

전기변색성을 갖는 전도성 고분자

이 서 봉 · 이 명 훈

서 론

최근에 와서 정보처리에 대한 과학기술계의 관심이 극히 높아짐에 따라 대부분의 기술이 컴퓨터와 정보처리를 향하여 발전되고 있다해도 과언이 아닐 것이다. 그러나 이러한 정보처리 시스템에 있어서 현재 가장 문제가 되고 있는 부분은 정보처리 그 자체가 아니라 그 결과를 인간과 상호 의사 전달할 수 있는 장치인데, 즉 정보전달 매체에 대한 기술의 발달이 정보처리의 발달속도에 비해 비교적 늦다는 점이다. 이러한 정보전달 매체로는 크게 입력장치와 출력장치가 있고 출력장치로서 가장 많이 사용되고 있는 것으로 CRT(cathode ray tube) 모니터가 있지만 CRT모니터는 부피가 크며, 에너지 소모가 많아서 경, 박, 단, 소를 지향하는 현재의 첨단기술과는 거리가 멀기 때문에 이의 대체기술로서 Table 1과 같은 각종의 평판표시장치가 세계 각국의 기술진에 의해 연구개발되고 있는 실정이다.¹

본 총설에서는 이러한 평판표시장치 중에서 현재 잘 알려진 액정 표시소자와 함께 CRT 모니터의 유력한 대체장치로 주목받고 있으며, 전도성 고분자의 중요한 활용기술 중 하나인 전기변색 장치에 대하여 그 원리를 간단히 기술하고, 주로 전기 전도성 고분자를 중심으로 전기변색성에 관한 기초원리와 연구결과를 정리해 보도록 한다.

전기변색장치

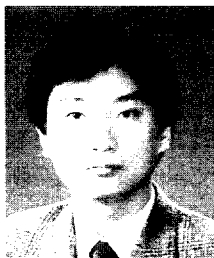
(Electrochromic Display Devices)

Table 1에서와 같이 현재 알려져 있는 평판표시장치는 그 종류도 다양한 동시에 사용되고 있는 소재의 가짓수도 대단히 많지만, 이들 중에서 실용화의 단계를 지나 상품화가 이루어지는 것으로는 nematic 액정을 사용하는 LCD(액정표시장치)가 거의 유일한



이 서 봉

- 1962 서울대 화학과(B.S)
- 1963~ 국립공업연구원
- 1964
- 1971~ 미국 Cincinnati 대학 화학과(Ph.D)
- 1973~ Building Product of
- 1975 Canada 근무
- 1978~ 한국화학연구소 고분자 1 현재 연구실장



이 명 훈

- 1981 서울대 화학과(B.S)
- 1983 한국과학기술원 화학과 (M.S)
- 1986 한국과학기술원 화학과 (Ph.D)
- 1989~ 미국 Monsanto Chem. Co. (Post Doc.)
- 1990
- 1986~ 한국화학연구소 고분자1 현재 연구실 선임연구원

Electrochromic Conductive Polymers

한국화학연구소 고분자 제1실(Polymer Lab. 1 of Korea Research Institute of Chemical Technology P. O. Box 9, Daedeog Danji, Daejeon, 305-606, Korea)

Table 1. Various Types of Display

Descriptions	Materials
Luminous Type	
PDP(plasma display panel)	Xe gas
ELD(electroluminescent display)	ZnS : Mn
VFE(vacuum fluorescent display)	ZnO : Zn
LED(light emitting diode)	GaP, GaAsP, GaAlAs
Passive Type	
LCD(liquid crystal display)	nematic liquid crystal
PLTZ(transparent ceramic display)	dielectric ceramics
ECD(electrochromic display)	α -WO ₃ , conducting polymer

것이라 할 수 있다. 그러나 전도성 고분자나 WO₃ 등의 무기물, viologene 등의 유기작물 등을 이용한 전기변색장치(ECD)는 아래와 같은 장점들로 인해서 앞으로 LCD와 경쟁할 수 있는 가장 유망한 소재로 주목받고 있다.

전기변색장치는 밝은 곳에서도 선명한 영상을 나타낼 수 있으며, LCD와는 달리 표시 각도가 넓어서 어느 각도에서나 화면 시청이 가능하고, 에너지 소모가 LCD와 비슷한 정도로 적다. 뿐만 아니라 전원을 제거하여도 원상복귀되지 않고 화면이 지속되는 기억 효과가 있으며, 대용량, 간편한 제조방법, 평판이며 경량인 점 등이 우수한 표시소자로서의 가능성을 보여준다.

Fig. 1에는 일본의 Asahi 초사에서 상품화에 성공한 전기변색장치의 구조를 나타내었는데 이 경우는 변색 소재로서 무기물인 WO₃염을 사용하고 있다.² 전체적인 구조는 액정과 비슷하지만 전해액이 사용되고 있는 점이 다르며, 전기변색 소재인 WO₃는 투명 유리전극에 박막 형태로 진공 증착하여 사용한다.

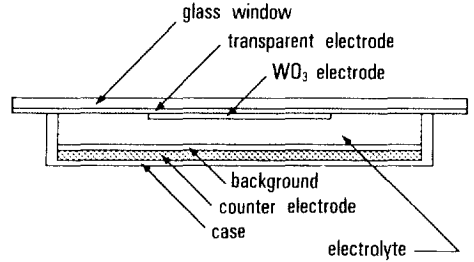


Fig. 1. Schematic diagram of commercial electrochromic display device (Asahi Ceramics Co.)

전기변색성

전기변색성(Electrochromic property)이란 인가된 전압 혹은 전류에 의해서 물질의 색이 가역적으로 변화하는 성질로서 크게 전자적인 현상과 전기화학적 현상에 의해 나타난다.³

전자적인 현상이란 SrTiO₃의 oxidoreduction에서와 같이 포함된 이온의 valency가 변화하거나 알칼리 할로겐에서와 같이 lattice defect가 생기면서 color center가 생기는 등에 의한 변색 현상을 뜻하는 것이며, 전기화학적 현상이란 변색물질이 액체나 고체상태에서 전기화학적 산화-환원 반응에 의해 색변화를 나타내는 것을 의미한다.

전기전도성 고분자는 이 중에서 고체상태의 박막으로서 산화-환원에 따른 색변화를 나타내는데 그 원리를 간단히 기술해 보면 다음과 같다.

전기전도성 고분자는 잘 알려진 바와 같이 대부분 그 화학적 구조가 conjugated double bond로서 이루어지며, 따라서 UV/Vis 영역에서 흡광특성을 갖는다. 또한 doping에 의해 산화(또는 환원)되면 conjugated double bond는 전자밀도가 변화하면서 결국 흡광특성의 변화가 나타나게 되는데 이 경우의 흡광도의 변화가 가시광선 영역 내에서 일어난다면 자연스럽게 색변화가 관찰되게 되는 것이다. 따라서 이러한 전기변색성은 거의 대부분의 전도성 고분자가 갖는 공통의 특성이 되겠지만, 그 중에서도 학문적으로 중요하거나, 뚜렷한 색변화로 실용화의 측면에서 중요하기 때문에 집중적으로 연구되고 있는

것으로서 polyacetylene, polyaniline, polypyrrole, polythiophene, polyisothianaphthene 등이 있으며, 이들의 조합에 의한 것, 혹은 modification에 의한 것, 그 밖에도 본 연구실에서 합성한 poly(N-methyl isoindole)과 같은 새로운 전도성 고분자에 대해서도 전기변색성 연구가 진행되고 있다.

전기변색성의 연구기술

In Situ Optoelectrochemical Spectroscopy

전도성 고분자의 전기변색성을 연구하기 위해서는 전해질 용액 중에서의 전기화학적 반응에 의한 고분자의 색변화를 in situ로 관찰해야만 하는데 이를 위하여 여러가지 실험장치들이 고안되고 있다. 이들은 크게 흡수 spectrum을 측정하는 방법과 반사 spectrum을 측정하는 방법으로 나뉘어질 수 있으며, 이러한 장치들을 이용하여 고분자 변색에 대한 흡광 spectrum을 얻을 수 있음은 물론이고, doping에 따른 색밀도의 관계, 전도 mechanism의 실험적 정보, 실제적인 색변화의 모습 등을 관찰할 수 있게 된다.

Fig. 2(a)는 Patil 등이 고안한 흡광 실험장치이며,⁴ pyrex glass로 제작한 전기화학적 cell로 되어 있다. Fig. 2(b)는 본 연구실에서 초기에 제작한 흡광 spectrum 실험장치로서 일반적으로 사용되는 quartz UV cell 내부에 평행한 두개의 ITO glass를 이용하여 작업전극과 대전극으로 사용하였으며, Ag/AgCl 기준전극을 광경로에 방해되지 않는 곳에

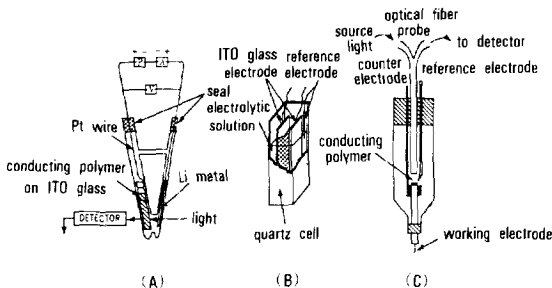


Fig. 2. In situ optoelectrochemical cells for transmittance spectroscopy (A, B) and reflectance spectroscopy(C).

위치시켜 3-전극 전기화학 cell을 구성하였다. 또한 Fig. 2(c)는 Park⁵ 등이 발표한 반사 spectrum을 측정하기 위한 장치로서 현재 본 연구실에서는 이를 개량한 model을 사용하고 있는데 전기화학적 cell 내부의 작업전극(백금 혹은 vitreous carbon) 하단에 위치한 광 fiber 일부를 사용하여 spectrophotometer의 빛을 조사한 후 반사된 광을 다시 광 fiber의 나머지 일부로 받아 detector로 보내주는 구조를 갖고 있다.

위와 같은 장치를 사용하는 어느 경우이나 blank sample을 우선 측정하여 polymer가 없는 경우의 source spectrum I_0 를 얻어 그 결과를 computer에 저장한 다음 실험결과를 보정할 때 사용한다.

실험은 일단 인가된 전위에서의 λ_{max} 의 값과 전류를 측정하면서 cell의 평형상태에 도달할 때까지 기다리게 되는데 이 때 전위가 인가된 직후는 전류가 급격히 흐르다가 서서히 감소하여 평형상태로 도달하는데 일단 평형 상태에 도달하게 되면 그 전위에서의 spectrum을 얻게 된다. 이와같은 방식으로 각 전위에 대한 spectrum을 얻으면 전 doping level에 따른 spectrum들을 얻을 수 있게 된다.

Cyclic Voltammetry

고분자의 전기변색성을 연구하는데 있어서 다음으로 자주 사용되는 장치는 전기화학자들의 가장 중요한 연구수단이 되고 있는 cyclic voltammogram이다. 이에 관련된 자세한 이론은 전기화학 관련 문헌을 참조하도록 하고,⁶ 여기서는 간단히 그 원리만을 언급하자면 작업전극, 대전극, 기준전극으로 이루어진 전기화학적 cell에 있어서 작업전극과 대전극 사이에 전위를 인가할 때 변화하는 전류를 측정하는 것으로서 전위를 E_1, E_2 사이에서 일정한 속도로 순환시키기 때문에 cyclic이란 표현을 쓰게 된다. Fig. 3은 polypyrrole에 대하여 전위가 $-0.6 \sim 0.55$ (vs. Ag/AgCl) 사이를 100mV/sec 및 50mV/sec의 속도로 순환할 때의 cyclic voltammogram이다. 이 때 y축 방향은 각 전위에서 전류량을 나타내는데 전기화학적인 산화-환원반응에 참여하는 전하량과 같다.

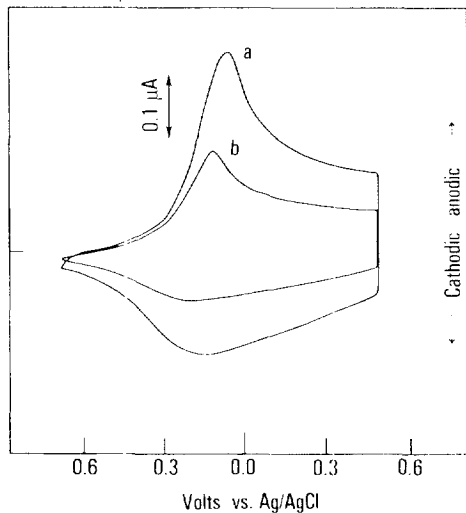


Fig. 3. Cyclic voltammogram of polypyrrole at sweeping rate of (a) 100mV/sec and (b) 50 mV/sec. (Electrolytic medium : 0.1 M tetrabutyl ammonium perchlorate in acetonitrile, working and counter electrode : platinum and reference electrode : Ag/AgCl).

이와같은 cyclic voltammogram에 있어서 순환속도나 범위, 순환횟수 및 전해질의 종류, 전극의 종류, cell의 모양 등을 변화하면 다양한 정보를 얻을 수 있으며, 특히 산화-환원반응 속도, 전기화학적 가역성, 산화-환원 준위, cyclic life 등에 대한 정보들이 이에 해당된다.

Chronoamperometry

인가전위가 E_1 과 E_2 사이에서 일정한 속도로 순환하는 cyclic voltammetry와는 달리 E_1 에서 E_2 로 혹은 E_2 에서 E_1 으로 전위를 순간적으로 변화시킨 후 나타나는 전류의 변화를 시간에 따라 조사하는 방법을 chronoamperometry라고 하며, Fig. 4에 polyaniline에 대한 예를 740nm에서의 reflectance 변화와 함께 도시하였다. 이 경우 전류는 약 30msec 이내에서 0값을 갖는 것이 관찰되지만, 실제로 색 변화는 이보다 다소 느린 것을 알 수 있는데, 이는 미세한 전류가 계속 색변환에 참여하고 있음을 의미한다. 또한 10^5 회의 반복 사용 후에도 최초와 거의 같은 모양을 나타내는데 이로써 polyaniline이 10^5 회 이상의 cycle life를 갖음을 알 수 있다.

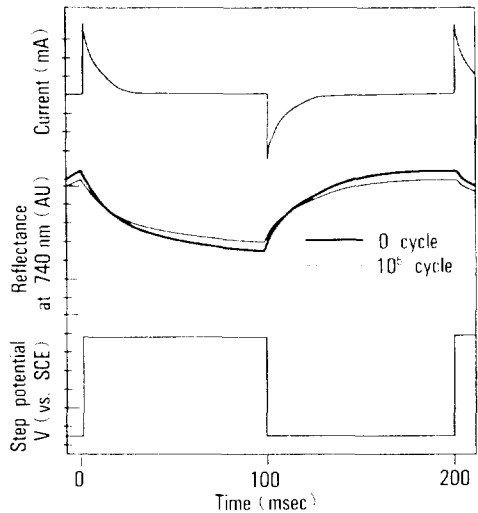


Fig. 4. Example of chronoamperometry for polyaniline.

이와같이 chronoamperometry는 전도성 고분자의 여러 전기변색 특성중에서 감응시간에 대한 정보와 cycle life에 대한 정보를 알려주는 중요한 수단이 된다.

각종 전도성 고분자의 전기변색성

Polyacetylene

1973년 Shirakawa에 의해 최초로 전도성을 갖는 유기고분자로 밝혀진 polyacetylene은 doping 전에는 검은색을 띠지만, doping 후에는 은색의 금속 광택을 갖는다. 이러한 정도의 색변화는 전기변색 장치의 용도로는 이용할 수 없을 것이지만, 실용성의 면에서가 아니라 간단하고 이상적인 구조의 전도성 고분자라는 특성 때문에 전도성의 이론적 흥미에서 전기변색성에 관한 많은 연구가 이루어지고 있다.⁸

Fig. 5에서와 같이 polyacetylene은 중성 상태일 경우 1.4eV 정도에서부터 $\pi \rightarrow \pi^*$ 전이의 흡수가 나타나지만, doping이 계속됨에 따라 λ_{max} 의 intensity가 줄어들면서 0.7eV 정도의 interband 전이가 나타나는데 이는 dopant의 종류나, doping의 종류(n-type 혹은 p-type)에 관계없이 나타내게 된다.

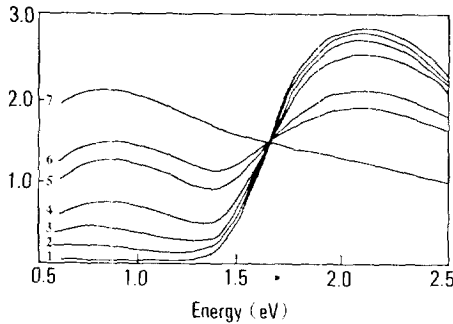


Fig. 5. In situ absorption curves for trans-polyacetylene during electrochemical doping with perchlorate. Corresponding concentrations of doping are as follows : 1. $y=0$; 2. $y=0.003$; 3. $y=0.0065$; 4. $y=0.012$; 5. $y=0.027$; 6. $y=0.047$; 7. $y=0.078$.

이러한 결과는 polyacetylene의 전도기구를 설명하는데 가장 유력한 설로 되어 있는 soliton 이론에서의 결과와 잘 일치하는데, 다시말하면 valence band와 conduction band와의 energy gap E_g 의 1/2에 해당하는 soliton band가 존재한다는 가설에 대한 가장 확실한 증거로서 사용되고 있다.⁹(Fig. 6(a)) 그러나 앞서 언급한 바와 같이 polyacetylene은 색변화가 뚜렷하지 못하고, 공기중에서의 산화안정성이 나쁜 관계로 실용화 연구에 대한 자료는 거의 찾아볼 수 없다.

Polypyrroles

Polypyrrole은 polyacetylene과는 달리 방향족 헤테로 고리 구조를 기본 단위로 하여 화학적으로나, 열적으로 산화상태에서 매우 안정한 전도성 고분자인 것은 잘 알려져 있으며, 환원된 상태(undoped)에서는 노란색을 보이고 있지만, 산화(doping)가 진행됨에 따라 점차로 녹색에 가까운 검은색을 띄게 된다.

Fig. 7에서는 polypyrrole과 그의 유도체들에 대한 산화상태와 환원 상태에서의 흡수 spectrum을 나타내었는데,³ poly(3,4-dimethyl pyrrole)의 경우 연록색에서 진한 자주색의 매우 강렬한 색변화가 관찰되고 있으며, 반면에 poly(3-acetyl pyrrole)의 경우는 갈황색에서 황갈색으로 미세한 색변화만을 나

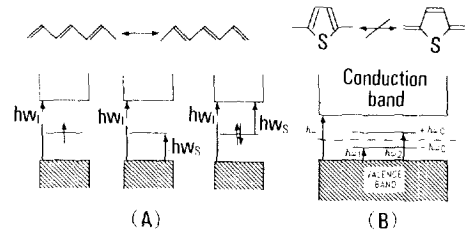


Fig. 6. (A) The two degenerate ground-state structures of trans-polyacetylene and their energy level diagrams of the mid-gap state associated with the soliton ; (B) The two non-degenerate ground state structures of poly(thiophene) and their energy level diagram for a charged bipolaron.

타내고 있다. 또한 각 경우에 있어서의 인가 전압도 치환기의 종류에 따라 변화하는 것을 알 수 있는데, 이와 같은 사실들로 미루어 볼 때 각 물질의 분광학적 특성은 고분자 구조의 변화에 따라 크게 변할 수도 있으며, 따라서 고분자 구조를 우리가 원하는 분광학적 특성을 갖도록 변화시키에 따라 좋은 전기변색성을 갖는 전도성 고분자를 얻을 수도 있음을 나타내는 좋은 보기가 될 수 있다.

Polythiophenes

Polythiophene은 산소 및 수분에 대해 안정한 최초의 전도성 고분자로서 보고 되었으며, 그 이유는 방향족 헤테로 고리가 반복단위를 이루고 있어서 폴리아세틸렌 등에 비해 안정하기 때문이다. Fig. 9에서는 polythiophene을 perchlorate 이온으로 doping함에 따른 흡수 spectrum의 변화를 나타내었는데,¹⁰ Fig. 8에서 보는 바와 같이 2.5eV에서의 $\pi\pi^*$ transition이 doping량에 따라 서서히 감소하면서 0.65eV와 1.5eV에서 새로운 흡광이 일어나게 됨을 알 수 있다. 이러한 사실은 물리학자들이 전도성 고분자의 전도 mechanism을 설명하는데 있어서 그 한가지 이론으로 알려져 있는 bipolaron theory를 뒷받침하는 중요한 증거로서 자주 사용되고 있다.¹¹ 즉, Fig. 6(a)와 같이 polyacetylene은 두개의 기하구조가 같은 에너지 준위를 갖기 때문에 degenerate ground state를 갖은 반면에 Fig. 6(b)와 같은 poly-

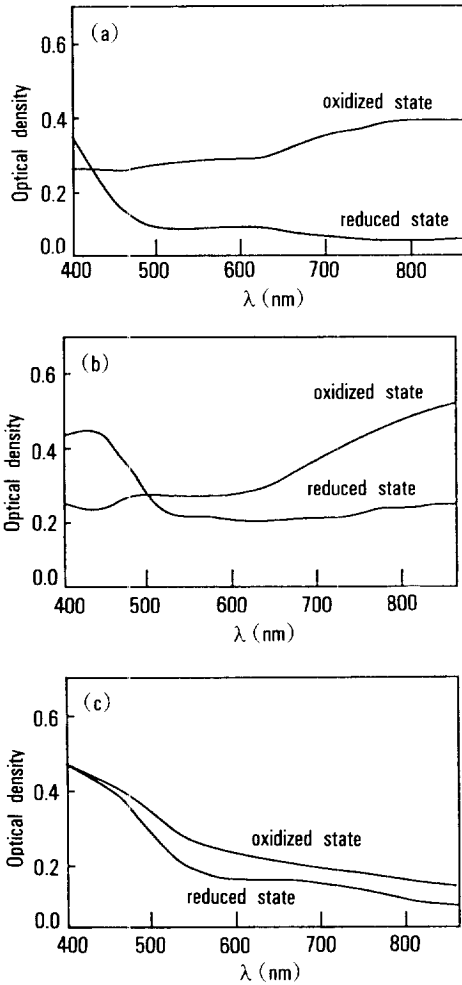


Fig. 7. UV absorption curves of polypyrrole and its derivatives at undoped and doped states : (a) polypyrrole ; (b) poly(3,4-dimethylpyrrole) ; (c) poly(3-acetylpyrrole).

thiophene의 경우는 nondegenerate ground state를 갖으므로, soliton 이론에 의해서는 그 전도기구가 설명될 수 없으며, 따라서 doping에 의해 생기는 가장 안정한 defect state가 spin이 없이 두개의 전하를 갖는 bipolaron이어야 한다는 polaron-bipolaron 이론이 따로 제안되고 있는데, 이러한 이론에 대한 실험적 증거로서 ESR 결과와 분광학적인 결과들이 사용되고 있으며, 그 내용은 매우 복잡하지만 간단히 기술하자면 다음과 같다.¹²

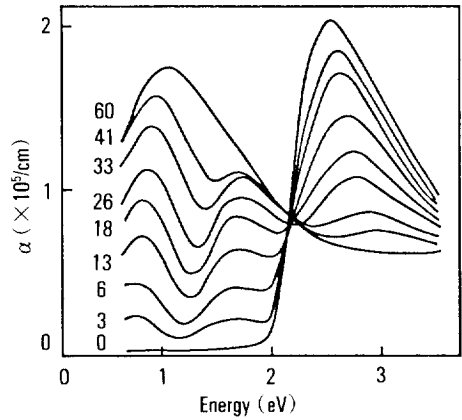


Fig. 8. In situ absorption curves of polythiophene during electrochemical doping with perchlorate.

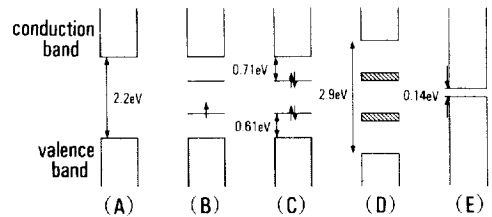


Fig. 9. Evolution of the band structure of polythiophene on doping : (A) undoped, (B) tenths of 1% doping level with polaron state in the gap, (C) few percent doping level with appearance of bipolaron states, (D) 30% doping level where the bipolaron states overlap and form two bands and (E) hypothetical 100% doping level with quasi-metallic behavior.

중성의 undoped 상태에서 polythiophene은 valence band와 conduction band 사이의 band gap energy E_g 가 2.2eV이지만(Fig. 8 및 9(a)), doping level이 1% 이하일 경우 ESR signal과 optical band의 결과로 볼 때 polaron이 생성되기 시작함을 알 수 있다(Fig. 9(b)). Doping level이 수 % 정도로 증가되면 ESR의 signal이 급격히 감소하면서 흡수 spectrum에서 두개의 peak가 각각 valence band 보다 0.6~0.65eV 높은 곳과 conduction band 보다 0.65~0.70eV 낮은 곳에서 나타나는데 이는 polaron이 쌍으로 존재하여 diamagnetic bipolaron을 이

문다는 것을 의미한다(Fig. 9(c)). Doping level이 25~30 mol% 까지 증가되면 bipolaron 상태가 중첩되어 gap 사이에 두개의 band를 형성하게 되면서 최초의 band gap은 2.9 eV로 증가되는데 그림에서 λ_{max} 가 blue shift하는 것과 잘 일치한다(Fig. 9(d)). 이론적인 계산에 의하면 결국 doping level이 100%에 이르게 될 때는 상, 하의 bipolaron band가 각각 conduction band와 valence band로 접근하여 band gap energy가 0.14eV까지 감소하게 된다고 하는데(Fig. 9(e)), 실제로 doping level이 30 mol% 이상이 될 때 흡수 spectrum에서 band gap이 사라지는 것이나, thermopower data들도 급속과 같은 거동을 보이는 것과 일치점이 있다.

이와같이 전기변색성에 대한 연구는 변색장치를 만들기 위한 연구로서 뿐만 아니라 전도성 고분자의 전도 기구를 규명할 수 있는 방법으로서도 그 중요한 가치가 있는 것이다. Polythiophene은 polypyrrole에 비해서 그 유도체의 합성이 비교적 간단하기 때문에 많은 연구자들에 의해 유도체 합성 연구가 행하여져 왔으며, 그만큼 많은 전기변색성 연구도 되어 있으나, 모두 다 언급할 수는 없고, 그 중 특이한 것으로는 poly(3-alkylthiophene)과 poly(thiophene alkanesulfonate) 등이 있다.

Fig. 10(a)에는 poly(3-hexylthiophene)의 구조와 doping상태에 따른 흡수 spectrum을 나타내었는데, 분광학적으로는 polythiophene과 그 특성이 비슷하지만, 특이한 것은 대부분의 전도성 고분자가 용매에 불용이거나, 가열하여도 녹지 않는데에 비해서 이 고분자는 THF나 클로로포름에 녹아서 가공이 쉬우면서도 가공 후의 물성에 거의 변화가 없다는 것이며, 따라서 보다 높은 응용 가능성을 갖고 있다는 점이다.¹³

Fig. 10(b)에는 역시 poly(thiophene alkanesulfonate)의 하나인 sodium poly(thiophene 3-ethylsulfonate)의 구조와 doping 상태에 따른 흡수 spectrum을 나타내었다.¹⁴ 구조상으로 보아 poly(3-alkylthiophene)과 거의 비슷하므로 전기적 및 분광학적 물성이 다른 polythiophene 유도체들과 비슷할 것

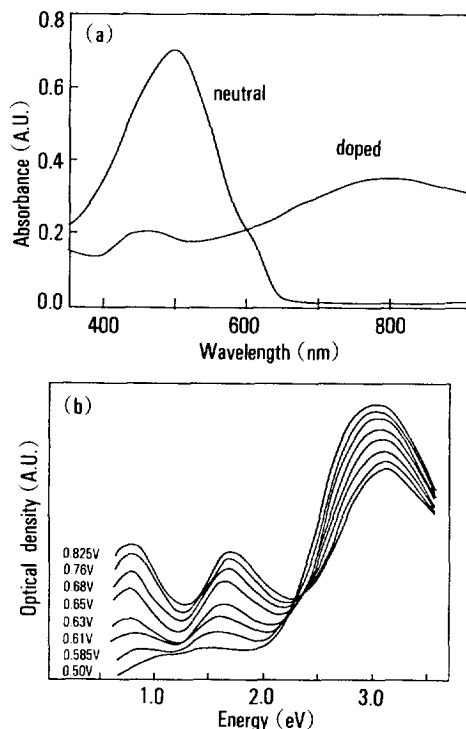


Fig. 10. In situ absorption spectra of (a) poly(3-hexylthiophene) and (b) poly(thiophene 3-ethylsulfonate) upon doping.

이라는 점은 예측할 수 있겠지만 특이한 점은 counterion이 고분자 주쇄상에 공유결합으로 묶여 있어서 소위 self-doped의 개념을 갖게 한다는 것과, 용매 특히 물에 녹는 수용성 전도성 고분자의 특성을 나타내고 있어서 앞으로 많은 연구가 이루어질 것으로 보이며, 특히 응용 분야에서의 연구가 기대된다. 변색은 오렌지색에서 산화 후에는 청록색을 띄게 되어 비교적 색변화가 뚜렷한 편이다.

Poly(isothianaphthene)

전도성 고분자 연구에 있어서 현재 가장 활발한 연구발표를 행하고 있는 세계의 연구진 중 한 사람인 A. J. Heeger에 의해 1984년 합성된 poly(isothianaphthene)은 분자구조를 이론적인 배경에 입각하여 설계한 다음 합성 및 증합에 성공한 최초의 전도성 고분자로 유명하다.¹⁵ 이 고분자는 당시 전기 화학적 증합방법이 알려진 이 후 각광을 받고 있던

thiophene과 그 기본적인 구조에 있어서는 같으나, thiophene ring에 benzene ring이 fused 되어 있어 전도성 고분자의 π -electron들 간에 생기는 전기적 반발력을 polarization에 의해 안정화시키고 또한 Fig. 11과 같은 많은 resonance 구조를 갖음으로써 결국 band gap energy를 감소시키는 결과를 얻게 한다.

그러므로 Fig. 12와 같이 PITN의 흡광 spectrum은 그 곡선형이 polythiophene과 거의 유사하지만 $\pi \rightarrow \pi^*$ transition이 1.4eV로 polythiophene 보다 약 1eV 정도 낮은 에너지 값을 갖는다. 따라서 doping이 진행됨에 따라 λ_{max} 가 감소하면서 (Fig. 13), 가시 영역내에서의 흡수가 줄어들므로 doping 후에는 흑청색에서 투명한 film으로 변색하게 되고, 결국 doping되어 전도도가 높은 상태에서도 (10~100 S/cm 정도) 투명성을 갖는 최초의 전도성 고분자로 알려져 있다.¹⁶

Dual Layer of Polymers

전기변색성을 갖는 전도성 고분자를 응용하여 표시장치로 만들기 위한 실용화 연구의 기초로서 변색 특성이 우수하거나, 안정성 등이 뛰어난 소재를 탐

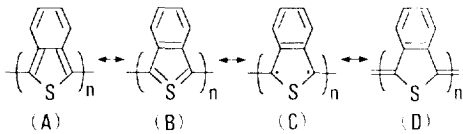


Fig. 11. Schematic diagram of various resonance structures of poly(isothianaphthene).

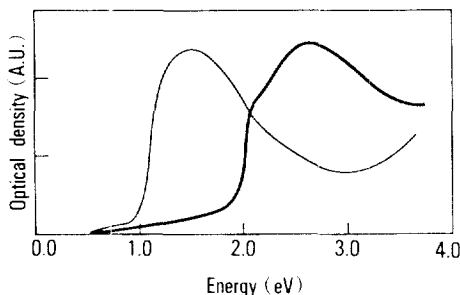


Fig. 12. Absorption coefficients of polythiophene (—) and poly(isothianaphthene)(---).

구하러는 노력이 계속되고 있지만, 기존의 전도성 고분자를 이용하여 다중변색을 얻으려는 시도도 있다. 다음의 예는 그 중의 하나로서 Fig. 14와 같이 산화되면서 초록색을 갖는 polyaniline과, 산화되면 붉은색을 띄는 poly(o-phenylenediamine), 산화되면 청색을 띄는 poly(aniline metasulfonic acid)를 각각 사용하여 빛의 삼원색인 RGB(red-green-blue)의 색을 얻으려는 시도이다.¹⁷

Poly(o-phenylenediamine)을 투명 유리 전극상에서 얇게 생성시킨 다음 polyaniline을 다시 그 위에 박막으로 생성시키면 전기변색성을 갖는 이중층이 얻어지는데 Sasaki 등에 의하면 Fig. 15와 같이 -0.4 V (vs. Ag/AgCl)의 undoped 상태에서는 투명하던 전극이 0V에서는 붉은 색을 띄고 두 고분자가 모두 산화되는 전위인 0.4V에서는 노란색의 색상이 얻어진다고 하는데, 아직까지 RGB의 완벽한 조합은 성

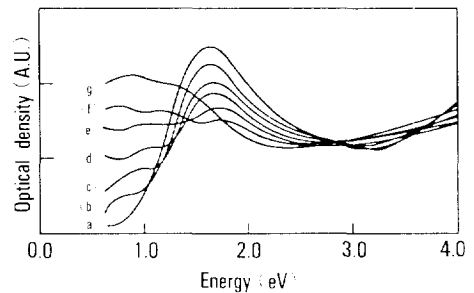


Fig. 13. In situ electronic spectroscopy of poly(isothianaphthene) at various doping levels : (a) $y=0.08$, (b) $y=2.0$, (c) $y=2.8$, (d) $y=4.0$, (e) $y=5.3$, (f) $y=6.8$, (g) $y=12.3$ (mole %).

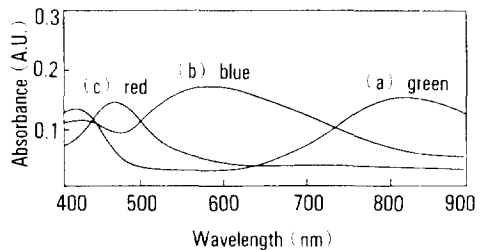


Fig. 14. Absorption curves of oxidized (a) polyaniline, (b) poly(aniline metasulfonic acid) and (c) poly(o-phenylenediamine) at 0.6 V (vs. Ag/AgCl).

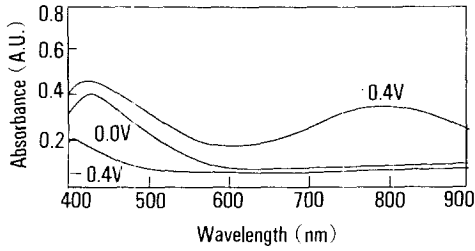


Fig. 15. Absorption curves for dual layer film of poly-aniline and poly(o-phenylenediamine) at -0.4 V, 0.0 V and 0.4 V vs. Ag/AgCl.

공하지 못했다고 하더라도 몇가지 변색성의 조합에 의하여 새로운 색상을 얻어낼 수 있다는 점에서 중요한 시도라고 할 수 있겠다.

Poly(N-Methyl Isoindole)

Poly(isothianaphthene)의 결과가 발표된 이래로 많은 고분자 합성 연구자들에 의해 새로운 구조의 전도성 고분자가 설계되었으며, 실제로 합성되어 우수한 물성이 보고된 것만도 수십가지에 이르게 되었다. 본 연구실에서도 약 6년 전 부터 이러한 신규 전도성 고분자 물질에 대한 연구를 계속하여 왔으며, 그 중에서는 Poly(isothianaphthene)과 비슷한 구조를 갖는 poly(N-methyl isoindole)이 있다. 이 경우는 poly(isothianaphthene)이 thiophene ring을 그 기본구조로 하는 반면에 pyrrole ring을 골격으로 하는 fused hetero 고리 화합물인 isoindole을 이용한 것으로, 전기화학적 제조시 얻어지는 film이 poly(isothianaphthene)의 경우는 polythiophene을 그 골격으로 하므로 강도가 약하고 free standing film이 되지 않기 때문에 비교적 film 성형성이 우수한 pyrrole을 그 골격으로 하여 구조를 설계한 후 합성하여 얻었다. 전도도는 $10^{-2} \sim 10^{-6} \text{S/cm}$ 정도로 낮은 편이지만, 전기화학적 또는 화학적으로 합성이 간편하며, 예상대로 기계적 물성이 우수한 free-standing film을 얻었고, 특히 DMSO나 DMF 등에 녹아 용액 가공이 가능하면서 가공 후에도 전도도 등 전기화학적 물성에 변화가 거의 없어 좋은 응용 가능성을 갖고 있다. 또한 전기변색 특성이 뛰어나서 증성의 상태에서는 금빛을 나타내지

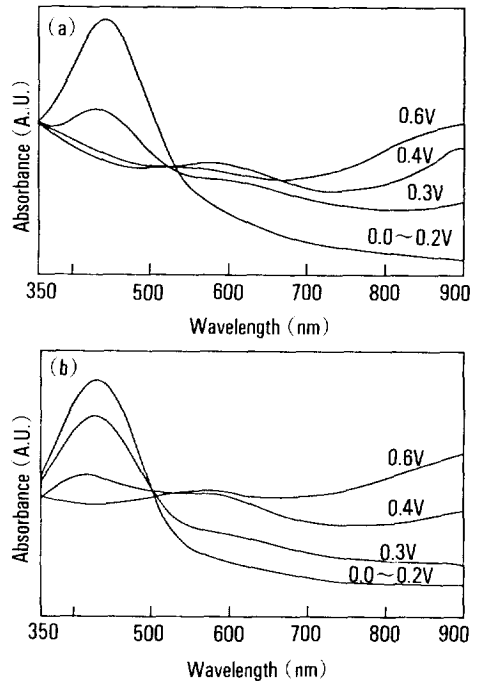


Fig. 16. In situ absorption spectra of (a) chemically and (b) electrochemically prepared poly(N-methyl isoindole) upon doping with perchlorate (volts vs. Ag/AgCl).

만, 산화되면 검정색으로 변화하기 때문에 가공성과 변색 특성으로 미루어 보아 좋은 전기변색 장치의 소재가 될 것으로 보인다.

Fig. 16에는 화학적 및 전기화학적으로 합성한 poly(N-methyl isoindole)의 흡수 spectrum을 나타내었는데 인가된 전위에 따라 색변화가 거의 단계적으로 잘 일어나고 있음을 나타내 준다.

한가지 특이한 사실은 poly(isothianaphthene)의 경우는 benzene 고리에 의해 band gap energy가 polythiophene 보다 1eV 정도 낮은 값을 갖는다고 하였는데 반해 이 경우는 benzene 고리의 영향이 거의 없이 pyrrole과 비슷한 λ_{max} 를 갖는다.

결 론

이상과 같이 전기변색 장치를 중심으로 전기변색

전도성 고분자의 종류와 특성, 그리고 전기변색성을 연구하는 기술 등에 대해 간략하게 소개하였다.

예를 든 전도성 고분자들 중에서는 poly(3-methyl pyrrole)이나, poly(isothianaphthene), poly(N-methyl isoindole) 등과 같이 전기변색 특성이 뛰어난 것도 있으며, 어떤 것들은 가공성이 우수하거나, 안정성이 뛰어난 것들도 있다. 그러나 아직까지는 전도성 고분자를 이용하는 전기변색 장치가 상업적으로 제조된 바 없으며, 그 이유로는 response time이 비교적 느린 것과 반복 사용횟수가 10^5 cycle을 넘지 못하는 등의 문제점 때문으로 알려져 있다.

이러한 한계를 극복하는 방법으로서 film의 두께나 전해질 용액의 종류, 장치의 설계 등을 변화시켜 성능을 개선하려는 노력들이 진행되고 있으나, 근본적으로는 새로운 구조의 전도성 고분자를 창출하여 목적에 맞는 전기 특성을 갖도록 함으로써 언젠가는 해결될 수 있을 것이다.

더불어서 전도성 고분자의 전기변색 특성 연구는 평판표시 장치의 소재로서 뿐만 아니라, 분광학적 방법에 의한 전기 전도성 mechanism 규명 연구 등 기초학문으로서의 연구가치도 크다고 하는 점을 간과할 수는 없다.

참 고 문 헌

1. "전기전자재료 Handbook", 朝倉書店, 家田正之, 高橋 清, 成田賢仁, 柳原太郎 編, p. 994 (1987).
2. "電子材料 總覽", 東京テクノブレイン, 編集部, p. 278 (1987).
3. T. A. Skotheim, "Handbook of Conducting Polymers", Vol. 1, p. 673, Marcel Dekker, N. Y. 1986.
4. A. O. Patil, A. J. Heeger, F. Wudl, *Chem. Rev.*, **88**, 183 (1988).
5. C. H. Pyun, S. M. Park. *Anal. Chem.*, **58**, 251 (1986).
6. A. J. Bard, "Electrochemical Methods", p. 215, John Wiley & Sons, N. Y. 1980.
7. T. Kobayashi, H. Yoneyama, H. Tamura. *J. Electroanal. Chem.*, **161**, 419 (1984).
8. A. Feldblum, J. H. Kaufman, S. Etemad, A. J. Heeger, T. -C. Chung, A. G. MacDiarmid, *Phys. Rev. B*, **26**, 815 (1982).
9. S. Etemad, A. Pron, A. J. Heeger, A. G. MacDiarmid, E. J. Mele, M. J. Rice, *J. Phys. Rev. B*, **23**, 513 (1981).
10. K. Kaneto, Y. Kohno, K. Yoshino, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **118**, 217 (1985).
11. A. J. Heeger, *Polym. Journal*, **17**, 201 (1985).
12. T. A. Skotheim, "Handbook of Conducting Polymers", Vol. 1, p. 324, Marcel Dekker, N. Y. 1986.
13. (a) M. Sato, S. Tanaka, K. Kaeriyama, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **873** (1986).
(b) S. Hotta, S. D. D. V. Rughooputh, A. J. Heeger, F. Wudl, *Macromolecules*, **20**, 212 (1987).
(c) S. D. D. V. Rughooputh, S. Hotta, A. J. Heeger, F. Wudl, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **25**, 1071 (1987).
14. (a) A. O. Patil, Y. Ikenoue, F. Wudl, A. J. Heeger, *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 1858 (1987).
(b) A. O. Patil, Y. Ikenoue, N. Basescu, N. Colaneri, J. Chem. F. Wudl, A. J. Heeger, *Synth. Met.*, **20**, 151 (1987).
15. F. Wudl, M. Kobayashi, A. J. Heeger. *J. Org. Chem.*, **49**, 3382 (1984).
16. (a) M. Kobayashi, N. Colaneri, M. Boysel, F. Wudl, A. J. Heeger, *J. Chem. Phys.*, **82**, 5717 (1985).
(b) N. Colaneri, M. Kobayashi, A. J. Heeger, F. Wudl, *Synth. Met.*, **14**, 45 (1986).
(c) J. L. Bredas, A. J. Heeger, F. Wudl, *J. Chem. Phys.*, **85**, 4673 (1986).
17. K. Sasaki, *J. Electroanal. Chem.*, **209**, 227 (1980).