

導電性 高分子 材料의 物性과 應用

Properties and Applications of Conducting
Polymers Materials

박 복 기

Bok-Kee Park

1. 서론

유기 고분자로서 전기전도도가 대단히 높고 또 전기전도도의 값을 임의로 제어할 수 있는 소위 도전성 고분자(Conducting polymers)가 개발되어 신소재인 기능재료로서 주목을 받고 있다.

원래 고분자라고 하면 구조재료, 피복재료, 보호재료, 전기절연재료 등의 수동적인 용도로 사용되었으며 성형 가공성, 경량성, 유연성, 내열성, 강도 및 탄력성 때문에 금속 및 무기재료의 대체물로 이용되고 있다. 지금까지 고분자는 전기재료로써 광범위하게 활용되고 있으나 주로 전기절연재료로서 사용되어 왔다. 전기절연재료로 활용되었던 것은 고분자 주쇄가 포화결합으로 전자대 구조에서 금지대 폭이 대단히 크고 carrier 밀도가 극히 작기 때문이다.

그러나 이 절연성 고분자(Insulating polymers)에 활성을 갖게 하면 carrier를 대량으로 움직이게 할수 있어 금지대 폭을 작게 하는 것이 된다.

도전성 고분자는 전하 이동체의 종류에 따라 전자 도전성 고분자와 이온 도전성 고분자로 구분할 수 있으며 전자 도전성 고분자는 전자와 정공에 의해, 이온 도전성 고분자는 이온에 의해 도전성을 나타내게 되는 것이다^{1,2)}.

전자 도전성 고분자는 절연성 고분자에 도전체인 carbon black, 금속분말 또는 섬유등을 혼합하여 도전성을 부여하는 도전성

복합체와 도전성 고분자로 구분되는데 분류하면 표 1과 같다²⁾.

표 1. 도전성 고분자의 분류

구분	분 류	
이온 도전성 고분자	고분자염	Polyelectrolyte (Soluble) Ionomer(Insoluble)
	고분자 고체 전해질	Polymer electrolyte
전자 도전성 고분자	도전성 복합체	도전성 페이스트 도전성 필름 도전성 수지
	도전성 고분자(공역 2중 결합)	acetylene계 방향족계 복소환계 ladder계

도전성 고분자는 고분자 주쇄를 따라서 단일결합과 2중 결합이 순차적으로 연결된 공역구조를 가진 일명 합성금속이라고도 부른다. 이러한 고분자는 금속이나 이온으로 doping을 하면 산화 또는 환원상태가 되어 분자내 또는 분자간에 전자가 쉽게 이동할 수 있으며 그에 따라 전기전도도를 반도체 영역에서 도체의 영역까지 변화시킬 수 있게 된다.

현재까지 알려진 바로는 고분자물질의 구조와 dopant의 농도들에 따라서 전기전도도가 $10^{-7} \sim 10^3 \text{Scm}^{-1}$ 정도의 범위를 가지며 부도체 - 반도체 - 도체의 영역에 걸쳐 전기적인 특성을 조절할 수 있다.

유기화합물의 전기전도도에 관한 연구는

1960년대에 tetracyano quinodimethane(TC NQ)이 합성되어 중성 TCNQ와 TCNQ 음이온 radical 염간의 착물이 높은 전기전도성을 나타낸다고 발표되었고, 1970년대에는 tetrathio fulvalene(TTF)과 TCNQ간의 전하이동 착물이 금속의 전기전도도를 나타낸다는 것이 발견되었다.^{3,4)}

그후 비금속의 화합물의 무기 고분자인 poly(sulfur nitride) (SN)_x가 0.3K 이하에서 초전도성을 갖는 것으로 밝혀졌다.^{5,6)}

1977년 polyacetylene(PA)이 화학적 doping에 의해 고분자가 화합물로서는 처음으로 높은 전기전도도를 나타냈으며⁷⁾, PA film이 전기 전극에 이용되면서 폭발적인 연구가 진행되어 전기전도도의 값을 임의로 제어할 수 있게 되었다. 그림 1은 PA의 전기전도도 역사를 나타낸 것이다.⁸⁾

1977년 poly(paraphenylene)(PPP)이 doping에 의해 높은 전기전도도를 나타냈으며, 1980년 유기물의 분자성 결정이 초전도를 나타내는 것이 발표된 후 도전성 고분자

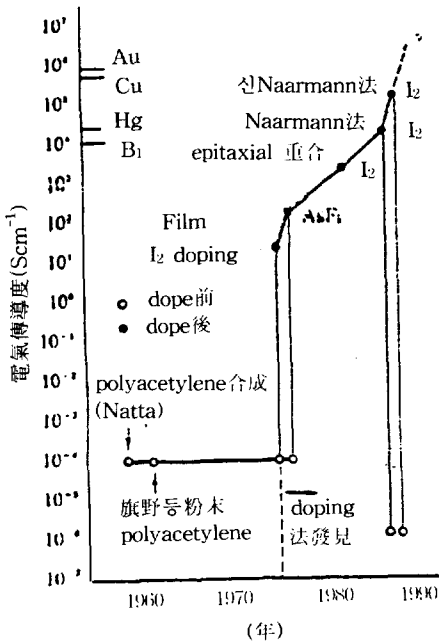


그림 1. Polyacetylene의 전기전도도 역사

에 대한 연구는 관심이 집중되었다. 1987년 PA에 I₂를 doping하여 10⁵Scm⁻¹ 까지 전기

전도도를 향상시키는 보고가 있어 구리(Cu)의 전기전도도에 미치는 정도가 되고 있으며 1987년 세계 처음으로 Lithium전자가 개발되게 되었다.

본고에서는 도전성 고분자의 구조와 성질, 전기전도도의 향상을 위한 doping과 도전성의 연구현황을 소개하고 도전성 고분자의 응용 가능성에 대해 기술하고자 한다.

2. 도전성 고분자의 분자구조와 성질

전형적인 도전성 고분자인 PA의 구조를 생각해 보면 PA는 단결합과 2중 결합이 교호로 되풀이 하여 (공역2중결합) 그림 2와 같이 이루어지고 있는데 2개구조는 서로 등가이다.

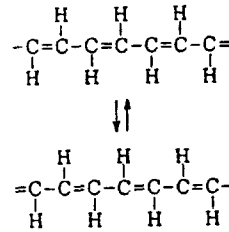


그림 2. PA의 분자구조

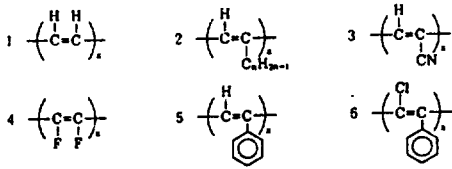
도전성 고분자는 고분자 주쇄에 공역계가 고도로 발달한 고분자이지만 대별하면 1차원성이 강한 쇄상 도전성 고분자와 π전자가 2차원적인 면상에 넓게 퍼져 있는 면상 도전성 고분자로 분류할 수 있으며 대표적인 도전성 고분자의 분자구조는 그림 3과 같다.⁹⁾

PA나 polyphenylenvinylene(PPV)와 같은 고분자들은 용해와 용융이 불가능 하므로 가공성에 문제가 있다.¹⁰⁾

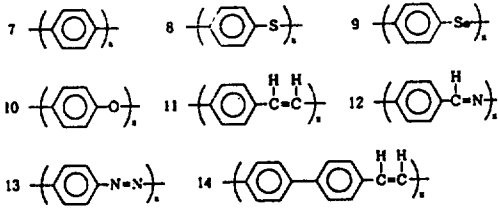
따라서 PPV등의 주쇄에 있는 phenyl기에 long alkyl, alkoxy 혹은 alkoxy sulfonium 염등의 치환기를 도입하여 유기용매에 가용성을 주거나 용융이 가능한 고분자를 얻기도 한다.¹⁰⁾

도전성 고분자들의 골격쇄가 반드시 모두 동일 평면상에 있거나 π-궤도함수가 연속적일 필요는 없다. cis 와 trans PA의 고분자

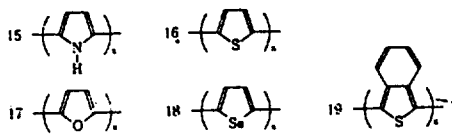
a) Polyacetylene 誘導體



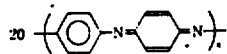
b) Polypyrenylene 誘導體



c) 複素環式 Polymer



d) Polyaniline



e) Polyazulene

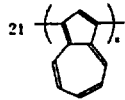


그림 3-a. 導電性高分子(直鎖狀共役系高分子)

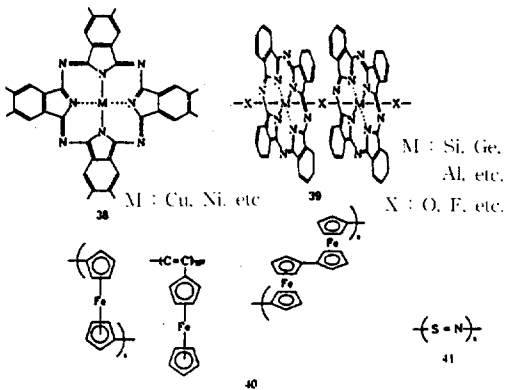


그림 3-c. 導電性高分子(其他 導電性高分子)

들은 동일 평면성 골격구조를 이루고 있으나¹¹⁾ PPP^{12,13)} Poly(p-phenylene sulfide) (PPS)와 같은 고분자들은 동일평면성이 결여된 골격구조를 갖고 있다. PPS의 phenylene π-케도합수와 sulfide의 p-케도합수사이의

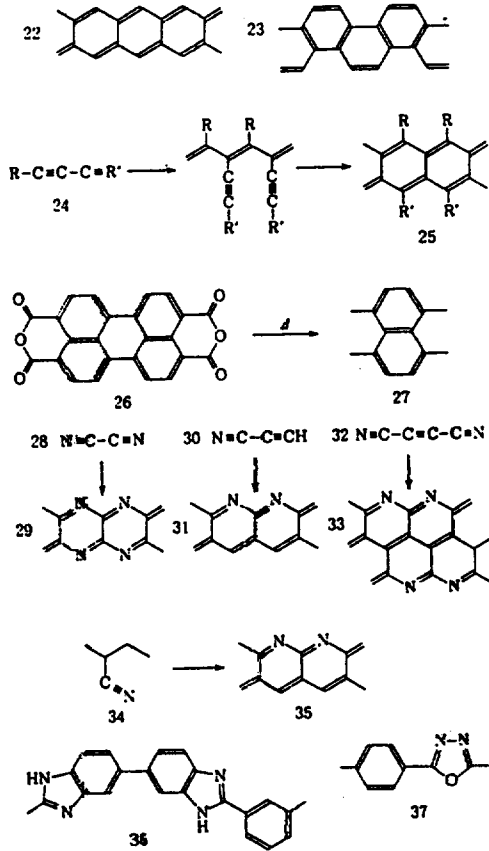


그림 3-b. 導電性高分子(梯子 및 面狀共役系高分子)

상호작용이 높은 전기전도도를 나타내는데 필요한 비편재화된 전자구조를 갖게하는 중요한 역할을 하는 것으로 보여진다¹⁰⁾.

구조적으로 쇠들이 매우 균일한 경우 가장 높은 전기전도도를 갖는 것으로 알려지고 있는데 표 2는 공중합체와 단독 중합체들의 전기전도도를 비교한 것으로 공중합체들이 단독중합체들에 비해 전기전도도가 크게 낮아짐을 알 수 있다. 그러나 doping에

표 2 공중합체와 단독 중합체의 전기전도도(Scm⁻¹)

A	B	(A) _x	(B) _x	(AB) _x	(AB ₂) _x
-CH=CH-	-C ₆ H ₄ -	1200	500	3	
-C ₆ H ₄ -	-C ₆ H ₄ S-	500	1	0.3	0.02
-C ₆ H ₄ S-	-C ₆ H ₄ O-	1	10 ⁻³	10 ⁻⁴	5x10 ⁻⁶

의해 구조의 변화를 초래하거나 평면성 유

지를 어렵게 하는 입체장애를 공중합으로 제거하면 공중합체가 더 높은 전기전도도를 가질 수 있다. 또한 단독 중합체가 van der waals 힘이나 구조적인 특성에 chain packing이 강해 dopant에 의한 산화 또는 환원이 어려워도 공중합체가 높은 전기전도도를 나타내는데 유리할 수 있다. 중합체골격의 불균일성은 carrier 운반체의 국소화를 초래 할 수 있기 때문에 균일한 단독 중합체에 비해 전기전도도는 낮은 값을 갖게 된다¹⁰.

1975년 무기고분자인 (SN)_x를 할로겐으로 doping하면 높은 전기전도도를 나타낸다는 것이 알려졌다¹⁴, 유기전도성 고분자로서는 Shirakawa¹⁵에 의해 합성된 PA필름이 반도체에 가까운 10⁻⁹ Scm⁻¹를 나타내지만 이를 할로겐으로 doping하면 전기전도도가 10³Scm⁻¹로 된다는 획기적인 실험으로 최초의 유기도전성 고분자가 알려졌다. Naermann¹⁶에 의해 구리에 필적하는 전기전도도를 가진 PA이 합성되었으며 1차원적인 간단한 구조로 유기 고분자의 전기도전성 연구에 적합하여 활발한 연구가 진행되고 있다¹⁷. 그러나 PA는 공기중에서 쉽게 산화하여 열화되는 문제점이 있다¹⁸. Polyphenylene(PP)은 열적 안정성이 아주 우수할 뿐만 아니라 분말 야금 기술을 이용하여 가공을 할 수 있는 장점이 있다¹⁹. PPS는 engineering plastics으로 생산되고 있으며 공액 이중 결합을 갖지는 않지만 doping하면 구조적변화를 일으켜 도전성을 나타낸다¹⁸.

1980년대초 이후에는 공기중에서 안정한 polythiophene(PT)²¹ 및 polypyrrole(PPy)²²은 화학적 중합으로 분말을 얻을 수 있고, 전기중합법으로는 film을 얻을 수 있으며 중합과 동시에 doping이 이루어진다. 그러나 이러한 도전성 고분자는 대부분 불용 불용이며 비정질상태로 얻어진다¹⁸.

도전성 고분자중에는 도전성을 향상시키기 위하여 doping을 하게 되면 고분자에 불순물을 주입시키는 결과가 되어 안정성이 저하된다. 따라서 최근에 분자설계에 의해

doping이 필요없는 즉 band gap이 아주 작은 고분자들의 합성이 시도되었다¹⁸.

이러한 고분자는 반도체와 같이 상온에서 열적 여기에 의하여 도전성을 나타내게 되며 doping을 할 경우에는 금속영역의 전기전도도를 나타내게 된다. doping에 의한 morphological structure나 doping mechanism은 도전성 고분자의 미세구조와 특성을 규명하는데 매우 중요하다¹⁰. 그림 4는 도전성 고분자의 전기전도도와 온도 의존성의 관계를 나타낸 것으로 일반적으로 쇠상도전성 고분자의 경우(SN)_x과 같이 쇠간의 상호작용이 강한 물질을 제외하면 거의 전기전도도는 비교적 낮고 온도의존성은 활성화형으로 반도체 또는 절연체의 성질을 나타낸다.

물질의 전기전도도 σ 는 전하밀도 n , 전하이동도 μ 및 전하량 e 에 따라 결정된다.

$$\sigma = n \cdot e \cdot \mu$$

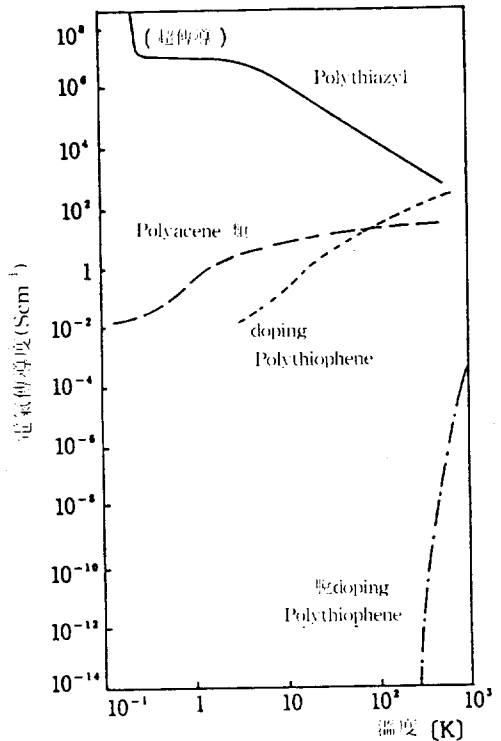


그림 4. 도전성 고분자의 전기전도도와 온도 의존성

일반적으로 전하의 이동도는 결정화도, 배향도가 높을수록 커지며 결점이 없는 물질일수록 더 높다. 전하의 이동도가 낮으면 전기전도도가 낮게 되는 것을 알 수 있다¹⁸⁾. 도전성 고분자의 경우는 PA를 제외하고는 대개 비결정질이므로 중합조건을 최적화하여 결점을 적게 하거나 분자의 배향을 시키는 것이 도전성을 상승시키게 된다. PA의 경우 액정(용매)의 분자배열을 이용하여 중합하면 분자가 잘 배향되어 전기전도도가 10^4 Scm^{-1} 를 나타냈으며²³⁾, 수용성 PT용액을 자장하에서 얻은 필름의 전기전도도가 10^4 Scm^{-1} 에 이르는데 이는 모두 높은 분자배향에 의한 것이다¹⁸⁾. 전기전도도를 높이기 위해 분자를 배향시키는 다른 방법은 도전성 고분자를 연신시키는 방법이다.

1986년 Ogasawara²³⁾ 등은 -20°C 에서 중합한 PPy를 2배까지 연신시켜 전기전도도를 20배가량 상승시켰으며 MacDiarmid²⁴⁾ 등은 부도체상태의 emeraldine PAn을 4배까지 연신시켜 전기전도도를 35배 정도 상승시켰다.

PPV와 polythienylenevinylene(PTV)²⁶⁾은 연신에 의해 분자배향을 시킬 수 있는 도전성 고분자로 가용성 precursor를 이용하면 전기전도도가 1,000배 이상 상승한 10^4 Scm^{-1} 를 얻을 수 있다. 분자의 배향을 높이는 또 다른 방법은 결정성 무기질 재료내에서 in-situ 중합에 의해 도전성 고분자를 encapsulation²⁷⁾하는 방법이 고안되었다. Martin²⁸⁾ 등은 전기화학적으로 미세다공성막 내에서 PPy, PT를 각각 중합하였을 때 전기전도도는 7500 Scm^{-1} 로 morphology도 비결정질 형태가 아닌 fibrils구조를 보이고 있다¹⁸⁾.

일반적으로 도전성 고분자는 주쇄에 있는 수소를 다른 관능기로 치환할 경우 고분자쇄의 coplanarity가 깨어져 전기전도도가 감소하게 되는데 PT의 경우는 그렇지 않다. 그리하여 PT의 3 또는 5의 위치에 있는 수소를 long alkyl 또는 alkylsulfonate로 치환함에 따라 전기전도도를 유지하면서 여러 용매에 녹는 고분자가 등장하게 되었다¹⁸⁾.

Poly(3-alkylthiophene)은 용매와 열에 쉽게 녹을 뿐만 아니라 전기전도도가 $10\sim 200$ 나 되는 것이 확인되었다²⁹⁾.

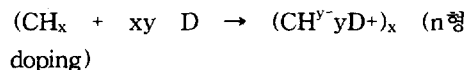
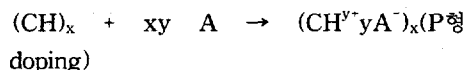
Yoshino³⁰⁾ 등은 poly(3-dodecylthiophene)을 용융 방사하여 최초의 유연한 섬유를 제조하였으며 I_2 로 doping하여 전기전도도가 55 Scm^{-1} 나 되었다.

3. 도전성 고분자의 Doping과 도전성

산화제나 환원제는 poly conjugated 중합체와 반응하여 전기전도성이 크게 증가된 물질을 만드는 반응 또는 고분자 반도체를 산화 또는 환원시키면서 금속이나 이온으로 안정화시켜 도체를 만드는 과정을 doping이라 부르며 첨가된 불순물을 dopant라 부른다. 구조적으로 doping된 조성은 이온성 화합물이며 따라서 doping 과정은 일종의 산화, 환원 반응이다.

doping은 또는 전극에서 전기 화학적인 방법에 의해 행하여 진다. PA분자의 산화 및 환원은 PA의 결정 구조안에 반대 하전을 띠는 반대 이온이 형성되면서 doping이 일어난다¹⁰⁾. 이 dopant 이온은 전하이동 반응 중에 형성된다. 대부분의 dopant는 1가 이온들이며 이들의 크기나 안정성이 매우 중요하다.

일반적으로 전기 물성의 기원이 되는 고체재료의 성질은 크든 작든간에 불순물의 영향을 받기 쉽다. 예를 들면 PA와 같은 공역계 고분자는 전자수용체(A)나 전자공여체(D)와 반응할 때 도전성을 나타내며 전기적, 자기적 성질이 크게 변화한다. PA의 경우 반응식은 다음과 같다⁹⁾.



이러한 전하 이동 반응 즉 고분자와 산화제로서 전자수용체 또는 환원제로서 전자공

여체와의 산화, 환원 반응이다. 도전성 고분자에 있어서 doping은 무기 반도체의 경우와 달리 dopant가 이동이 쉬워져 전하를 주고 받는 정도도 변동이 쉬워진다. 즉, doping 제어로 도전성 고분자의 물성은 control 하기가 비교적 용이하다. dopant로서는 여러가지 물질이 이용된다. 전자수용체 (P형)로서는 halogen(I₂, Br₂, Cl₂, ICl, ICl₃, IBr), Lewis 산 {PF₅, AsF₅, SbF₅, ClO₄⁻, BF₄⁻, BF₃, BCl₃, BBr₃, SO₃, (NO₂)(SbF₆), (NO)(SbCl₆), (NO₂(BF₄)]}, Proton산 (H₂SO₄, HClO₄, HNO₃, FSO₃H, CF₃SO₃H), 천이금속 halide (FeCl₃, MoCl₅, WCl₅, SnCl₄, MoF₅, RuF₅, TaBr₅, SnI₄) 및 유기물(tetracyanoethylene, tetracyanouinodimethane, chloranyl)등이 이용된다.

전자공여체(N형)로서는 alkaly 금속 (Li, Na, K, Cs) 및 alkyl ammonium ion(tetraethyle ammonium ion, tetra butyle ammonium ion)등이 이용된다.

표 3³¹⁾은 대표적인 도전성 고분자의 dopant에 따른 전기 전도도를 나타내었다. doping이 잘 되지 않는 도전성 고분자는 dopant의 이온화를 일으키지 못하며, 전하의 이동도가 낮은 것은 π band폭이 작은 고분자나 비등일 평면성인 분자구조를 갖는 고분자 등에서 나타난다.

Doping에 따른 전자 이동과정은 dopant를 산화제로 할 경우 dopant 분자는 chain을 산화시켜 polaron(양 이온 radical)을 만든다. 더욱 많은 dopant 분자들이 들어감에 따라 chain은 더욱 산화되어 더 많은 polaron이 형성된다. 이 polaron들은 그 농도가 커지면 서로 반응하거나 더욱 이온화되어 bipolaron(dication)을 형성한다. 그림 5는 PPP의 결합구조와 polarons, bipolarons, solitons의 상태를 나타낸 것으로 bipolarons은 chain을 따라 움직이거나 chain과 chain사이에서 chain간 hopping을 일으켜 전기 전도도를 나타낸다. 아주 높은 doping 수준에 이르면 본래 고분자의 전자구조로 남아 있는 것은 적고 전하를 띤 결합들이 고분자 chain을 따라 중첩되어 기하

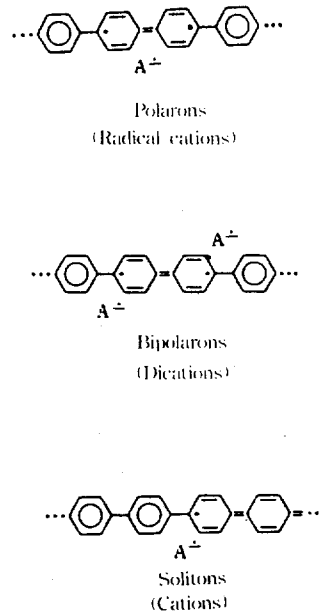


그림 5. poly(p-phenylene)의 缺陷構造와 polarons, bipolarons, solitons 狀態

학적 변형을 일으켜 그림 6과 같은 공간 밴드갭수와 층간밴드갭수 간의 에너지 간격을 점점 줄여가게 되는 전자상태를 나타내게 된다.

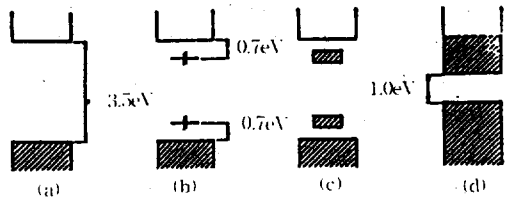
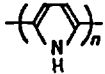
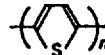
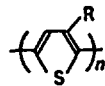
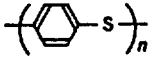
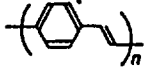
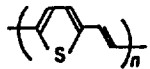
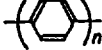
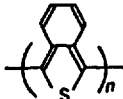
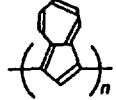
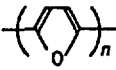
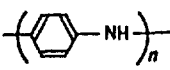


그림 6. poly(p-phenylene)의 電子狀態
(a) 絶緣體 狀態 (b) polarons 狀態
(c) bipolarons 狀態 (d) 金屬狀態

doping에는 여러가지 방법이 있어 예를 들면 도전성 고분자를 dopant gas에 조이는 방법(기상 doping), 도전성 고분자를 dopant 용액에 침투시키는 방법(액상 doping), 전기 화학적 doping, Ion implataion, 광. 방사선 유기 doping등이 있다⁹⁾. 그림 7은 기상 doping장치의 예이다. 공기중의 수분이나 산소의 영향을 제거하기 위해 기상 doping은 도전성 고분자 sample film을 진공중에

표 3 대표적인 도전성 고분자의 전기전도도

도전성 고분자	구조	dopant	전기전도도(Sem)
Polyacetylene	$(CH_2)_n$	I_2, Br_2, Li, Na, AsF_5	4×10^5
polypyrrol		BF_4^-, ClO_4^-	3×10^3
Polythiophene		$BF_4^-, ClO_4^-, FeCl_4^-$	10^3
Poly(3-alkyl thiophene)		$BF_4^-, ClO_4^-, FeCl_4^-$	2×10^3
Polyphenylene sulfide		AsF_5	2×10^3
Polyphenylene vinylene		AsF_5	10^4
Polythienylene vinylene		AsF_5, I_2	3×10^3
Polyphenylene		AsF_5, Li, K	5×10^2
Polyisothianaphthene		BF_4^-, ClO_4^-	50
Polyazulene		BF_4^-, ClO_4^-	1
Polyfuran		BF_4^-, ClO_4^-	10^2
Polyaniline		HCl	350

서 dopant 공기와 접촉시켜 doping 하는 방법이다.

그림 8은 전기화학적 doping process를 모식화 한것이다. 이 process는 이온으로서 dopant를 포함한 전해질 용액중에 전극으로

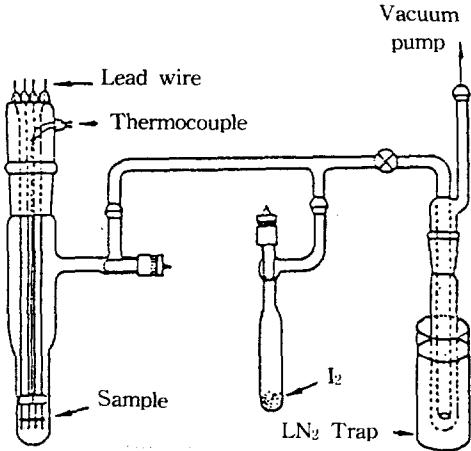
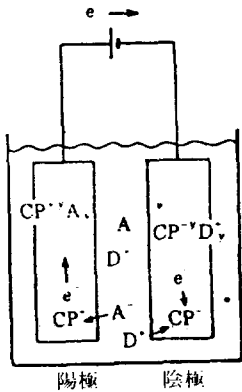


그림 7. 氣相 Doping 裝置



CP: 導電性 高分子 D: 電解質 Cation
A: 電解質 Anion

그림 8. 電氣化學的 Doping 裝置

서 도전성 고분자를 분극하는 것으로 널리 쓰인다. anion doping의 경우는 도전성 고분자는 양극으로서 정(+)에 분극된다. cation doping의 경우는 반대로 음극으로서 부(-)에 분극된다. 전기 화학적 doping에서 보통 전해질은 phthalocyanine류, porphyrin류, amino산, 색소류, 계면활성제 등 극히 다양한 물질이 dopant로서 이용된다⁹⁾.

그림 9는 광유기 doping 장치의 예로

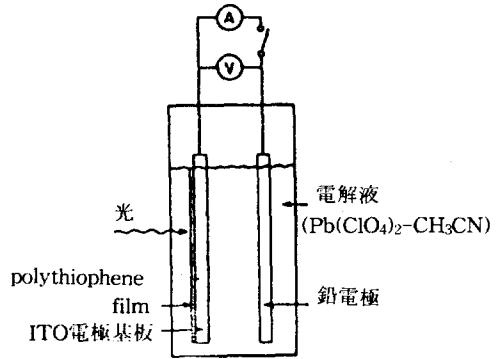


그림 9. 光 誘起 Doping 裝置

doping은 광에 의해 유기된 potential에 의해 일어난다. 이 potential은 광 여기에 의해 도전성. 고분자를 자신이 만든다.

4. 도전성 고분자의 응용

도전성 고분자의 응용분야는 energy 저장과 energy 분배의 영역에서 주목받고 있으며¹⁰⁾ 유망한 분야로서는 전지로 기존의 Ni/Cd 전지 및 납축전지에 비해 훨씬 가볍고, 전압이 높으며 energy밀도가 높은 장점이 있다.

1987년 Bridgestone³²⁾사에서는 PAn으로부터 버턴형의 2차 전지를 개발하여 시판중에 있으며 Varta사는 BASF와 공동으로 PPy를 사용하여 3V 2차 전지를 개발하였다³³⁾

1989년 Kanebo사는 polyacene을 이용한 2 차 전지를 개발하였다. 최근에는 고분자 고체전해질을 이용한 전고체형 박막전지의 개발이 진행되고 있으며, 1990년 Yuasa 전지는 세계 최초로 0.1mm 초박막형 전지를 개발하기에 이르렀다.

이러한 전지의 개발은 전류밀도는 낮으나 신뢰성이 요구되는 back up 전원 또는 소형 전자기의 전원으로 사용이 가능하다. 그러나 출력이 높은 전지의 개발은 도전성 고분자의 안정성과 가공성이 해결되면 가능하리라 생각된다. 또한 도전성 고분자의 화학 potential은 전기화학적인 doped, 탈 doped에 의해 변화하지만 이 성질은 2차 전지에

응용되고 있다. 아울러서 대용량 고 energy 밀도, 고출력밀도 등이 기대된다. 실용적인 전지에서는 이 분야에 있어서 도전성 고분자의 응용연구가 더욱 진행되고 있다.

전도성 고분자를 이용한 2차 전지의 특성은 표 4와 같다. 이와 관련하여 Ni/Cd 전지의 개방전압과 energy 밀도는 각 1.2V, 210 Wh/kg 정도이다. 도전성 고분자는 표 5¹⁸⁾와 같이 산화, 환원에 따른 전기 변색을 이용하여 표시소자 또는 energy를 절약할 수 있는 smart glass로서 응용이 가능하다.

Matsushita 전기에서는 전기 화학적으로

중합한 PPy를 이용하여 고체 Al 콘덴서를 개발하여 video camera에 사용하고 있다³⁴⁾.

IBM사에서는 poly(N-vinylcarbazole)과 trinitrofluorenone의 전하 이동 착물을 reprographic 기기의 광 전도체로 사용하고 있다³⁵⁾.

도전성 고분자의 특이한 성질을 이용한 응용 가능성이 검토되고 있다. 도전성 고분자의 반도체성은 원리적으로 무기반도체의 대신으로 응용된다. 즉, 전자소자 분야에서 도전성 고분자를 이용한 여러가지 접합이 연구되고 있어 도전성 고분자와 금속 또는

표 4 도전성 고분자 2차 전지의 특성

도전성 고분자	Poly - acetylene	Poly-P-phenylene		Polyaniline		Poly-thiophene	Poly-pyrrol	Diphenyl benzidine polymer	Polytri phenyl amine
		축 비	전 해 중 합	전 해 중 합	전 해 중 합				
합성법	Zigler Natta	AlCl ₃ 축 비	전 해 중 합	전 해 중 합	전 해 중 합	전 해 중 합	전 해 중 합	전 해 중 합	Grignard 반응
전지구성	t-PA/Li	PPP/Li	PPP/PPP	PAw/Li-Al	PAw/Zn	PTi/Li	PPy/Li	PDPB/Li	PTPA/Li
개방전압 (V)	3.7	4.4	3.3	3.7	1.4	4.2	3.3	3.8	3.9
방전용량 (Ah/Kg)	80	--	--	120	--	--	90	105	--
energy 밀도 (W.h/Kg)	255	320	150	400	180	140	297	360	184
최대출력 밀도 (Kw/Kg)	30	2.9	--	0.4	0.9	30	--	--	7.8
자기방전	--	--	--	소	소	--	소	소	소

표 5 산화와 환원에 따른 재료의 변색

재료	undoped color	doped color
Polythiophene	red	blue
Polypyrrol	yellow-green	blue-black
Polyaniline	yellow	green or blue
Polyisothianap- hthene	blue	light yellow
WO ₃	white	blue
Prussian blue	blue	transparent

무기반도체와의 접합 또는 도전성 고분자끼리 접합이 검토되어 정류성, Transistor 특성 또는 FET특성을 갖는 전자소자를 만들고 있다.

그림 10은 PT와 In과의 접합 특성³⁶⁾을 나타낸것이다. 그림 11은 PPy와 PT를 3.2V, 3.4V, 3.6V의 전위에서 합성한 접합 특성³⁷⁾을 나타내고 있다. 또한 상당수 도전성 고분자의 흡수 band가 태양광의 가시부과장역과 같기 때문에 태양전지의 응용도 검토되고 있다.

도전성 고분자의 대부분은 여러가지 물성이 doping에 의해 현저하게 변화하지만 이

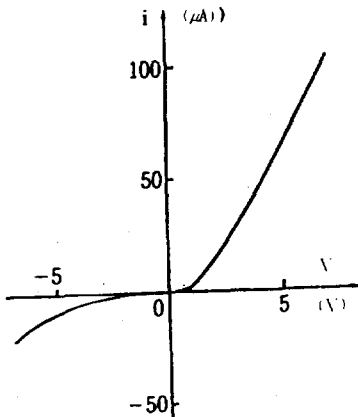
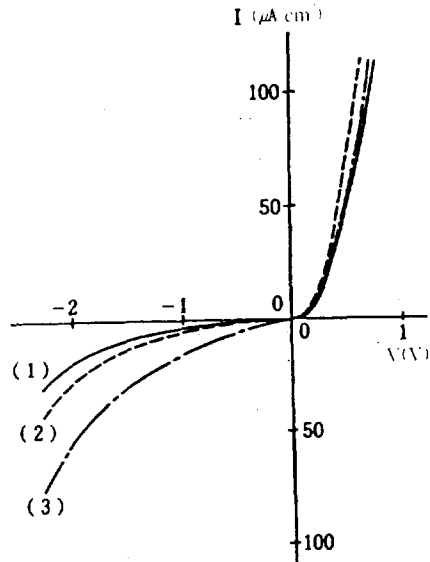


그림 10. Polythiophene과 Indium의 接合特性

것을 소자로 갖는 기능으로서 응용된다. 예를 들면 전기 화학적 doping에 의해 생긴 흡수 spectrum의 변화는 광 switch 소자나 electrochromic소자에 응용된다. 이러한 소자의 기본적인 구조인 광 switch의 예는 그림 12와 같다³⁸⁾.



(1) 3.2V (2) 3.4V (3) 3.6V

그림 11. PPy과 PT와의 接合特性

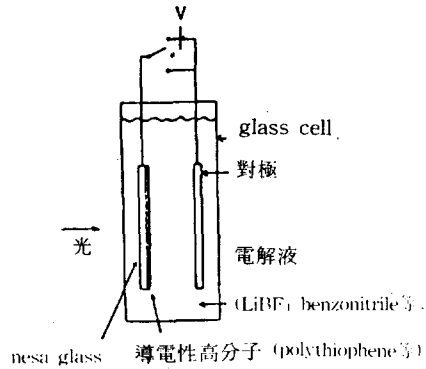


그림 12. 光 switch 素子の 基本構造

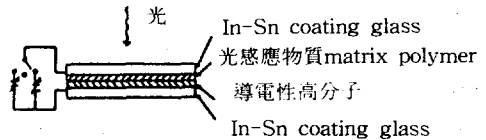


그림 13. 光素子の 基本構造

그림 13은 광소자의 기본적인 구성으로 2매의 nesa glass 간에 PA와 광응답성염의 복합체를 구성한 소자이다³⁹⁾. 광을 조사한 광응답성염은 dopant를 해리하여 도전성 고분자가 doped된 결과 spectrum의 변화가 생긴다. 이와같은 광, 방사선, 압력 등과 같은 외부의 자극에 의해 doping이 유기된 효

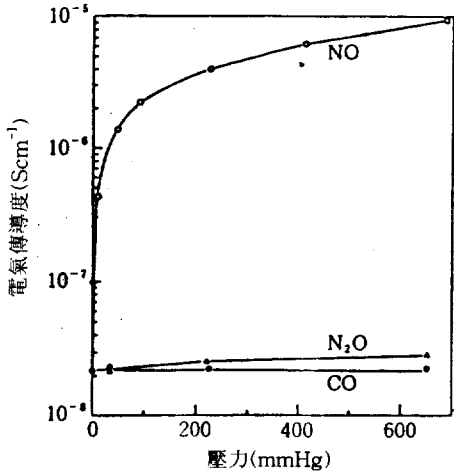


그림 14. Gas 壓에 의한 PT의 電氣傳導度

과는 역으로 그러한 자극에 대해 sensor로서 응용되는데 그림 14와 같다⁴⁰⁾. 그림 14에서 PT의 전기전도도는 NO gas와 접촉하여 현저하게 확대 하지만 N₂O gas나 CO gas에 접촉한 경우에는 거의 변화하지 않는다. NO gas에 대해서 선택적인 응답성이 있는 sensor로 이용된다. 몇가지 도전성 고분자가 갖고 있는 금속에 필적하는 고 도전성은 당연히 Cu, Al에 대신하는 도전체로 응용이 고려되지만 도전성 고분자의 불안정성 때문에 현재로서는 실용화 되지는 않고 있다. 그렇지만 몇가지 도전성 고분자가 갖고 있는 특이한 성질 예를 들면 이방적인 도전성, 투명성, 경량성 등은 특수한 도전재료로서 이용된다. 또한 도전성 고분자가 갖는 도전성은 전자파 차폐재로 이용된다. 그림 15는 PPy의 전장에 대한 차폐효과 및 자장에 대한 차폐효과⁴¹⁾의 예를 나타냈다. PPy의 전장에 대한 차폐효과는 저주파수역에서 높지만 자장에 대한 효과는 저주파역에서 낮아지고 있다. 전해 콘덴서의 전해질 재료에 도전성 고분자의 응용도 연구되고 있어 높은 내역성을 갖는 PPy 이 가장 유망하며 이미 제품화 되고 있다.

도전성 고분자의 구조분석과 전도기구를 기초로한 분자 설계에 의한 새로운 도전성 고분자의 합성으로 단점이 해결될 것으로 보인다. 그림 16은 새로운 도전성 고분자의

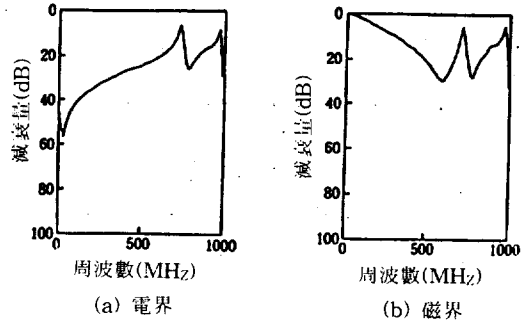


그림 15. PPy의 電界와 磁界에 대한 Shield 效果

시장이 전개될⁴²⁾것을 나타내고 있으며 그림 17은 도전성 고분자의 응용전개와 그 파급효과를 나타낸 것이다

5. 결 론

이상과 같이 도전성 고분자의 분자구조와 성질, doping과 도전성 그리고 응용에 대하여 설명하였다.

본문에서 설명 했드시 도전성 고분자의 doping에 의해 구조적 특성과 도전성에 대하여 이해되었을 줄 믿는다.

도전성에 대해서는 반도체에서 금속성 도체에 이르기까지 광범위한 영역에 걸쳐 합성이 가능하며 이미 도전성 고분자를 이용하여 소형 전지가 개발되어 도전성 고분자의 연구는 과학, 기술 그리고 응용에 종합적이고도 다양성을 갖고 있는 기능재료로서 π공역계 고분자가 비선형 광학 특성을 갖고 있어 광학적 성질에 관한 연구도 급속도로 진행되고 있다.

1980년대 후반 가공성 및 도전성 향상 연구로 PT계통의 도전성 고분자는 일반 고분자처럼 성형, 주형 및 방사가 가능하게 되었으나 대부분의 도전성 고분자는 가공성 향상이 뒤따라야 할 것이다. 또한 응용분야를 더욱 확대하기 위해서는 전하 이동도와 전류밀도가 더 큰 도전성 고분자의 개발이 요구되고 있다.

이러한 문제점은 기존 물질의 개량이나 분자설계에 의한 새로운 도전성 고분자의

분야	년도			
	1985	1990	1995	2000
Rechargeable batteries				
Conductor in electronics				
Electronic display				
Micro devices				
Molecular and bio devices				
Large-scale energy storage				
Large-Scale				

그림 16. 導電性 高分子의 市場展開

합성으로 해결할 수 있을 것이다.

도전성 고분자는 꿈의 재료인 고분자 실은 초전도체, 꿈의 device인 분자 전자 device의 실현을 위한 분자, 전자 세대를 담당하는 신재료로서 장래성, 다양성이 풍부한 매력있는 기능재료로 각광을 받고 있기 때문에 이분야의 연구는 전기공학, 물리학, 화학 및 화공학이 공동으로 협력하므로서 합성법, 구조분석, 도전성 그리고 가공성등에 대하여 많은 연구가 기대되고 있다.

따라서 도전성 고분자는 우수한 도전성, 안정성, 물성, 성형성 그리고 경제성을 과제

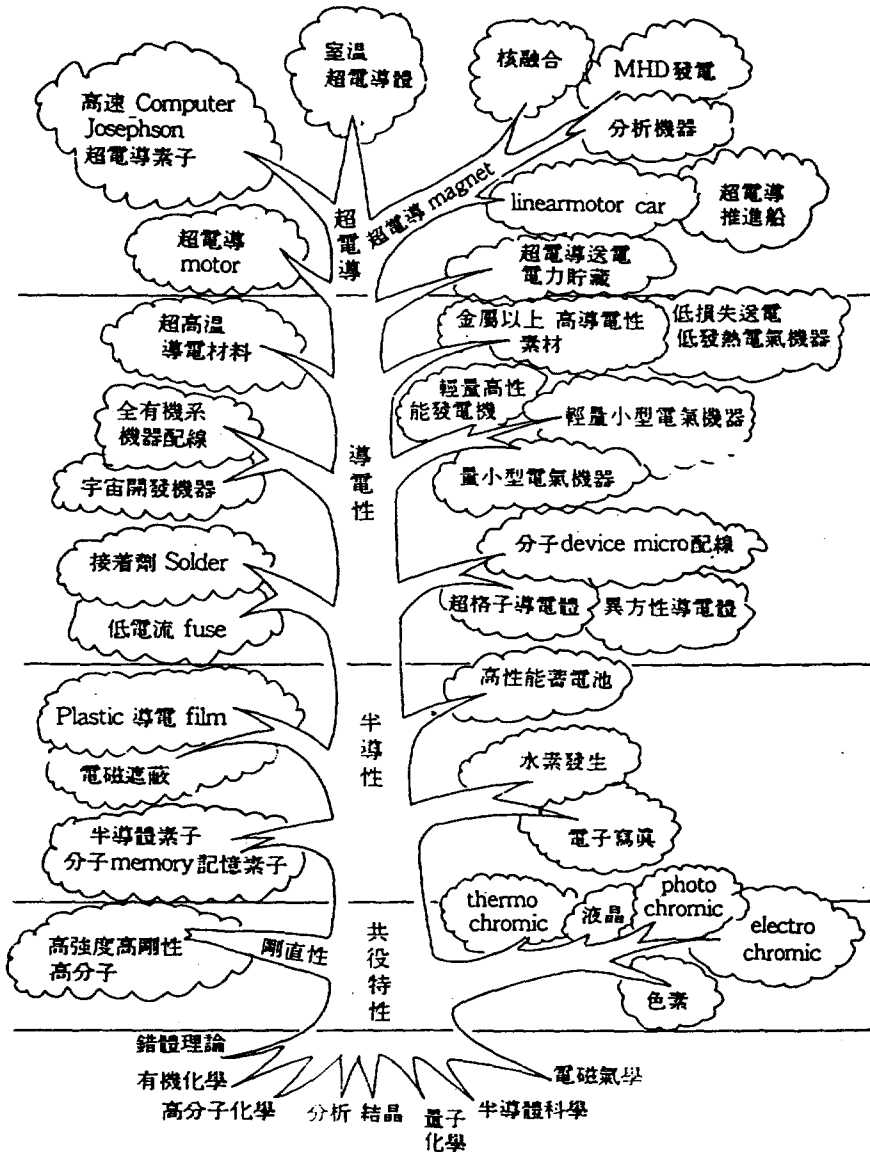


그림 17. 導電性 高分子의 應用 展開

導電性 高分子 材料的 物性と 應用

로 연구가 진행되어야 하며, 고분자 소재 등 우리나라 소재산업의 육성방안이 시급히 마련되어야 할 것으로 이를 위해서 종합적인 국가차원의 연구 개발 전략의 수립과 추진이 요구되고 있다.

참 고 문 헌

- 1) R.J. Latham and R.G. Linford ; "Electrochemical Science and Technology of Polymers-I", ed. by R.G.Linford, P.I. Elsevier, London, 1987
- 2) KRI International, Inc., Japanese R & D Trend Analysis : Advanced Materials, Report No. 1 : Electroconductive Polymers, April, 1987
- 3) D.S. Acker, R.H. Harder, et. al : J. Am. Chem. Soc., 82, p.6408, 1960
- 4) T. Kamiga, K. Goto, et al ; J. Polym. Chem. Ed. 17, p.561, 1979
- 5) Jr.V.V.Walatka and M.M.Labes ; Phys. Rev.Lett.31, p.1139, 1973
- 6) A.A.Brigh, M.J.Cohen, et al ; Appl. Phys.Lett.26, p.612, 1975
- 7) C.R.Fincher, A.J.Heeger, et al ; Solid State Comm., 27, p.489, 1978
- 8) 中條 燈 ; プラスチック스 エ-ジ, June, p.176, 1992
- 9) 森田實幸 ; 科學と工學, Vol.65(11), p. 521, 1991
- 10) 진정일, 심홍구 ; Chemical Industry and Technology, Vol.8, No.4, p.363, 1990
- 11) R.H.Baughman, A.J.Signorelli, et al ; J. Chem. Phys, 68, p.5405, 1978
- 12) L.W.Shacklette, G.G.Miller, et al ; Synth. Met, 1, p.307, 1980
- 13) D.M.Ivory, R.R.Chance, et al ; Org. Coat. Plast. Chem. 41, p.139, 1979
- 14) A.A.Brigh, A.F.Carito, A.J.Heeger, et al ; Appl. Phys. Lett. 26, p.612, 1975
- 15) T.Ito, H.Shirakawa, et al ; J. Polym. Sci., Polm. Chem. Ed, 12, p.11, 1974
- 16) H.Naarmann and N.Theophilou ; Synth. Met., 22, p.1, 1987
- 17) R.H.Baughman ; Contemporary Topics in Polymer scienc, 5, p.321, 1984
- 18) 이희우, 김정엽 ; Polymer Science and Technology, Vol.2, No.3, May, p.149, 1991
- 19) D.M.Ivory, L.W.Shacklette, et al ; J. Chem. Phys.71, p. 1506, 1979
- 20) M.Salmon, M.Krounbi, et al ; J.Polym. Sci. Polm. Lett. Ed, 20, p.187, 1982
- 21) G.Tourillon and F.Garnier ; J.Electroanal.Chem., 135, p.173, 1982
- 22) E.Genies, E.Vieil, et al ; Synth. Met. 18, p.631, 1987
- 23) M.Ogasawara, T.Hagiwara ; Synth. Met.14, p.61, 1986
- 24) F.Zuo, M.G.Roe, A.G.Macdiarmid, et al; Synth. Met. 29, p.445, 1989
- 25) D.R.Gagnon, R.W.Lenz ; Polym.Bull. (Berlin), 12, p.293, 1984
- 26) S.Tokito, P.Smith and A.J.Heeger ; Synth. Met., 36, p.183, 1990
- 27) T.Bein and P.Enzel ; Synth.Met., 29, EI 163, 1989
- 28) Z.Cai and C.R.Martin ; J.Am.Chem. Soc., Chem. Commun., p.837, 1986
- 29) M.Sato, S.Tanaka, and K.Kaeriyama ; J.Chem.Soc., Chem.Comm., p.837, 1986
- 30) K.Yoshino, S.Nakajima, and R.Sugimoto, et al ; Synth. Met., 28, c.349, 1989
- 31) 田中 進 ; 高分子加工, 40卷, 12號, p. 596, 1991
- 32) Chem. Week, p.40, October 14, 1987
- 33) C & EN, p.34, May 19, 1986
- 34) Matsushita Electric Ind., Japan Kokai Tokyo 62-181415, Aug.8, 1987
- 35) P.M.Borsenberger, D.C.Hoesterey, et al; J.Chem.Phys.68, p.637, 1978
- 36) H.Koezuka, S.Etoh ; J.Appl.Phys., 54, p.2511, 1983