



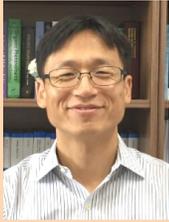
산학연 연구실 소개(2)

울산과학기술원 화학과 고분자 및 유기 반도체 소재 연구실 (Polymer and Organic Semiconductor Lab, UNIST)

주소: 울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50, 울산과학기술원 화학과 (우: 44919)

전화: 052-217-3197

E-mail: bongsoo@unist.ac.kr



연구책임자 | 김봉수 교수
울산과학기술원
화학과

1. 연구실 소개

공액 고분자(conjugated polymers)는 이중결합과 단일결합이 교차되는 주사슬을 가진 고분자를 말한다. 이 주사슬에 있는 파이오비탈들의 겹침을 통해 비편재화된 파이-전자 시스템이 형성되고, 이 파이오비탈의 겹침의 적절한 제어는 다양한 종류의 광학적 전기적 특성을 제어할 수 있게 된다. 공액 고분자 또는 공액 유기분자에 대한 관심은 1977년 MacDiarmid, Heeger, 및 Shirakawa 교수님들의 고전도성 폴리아세틸렌에 대한 발견을 통해 시작이 되었다. 이 계기를 통해 고분자는 반도체라는 선입견이 깨졌으며, 화학구조의 디자인을 통해 전기적, 광학적, 기계적 특성의 제어가 용이하고, 무게가 가벼울 뿐더러, 용액 공정이 가능하다는 장점으로 주목받았다. 이로 인해 무기 반도체와 전극 소재를 대체할 수 있는 새로운 소재로써 각광받으며 지속적으로 연구의 범위가 확장되고 있다. 특히, 유기발광다이오드, 유기트랜지스터, 유기태양전지를 비롯한 유기반도체 기반 다양한 종류의 센서 분야가 새롭게 탄생하고 급격한 기술적 발전이 이루어지고 있다.

본 연구실은 광학적 전기적 특성을 향상시킬 수 있는 다양한 공액 고분자 및 공액 유기분자를 새롭게 설계하고 합성해 나가고 있다. 파이오비탈을 가지고 있는 빌딩블록(building block) 화학구조들의 근본적인 특성을 이용하고 또한 그 빌딩블록 화학구조 간의 연결을 통해 새로운 에너지 준위를 창출해 나가며 최종 합성된 소재의 물리적 특성을 다양한 방향으로 제어할 수 있기에 매우 흥미롭다. 최근 급격히 발달된 전산모사를 기반으로 하는 새롭게 제안된 화학구조들로부터 예측되는 물리적 특성을 미리 파악하고, 이에 근거하여 공액 고분자 및 공액 유기분자를 합성하고, 다양한 분석 기술들을 통해 합성된 유기소재에 대한 근원적인 특성 이해와 유기트랜지스터, 유기태양전지, 유기발광다이오드 등의 전기적 특성의 향상을 연구해오고 있다. 이러한 연구를 통해 인류가 직면하고 있는 에너지, 환경, 편리한 삶에 대한 문제해결에 기여하고자 한다.

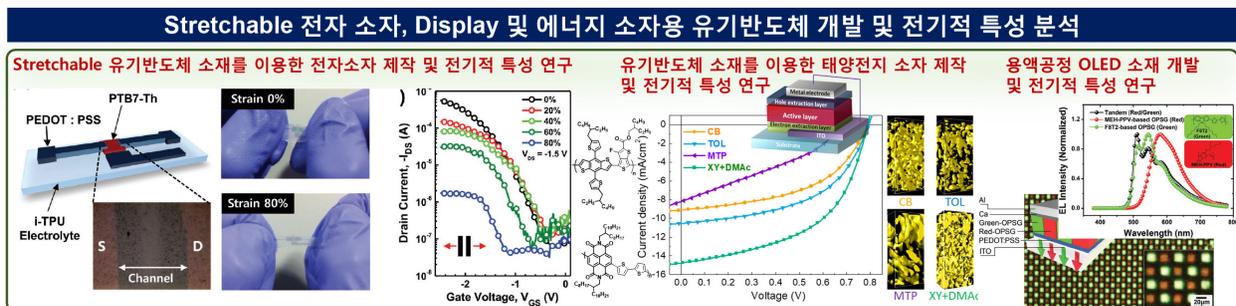


그림 1. 고분자 및 유기 반도체 소재 연구실 연구 개요.

2. 주요 연구 분야

2.1 유기트랜지스터 소재 개발 및 응용

현재 플렉시블 디스플레이, RF-ID태그, 메모리 및 다양한 센서들의 제작을 저비용 용액 공정으로 진행하고 대면적 소자 제작을 용이하게 하는 고성능 공액 고분자 소재들이 많이 개발되고 있다. 전자가 풍부한 도너와 상대적으로 전자의 양이 적은 억셉터 화학구조들을 파이결합으로 연결한 도너-억셉터형 공액 고분자들이 주를 이룬다. 도너와 억셉터 화학구조에 따라 합성된 공액 고분자의 에너지준위와 주사슬 평면성이 결정되며, 이는 공액 고분자의 전기적 특성에 직접적으로 영향을 주게 된다. 공액 고분자의 최외각 에너지준위인 HOMO 또는 LUMO 준위가 유기전자소자에 도입된 전극의 페르미 준위와 가까이 위치하도록 하여 접촉저항이 없도록 해야 하며, 주사슬의 평면성이 확보되어 고분자 사슬간 상호작용이 원활하여 전하의 이동이 용이하도록 공액 고분자를 설계해야 한다. 또한, 공액 고분자의 용해도와 결정성 제어를 위한 적절한 알킬체인을 도입하는 것은 매우 중요한 소재 설계의 한 부분이다.

본 연구실에서는 고이동도를 지니는 공액 고분자 소재의 디자인을 밝히기 위해 다양한 도너와 억셉터, 알킬체인 화학구조를 이용한 공액 고분자 소재를 지속적으로 개발해왔다. 한 예로서, 그림 2에 보여진 다이키토피롤로피롤(diketopyrrolopyrrole, DPP) 구조에 기반한 4개의 공액 고분자들을 체계적으로 비교연구할 수 있도록 설계하여 합성하고 각 고분자들에 대한 전기적 특성을 연구해보았다. 도너 그룹으로 싸이오펜(thiophene, T)과 싸이노싸이오펜(thienothiophene, TT)을 비교해 보았을 때 TT 구조가 조금 더 평면성과 결정성을 향상시키는데 도움을 주었다. 알킬체인으로 2-헥실데실(2-hexyldecyl, HD)과 2-옥틸도데

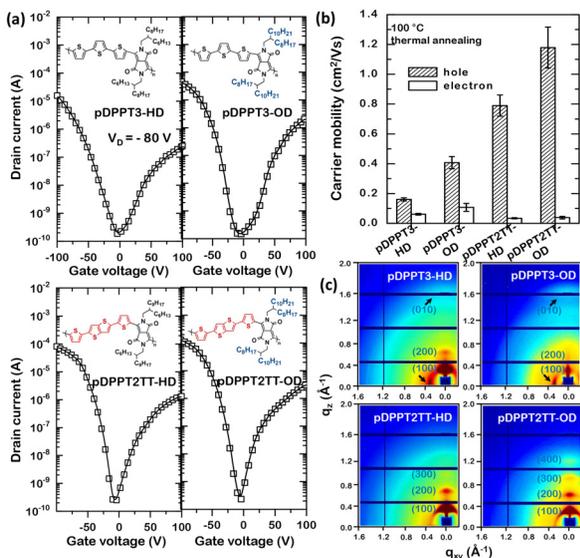


그림 2. DPP 기반 공액 고분자 소재의 화학구조 변형을 통한 이동도와 결정성 간의 상관관계 적립(Chem. Mater., 2012).

실(2-octyldecyl, OD) 구조를 도입한 경우에는, 좀 더 길이가 긴 OD 체인이 결정성을 증가시키고, 동시에 유기반도체 박막상에서 유기트랜지스터의 이동도 향상에 적합한 에지온(edge-on) 구조를 더욱 잘 발달시키는 것을 확인하였다. 이와 더불어 고분자 박막에 대한 열처리를 통하여 결정성이 증가하고, 전하이동도가 더욱 향상됨을 발견하였다. DPP 구조에 기반한 공액 고분자 개발은 현재까지 이어지고 있으며 최근 정공이동도가 $10 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 이상 되는 공액 고분자를 확보하였다.

DPP 억셉터 구조 외에도 다양한 억셉터 구조들을 이용하여 고성능 공액 고분자를 개발해오고 있다. 벤조싸이아디아졸(benzothiadiazole, BT) 억셉터 구조를 기반으로 하며 싨롤로다이싸이오펜(silolodithiophene, DTS) 도너 구조를 사용한 고분자들을 개발하였다. DTS-difluoroBT-DTS 구조를 싸이오펜 또는 싨레노펜으로 연결하여 PDFDT와 PDFDSe 고분자를 합성하였으며, 이 고분자들을 탑게이트 바텀컨택(TGBC) 트랜지스터 소자로 제작하여 전하이동도 연구를 진행하였다. P(VDF-TrFE) 게이트 절연층을 사용했을 때 정공이동도 $9.05 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 를 나타냈고, 나아가 이온액체분자를 포함하는 고체 게이트 절연층(SEGI)을 적용하였을 때 PDFDT와 PDFDSe 고분자는 각각 13.7과 $20.3 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 라는 매우 높은 전하이동도를 나타냈다(그림 3). 이 값들은 현재까지 보고된 단순 스펀코팅 공정을 이용한 공액고분자 박막에서 나타낸 가장 높은 정공이동도이며, PDFDSe 고분자는 PDFDT 고분자보다 좀 더 에지온 구조를 가짐에 따라 이동도가 더 높게 나타났다.

나프탈렌다이이미드(naphthalene diimide, NDI) 억셉터 구조는 전자친화도가 높아 n-형 유기트랜지스터 소재로 활용되고 있다. 이 NDI 구조에 다양한 도너 화학구조를 도입하여 전하이동도의 차이를 확인하였다. TGBC 트랜지스터 소자 구조에서 바이싸이오펜, 다이플루오로바이싸이오펜, 바이싨레노펜 순으로 전하이동도가 증가하는 것을 확인하였으며, 무엇보다 세 NDI계 고분자를 이용해 제작한 유기트랜지스터 소재는 굽힘성 테스트에서 거의 전기적 특성이 변하지 않는 것을 확인하였다(그림 4).

2.2 스트레처블 유기트랜지스터 소재 개발 및 응용

최근 피부형 전자소자, 웨어러블 전자소자, 보철/로봇 관

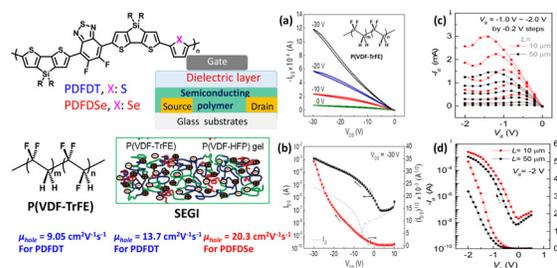


그림 3. BT기반 공액 고분자 소재의 화학구조, 게이트 소재, 결정구조 등과의 전하이동도 간의 상관관계 적립(Adv. Mater., 2015, ACS Appl. Mater. Interfaces, 2018).

련 전자소자 분야의 발전을 위한 고성능 스트레처블 트랜지스터 소자 개발에 대한 수요가 증가하고 있다. 스트레처블 트랜지스터의 구현을 위해서는 기관, 전극, 반도체, 게이트 절연체 소재 등의 개발이 선행되어야 한다.

본 그룹에서는 스트레처블 성질이 뛰어난 높은 분자량의 PTB7-Th 소재를 합성하고, 이를 이온성 열플라스틱 폴리우레탄(ionic thermoplastic polyurethane, i-TPU)을 기관과 게이트 절연체 소재로 사용하며, 스트레처블 성질이 있는 PEDOT:PSS를 전극으로 이용하여, 고신축, 고이동도를 지니는 동일평면형 유기트랜지스터를 제작하고 그 특성을 연구하였다. 이온성 열플라스틱 폴리우레탄은 이온액체를 폴리우레탄에 혼합한 복합체로 만들어졌으며, 5.5 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ 의 높은 축전특성과 높은 투과도, 높은 인장성을 보였다. 이온성 열플라스틱 폴리우레탄 기관에 PEDOT:PSS 전극, PTB7-Th 고분자 채널 박막을 트랜스퍼 방식으로 전사하여 소자를 제작하였다. 이렇게 만들어진 소자는 낮은 구동전압($V_{\text{DS}} = -1.5 \text{ V}$, $V_{\text{GS}} = -2.5 \text{ V}$), 높은 이동도 17.8

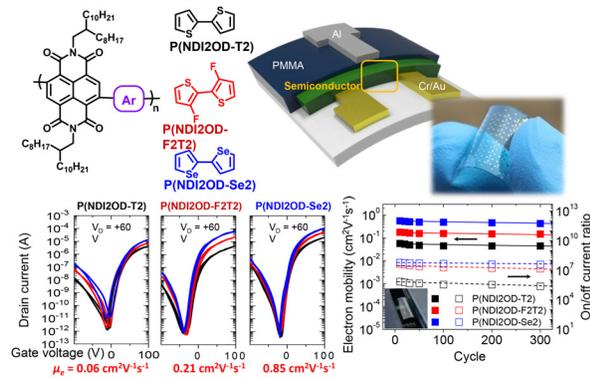


그림 4. NDI 기반 공액 고분자 소재를 이용한 플렉서블 유기트랜지스터 제작과 기계적 특성 분석(*ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2017).

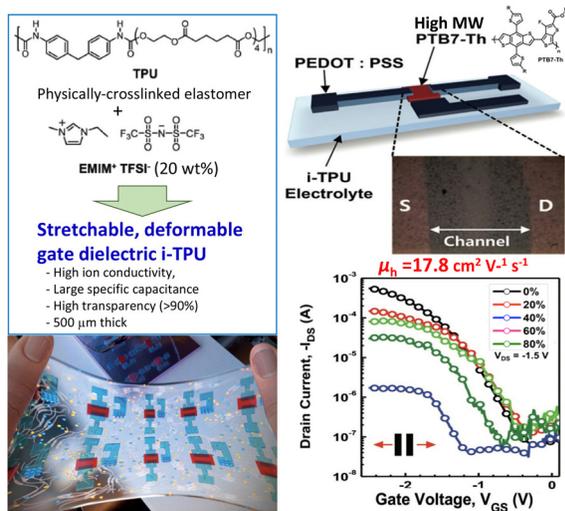


그림 5. 공액 고분자 소재를 이용한 고성능 스트레처블 유기트랜지스터 제작(*Adv. Funct. Mater.*, 2019).

$\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 을 나타냈으며, 80% 일축 신장 환경에서도 작동 을 하였다(그림 5).

2.3 전용액공정 전패턴 유기트랜지스터 어레이 구현

유기전자(organic electronics) 분야의 가장 큰 장점 중 하나는 용액 공정이 가능하다는 점이다. 하지만, 많은 응용 소자의 제작에는 단순히 용액 공정으로 끝나는 것이 아니라 패터닝 공정이 뒷받침되어야 한다. 이를 목적으로 orthogonal patterning, inkjet printing, transfer printing과 같은 공정이 개발되어 왔지만, 공정의 복잡성, 해상도의 한계, 높은 공정 가격 등의 요인으로 상용화 공정으로 이르지 못 하고 있다. 또한, 전통적인 포토리지스트를 이용한 포토리소그래피 법도 공정 중에 발생하는 각 전자소재층에 대한 화학적 손상, 높은 공정 가격, 대량 양산에 대한 부적합성으로 인해 상용화 기술로는 적절하지 못 하다. 이러한 문제를 해결하기 위해서는 신개념의 용액공정 기술 개발이 요구된다.

본 연구진은 기존에 가교제 소재들보다 월등히 가교 효율이 높은 가교제인 4Bx 분자를 개발하였으며 이를 이용하여 전용액공정을 통한 전자소자 제작에 필수적인 요소층을 모두 패터닝할 수 있었다(그림 6). p-형, n-형 고분자 소재, 게이트 절연체 고분자 소재, 나노입자형 금속 전극 소재 등 광범위한 전자소자 제작에 요구되는 소재들에 대해 4Bx 분자를 미량을 첨가한 후, 원하는 패턴을 가진 포토마스크를 통해 자외선을 쬐이면 빛을 받은 쪽에 있는 소재는 가교되고, 빛을 받지 않은 쪽에 있는 나머지 소재는 가교되지 않아 유기용매로 손쉽게 씻어 낼 수 있어 각 소재들에 대한 패턴된 박막을 얻는 것이 가능하다. 특히, 이 때 각 전자소재들의 본연의 전기적, 광학적 특성의 감소가 없었다. 이 4Bx를 사용하는 공정은 전용액공정을 통해 전자소자를 구현한 세계 최초의 예이며, 수직 적층 과정을 지니는 패터닝된 유기트랜지스터, 유기발광다이오드 등의 소자 제작에 널리 사용될 수 있다.

2.4 유기태양전지 소재 및 소자 연구

유기태양전지 분야는 차세대 휴대용 소자의 에너지 전원 또는 건물-/소자-일체형 태양전지 개발을 위해 연구되고 있다. 유기태양전지는 낮은 비용으로 대량 생산에 적합하고, 구부리거나 접는 등의 움직임에도 전기적 특성 유지가

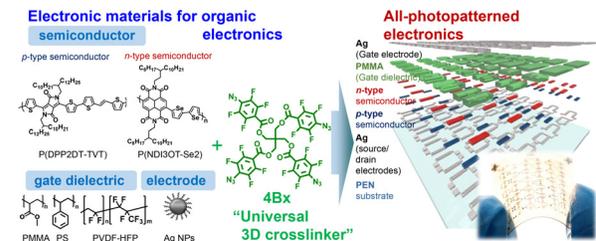


그림 6. 4Bx Universal 3D crosslinker 를 이용하여 모든 전자소재 성분을 광가교패턴 공정을 통해 트랜지스터 어레이를 제작함(*Nat. Commun.*, 2020).

잘 된다는 장점을 갖는다. 하지만, 구성하는 소재들의 광안정성, 열안정성의 문제를 지니고 있어 초기의 높은 광전변환효율을 꾸준히 유지하지 못하는 한계가 있다.

본 연구는 유기태양전지 소재로써 널리 사용되고 있는 도너-억셉터 화학구조 기반 공액 고분자 소재를 광안정성이 우수하도록 설계하였으며, 플루오린이 도입된 BT 억셉터 구조들에 직선형 알킬 체인이 도입된 planar fused aromatic structure를 가진 도너를 연결하여 공액 고분자 씨리즈를 합성하였다(그림 7). 주목할 점은 태양빛 조사 환경에서도 광산화에 매우 잘 견디는 특성을 나타냈다는 점이다. 이 특성은 평면형, 직선형 공액고분자 주사슬 간의 패키징이 용이하고, 직선형 알킬 체인들끼리 상호작용이 가능하며, 공액 고분자 사슬간 집합체형성을 매우 잘 하기 때문에 나타난다. 이는 더 나아가 패키징된 주사슬이 공기 중의 산소와 만나서 일어나는 광산화 반응의 억제로 이어지게 됨을 밝혔다.

유기태양전지 분야에서의 또 다른 큰 이슈는 광활성층 내의 모폴로지 제어이다. 특히, 기계적 특성이 우수한 전고분자태양전지(all-polymer solar cell)의 경우, 높은 광전변환효율을 달성하기 위해서는 p-형 공액 고분자와 n-형 공액 고분자 간의 나노스케일의 도메인 형성이 매우 중요하다. 하지만, 실제로 많은 경우에는 p-형 공액 고분자와 n-형 공액 고분자의 서로 다른 화학구조를 지님에 따른 열역학적인 solubility parameter 값의 차이로 인해 서로 상분리가 심하다. 그에 따라 적절한 도메인 형성이 어려워 광전변환효율이 낮은 상황이다. 이에, 전고분자태양전지 연구 분야의 발전을 위해서 p-type 고분자와 n-type 고분자 간의 모폴로지 제어는 필수적이며, 용매 조건의 조절로 최적의 모폴로지 형성 가능한 기술 개발이 요구된다.

본 연구에서는 광활성층 내를 이루는 p-형 공액 고분자와 n-형 공액 고분자의 간의 모폴로지와 광전변환효율 간의 상관관계를 밝혔다. 클로린 계열의 용매와 상대적으로 친환경적인 비클로린 용매의 사용을 통해 톨루엔이나 자일렌이 전고분자태양전지 구현에 더욱 적절함을 관찰하였고,

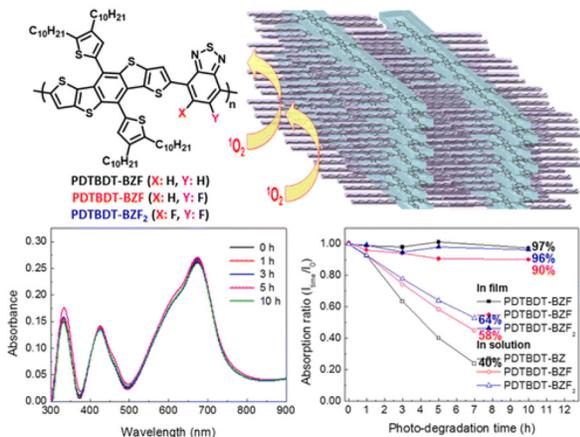


그림 7. 광안정성이 우수한 PDTBDT-BZF 씨리즈 공액 고분자 소재 개발(Macromolecules, 2016).

이에 디메틸아세트아마이드(dimethylacetamide)와 같은 첨가제를 사용했을 때 광전변환효율이 급격히 향상됨을 발견하였다. 이러한 차이는 모폴로지와 직접적인 연관이 있었으며, 세계 최초로 p-형 공액 고분자와 n-형 공액 고분자들로 이루어진 광활성층에 대해 3D-TEM 이미징 기술을 적용하여 사용한 용매에 따른 모폴로지를 3차원으로 형상화하였다. 높은 광전변환효율을 보여주는 용매시스템은 p-, n-형 공액 고분자 각각의 나노스케일 도메인이 잘 연결됨을 확인할 수 있었다(그림 8).

3. 연구실 현황 및 비전

울산과학기술원 고분자 및 유기 반도체 소재 연구실은 공액계 고분자 및 단분자 소재의 디자인, 합성, 분석에 대한 풍부한 경험을 토대로, 고효율 유기태양전지 소자와 고성능 스트레처를 일렉트로닉스용 유기전자 소자 개발을 위한 다양한 신규 공액계 고분자 및 단분자 화학구조를 개발해오고 있다. 최근 유기전자소재의 도핑을 통한 유기열전소자 및 전도도 향상 관련 연구, 페로브스카이트 태양전지용 정공전송층 소재 개발, 양자점 소재들의 패터닝 관련 기술 개발 등으로의 확장해 나가고 있다.

감사의 글

본 기고는 울산과학기술원 2018 연구지원 사업의 지원을 받아 작성되었습니다(1.180092.01).

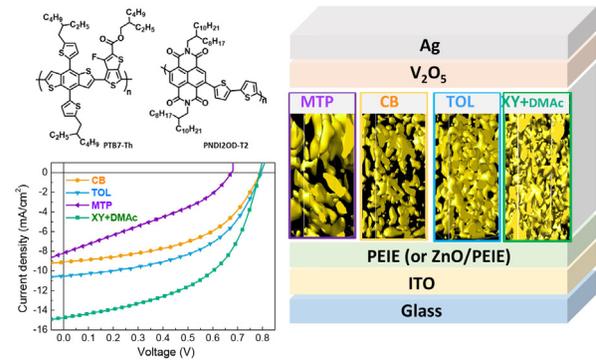


그림 8. 전고분자태양전지 제작 공정에 사용한 용매에 따른 광전변환효율과 모폴로지 제어 연구(Nano Energy, 2020).



그림 9. 고분자 및 유기 반도체 소재 연구실 단체 사진.