

자가 치유 이온전도체 및 전자소자에서의 응용

Self-Healing Ionic Conductors and Applications in Electronics

이선우 · 이해승 · 강지형 | Sunwoo Lee · Haeseung Lee · Jiheong Kang

Department of Materials Science and Engineering, Korea Advanced Institute of Science and Technology (KAIST),
291, Daehak-ro, Yuseong-gu, Daejeon 34141, Korea
E-mail: jiheongkang@kaist.ac.kr

1. 서론

우리가 일상에서 마주하는 전기기기들은 인류의 발전과 함께 빠른 속도로 진화하고 있다. 특히 새로운 소재 개발과 이를 전자소자에 도입하려는 시도는 혁신적인 전자소자의 개발을 이끌고 있다. 새로운 소재의 특성이 전자소자에서 구현되면서 기존 전자소자에서는 볼 수 없었던 기능들을 갖는 전자소자들이 탄생하고 있다. 특히 고분자 소재가 전자소자에 도입되면서 전자소자는 딱딱하다는 통념을 탈피해 유연하고 신축성을 갖는 전자소자를 탄생시켰다. 고분자 소재에 대한 연구는 지속적이고 고도화된 분자설계가 진행되며 ‘자가 치유 고분자(self-healing polymer)’를 탄생시켰다.

자가 치유 고분자란 기계적 손상에 반응하여 자발적으로 손상부위를 치유하는 자극 응답형 고분자를 말한다. 자가 치유 고분자는 전자소자에 도입되어 전자소자의 고장으로 이어질 수 있는 작은 손상을 빠르게 회복시킨다. 이를 통해 재료의 내구성 및 수명, 물성, 기능 등을 혁신적으로 향상시킨다.

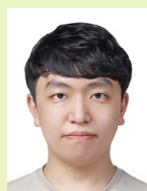
자가 치유 전자소자를 구현하기 위해선 전자소자 속 모든 소재들이 자가 치유 특성을 지니면서도 전자소자 속에서 제기능을 보여야 한다. 전자소자에 사용되는 소재들은 전도도에 따라 도체, 반도체, 부도체로 분류된다. 이중 특히 도체는 전자소자 구동에 필수적인 전하 이동을 담당하기에 전자소자에서 가장 필수적인 소재이다. 따라서 자가 치유 전자소자 개발을 위해 자가 치유가 가능한 도체 소재에 대한 연구가 현대까지도 지속적으로 활발하게 진행되고 있다. 자가 치유 도체 중에서도 이온전도체(ionic conductor)는 뛰어난 자가 치유 특성을 지닌 유연 신축성 도체로 그 장점을 활용하여 자가 치유가 가능한 액츄에이터, 회로기관, 광전자소자 등 광범위한 분야의 전자소자에 적용되었다. 이러한 높은 잠재력을 바탕으로 자가 치유 이온전도체는 자가 치유가 가능한 차세대 전자소자에 필수적인 소재로서 주목 받고 있다. 따라서 본 기술지에서는 자가 치유 가능한 이온성 도체의 개념과 원리와 함께 이에 대한 최신 연구들과 응용사례들을 소개하고자 한다.

Author



이선우

2020 고려대학교 (학사)
2020-현재 KAIST 신소재공학과 (석사과정)



이해승

2019 한양대학교 신소재공학과 (학사)
2021 KAIST 신소재공학과 (석사)
2021-현재 KAIST 신소재공학과 (박사과정)



강지형

2012 서울대학교 화학과 (학사)
2017 The University of Tokyo
화학생물공학과 (박사)
2017-2019 Stanford University
화학공학과 (Post-Doc.)
2020-현재 KAIST 신소재공학과 조교수

2. 본론

2.1 이온젤

유연 신축성 도체 소재는 전하 전달체에 따라 전자 전도체와 이온전도체로 구분된다. 두 소재 모두 유연하고 신축성을 보인다는 공통점이 있지만, 전자전도체는 고분자에 섞인 전도성 필러를 통해 전자가 이동하는 반면 이온전도체는 고분자 속에서 이온이 이동한다는 차이점이 있다. 뿐만 아니라 전자 전도체에 비해 이온전도체는 고유의 높은 신축성, 높은 스트레인에서도 낮고 안정적인 저항을 띄는 것은 물론 투명하며 뛰어난 생체적합성을 보여준다. 따라서 초기 이온전도체 개발은 하이드로젤(hydrogel)을 기반으로 진행되었다. Zhigang Suo & Whiteside 그룹의 공동 연구진은 폴리아크릴아마이드(polyacrylamide) 하이드로젤에 NaCl을 첨가해 투명하고 신축성을 지닌 이온전도체를 개발하였다. 이를 기반으로 투명한 스피커, 스트레인과 압력을 감지하는 이온성 피부(ionic skin)를 선보이며 이온전도체의 전자소자 활용가능성을 열었다. 이후 하이드로젤을 기반으로 하는 이온전도체 연구는 지속적으로 진행되었으나 물을 상당히 함유한 하이드로젤은 변형 시 누액(leakage)되고, 쉽게 증발되며 낮은 온도에서 동결되는 문제점으로 발전이 더디어지고 있다. 무엇보다도 자가 치유 특성을 도입하기 상당히 어렵다. 이러한 하이드로젤의 문제점을 해결할 수 있는 이온전도체로 이온젤(ion gel)이 등장하였다.

이온젤은 고분자에 이온성 액체(ionic liquid)가 함유된 젤(gel)로 이온들이 고분자 네트워크의 극성 작용기들과 상호작용해 해리되어 고분자 속에서 이온들의 움직임이 가능하다. 이온젤은 비휘발성의 이온성 액체가 고분자에 도입되었기에 물을 상당량 포함하는 하이드로젤의 누액, 증발, 동결 등의 문제점을 극복할 수 있다. 그 뿐만 아니라 이온성 액체와 고분자의 상호작용을 통해 뛰어난 자가 치유 특성을 부여할 수 있다.

2.2 이온젤의 자가 치유 메커니즘(Self-healing Mechanism)

자가 치유 고분자는 분자의 결합과 파괴가 가역적인 동적 결합(dynamic bond) 네트워크를 분자에 도입해 만들어진다. 외부 충격으로 인해 소재에 손상이 생길 시 동적 결합 네트워크가 파괴되지만, 손상 부위의 파괴된 동적 결합 네트워크가 다시 재형성해 손상 부위를 치유시켜 소재의 특성과 성능을 다시 회복시킨다. 동적 결합은 주로 가역적인 비공유결합이며 대표적인 예로는 수소결합, 금속-리간드 배위결합, 이온-쌍극자 상호작용 등이 있다. 이 중 이온젤은 이온성 액체와 고분자 사슬 내 쌍극자를 지닌 극성 작용기 사이 이온-쌍극자 결합을 통해 자가 치유 특성을 나타낸다. 일반적으로 이온-쌍극자 결합은 다른 동적 결합에 비해 전기화학적으로 안정하기에 이를 기반으로 자가 치유가 가능한 이온전도체 개발이 촉발되었다.

Chao Wang과 Christoph Keplinger 공동 연구진은 불소 고분자인 PVDF-HFP(poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene))에 이온성 액체를 도입한 이온젤을 개발했다. 이 이온젤 소재는 투명하고 신축성이 높으며 자가 치유가 가능하기에 자가 치유 이온전도체로 사용이 가능하다. 연구진이 개발한 이온젤은 PVDF-HFP 고분자 속 HFP 부분의 CF_3 작용기의 강한 쌍극자와 이온성 액체 간 이온-쌍극자 결합을 통해 고분자간 가교를 형성한다. 고분자의 CF_3 작용기와 이온성 액체 분자 내 C-F 결합은 플루오린(F) 원자의 높은 전기음성도와 정전기적 특성으로 인해 수소결합에 참여하기 어렵다. 따라서 물과 수소결합을 형성하기 어렵다는 점을 활용해 수증환경에서도 안정적이고 반복적인 자가 치유가 가능한 이온전도체로 사용이 가능하다. 이후로는 PVDF-HFP를 기반 이온젤 소재를 다양한 전자소자에 적용한 사례를 소개한다.

2.3 자가 치유 이온젤 액츄에이터(Actuator)

Chao Wang과 Christoph Keplinger 공동 연구진이 개발한 이온젤은 43 wt%의 이온성 액체를 함유하고 있다. 이러

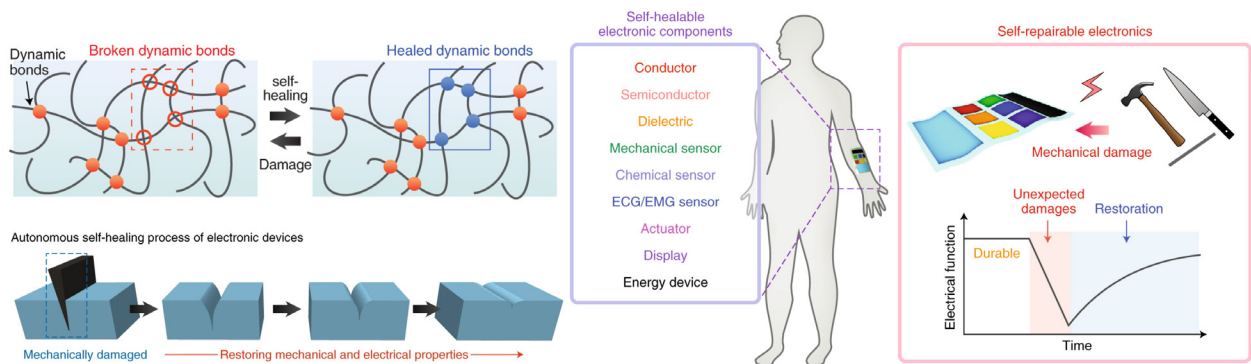


그림 1. 자가 치유 고분자의 자가 치유 원리와 자가 치유 전자소자.

한 이온젤은 $10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ 의 이온전도도를 나타내는 것은 물론 원래 길이의 5,000%까지 늘어나며 매우 투명하기에 가시광선 영역의 빛을 92% 투과시킨다. 또한 실온에서 24시

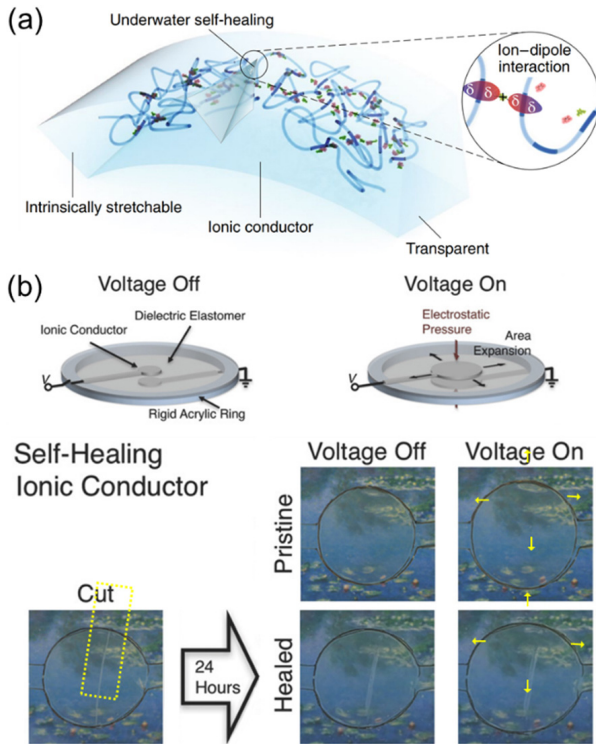


그림 2. 자가 치유 이온젤과 자가 치유 특성: (a) 이온-쌍극자 결합을 갖는 이온젤,⁶ (b) 이온젤 기반 자가 치유 액츄에이터.⁵

간만에 기계적 손상을 완전히 회복하는 자가 치유 특성을 가지고 있다.

해당 연구진은 이 자가 치유 이온젤을 개발 후 유전 탄성체 액츄에이터(dielectric elastomer actuator) 속 전극 소재로 적용하였다. 자가 치유 이온젤은 기존 하이드로젤 전극 기반 액츄에이터에 상응하는 액츄에이션 성능을 나타낸 것은 물론 잘린 이온젤 전극이 24시간 만에 자가 치유되어 박리되지 않고 이전과 비슷한 성능을 유지가 가능하다는 것을 보여주었다. 또한 자가 치유 이온젤을 통해 액츄에이터의 작동 수명을 상당히 개선 가능하다는 점을 강조했다. 더불어 자가 치유 이온젤이 소프트 로봇 분야에 혁신적인 소재로 활용될 가능성을 제시하였다.

2.4 자가 치유 이온젤 회로기판

Benjamin C. -K. Tee와 Chao Wang 공동 연구진은 PVDF-HFP 고분자 기반 이온젤을 3D 프린팅하여 늘어나고 투명하며 수중에서 자가 치유가 가능한 연성인쇄 회로 기판을 제작하였다. 자가 치유 이온젤 기반 회로기판은 전체가 이온젤로 구성되 이온성 액체의 함량(이온전도체 회로: 50 wt%, 이온부도체 기판: 15 wt%)을 조절해 특정 부분의 이온젤만 이온전도체 작동할 수 있음을 보여주었다. 이는 이온젤 속 이온성 액체의 함량에 따라 다른 전기적 특성을 부여할 수 있는 이온젤 소재 제작 가능성과 더불어 전자소자 전체가 투명하며 자가 치유가 가능한 이온젤만으로 구성할 수 있다는 점을 보여준다.

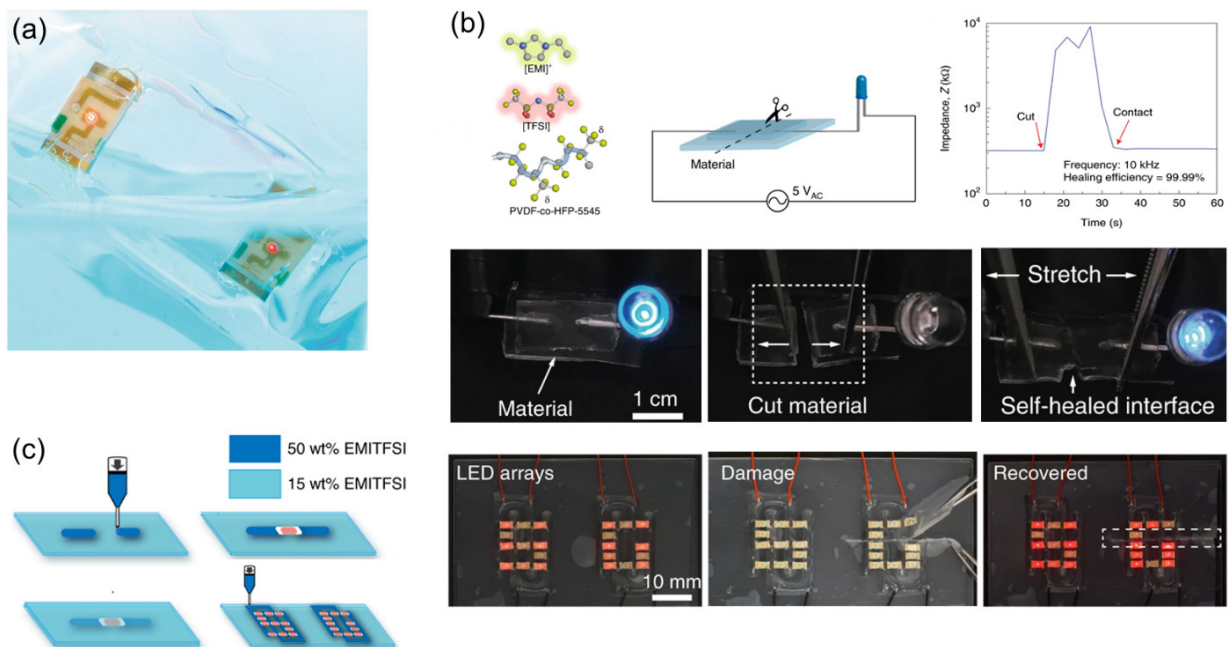


그림 3. 자가 치유 이온젤 회로기판:⁶ (a) 수중에서도 자가 치유가 가능한 이온젤 회로 기판, (b) 이온젤의 전기적 특성 자가 치유, (c) 이온젤로만 구성되는 자가 치유 전자소자.

2.5 자가 치유 이온젤 광전자소자

Benjamin C.-K. Tee 연구진은 이후 같은 이온젤 소재를 활용해 투명하고 늘어나며 자가 치유가 가능한 광전자소자 (healable, low field illuminating optoelectronics stretchable device, HELIOS)를 개발했다. 이 광전자소자는 두개의 신축성 전극 사이에 신축성 유전체가 위치한 구조로 교류전류에 의해 유전체 속 함유된 전기발광체가 빛을 내 작동한다.

해당 연구진은 광전자소자 전체를 동일한 소재로 제작을 하였다. 양 전극은 높은 함량의 이온성 액체를 PVDF-HFP 고분자에 넣어 제작을 하였으며 양 전극 사이 유전체는 PVDF-HFP 고분자에 전기발광체(ZnS:Cu)와 쌍극자를 갖는 불소 가소제(FS300)을 넣어 소재 간 불연속을 줄여 소재간 박리를 최소화했다. 이 광전자소자 속 PVDF-HFP 고분자는 높은 유전율을 갖기에 기존 신축성 광전자소자에 비해 낮은

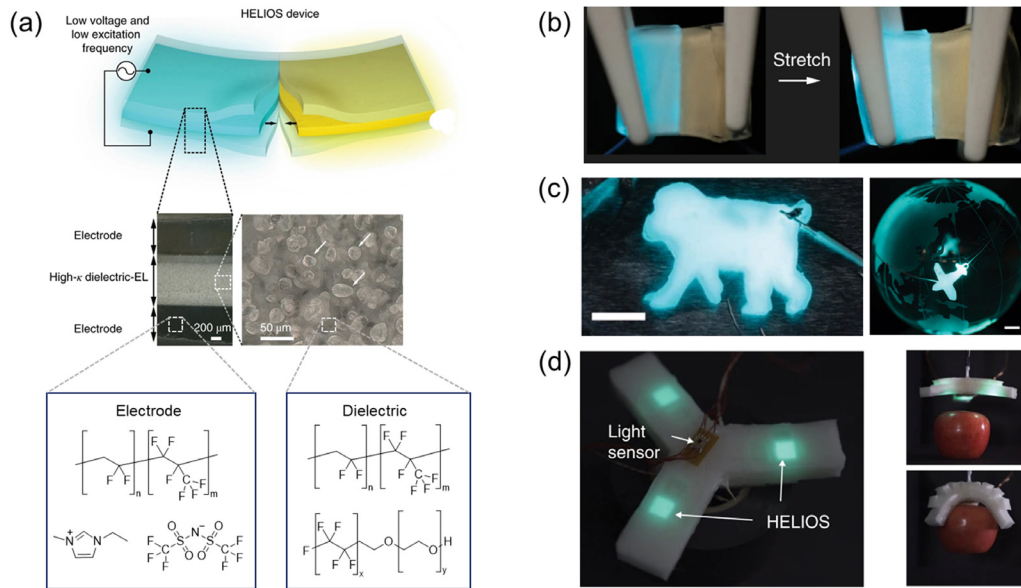


그림 4. 자가 치유 이온젤 광전자소자.⁷ (a) 자가 치유 가능한 광전자소자와 분자구조, (b) 광전자소자의 자가 치유, (c) 다양한 형태의 자가 치유 광전자소자(scale bar: 5 mm), (d) 자가 치유 광전자소자를 유연광원으로 사용한 소프트 로봇.

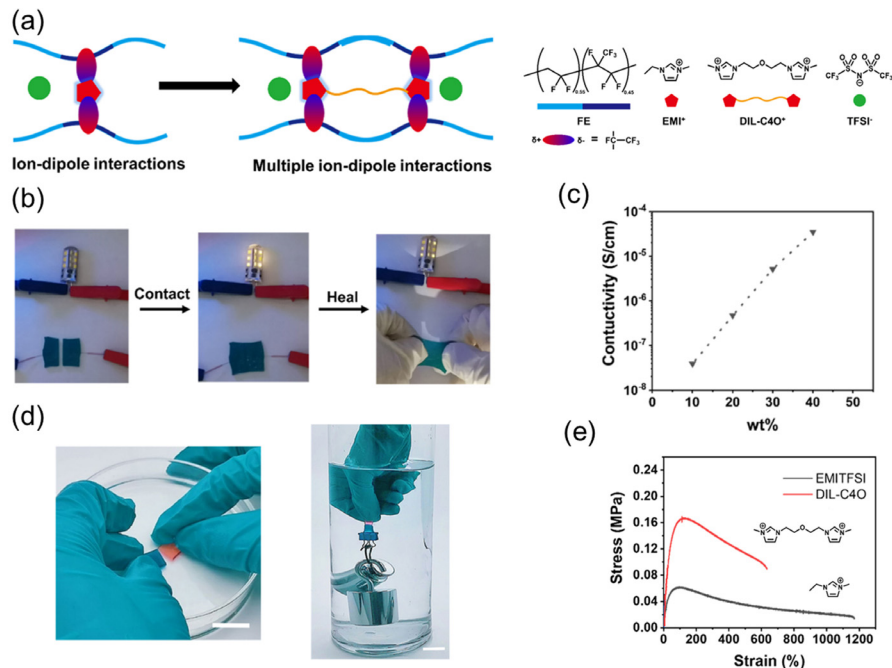


그림 5. 다가 이온성 액체를 활용한 기계적 특성 향상.¹² (a) 다가 이온성 액체를 이용한 다가 이온-쌍극자 상호작용과 분자구조, (b) 다가 이온젤의 전기적 특성 자가 치유, (c) 다가 이온성 액체 함량에 따른 전도도, (d) 다가 이온젤의 기계적 특성 향상.

전압(23 V)과 낮은 주파수(1 kHz 이하)의 교류전류 하에서 발광이 가능했다. 또한 이온젤의 자가 치유 특성으로 인해 광전자소자가 연속적으로 뚫리거나 잘린 이후에도 자가 치유되어 기존의 발광 성능을 회복하였다. 이에 더해 자가 치유 특성은 광전자소자의 합선을 사전에 방지해 발화 가능성을 낮춰 안정적으로 발광을 가능케 했다. 해당 연구진은 자가 치유 이온젤 광전자소자를 소프트 로봇에 도입하여 유연 광원으로써 활용하였으며 이 유연 광원이 외부손상에 견고함은 물론 무선으로 구동이 가능함을 선보였다.

3. 결론

자가 치유 이온전도체는 고분자에 이온성 액체를 함유한 이온젤로 만들어진다. 이러한 이온젤은 유연 신축성과 이온 전도성은 물론 이온-쌍극자 상호작용으로 외부 손상을 스스로 치유할 수 있는 자가 치유 특성을 갖는다. 따라서 자가 치유 이온전도체는 액추에이터, 전자회로, 광전자소자 등에 다양한 전자소자에 적용이 가능하다. 이처럼 자가 치유 이온전도체는 광범위한 전자소자에 적용이 가능하기에 기존 전자소자에서 접하지 못한 특성을 지닌 차세대 전자소자에서 중추적인 역할을 할 것이다. 이를 위해선 기존 이온젤의 자가 치유되지만 기계적 특성이 약하다는 점을 개선할 필요가 있으나 연구는 아직 미흡한 상황이다. Chao Wang 연구진은 이 문제에 대해 다가 이온성 액체(multivalent ionic liquid)를 도입하여 개선 가능성을 제시하였다. 이처럼 혁신적인 분자설계를 통해 새로운 고분자와 이온성 액체에 개발 필요하며 이를 이용해 효과적인 자가 치유 특성과 우수한 기계적인 특성을 동시에 지닌 이온전도체에 대한 연구가 요

구된다. 더불어 자가 치유 이온전도체를 특성을 활용한 새로운 전자소자의 탄생이 기대된다.

참고문헌

1. S. Wang and M. W. Urban, *Nat. Rev. Mater.*, **5**, 562 (2020).
2. J. Kang, J. B.-H. Tok, and Z. Bao, *Nat. Electron.*, **2**, 144 (2019).
3. D. Son, J. Kang, O. Vardoulis, Y. Kim, N. Matsuhisa, J. Y. Oh, J. W. F. To, J. Mun, T. Katsumata, Y. Liu, A. F. McGuire, M. Krason, F. Molina-Lopez, J. Ham, U. Kraft, Y. Lee, Y. Yun, J. B.-H. Tok, and Z. Bao, *Nat. Nanotechnol.*, **13**, 1057 (2018).
4. C. Gong, J. Liang, W. Hu, X. Niu, S. Ma, H. T. Hahn, and Q. Pei, *Adv. Mater.*, **25**, 4186 (2013).
5. Y. Cao, T. G. Morrissey, E. Acome, S. I. Allec, B. M. Wong, C. Keplinger, and C. Wang, *Adv. Mater.*, **29**, 1605099 (2017).
6. Y. Cao, Y. J. Tan, S. Li, W. W. Lee, H. Guo, Y. Cai, C. Wang, and B. C.-K. Tee, *Nat. Electron.*, **2**, 75-82 (2019).
7. Y. J. Tan, H. Godaba, G. Chen, S. T. M. Tan, G. Wan, G. Li, P. M. Lee, Y. Cai, S. Li, R. F. Shepherd, J. S. Ho, and B. C. K. Tee, *Nat. Mater.*, **19**, 182 (2020).
8. M. Khatib, O. Zohar, and H. Haick, *Adv. Mater.*, **33**, 2004190 (2021).
9. C. Keplinger, J.-Y. Sun, C. C. Foo, P. Rothmund, G. M. Whitesides, and Z. Suo, *Science*, **341**, 984 (2013).
10. J.-Y. Sun, C. Keplinger, G. M. Whitesides, and Z. Suo, *Adv. Mater.*, **26**, 7608 (2014).
11. H. Wang, Z. Wang, J. Yang, C. Xu, Q. Zhang, and Z. Peng, *Macromol. Rapid Commun.*, **39**, 1800246 (2018).
12. Y. Zhang, M. Li, B. Qin, L. Chen, Y. Liu, X. Zhang, and C. Wang, *Chem. Mater.*, **32**, 6310 (2020).