

금속성 폴리아닐린 고분자의 합성과 응용

이찬우 · 지기환 · 정한모

1. 서론

1977년 폴리아세틸렌을 요오드로 도핑하여 전기전도도가 10억 배나 증가되는 현상을 발견한 후 폴리아세틸렌을 포함한 다양한 전도성 고분자(공액 구조)에 대한 관심이 급속히 증가되었다.¹ 이러한 연구에는 Shirakawa, MacDiarmid, Heeger 등의 연구가 중요한 흐름을 주도하였다. 하지만 구리(약 10^6 S/cm)에 버금가는 전도도를 가진 폴리아세틸렌은 공기 중에서 쉽게 산화됨으로 인해 치명적으로 안정성이 결여되어 학문적 업적으로만 가치를 인정받게 되었다. 이후 자연스럽게 전도성 고분자의 연구는 물리, 화학적 안정성이 확보될 수 있는 다양한 고분자 후보 물질로 관심이 모아졌고 그 중 140여 년 전부터 알려진 폴리아닐린이 주목되었다.

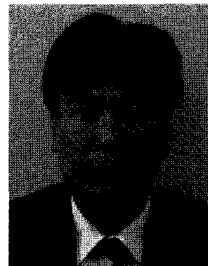
1977년 이후 다소 주춤하던 전도성 고분자 연구는 MacDiarmid, Heeger 등의² 폴리아닐린 연구로 다시 주목을 받았다. 즉, 폴리아닐린의 분자구조, 전도 메커니즘 등의 다양한 연구 결과를 통해 다른 전도성 고분자 보다 안정성, 합성의 수월성, 경제성, 기계적 물성, 가공성 등 다양한 분야로의 응용 가능성이 큰 후보 물질로 인식되었다. 저자들은 폴리아닐린 고분자가 합성과정에서 산화상태에 따라 다양한 분자구조를 갖게 되며 중간 정도의 산화상태를 갖은 에머랄딘 염기(emeraldine base) 구조를 가진 폴리아닐린(거의 절연체로써 10^{-9} S/cm 이하)을 양성자 산(특히 캄포술포산: camphorsulfonic acid)으로 도핑하여 전기전도도가 폴리아세틸렌의 경우와 유사하게 전기전도도가 크게 증가(약 10^1 S/cm)하는 현상을 발견하였다.³

이때 생성되는 에머랄딘 염(emeraldine salt)의 구조는 금속에서 전도성을 설명하는 자유전자 혹은 홀의 개념(완전한 산염기 반

응에 의해 생성된 이온 전도성 고분자의 개념)이 아니라 부분적으로 하전을 띤 입자들(polaron, bipolaron, soliton band : 라디칼 양이온)이 분자내 공액 구조(conjugated structure) 사슬을 통해 비편재화(delocalization) 되는 1차원적인 전기전도 메커니즘을 가짐을 제안하였다.⁴ 이러한 연구 결과를 시작으로 폴리아닐린의 구조와 전도성, 가공성 향상 등에 관한 연구가 활발히 진행되었고 헤테로 원자를 가진 폴리피롤, 폴리티오펜과 헤테로 원자가 없는 폴리페닐렌, 폴리페닐렌비닐렌 등의 다양한 고분자 개발이 이루어지게 되었다(그림 1).

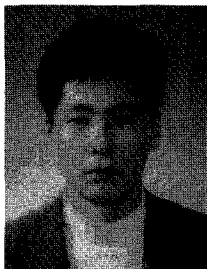
상기의 다양한 고분자들을 이용한 학문적 업적은 90년대 중반 영국의 R. H. Friend에 의해 결실되어 오늘날 유기 EL 디스플레이, 유기전자재료 개발 등에 중요한 전기를 마련하였고⁵ 2002년 Shirakawa, MacDiarmid, Heeger 등이 노벨상을 수상하게 되었다.

지금까지 개발된 유기 물질로 만들어진 전도성 고분자의 전기전도도는 공기 중에서 약 10^2 S/cm 범위를 능가하지 못하며, 앞서



지기환

1977 울산공과대학 공업화학부(공학사)
1987 University of Washington, 화학과, 유기합성(박사)
1987 한국화학연구원 선임연구원
1992 Tomsk State University (Russia) 화학과 교환교수
1995 University of Texas at Austin 화학과 교환교수
2003 University of Utah 화학과 교환교수
2006~2006 BK 21 핵심사업팀장
현재
1988~ 울산대학교 화학과 교수
현재



이찬우

1990 울산대학교 화학과(학사)
1997 부산대학교 화학과(석사, 박사)
1997~ 한국과학기술연구원 고분자연구부 (Post-Doc.)
1998 포항공과대학교 기초과학연구소 (Post-Doc.)
1999 아주대학교 분자과학기술학과 연구교수
2000~2005 울산대학교 강의전담교수
2006~ 현재



정한모

1975 서울대학교 응용화학부(학사)
1987 서울대학교 공업화학부(박사)
1978~ 제일제당
1980~ 울산대학교 화학과 교수
현재

Synthesis and Application of the Real Metallic Polyaniline

울산대학교 화학과(Chan Woo Lee, Ki-Whan Chi, and Han Mo Jeong, Department of Chemistry, University of Ulsan, San 29, Muger 2-dong, Ulsan 680-749, Korea) e-mail: lcw5113@ulsan.ac.kr

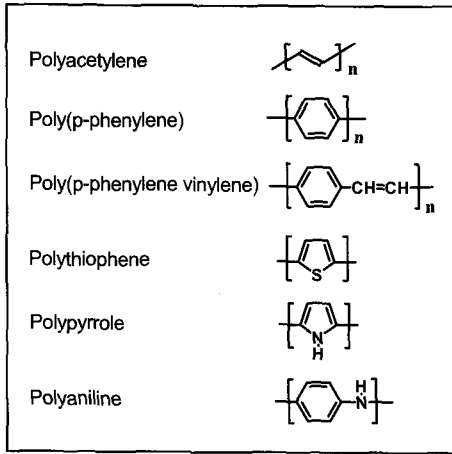


그림 1. 다양한 형태의 전도성 고분자.

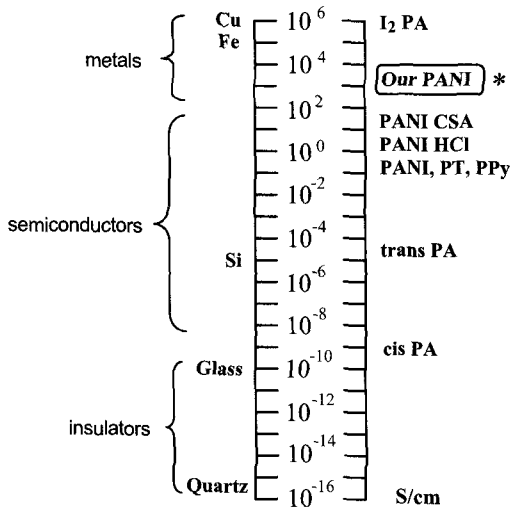


그림 2. 전도성 고분자의 전기전도도.

설명한 바와 같이 폴리아세틸렌 고분자를 제외하고는 진성(true) 금속 성질 구현에는 이론적으로만 가능하여 전자재료 분야의 용도에는 반도체 기능(폴리티오펜, 폴리페닐렌비닐렌 등)에만 국한되어 사용되어왔다. 한편 전기전도도로 금속과 반도체를 구분하는 명확한 구분은 없지만, 실제 양전극 재료에 많이 사용되는 투명 무기금속 산화물 전극 ITO의 경우 10^3 S/cm 정도의 전도도를 나타냄으로 적어도 금속(도체)이라 함은 ITO 정도의 전도도를 나타내야 금속이라 칭할 수 있겠다. 특히 금속과 반도체의 중요한 차이점은 금속의 경우 온도가 내려감에 따라 저항이 감소되며 극저온에서 저항이 거의 없는 초전도 현상을 보이는 점이 반도체와 가장 잘 구분되는 성질 일 것이다. 즉, 반도체의 경우 온도가 내려감에 따라 오히려 저항이 커지는 현상을 나타낸다. 이처럼 기존에 개발된 전도성 고분자의 경우 금속 영역을 넘지 못하는 전기 전도도 한계성과 진짜 금속성이 아닌 반도체 성질을 나타낸다는 점이 일반적 금속과 비교하여 중요한 차이점이라 할 수 있다(그림 2).

최근, 폴리아닐린 전도성 고분자 합성에 관한 관련 연구에서 기존의 전기전도도보다 수 배 정도 증가된 10^3 S/cm 정도의 전기전도도를 나타낼 뿐만 아니라 진성 금속 성질이 보고됨에 따라 많은 관심이 집중되고 있으며,⁶ 폴리아닐린과 관련된 많은 논문 중에서

주로 가공성 향상, 전자재료, 필름제조, 미세화상패턴 형성(lithography), 촉매, 센서 등의 응용 분야에 연구되고 있다. 특히 나노섬유(입자), TFT(thin film transistor), 슈퍼커패시터 등의 새로운 기초 및 응용 연구가 매우 흥미롭게 진행되고 있고, 기존의 무기 금속재료를 유기 물질로 대체함으로써 플렉서블 디스플레이 개발과 같은 차세대 첨단 소재의 연구 분야로 자리 매김 할 것으로 예상된다. 따라서 폴리아닐린 전도성 고분자의 응용 분야에 대한 연구와 전기 전도도 향상을 위한 폴리아닐린 합성 연구와 문제점, 이상적인 폴리아닐린의 구조를 제시함으로써 기존의 전도성 고분자 한계성을 극복할 수 있는 진정한 금속성 고분자 합성과 새로운 응용 분야를 개척할 수 있을 것으로 생각한다.

2. 본론

2.1 폴리아닐린의 다양한 구조

가장 일반적으로 알려진 폴리아닐린 합성법은 MacDiarmid 합성법이며 그림 3에 나타난 바와 같이 산화상태에 따라, 완전 산화형(PB: $1-y=0$, 퀴노이드; quinoid), 중간산화형(EB: $1-y=0.5$), 완전환원형(LB: $1-y=1$, 벤즈노이드; benzoid)으로 부른다.^{2,3} 일반적으로 EB는 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 와 같은 산화제를 사용해 수용액의 양성자산 존재 하에서 아닐린을 직접 산화 반응시켜 쉽게 얻을 수 있다. LB의 경우, EB를 hydrazine hydrate와 같은 환원제를 이용하여 얻을 수 있고, PB는 *m*-chloroperoxybenzoic acid와 같은 산화제를 이용하여 얻을 수 있다. 다양한 구조를 갖는 폴리아닐린의 합성은 벤젠고리 및 질소에 다양한 치환기가 도입된 단량체와 다양한 산화제를 조합하여 이루어 진다. 알킬기가 치환된 고분자의 경우 일반적인 유기용매에도 녹아 고분자 가공에 있어 장점이 있으나 전기전도도가 많이 떨어지는 것이 단점이다. 또한 폴리술폰산과 같은 물에 녹을 수 있는 고분자형 양성자산을 사용하면 수용액에도 용해 가능한 조성물을 얻을 수 있으나 역시 전기전도도가 기대에 못 미친다.

2.2 합성 메커니즘

1962년 Mohilner 등은 황산 존재 하에서 아닐린의 전기화학적 산화반응을 이용한 메커니즘 연구에서 그림 4와 같은 합성 경로를 제안하고 Shim & Park 등은 폴리아닐린 사슬의 성장 과정을 autocatalytic rate 방법으로 확인하였다.⁷

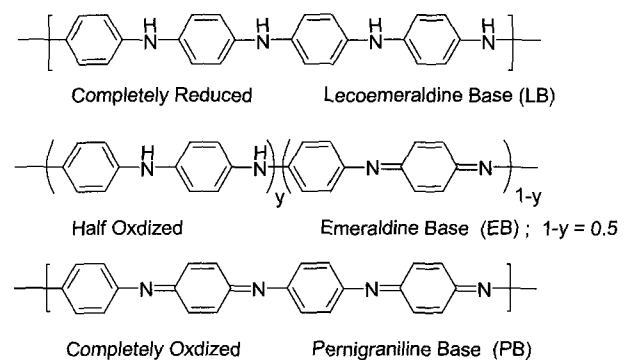


그림 3. 폴리아닐린의 산화 상태에 따른 다양한 형태의 LB, EB, PB.

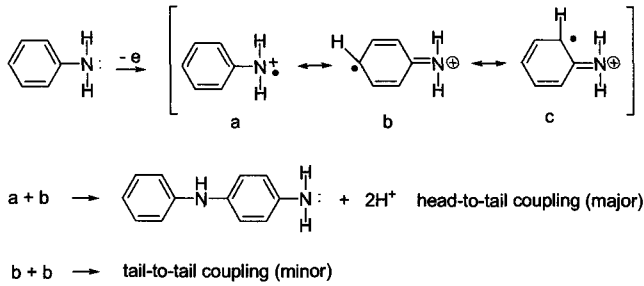


그림 4. 폴리아닐린의 전기화학적 합성 메커니즘.

위에서 살펴 본 바와 같이 전기화학적 방법에 의한 폴리아닐린의 합성 메커니즘이 제안되었으며 화학적 방법에 의한 합성법도 이와 유사한 과정을 거쳐 합성되는 것으로 생각된다. 단지 화학적 합성법에서는 산성(염산) 조건의 하에서의 용매, 산화제(혹은 라디칼 개시제), 온도, 반응시간 등의 다양한 변수와 부생성물 등에 의한 고분자 합성 메커니즘이 복잡하기 때문에 정확히 파악되지 않고 있다. 일반적인 합성 경로를 제안하면, 1) 라디칼 개시제 $(NH_4)_2S_2O_8$ 의 개시 단계에서 생성된 라디칼 설페이트 화학종이 아닐리늄 염의 질소에 치환된 수소원자 추출반응으로 라디칼 양이온 아닐리늄 염을 만든다. 2) **그림 4**의 a 공명구조에 제안된 바와 유사하게 라디칼 양이온 아닐리늄 염의 공명구조를 갖게 되고, 3) 각각의 라디칼 공명구조 화학종의 짝지음 반응으로 사슬 성장이 진행된다. 여기서 라디칼 종들 간의 짝지음 반응이 일어나면 사슬 성장이 일어나지만 단량체 라디칼 종이 self-coupling(이를 테면 **그림 4**의 a가 스스로 짝지음 반응)하면 이합체 반응으로 반응이 종결되어 낮은 분자량의 폴리아닐린이 얻어지게 된다. 따라서 높은 분자량의 고분자를 얻기 위해서는 self-coupling 반응을 억제하고, 직선형의 고분자 반응(공명구조 a와 b의 짝지음 반응이 우세하도록)을 유도해야 높은 전기전도도를 나타내는 고분자를 얻을 수 있을 것이다. 또, 단량체 라디칼 종이 폴리아닐린의 퀴노이드 구조로의 Michael 첨가 반응이 부수적으로 일어나면 직선형의 사슬 구조가 교란될 뿐만 아니라 고분자의 공액 구조가 깨어짐으로 전기전도도 감소의 원인이 될 것이다. 이처럼 고분자 물성이 뛰어난 고분자 합성을 위해서는 원하지 않는 반응들을 일어나지 않게 하는 것이 매우 중요하다.

높은 분자량의 고분자는 일반적으로 높은 전기전도도를 나타내는데 양성자산 도핑에 의해 생성된 폴라론 밴드를 비편재화시키고 원자가띠와 전도대띠 간의 에너지갭을 감소시킬 수 있기 때문이다. 폴리아닐린의 분자량 조절은 일반적으로 온도, 산화제의 농도 및 첨가 속도에 의해 많은 영향을 받는다. 낮은 온도일수록 일반적으로 분자량이 큰 고분자가 얻어지는데 이는 산화제(혹은 라디칼 개시제)의 활성화 속도와 비양성자성 용매와의 반응과 깊은 관련이 있는 것으로 보인다. 즉, 낮은 온도일수록 개시제로부터 라디칼 설페이트 화학 종이 천천히 생기고 수명이 길어져 라디칼 종이 아닐리늄 염과의 수소원자 추출 반응 후 생성되는 공명구조의 안정화로 self-coupling을 억제시키는 것으로 보인다. 이러한 현상은 낮은 온도일수록 전체 반응시간이 길어지고, 반응 초기의 개시 단계에 생성되는 올리고머(같은 블루칼라이고 유기용매에 녹음)에 의한 용액 색깔 변화 시간이 길어지는데 낮은 온도일수록 클로로포름, THF, 에탄올, 아세톤과 같은 유기용매에 녹는 울

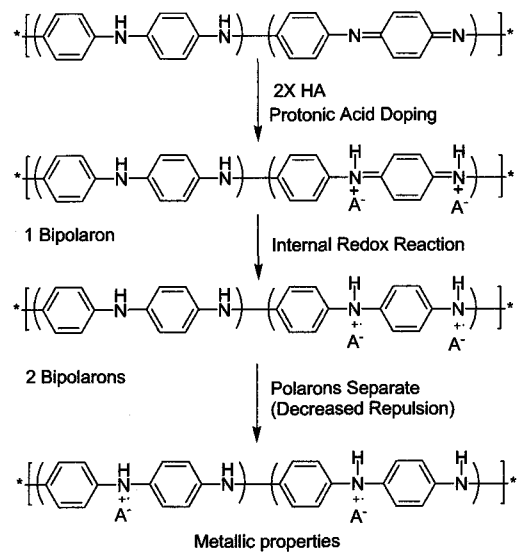


그림 5. 폴리아닐린의 도핑과 비편재화된 폴라론 밴드.

리고머 비가 작아짐으로 확인할 수 있다. 하지만 높은 분자량을 얻기 위해 온도를 낮게 하면 -20°C 이하에서는 반응 수용액이 얼어버린다. 이를 방지하기 위해 LiCl과 같은 염을 용액에 첨가하면 -35°C 부근의 온도에서도 반응이 가능하여 높은 분자량의 고분자를 얻을 수 있으며 $200\sim 300\text{ S/cm}$ 정도의 비교적 높은 전기전도도를 얻을 수 있다.⁸

2.3 양성자산 도핑레벨과 물리 화학적 성질 변화

MacDiarmid, Heeger 등은 합성된 고분자의 양성자산 도핑 메커니즘을 제안하였는데(**그림 5**), 먼저 양성자산에 의해 폴리아닐린 퀴노이드 이민에 양성자화 반응이 일어나 이미니늄 염(1 bipolaron)이 생성된다. 이 염은 분자내 산화-환원 반응을 통해 벤즈오이드 구조 및 질소원자에 라디칼 양이온(2 bipolaron) 구조로 바뀐다. 이렇게 되면 분자 내 고리는 모두 동일한 벤즈오이드 구조로 바뀌기 때문에 비폴라론 밴드의 반발력을 최소화하기 위해 비폴라론이 교대(alternated)로 분리되는데 사슬전체에 걸쳐 골고루 분포된 형태를 비편재화 되어 있다고 말한다. 이때 폴라론(분리된 라디칼 양이온)의 국소적 전자 부족 부분을 벤즈오이드의 π -전자 계로 채우기 때문에 연속적으로 그 옆에 위치한 아민의 비공유 전자쌍이 이동하는 메커니즘을 가져 전도성을 띠게 되는 것이다. 살펴 본 바와 같이, 화학적 도핑을 할 때 비편재화된 폴라론 밴드를 가장 이상적으로 유도하기 위해서는 양성자 산의 도핑 양은 4개의 아닐린 단위체에 대하여 2개 즉, 0.5 몰(50% 도핑 레벨)이 필요함을 알 수 있다.

그리고 도핑 시에 중요한 점은, 산염기 적정에서의 pH 적정 곡선에서와 유사하게 pH가 4이상의 수용액에서 양성자 산으로 도핑하면 거의 양성자화가 일어나지 않으나 산성도의 증가에 따라 점점 양성자화 정도(degree of protonation)가 증가하게 된다.⁹ 이러한 현상은 아마도 수용액에서 폴리아닐린 에머랄딘 염기는 녹지 않으며 산을 첨가하게 되면 표면에서만 국소적으로 도핑이 일어나 사슬구조가 꼬일 형태로 감기기 때문인 것으로 생각된다. 이때 pH가 3에서 2 부근 정도가 되면 급격히 양성자화되어 pH가 0 부근에서 50% 정도 양성자화된 수준에서 일정해지고 전도도 또한 최고치를

나타내게 된다. 이처럼 급격히 양성자화되는 지점에서는 예상되는 바와 같이 물리 화학적 성질이 매우 빠르게 변하기 때문에 도핑 방법 및 레벨에 따라 고분자 사슬의 구조 및 전기전도도 제어에 지대한 영향을 주게 된다. 즉, 고분자 사슬의 직선성과 메타크레졸 용매와의 2차 도핑(펼쳐진 형태의 고분자 사슬을 유도)을 극대화 함으로써 고분자 물성을 향상시킬 수 있을 것으로 생각한다. 물론, 전체적인 고분자 물성을 제어하기 위해서는 고분자 합성단계에서 나노 형태의 직선형의 PANI 고분자를 합성함으로써 급격한 양성자화(도핑에 따른)에 의한 뒤틀린 고분자 사슬 구조를 방지하는데 일조할 수 있을 것이다. 이 같은 양성자산 도핑과정은 앞서 설명한 바와 같이 바이폴라론을 형성하게 되면 반자성을 나타내어야 함에도 불구하고 도핑된 폴리아닐린 염은 ESR 측정 결과 강한 상자성을 나타내는 실험 결과가 보고되었는데 바이폴라론 밴드가 분리된 형태의 비편재화 폴라론 밴드가 생성됨을 증명해 준다.^{4,10} 따라서 전기전도도 또한 비편재화된 폴라론 밴드의 증가 즉, 자화율과 밀접한 관계가 있는 것으로 생각한다.

화학적, 전기화학적 방법으로 합성된 일반적인 폴리아닐린 EB에 대하여 열 분석을 해보면 약 100 °C 부근까지는 무게 감소 없이 안정함을 알 수 있다. 그리고 3~400 °C 부근까지는 무게 감소가 특별히 나타나지 않지만 가열되었던 고분자를 도핑하여 전기전도도를 측정해 보면 전도도가 떨어지는 현상을 볼 수 있다. 이는 100 °C 이상으로 가열하면 분해반응이 아닌 다양한 주사슬 변화(퀴노이드 고리에 아민기의 첨가반응 등)에 의해 전도도에 영향을 미치는 것으로 예상할 수 있다. 즉, 120 °C 부근에서 DSC 분석결과, 작은 발열 피크(exo therm.)이 나타나는데 이는 고분자 주사슬의 움직임으로 보여지고 그 이상의 온도에서는 사슬내, 사슬간 부반응이 일어남을 알 수 있다. 한편, 염산으로 도핑된 폴리아닐린 ES의 열분석 결과를 보면 60~80, 185~195 °C에서 무게 감소가 관찰되는데 물분자의 증발과 염산의 기화로 인한 것으로 추정된다. 가열된 고분자의 전기전도도를 측정해 보면 전도도가 가열 전 보다 떨어지는 현상이 관찰되는데, 화학적으로 퀴노이드 구조로의 Michael 첨가반응과 페닐고리로의 염소화 반응 등의 부 반응을 예상할 수 있다. 따라서 60 °C 이상의 온도에서 도핑을 하면 양성자 산에 의해 고분자 주사슬 변화로 이어져 공액 구조 및 직선형의 주사슬 구조가 깨지고 전기전도도가 감소하게 됨으로 주의할 필요가 있다.

염산 도핑의 경우, pH가 낮은 조건에서 좀더 높은 전도도가 관찰되고 고분자를 잡아 늘이면(연신) 고분자 사슬의 정렬로 인해 전도도가 약 2배까지 증가됨을 관찰하였다.¹¹ 이는 폴리아닐린 고분자의 합성에서 결가지가 적고 곧은 사슬의 고분자 일수록 높은 전도도를 나타낼 것임을 강력히 시사해준다. 즉, 결가지가 많아지게 되면 같은 분자량이라 해도 용해도가 매우 떨어짐으로 도판트가 고분자 사슬에 균일하게 침투되는 못해 국소적으로 과도핑 현상이 야기될 것으로 생각한다. 반대로 결가지가 없는 곧은 사슬의 고분자 구조는 용해도가 상대적으로 높아지고 도판트의 침투와 결정성이 높아져 전도도 향상과 직결되는 것으로 생각한다. 한편, 양성자산으로 캄포술폰산, 도데실벤젠술폰산과 같은 유기 술폰산으로 도핑하면 염산, 카르복시산 등에 비하여 전기전도도가 증가되며, 메타크레졸 용매에서 용해도 증가, 가공성 향상(필름 제조)이 관찰된다. 이러한 현상은 용매분자와 고분자 사슬 간의 적절한 상호작용으로 인하여 고분자 사슬을 펼쳐진 막대모양의 구조로 유도하고(2차 도

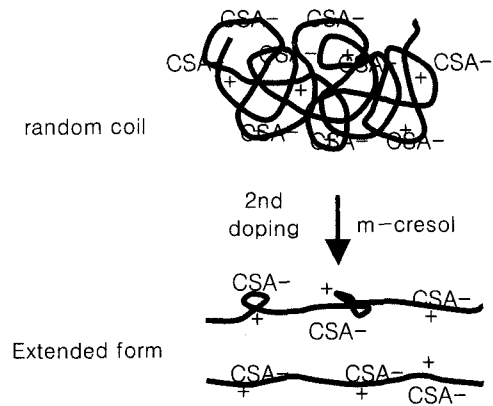


그림 6. 2차 도핑과 펼쳐진 사슬구조 형태.

핑)¹² 주사슬 내에 도핑에 의해 생성된 양전하(폴라론)의 이동도를 증가시킴으로써 전도도 향상에 기여하는 것으로 생각된다(그림 6). 한편 전기전도도와 분자량과의 관계를 보면 일반적으로 분자량이 클수록 전도도도 증가하는 현상을 볼 수 있다. 이러한 분자구조는 UV 스펙트럼 분석에서 저분자량의 고분자 보다 좀 더 펼쳐진 사슬과 공액구조의 증가로 인해 $\pi \rightarrow \pi^*$ 전이(327 nm), molecular exciton(637 nm) band가 red shift함을 알 수 있다. 즉, 원자가 전자띠와 전도띠와 띠틈격이 좁아짐으로 인해 전도도 증가 현상을 설명할 수 있다.

2.4 나노구조 폴리아닐린의 합성과 응용

최근 Kaner에 의해 계면 중합(수용액/유기용매)을 이용한 폴리아닐린 나노 섬유 합성에 관한 논문이 보고되면서,¹³ 센서재료 등에 대한 다양한 응용 연구가 활발히 진행되고 있다.¹⁴ 이 합성 방법에 의해 얻어지는 폴리아닐린은 나노섬유 형태를 가진다. 이 합성법은 전통적인 합성법과 다르게 유기 용매 속에 녹아 있는 아닐린과 수용액에 녹아있는 산화제(또는 개시제)와 도판트의 계면에서 중합이 일어나는데 유기 용매가 일종의 지지체 역할을 함으로써, 나노구조를 유도하기 위해 복잡한 방법이 필요 없이 간단히 합성할 수 있다. 반응 초기에 유기층에서 아닐린과 산화제의 반응으로 생성된 올리고머 때문에 붉은 오렌지색을 띠다가 분자량이 큰 폴리아닐린 염이 생기면서 점점 물층으로 확산되며 24시간 후에 폴리아닐린 염의 고유한 색깔인 어두운 청색이 되면 거의 반응이 종결된다. 이때 용액의 계면을 격렬히 저어줌의 유무에 따라 나노 섬유의 직경이 크게 영향을 받는데, 암모니아 증기를 처리하면 전통적인 폴리아닐린 보다 효과적으로(표면적이 훨씬 큼으로) 탈도핑 반응이 일어나 전기전도도 감소에 따른 저항변화의 폭이 커서 센서에 응용될 수 있다. 펠렛 형태로 제조된 폴리아닐린 시편의 전기 전도도는 약 0.5 S/cm 정도이며, 반응시 교반 속도를 빠르게 하면 규칙적이고 양질의 나노섬유의 형태가 얻어지는 반면에 교반 속도를 느리게 하면 불규칙적이고 엉겨진 나노섬유가 제조된다. 이와 같은 계면 중합법은 기존의 나노섬유 제조방법으로 templates,¹⁵ 계면활성제,¹⁶ 전기방사(electrospinning),¹⁷ coagulation media,¹⁸ seeding,¹⁹ oligomer-assisted polymerization²⁰ 등의 합성법에 비해 쉽게 합성이 가능하고 일 단계로 합성이 가능해 매우 경제적이다. 이러한 나노구조의 고분자를 이용해 Kaner는 기체분리막 응용 가능성에 대하여 제안하였다. EB혹은 ES를 NMP 용매에 녹인 후 casting film

을 제조하여 산소, 질소, 이산화탄소 등의 선택적 투과 실험을 하여 어느 정도의 선택성이 있음을 보고하였다.²¹ 최근 Gupta 등이 EB/ES를 이용한 기체 분리막 실험에서 비교적 높은 선택성을 나타내었고 특히 Polyvinylidene difluoride 고분자층 위에 폴리아닐린 층을 도입한 실험에서는 10⁵배나 기체 이동비가 증가된 것으로 보고되어 주목을 끈다.²²

위에 기술한 나노 구조의 폴리아닐린 합성법에서 살펴 본 바와 같이 반응 조건에 따라 나노 형태의 변화가 많이 변할 뿐만 아니라 전기 전도도에 대해서도 매우 큰 영향을 미치게 된다. 나노구조의 형태에 따른 다양한 물성 변화에 대한 연구는 최근 합성에 관한 기초 연구 단계에 있으므로 많이 연구되지 못한 편이나, 전술한 바와 같이,⁶ 계면중합법으로 망사형 나노 구조(그림 7) 뿐만 아니라 반응 조건(농도, 온도, 용매 등)에 따라 나노 구조의 입자 크기 등이 매우 크게 변함을 알 수 있다. 이렇게 해서 얻어진 고분자는 Kaner 등에 의해 합성된 나노 형태의 고분자 보다 훨씬 NMP, 메타크레졸 용매에 잘 녹아 도판레벨을 비교적 잘 조절할 수 있다. 따라서 분자량이 크면서도 직선형의 고분자 사슬을 유도함으로써 필름제조 시에 적절한 사슬 배향이 가능하여 전기전도도가 크게 증가되는 것으로 생각한다. 또 한가지 이유는 나노 구조에 따른 양성자전도도 특성과 깊은 관련이 있는 것으로 생각된다. 즉, 다공성의 나노 구조 사이로 양성자전도의 확산 속도가 나노 형태가 아닌 일반적인 고분자에서의 속도와 많은 차이가 있음을 예상할 수 있다. 나노 구조의 장점은 양성자전도 확산이 전방위적으로 확산됨으로 부분적인 과도핑 현상이 비교적 많이 일어나지 않아 폴라론 밴드의 비편재화가 효과적으로 일어나기 때문으로 생각한다.

한편, 계면 중합법에서 유기 용매를 사용한 것과는 달리 유기 용매를 사용하지 않고도 아닐린 단량체 농도를 기존의 폴리아닐린 합성의 농도보다 50배 정도 희석시켜 반응을 하여도 나노섬유가 제조될 수 있다.²³ 또한, 유기 용매가 존재하지 않는 수용액 상에서도 간단히 폴리아닐린 나노구조 및 hollow microspheres를 합성 및 hollow microspheres 크기를 제어할 수 있다.²⁴ 이 합성법은 전통적 폴리아닐린 합성법과 유사하지만 도판트로 살리신산을 사용하는 것이 특징이다. 살리신산의 분자구조에서 알 수 있듯이 벤젠 고리 히드록시기와 포함된 카르복시산 화합물로서 OH기와 폴리아닐린 아민기와 수소결합으로 자기조립체를 형성하여 hollow microspheres를 만드는 반면에, 고분자 사슬에 도핑된 살리신산의 자체의 수소결합이 주로 일어나거나 살리신산의 농도가 묽어질수록 나노튜브 형태가 잘 만들어진다고 한다.

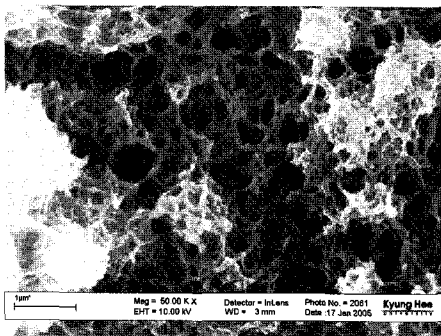


그림 7. 나노 구조의 폴리아닐린.

2.5 폴리아닐린을 이용한 미세회상패턴 형성 및 전도도 향상 첨가제

1992년 IBM의 Angelopolous는²⁵ 광산발생제 TPAFPA와 폴리아닐린을 이용해 전통적인 반도체 광미세가공기술을 이용해 미세이미지를 구현한 바 있다. 하지만 폴리아닐린은 NMP 혹은 메타크레졸과 같은 비휘발성 용매에 일부 녹지만 상업적 응용에는 많은 문제점이 있고 전도도 또한 0.1 S/cm 정도로 높지 않다. 상업적 이용이 가능하려면 휘발성 범용 용매에 잘 녹아야 반도체 공정에 응용이 가능할 것이다. 이 외에도 폴리아닐린을 이용한 다양한 미세이미지 구현에 관한 수많은 연구²⁶가 많이 보고되고 있으나 전기전도도가 많이 떨어지고 용해 가능한 고분자 조성물에 관한 연구는 별로 없다.

용해 가능한 폴리아닐린을 합성하기 위해서는 폴리아닐린의 개질을 통해 가능한데, 산 반응 분해성 작용기인 *t*-BOC 작용기를 폴리아닐린의 아민기에 도입하면 클로로포름, THF 용매 등에 잘 용해 된다. 그리고 산 반응 분해성 작용기는 잘 알려진 바와 같이 산에 의해 쉽게 분해될 수 있는 보호기이기 때문에 광산 발생제(PAG; photo acid generator)에 의해 노광된 부위만 탈 보호 반응이 일어나 쉽게 원래 상태의 폴리아닐린으로 돌아갈 수 있고 적당한 현상액으로 현상하면 광미세가공 이미지를 얻을 수 있다.²⁷ 문제점으로는 광미세가공을 위한 필름 제조 조성물의 광산발생제 함량이 제한되어 광도핑 만으로는 충분한 전도도를 얻기가 힘들다는 것이다(그림 8, 9, 10).

이러한 단점을 보완하기 위해 자발배향 첨가제를 넣어주면 다소 전도도 향상시킬 수 있다.²⁸ 자발배향 첨가제의 구조는 벤젠고리에 두 개의 카르복시산과 알킬사슬이 포함된 화합물로서 분자간 수소결합으로 인해 직선형의 자발배향 구조를 갖는다. 이로 인해 폴리아닐린 조성물에 첨가하면 폴리아닐린 고분자를 막대형으로 펼쳐주는 효과를 가져와 전도도를 향상시킬 수 있는데, 자발배향 첨가제의 알킬 사슬 말단에 광산발생 작용기를 부착한 첨가제를 이용해 전기전도도 향상과 더불어 효과적인 미세화상이미지를 구현할 수 있는 연구가²⁹ 수행된 바 있으나 기대한 만큼 물성이 나타나지 않았다(그림 10).

2.6 전도성 고분자의 응용 및 개발

전도성 고분자의 응용 분야 중 비교적 높은 전기전도도가 요구되는 전자파 차폐 재료를 생각할 수 있다. 전자파 차폐 재료는 주로 자기장 파(핸드폰, 컴퓨터 등)에 의한 해악이 큰 영향을 미친다. 전기장에 대한 수직 방향의 자기장파를 소거시키기 위해서는 전도도가 뛰어난 금속분말(은, 알루미늄)과 전도성 고분자 복합체를 코팅하는 방법을 일반적으로 선호한다. 그러나 이러한 방법으로는 전기장을 쉽게 소거할 수 있겠으나 자기장파는 쉽게 코팅 벽면을 통과하게 됨으로 궁극적으로 자기장파를 소거시킬 수는 없을 것이다. 폴리아닐린 전도성 고분자의 경우, 필름 제조 시 고분자 사슬자체가 금속 분말과 달리 배향성을 가질 수 있으므로 높은 전도도 물성을 동시에 갖게 하면 전자파 차폐 효율이 향상될 가능성이 있을 것으로 본다. 그리고 금속/고분자 복합체의 가공성(코팅 등)면에서 단점을 고분자 재료가 보완할 수 있으므로 다양한 응용 분야에 적용할 수 있을 것으로 생각한다. 또한 전도성고분자는 비교적 높은 전도도가 요구되지 않는 정전기 방지 및 부식방지 재료 분야에 응용될 수 있는데 독일의 (주)오메콘 등에서 연구되고 있다. 마지막으로 전도

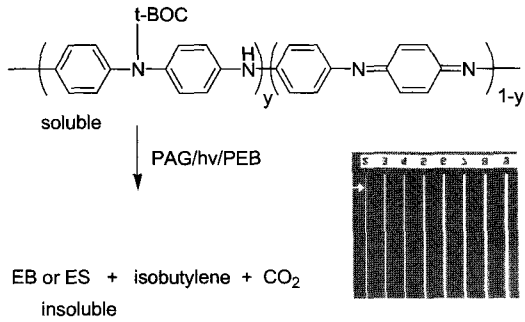


그림 8. 산반응 분해성 작용기가 도입된 폴리아닐린의 미세화상 이미지.

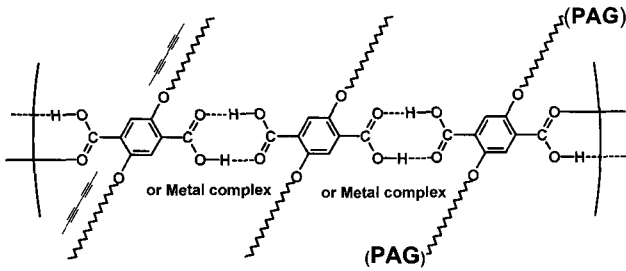


그림 9. 다양한 자발배향 첨가제 및 사슬 말단에 치환된 광산발생제(PAG)의 구조.

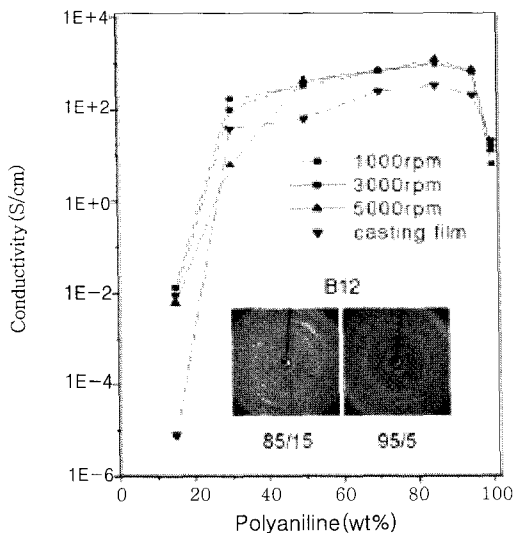


그림 10. 자발배향 첨가제 무게%에 따른 전기전도도 변화.

성 고분자의 가장 중요하고도 큰 응용분야로는 평판디스플레이 분야라고 할 수 있겠다. 우선 평판디스플레이에 적용되는 금속 산화물 투명 전극(ITO)을 전도성 고분자로 대체하는 것이다. 대체 재료 후보 물질로는 탄소나노튜브 재료가 가장 널리 알려져 있으나 현재의 기술로는 여러 가지 기술적 한계가 따른다. 전도도 조절, 분산기술, 정전기에 의한 치명적 손상, 이로 인한 복합체 재료도입과 가공성 등 많은 문제점들이 수반되기 때문이다. 전술한 바와 같이 폴리아닐린 고분자의 진성 금속의 성질과 높은 전기전도도가 구현될 수 있으므로 탄소나노튜브 재료가 갖고 있는 여러 가지 단점을 일시에 보완할 수 있는 가능성이 있음을 주목할 필요가 있다. 즉, ITO 전극재료에 비금가는 10^3 S/cm 정도의 전도도와 스펀코

팅에 의한 박막을 제조할 수 있어 스퍼터링에 의한 ITO 박막 제조법 보다 훨씬 경제적이며 수월성 면에서도 매우 유리하다고 할 수 있다. 그러나 도핑된 고분자 조성물의 필름 제조 시의 가공 물성, 비휘발성 용매(메타크레졸) 사용, 칼라 등의 많은 문제점도 가지고 있어 앞으로 활발한 개선 노력이 필요하다.

더 나아가 플렉시블 디스플레이를 구현하기 위해서는 기존의 금속 전극으로 사용되는 ITO를 반드시 대체하여야 하고 동시에 핵심 기술인 유기박막 트랜지스터(O-TFT)도 함께 구현되어야 한다. O-TFT를 개발하기 위한 재료로는 전극(게이트, 소스, 드레인), 절연층, channel 재료 등이 있다. 여기에 사용되는 기존의 전극재료 또한 무기물(반도체) 재료를 사용하기 때문에 완전히 유기(고분자) 물질로만 구성된 디바이스 개발에 큰 걸림돌이 된다. 전 유기물로 구성된 O-TFT 기술이 완성되기 위해서는 높은 전기전도도(전극재료) 뿐만 아니라 channel 및 절연체 재료의 개발이 병행되어야 한다. 전하이동 channel 재료는 크게 *n*-type(전자이동도), *p*-type(홀이동도)으로 나눌 수 있는데, 유기물 중에서 단분자인 펜타센이 지금까지 가장 높은 전하이동도를 나타내는 재료이다. 펜타센의 경우, 진공 증착 등 여러 가지 공정상의 문제점이 있기 때문에 이를 대체하기 위한 전도성 고분자로 폴리티오펜 유도체들이 있으나 높은 전계효과 이동도에 비해 낮은 점멸비(on/off ratio)를 나타내는 점이 단점이다. 폴리피롤과 폴리아닐린 역시 높은 이동도와 낮은 점멸비가 단점이나 나노구조의 폴리아닐린은 도핑레벨에 따라 전도도 조절이 다른 고분자에 비해 쉬움으로 점멸비를 향상시키면 좋은 재료가 될 것으로 생각한다. 이처럼 평판디스플레이 뿐만 아니라 플렉시블 디스플레이 개발 분야의 핵심재료인 전극재료 대체는 매우 중요하고 이러한 기술이 극복되면 플렉시블 디스플레이 개발 기술이 완성단계에 이를 것으로 많은 전문가들이 예상하고 있다. 위에서 기술한 바와 같이, 폴리아닐린 고분자는 전극재료 뿐만 아니라 O-TFT의 절연층, 전하 수송층 channel 재료 등에 다양한 응용 분야의 개발 가능성이 있음을 알 수 있다. 특히, 폴리아닐린 고분자의 경우 ITO 대체뿐만 아니라 양성자상 도핑 레벨 및 방법에 의해 금속 영역과 반도체 영역의 전기 전도도 조절이 탄소나노튜브의 경우 보다 훨씬 용이하여 전극재료와 유기반도체 즉, 유기박막 트랜지스터의 전극재료에도 응용될 수 있을 것이다. 또한 폴리아닐린 고분자에 양이온/음이온을 이용한 도핑 방법에 따라 각각 *n*-type, *p*-type channel 형태의 재료 개발도 가능할 것으로 생각한다.

3. 결론

1977년 폴리아세틸렌 전도성 고분자 합성된 후, 다양한 전도성 고분자 합성법 및 응용연구가 이루어지고 있다. 최근, 차세대 동력 사업으로 주목 받고 있는 플렉시블 디스플레이 기술개발은 기존의 금속전극과 박막 트랜지스터 재료를 전유기물 재료로 대체할 수 있어야 가능할 것으로 생각된다. 이러한 재료의 물성은 높은 전도도(전극재료), 전하이동도 및 점멸비(유기박막 트랜지스터)가 요구된다. 지금까지 개발된 일반적인 전도성 고분자 및 단 분자의 경우, 아직까지는 전극 및 트랜지스터 재료의 물성에 미흡한 점이 많아 유기 EL, 전하 수송체 재료에 그 응용이 국한되어 있다. 최근, 폴리

아닐린 전도성 고분자의 나노 구조를 갖는 고분자 합성법의 개발로 진성 금속 성질뿐만 아니라 도핑 레벨 조절을 통해 반도체 성질로도 조절할 수 있어, 플렉시블 디스플레이 개발을 위한 대체재료 개발 가능성이 높다. 따라서 상기 지적된 다양한 유기전자재료에 폴리닐린 고분자가 응용되기 위해서는 고분자의 물리화학적 물성 및 디바이스 제작공정 등의 많은 문제점이 선결되어야 하고 고분자 합성 및 도핑 등에 관한 기초연구도 병행되어야 할 것이다.

참고문헌

1. A. G. MacDiamid, C. K. Chiang, C. R. Findher, Jr. Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, and S. C. Gau, *Phys. Rev. Lett.*, **39**, 1098 (1977).
2. A. G. MacDiamid and A. J. Epstein, *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, **88**, 317 (1989).
3. (a) C. K. Chiang and A. G. MacDiamid, *Synth. Met.*, **13**, 193 (1986). (b) A. G. MacDiamid, C. K. Chiang, A. F. Richter, and A. J. Epstein, *Synth. Met.*, **17**, 285 (1987). (c) W. S. Huang, A. G. MacDiamid, and A. J. Epstein, *J. Che. Soc. Chem. Commun.* 1784 (1987).
4. J. M. Ginder, A. F. Richter, A. G. MacDiamid, and A. J. Epstein, *Solid State Commun.*, **63**, 97 (1987).
5. R. H. Friend and R. W. Gymer, *et. al.*, *Nature*, **14**, 397 (1999).
6. (a) K-H. Lee, S-U. Cho, S-H. Park, A. J. Heeger, C-W. Lee, and S-H. Lee, *Nature*, **441**, 65 (2006). (b) S-H. Lee, D-H. Lee, K-W. Lee, and C-W. Lee, *Adv. Funct. Metal.*, **15**, 1495 (2005).
7. (a) Mohilner., *et. al.* *JACS*, **84**, 3618 (1962), (b) Shim and Park *et. al.*, *Synth. Met.*, **29**, E169 (1989).
8. P. N. Adams, P. J. Laughlin, and A. P. Monkman, *Polymer*, **3**, 15 (1996).
9. J. Honzl and M. Tlustakova, *J. Polym. Sci.*, **22**, 451 (1968).
10. (a) Y. Cao and A. J. Heeger, *Synth. Met.*, **52**, 193 (1992). (b) Y. Cao and A. J. Heeger, *Physical Review B*, **49**, 5988 (1994).
11. (a) A. G. MacDiamid, *et. al.*, *Synth. Met.*, **55**, 753 (1993). (b) E-J, Oh, *et. al.*, *Synth. Met.*, **55**, 977 (1993).
12. A. G. MacDiamid and A. J. Epstein, *Synth. Met.*, **35**, 231 (1994).
13. (a) J. Huang and R. B. Kaner, *JACS*, **126**, 851 (2004). (b) J. Huang and R. B. Kaner, *Angew. Chem.Int. Ed.*, **43**, 5817 (2004).
14. (a) J. M. Tahir, E. C. Alocilja, and D. L. Grooms, *Biosensor & Bioelectronics*, **20**, 1690 (2005). (b) Jing Wu, *et. al.*, *Sensors & Actuators B*, **104**, 43 (2005).
15. (a) C. R. Martin, *Science*, **266**, 1961 (1994). (b) C. R. Martin, *Acc. Chem. Res.*, **28**, 61 (1995).
16. (a) M. Wan, *Nanotechnology*, **13**, 750 (2002). (b) M. Wan, *Langmuir*, **18**, 917 (2002).
17. (a) D. H. Reneker and I. Chun, *Nanotechnology*, **7**, 216 (1996). (b) A. G. MacDiamid, *et. al.*, *Synth. Met.*, **114**, 109 (2000).
18. A. J. Epstein, *Synth. Met.*, **41**, 735 (1991).
19. S. K. Manohar, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 4502 (2004).
20. W. Li, H.-L. Wang, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 2278 (2004).
21. R. B. Kaner, *Synth. Met.*, **125**, 65 (2002).
22. Y. Gupta, *J. Membrane Sci.*, **282**, 60 (2006).
23. A. J. Epstein, *Synth. Met.* **17**, 1679 (2005).
24. M. Wan, *Adv. Funct. Mater.*, **13**, 815 (2003).
25. M. Angelopolous, *Polymer Eng. & Sci.*, **32**, 1535.
26. (a) H. J. Salavagione, M. C. Miras, C. Babero, *JACS*, **125**, 5290 (2003). (b) Z. Huang, *et. al.*, *Synth. Met.*, **85**, 1375 (1997). (c) R. Madathil, *et. al.*, *Macromolecules*, **37**, 2002 (2004).
27. C-W. Lee, *et. al.*, *Macromolecules*, **37**, 4070 (2004).
28. S-H. Lee, Z. Y. Yuan, and C-W. Lee, 2002, *Adv. Mater.*, **15**, 251 (2003).
29. C-W. Lee, *et. al.*, *Chem. Mater.*, **17**, 366 (2005).