전자 · 광기능성 고분자

박종은

충북대학교 공과대학 화학공학부 공업화학과 대학원

박수길

충북대학교 공과대학 화학공학부 공업화학과 교수
E-mail : sgpark@trut.chungbuk.ac.kr

1. 서 론

고분자의 특징 중에서 금속재료와 구별되는 가장 큰 특징은 전기를 통하지 않는 것이다. 실제로 이러한 성질은 고분자가 절연 재료로서 사용되기에 아주 적합한 이유가 되고 있다. 그런데 지난 20여 년 동안 새로운 종류의 고분자를 중심으로 약간 특이한 일들이 진행되어 왔는데, 이 새로운 종류의 고분자는 기존의 고분자와는 달리 상당한 정도의 전기를 그 자체로서 흐르게 할 수 있는 성질을 가졌으며 이를 "합성금속" 또는 "전도성 고분자"라 부르게 되었다[1, 2].

1970년대 폭발성이 강한 무기 고분자인 $(SN)_x$가[3] 0.3K에서 초전도성을 갖는다는 사실이 밝혀지고 1977년 polyacetylene이 iodine에 의해 doping되면 전도도가 무려 10억 배 증가하는 것이 밝혀지게 되면서 전도성 고분자는 많은 관심의 대상이 되기 시작한 것이다.

1980년대 초반 응용이 가능하다고 예측된 기술 만해도 rechargeable battery, 전선, 회로기판, 반도체소자, 변색소자 등 수십 가지에 달하고 있다[4, 5]. 1980년대 중반에는 전도성 고분자에 대한 이론적 규명이 불충분하기 때문에 발생되는 또는 이로 인해 극복하지 못하는 상업화에 앞서 해결해야 할 과제들 때문이었다. 즉 용매에 녹지 않고 가열해도 녹지 않는 가공성의 문제, 전도도 증가의 한계, 결정성의 증가나 defect를 줄이는 방법의 기술부족, 얻어진 전도성 고분자의 characterization, 구조와 전도 기구의 이해 부족 등으로 인해서 침체기를 맞았으나 최근 기술의 진보로 인하여 다시 전성기를 맞이하고 있다. Table 1에 기능성 고분자가 사용되는 분야에 대해서 기술하였다. 또한 정보화 산업의 발달로 인하여 표시소자나 태양전지, 광 기록 매체, 광 응답성 고분자 재료 들도 상당히 연구가 진행중이다. 광과 유기 고분자 재료의 상호 작용은 기본적 원리에 따라 두 가지로 분류된다. 광 에너지를 다른 종류의 에너지 형태(화학, 열, 전기, 광)로 변환시키는 능동적 광 기능성과 광의 파장(에너지) 변화가 동반되지 않는 수동적 광 기능성(고분자의 광학 특성)이 그것이다. 이러한 기능의 구체적인 응용 예로는 광 기능성 고분자 신소재를 이용한 첨단기술 분야로서 광전도, 광기록(thermal mode, photon mode), 광 기억, 전자 기록, 광기전력, 광 파장 변환(SHG : Second Harmonic Generation, THG : Third Harmonic Generation), 광 증폭, 변조, 광변색, 광 디스크, 디스플레이, 광스위치 등에 대한 연구가 활발히 진행중이다.

본 글에서는 전자 · 광기능성 고분자의 기본적인 이론 및 응용에 대해서 기술하고자 한다.

2. 본 론

2.1 도전성 고분자

고분자라고하면 전기적으로는 절연체라고 말하는 고정관념이 있다. 실제로 높은 전기저항과 절연파괴

Table 1. The Field of Functional Polymer and It's Application

기능면	응용분야
전기에 관련된 기능	도전성, 유전성, 반도체 특성 등
자기에 관련된 기능	자기응답, 자기기록, 전파흡수 등
광에 관련된 기능	광에너지 변환, 발광, 광기록, 광학렌즈 등
화학에너지·화학반응에 관련된 기능	전지전극, 전극촉매, 용매, 전해질, 분리 이온선택투과, 흡착, 이온교환, 수소흡장 등
열에 관련된 기능	열전변환, 전열, 축열, 내열성 등
기계에 관련된 기능	강도, 강성, 탄성, 경도, 형상기억, 정밀가공성, 윤택성, 내마모성, 접착성, 용접성, 내식성 등
핵적특성에 관련된 기능	중성자 흡수, 중성자 감속, 중성자 반사, 방사선 발생, 방사선 응답, 방사선 차폐, 내방사선 등
생체·생명현상에 관련된 기능	인체기능대체, 생체 에너지변환, 바이오소자 등
인간의 감성에 관련된 기능	감지, 의장성, 예술성, 촉감 등

전계를 이용해 각종 전기기구, 전자소재 등의 절연재료, 보호재료, 피복재료 등으로 널리 이용되고 있다. 이와 같은 고분자 즉 절연체로 되기 위해서는 대부분의 경우 고분자 주쇄가 σ 결합으로 성립해 있고 이것을 형성하는 σ 전자가 쉽게 여기 이동가능하지 않기 때문이다. 이에 대해서 고분자 주쇄가 공역결합이 되는 공액계 고분자에서는 낮은 에너지로 쉽게 여기되고 편력성이 풍부한 π 전자가 결합에 관여하기 때문에 높은 도전율을 나타나게 되고 도전성 고분자가 불리게 된다. 도전성고분자는 절연성고분자와 범위가 다른 전혀 새로운 소재라 불려지고 있다. 절연성 고분자는 고전압인가에 의해 절연파괴를 일으키기도 하고 통전성을 나타내기도 한다. 이는 절연성 고분자가 도전성고분자로 변환되기 때문이다. 대표적인 전도성 고분자의 예를 Table 2에 나타냈다.

Polyacetylene은 1974년 H. Shirakawa[6]가 Ziegler-Natta 촉매를 사용하여 산화제와 반응하여 전도도가 밝혀진 이래로 구조가 간단하고 전도성이 뛰어나기 때문에 많은 연구가 진행되고 있다.

Poly(heteroaromatics)는 전기 화학적으로 합성되어 전극 상에 직접 film형태로 뿐 아니라 전기 화학적 제어에 의해 물성의 조절이 가능하고 전도도가 비교적 높으면서 공기중이나 수분에 대해서 매우 안정한 특성을 지니는 특성을 가지고 있다. 이들 중에서 3-alkylthiophene[7]과 같이 soluble한 전도성 고분자가 발견되면서 여러 가지 응용 연구가 진행되고 있고 3-alkylpyrrole의 연구나 functional group이 치환된 유도체에 대한 연구도 알려져 있다.

Polyaniline은 합성이 용이하고 가격이 싸면서 우수한 전도도와 기계적 물성을 가지는 동시에 여러 가지 가공성을 가지고 있기 때문에 가장 많이 응용되고 있으며 산화상태와 pH에 따라 여러 가지 형태의 구조를 가지게 되지만 emeraldine염의 상태에서만 전도도를 가지게 된다. 그 밖에도 poly(phenylenevinylene), poly(thienylenevinylene)등과 같은 가공성이 있는 전위체(precursor)를 사용한 전도성 고분자도 알려져 있으며 이들은 전도도가 높으면서 안정성이 뛰어나 앞으로 중요한 활용이 기대되고 있다.

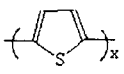
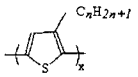
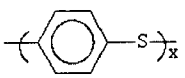
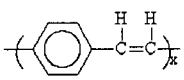
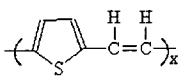
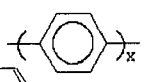
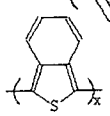
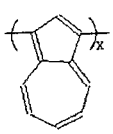
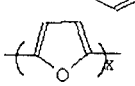
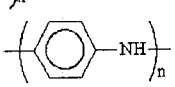
2.2 전도성 고분자의 응용기술

전도성 고분자의 응용기술중 가장 오랜 동안 연구된 것은 플라스틱 전지이다. 이들은 전도성 고분자가 전기 화학적으로 가역적 산화-환원 반응을 일으킬 수 있는 성질을 이용한 것으로 이를 전극 물질로서 사용하고 있는데 가볍고 flexible한 장점과 함께 출력 밀도가 높은 장점이 있다. 이미 Bridgestone-Seiko[8]사에서는 polyaniline을 사용한 상품이 개발되었고 고에너지 밀도화, 싸이클성능의 향상, 소형화 및 박막화를 위한 연구가 진행중이다.

전해콘덴서는 polypyrrole을 전해질 용액 대신 solid electrolyte로서 사용하여 전체 소자의 고체화가 가능하게 되었다. 특히 polypyrrole의 우수한 전도 특성에 의해 고주파수 영역에서의 특성이 뛰어난 것으로 알려져 있으며 열 및 내식성도 향상되어 현재 고급 캠코더에는 실제 사용중이다.

또 다른 흥미로운 예는 Zipperling사에서 개발한 polyaniline을 사용한 loud speaker이다. 이는 6 ㎛두께의 PET필름 상에 200㎚두께의 전도성 고분자를 코팅하여 전기장 내에 위치하면 전기 신호에 따라 박막이 진동하여 소리를 내는 것으로 현재 사용중인 무기 금속 박막보다도 제조가 쉽고 진동에 견디는 힘이 강하여 고음의 생생한 재생을 특징으로 하는 우수한 특징이 얻어진다. 또 다른 하나는 PET 표면에 polyaniline과 poly(phenylenevinylene)을 사용한 flexible LED이다. PPV의 구조 변화에 따라 발광색이 green-blue에서 orange-red까지 다양하게 표현할 수 있고 plastic LED의 quantum efficiency가 1% 정도로 매우 높고 발광 전압도 2~3V로서 실용화에 근접해있다. 그 외에 diodes, FET(field-effect transistor), sensor, membrane, EMI shielding에 이르기까지 수없이 많으며 가까운 장래에 상품화로 이어질 것을 확신하는 바

Table 2. Functional Polymer

Polymer	Structure	Doping materials	Conductivity (S/cm)
Polyacetylene		I_2, Br_2, Li, Na, AsF_5	10,000[a]
Polypyrrole		BF_4^-, ClO_4^-, tosylate[b]	500~7500
Polythiophene		BF_4^-, ClO_4^-, tosylate[b], $FeCl_4^-$	1000
Poly(3-alkylthiophene)		BF_4^-, ClO_4^-, $FeCl_4^-$	1000~10,000[a]
Polyphenylenesulfide		AsF_5	500
Polyphenylenevinylene		AsF_5	10,000[a]
Polythienylenevinylene		AsF_5	2700[a]
Polyphenylene		AsF_5, Li, K	1000
Polyisothianaphthene		BF_4^-, ClO_4^-	50
Polyazulene		BF_4^-, ClO_4^-	1
Polyfuran		BF_4^-, ClO_4^-	100
Polyaniline		HCl	200[a]

[a] Conductivity of oriented polymer, [b] p-Toluenesulfornate

이다.

2.3 도전성 고분자의 전기 변색성

현재 알려진 평판표시 장치는 그 종류도 많고 소재의 가짓수도 대단히 많지만 이들 중에 상품화가 이루어진 것으로는 nematic 액정을 사용하는 LCD(Liquid Crystal Display)가 거의 유일하다. 그러나 전도성 고분자나 WO_3등의 무기물, viologene등의 유기착물 등을 이용한 전기 변색장치(ECD)는 다음과 같은 장점으로 LCD에 경쟁할 수 있는 가장 유망한 소재이다[9, 10].

전기변색장치는 밝은 곳에서도 선명한 영상을 나타낼 수 있으며, LCD와는 달리 표시 각도가 넓어서 어느 각도에서나 화면시청이 가능하고, 에너지 소모가 LCD와 비슷한 정도로 작다. 뿐만 아니라 전원을 제거하여도 원상 복귀되지 않고 화면이 지속되는 기억효과가 있으며, 대용량, 간편한 제조방법, 평판이며 경량인 점등이 우수한 표시소자로서의 가능성을 보여준다. Fig. 1의 전기변색장치 구조는 변색소자

로서 무기물인 WO_3염을 사용하였다. 전체적인 구조는 액정과 비슷하지만 전해액이 사용되고 있는 점이 다르며 전기변색 소재인 WO_3은 투명전극에 박막 형태로 진공 증착하여 사용한다.

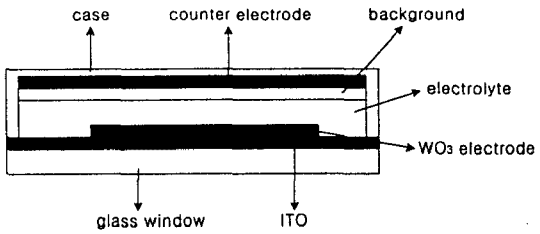


Fig. 1 Schematic diagram of electrochromic display device.

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

전자적인 현상이란 $SrTiO_3$의 oxidoreduction에서와 같이 포함된 이온의 valency가 변화하거나 알칼리 할로겐에서와 같이 lattice defect가 생기면서 color center가 생기는 등에 의한 변색 현상을 뜻하는 것이며, 전기 화학적인 현상이란 변색물질이 액체나 고체상태에서 전기 화학적인 산화환원 반응에 의해 색 변화를 나타내는 것을 의미한다[11, 12]. 이러한 재료로 이용되고 있는 것은 polyacetylene, polyaniline, polyprrole, polythiophene, polyisothianaphthene등이 있다. 이들 물질의 특성은 다음과 같다.

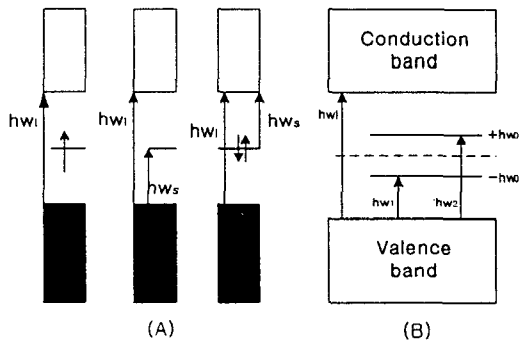


Fig. 2 (A) The two degenerate ground-stat structures of trans-polyactylene and their energy level diagrams of mid-gap state associated with the soliton. (B) The two degenerate ground-stat structures of poly(thiophene) and their energy level diagram for charged bipolaron.

Polyacetylene은 전도성을 갖는 유기고분자로 doping 전에는 검은색을 띄지만, doping후에는 은색의 금속광택을 갖는다. 이 정도의 변색은 전기변색장치로 이용할 수는 없지만 이상적 구조의 전도성 고분자라는 특성 때문에 전도성의 이론적 흥미에서 전기변색성에 대한 연가 진행중이다. 이의 전도기구는 Fig. 2의 (A)에 나타낸 것과 같이 soliton이론과 잘 일치한다. 즉 valence band와 conduction band와의 energy gap E_g의 1/2에 해당하는 soliton band가 존재한다는 가설에 대한 가장 확실한 증거로 사용되고 있다.

Polypyrrole은 polyacetylene과는 달리 방향족 헤테로 고리 구조를 기본 단위로 하여 화학적으로 나열 적으로 산화상태에서 매우 안정한 전도성 고분자이며 환원된 상태(undoped)에서는 노란색을 보이고 산화(doping)가 진행됨에 따라 점차 녹색에 가까운 검은색을 띄게 된다.

Polythiophene은 산소 및 수분에 대해서 안정한 최초의 전도성 고분자 방향족 헤테로 고리가 반복단위를 이루고 있어서 폴리아세틸렌 등에 비해 안정하기 때문이다. Fig. 3에서는 polythiophene을

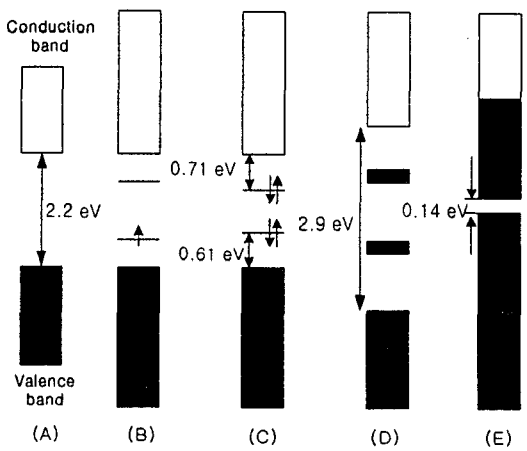


Fig. 3 The band structure of polythiophene on doping
(A) undoping, (B) tenths of 1% doping level with polaron state in the gap
(C) few percent doping level with appearence of bi polaron state
(D) 30% doping level where the bipolaron state overlap and form two bands
(E) hypothetical 100% doping level with quasi-metallic behaver.

perchlorate 이온으로 doping함에 따른 흡수 스펙트럼을 나타냈다. 2.5eV에서의 π-π^* transition이 doping량에 따라 서서히 감소하면서 0.65eV와 1.5eV에서 새로운 흡광이 일어남을 알 수 있다.

Fig. 2의 (A)와 같이 polyacetylene은 두 개의 기하 구조가 같은 에너지 준위를 갖기 때문에 degenerate ground state를 갖는 반면 Fig. 2의 (B)와 같은 polythiophene의 경우는 nondegenerate ground state를 가지므로, soliton 이론에 의해서는 그 전도기구가 설명될 수 없으며, 따라서 doping에 의해 생기는 자장 안정한 defect state가 spin이 없이 두 개의 전하를 갖는 bipolaron이어야 한다는 polaron-bipolaron 이론이 따로 제안되고 있다.

이외에도 poly(isothianaphthene)은 thiophene과 그 기본적인 구조에 있어서 같으나 thiophene ring에 benzene ring이 fused되어 있어 전도성 고분자의 π-electron들간에 생기는 정전기적 반발력을 polarization에 의해 안정화시키고 resonance 구조를 갖음으로 해서 band gap energy를 감소시키는 결과를 얻는다. 이는 polythiophene보다 약 1eV 정도 낮은 값을 갖는다. 따라서 doping 후에는 흑청색에서 투명한 film으로 변색하게 되고 전기전도도가 높은 상태에서도(10~100 S/cm) 투명성을 갖는 최초의 전도성 고분자로 알려져 있다[15, 16].

poly(N-methyl isoindole)은 pyrrole ring을 골격으로 하는 fused hetero 고리 화합물인 isoindole을 이용한 것으로 전도도는 10^{-2}~10^{-6} S/cm 정도로 낮지만, 전기 화학적 또는 화학적으로 합성이 간편하며 기계적 물성이 우수하며 유기용매로 가공이 가능하고 가공 후에도 전도도등의 전기 화학적 물성의 변화가 없어 응용성이 좋고 전기 변색성이 뛰어나서 중성의 상태에서 금빛을 나타내지만, 산화되면 검청색으로 변화하기 때문에 가공성과 변색특성 우수한 소재이다.

그러나, 전도성 고분자를 이용한 전기변색 소자가 상업적으로 제조된바 없으며 그 이유로는 response time이 비교적 느린 것과 반복 사용횟수가 10^5 cycle을 넘지 못하는 등의 문제점 때문이다. 이러한 한계를 극복하는 방법으로 film의 두께나 전해질 용액의 종류, 장치의 설계 등을 변화시켜 성능을 개선하려는 노력이 진행되고 있으나 근본적으로는 새로운 구조의 새로운 구조의 전도성 고분자를 창출하여 목적에 맞는 전기 특성을 갖도록 함으로써 가능할 것이다.

2.4 광도전성 고분자의 기본 개념

절연성인 고분자 또는 저분자 유기화합물에 있어서 광도전성은 유기재료가 나타내는 여러 가지 기능 중에서도 비교적 예로부터 주목받는 전자적 기능의 하나이다. 이 유기재료에 있어서 광도전 기능은 이미 현재의 정보화사회를 지탱하는 전자사진복사기에 있어서 유기광감제로서 실용화되고 있고 더욱이 레이져 프린터등 OA의 진보에 따라 다양화하는 정보기록 시스템을 지탱하는 정보기록기 등의 하나로 중요한 위치를 점유하고 있다. 이와 같이 실용 면에서 중요성이 증가함에 따라 보다 고성능인 도전성 유기재료의 탐구와 그로 인한 재료에 입각한 기본적인 연구가 행하여지고 있다. 광이성화 반응의 예를 Table 3에 나타냈다.

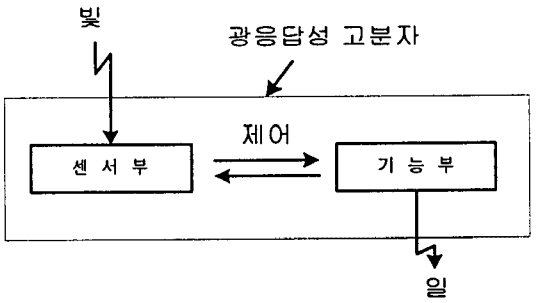


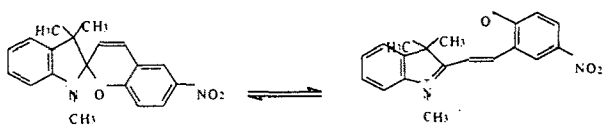
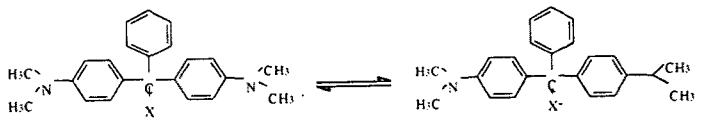
Fig. 4 Principle of photoconductivity polymer

유기 고체에 있어서 광도전성은 당연히 전하이동을 그 기원으로 한다. 광도전현상의 두 가지의 기본적인 과정인 캐리어 생성 및 캐리어 전송은 동시에 분자간의 전하이동으로 받아들여지는 것이 가능하다. 캐리어 생성은 광조사에 대해서 생성한 여기분자로부터 전자수용성 분자로의 전하이동이고 캐리어의 전송은 동종분자간의 전하이동이다. 광응답성 고분자의 작동원리를 Fig. 4에 나타냈다.

고분자의 광 전도성은 유기 재료에서 보이는 여러 가지 기능 중에서도 비교적 오래 전부터 주목되어온 전자적 지능 중의 하나이며 1950년대 PVCz(polyvinylcarbazole)가 전자 복사에 이용될 정도의 높은 광전도성을 보임이 발표된 이래 끊임없이 연구되어 왔다[13, 14].

광도전성이란 전기절연성 물질이 광의 조사에 의하여 전기 전도도가 증가하는 것을 말하며 많은 종류의 고분자가 광도전성을 보임이 밝혀졌다. 그러나 실제 상업적으로 응용되기 위해서는 암 전도도에 비해 광전도 도가 현저히 커야만 하며(광 전도도 / 암 전도도 $\rangle 10^3$) 이러한 조건을 만족하는 소재는 극히 제한되어 있다. 대체로 이러한 광 전도성은 공역계가 유리된 방향족 고분자 계에서 발현되는데 가장 대표적인 고분자로 PVCz을 들 수 있다. 그러나 실질적으로는 이들 고분자와 electron acceptor와의 CT(charge transfer) complex 또는 적절한 염료에 의한 증감에 의해서 가시광선 영역에서의 광전도 특성이 발현된다. 이러한 광전도 현상은 전자전도에 기여하는 charge carrier의 수가 열 평형 상태보다 광여기 상태에서 큰 경우에 나타나는 현상으로서 광여기에 의한 charge carrier(전자 또는 hole)의 생성과 생성된 charge carrier의 이동이라는 두 가지 기본과정으로 구성된다. PVCz의 에너지 밴드 모식

Table 3. Reaction of Photoisomerization

광이성화 반응	이론
1) 트란스-시스이성화반응	광응답성 저분자 화합물과 고분자쇄와의 소수적 상호적용을 이성화에 의해 변화시킨다. 즉 고분자사슬의 형상변화를 유도한다.
2) 쌍극이온 생성반응 	고분자 측쇄 포함된 광응답기간의 극성을 광조사에 의해 변화시키고 자기촉매화의 차이에 의해 고분자-고분자, 고분자-용매의 상호작용의 이성화에 의한 변화를 이용.
3) 이온대생성반응 	고분자 주쇄에 포함된 광응답기가 광이성화에 의해 극성이 큰 쌍극자 이온구조 또는 이온대 구조로 변화하는 방법이다. 전하의 정전기적 반발을 이용하는 방법이다.
4) 개환-폐환반응	광이성화에 의해 벤젠 고리 내의 전자의 산화환원으로 인하여 벤젠의 고리가 열리고 닫히는 반응.

도를 Fig. 5에 나타냈다.

Se, Si 등의 무기 광 전도체에서는 conduction band가 존재하여 valence band와의 forbidden gap energy 이상의 광에너지를 조사하면 valence band의 전자가 conduction band로 exicte 되어 charge carrier의 수가 증가한다[19]. 그러나 유기체에서는 분자의 성질상 광에 의한 charge carrier 생성 메커니즘이 매우 복잡하며 이것은 exction 이동, charge carrier의 재결합 및 carrier trap등 다른 광 물리적 과정과 경쟁, 제한된다. 또한 charge의 이동(mobility)도 분자간 Van der Waals interaction 등의 분자적 성질 때문에 무기 반도체에 비하여 매우 낮으며 전장 및 온도에 크게 좌우되고 또한 물리적 상태에 따라 그 크기가 수 십 배 정도까지 달라진다.

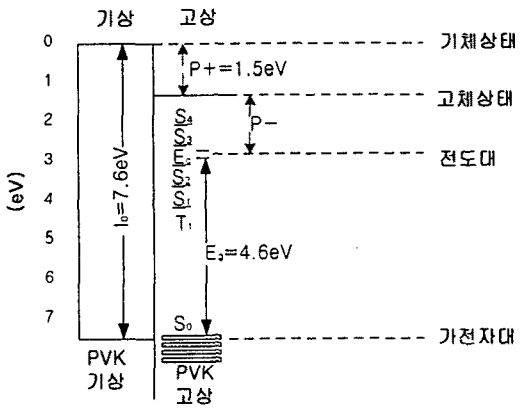


Fig. 5 Energy band of Poly-N-vinylcarbazole(PVK)
Sn : singlet T: triplet in state of exitation
P^+, P^- : polarization energy of anode ion

2.5 광전도성 재료

광도전 현상은 일반적으로 전도에 관여하는 캐리어의 수가 열 평형 암시보다도 광조사시에 큰 경우에 인정된다. 그렇지만 광도전성이 큰 유기물질의 대부분은 암도전성의 작은 반도체로는 절연성 물질이다. 그 의미에는 많은 고분자 및 유기화합물은 본래 절연성 인 것으로부터 잠재적인 광도전성 재료로 되어 얻는 소질을 갖고 있다고 말한다. 실제의 조건을 적당히 하면 유기물질에 광도전성을 부여하는 것이 가능하다고 고려된다.

유기재료에 있어서 광도전성의 연구는 안트라센등의 축합다환 방향족 화합물의 분자성 결정으로부터 시작했지만 1959년에 고분자로 시작해 폴리-N-비닐카바졸(PVK)의 광전도성이 보고 된 이래 성형가공이 용이한 고분자 재료가 주목을 받고 광도전성 고분자의 탐구가 정략적으로 행해지게 되었다[17, 18]. 이와 같은 모든 고분자 재료에 있어서 광도전성이 검토되고 있다. 이들 연구의 대부분은 캐리어 생성과 캐리어 전송을 동시에 겸하는 재료로 하는 연구가 주류를 이루고 있다. 최근 유기재료의 실용화가 진행되는 광도전성이라 말하는 기능을 그 기본 과정인 캐리어 생성과 캐리어 전송의 기능을 분리해 각각에 보다 뛰어난 재료를 탐구하는 경향이 있다. Fig. 6에 캐리어의 생성에 있어서 전하이동과 캐리어 주입의 모식도를 나타냈다. 광도전성은 열 평형 암시에 비해서 광조사시 전도에 관여하는 캐리어가 증가하는 현상을 생각하면 고분자내부로 캐리어를 생성하지 않고 외부로부터 캐리어를 광의 도움을 빌려 주입해도 좋다. 실제로 현재의 유기 광감체에는 이 방법이 활용되고 있다. 캐리어 발생층(carrier generation layer, CGL)과 캐리어 전송층(carrier transport layer, CTL)부터 되는 적층 감광체가 주류가 되고 있다.

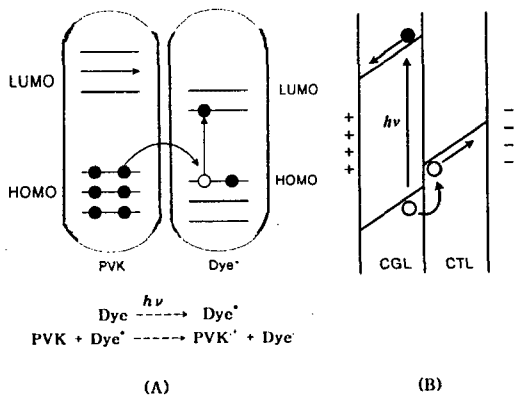


Fig. 6 (A) Charge transport in carrier generation
(B) Carrier injection of organic luminescent

고체 전자의 특성을 연구하는데 있어서 관심거리가 되는 양은

① carrier mobility(μ: carrier velocity per unit applied electric field)
② sign of majority carrier
③ carrier deep trapping life time
④ efficiency of photogeneration(Φ : number of free carriers produced per absorbed photon)
⑤ recombination life time
⑥ bulk conductivity

유기 고분자의 전기 전도도를 조사하는 방법으로는 시료모양, 전도도, 이동도에 따라 다르지만 이동도가 낮은 절연성 박막의 경우에는 직류 암 전도도와 광전도도의 측정, 이외에 time of flight기술, xerographic 방전이 많이 사용된다. 이런 기술은 보편적인 bulk conductivity(σ=neμ)측정에 비해서 μ와 n을 분리하여 독립적으로 측정할 수 있으며 deep teap이나 재결합 등의 life time을 측정할 수도 있는 잇점을 갖는다.

Fig. 7는 DC Dark-Current와 Photo-Current 측정의 예를 나타냈다. 그림에서도 알 수 있듯이 단 광조사 시의 전도성 측정을 위하여 최소한 한쪽 전극은 투명, 또는 반투명 전극을 사용한다. 실험적으로 암전류는 dark chamber 내에서, 광 전류는 반투명한 전극을 통한 white light 또는 monochromatic light조사의 평형 전류 치로부터 평가하게 된다.

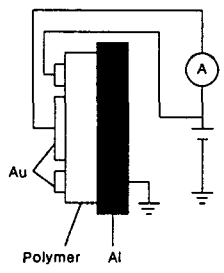
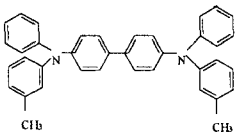
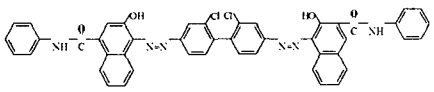
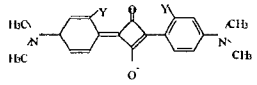
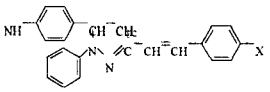
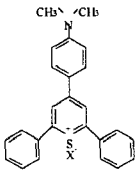
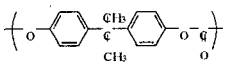
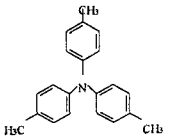
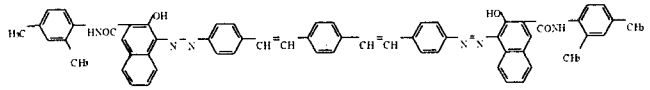
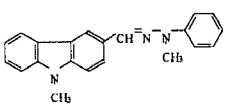


Fig. 7 Schematic representation of photocurrent measurement.

2.6 Charge Carrier의 Photogeneration and Transport

고분자 시료에서의 charge carrier의 생성에

Table 4. Commercialized Electrophotographic System

캐리어 발생제(CGL)	캐리어 전송제(CTL)	개발회사
Se Se-Te	PVK	도시바전기
육방정계 Se/PVK	 트리페닐아민 (Triphenylamine)	Xerox
 클로로디이안프렌 (Chlorodiapren)  쿠렌(Curen)	 X=H,OCH_3,$N(C_2H_5)_2$ 피라졸린 유도체(Prazolin)	IBM
 치아피린염 (Prin)	 폴리카보네이트공결정 (Polyacrbonate)	 트리페닐아민유도체 (Triphenylamine)	Kodak
 비스아조안료 (Bis-azo)	 히드라존유도체 (Hydrazine)	Kalle

intrinsic carrier의 생성 및 extrinsic carrier 생성의 두 가지가 있다. 유기 분자에 빛을 쪼여주게 되면 기저상태의 전자가 여기 상태로 뛰어 오르게 된다. 이 것은 non-radiative 또는 radiative process(형광, 인광)등을 거쳐서 다시 기저상태로 되거나 또는 전자-hole의 쌍을 형성한다. 이러한 전자-hole 쌍의 상호간의 쿨롱 인력에 의하여 재결합되거나 외부전장에 의하여 자유전자와 hole로 분리된다.

Transport는 생성된 carrier가 전계에 대향 전극으로 drift되는 process를 말한다. 종래 고체 반도체의 carrier transport를 설명하는데 사용되어 온 classical band theory로는 광전도성 고분자에서 관측되는 carrier mobility의 온도 및 전계 의존성을 설명할 수 없다. 최근 캐리어 생성 효율 및 캐리어 이동도의 최적화를 통해 뛰어난 광 전도체를 얻고자 하는 연구가 활발히 진행되어 그림 8과 같은 캐리어 생성층(CGL)과 캐리어 이동층(CTL)의 적층 구조가 가장 우수한 특성을 보이는 것이 밝혀져 산업생산의 주종을 이루고 있다[19, 20].

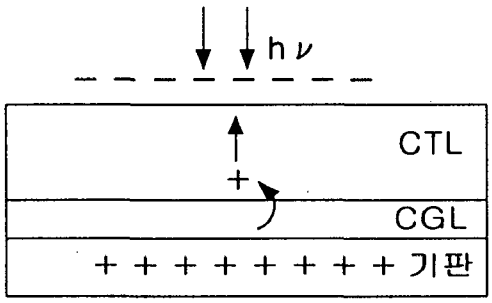


Fig. 8 CGL/CTL layered structure a layed photoconductor in which charge photogeneration is separated from charge transport.
CGL : carrier generation layer(~ 0.5㎛)
CTL : carrier transport layer(15 ~ 20㎛)

2.7 광전도성 고분자의 기술동향

최근 전자 사진 감광 기술(electrophotographic technology) 및 이를 이용한 고성능첨단제품의 개발이 가히 눈부실 정도로 발전해 가고 있다. 광 전도 기능막을 이용하여 코로나 대전-노광-토너현상-전사-클리닝이라는 공정에 의해 image의 transfer를 가능케 하는 기술로서 전자 사진 복사기, 레이저 프린터, 전사 사진 재판, 투명 slide나 microfilm, 홀로그래피용 thermoplastic 기록 film등에 이용되고 있다. 이러한 electrophotography 장비나 제품의 성능은 사용 광 전도체의 특성에 크게 좌우된다. 초기의 광전도 재료는 Se, CdS 등의 무기감광체의 뛰어난 감광 특성으로 인해 이를 이용한 electrophotography 기술이 현저히 발전되어 왔으나 이들 소재는 맹독성 물질로서 감광 드럼의 제작시의 양산성 결여 및 최근의 최적외역 반도체 레이져에 대한 감도 부족 등이 문제점으로 지적되고 있다. 이에 대한 보완책으로 유기 광전도 물질(OPC), 특히 가공성, 양산성 및 분자설계의 용이성을 고루 갖춘 고분자계 광전도성 물질에 대한 연구가 활발히 진행중이며 이들 OPC소재 기술 개발의 최근방향은 복사, 기록의 고성능화(고속화, 고품질화, 내쇄성 향상), 감광체 재료의 무공해화(안전성 향상)등을 목적으로 하고 있다. OPC를 이용한 PPC(Plain paper copier)는 1970년대부터 Kodak, Kalle를 시작으로 Ricco, Mitsubishi, Canon, Xerox, Minolta, Dainippon Ink등 수 많은 기업이 산업화하였다[12]. 현재의 OPC 소재는 PVK를 사용한 균질 단층형 시스템의 사용은 격감하고 있으며 상대적으로 전하 생성층(CGL : Carrier Generation Layer)과 전하 수송층(CTL : Carrier Transport Layer)의 적층형 및 고분자 바인더(polycarbonate〔PC〕), poly(methylmetacrylate〔PMMA〕)에의 분산형인 고감도 OPC 재료가 주류를 이루고 있다. Table 4에 OPC 재료 및 성분 층의 구조를 보이고 있다.

3. 결 론

지금까지 전도성 고분자의 현황과 미래를 간단히 요약해 보았지만 지면의 한계성 때문에 전도성 고분자가 가지는 중요성이나 앞으로의 가능성을 모두 언급할 수 없다. 앞으로도 전혀 새로운 구조의 전도성 고분자를 설계 합성하는 일이 계속될 것이며, 조만간 놀랄 만큼 바람직한 물성을 지닌 새로운 종류의 전도성 고분자가 반드시 발견될 것이다. 그밖에 전기 변색성 등의 특수한 물성을 지닌 것들도 발견되게 될 것이다. 왜냐하면 전도성 고분자의 여러 가지 기본적인 원리에 대해 보다 많은 정보가 얻어지면, 이에 따른 분자구조의 설계와 합성이 가능하게 되고 따라서 위와 같은 물성을 지닌 새로운 구조의 전도성 고분자의 창출이 가능하게 되기 때문이다. 이제 전도성 고분자는 단순한 과학자의 흥미거리 내지는 연구자체만을 위한 대상물이 아니라 응용 연구를 통하여 다양한 상품으로 개발되기 시작하는 전도성 고분자 산업의 시대에 이르렀다고 말할 수 있다.

참고문헌

1. K. Yoshino, IEEE Trans., EI-21, 999(1986).
2. K. Yoshino, IEEE Trans., EI-15, 186(1980)
3. Yu. V. Korshak, A. A. Ovchinikov, A. M. Shapiro, T. B. Medvedeva and V. N. Spektor, JETP Lett., 43, 399(1986).
4. I. Kitani, K. Yoshino and Y. Inuishi,

Jpn. J. Appl. Phys., 19, 763(1980).
5. J. Mort and D. M. Pai (eds.), Photoconductivity and Related Phenomena, Elsevier, New York(1976).
6. J. Mort and A. I. Lakatos, J. Non-Cryst. Solids, 4, 117(1970).
7. Z. D. Popovic, J. Chem. Phys., 76, 2714(1982).
8. M. Yokoyama and H. Mikawa, Photogr. Sci. Eng., 26, 143(1982).
9. A. Kakuta, Y. Mori and H. Morishita, IEEE Trans., Ind. Appl., IA-17, 4, 382(1981).
10. S. Tazuke and H. Nagahara, J. Polym. Sci. Lett. Ed., 16, 525(1978).
11. M. Yokoyama, K. Akiyama, N. Yamamori, H. Mikawa and S. Kusabayashi, Polym. J., 17, 545(1985).
12. H. Okawa, R. Oshima and T. Uryu, Polym. Preprints Jpn., 34(7), 2053(1985).
13. T. Inoue and S. Tazuke, J. Polym. Sci. Chem. Ed., 19, 2861(1981).
14. J. S. Facci, M. Stolka, Phil. Mag., B, 54, 1(1986).
15. R. G. Kepler, J. M. Zeigler, L. A. Harrah and S. R. Kurtz, Phys. Rev., B35, 2818(1987).
16. A. F. Garito, Laser Focus, Feb. 59(1982).
17. C. C. Teng and A. F., Garito, Phys. Rev., B28, 6766(1983).
18. J. Zyss et al., J. Chem. Phys., 81, 4160(1984).
19. S. Tomaru et al., J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1207(1984).
20. K. Sasaki et al., Appl. Phys. Lett., 45, 333(1984).