre d'Etudes Nucl. in Grenoble, France), M. S. Wrighton(MIT) 등에 의해 계속되어 왔으며, F. Wudl(Santa Barbara), Baughman, L. W. Shacklette(Allied Signal) 등에 의해 그 구조가 서서히 밝혀지게 되었다. A. Epstein(O. S. U.), A. Heeger(Santa Barbara), Y. Cao(Uniiax) 등은 emeraldine 상태에서 이 고분자의 부분 결정성을 밝힌 바 있다.²¹ 이 고분자는 그 산화 상태와 pH에 따라 여러 가지 형태의 구조를 가지게 되지만 emeraldine 염의 상태에서만 전도도를 가지게 된다. MacDiarmid 등은 주로 polyaniline에 대한 연구를 진행 중에 있는데, 이들은

최근 NMP에 녹아서 가공성이 우수하며, 전도도가 10^2 s/cm 정도인 polyaniline들을 제조할 수 있다고 보고하였다.¹⁰ Y. Wei(Drexel Univ.) 와 MacDiarmid 등은 NMP 용매에서의 GPC 실험으로부터 이 중합체가 합성되면 두 개의 분자량 분포를 갖으며 이는 중합 과정 중에 pernigraniline이 중요한 작용을 하기 때문임을 밝혔다.²²

2.4 그 밖의 고분자

그밖에도 poly(phenylenevinylene),²³ poly(thienylenevinylene)²⁴ 등과 같이 가공성이 있는 전위체(precursor)를 사용한 전도성 고분자도 알려져 있으며, 이들은 전도도가 높으면서 안정성이 뛰어나서 앞으로 중요한 활용이 기대되고 있다.

이러한 종류의 전도성 고분자 뿐 아니라 현재에도 한 달에 몇 가지씩 새로운 구조의 전도성 고분자가 발표되고 있으며 또 이들과 기존 상용 고분자를 섞어 얻을 수 있는 복합체 등의 변이를 포함한다면 그 가짓수가 너무 많아서 여기서 모두 언급할 수는 없을 것이다.

2.5 향후 연구 전망

대부분의 기초 연구는 전도성 고분자의 치명적인 약점인 열, 산소, 빛, 물 등에 대한 안정성을 극복하고 주어진 목적에 사용될 수 있을 만한 화학적, 기계적, 전기적 성질을 갖도록 하려는 욕구에 의해 주도되어질 것이다.

예를 들면 thiophene ring의 수소 대신 long alkyl chain을 치환 시켜 soluble polythiophene을 얻도록 하는 연구라든지,^{7,8} poly(phenylenevinylene)²³ 등과 같은 전도성 고분자의 교대 공중합체 연구 등이 바로 이러한 것이라고 할 수 있겠다.

Doping에 대한 개념도 좀더 체계적인 연구가 이루어져야 할 필요가 있다. Dopant anion들은 전도성 고분자의 modification에 중요한 영향을 미친다는 것이 알려져 있다.^{25,26} 초기의 전도성 고분자 연구에서는 이러한 doping mechanism에 대한 이해 없이 "trial-and-error"에 의존하여 고분자의 물성을 변화시키려는 방식이 대부분이었지만, 결국 이에 관련된 근본적인 현상에 대해 기초 과학적으로 이해하는 것이 논리적으로 임의의 물성 변화를 꾀하는데 필요하게 될 것이다. Polyaniline에 있어서 protonic acid doping에 의해 전도도가 급속 영역에 이를 때 polymer chain 내의 많은 전자들은 변화가 나타나지 않는다는 사실이 알려져 있는데,²⁷ 이러한 식의 연구가 다른 system에 대해서도 행하여 질 수 있다.

그 동안의 상당한 진보에도 불구하고 그 밖의 몇 가지 근본적인 현상에 대한 해석에 있어서, 예를 들면 부도체·전도체 간의 전이 현상, 분자 내·분자간 전자 전이 현상에 대해서는 아직 미지의 세계로 남아 있다. 또한 이러한 현상과 전도도, 분자량, conjugation length와의 관계에 관한 연구도 계속 진행될 것이며, 따라서 polyacetylene에 대한 연구는 model system으로서의 단순성 때문에 더욱 활발히

행해질 것으로 보인다. Polyacetylene의 물리적 현상에 대해서는 이미 conjugated polymer라는 우리의 개념을 넘어선 연구가 진행되고 있다.^{28,29}

전도성 고분자의 전도도 향상에 대한 연구도 현재와 마찬가지로 계속 진행될 것임에 틀림 없다. Iodine으로 dope된 polyacetylene중에는 과거 200 s/cm의 전도도에 비할 때 최근 30,000 s/cm 이상의 높은 전도도를 갖는 polyacetylene이 놀랄 만큼 안정하다는 사실 등도 이러한 연구를 고무시키는 결과라 할 수 있겠다.¹³

또한 초전도성 고분자에 대한 연구가 전에 없이 활발해지기 시작하였는데 유기 charge-transfer salt의 많은 수가 초전도성을 나타내고,³⁰ 이미 몇 가지 고분자가 밝혀진 이상 고온 초전도체의 발견은 가능성이 있는 연구가 될 것으로 보인다. 특히 이 분야의 연구는 이번에 서울에서 열린 ICSM '94에서 지난 ICSM 들에 비해 두드러지게 증가된 수의 논문이 발표되어 주목을 받음으로서 최근의 연구 동향을 간접적으로 나타내고 있다.^{31~36}

전혀 새로운 구조의 전도성 고분자를 설계 합성 하는 일도 계속될 것이며, 조만간 놀랄 만큼 바람직한 물성을 지닌 새로운 종류의 전도성 고분자가 반드시 발견될 것이다. 현재에도 한 달에 십 여쪽씩의 새로운 전도성 고분자가 발표되고 있는데, 이들 중에는 용매나 열에 의해 녹아서 가공이 쉬우며, 전도도가 도체 영역에 도달하는 우수한 것들도 포함되어 있다. 또한 앞으로 언젠가는 전도도가 금속 영역에 이르거나, 가혹한 조건에서도 안정하고 탄성을 지닌 것, 그밖에 전기 변색성 등의 특수한 물성을 지닌 것들도 발견되게 될 것이다. 왜냐하면 전도성 고분자의 여러 가지 기본적인 원리에 대해 보다 많은 정보가 얻어지면, 이에 따른 분자 구조의 설계와 합성이 가능하게 되고 따라서 위와 같은 물성을 지닌 새로운 구조의 전도성 고분자의 창출이 가능하게 되기 때문이다.

이 밖에도 종래의 상용 고분자와의 복합화 연구나,^{37~39} 탄성 전도성 고분자 연구^{40,41} 및 전도성 고분자의 새로운 특성 연구, 예를 들면 polyacetylene의 비선형 광학적 성질⁴² 등에 관한 연구들도 꾸준히 연구되어야 할 과제들이다.

3. 전도성 고분자의 응용

초창기 모든 사람들이 흥분했던 이유는 전도성 고분자가 가지는 다양한 응용 가능성이었다. 그러나 앞서 말한 바와 같이 산화 안정성이나 가공성과 같은 기본적인 문제점이 해결되지 않은 상태에서 기대와 흥분은 곧 실망과 포기로 이어질 수 밖에 없었다. 그러나 최근에 들어서면서 여러 가지 종류의 가공성이 있는 전도성 고분자가 새로이 합성되었을 뿐 아니라, 고분자의 가공 기술이 획기적으로 발달하여 기존의 전도성 고분자도 가공성을 가지도록 하는 기

술들이 계속 보고되고 있다. 또한 종래의 전도성 고분자와는 비교되지 않을 정도로 산화 안정성이 우수한 전도성 고분자도 발견되었다. 이에 따라 전도성 고분자를 이용하는 응용 기술도 급격히 발달하고 있으며 최근 몇 년간 여러 가지 상품이 발표되고 있다. 표 2에는 현재 전도성 고분자에 관련되어 실용화 및 응용 연구가 진행되는 회사 및 관련 응용 분야에 대해 정리한 것으로서 일부는 이미 상품화가 되어 있으며 향후 그 숫자는 더 늘어날 것으로 보인다.

전도성 고분자의 응용 기술 중에서 가장 오랜 동안 연구된 것은 플라스틱 축전지이다. 이들은 전도성 고분자가 전기화학적으로 가역적 산화-환원 반응을 일으킬 수 있는 성질을 이용한 것으로 이를 전극 물질로서 사용하고 있는데 가볍고 flexible한 장점과 함께 출력 밀도가 높은 장점이 있다.

Hitachi와 Bridgestone(일본) 및 Allied Signal(미국), Varta(독일) 등을 포함한 외국 기업 연구소를 주축으로 플라스틱 축전지 개발이 현재 진행 중에 있으며, 이미 Bridgestone-Seiko사에서는 polyaniline을 사용한 상품이 개발되었음은 잘 알려진 사실이다.⁴³ 그 이전에는 Varta에서 polypyrrole을 사용한 축전지를 BASF와 함께 개발 하였다

표 2. 기업들의 전도성 고분자 관련 연구 및 상품화 현황

응용 분야	회사명	제품명
Electrolytic capacitor	Matsushita nitsuko	SP CON EC series APY CAP PR-E
Rechargeable Batteries	Allied Chemical Bridgestone-Seiko BASF Varta	A12016, A12032
Electromagnetic Shielding & Cable Shielding	Lockheed	
Conductive Sealant & Adhesives	Lockheed	
Electromagnetic Shutters	Lockheed	
Electrostatic Control & Resistive Heating	Allied Signal Hoechst Bayer	
Conducting Polymer Fabrics & Fibers	Milliken	CONTEXT*
Time, Temperature & Chemical Sensors	Checkpoint Systems	
Flexible LED	UNIAX	
Conductive Polymer Films and Lacquer	Zipperling Americhem Allied Signal	INCOBLEND* Versicon*
Joining/Welding of Plastic Composites	Lockheed Penn. S. U. O. S. U.	
Polyanilene Composite Honeycomb Material	Hexcel	
E-Beam Resist	IBM	
Electrochromic "Smart Window"	Allied Signal	

고 발표한 바도 있다.⁴⁴ 이밖에도 일본의 Ganebo사에서는 polyacetylene을 사용한 단추형 전지를, Sumitomo 전기에서는 100 W급 load level용 축전지를 개발하였다고 알려지고 있다.

현재까지 개발된 축전지는 대부분 low-power용으로 주로 손목시계, fax machine, 리모콘, 컴퓨터용 내장 전원 등에 사용되고 있지만 수명이 길고 안정성이 뛰어나서 상품으로서의 가치가 있는 것으로 보고되어 있다. 보다 high-power의 축전지는 현재까지는 거의 발표되고 있지 않지만 성공될 경우 유휴 전력 축전 및 전기 자동차 개발에 큰 기여가 예상된다. 이들은 앞으로 약 3V 전후의 사용 전압을 가지면서 보다 수명이 길고 기존 사용 중인 Ni-Cd 전지나 납축전지에 비해 수배의 에너지 밀도를 갖도록 개발되어야 할 것이다.

이와 함께 상업화에 성공한 예를 들면 최근 발표된 Matsushita Research Co.의 새로운 aluminum 전해 콘덴서를 들 수 있다. 이 전해 콘덴서는 그림 1에 보인 바와 같이 polypyrrol을 전해질 용액 대신 solid electrolyte로서 사용하여 전체 소자의 고체화를 이루었다. 특히 polypyrrole의 우수한 전도 특성에 의해 고주파수에서의 특성이 뛰어난 것으로 알려졌으며 열 및 내습도 특성을 크게 향상되어 현재 고급 컴퓨터에는 실제로 사용 중에 있다고 한다.⁴⁵ 이와 같은 고체 소자형 콘덴서는 최근의 추세인 표면 실장형 전자 부품으로서 전자 제품의 소형화와 동시에 고급화에 기여하고 있다.

전도성 고분자의 또 하나의 전기 화학적 특성으로는 전기 변색 특성이 있다. 전도성 고분자는 공액 2중 결합을 갖기 때문에 대부분 가시광선을 흡수하여 색을 띠게 되는데, 전도성 고분자의 산화 상태를 조절함에 따라 주쇄 내부의 전자 밀도가 변화한다. 이에 따라 흡광도에 변화가 일어나서 변색 현상이 나타나게 되는 데 이것을 전기 변색 특성(electrochromism)이라고 한다. Electrochromic device의 구조는 그림 2에 나타난 바와 같으며, 현재 문제점으로는 짙

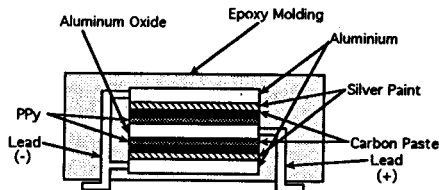


그림 1. Matsushita사의 PPY 전해 capacitor의 구조도.

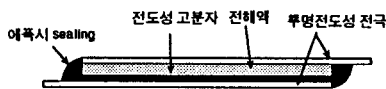


그림 2. Electrochromic display device의 구조도.

은 반복 수명과 함께 느린 변색 시간이 해결되어야 한다. 일반적으로 전도성 고분자를 사용할 경우 응답 시간이 100 msec 정도로서 display device의 요구 사항보다 응답 시간이 긴 단점을 갖고 있지만 이는 앞으로 전도성 고분자의 구조를 설계하고 이를 미세 조절 하는 것에 의해 해결될 수 있을 것으로 보인다.

이와 같은 문제점에도 불구하고 전기 변색 특성을 응용하여 표시 장치나 "smart window"를 개발하려는 노력이 활발하게 진행 중이며, 본 연구실에서도 소기의 성과를 거두고 있다.^{46,47} Smart window란 전기 변색 특성을 이용한 창문으로 태양광의 양을 감지하여 이를 창문의 색조절 기능과 자동으로 연결시킨 것으로 겨울철 흐린 날에는 창문을 보다 투명하게 하여 실내 온도를 높이고 밝게 하며 맑은 여름에는 창문을 어둡게 조절하여 냉방 효과를 증대시키는 새로운 개념의 창문이다. 이러한 연구는 GE의 Blohm 등이 진행하고 있는데⁴⁸ 현재까지 수명은 10^5 cycle 정도로 기존 무기물을 사용할 경우인 10^6 cycle보다는 다소 낮지만 대형으로 제조하기가 쉽고 저가이기 때문에 실용 가능성이 큰 것으로 보고하고 있다. 이 밖에도 Allied Signal과 Toyota가 공동으로 자동차용 유리창으로서 연구를 진행 중에 있는 것으로 알려져 있다.

또 다른 흥미로운 예로서는 Zipperling사에서 개발한 polyaniline을 사용한 loud speaker가 있다.⁴⁹ 네델란드의 FINAL사에서 Electrostat[®]이라는 상품명으로 판매되는 이 스피커는 그림 3에서와 마찬가지로 $6\mu\text{m}$ 두께의 PET 필름 상에 200 nm 두께의 전도성 고분자를 코팅하여 전기장 내에 위치하면 전기 신호에 따라 박막이 진동하여 소리를 내게 되는 것으로 현재 사용 중인 무기 금속 박막보다도 제조가 쉽고 진동에 견디는 힘이 강하여 고음의 생생한 재생을 특징으로 하는 우수한 특성이 얻어진다는 것이다.

또한 최근 Heeger 등은 PET 표면에 polyaniline과 poly(phenylenevinylene)을 사용한 flexible LED에 대해 발표한 바 있는데, PPV의 구조 변화에 따라 발광색이 green-blue에서 orange-red까지 다양하게 표현할 수 있다고 하며 이러한 plastic LED의 quantum efficiency가 1% 정도로 매우 높고 발광 전압도 2~3 V로서 실용화에 근접하였음을 알 수 있다.^{11,12} 또한 ICSM '94에서도 대단히 많은 수의 이와 같은 연구가 발표되었으며^{50~58} 앞으로 가장 활발히

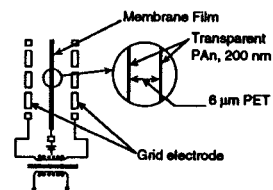


그림 3. PAN을 진동자로 이용한 loud speaker 모형.

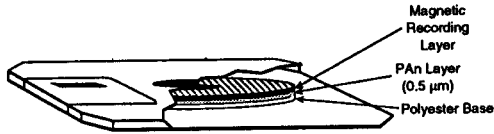


그림 4. PAn을 사용하는 4MB floppy disk의 구조도.

연구되어 질 분야라고 예상된다.

또 한가지 전자 산업적인 활용으로서는 polyaniline을 코팅한 4MB의 floppy disk를 예로서 들 수 있다. 그림 4에서는 이러한 floppy disk의 구조를 나타내었는데, Maxwell사가 Ohtani 등과 공동 연구를 통해 개발, 생산 중인 floppy disk는 현재 널리 사용 중인 1.44MB의 floppy disk에 단순히 polyaniline 층을 한 겹 더 coating 함으로써 disk 표면의 정전기 발생을 극소화시켜 4MB라는 고밀도의 기억 용량을 얻을 수 있다고 한다.⁵⁹

이 밖에도 Allied Signal의⁶⁰ Versicon®, Zipperling의⁶¹ Incoblend®와 같이 전도성 고분자 자체 또는 이의 blend 등이 상품화가 되어 판매되는 사실은 이미 잘 알려져 있으며, Milliken의⁶² CONTEX® 복합 소재 생산에 활용되고 있다. Milliken Research의 H. Kuhn 등은 전도성 고분자를 섬유나 직물 형태로 제조하여 강도가 높은 전도성 고분자 복합 재료를 제조하는 연구를 진행 중에 있다. 이들의 장점은 항공기 등에 사용될 경우 낙뢰 방지 및 레이더 신호의 혼란 등에 응용하거나 전자기파의 차폐에도 사용할 수 있다는 것이다.⁶³

이밖에도 UCLA의 R. B. Kaner 등은 polyaniline을 사용한 기체 분리막을 연구 중에 있다.⁶⁴ 또한 Fujitsu의 Yoshihara 등과 같이 전도성 고분자를 액정 표시 장치의 액정 배향막으로 사용하려는 연구도 활발히 진행되고 있는데⁶⁵ 현재 사용 중인 폴리이미드 등에 비해 표면 정전기를 발생하지 않기 때문에 여러 박막 가공 단계에서 발생하는 먼지와 같은 이물질 유입이 적어 수율 향상에 도움이 된다고 한다.

이와 함께 전도성 고분자를 센서, 광전지, 촉매 보조체, 전자 부품 등에 이용하는 연구도 앞으로 기대되는 분야가 될 것이다. 또한 전도성 고분자의 반도체로서의 특성을 이용한 반도체 접합 소자의 연구도 기대되는 분야로서 예를 들면 homo-junction,⁶⁶ hetero-junction,⁶⁶ 태양전지,⁶⁷ Schottky diode,⁶⁸ FET(field-effect transistor)⁶⁷ 등이 있다.

특히 상대적으로 미개척 분야인 biomedical에서의 응용은 상당한 가능성을 지니고 있다.^{69~73} 최근의 예를 하나 설명하자면 생체 고분자인 heparin을 dopant ion으로 하는 polypyrrole의 연구가 있다.²¹ 혈액의 응고를 억제하는 기능을 가진 heparin은 $-SO_3^-$ 기를 갖기 때문에 polypyrrole의 dopant로 사용할 수가 있는데 생체 내에서 polypyr-

role의 산화 전위를 조절하면 heparin의 방출과 흡수를 자유로이 조절할 수가 있으므로 혈전증 환자의 치료에 도움이 될 수가 있다고 한다. 이와 같은 연구는 현재 아주 기초적인 단계에 머물러 있지만 앞으로 biomedical 분야에서의 전도성 고분자의 역할이 기대된다.

그밖에 전도성 고분자와 일반 고분자의 복합화 연구는 현재에도 많은 보고가 있지만 앞으로도 계속적인 발전이 있을 것이다. 이미 화학적 중합한 전도성 고분자의 blending³⁷ 혹은 일반 고분자 matrix에서 전도성 고분자를 전해 중합하여 얻어진 몇 가지 복합체는^{38,39} 순수한 전도성 고분자일 때의 전도도와 비슷한 전기전도도를 갖는 것이 알려져 있으며, 수년 내에 보다 다양한 가공성과 기계적 강도를 지닌 복합체가 탄생할 것으로 믿어진다.

전도성 고분자의 응용 기술 연구에 대한 보고는 현재에도 LED, diodes, FET 등 전자 소재 개발에서부터 sensor, membrane, EMI shielding에 이르기까지 수없이 많으며, 머지않아 그 결실이 상품화로 연결되어 질 것이라고 확신하는 바이다.

4. 결 론

지금까지 전도성 고분자의 현황과 미래를 간단히 요약해 보았지만 지면과 필자의 지식의 한계성 때문에 전도성 고분자가 가지는 중요성이나 앞으로의 가능성을 모두 언급할 수는 없다. 그럼에도 불구하고 앞으로 십년 간 전도성 고분자를 다루는 기초 과학 및 응용 기술에 있어서 새로운 장이 열리는 시기로 되어질 것은 의심의 여지가 없을 것이다.

마지막으로 이제는 전도성 고분자가 단순한 과학자의 흥미거리 내지는 연구 자체만을 위한 대상물이 아니라 응용 연구를 통하여 다양한 상품으로 개발되기 시작하는 전도성 고분자의 제 2의 도약기에 이르렀다고 말할 수 있다.

참 고 문 헌

1. R. L. Greene, G. B. Street, and L. J. Suter, *Phys. Rev. Lett.*, **34**, 557 (1975).
2. A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, C. R. Findher Jr, Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, and S. C. Gau, *Phys. Rev. Lett.*, **39**, 1098 (1977).
3. R. H. Baughman, in "Contemporary Topics in Polymer Science", E. J. Vandenberg, ed., Vol. 5, pp.321, Plenum Press, 1984.
4. J. Heinze, *Top. Curr. Chem.*, **152**, 1 (1990).
5. J. S. Miller, *Adv. Mater.*, **5**, xxx (1993).
6. K. Akagi, H. Shirakawa, K. Araya, A. Mukoh, and T. Narahara, *Polym. J.*, **19**, 185 (1987).

7. K. -Y. Jen, R. Oboddi, and R. L. Elsenbaumer, *Polym. Mater. Sci. Eng.*, **53**, 79 (1985).
8. M. Sato, S. Tanaka, and K. Kaeriyama, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1986**, 873 (1986).
9. F. Wudl, M. Kobayashi, and A. J. Heeger, *J. Org. Chem.*, **49**, 3382 (1984).
10. X. Tiang, A. MacDiarmid, and A. Epstein, *Bull. Am. Phys. Soc.*, **36**, 427 (1991).
11. A. J. Heeger, G. Gustafsson, Y. Cao, G. M. Treacy, and F. Klavetter, *Nature*, **357**, 477 (1992).
12. P. L. Burn, A. B. Holmes, A. Kraft, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. H. Friend, and R. W. Gymer, *Nature*, **365**, 47 (1992).
13. H. Naarmann and N. Theophilou, Abstract, 2rd Nat. Meet. Am. Chem. Soc., April 5-10, 1987, Denver, CO.
14. K. Kanazawa, A. F. Diaz, R. H. Geiss, W. D. Gill, J. F. Kwak, J. A. Logan, J. F. Robolt, and G. B. Street, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1979**, 854 (1979).
15. G. Tourillon and F. Garnier, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, **135**(1), 173 (1982).
16. G. B. Street, T. C. Clarke, R. H. Geiss, V. Y. Lee, A. Nazzari, D. Pfluger, and J. C. Scott, *J. Phys. Paris Colla.*, **C3**, 599 (1983).
17. P. Bauerle and K. Gaudl, *Adv. Mat.*, **2**, 185 (1990).
18. M. Pomerantz, J. J. Tseng, H. Zhu, S. J. Sproull, and J. R. Reynolds, *Report*, **TR-30**(AD-A234), 8 (1991).
19. T. Kobayashi, N. Komoda, Y. Aono, Y. Sakanashi, and H. Sugimoto, *JP 86279585 A2* (1986).
20. A. O. Patil, Y. Ikenoue, F. Wudl, and A. J. Heeger, *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 1858 (1987).
21. Y. B. Moon, Y. Cao, P. Smith, and A. J. Heeger, *Polym. Commun.*, **30**(7), 196 (1989).
22. Y. Wei, K. F. Hsueh, S. Nagy, A. Ray, A. G. MacDiarmid, J. Dykins, A. J. Epstein, and G. E. Wnek, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc., Adv. Org. Solid State Mater.*, **173**, 341 (1990).
23. D. Gagnon, J. Capistran, F. Karasz, and R. Lenz, *Polym. Bull.*, **12**, 293 (1984).
24. J. Bredas, M. Dory, B. Themans, J. Delhalle, and J. Andre, *Synth. Met.*, **28**, D533 (1989).
25. A. F. Diaz and B. Hall, *IBM J. Res. Dev.*, **27**, 342 (1983).
26. W. Werent, M. Monkenbusch, and G. Wegner, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **5**, 157 (1984).
27. A. G. MacDiarmid, J. -C. Chiang, A. F. Richter, and A. J. Epstein, *Synth. Met.*, **18**, 285 (1986).
28. R. Schreffler, *ICSM '94, Abstracts*, 3 (1994).
29. S. Mazumdar, F. Guo, and M. Chandross, *ICSM '94, Abstracts*, 8 (1994).
30. M. Bryce, *Chem. Ber.*, **24**, 781 (1988).
31. G. Saito, K. Yoshida, N. Kojima, M. Kusumoki, and K. Sakaguchi, *ICSM '94, Abstracts*, 10 (1994).
32. A. E. Underhill, *ICSM '94, Abstracts*, 11 (1994).
33. A. Kobayashi, R. Kato, R. A. Clark, A. E. Underhill, A. Miyamoto, K. Bun, T. Naito, and H. Kobayashi, *Synth. Metals*, **555-57**, 2927 (1993).
34. A. F. Hebard et al., *Nature*, **350**, 600 (1991).
35. N. Kinoshita et al., *Solid State Commun.*, **83**, 883 (1992).
36. Baram et al., *JETP Lett.*, **44**, 293 (1986).
37. R. B. Bjorklund and B. Lidberg, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1986**, 1293 (1986).
38. M. A. De Paoli, R. J. Waltman, A. F. Diaz, and J. Bargon, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **23**, 1687 (1985).
39. S. E. Lindzey and G. B. Street, *Synth. Met.*, **10**, 67 (1984/85).
40. O. Sato, R. Baba, K. Hashimoto, and A. Fujishima, *J. Electroanal. Chem.*, **372**(1-2), 279 (1994).
41. R. Vijaya, Y. V. G. S. Murti, T. A. Vijayaraj, and G. Sundarajan, *Opt. Quantum Electron.*, **25**(10), 723 (1993).
42. W. Wernet, *Synth. Met.*, **41**(3), 843 (1991).
43. T. Fuse, *Electronics*, **1987**, 38 (1987).
44. *BASF Plastics; Research and Development*, p.37, BASF A. G. Ludwigshafen, F. R. G., 1986.
45. Matsushita Electric Ind., *Jap. Kokai Tokkyo* 62-181415 (1987).
46. F. Garnier, G. Tourillon, M. Gazaud, and J. -C. Dubois, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, **148**, 299 (1983).
47. T. Kobayashi, H. Yoneyama, and T. Tamura, *J. Electroanal. Interfacial Electrochem.*, 177, 281 (1984).
48. M. L. Blohm, J. E. Pickett, and P. C. VanDort, *US Pat.* 5111 327 A (1992).
49. B. Wessling, *ICSM '92 Abstract*, **161**, 38 (1992).
50. P. L. Burn et al., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1992**, 32 (1992).
51. G. Grem, G. Leditzky, B. Ullich, and G. Leising, *Adv. Mater.*, **4**, 32 (1992).
52. S. C. Moratti et al., *ICSM '94, Abstracts*, 211 (1994).
53. D. R. Baigent, R. H. Friend, S. C. Moratti, and A. B. Holmes, *ICSM '94, Abstracts*, 631 (1994).
54. D. R. Baigent, R. H. Friend, P. J. Hamer, S. C. Moratti, and A. B. Holmes, *ICSM '94, Abstracts*, 632 (1994).
55. M. Berggren et al., *ICSM '94, Abstracts*, 212 (1994).
56. M. R. Anderson et al., *ICSM '94, Abstracts*, 629 (1994).
57. A. Bolognesi, C. Botta, and Z. Geng, *ICSM '94, Abstracts*, 633 (1994).
58. M. Bouwmans et al., *ICSM '94, Abstracts*, 634 (1994).
59. A. Ohtani, M. Abe, M. Ezo, T. Doi, T. Miyata, and A. Miyake, *ICSM '92 Abstract*, **O19**, 53 (1992).
60. Versicon® *Product Information Sheet* (Allied Signal, USA).
61. Incoblend® *Product Information Sheet* (Zipperling-Kessler, Germany and Americhem, USA).
62. R. V. Gregory, W. C. Kimball, and H. H. Kuhn, *J. Coated Fabrics*, **20**, 1 (1991).
63. H. Kuhn, R. Gregory, and W. Kimbrell, *Int. SAMPE Electron. Conf.*, **3**, 570 (1989).
64. M. R. Anderson, B. R. Mattes, H. Reiss, and R. B. Kaner, *Science*, **252**, 1412 (1991).
65. A. Mochizuki and T. Yoshihara, *JP 91 235 919 A2* (1991).
66. T. Wada, A. Takeno, M. Iwaki, H. Sasabe, and Y. Kobayashi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1985**, 1194 (1985).
67. G. Horowitz, *Adv. Mater.*, **2**, 287 (1990).
68. D. Woehrl and D. Meissner, *Adv. Mater.*, **3**, 129 (1991).
69. T. Stevens, *Mater. Eng.*, **108**(2), 21 (1991).
70. P. J. Torcha, D. Misun, D. Finley, M. Wong, and J. J. Donovan, *Adv. Mater.*, **492**, 347 (1992).
71. Q. Zhou, L. L. Miller, and J. R. Valentine, *J. Electroanal. Chem., Interfacial Electrochem.*, **261**, 147 (1989).
72. L. L. Miller, *Funct. Polym.*, **6**, 61 (1989).
73. L. L. Miller and X. Q. Zhou, *Macromolecules*, **20**, 1594 (1987).
74. B. Zinger and L. L. Miller, *J. Am. Chem. Soc.*, **106** (1984) 6861.