

완전 공액 Tetraoxa[8]circulene 기반 다공성 반도체 고분자

유성호 · 조상호 | 한국과학기술연구원 물질구조제어연구센터 (E-mail: scho@kist.re.kr)

Tetraoxa[8]circulenes(TOCs)는 방향족성과 반방향족성이 혼재된 구조를 띄며, 구조에 따라 전기적 특성이 결정된다. Polymeric TOCs(pTOCs)는 다공성 고분자의 하나로 낮은 밴드갭을 갖는 고분자로 예상되어 계산 시뮬레이션을 통해 많은 연구가 집중되고 있으나 실제로 합성된 예는 없다. 본 연구에선 처음으로 pTOCs를 합성하였다. 합성된 pTOCs는 1656 m²/g의 표면적을 갖고 빛과 도핑에 따른 튜닝이 가능한 반도체 특성을 띄고 있다.

TOCs는 반방향성 중심 고리를 방향성 고리들이 둘러싼 평면구조를 띄고 있다. 이러한 구조로 인해 TOCs는 독특한 전자 구조와 산화-환원에 따른 방향성의 변환이 가능한 특성을 가진다. 또한 광전자 특성을 띄어 OLED와 OFET에 적용이 가능하여 상당한 관심을 받고 있다. 본 연구팀은 TOCs를 기반으로 고분자화 시킨 pTOCs를 최초로 합성하였다.

본 연구에서 pTOCs를 합성하기 위해서 1, 4, 5, 8-anthracenetetrone(AT)를 단량체로 이용하여 ionothermal 방식으로 합성하였다. AlCl₃/NaCl 공용계에 AT를 350 °C로 가열하여 검은 고체가 80-90%의 수득률로 형성되었다. 합성 후 SS CP-MAS ¹³C NMR을 통해서 pTOCs의 peak가 TOCs와 일치하는 것을 확인하여 pTOCs가 합성되었음을

증명하였다.

N₂ 흡착을 이용해서 pTOCs의 표면적이 1,656 m²/g으로 측정되었다. N₂ 흡착 결과를 nonlocal density functional theory(NLDFT)로 분석한 결과, 0.53, 0.97, 1.3, 그리고 4 nm의 기공 크기가 확인되었다. Material Studio를 통해 예측한 기공의 크기는 0.5 nm로 NLDFT로 계산한 가장 작은 기공 크기와 잘 일치한다. 더 큰 크기의 기공은 pTOCs의 2차원 구조가 다양한 형태로 쌓여 생긴 비정질 구조에서 기인한 것으로 예상된다. UV-vis 분석을 통해서 pTOCs-350의 밴드갭은 1.88 eV로, 전기 전도도는 1.0 × 10⁻⁶ S/cm로 측정되었다. 또한 일반적인 유기반도체와 달리 빛을 받으면 전기 전도도가 낮아지는 현상을 보였다. 그리고 다공성 특징을 이용해 pTOCs-350을 I₂ 증기에 노출시켜서 도핑을 진행하여 4.1 × 10⁻⁴ S/cm로 다공성 고분자 중 가장 높은 값의 전기 전도도를 보여주었다.

요약하면, 본 연구는 TOCs를 기반으로 한 2D 다공성 고분자인 pTOCs를 ionothermal 방식으로 합성하였다. 이렇게 합성된 다공성 고분자는 넓은 표면적을 갖고 반도체 특성을 띄며, 빛에 의해서 전기 전도도가 감소하는 모습을 보여주었다. 또한 도핑을 통해서 전기전도도의 튜닝이 가능함을 보여주어 새로운 다공성 고분자로서 잠재성을 확인하였다.

본 연구결과는 *Angewandte Chemie International Edition*에 "Fully Conjugated Tetraoxa[8]circulene-Based Porous Semiconducting Polymers"의 제목으로 2022년 4월에 게재되었다.

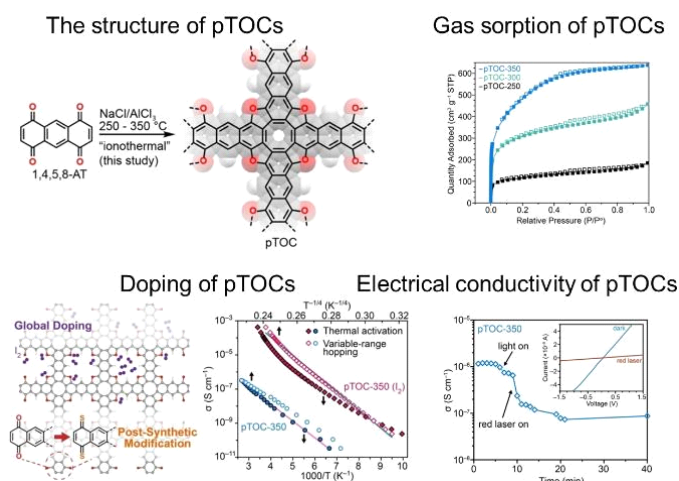


그림 1. pTOCs 소재의 구조 및 물리적, 화학적 특성