

전기 전도성 고분자 재료

윤 철 오

1. 전도성 고분자 재료의 특성

현 플라스틱 산업 시대를 구성하는 일반적인 고분자 재료는 대부분 전기적으로 부도체이며 실용화에 적합한 기계적인 특성이 널리 활용되어 다양한 제품으로 발전되어 왔다. 플라스틱 재료가 대중화됨에 따라 단순히 기계적인 성질뿐 아니라 광, 전기, 전자, 화학 소자 등에 적용될 수 있는 특수 기능성 고분자 재료의 개발이 최근 진행되고 있는데, 중량이 적고 가공성이 뛰어난 플라스틱 재료의 특성을 겸비하여 금속, 유리 등 기존 재료를 대체하려는 노력이 이루어지고 있다.

전기 전도성을 목적으로 한 기존 제품에 사용된 고분자 재료로는 주로 부도체인 범용 고분자 구조체에 금속제 또는 탄소재의 분말, 섬유 등을 혼합 또는 분산시킨 것으로 이는 순수한 의미에서 전기 전도성 고분자라 할 수 없다. 한편 π 공명 고분자(π -conjugated polymer)의 경우 실제적인 구조에 따라 부도체 또는 반도체의 전자 구조를 갖고 있으며, 여기에 불순물을 혼합하여 고분자 사슬의 전하 분포를 변화시킬 경우 금속에 가까운 높은 전기전도도를 나타내어 그 혼합 정도에 따라 반도체에서 도체에 이르는 광범위한 특성을 활용할 수가 있다. 이러한 전기 전도성 고분자의 특성은 1977년도에 가장 단순한 π 공명 구조를 갖는 polyacetylene에서 최초로 발견되었는데, 당시 할로젠 혼합에 의해 polyacetylene의 전기전도도가 10^9 배 이상 증가하는 현상이 관찰되었다.¹ 그 후 polyparaphenylene, polyparaphenylenevinylene, polypyrrole, polyaniline polythiophene 등 다양한 전도성 고분자에 관한 연구가 진행되었으며 (그림 1 참조),² 전도성 고분자의 금속성에 관한 근본적인 해석과 전기전도도, 가공성의 향상 및 2차전지, 광학소자, 전자소자 등 응용 분야에 대한 실질적인 연구가 활성화되었다.

전기 전도성 재료의 관점에서 전도성 고분자는 하중이 큰 금속 전선의 대체, 투명한 전도체, 정전기의 방지, 전자기와 차폐 등의 용도로 활용될 가능성이 있다. 이를 실현하기 위해서는 기본적으로 전기전도도가 높은 재료를 개발하는 것 이외에 재료의 가공성, 내열성, 내화학성, 범용 고분자와의 상용성 등의 향상에 관한 공학적인 문제들이 해결되어야 한다. 최근에는 안정성이 우수한 polyaniline, polypyrrole, polythiophene 등 잘 알려진 전도성 고분자를 중심으로 제조법의 개선, 측쇄 치환, 기능성 dopant의 혼입 등 기본 구조의 변형에 의한 가공성 향상에 많은 진전을 보이고 있으며 대체적으로 10^2 - 10^4 S/cm의 전기전도도를 나타내어 실용화 단계에 접근하고 있다.

2. 금속-부도체 전이 현상과 전기 전도

전도성 고분자가 갖는 금속성의 실체에 대하여는 현재까지 가장 높은 전기전도도를 나타내는 doped polyacetylene ($\sigma \sim 10^5$ S/cm)을³ 중심으로 실험 및 이론적 방법으로 상당한 연구가 진행되었다. 일차원적인 고분



윤철오

- 1982~ 서울대학교 자연과학대학 물리학과(이학사)
- 1986~ 서울대학교 대학원 물리학과(이학석사)
- 1988~ 서울대학교 대학원 물리학과(이학박사)
- 1992~ 미국 UC Santa Barbara 고분자 연구소(Post-Doc.)
- 1994~ 금호석유화학(주) 금호화학연구소 전임연구원

Electrically Conducting Polymeric Materials

금호화학연구소(Chul Oh Yoon, Korea Kumho Petrochemical Company, Kumho Chemical Laboratories, P.O.B. 64, Yuseong, Teajeon 305-600, Korea)

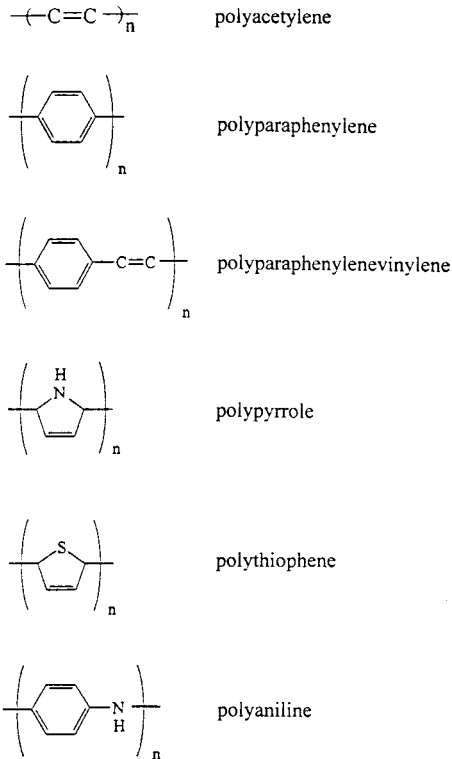


그림 1. 전도성 고분자의 구조.

자 사슬 구조에서 나타나는 특이한 여기 상태인 soliton, polaron, bipolaron 등의 전하 수송 매체에 대한 이론적 model이 확립되었고,⁴ 전자 상자성 공명 (electron paramagnetic resonance),⁵ 열전기력 (thermoelectric power),⁶ 광흡수성 (optical absorption)⁷ 등의 분광학적인 방법으로 금속성의 실체가 실험적으로 검증되었다. 그러나 분자 단위 미시적인 구조에서의 금속적 상태는 고분자 사슬 구조가 갖는 여러 형태의 무질서 배열에 의해 거시적으로 구현되지 못하는 경우가 있으며 이 경우 전기전도도의 온도 의존성은 대체적으로 일반 금속과는 상반된 경향을 나타낸다. 이와 같이 미시 구조에서의 금속적인 상태가 무질서한 구조에 의하여 국소화 (localization)되어 거시적으로 부도체의 성격을 갖는 물질을 Fermi glass라고 하며,⁸ 그 특징은 disorder에 의한 금속-부도체 전이 현상으로⁹ 기술된다.

2.1 전이 영역의 특성

금속-부도체 전이 현상에 있어서 금속성을 가름하는 근본적인 기준은 절대 온도 0 K에서의 전기전도도의 값이다. 금속계의 경우 공간적으로 확장된 (extended) 전자 상태에 의하여 이상적으로는 무한한 전기전도도를 가지나 실제로 불순물이나 불규칙성이 존재하여 유한한 값을 갖는다. 물질의 온도가 증가하면 물질을 구성하

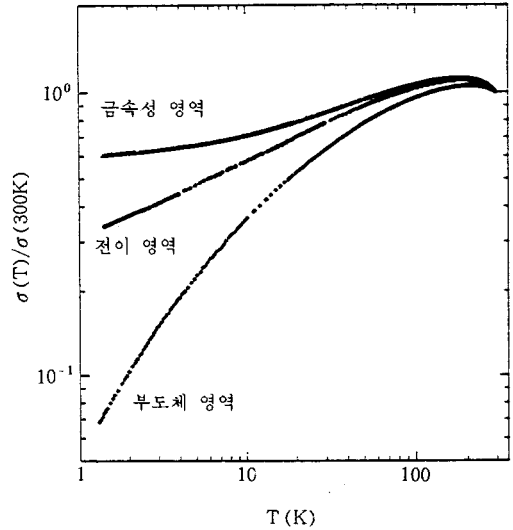


그림 2. Polyaniline camphor sulfonic acid의 전기전도도의 온도 특성.

는 입자의 열적 운동이 증가하여 수송 전하와 충돌하는 빈도가 높아져 전도성에 제한을 받게 되며 이 때 전기전도도의 온도 계수는 음의 값을 갖는다. 반면에 무질서한 구조에 의해 전자 상태가 국소화된 경우 전하가 이웃 상태로의 공간적 이동을 위해서는 활성화 에너지 (activation energy)를 필요로 하므로 절대 0도에서의 전기전도도는 존재하지 않으며 온도가 높을수록 전기전도도가 증가하여 양의 온도 계수를 나타낸다.⁸ 따라서 Fermi glass의 금속적 성질은 물질의 무질서 정도 (degree of disorder)에 의해 결정된다.

그림 2는 기능성 dopant인 camphor sulfonic acid가 혼입된 polyaniline의 전기전도도 특성을 온도의 함수로 나타낸 것이다. Polyaniline은 일반적으로 무기산이 혼입된 도체 상태의 분말 또는 유기 용매에서 casting된 부도체 film으로 제조될 수 있으나, 최근에는 surfactant counter ion을 혼입한 가용성 도체 film의 제조법이 개발되어 300 S/cm 이상의 전기전도도를 보이고 있다.¹⁰ 전기전도도의 온도 특성을 log-log로 표시하였을 때 온도의 감소에 대하여 전기전도도가 급격히 감소하는 부도체 영역 (insulating regime)과 유한한 값에 수렴하는 금속성 영역 (metallic regime)이 구분된다. 특히 data가 직선으로 표시되는 경우 전기전도도와 온도의 power-law 관계는 전이 영역 (critical regime)에서 관찰되는 특이 현상이며, 전도성 고분자에서 이와 같은 전이 영역이 관찰됨으로써 그 전하 수송 mechanism이 3차원적인 무질서 구조에 의한 금속-부도체 전이 현상으로 해석되고 있는 것이다.¹¹

Doped semiconductor의 경우 물질 구조의 무질서 정도가 혼입된 불순물 농도의 함수로 기술되는 점에서 반도체

표 1. 전도성 고분자의 전이 영역에서의 전기저항비

전도성 고분자	Dopant	σ (S/cm)	ρ (1.4k)/ ρ (300K)
polyacetylene	iodine	3,500	17
polyacetylene	potassium	4,000	25
polypyrrole	PF ₆	150	10
polyaniline	CSA	~200	3

체내에서의 금속-부도체 전이 현상에 관한 연구는 상당한 발전을 이루었다. 그러나 고분자의 경우 무질서 구조에 관련된 인자가 다양하여 무질서 정도를 단순히 기술할 수 없는 어려움이 있으며, 최근에는 실험적으로 상온과 저온에서의 전기저항비의 함수로 나타내는 방법이 제시되었다.¹⁰⁻¹² 예를 들어 상온과 1.4 K에서의 전기저항비 ($\rho_r = \rho(1.4 K)/\rho(300 K)$)를 기준으로 할 경우 몇 가지 전도성 고분자에 대한 전이 영역은 표 1에 기술된 바와 같다.

2.2 금속성 영역의 특성

전도성 고분자의 금속-부도체 전이 현상에 있어서 금속성 영역의 특징은 전기화학적으로 합성된 PF₆⁻ doped polypyrrole에 관한 연구 결과에 잘 기술되어 있다.¹² 전기화학 합성 온도를 감소시키에 따라 시료의 전기전도도가 증가할 뿐 아니라 온도의존성이 점차 약화되어 20 K 이하의 온도에서는 일반 금속과 같이 전기전도도의 온도 계수가 음의 값을 갖는 사실이 관찰되었다 (그림 3 참조). 이러한 사실은 polypyrrole에서만 나타나는 특이한 현상이 아니라, polyparaphenylenevinylene, polythiophene 등 대부분의 전도성 고분자가 공통적으로 보이는 현상임이 최근에 밝혀졌다.¹³ 이것은 시료 제조법의 개선을 통하여 고분자의 무질서 구조를 줄임으로써 높은 전기전도도와 실질적인 금속성을 갖는 우수한 재료로 발전시킬 수 있음을 의미한다. 전이 부근의 금속성 영역에서의 전도 현상은 수송 전하의 양자 확산으로 기술되어 있는데,¹⁴ 저온에서의 전기전도도는

$$\sigma(T) = \sigma(0) + mT^{1/2} \quad (1)$$

로 표시되며 이 때 $\sigma(0)$ 은 절대 0도에서의 전기전도도이며 m 은 온도 계수이다. 앞서 설명한 PF₆⁻ doped polypyrrole의 경우 그림 4에서와 같이 $\sigma(0)$ 과 m 은 전기저항비 ρ_r 에 대하여 상관관계를 나타내는데, ρ_r 의 감소에 대하여 $\sigma(0)$ 는 연속적으로 증가하며 m 의 부호가 양에서 음으로 변하는 것을 관찰할 수 있다. 이러한 현상은 doped semiconductor와 같은 3차원 물질에서 관찰된 금속-부도체 전이 현상과 매우 흡사하다.¹⁵

전도성 고분자의 무질서 구조를 결정하는 인자들 중의 하나로 부분적인 결정성을 생각할 수 있다. 그림 5는 금속성 영역의 PF₆⁻ doped polypyrrole에 대한 X-ray diffraction spectra로 비정질 구조에서 기인한 주된

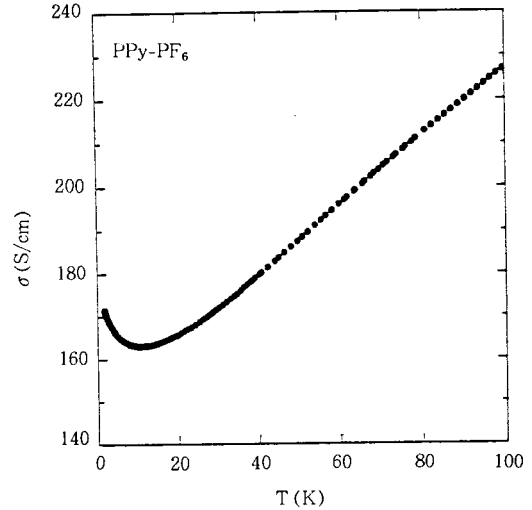


그림 3. 금속성 polypyrrole-hexafluorophosphate의 전기전도도 온도 특성.

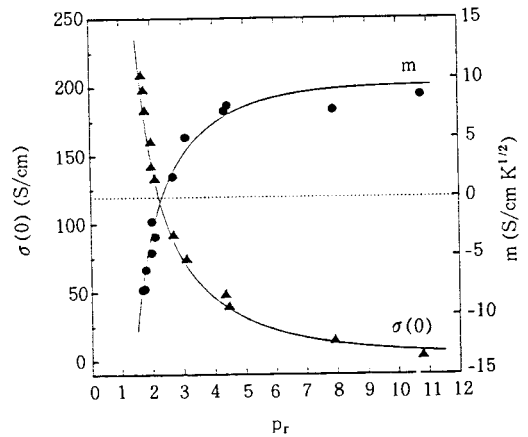


그림 4. 금속성 polypyrrole의 전기전도도 및 온도 계수.

peak 부근에 부분적인 결정 구조에 기인한 작은 peak들을 관찰할 수 있다. 이들 결정 구조에 의한 peak의 크기는 전기저항비 ρ_r 이 감소함에 따라 다소 증가함을 알 수 있는데, 이는 금속성 영역에서 고분자 재료의 결정성이 전기 전도성에 실질적인 영향을 주고 있음을 의미하며 특히 고분자 사슬 방향에 대한 결정성이 중요한 요소가 된다.¹⁶

2.3 부도체 영역의 특성

부도체 특성을 갖는 전도성 고분자의 전기전도도는 일반적으로 강한 온도 의존성을 나타내며 전기저항비의 경우 10¹에서 10⁶ 이상의 광범위한 값을 갖는다. 이는 앞서 기술한 바와 같이 부도체 영역에서는 국소화 전자 상태간의 공간적인 전하 이동에 열적 활성화 에너지가 관여되기 때문이며 이러한 전하 수송 방식을 hopping현상이

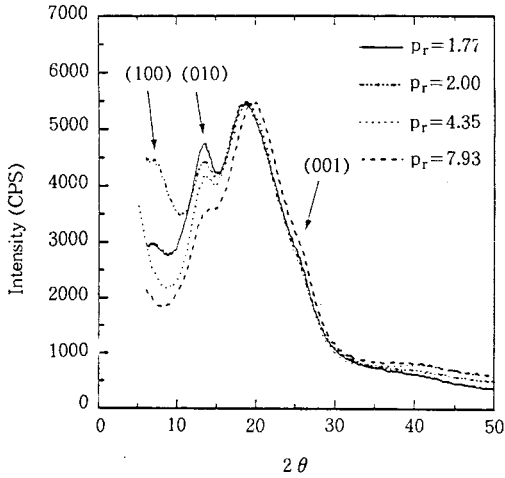


그림 5. 금속성 polypyrrole의 X-ray 회절 구조.

라 부른다. 특히 Fermi glass와 같은 물질의 경우 전하의 hopping 거리가 활성화 에너지와 전자 상태 구조에 의해 결정되는 variable range hopping model로 잘 설명되는데,⁷ 이 model에 의한 전기전도도의 온도의존성은,

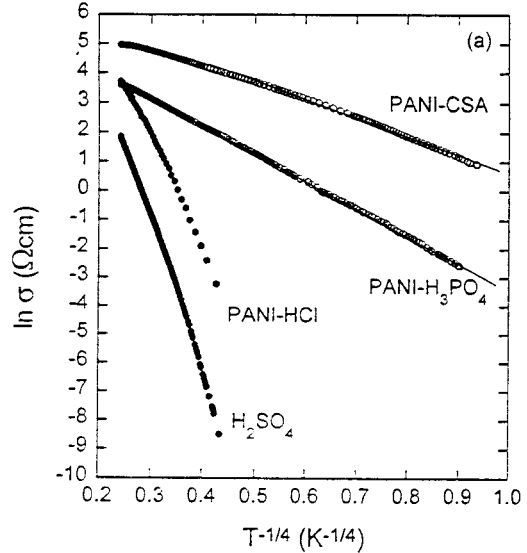
$$\sigma(T) \propto \exp(-aT^{-x}) \quad (2)$$

의 형태를 갖는다. 여기서 온도 지수 x 는 일반적인 삼차원 구조의 경우 1/4의 값을 가지며 일차원 구조 및 불균일 (inhomogeneous) 구조 또는 Coulomb 상호 작용이 고려되는 등 경우에 따라 1/2 등의 값을 나타내기도 한다.

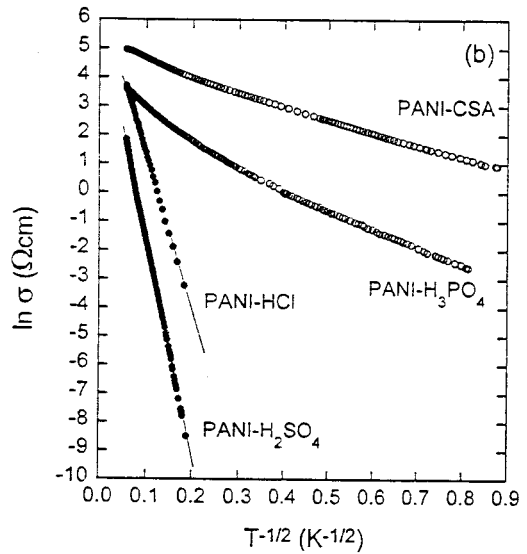
부도체 영역에 속한 전도성 고분자에 관하여 대체적으로 그림 6에서와 같이 비교적 온도 의존성이 약한 경우 1/4의 온도 지수가, 온도 의존성이 강한 경우 1/2의 온도 지수가 관찰된다.¹⁷ 이것은 고분자 사슬간의 삼차원 hopping 현상을 바탕으로 한 균일 (homogeneous) 무질서 구조와 불균일 (inhomogeneous) 무질서 구조의 차이점으로 이해되는 반면, 일차원 구조에서의 금속-부도체 전이 현상과 불균일 무질서 구조의 결합에 의한 효과를 고려하는 해석이¹⁸ 있어 현재까지 논의가 지속되고 있는 부분이다.

3. 전도성 고분자 Network

최근 가용성 전도성 고분자의 연구가 활성화되면서 범용 고분자와 전도성 고분자의 compounding에 의해 전도성이 유지되면서 기계적 물질 등이 보강된 재료를 개발하려는 노력이 진행되고 있다. 현재까지 알려진 가용성 전도성 고분자 및 용매의 종류는 제한되어 있으나, 상용성이 우수한 적절한 조합이 발견되어질 경우 유사한 고분



(a)



(b)

그림 6. 부도체 영역 polyaniline 전기저전도도의 온도 특성, (a) $\ln \sigma$ vs $T^{-1/4}$, (b) $\ln \sigma$ vs $T^{-1/2}$.

자 사슬구조의 혼합물이라는 관점에서 일반 금속제 및 탄소소재와의 복합체와 구별되는 특성이 예상된다. 도체와 부도체가 적절한 비율로 혼합된 재료의 전기 전도성은 도체 입자간의 접촉에 의한 연결 구조에 의해 결정되며 이를 일반적으로 설명하는 이론이 percolation model이다.¹⁹ 이상적인 동형 구상 입자를 삼차원적으로 혼합하였을 때 도체인 구상 입자들간의 기하학적인 접촉에 의해 전체적으로 전도성이 발현되기 위해서는 이론적으로 16% 이상의 도체 입자가 혼합되어야 하며 이와 같은 최소 체적 혼

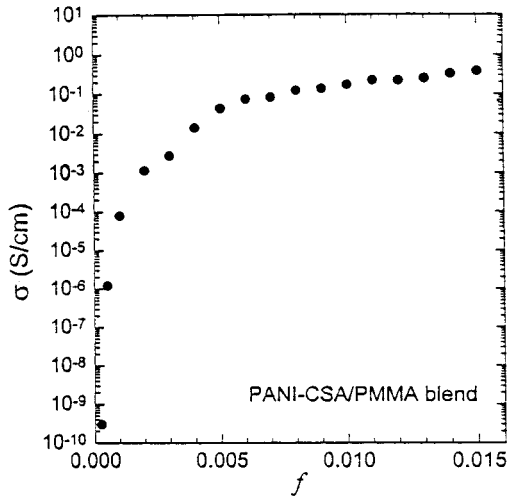


그림 7. PANI-CSA/PMMA blend의 전기전도도.

합비를 percolation threshold라 한다. 한편 사슬 형태의 고분자들이 균일하게 혼합된 경우 상호 교차하는 network 구조를 형성하게 되며 전도성 고분자 사슬끼리의 접촉 가능성이 구상 입자에 비해 매우 크므로 percolation threshold의 현저한 저하가 예상된다. 실제적으로는 network을 구성하는 전도성 고분자 사슬 또는 다발의 aspect ratio와 균일한 혼합에 필요한 범용 고분자와 전도성 고분자 사이의 적절한 상호 작용이 중요한 요소가 된다.

기능성 dopant가 혼입된 polyaniline의 경우 유기 용매에 대하여 도체 상태에서 가용성을 나타내므로 상용성이 있는 범용 고분자와 혼합하여 blend를 제작할 수 있다.²⁰ 그림 7은 polyaniline-camphorsulfonic acid (PANI-CSA)와 polymethylmethacrylate (PMMA)를 *m*-cresol에 혼합하여 casting한 film의 percolation threshold 부근에서의 상온 전기전도도를 PANI-CSA 혼합 중량비의 함수로 표시한 것이다. 순수한 PANI-CSA의 전기전도도의 약 1% 이상에 해당하는 수준의 전기전도도가 약 5%의 PANI-CSA 혼합 중량비까지 유지되었으며, data로부터 얻어진 percolation threshold는 약 0.3%로 구상입자의 이온값과는 현저한 차이를 나타내고 있다. 이는 극히 소량의 전도성 고분자를 혼합하여도 전기 전도성이 유지되는 고분자 network의 특성을 잘 설명하는 실험적인 결과이다.

4. 전도성 고분자 개발의 최근 동향

1996년 7월 미국 Utah주의 Salt Lake City에서 개최된 국제 합성금속 과학기술 회의(ICSM'96)에서는 전

도성 고분자의 합성 및 가공성 연구, 금속-부도체 전이 현상, 발광 고분자의 물리적 현상, 발광소자를 비롯한 광학소자의 개발, 전도성 고분자의 내부식성, 유기물 자석에 관한 연구 등의 주제를 중심으로 약 1400여편의 논문이 발표되었다. 이 가운데 가공성, 소자 개발 등 실용화 위주의 연구에 많은 비중을 두고 있는 것이 이번 학술회의의 특징이라고 할 수 있으며, 특히 일반 발광소자의 개념을 뛰어넘어 반도체 전도성 고분자를 이용한 laser 재료에 접근하고 있는 사실과 polyaniline, polypyrrole 등의 우수한 내부식성을 이용한 도료의 개발 등에 관심이 집중되었다. 실제로 Monsanto, Bayer, Nitto Chemical, Zipperling Kessler 등의 기업에서 가공성이 우수한 polyaniline, polythiophene 유도체들을 pilot 규모로 생산하여 시판하고 있으며 이는 주로 내부식성 도료 또는 정전기 방지용으로 활용될 전망이다.

참 고 문 헌

1. C. K. Chiang, C. R. Fincher, Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau, and A. G. MacDiarmid, *Phys. Rev. Lett.*, **39**, 1098 (1977).
2. T. A. Skotheim, *Handbook of Conducting Polymer*, Marcel Dekker, New York, 1986.
3. J. Tsukamoto, *Adv. Phys.*, **41**, 509 (1992).
4. A. J. Heeger, S. Kivelson, J. R. Schrieffer, and W.-P. Su, *Rev. Mod. Phys.*, **60**, 781 (1988).
5. N. S. Sariciftci, A. J. Heeger, and Y. Cao, *Phys. Rev. B*, **44**, 6073 (1994).
6. C. O. Yoon, M. Reghu, D. Moses, A. J. Heeger, and Y. Cao, *Phys. Rev. B*, **48**, 14080 (1993).
7. K. Lee, A. J. Heeger, and Y. Cao, *Phys. Rev. B*, **48**, 14884 (1993); K. Lee, M. Reghu, C. O. Yoon, A. J. Heeger, and Y. Cao, *Phys. Rev. B*, in press.
8. N. F. Mott and E. A. David, *Electronic Process in Noncrystalline Materials*, Oxford University Press, Oxford, 1979.
9. N. F. Mott, *Metal-Insulator Transition*, 2nd Ed., Oxford University Press, Oxford, 1979.
10. M. Reghu, Y. Cao, D. Moses, and A. J. Heeger, *Phys. Rev. B*, **47**, 1758 (1993); M. Reghu, C. O. Yoon, D. Moses, A. J. Heeger, and Y. Cao, *Phys. Rev. B*, **48**, 17685 (1993).
11. M. Reghu, K. Vakilpartra, C. O. Yoon, Y. Cao, D. Moses, and A. J. Heeger, *Synth. Met.*, **65**, 167 (1994).
12. C. O. Yoon, M. Reghu, D. Moses, and A. J. Heeger, *Phys. Rev. B*, **49**, 10851 (1994).
13. *Proceeding of the International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals '96* (1996)
14. W. L. McMillan, *Phys. Rev. B*, **24**, 2739 (1981).
15. P. Dai, Y. Zhang, and M. Sarachik, *Phys. Rev. B*, **45**, 3984 (1992).
16. J. H. Kim, J. H. Kim, H. K. Sung, H. J. Kim, C. O. Yoon, and H. Lee, *Synth. Met.*, in press.
17. C. O. Yoon, M. Reghu, D. Moses, A. J. Heeger, Y. Cao, T.-A. Chen, X. Wu, and R. D. Reike, *Synth. Met.*, **75**, 229

- (1995).
18. Z. H. Wang, C. Li, E. M. Scherr, A. G. MacDiarmid, and A. J. Epstein, *Phys. Rev. Lett.*, **66**, 1745 (1991); Z. H. Wang, E. M. Scherr, A. G. MacDiarmid, and A. J. Epstein, *Phys. Rev. B*, **45**, 4190 (1992); J. Joo, Z. Oblakowski, G. Du, J. P. Pouget, E. J. Oh, J. M. Weisinger, Y. Min, A. G. MacDiarmid, and A. J. Epstein, *Phys. Rev. B*, **49**, 2977 (1994).
 19. R. Zallen, *The Physics of Amorphous Solids*, John Wiley & Sons, 1983.
 20. M. Reghu, C. O. Yoon, C. Y. Yang, D. Moses, A. J. Heeger, and Y. Cao, *Macromolecules*, **26**, 7245 (1993); M. Reghu, C. O. Yoon, C. Y. Yang, D. Moses, P. Smith, A. J. Heeger, and Y. Cao, *Phys. Rev. B*, **50**, 13931 (1994).