전도성 고분자

한국전자통신연구원
이 정 익

2000년도의 노벨 화학상은 전기가 흐를 수 있는 플라스틱을 발견한 공로로 히데키 시라카와(hideki Shirakawa), 앨런 맥더미드(Alan G. MacDiarmid), 앨런 히거(Alan J. Heeger)가 공동 수상했다. 여기서 전기가 흐를 수 있는 플라스틱이 전도성 고분자이다. 이들이 발견한 전도성 고분자는 기존의 고분자 소재들이 가지고 있는 가공성을 가지면서 기존의 무기소재들이 가지고 있었던 전기적, 광학적 성질들을 갖는 새로운 소재를 발견한 것이다 이러한 새로운 소재의 발견은 새로운 다양한 응용을 탄생시켰으며, 이들의 다양한 가능성으로 인하여 수많은 연구자들의 관심의 대상이 되어 왔다 [그림 1].

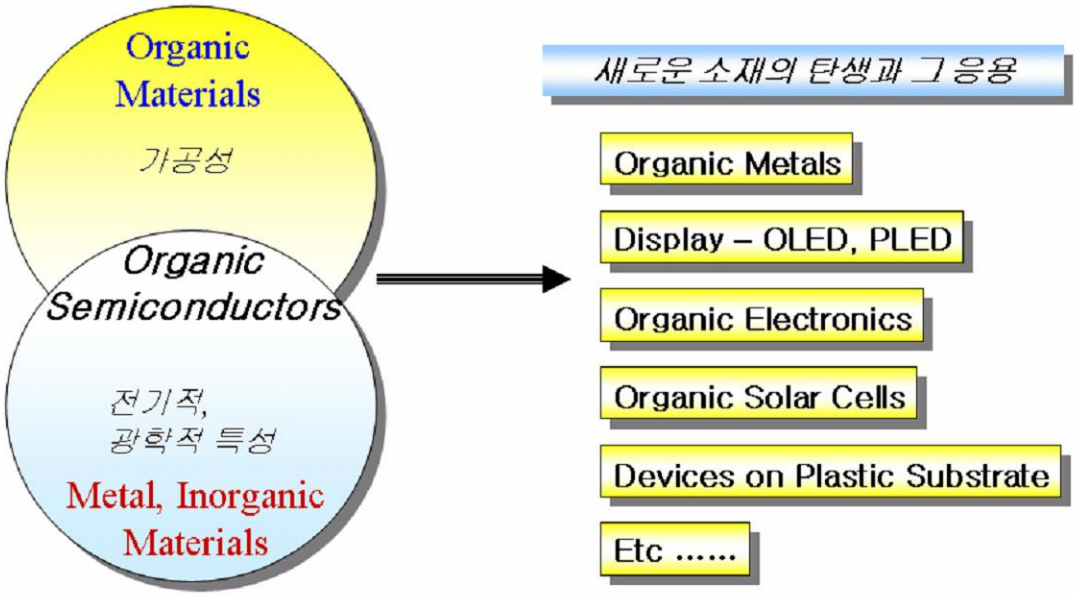

그림 1. 전도성 고분자의 특성과 응용.

전도성 고분자 역사

1960년대부터 많은 연구자들이 저차원 전도체에 대해 많은 관심을 갖고 활발히 연구를 해왔다. 그 주된 동기 중의 하나는 1964년에 스탠포드 대학의 W A Little 교수가 일차원적 유기 전도체 물질에서 고온초전도 현상이 가능하다고 제안한 것이다. 이러한 일차원적 유기 전도체의 대표적 모델 화합물인 폴리엔(polyene)을 합성하고자 하는 노력이 있었다. 폴리엔(polyene)의 대표적인 소재인 폴리아세틸렌은 1958년 나타(Natta)와 공동연구자에 의해 처음 합성되었으나 녹지 않고 다루기 힘든 분말형태로 얻어져서 많은 관심을 받지는 못했다. 폴리아세틸렌이 필름형태로 처음 합성된 것은 일본의 시라카와 교수에 의해서이다. 시라가와 교수는 합성에 필요한 지글러-나타(Ziegler-Natta) 촉매의 양을 실수로 평소 양의 1000

배 이상 사용하였는데, 이때 마치 알루미늄박막과 같이 은회색 광택이 나고 비닐랩과 같이 잡아당기면 늘어나는 폴리아세틸렌 필름이 합성되었다. 1977년에 펜실베니아 대학의 앨런 히거 교수와 앨런 맥더미드 교수 연구팀에서 시라가와 교수가 합성한 폴리아세틸렌 필름에 할로겐 원소들을 도핑시킨 결과 전기전도도가 수백만배 이상 급격히 증가하는 것을 발견했다. 전기전도도뿐만 아니라 전자상자성공명, 열기전력 실험 등 여러 물리적 특성 조사 결과를 통해 폴리아세틸렌 필름이 도핑에 의해 부도체-도체 상전이 현상을 보인다는 것이 발견되었다. 그 결과 지금까지 대부분 부도체 혹은 반도체적인 특성을 보이던 유기 고분자 물질 가운데 도핑에 의해 금속성을 보이는 물질도 존재할 수 있다는 획기적인 전기가 만들어진 것이다.

폴리아세틸렌은 탄소와 수소만으로 이루어진 가장 간단한 고분자 사슬이므로 이론적으로도 가장 많이 연구되었으며, 최초로 합성된 전도성 고분자이다. 그 후 폴리파라페닐렌, 폴리파라페닐렌비닐렌, 폴리피롤, 폴리티오펜, 폴리아닐렌 등 많은 전도성 고분자들이 합성되었고 그에 대한 연구도 매우 활발히 전개되고 있다. 특히, 전도성 고분자들은 다양한 치환기를 주사슬 또는 곁사슬에 도입하는 화학적 조작 등을 통하여 파이전자의 농도를 조절할 수 있고, 그 결과 전도성 고분자의 에너지 띠간격 등의 전기적 특성을 조절할 수 있는 장점을 가지고 있다. 다음 그림 2는 대표적인 전도성 고분자의 구조를 나타내고 있다.

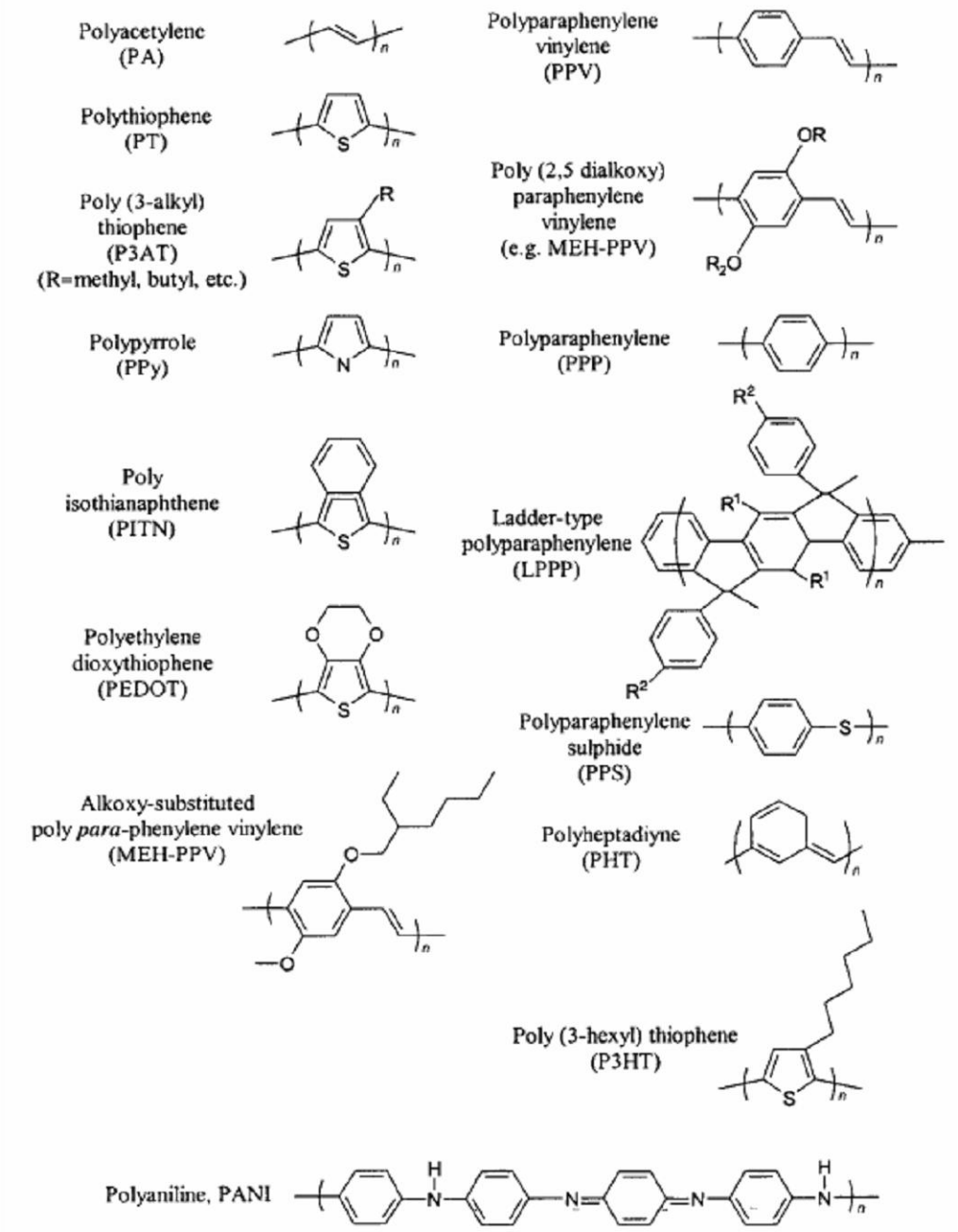

그림 2. 대표적인 전도성 고분자의 구조 [ref. 1]

전도성 고분자의 전기적 특성

기존의 고분자들의 화학적 구조는 주로 포화탄화수소 구조이었고, 이러한 고분자들의 주사슬 결합은 시그마(σ) 공유 결합으로 이루어지게 된다. 시그마(σ) 공유 결합에서의 highest occupied molecular orbital (HOMO)와 lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) 간의 에너지 차이는 매우 커서 매우 훌륭한 절연체 특성을 나타내게 된다. 따라서, 기존의 고분자들은 이러한 절연체 특성을 이용하여 건물, 비행기, 자동차, 선박, 전자제품, 봉제품, 운동

기구 등 현대 생활의 모든 부분에 필수 재료로 사용되고 있다.

이에 반해 전도성 고분자는 주사슬이 불포화탄화수소 구조를 가지고 있다. 즉, 단일 결합과 이중 결합이 순차적으로 반복되는 구조를 가지고 있는데, 이러한 구조적 이유로 π-공액 고분자 (π-conjugated polymer)라고도 불린다. 이러한 π-공액 고분자에서는 주사슬의 탄소원자에 sp_2와 p_z 전자궤도가 존재하고, sp_2 혼성궤도에 의한 시그마(σ) 결합 외에 p_z 전자궤도는 이웃하는 또 다른 p_z 전자궤도와 함께 파이(π) 공유 결합을 이루게 된다. 파이(π) 공유 결합에서는 π-π* 간의 에너지 차이가 HOMO와 LUMO간의 에너지 차이가 되며, 이 간격은 앞서 시그마(σ) 공유 결합에 비하여 작아지게 된다. 이렇게 좁아진 에너지 차이, 즉 좁아진 띠간격에 적절한 방법으로 도핑(doping)을 하게 되면 전기가 흐를 수 있을 정도의 낮은 띠간격을 가지게 된다.

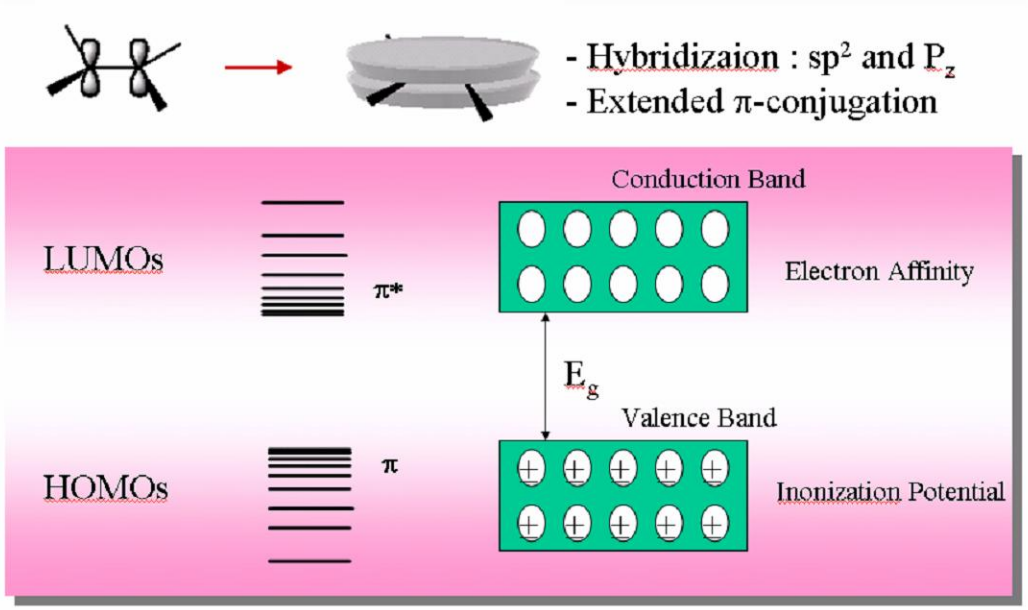

그림 3. 공액 고분자의 공유 결합과 에너지 밴드.

최초의 전도성 고분자인 폴리아세틸렌은 바닥상태에서 축퇴가 있어 다음 그림 4와 같이 에너지띠 간격 중앙에 솔리톤(soliton)을 형성하고, 바닥 상태에서 축퇴가 깨진 구조를 갖는 대부분의 전도성 고분자는 폴라론(polaron) 또는 바이폴라론(bipolaron)을 형성한다. 이러한 솔리톤 또는 폴라론은 도핑이 증가하면 에너지 띠를 형성하여 전도성 고분자의 전기적 성질에 중요한 역할을 하게 된다. 이는 아래 그림 와과 같이 축퇴가 깨져있는 공액 고분자의 도핑농도에 따른 에너지 밴드의 변화로 나타낼 수 있는데, 공액 고분자를 p 타입 또는 n 타입으로 도핑하는 경우 폴라론 밴드의 위치가 conduction 밴드 또는 valence 밴드에 가까워지고 마침내 금속의 전도도를 나타내게 된다.

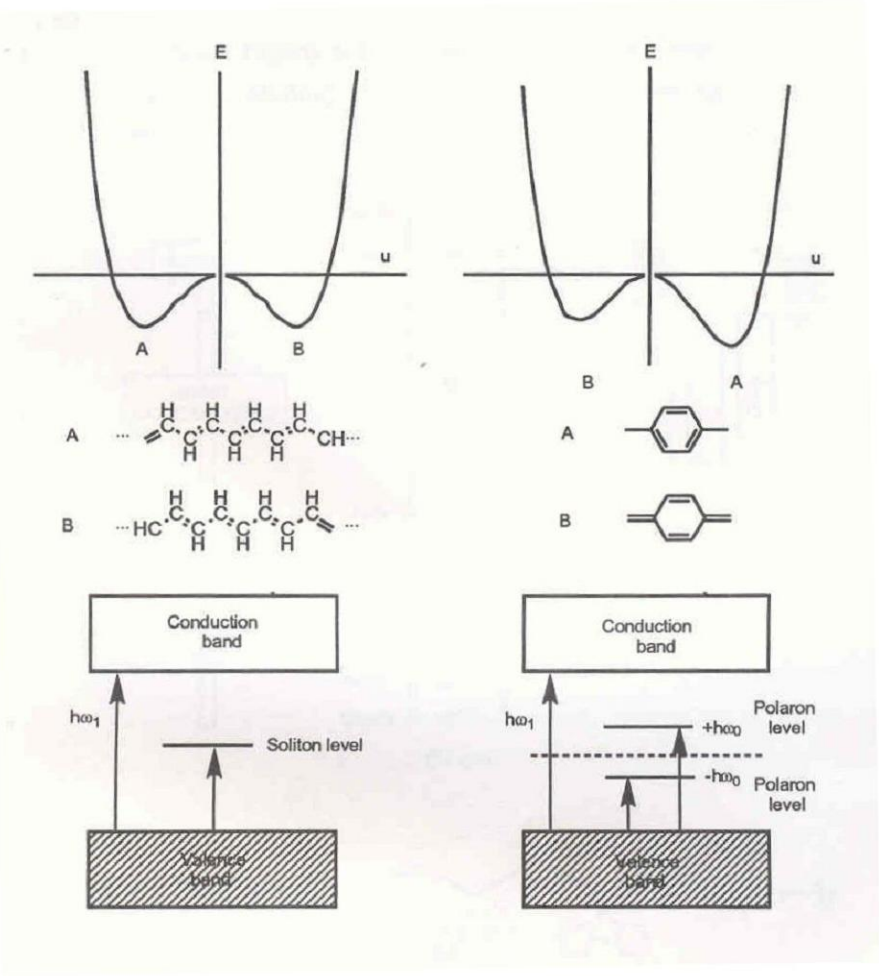

그림 4. 공액 고분자에서의 솔리톤과 폴라론 또는 바이폴라론 에너지 다이어그램과 밴드 구조.

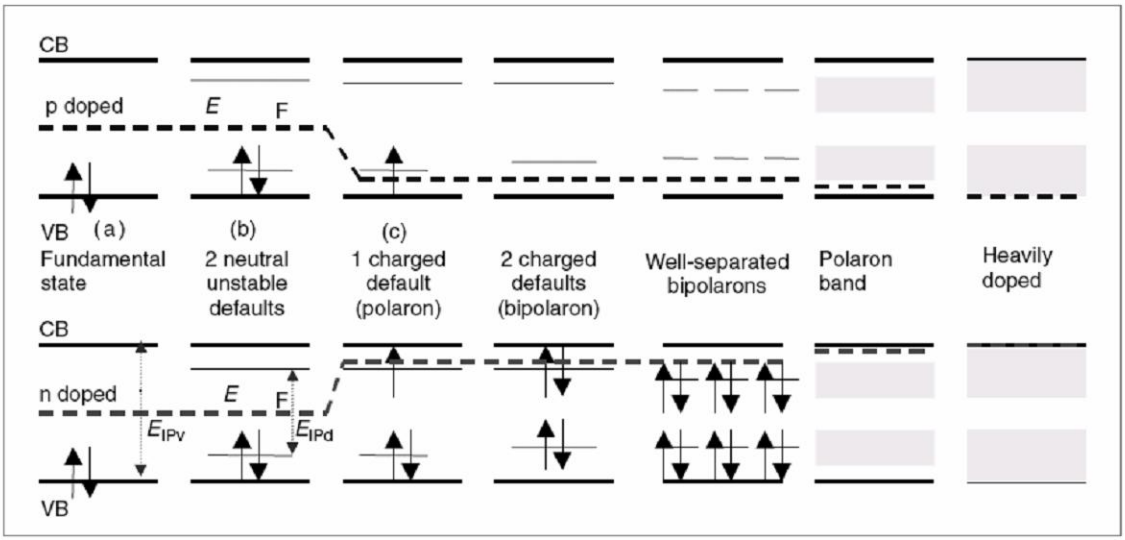

그림 5. 공액 고분자의 도핑 정도에 따른 밴드의 변화 [ref. 3]

현재까지의 전도성 고분자의 전기적 특성에 대한 많은 실험 결과들은 분자에서 분자로 전하가 호핑(hopping)하는 모형을 사용해서 전도 현상을 기술해 왔다. 따라서 분자 궤도 사이의 겹침이 크면 호핑의 확률이 커져서 전도도가 증가한다. 불순물이나 분자의 물질서한 배열은 전자 파동 함수의 펴짐을 제한하므로 전도도를 떨어뜨리게 된다. 그리고, 각 분자 사이의 에너지 장벽을 뛰어 넘어야 하므로 호핑 과정에는 열적 여기에너지를 필요로 한다. 유기 고체 결정과 달리 전도성 고분자의 형상은 사슬이 헝클어진 스파게티와 같은 구조를 갖고 있어서 무질서도가 크기 때문에 고유의 전하 수송성에 대한 정확한 이해는 어려운 실정이다. 시료의 순도를 높이고 고분자 사슬의 정렬을 통해 질서도를 증가시키는 것이 높은 전기전도도를 얻는데 아주 중요하다. 다음 그림은 대표적인 전도성 고분자의 전도도를 나타낸 것이다.

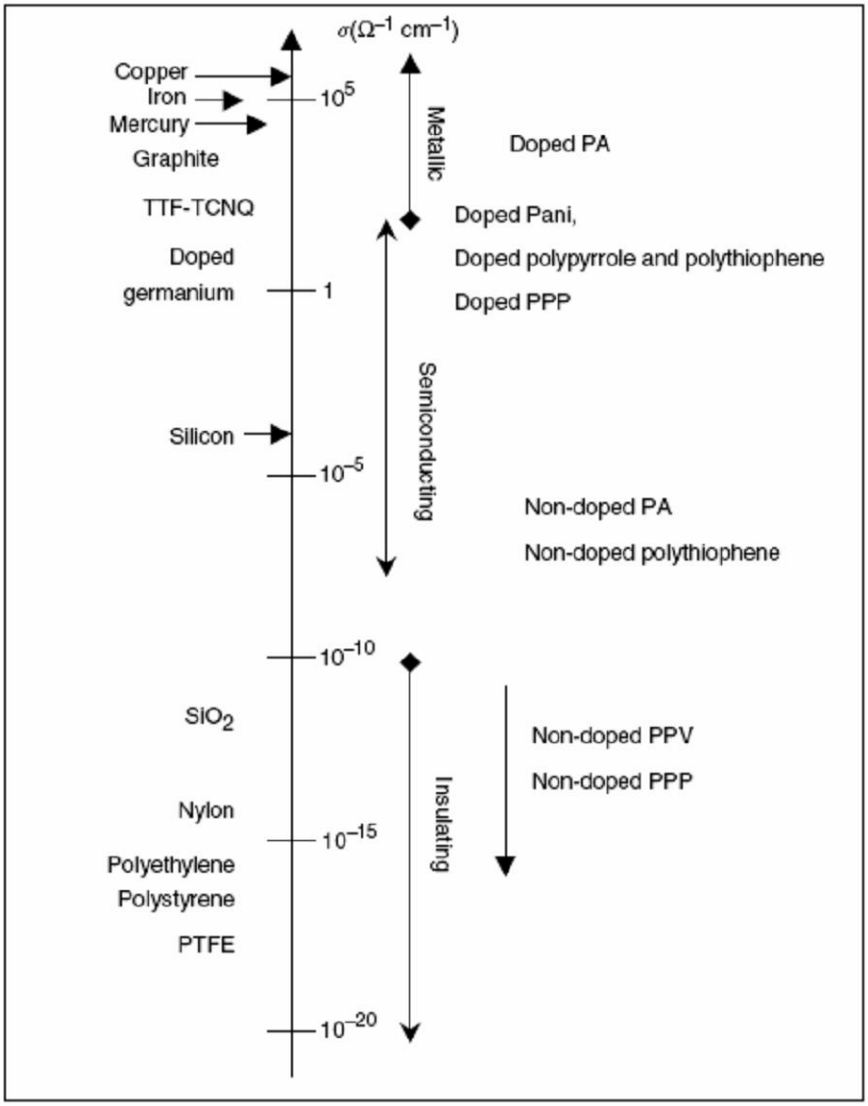

그림 6. 대표적인 전도성 고분자의 전기 전도도.

한편, 최근에는 금속과 같은 전기적 & 광학적 특성을 나타내는 전도성 고분자가 보고되어 주목을 받고 있다. 기존의 전도성 고분자는 비록 전도도 금속에 가까울 정도로 높을 수는 있었지만, 온도가 낮아질수록 전도도가 떨어지는 특성을 나타내어 근본적으로 온도가 낮아질수록 전도도가 높아지는 금속의 전도도와는 다른 물리적 배경을 갖고 있는 것으로 이해되고 있었다. 이를 설명할 수 있는 한 모델이 폴라론 모델이었는데, 고분자 사슬에 묶여 있는 폴라론을 이동시키기 위해서는 열에너지가 필요하고, 따라서 온도가 높을수록 전도성고분자의 전도도는 증가하게 되는 것으로 설명되었다. 그런데, 부산대학교의 이광희 교수 연구팀에서는 Self-stabilized dispersion polymerization을 이용하여 결함이 매우 적은 폴리아닐린 전도성고분자를 합성하였고, 이렇게 합성된 고분자는 기존의 전도성 고분자와는 다른 현상을 나타낸다는 것을 보고하였다.[nature 441, 65, 2006] 즉, 금속과 같은 전기적 & 광학적 특성을 나타내는 것을 확인하였다.

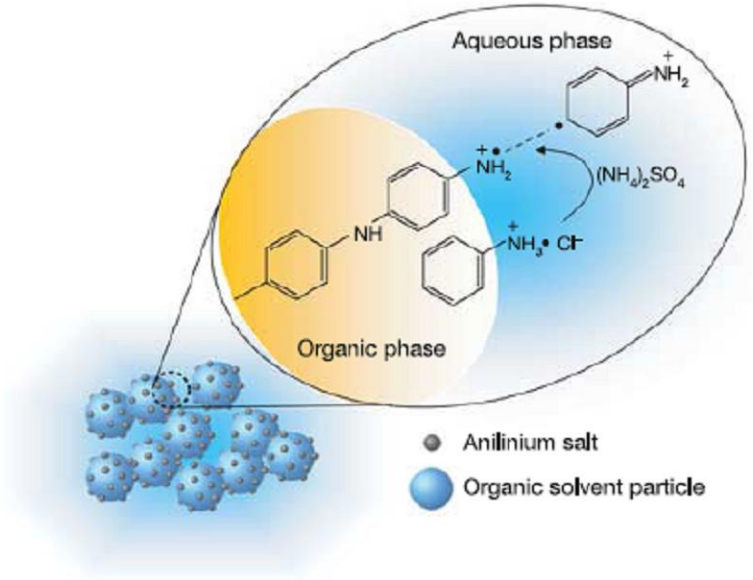

Figure 1 | Diagram of the self-stabilized dispersion polymerization of polyaniline. The polymerization is carried out in a heterogeneous biphasic (organic and aqueous) medium in order to prevent undesirable side reactions. The anilinium hydrochloride monomers locate on the surface of the organic solvent component and the radical is generated in the aqueous phase at the beginning of polymerization.

그림 7. Self-stabilized dispersion polymerization을 이용한 전도성 고분자의 합성. (nature 441, 65, 2006)

이 교수팀에 의해서 개발된 전도성고분자는 기존 방법으로 합성된 전도성 고분자와는 달리 온도가 낮아질수록 전도도가 높아지는 특성을 나타내었다. 특히, 고분자의 결정도가 높을수록 이러한 현상은 두드러지게 나타나고 있다.(그림 8) 또한 광학적 특성 면에서도 금속의

전도도를 설명하기 위한 이론과 잘 맞아 다시 한번 새로이 합성된 전도성고분자가 금속의 특성을 보이고 있음을 증명하였다. 이러한 결과는 그 동안 이해하기 힘들었던 전도성 고분자의 물리적 특성을 설명할 수 있는 전기를 마련해 주었다는 점에서 매우 큰 의미를 갖는다고 하겠다.

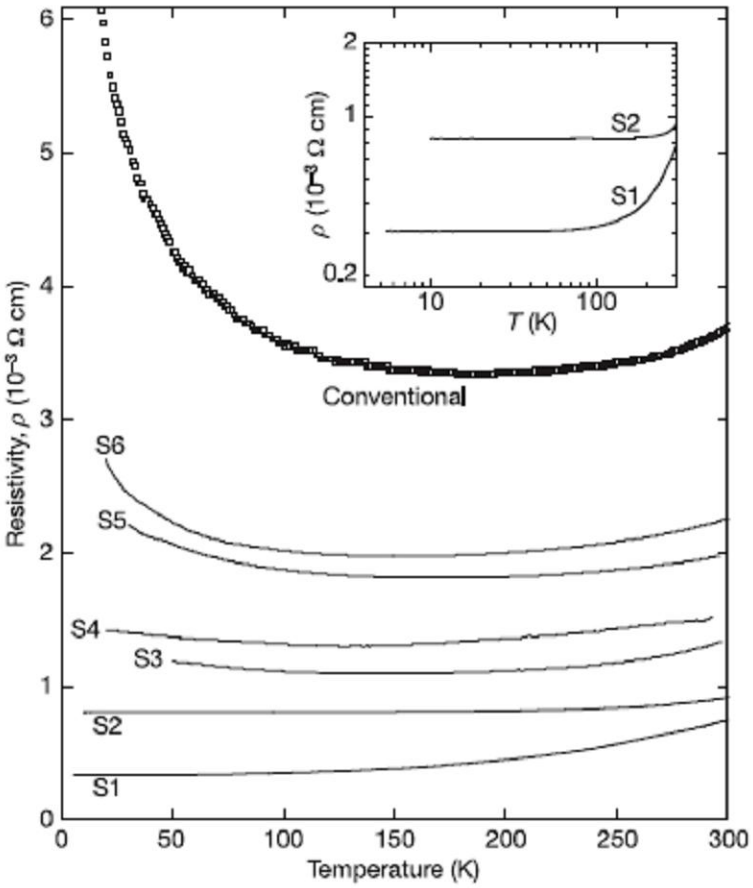

Figure 2 | Temperature dependence of resistivity, $\rho(T)$. Data from a conventional PANI-CSA film are shown for comparison. The SSDP PANI-CSA samples exhibit significantly enhanced conductivities compared with that obtained from the conventional sample. For more highly conducting samples (S5 → S1), the resistivity minimum weakens and shifts down to lower temperature and eventually disappears in the S1 and S2 samples (as shown more clearly in the inset).

그림 8. Self-stabilized dispersion polymerization을 이용한 전도성 고분자의 전기적 특성. (nature 441, 65, 2006)

전도성 고분자 응용 분야

기존의 무기재료에 비해 낮은 밀도 및 높은 가공성으로 인하여 전도성 고분자는 많은 과학자들의 관심의 대상이었으나, 매우 낮은 안정성으로 인하여 배터리나 에너지 저장 소자로 사용하려는 초기 시도는 무산되고 말았다. 그러나, 지속적인 연구의 결과 폴리아닐린이

(PANI)나 폴리에틸렌디옥사이드티오펜:폴리스티렌술포닉산 (PEDT:PSS) 같은 안정성이 개선된 소재들이 개발되었는데, 이러한 소재들은 다양한 응용분야에 적용할 수 있을 정도의 좋은 특성도 가지고 있다.

전기 전도도가 높은 전도성 고분자는 정전기 제거, 유해 전자파 차폐 및 흡수용으로 많이 연구되고 있다 전도성 고분자는 적절한 전기 전도도를 가지고 있을 뿐 아니라 다양한 가공성, 가벼운 무게, 대량 생산 가능성 등의 장점을 가지고 있기 때문에 점차 그 응용범위를 넓혀 갈 것으로 기대된다

전도성 고분자의 전기화학적 특성을 이용해서 금속의 부식 방지 응용에도 연구되고 있다 다리나 건축물의 철근, 가스관 등의 금속이 부식되는 것을 막는 것 이외에도 반도체 공정중에 금속막을 보호할 목적으로도 사용할 수 있다

1990년 캠브리지 대학에서 PPV 박막을 이용한 고분자 엘이디가 보고된 후에는 공액 고분자를 이용한 전기발광소자에 대한 연구가 활발하게 진행되어 왔다 초기에는 PPV 및 그 유도체를 이용한 소재를 이용하였으며, 최근에는 폴리플루오렌(polyfluorene, PF) 고분자를 이용한 고분자 소자가 연구되었다 한편, 전기발광소자 이외에도 포도다이오드, 태양전지, 트랜지스터와 같은 광전소자들에 대한 연구도 진행되고 있다

이외에도 전도성 고분자는 센서(바이오센서 포함), 축전기, 쇼키 barriers, 전기변색성 소재, 촉매, 기능성막 등의 분야의 응용에 대해서도 연구되고 있다

맺음말

전도성 고분자의 탄생은 유기소재의 가공성을 가지면서 무기 또는 금속 소재의 전기적 또는 광학적 특성을 갖는 새로운 소재의 탄생을 의미했다. 전기전도도가 도체에 속하는 합성금속으로 산화환원이 가능하여 전지 등의 전극 재료로, 반도체 특성을 가지고 있어 발광다이오드, 포토다이오드와 같은 광소자나 전계효과트랜지스터와 같은 전자소자 등으로 응용할 수가 있으며, 정전기 방지막, 산화방지막, 전기발광소자 등의 실재 응용분야가 생성되고 있다. 전도성 고분자 소재의 안정성 및 성능을 개선하는 노력이 지속적으로 진행되고 있으며, 이들 소재의 가공을 위한 공정 기술들이 발전해 나가고 있다. 전도성 고분자가 미래에는 전자소자의 핵심재료로 사용될 것을 확신한다.

참고문헌

1. J. Heeger, Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 2591-2611
2. J. MacDiarmid, Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 2581-2590
3. Moliton, R. C. Hiorns, Polym. Int. 2004, 53, 1397-1412
4. 이창희, www.kps.or.kr/~pht/9-9/000907.htm
5. 김정엽, www.kps.or.kr/~pht/9-9/000902.htm
6. Kraft, A. C. Grimsdale, A. B. Holmes, Angew. Chem. Int. Ed 1998, 37, 402-428
7. Kwanghee Lee, Shinuk Cho, Sung Heum Park, A. J. Heeger, Chan-Woo Lee, Suck-Hyun Lee, Nature 2006, 441, 65.