

## 정보 처리 소자용 고분자 변색 재료

김 은 경

### 1. 서 론

변색 재료는 전기나 빛과 같은 외부의 자극에 의해 가역적으로 광학 특성이 변화되어 색이 달라지는 물질이다. 색의 변화가 가시적으로 일어날 수 있고 제어가 가능하므로 변색 재료는 정보 기록용, 표시용, 또는 정보 출력용으로 사용 가능하며, 색의 변화에 따른 광학 특성의 제어가 가능하여 전기 광학 변조기를 비롯한 기타 정보 처리 소자에 응용 가능하다. 따라서 섬유, 고분자 매트릭스, 유리 및 무기 박막 등에 변색 재료를 혼합하여 정보 및 기능성 소자에 응용하려는 연구들이 시도되고 있으며, 이러한 변색소자는 일반적으로 꽤 넓은 영역의 빛 에너지를 조절할 수 있으므로 건물 및 자동차의 창 혹은 자동차의 후사경, 안경 등 빛의 세기 조절에 응용하려는 연구들이 진행되고 있다.

변색 현상은 외부 자극에 따라 전기 변색(electrochromism), 광 변색(photochromism), 열 변색(thermochromism), 용매 변색(solventochromism), 압력 변색(piezo 또는 barochromism), 산-염기 변색(sorptochromism), 자기 변색(magneto chromism) 등으로 나뉘는데, 이들은 각각 전기, 빛, 열, 용매, 압력, 산-염기, 또는 자기장에 의해 물질이 자극되어 화학적 또는 물리적으로 분자 구조에 변화가 일어나고, 가시적으로는 색의 변화를 가져오는 것이다[1]. 특히 색의 변화는 분자 결합의 변화, 전하의 이동, 이성화, 골격 구조의 변화를 수반하여 전도성, 용해성 및 기타 다른 물성의 변화를 수반한다.

이러한 변색 현상은 적은 에너지로도 쉽게 여기 상태로 전이될 수 있는 공유 이중 결합을 가

진 유기 염료나 고분자화합물, 그리고 d- 또는 f-전자를 함유한 무기화합물에서 많이 발견되며 변색 메커니즘이나 이론도 간단한 유기 화합물 또는 무기 화합물을 중심으로 발전해 왔다. 이중 폴리아세틸렌(polyacetylene)이 도핑 되면 높은 전도도를 나타낸다는 보고와 함께 전기 광학 적 성질에 대해 깊은 관심이 모아진 고분자 화합물의 경우, 분자 구조 변화에 따른 물성 변화가 쉽고 대량 생산 및 가공성이 우수하여 변색 재료로서의 실용화에 많은 연구가 이루어 지고 있다. 본고에서는 전기 변색 고분자와 광 변색 고분자에 대해 소개하고자 한다.

### 2. 전기 변색 고분자

인가된 전압에 따라 색을 자유로이 변화시킬 수 있는 전기 변색성은 Diaz 등에 의하여 1981년에 폴리(N-메틸피롤) [poly-(N-methylpyrrole)]에[2] 대해 밝혀진 이래, 전기 중합된 폴리아닐린(polyaniline), 폴리티오펜(polythiophene) 등 전도성 고분자를 중심으로 많은 연구가 진행되어 왔다. 이들 전기 전도성 고분자는 박막의 상태에서 산화-환원에 따르는 색 변화를 나타내는데 이는 전도성 고분자의 화학 구조가 공액 이중 결합(conjugated double bond)으로 이루어져, UV/Vis 영역에서 변색 특성을 갖기 때문이다. 일반적으로 전도성 고분자가 산화되면 양이온 라디칼이 생성되고 이온의 균형을 맞추기 위하여 전해질 속의 음이온이 고분자 골격 안으로 확산되어 삽입되면서 도핑된다. 이때 양이온은 고분자 사슬 내에서 비편재화 되어 극자(polaron)를 형성하므로 에너지로도 전자의 전이가 가능

해져 가시광선 영역의 빛을 흡수하게 되는데, 산화의 정도 혹은 도핑 정도를 조절함으로써 극자와 양극자(bipolaron) 상태가 조절되며, 이에 따라 고분자의 광학 특성 및 색이 변화하게 된다.

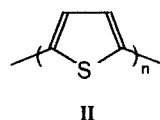
전기 변색 특성은 전기 화학 측정 장치 및 분광기에 의하여 색 대비, 착색 효율, 산화-환원 반응 속도, 전기 화학적 가역성, 구동 전압, 반복 수명 (cyclic life) 등 전기 변색 소자 구성에 필요한 정보를 얻게 되어 전기 변색 재료의 실용성이 평가되는데, 실용화를 위한 연구가 가장 많이 되어 온 몇 가지 예를 종합해 보면 다음과 같다.

피롤을 전기 중합하여 합성되는 폴리피롤 (I) 은 환원형인 중성 상태에서는 옅은 노란빛을 띄지만 산화된 상태에서는 450 nm와 1240 nm의 빛을 흡수하면서 진한 흑갈색을 띠게 된다[3]. 이와 같은 색의 변화는 산화되면서 생성되는 양이온 라디칼이 네 개의 피롤 고리로 비편재화 되어 극자를 생성시키기 때문으로 알려져 있다[4]. 산화가 더 진행되면 Figure 1에 보여진 바와 같이 양극자 상태가 되며 양전하가 네 개의 피롤 고리에 비편재화 되어 있어 띠 간 에너지(E<sub>g</sub>)가 중성 상태인 구조 I보다 작게 되어 가시 영역에서의 흡수가 가능해진다.

이러한 분광학적 특성은 고분자 골격에 치환되어 있는 치환체에 따라 조절될 수 있는데, 폴리(3,

4-디메틸피롤)[poly(3,4-dimethyl pyrrole)]의 경우 도핑 되면서 연녹색에서 적색으로 매우 강렬한 색 변화가 일어나는 반면, 아세틸 기로 치환된 경우 색 대비 효과는 매우 적은 것으로 나타난다[5].

폴리티오펜 (II)은 폴리피롤에 비해 유도체 합성이 간단하고 전기 변색성과 함께 광 변조, 광 기억장치에 응용될 가능성으로 Yoshino를 비롯한 많은 연구자들이 흥미를 가지고 있는 물질이다 [6,7].



폴리티오펜이 도핑되면, 낮은 에너지로도 전자의 전이가 가능한 극자 띠(polaronic band)가 0.65 eV와 1.5 eV에서 형성되고, 가시적으로는 붉은 색에서 푸른 계통의 어두운 색을 띄게 된다 [7]. 폴리티오펜을 사용하여 제작된 전기 변색 소자의 경우 -2.0에서 4.0 V(vs. Li plate)로 인가전압을 변화시키면 적색에서 청색으로 색 변화가 일어나며, 응답 속도가 30~100 msec로 발표되어 있다. 그러나 폴리(2,2'-디티오펜)을 사용하는 경우, 녹색에서 붉은 색으로 변하는데 응답 속도가 약 500 ms 정도로 폴리티오펜을 사용하여 제작된 전기 변색 소자보다 느려진다[8]. 이 밖에도 전기 분광 특성이 폴리티오펜과 비슷하면서도 THF나 클로로포름에 녹는 폴리(알킬티오펜)이나 물에 녹는 폴리(티오펜 알칸술포네이트)는 전기 변색 뿐만 아니라 용매 변색, 광 변색, 그리고 열 변색등 여러 가지 흥미 있는 변색성을 보여 변색 소자로의 응용이 기대되고 있다[9,10].

폴리이소티아나프텐(PITN, III)은 폴리티오펜과는 반대로 도핑되지 않은 상태에서 검푸른 색을 나타내고, 도핑되었을 때 투명한 노란색을 띄게 된다[11]. PITN의 흡광 스펙트럼은 그 파형이 폴리티오펜과 거의 비슷하지만 π→π\* 전자 전이가 1.5 eV에서 일어나며, 폴리티오펜 보다 1 eV 정도 낮은 에너지 값을 갖는다. Figure 2에 보여진 바와 같이 도핑이 진행됨에 따라 λ<sub>max</sub>가

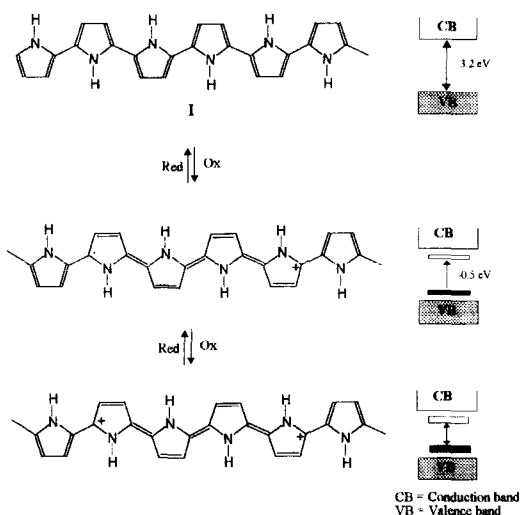


Figure 1. 폴리피롤의 전기 변색 원리.

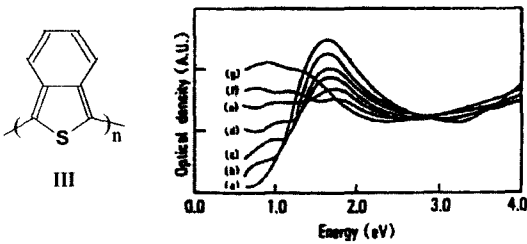


Figure 2. PITN의 도핑정도(y)에 따른 전기 분광 흡수 스펙트럼; (a) y=0.08, (b) y=2.0 (c) y=2.8, (d) y=4.0, (e) y=5.3, (f) y=6.8, (g) y=12.3 (mol%) [15].

감소하면서 가시 영역 내에서의 흡수가 줄어들게 되고, 도핑 후에는 투명한 노란색으로 변하게 된다. 이에 따라 PITN은 전도도가 10~100 S/cm 정도의 높은 상태에서도 투명성을 갖는 최초의 전도성 고분자로 알려져 있다[12].

폴리이소인돌(PNMI)은 이소인돌의 중합체로서 피롤을 골격으로 하고 있다. PITN의 경우 전기 중합에 의해 얻어지는 고분자 막이 강도가 약하고 필름 형태를 유지하기 어렵지만, 피롤을 기본 골격으로 하는 PNMI의 경우 기계적 물성이 우수한 필름 형태로의 가공이 가능하고, 특히 DMSO나 DMF등에 녹아 용액 가공이 가능하다. 그러나 PITN의  $\pi \rightarrow \pi^*$  전자 전이가 폴리티오펜보다 1 eV 정도 낮은 값을 갖는데 비해 PNMI의  $\pi \rightarrow \pi^*$  전자 전이는 피롤과 비슷한  $\lambda_{max}$ 를 가진다. 따라서 PNMI는 중성의 상태에서는 금빛을 나타내지만 산화되면 검정색으로 변화는 음극형 전기 변색 특성을 나타낸다.

아닐린을 전기 화학적 방법이나 화학적인 방법으로 산화시켜 중합되는 폴리아닐린(PAn)은 전도성 고분자 중에서 상당히 좋은 전도도와 공기 중에서의 뛰어난 안정성 등으로 전기 변색 재료로서 많이 연구 되어왔다. 폴리아닐린은 환원시 투명한 노란색을 띠며, 산화되거나 도핑되면 진한 청녹색을 나타내게 된다[13-16]. 이러한 폴리아닐린 막을 전기 변색 소자에 응용하기 위하여, 가공성 및 산화-환원 안정성 향상을 위한 연구가 많이 진행되고 있는데, Figure 3은 산화 안정성이 높고 가공성이 우수한 폴리(아닐린 N-부탄술포네이트)의 전기변색 특성을 보여준다[17].

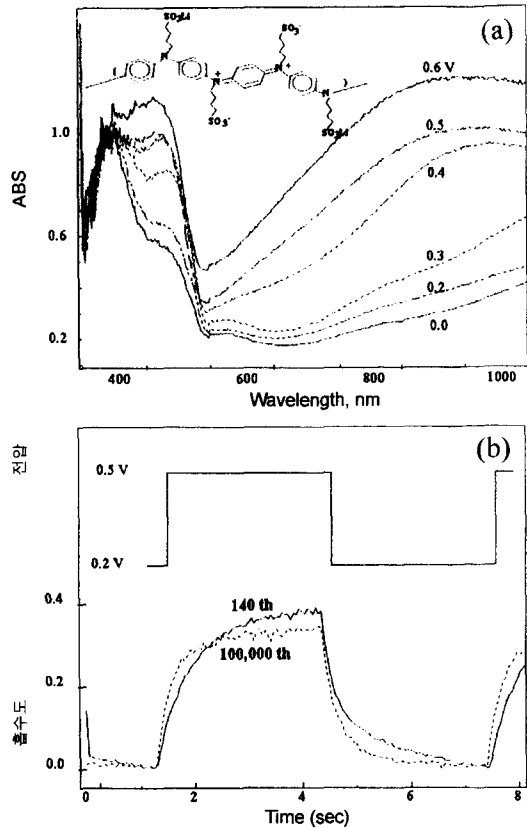


Figure 3. 폴리(아닐린 N-부탄술포네이트)의 전기 변색 특성[17].

본 연구팀에서는 폴리(아닐린 N-부탄 술포네이트)를 고체 전해질과 함께 사용하여 전고체 전기 변색소자에 응용하는 연구를 진행하고 있다.

이 밖에도 전도성 고분자와 다른 전도성 고분자 또는 무기물과의 복합재료는 다중 변색을 유도하거나 박막의 전기 변색 특성 또는 물성의 개량을 위하여 연구되고 있다. 예를 들면 프러시안 블루와 폴리아닐린의 복합 전극은 투명한 상태에서 청색으로 바뀌고, 폴리아닐린만 사용했을 때보다 소자의 전기변색 효과가 우수해진다[18]. 한편 실란으로 처리된(silanized) 전극에 아닐린을 전기 중합하여 제조된 폴리아닐린 필름은 유리 표면에 대한 접착력이 좋아지고, 폴리아닐린의 색 대비나 응답 속도는 유지되면서 반복 순환 안정성이 향상된다[19]. 특히 폴리아닐린/메틸렌 블루-나피온의 복합 막의 경우 폴리아닐린 사슬

Table 1. 전도성 고분자의 전기 변색 특성[4-24]

고분자	$\lambda/nm$	$E_q$	색상	
	$\pi-\pi^*$	(eV)	환원상태	산화상태
폴리피롤	380	3.2	노랑색	청자색
폴리 N-메틸이소인돌	425	2.9	노랑색	철록색
폴리티오펜	495	2.5	등 색	녹 색
폴리(2,2'-비스티오펜)	480	2.6	적 색	진청색
폴리 3-메틸티오펜	530	2.3	적자색	청 색
폴리이소디아나프텐	825	1.5	진청색	연노랑
폴리(비스(3-티에닐)헥산)	410	3.0	노랑색	녹 색
폴리아닐린	320	3.8	노랑색	녹 색
CMPS	450	2.7	무 색	녹 색
PVCT	390	3.2	등 색	갈 색

CMPS=폴리실록산카바졸, PVCT=poly(vinylbenzylcarboxy tetrathiafulvalene)

에 의해 제공되는 전도 통로 때문에 응답 속도가 훨씬 빨라진다[20]. Table 1에는 여러 가지 전도성 고분자의 전기 변색 특성을 정리해 놓았다.

### 3. 광 변색 고분자

광 변색은 분자나 결정의 분광 특성이 빛이나 특정 파장의 광선에 의해서 가역적으로 변하면서 그에 따라 가시적으로 색 변화가 일어나는 것이다. 일반적으로 광 변색 물질은 자외선에 노출되면 착색되고 빛을 차단하거나 가시광선에 조사되면 본래의 옅은 색을 띠게 된다. 이러한 광 변색 재료는 방사량 측정계, 인쇄, 광 필터, 광 데이터 저장, 그리고 장식용 페인트나 기능성 의류에 걸쳐 그 응용 범위가 넓다[25,26]. 특히 광 변색 현상은 분자 수준에서 일어나므로 고밀도 정보 저장 매체로서 기록 매체 및 분자 전자 소자의 응용 가능성이 높다.

광 변색 고분자는 Table 2에 정리되어 있는 광 변색 유기화합물을 고분자 골격에 도입한 것으로서 무기 재료에 비해 구조 변경에 따른 색 변화가 자유롭고 변색 속도나 가공성이 우수한 장점이 있다. 광 변색 고분자들 중에서 광 변색 특성이 우수하고 실용화에 대한 연구가 많이 되어 있는 몇 가지 예를 유기 광 변색단의 구조별로 정리해보면 다음과 같다.

아조벤젠 유도체가 고분자 골격에 치환되어 있는 아조 고분자는 열역학적으로 안정한 트랜스 이성체가 자외선에 노출되면 순간적으로

시스 이성체로 바뀌면서 전자 전이에 변화가 생겨 착색된다. 착색된 시스 이성체는 빛을 차단하거나 가시광을 조사하면 다시 트랜스 이성체로 바뀌면서 소색 된다.

이러한 트랜스-시스 이성화는 Figure 4에서와 같이 아조벤젠단 사이의 거리 및 각도가 빛에 의해 가역적으로 크게 변화하므로 그에 따라 고분자의 점도 및 골격 구조에 변화를 가져오게 된다[38,39]. 폴리아크릴레이트 아조 고분자나 폴리메타아크릴레이트 아조 고분자는  $T_g$  이하에서도 자외선이 조사되면 시스 이성체로의 구조변화가 일어나 착색된다. 역반응에서는 고분자 골격이 회전되거나 위치가 뒤틀어지면서 트랜스 이성체로 돌아가 소색되는데, 소색 속도가 고분자는 치환체에 따라 많은 영향을 받게된다[40].

아조벤젠 고분자의 트랜스-시스 이성화는 광 변색 뿐만 아니라 광제어 소자에도 이용될 수 있는데 이는 아조벤젠단의 트랜스-시스 이성화로 인해 액정의 배향이 효과적으로 유도될 수 있기 때문이다[41-43]. 이와 같은 광제어 액정 배향 소자는 자외선과 가시광선에 의해 작동되는데, 한두개의 아조벤젠단이 만여 개의 네마틱 액정의 배향을 제어하므로 매우 효과적인 액정의 배향을 유도할 수 있다고 한다[43]. Figure 5는 아래의 구조 IV와 같이 아조 결가지를 가진 폴리(비닐 알코올)( $n=1, x=0.29$ )을 사용하여 제조된 액정-광 변색 소자의 광 투과도를 나타낸다.

스피로피란 고분자나 스피로옥사진(spirooxazine)고분자는 Table 2에 보여진 바와 같이

Table 2. 유기 광 변색물질

화합물 형태	광반응	변색물질	문헌
아조벤젠 (azobenzene)	시스-트란스 이성화		27
티오인디고 (thioindigo)	시스-트란스 이성화		28
이미다졸 (imidazole)	화학 결합 분해 (homolytic cleavage)		29
메틸렌블루	전하이동		30
스피로피란 (spiroirone)	화학 결합 분해 (heterolytic cleavage)		31
아릴메탄 (arylmethane)	화학 결합 분해 (heterolytic cleavage)		31
방향족 다환고리	Triplet photochromism		33
salicylidene- aniline	수소이동(tautomerism: H-migration)		34
풀기드(fulgid: di- methylenesuccinic anhydride)	개환-폐환반응 (valence bond migration)		35
비피리딘(bipyridine)	화학 결합 분해 (heterolytic cleavage)		36
아지리딘(aziridine)	화학 결합 분해 (heterolytic cleavage)		37

광에 노출되면 C-O 결합이 깨지고 전하 이동이 일어나 메로시아닌(merocyanine)이 생성되면서 착색된다. 대부분 스피로피란 고분자는 상온( $T_g$  이상의 온도)에서 자외선에 조사되면 착색되며, 메로시아닌 이중체에 해당하는 흡수 띠가  $\lambda_{max} = 560 \text{ nm}$ 에서 나타난다. 가시광선에 조사되면, 스피로피란으로 돌아가면서 고분자 박막은 옅은 노란색을 띠게 된다.

Figure 6에서는 장파장 영역에서의 흡수가 가능한 인돌리노스피로벤조티오피란(indolino-spirobenzothiopyrans, V)을 비닐클로리드-비닐리덴클로리드 공중합체와 혼합하여 제조한 고분자 박막의 흡수 스펙트럼과 스피로피란(spiropyran, VI)의 광 흡수 스펙트럼을 비교하였다. 빛에 노출되기 전에는 500~900 nm 영역에 흡수가 없지만(Figure 6a), 자외선(360 nm)으로 조

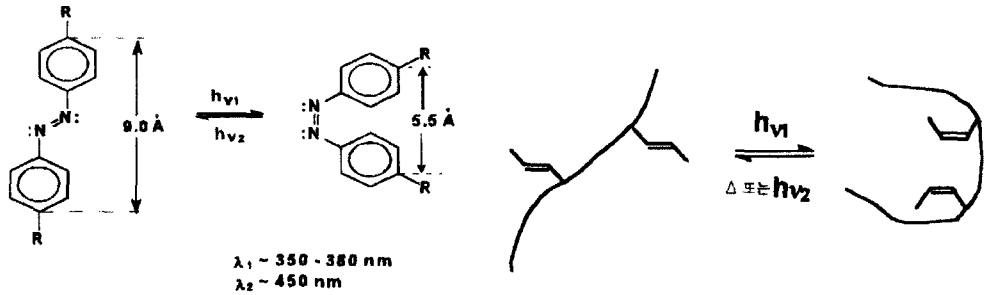


Figure 4. 아조 고분자의 시스-트란스 이성화에 따른 골격구조의 변화.

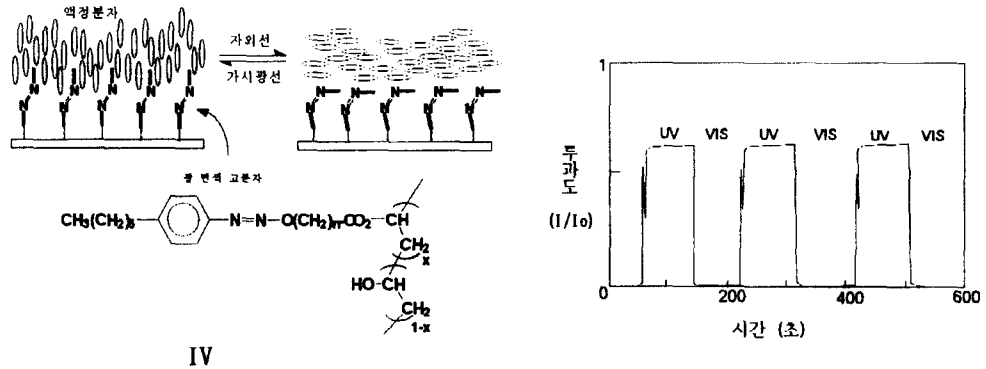


Figure 5. 광 제어 고분자 IV를 이용한 액정 소자의 광 투과도[43].

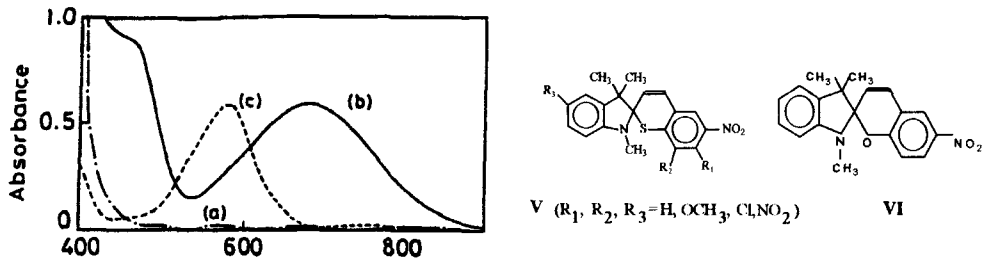


Figure 6. 광변색 고분자 박막의 흡수 스펙트럼; (a) 광조사 전, (b) V와 (c) VI으로 치환되어 있는 고분자박막을 각각 자외선에 조사한 후의 스펙트럼[44].

사되면 가시광 영역에 흡수띠가 나타난다 (Figure 6b,  $\lambda_{max}=680\text{ nm}$ ). 이 고분자 박막은 헤테로고리의 원자가 산소인 스피로피란 (VI)보다 100 nm 정도나 더 긴 파장에서 흡수가 일어나 색변화에도 가시적 차이를 느끼게 하는데, 헤테로 원자 또는 치환체에 따라 광 특성이 조절 될 수 있는 예가 된다.

폴리아크릴 혹은 폴리실록산 골격을 갖는 스피로피란 고분자에 액정단을 결가지에 도입하면 광변색과 액정성을 함께 갖게된다[45]. 특히

Figure 7에서와 같이 폴리실록산 골격을 갖는 스피로피란 고분자 (VII)는 비닐 고분자들과 폴리실록산의 공중합 후 스피로피란을 도입함으로써 합성되는데 상온에서 액정성을 나타내며, 조사광선과 온도에 따라 여러 색상을 나타낸다[46]. 즉  $-20\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 고분자 박막에 가시광이 조사되면 옅은 노란색을 띠고 자외선으로는 청색을 띤다.  $-10\text{ }^\circ\text{C}$  이상의 온도에서는 짙은 적색을 띤다. 이와 같은 광 조절과 온도 조절에 의해 다 변색성을 나타내는 고분자 재료는 새로운 화상 기술로

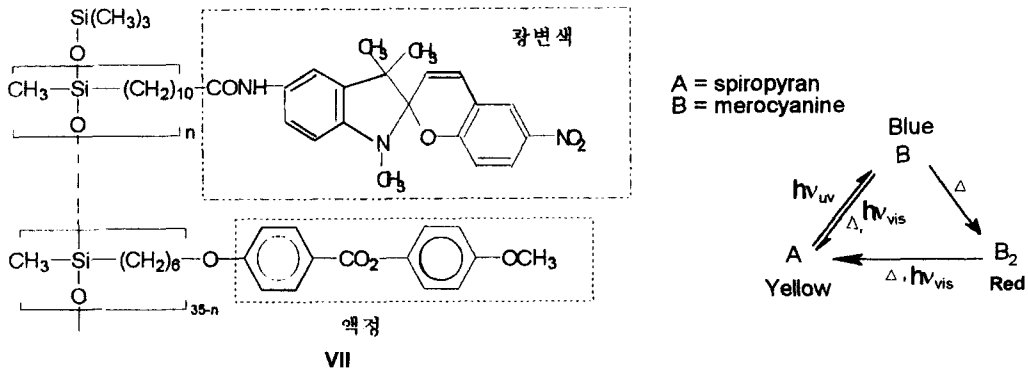
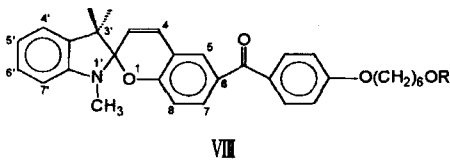


Figure 7. 폴리 실록산 골격을 갖는 스피로피란 고분자.

의 응용이 가능하다.

스피로피란에 대한 대부분의 연구가 6-위치에 니트로기가 함유된 6-nitrospiropbenzopyran (6NSP)에 대한 연구가 주류를 이루었으나, 6NSP를 함유하는 고분자나 고분자 복합체의 경우 6NSP 자체가 열안정성이 떨어져 고온 공정을 요구하는 응용 분야에는 사용할 수 없었다. 최근 들어 6NSP와 유사한 광변색 특성을 가지면서 열안정성과 광안정성이 향상된 6-(alkyloxyphenyl) carbonylspiropbenzopyran(COSP) 단량체가 본 연구실에서 합성되었다.

COSP 단량체(VIII, R=H, COC(CH<sub>3</sub>)=CH<sub>2</sub>)는



다양한 단량체와 공중합이 가능하며, 일례로 메타아크릴기가 치환되어 있는 COSP 단량체(VIII, COC(CH<sub>3</sub>)=CH<sub>2</sub>), 스티렌 및 부틸메타크릴레이트를 라디칼 반응에 의해 공중합시켜 제조한 고분자는 열 안정성이 230 °C까지 유지되며 용액 가공법으로 광변색 박막 제조가 가능하였다. 제조된 박막은 자외선이나 햇빛을 쬐었을 때 푸른 빛을 띠며 어두운 곳에 방치하면 원래의 투명한 무색으로 돌아온다. Figure 8은 6-(alkyloxyphenyl) carbonyl 유도체가 치환된 고분자 박막에 340 nm의 파장을 가지는 빛을 쬐었을 때 일어나는

흡수 스펙트럼의 변화와 어두운 곳에 방치할 때 다시 원래의 상태로 소색되는 흡수 스펙트럼의 변화를 나타낸다. 박막의 두께 및 조성 성분에 따라 변색 특성에는 큰 차이가 있으나 자외선에 의한 착색은 수초 내지 수분내에 이루어 지며, 역반응은 수시간에 걸쳐 일어난다.

이러한 광변색 박막은 광 스위치에도 응용 가능하며, 일례로 Figure 9에는 광변색 스위치 효과를 비교하였는 바 6NSP나 6-(alkyloxyphenyl) carbonyl 유도체가 도핑되어 있는 고분자 박막보다는 6-(alkyloxyphenyl)carbonyl 유도체가 치환되어 있는 고분자 박막이 완전한 역반응을 나타내며, 광분해가 적은 것을 나타낸다.

한편 위의 광변색 스피로피란계 고분자는 빛에 의한 굴절을 변화가 0.0005~0.001 정도로 기

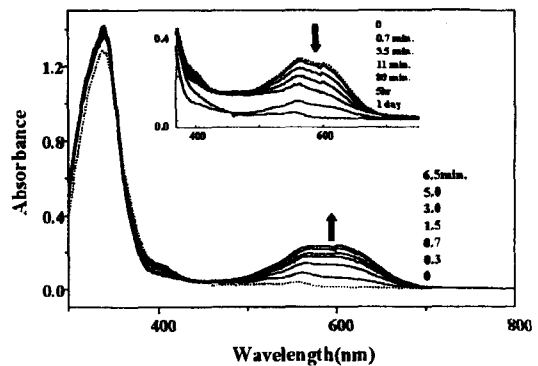
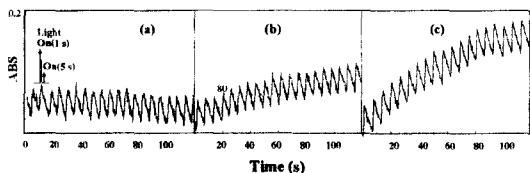
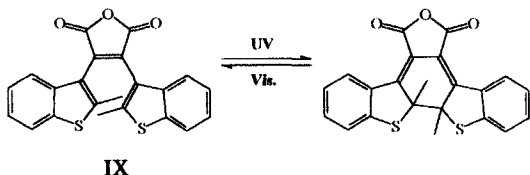


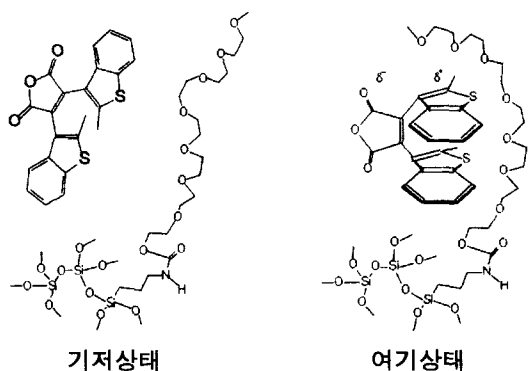
Figure 8. 6-(alkyloxyphenyl)carbonyl 유도체를 사용한 공중합체의 340 nm 파장의 빛에 대한 광변색 스펙트럼(내부의 스펙트럼은 조사된 박막을 암실에서 보관한 경우의 소색 스펙트럼임).



**Figure 9.** 스피로 벤조피란 유도체의 광변색 스위칭; (a) VIII로 부터 제조된 공중합체 박막, (b) 20%의 VIII이 도핑된 PMMA 박막, (c) 20%의 6NSP를 도핑한 PMMA 박막(흡광도 변화는 560 nm에서 측정).



**Figure 10.** 디아릴에텐 유도체의 광변색.



**Figure 11.** 디아릴에텐의 광조사에 의한 분자구조 변화.

존의 전기 광학 소재나 열 광학 소재보다 훨씬 높은 변화를 보이는데 박막 특성과 고분자 매트릭스 구조 및 스페이서를 조절함으로써 향후 all-optic switch 소자에 응용하려는 연구가 최근 발표되어 신개념의 광소자 개발이라는 점에서 관심을 끌고 있다[48].

이외에도 디아릴에텐 유도체(IX)가 최근들어 열안정성이 우수하고 가환성이 높아서 광 메모리 및 광 스위치에 응용하려는 연구가 발표되고 있다[49]. 디아릴에텐은 다음과 같이 400 nm의 광에 의해 광유도 폐환을 하면서 착색되고 550 nm 이상의 광에 의해 개환되면서 소색된다.

디아릴에텐의 구조에 따라 폐환효율이 영향을

받게되므로 광변색성 및 광유도 굴절을 변화가 디아릴에텐의 치환체 및 매질의 극성에 의해 크게 영향을 받는다. 일례로 극성이 높은 폴리실록산에서는 다음과 같이 여기상태의 구조가 twist-ed structure를 갖게되어 Stokes shift가 커지게 되지만, 폐환이 어렵게 되므로 착색효율은 떨어진다[50].

따라서 입력광에 대한 collection efficiency를 높이는 경우 극성 매질을 설계해야 하며, 평면형의 구조에서 유도되는 광변색 특성을 높이기 위하여는 비극성 매질이 설계되어야 한다. 즉, 섬유나 고분자 매트릭스에 디아릴에텐을 응용하는 경우 용도에 따라 구조적 특성과 극성기를 고려하여 소재를 개발해야 하는 것으로 나타났다. 디아릴유도체는 광변색 염료(photochromophore) 중에서 최근 발표된 염료이고 유도체 개발, 섬유 고분자 및 박막 재료로 흥미로운 특성을 가지지만 이성체 분리나 합성 방법이 까다로와 실용화에는 상당 시간이 소요될 것으로 보인다.

이와 같이 광 반응에 의해 직접적으로 구조의 변화 또는 화학 반응에 의해 착색되는 경우 외에도 간접적으로 고분자의 광 변색이 유도되는 예도 알려져 있다. 예를 들어 가공성이 높은 폴리 아닐린 유도체 중에서 폴리( $\sigma$ -톨루이딘)은 광 반응에 의해 생성되는 산에 의해 도핑 되어 청색에서 진녹색으로 변한다[51]. 또한 폴리티오펜은 트리페닐요오드 사불화보란(triphenyliodonium-tetrafluoroborate)이 빛을 받아 방출한  $\text{BF}_4^-$ 이온에 의해 도핑되면서 적색으로 광 변색을 나타내는 예도 알려져 있다[52]. 변색 속도가 5 분 정도로 비교적 느린 편이나 감광성 도판트와 전도성 고분자를 적당히 조절함으로써 변색 속도 및 색 대비를 향상시킨다면 광 기록 장치나 표시 소자로서 응용이 가능할 것으로 본다.

#### 4. 맺음말

본고에서 정리한 고분자 변색 재료는 전기변색과 광변색 소재를 중심으로 다루었으며, 각각 다양한 구조와 특성을 바탕으로 다양한 정보처리소자에 응용가능하다. 그러나 특성의 최적화와



목적에 맞는 소재를 개발하기 위해서는 chromophore의 설계 및 고분자 설계를 바탕으로 분자단위에서 특성을 제어 조절하는 기술이 개발되어야 한다. 또한 이들 고분자 변색 소재가 가지는 가공성 및 저가, 기능성치환의 용이성을 바탕으로 신개념의 정보 소자 개발 및 기존의 반도체 소재를 대체해 나가기 위한 노력이 계속될 것으로 예상된다.

### 참고문헌

- (a) C. G. Granqvist, *Rev. Solid State Mater. Sci.*, **16**, 291(1990). (b) "Color Chemistry: Syntheses, Properties, and Applications of Organic Dyes and Pigments" (H. Zollinger Ed.), 2nd Ed., VCH Publishers Inc., New York, 1991.
- A. F. Diaz, J. I. Castillo, J. A. Logan, and W.-Y. Lee, *J. Electroanal. Chem.*, **129**, 115(1981).
- K. K. Kanazawa, A. F. Diaz, W. D. Gill, P. M. Grant, G. B. Street, G. P. Gardini, and J. F. Kwak, *Synth. Met.*, **3**, 329(1980).
- S. Panero, S. Passerini, and B. Scrosati, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **229**, 97(1993).
- T. A. Skotheim, "Handbook of Conducting Polymers", Vol. 1, p. 673, Marcel Dekker, New York, 1986.
- K. K. Kaneto, Y. Kohno, and K. Yoshino, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **118**, 217(1985).
- M. A. Druy and R. J. Seymour, *Journal de Physique Colloque*, **C3**, 595(1983).
- M. Sato, S. Tanaka, and K. Kaeriyama, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 873(1986).
- (a) S. D. D. V. Rughooputh, S. Hotta, A. J. Heeger, and F. Wudl, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, **25**, 1071(1987). (b) J. Roncali, *Chem. Rev.*, **92**, 183(1988). (c) K. Yoshino, M. Onoda, and T. Kawai, *OPTOELECTRONICS-Devices and Technologies*, **5**, 1(1990).
- K. Hyodo, *Electrochim. Acta*, **39**, 265(1994).
- (a) F. Wudl, M. Kobayashi, and A. J. Heeger, *J. Org. Chem.*, **49**, 3382(1984). (b) M. Kobayashi, N. Colaneri, M. Boysel, F. Wudl, and A. J. Heeger, *J. Chem. Phys.*, **82**, 5717(1985). (c) N. Colaneri, M. Kobayashi, A. J. Heeger, and F. Wudl, *Synth. Met.*, **14**, 45(1986). (d) J. L. Bredas, A. J. Heeger, and F. Wudl, *J. Chem. Phys.*, **85**, 4673(1986).
- W.-S. Huang, B. D. Humphrey, and A. G. MacDiarmid, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **82**, 2385(1986).
- T. Kobayashi, H. Yoneyama, and H. Tamura, *J. Electroanal. Chem.*, **177**, 281(1984).
- T. Kobayashi, H. Yoneyama, and H. Tamura, *J. Electroanal. Chem.*, **177**, 193(1984).
- K. Hyodo and M. Omae, *J. Electroanal. Chem.*, **292**, 93(1990).
- (a) E. Kim, M.-H. Lee, B. S. Moon, C. Lee, and S. B. Rhee, *J. Electrochem. Soc.*, **141**, L26-28(1994). (b) E. Kim, K. Lee, and S. B. Rhee, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 227(1997). (c) E. Kim, K.-Y. Lee, M.-H. Lee, J.-S. Shin, and S. B. Rhee, *Synthetic Metals*, **295**, 79(1997).
- (a) K. Hyodo, *Jap. Pat.*, 62-156386(1987). (b) N. Leventis and Y. C. Chung, *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 3322(1990).
- M. A. Habib and S. P. Maheswari, *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 1692(1991).
- S. Kuwabata, K. Mitsui, and H. Yoneyama, *J. Electroanal. Chem.*, **281**, 97(1990).
- R. Bjorklund, S. Andersson, S. Allenmark, and I. Lundstrom, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **121**, 263(1985).
- A. J. Heeger, *Polym. Journal*, **17**, 201(1985).
- F. Garnier, G. Tourillon, M. Gizard, and J. C. Dubois, *J. Electrochem. Soc.*, **148**, 299(1983).
- D. M. Goldie, A. R. Hepburn, J. M. Maud, and J. M. Marshall, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **236**, 87(1993).
- A. E. Wilson, *J. Phys. Technol.*, **15**, 232(1984).
- (a) C. A. Wagner, *US Patent Appl.*, 3,666, 352(1972). (b) R. J. Hovey, N. Y. C. Chu, P. G. Piusz, and C. H. Fuchsman, *US Patent Appl.*, 4,215,010(1980); *US Patent Appl.*, 4,342, 668(1982).
- (a) H. Rau in "Photochromism" (H. Durr and H. Bouas-Laurent Eds.), Elsevier, Amsterdam, 1990. (b) Y. Kawabata, M. Matsumoto, M. Tanaka, H. Takahashi, Y. Irinatsu, S. Tamura, W. Tagaki, H. Nakahara, and K. Fukuda, *Chem. Lett.*, 1933(1986). (c) M. Tanaka, Y. Ishizyka, M. Matsumoto, T. Nakamura, A. Yabe, H. Nakanishi, Y. Kawabata, H. Takahashi, S. Tamura, W. Tagaki, H. Nakahara, and K. Fukuda, *Chem. Lett.*, 1307(1987).
- D. G. Whittenm, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 594(1974)
- (a) T. Hayashi and K. Maeda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **33**, 565(1960); **38**, 2202(1965). (b) T. Hayashi, K. Maeda, S. Shida, and K. Nakada, *J. Chem. Phys.*, **32**, 1568(1960).

30. D. O. Hoffmann and R. J. Hovey, "SPSE Symposium", Washington, DC, p. 109, 1964.
31. (a) J. B. Flannery, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 5660 (1968). (b) V. A. Krongauz and E. S. Goldburt, *Macromol.*, **14**, 1382(1981). (c) S. M. Aldoshin, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **246**, 207(1994).
32. M. Irie and H. Hosoda, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **6**, 533(1985).
33. R. Schmidt, W. Drews, and H.-D. Brauer, *J. Phys. Chem.*, **86**, 4909(1982).
34. R. Exelby and R. Grinter, *Chem. Rev.*, **65**, 247 (1965).
35. H. G. Heller, *IEEE Proc.*, **130J**, 209(1983).
36. (a) I. Masahiro, *Kagaku (Kyoto)*, **49**, 518 (1994). (b) Y. Yokoyama, T. Goto, T. Inoue, M. Yokoyama, and Y. Kurita, *Chem. Lett.*, 1049 (1988).
37. (a) "Infrared Absorbing Dyes" (M. Matsuoka, Ed.), Plenum Press, Chap. 7, New York, 1990. (b) K. A. Bello and J. Griffiths, *J. C. S. Chem. Commun.*, 1639(1986).
38. (a) M. Irie, K. Hirano, S. Hashimoto, and K. Hayashi, *Macromol.*, **14**, 262(1981). (b) M. Irie and K. Hayashi, *J. Macromol. Sci., Chem.*, **A13**, 511(1979).
39. (a) H. S. Blair, H. I. Pague, and J. E. Riordan, *Polymer*, **21**, 1195(1980). (b) G. S. Kumar, P. DePra, and D. C. Neckers, *Macromol.*, **17**, 1912, 2463(1984).
40. C. D. Eisenbach, *Photogr. Sci. Eng.*, **23**, 183 (1979).
41. K. Ichimura, Y. Suzuki, T. Seki, A. Hosoki, and K. Aoki, *Langmuir*, **4**, 121(1988).
42. K. Ichimura, Y. Suzuki, T. Seki, Y. Kawanishi, and K. Aoki, *Macromol. Chem. Rapid Commun.*, **10**, 5(1989)
43. T. Seki, T. Tamaki, Y. Suzuki, Y. Kawanishi, K. Aoki, and K. Ichimura, *Macromol.*, **22**, 3505 (1989).
44. S. Arakawa, H. Kondo, and J. Seto, *Chem. Lett.*, 1805(1985).
45. (a) E. Goldburt and V. Krongauz, *Macromol.*, **19**, 246(1986). (b) S. Yitzchaik, I. Cabrera, F. Buchholtz, and V. Krongauz, *Macromol.*, **23**, 707 (1990).
46. I. Cabrera, V. Krongauz, and H. Ringsdorf, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **26**, 1178(1987).
47. Y.-K. Choi, S.-R. Keum, and E. Kim, *Tetrahedron Letters*, in press
48. (a) K. Sasaki and T. Nagamura, *Appl. Phys. Lett.*, **71**, 434(1997). (b) E. Kim, Y.-K. Choi, M.-H. Lee, S. G. Han, and S. R. Keum, Submitted for publication.
49. (a) N. Nakayama, K. Hayashi, and M. J. Irie, *Org. Chem.*, **55**, 2592(1990). (b) M. Irie, O. Miyatake, K. Uchida, and T. J. Eriguchi, *Am. Chem. Soc.*, **116**, 9894(1994)
50. E. Kim, K.-H. Choi, and S. B. Rhee, *Macromolecules*, in press.
51. G. Venugopal, X. Quan, G. E. Johnson, F. M. Houlihan, and E. Chin, *Polymer Mater. Sci. Eng.*, **68**, 36(1993).
52. (a) K. Yoshino, M. Ozaki, and R. Sugimoto, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **24**, L373(1985). (b) K. Yoshino, M. Onoda, and T. Kawai, *Optoelectronics-Devices and Technologies*, **5**, 1(1990).