

전도성 고분자의 상품화 가능성에 대한 평가

서 론

'92 International Conference on Science & Technology of Synthetic Metals[ICSM]이 8월 12일부터 18일까지 스웨덴의 Göteborg에서 개최되어 2년전 Tübingen 학회 이후의 연구결과를 발표하였고, 또 2년 뒤 '94년 ICSM의 서울 개최를 결정하였다. 이 글은 '92 ICSM에서 Roth 박사가(Max-Planck Institute) "Conductive Polymers : evaluation of industrial applications"라는 제목으로 발표한 강연 내용을 주로하고, 여기에 이번 학회에서 발표된 응용분야에 관련된 내용을 첨가하여 작성하였다. 발표한 OHP를 복사하여 자료를 제공해 준 Roth 박사에게 감사를 표한다.

전도성 고분자의 합성과 전도도의 발견은 1970년대 말에서 시작하여 현재에 이르고 있다. 거의 13~14년의 세월이 발견후 흐른 셈이다. 이 분야의 현재 위치는 어떠하며, 앞으로 어떤 방향으로 갈 것인가에 대해서는 이 분야의 연구에 종사하는 과학자들로서는 매우 관심거리이다. 전도성 고분자에 대한 연구가 주로 학문적인 흥미를 만족시켜 주는데 족하며, 상업화나 상품화가 되기 위해서는 여러가지 난관을 돌파해야 한다고 생각하고, 약간의 회의에 빠진 과학자들도 있을 것이다.

이번 학회에서 첫번째 연사로 나선 Heeger교수는(U. of California at Santa Babara) "...the promise of the late 1970's has become reality in 1992..."라고 말하며, 자신의 group에서 개발한 몇개의 응용 가능성이 있는 제품을 선보였다. 물론 이 중에는 세간의 관심을 집중시킨 전도성 고분자를 이용한 flexible LED도 끼여 있었다.¹ 비록 Heeger교수의 강의로는 초기의 전도성 고분자로 인한 흥분과 기대를 92년도까지 현실화시켰다는 것을 모두에게 확신시키는 데는 충분하지 않았지만, 전도성 고분자의 연구에

대한 발전이 상품화, 산업화에 매우 근접해 있다는 것을 보여주었다.

전도성고분자의 응용 및 응용가능성

전도성 고분자가 초기에 발견되었을 시, "금속이나 반도체가 가진 전기적, 광학적 성질과 고분자가 가진 역학적 성질과 가공성을 공유한 물질"로 생각되어 여러 분야 과학자들의 관심을 집중시켜 많은 연구결과가 발표되게 유발했다. 이러한 전도성고분자의 성질과 응용에 대해 본 연구실에서도 국내학회에 발표한 적이 있다.^{2,3} 그러나 계속적인 연구결과로 전도성고분자의 전기 전도도는 금속보다 떨어지고, 가공성 역시 일반 고분자 물질에 비해 못한 것으로 나타나 초기의 흥분과 기대는 감소되었지만, 이 두가지 물성을 적절히 겸비한 물질로 전도성고분자를 대체할 물질은 아직 없는 것 같다.

이러한 전기적·역학적 성질을 공유한 물성을 잘 응용한 예로는 Zipperling사에서 개발한 polyaniline(PAni)을 이용하여 제작한 Loud speaker를 들 수 있겠다. 이 스피커는 6 μ m 두께의 polyethyleneterephthalate(PET) 필름상에 200nm 정도 두께로 PAni를 코팅하여 membrane film을 만들었고, 이 membrane film을 전기적 신호에 의해 진동시켜 소리를 내게 했다. 대략적인 구조를 Fig. 1에 보였다. 여기서 전기적 신호에 작동하기 위해서는 film의 전도도가 중요하며, 미세한 진동에도 전도성 피막이 손상되지 않는 역학적 성질이 매우 중요하다. 발표자인 Wessling박사에 의하면 무기 금속물질을 코팅한 membrane film은 이 진동에 견뎌내지 못한다고 하였다. 이 목적에 전도성 고분자의 하나인 PAni가 매우 적절히 사용된 것을 알 수 있다.

아래에 초기에서 부터 전도성 고분자가 사용될 수 있는 분야로 거론된 것들을 열거해 보았다.

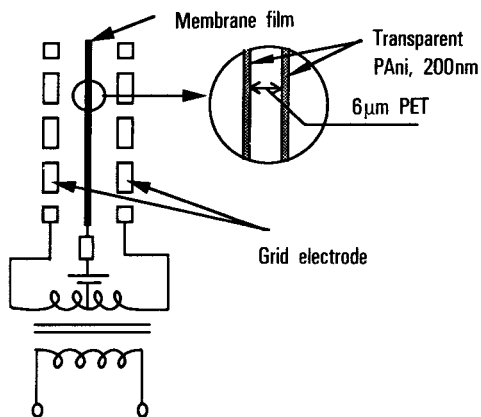


Fig. 1. PANi를 진동자로 이용한 loud speaker의 모형도.

Batteries
Solar cells
Electromagnetic Shielding
Cable Shielding
Rader Camouflage
Sensors
Actuators
Smart Window
Corrosion Protection
Gas Separation
Capacitors
Field Effect Transitors 등등.

그러나 위 목록을 잘 들여다 보면 현재까지 상업화가 되었다고 할 수 있는 것은 batteries와 capacitors만이라는 것을 알 수 있겠다. 또한, 현재 상품화된 전해 콘덴서는 초기에 기대한 전도성 고분자를 이용한 capacitor의 개발과 전혀 다른 방향에서 상품화에 성공한 것이므로 전도성 고분자의 capacitance를 이용한 capacitor는 아직 상업화되지 않았다고 보아도 좋겠다. 따라서 아직 상당수의 제품들이 개발 단계에 있으며 상품화되기 위해서 해결해야 할 문제가 있다는 것을 짐작하게 한다. 하지만 이제는 점점 더 많은 사람이 전도성 고분자의 상업화 연구에 참가하고 있으므로 전도성 고분자의 특성을 이용한 상품의 개발이 더 많이 나타나리라고 본다. 실제로 이

번 학회에서도 전도성 고분자의 여러가지 분야에의 응용이 소개되었다.

따라서 Roth 박사가 주장하는 바대로 이제는 technology의 Breakthrough보다는 투자에 대한 생산의 Break-even의 시기가 가까워졌다고 본다. 앞으로 10년 정도 되면 투자한 만큼 생산을 하는 시기가 올 것이고, 2005년 정도에는 순익을 내는 사업으로 발전할 것이라는 전망을 하였다. 아래에 그 추정 계산을 한 자료를 보였다. 물론 매우 대략적인 계산이고, 근거자료가 미약하지만 상당히 재미있는 방법을 사용하였으므로 소개를 한다.

'92년 ICSM 참가자수가 약 천명 정도이고, 개인당 평균 연봉을 대략 5만불 정도로 생각하면 연간 5천만불 정도가 투자된다고 할 수 있으며, 앞으로 십년간 투자를 한다면 5억불 정도, 여기에 인건비 말고 overhead를 계산한다면 ($\times 2$) 1 billion 달러의 돈이 향후 10년간 투자될 것이라는 계산을 할 수 있다. 2000년도의 Synthetic metal의 세계 시장을 약 1 billion 달러 정도로 추정하고 있는데, 이를 인정한다면 서기 2000년 까지 대략 1~2 billion정도의 돈이 투자되고, 생산 및 판매는 약 1 billion정도가 될 것이라고 생각할 수 있겠다.

따라서 2002~2003년에는 손익평형의 Breakeven에 도달하리라는 것이다. 현재 전세계적으로는 약 100개 정도의 회사가 전도성고분자 및 이에 관련된 제품의 생산 및 라인 test를 하고 있다고 한다.

Table 1에 전도성 고분자의 응용 가능한 분야 및 이에 대한 연구를 수행하는 회사와 연구소 또 생산되는 제품이 있으면 제품명도 같이 보였다.

PAni powder인 VERSICON®은 미국내에서의 독성 검사를 통과하여 TSCA list에 올라 있으며, EPA로 부터 premanufacturing modification에 대한 허가도 얻어냈다. 유럽에서의 생산 및 판매 역시 허용되었다. 또한 PANi와 PVC blend인 INCOBLEND®은 월 생산량이 20,000m³로 알려져 있다.

Milliken사에서 생산하는 CONTEX™은 polyester로 짠 직물에 polypyrrole을 침투시킨 것인데, 그 저항치는 80ohms/cm²정도이고, 현재 알려진 용도

Table 1. Synthetic Metal에 관련된 제품을 생산 또는 시험하고 있는 회사와 관련 응용 분야 및 제품명

응 용 분 야	회 사 명	제 품 명
Electrolytic Capacitors	Matsushita Nitsuko	SP CON EC series APY CAP PR-E
Batteries	Allied Chemical Bridgestone-Seiko BASF Vasta	Al 2016, 2032등
Electromagnetic Shielding Cable Shielding	Lockheed	
Conductive Sealant & Adhesives	Lockheed	
Electromagnetic Shutters	Lockheed	
Electrostatic Control and Resistive Heating	Allied Signal Hoechst Bayer	
Conducting Polymer Fabrics & Fibers	Milliken	CONTEXT TM
Time, Temperature Chemical Sensors	Checkpoint Systems	
Flexible LED	UNIAX	
Conductive Polymer Films, Lacker	Zipperling Americhem Allied Signal	INCOBLEND [®] Versicon [®]
Joining/Welding of Plastic Composites	Lockheed/Penn/OSU	
Polyaniline Composite Honeycomb Material	Hexcel	
e-Beam Resist	IBM	
Electrochromic 'Smart' Window	Allied-Signal	

로는 탄광의 conveyer belt 등으로 사용할 수 있다고 한다. 이 공장의 CONTEXTTM 연 생산량은 약 1 million yard로 추정되고 있다. 이 회사에서 위 방법에 대해 발표한 것이 1988년 ICSM학회였으니 상품화 까지 거의 4년 이상 걸렸다고 보면 되겠다.⁴

전해 콘덴서는 1986년에 TCNQ 착염을 이용한 것이 상업화되어 현재 7.5 ton의 TCNQ-complex가 생산되고 있으며(이는 140 million개의 콘덴서에 해당), polypyrrole을 사용한 전해 콘덴서는 1991년에 상업화되었다. 또한 PANi를 사용한 이차전지는 1988년에 Bridgestone과 BASF 등에 의해 상업화되었다.

이 외에도 BASF사에서는 순도가 높은 propylene carbonate(Lutopor[®] PC), pyrrole(Basotruic[®]

PYR)과 polypyrrole powder(Basotruic[®] ES 9568), polypyrrole film(Lutamer[®] ES 9567) 등의 제품을 생산하며, 이 제품들에 대한 data sheet도 제공하고 있다고 한다. Ciba-Geigy에서는 synthetic metal을 이용한 TEC film 등을 만들고 있다.

위에 열거한 내용은 이미 상품화가 되어 있거나 아니면 생산라인에서의 test 상태인 제품에 관한 설명이고, 다음은 이번 학회에서 발표된 내용중에서 몇가지를 추려보았다.

첫째로 UC Santa Babara 그룹과 공동연구를 하는 UNIAX사에서는 dodecyl-benzenesulfonic acid (DBSA)를 도판트로 사용하여 xylene이나 decaline에 녹을 수 있는 PANi를 만들고,⁵ 이를 용액상에서

UHMWPE(ultra high molecular weight polyethylene)과 blending하여 fiber로 뽑아낼 수 있다는 것을 발표하였다. 이 homogeneous하게 blending된 fiber는 뛰어난 역학적 성질과 사용된 PANi의 농도에 따라 여러가지의 전도도를 갖게 할 수 있는 것으로 발표되었다.

또 앞에서 언급한 것과 같이, PET표면에 PANi를 spin coat하여 전극으로 사용하여 제작한 flexible LED는 yellow-orange 색의 빛을 발광한다고 발표하였는데, 이 경우 electroluminescent하는 물질로는 PPV계의 전도성고분자를 사용하였다. 이 PPV의 구조를 변화시킴으로서 발광색을 green-blue부터 orange-red까지 변화시킬 수 있다는 것도 발표된 적이 있다.⁶ 이렇게 만들어진 plastic LED의 quantum efficiency는 약 1% 정도가 되며, 2~3 volt 정도의 전압에서 발광하기 시작한다고 한다.

일본의 Unitika사와 Ricoh사에서는 PANi를 이용한 이차전지의 개발에 대해 발표하였는데, 그들은 다공성 carbon sheet에 PANi로 fabrication하고 유기물질로 이 다공성 sheet를 보강하여 역학적 성질이 우수한 이차전지를 만들었다고 하였으나, 사용된 carbon 전극과 유기물질에 대해서는 함구하였다.

Biosensor에 대해서는 여러 group이 발표하였는데, polypyrrole을 이용하여 glucose oxidase를 고정시켜 3rd generation biosensor의 개발을 발표한 Koopal 박사(TNO-Nutrition and Food Research)의 내용이 흥미로웠다. 이 경우 polypyrrole은 template를 사용하여 microtubules하게 생성시킨 것에만⁷ glucose oxidase가 고정된다고 발표되었다.

전도성 고분자를 이용한 gas separation에 대해서도 여러 group이 발표하였다. 그중 Martin 교수는(Colorado State University) 전도성 고분자를 사용하여 gas의 분리가 가능하다고 하였고, 특히 전도성 고분자의 산화 상태를 바꾸어 줌으로써 selectivity를 변화시킬 수 있다고 발표했다.

PANi를 polyester위에 코팅하고 그 위에 barium ferrate를 코팅하여 만든 4 MB floppy disk가 기존의 carbon층을 사용한 floppy disk보다 정전기발생을 감

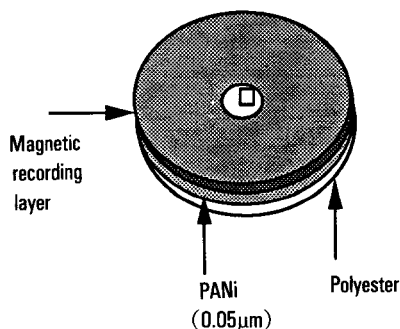


Fig. 2. PANi층을 conductive layer로 가진 4 MB floppy disk.

소시킨다고 Ohtani 박사가 발표했다. 이 경우 PANi와 polyester와의 접착력이 약하므로 특수 접착제를 사용하였다고 말했다. Maxell이 생산중인 이 floppy disk의 구조를 Fig. 2에 보인다. 이외에도 약 20여 편의 논문이 전도성 고분자를 이용한 LED, diodes, FET 등의 전자 부품 개발에 관해 발표되었으며, 전도성 고분자를 이용한 actuator를 시험하여 video로 보여준 group도 있었다.

한국에서는 본 연구실에서 발표한 “전기밀도 및 안정화가 증가된 폴리피롤” 등을 비롯하여 20여 편의 논문을 발표하여 학회에 상당한 기여를 하였다고 본다.

위에서 열거한 내용들은 모두 전도성 고분자의 상업화에 대해 매우 긍정적인 내용을 열거한 것이다. 여기서 약간 숨을 돌리고, 이러한 장미빛깔의 구상이 실제로 맞아 떨어질 것인가에 대해 생각해 볼 필요가 있다. 이미 알려진 바와 같이 상당수의 기업이 이 분야에 돈을 부어 넣다가 중단한 사태도 있었던 바다.

먼저 전도성고분자의 발견에서 상품화까지 약 20년 정도가 걸린다고 생각하고 이 기간이 다른 발명에서의 상품화에 걸린 기간과 비교를 해 보자. 아래의 몇 가지 현대의 중요한 발명들과 실용화에 걸린 시간과를 보였다.

	실용화에 걸린 시간
Laser	
Magnetic tape	~10~20년
Xerox	
Field Effect Transistors	~50년
Nuclear Fusion	~100년

여기에 Wegner 교수가(Max Planck Institute) 주장한 바대로 일반적인 고분자 물질의 발명에서 실용화까지 걸리는 평균시간을 약 10년 정도로 잡으면 전도성 고분자의 20년 정도의 발명에서 실용화까지는 크게 긴 시간은 아니라고 본다.

결 론

이상에서 전도성 고분자를 비롯한 synthetic metal의 상업화에 대한 현재의 위치를 기술하여 보았다. 결론적으로 볼 때 이제 이 고분자 물질은 실용화에 매우 근접해 있다고 생각된다. 문제는 이러한 물질을 어디에 어떻게 사용하여 기존의 상품보다 나은 또는 새로운 제품을 개발하는가에 달려 있다고 본다. 즉, 용도개발이 앞서고 그 목적에 맞는 고분자 물질을 개발하여 적용하는 시기로 접어들었다고 본다.

그 예로 앞에서 언급한 Ohtani 박사의 발표를 들 수 있는데, Ohtani 박사는 日東電工이라는 화학회사 소속인데, Hitachi Maxell사의 요청으로 high molecular weight를 가진 녹을 수 있는 PAni를 개발하였고, 이것을 Hitachi사는 기존의 탄소층을 대신하여 사용하여 성능이 개량된 4 MB 용량을 가진 Floppy disk를 생산하여 판매하고 있다고 하였다. 여기서 처럼 어떤 상품에 탄소가 전도도를 향상시키기 위하여 사용되었다면 이를 전도도가 탄소보다 우수한 전도성고분자로 대체할 수 있다고 보겠다.

실제로 이러한 용도를 개발하는 곳은 전자·전기·paint 회사 등이며, 여기에 맞는 용도의 고분자 물질은 화학회사에서 만들어 공급하는 분업적 형태가 성공적으로 보인 내용이었다. 따라서 한국에서도

여러 다방면의 회사가 이러한 전도성 고분자나 synthetic metal 물질을 어디에 어떻게 활용하며 또 생산하는가에 대해 서로 협의하고, 10년을 계속적으로 투자해 나갈 수 있는 의지가 있다면 이 분야에서 한국의 기술 우위 및 기술축적이 가능할 것이다. 이는 앞으로 선진국으로부터 신기술의 도입이 점점 힘들어질 것을 예상하여 연구개발 단계에서부터 국제협력을 지원하고자하는 정부나 기업의 전략을 생각하면, 현재 세계각국과 비교하여 상당한 수준의 기술 경쟁을 벌이고 있는 국내 연구팀에서 지속적인 연구를 할 수 있는 지원 및 환경 조성을 해 주는 것이 당연하며 매우 필요하다고 생각된다.

1994년에는 ICSM이 서울에서 열린다. 훨씬 더 많은 논문 발표와 더불어 상업화된 제품이 나타날 것으로 예상되며, 여기에 한국에서 개발된 상품도 선보일 수 있는 기회가 되었으면 하는 소망이 간절하다.

참 고 문 헌

1. A. J. Heeger, G. Gustafsson, Y. Cao, G. M. Treacy and F. Klavetter, *Nature*, **357**, 477 (1992).
2. 이서봉, 김혜경 한국섬유공학회지 **21**, 466 (1984).
3. 이명훈, 이서봉 고분자과학과기술 **3**, 3 (1992), 이서봉 고분자과학과기술 **1**, 331(1992).
4. R. V. Gregory, W. C. Kimbrell and H. H. Kuhn, *Synth. Met.*, **28**, C823 (1989).
5. C. Y. Cao, P. Smith and A. J. Heeger, *Synth. Met.*, **48**, 91 (1992).
6. P. L. Burn, A. B. Holmes, A. Kraft, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. H. Friend and R. W. Gymer, *Nature*, **365**, 47 (1992).
7. C. R. Martin, L. S. V. Dyke, Z. Cai and W. Liang, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 8976 (1990).

(한국화학연구소 이창진)