

스트레처블 전자소자용 공액 고분자 개발 연구 동향

Recent Advances in Conjugated Polymers for Stretchable Electronics

박상신 · 문성모 · 손성윤 | Sang Shin Park · Sung Mo Moon · Sung Yun Son

Department of Chemistry, Kwangwoon University,
20 Kwangwoon-ro, Seoul 01897, Korea
E-mail: syson@kw.ac.kr

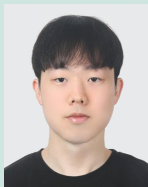
1. 서론

최근 폴더블(foldable) 스마트폰, 롤러블(rollable) TV와 같이 새로운 폼팩터(form factor)를 지닌 유연 전자소자에 대한 니즈가 급격히 증가하고 있다. 특히, 스트레처블(stretchable) 전자소자는 신축성이 있어 자유자재로 늘렸다 줄였다 할 수 있기 때문에 가장 궁극적인 형태의 유연 전자소자로 여겨지고 있지만, 소자의 모든 구성요소에 높은 수준의 기계적 변형이 가해지기 때문에 스트레처블 소자 구현을 위해서는 폴더블 또는 롤러블 기술을 뛰어넘는 수준의 소재 및 공정 기술이 필요하다.

현재 스트레처블 전자소자 구현을 위한 연구는 크게 두 가지 방향으로 진행되고 있다. 첫 번째는 버클링(buckling) 또는 섬-연결부(island-interconnect) 전략과 같이 소자 구조의 조절을 통해 소자에 신축성을 부여하는 방법이다.^{1,2} 이 방법은 기존 소재를 이용하여 스트레처블 전자소자를 구현할 수 있다는 장점이 있지만, 공정이 복잡하기 때문에 실제 소자제작 공정에 적용하기 쉽지 않다는 단점이 있다. 두 번째는 신규 신축성 소재 개발/적용을 통해 스트레처블 전자소자를 구현하는 방법이다.³ 이 방법은 신규 소재 개발의 기술적 난이도가 매우 높다는 단점이 있지만, 기존 소자 제작 공정을 이용하여 고집적 스트레처블 소자를 구현할 수 있다는 큰 장점이 있기 때문에 스트레처블 전자소자 개발을 위한 이상적인 방향이라고 할 수 있다.

스트레처블 전자소자용 신축성 소재 개발에 있어 가장 핵심은 신축성 반도체 개발이라고 할 수 있다. 신축성 반도체는 뛰어난 전기적 특성 및 높은 신축성을 동시에 지녀야할 뿐만 아니라, 반복적인 변형에도 초기 전기적 특성을 유지해야하기 때문에 신규 소재 개발의 기술적 난이도가 굉장히 높다.⁴ 단일결합과 이중결합이 교대로 존재하는 주쇄를 지닌 공액 고분자(conjugated polymer)는 기존 무기물 반도체에 비해 가볍고, 높은 신축성을 나타내기 때문에 전도유명한 신축성 반도체 소재로 평가받고 있다. 공액 고분자는 높은 전하이동도를 나타낼 수 있을 뿐만 아니라, 구조 변경을 통해 광전기적 특성 조절이 용이하고, 용액공정이 가능하기 때문에 유기박막 트랜지스터, 유기태양전지 등 다양한 전자소자에 반도체로서 응용되어 왔다.⁵

Author



박상신
2017-현재 광운대학교 화학과 (학사)



문성모
2018-현재 광운대학교 화학과 (학사)



손성윤
2012 인하대학교 고분자공학과 (학사)
2018 포항공과대학교 화학공학과 (박사)
2021 University of North Carolina at Chapel Hill 화학과 (Post-Doc.)
2022-현재 광운대학교 화학과 조교수

하지만 공액 고분자를 스트레처블 전자소자에 응용하기 위해 반드시 해결해야만 하는 문제가 있다; 공액 고분자의 전기적 특성과 신축성은 상충관계(trade-off relation)에 있기 때문에 신축성 향상은 주로 전하이동도의 감소로 이어진다고 알려져 있다.⁶ 따라서 그 동안 스트레처블 전자소자용 공액 고분자 개발을 위한 연구는 신축성 향상에 따른 전하이동도 감소를 최소화하거나, 나아가 궁극적으로는 상충관계를 극복하고 신축성과 전하이동도를 동시에 향상시키려는 방향으로 진행되어 왔다. 본 특집에서는 그 동안 신축성 공액 고분자 개발을 위해 시도되었던 다양한 분자 설계 전략에 대해 소개하고자 한다.

2. 본론

2.1 비공액 고분자 블록(non-conjugated polymer block) 도입

공액 고분자는 박막의 형태로 전자소자에 응용된다. 대부분의 공액 고분자 박막에는 고분자 사슬이 규칙적으로 정렬된 결정 영역과 정렬되지 않은 비결정 영역이 혼재되어 있다. 일반적으로 공액 고분자의 결정 영역에서는 전하가 원활하게 이동할 수 있기 때문에 박막에서 결정 영역의 크기 및 양의 증가, 즉 결정성의 증가는 전하이동도 향상에 유리하다고 알려져 있다.⁷ 반면, 비결정 영역은 박막의 기계적 변형 시 외부 에너지 소실(energy dissipation)에 중요한 역할을 하기 때문에 비결정 영역의 양의 증가, 즉 결정성의 감소는 신축성 향상에 유리하다고 알려져 있다.⁶

공액 고분자에 공액 구조를 갖지 않는 새로운 고분자 블록을 붙여 블록 공중합체를 만드는 전략은 고분자의 결정성을 효과적으로 감소시켜 신축성을 향상시킬 수 있다는 것이 보고

되었다.^{8,9} 하지만 공액 구조를 갖지 않는 고분자 블록의 전기 절연 특성으로 인해 고분자의 전기적 특성이 심각하게 저하될 수도 있다.⁹

Lissel 교수 연구팀은 diketopyrrolopyrrole(DPP) 기반 공액 고분자 양 끝에 점탄성 특성을 갖는 poly(dimethylsiloxane) (PDMS) 블록을 붙여 삼중블록(triblock) 공중합체를 합성하였다(그림 1a).¹⁰ 해당 연구에서 DPP 기반 고분자에 65 wt%의 높은 비율로 PDMS 블록이 추가되었음에도 불구하고 전하이동도가 심각하게 감소하지 않았으며, 해당 삼중블록 공중합체는 50% 변형으로 1,500회의 반복적인 스트레칭 후에도 초기 전하이동도를 유지하였다. 이에 대해 저자들은 삼중블록 공중합체에서 공액 고분자 블록과 양 끝의 PDMS 블록이 나노스케일로 상분리 되어있어 PDMS 상에 의해 외부 에너지가 효과적으로 소실되는 동시에 공액 고분자 사슬이 π - π 스택킹(stackings)을 하여 전하이동의 통로가 확보되었기 때문이라고 설명하였다.

2.2 유연 비공액 유닛(flexible non-conjugated unit) 도입

공액 고분자의 결정성은 주쇄의 강직성(rigidity)과 규칙성(regularity)에 큰 영향을 받는다. 공액 고분자 주쇄에 유연 비공액 유닛이 도입될 경우 주쇄의 강직성과 규칙성의 감소로 인해 결정성이 낮아져 공액 고분자 박막의 신축성이 증가될 수 있다. 하지만 공액 고분자에 도입된 유연 비공액 유닛은 conjugation breaker로 작용을 하여 분자 내 전하이동(intramolecular charge transport)을 감소시키기 때문에 도입되는 유닛의 구조와 양은 신중하게 결정되어야 한다.¹¹

Bao 교수 연구팀은 길이와 강직성이 다른 유연 비공액 유닛을 DPP 기반 공액 고분자에 도입하여(그림 1b), 도입된

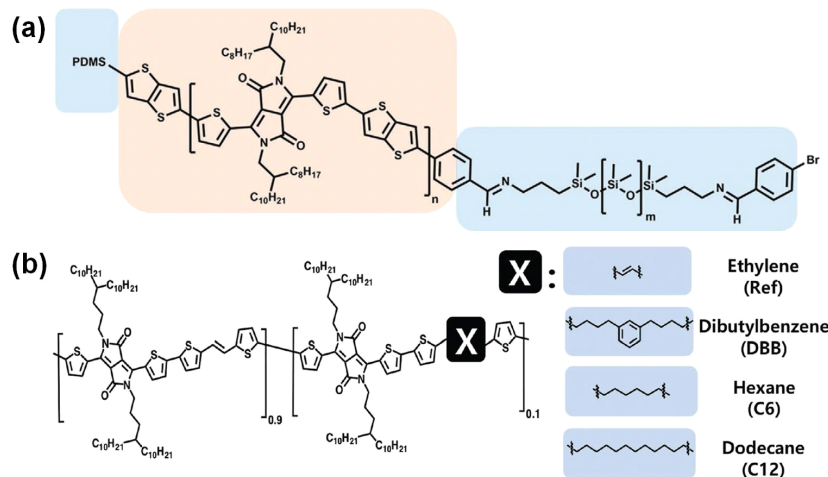


그림 1. (a) DPP 기반 고분자 블록과 PDMS 블록으로 이루어진 삼중블록 공중합체의 화학구조, Reprinted with permission from ref 10. Copyright 2021 John Wiley & Sons. (b) DPP 기반 고분자와 ethylene 유닛 및 유연 비공액 유닛들의 화학구조, Reprinted with permission from ref 12. Copyright 2018 John Wiley & Sons.

유연 비공액 유닛의 길이가 길수록 탄성 계수(elastic modulus)가 감소하고 crack-onset strain이 증가하는 것을 관찰하였다.¹² 뿐만 아니라 DPP 기반 공액 고분자에 소량(~10 mol%)의 유연 비공액 유닛 도입을 통해 전하이동도의 심각한 감소 없이 기계적 물성을 향상시킬 수 있다는 것을 확인하였다. 추가적으로 김범준 교수 연구팀은 적절한 양의 유연 비공액 유닛 도입은 공액 고분자 박막의 모폴로지를 최적화하여 전기적 특성과 기계적 물성을 동시에 향상시킬 수 있다는 것을 보고하였다.¹³

2.3 공액 유닛 도입을 통한 주쇄의 랜덤화

신축성 공액 고분자 개발의 이상적인 방향은 전기적 특성과 신축성을 동시에 향상시키는 것이다. 반면 앞서 소개한 비공액 고분자 블록 도입 또는 유연 비공액 유닛 도입을 통해 공액 고분자의 신축성을 효과적으로 향상시킬 수 있지만 전기적 특성의 저하가 수반될 가능성이 높다.

박태호 교수 연구팀은 모델 고분자로 가장 많이 사용되는 공액 고분자인 poly(3-hexylthiophene)(P3HT)에 곁가지(side chain)가 없는 thiophene 유닛을 랜덤하게 도입하여 랜덤 공중합체(RP33)를 개발하였다(그림 2).¹⁴ 신규 개발된 랜덤 공중합체는 감소된 구조 규칙성으로 인해 낮은 결정성을 보였지만 높은 결정성을 갖는 P3HT 보다 약 7배 높은 전하이동도를 보였다. 이에 대해 저자들은 곁가지가 없는 thiophene 유닛 도입으로 인해 고분자 사슬 간 π - π 스택킹이 더 쉽게 유도되었고, 이로 인해 낮은 결정성에서도 분자 간 전하이동(intermolecular charge transport)이 원활하게 일어났기 때문이라고 설명하였다. 또한, 해당 랜덤 공중합체는 낮은 결정성으로 인해 신축성이 효과적으로 향상되어 약 40%의 변형까지 초기 전하이동도를 유지하는 것이 관찰되었다.¹⁵

Bao 교수 연구팀은 이러한 전략이 다른 공액 고분자에도 적용 가능하다는 것을 증명하였다.¹⁶ 해당 논문에서 저자들은 thienylenevinylene(TVT) 유닛과 bithiophene 유닛 또는 TVT 유닛과 thienothiophene 유닛을 DPP 기반 고분자 및

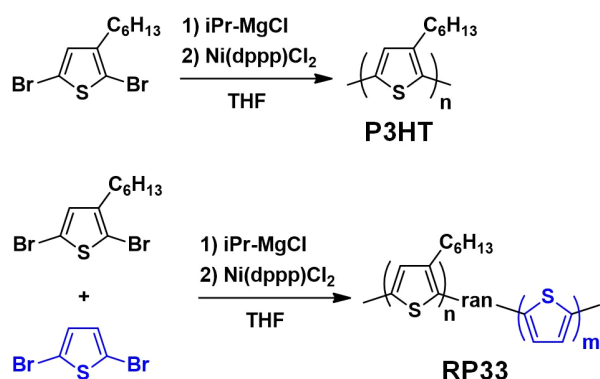


그림 2. P3HT와 랜덤 공중합체인 RP33의 합성 스킴.

naphthalene diimide 기반 고분자에 도입하여 랜덤 terpolymer 들을 합성하였다. 합성된 랜덤 terpolymer들은 결정성은 낮지만 고분자 사슬들이 π - π 스택킹을 통해 국부적으로 뭉쳐 있는 모폴로지를 형성하였으며, 이로 인해 높은 전하이동도와 높은 신축성을 동시에 나타내는 것이 확인되었다.

2.4 다양한 곁가지 도입

공액 고분자의 곁가지는 용해도 확보를 위해 도입되지만, 곁가지는 박막 모폴로지 형성에 중요한 역할을 하기 때문에 결과적으로 공액 고분자의 전기적 특성 및 신축성에 큰 영향을 줄 수 있다. 일반적으로 곁가지의 길이나 부피가 커질수록 결정성이 감소하여 전기적 특성은 감소하지만 신축성은 증가한다고 알려져 있다.³ 공액 고분자의 곁가지로 알킬 체인이 가장 많이 사용되고 있지만 작용기를 지니는 곁가지 도입을 통해 공액 고분자의 신축성을 향상시키려는 시도들이 보고되고 있다.

고무와 같은 탄성중합체(elastomer)를 만드는 대표적인 방법은 고분자 사슬을 가교하는 것이다. 공액 고분자에 공유 결합¹⁷ 또는 수소 결합¹⁸을 통해 가교될 수 있는 곁가지를 도입하면 고분자 박막에 변형이 가해졌을 때 비가역적인 모폴로지 변화가 억제되어 반복적인 변형에도 전기적 특성의 감소가 억제된다고 보고된 바 있다. 뿐만 아니라, 수소 결합과 같이 동적 결합에 의해 공액 고분자의 곁가지가 가교된 경우 고분자 박막에 변형이 가해졌을 때 수소 결합이 끊어지면서 일부 외부 에너지가 소실될 수 있고, 이는 박막의 손상을 감소시킬 수 있다고 제시되었다.¹⁹

이와는 다르게 최근 You 교수 연구팀은 thiophene 기반 공액 고분자에 열에 의해 제거되는 곁가지를 도입하여 전하이동도와 신축성을 동시에 향상시키는 전략을 보고하였다(그림 3a).²⁰ 저자들은 해당 공액 고분자 박막 형성 후 곁가지가

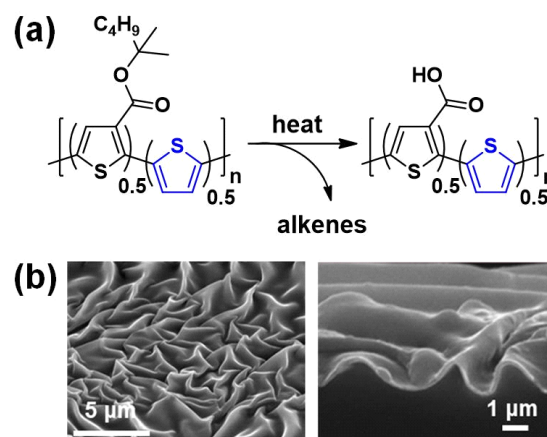


그림 3. (a) 열에 의해 제거되는 곁가지를 지닌 thiophene 기반 고분자의 곁가지 제거 전후의 화학구조, (b) 열처리에 의한 곁가지 제거 후 고분자 박막에 생성된 주름 구조의 주사전자현미경 사진.

제거되면 고분자 주쇄 간 π - π 스택킹이 향상되는 것을 X-선 분석을 통해 증명하였고, 향상된 π - π 스택킹에 의해 전하이동도가 약 1,000배 증가되었다고 설명하였다. 이와 더불어, 신축성 PDMS 기판 위에 해당 공액 고분자를 코팅 후 열처리를 하면 공액 고분자의 결가지가 제거되면서 신축성 기판과 공액 고분자 박막 사이의 열팽창 차이에 의해 주름이 생성되고, 이 주름에 의해 신축성이 효과적으로 상승된다는 흥미로운 결과를 보고하였다(그림 3b). 추가적으로 결가지 제거 후 공액 고분자의 전하이동도, 신축성뿐만 아니라 안정성 또한 향상되는 것을 보였다.

3. 결론

본 특집에서는 스트레처블 전자소자용 공액 고분자 개발 전략에 대해 소개하였다. 초기 분자 설계 전략은 공액 고분자의 결정성 조절을 통해 전기적 특성의 저하를 최소화하면서 신축성을 향상시키려는 방향으로 진행되었다. 최근에는 공액 고분자의 구조 규칙성을 감소시켜 낮은 결정성을 유도하는 동시에 주쇄 간 π - π 스택킹을 증가시켜 신축성과 전하이동도를 동시에 향상시키는 전략이 보고되고 있다. 향후 웨어러블 디스플레이, 스트레처블 유기태양전지, 생체에 부착 가능하거나 이식 가능한 유기센서 등 다양한 미래 전자소자에 응용되기 위해 공액 고분자는 높은 전하이동도와 높은 신축성 뿐만 아니라 높은 빛/열/수분 안정성을 지녀야 할 것이다. 이와 더불어, 자가회복능력 또는 생분해성을 지니는 신축성 공액 고분자 개발은 광범위한 응용이 가능한 피부와 같은 전자소자(skin-like electronics) 구현을 가능하게 할 것이다. 따라서, 향후 신축성 공액 고분자 개발 연구는 전하이동도와 신축성의 동시 향상과 더불어 안정성 향상 및 자가회복능력 또는 생분해성을 구현할 수 있는 방향으로 진행될 것으로 기대된다.

참고문헌

1. J. A. Rogers, T. Someya, and Y. Huang, *Science*, **327**, 1603 (2010).
2. D. J. Lipomi, B. C.-K. Tee, M. Vosgueritchian, and Z. Bao, *Adv. Mater.*, **23**, 1771 (2011).
3. Z. Ding, D. Liu, K. Zhao, and Y. Han, *Macromolecules*, **54**, 3907 (2021).
4. Y. Zheng, S. Zhang, J. B.-H. Tok, and Z. Bao, *J. Am. Chem. Soc.*, **144**, 4699 (2022).
5. X. Guo and A. Facchetti, *Nat. Mater.*, **19**, 922 (2020).
6. J.-S. Kim, J.-H. Kim, W. Lee, H. Yu, H. J. Kim, I. Song, M. Shin, J. H. Oh, U. Jeong, T.-S. Kim, and B. J. Kim, *Macromolecules*, **48**, 4339 (2015).
7. R. Noriega, J. Rivnay, K. Vandewal, F. P. V. Koch, N. Stingelin, P. Smith, M. F. Toney, and A. Salleo, *Nat. Mater.*, **12**, 1038 (2013).
8. J.-T. Wang, S. Takshima, H.-C. Wu, C.-C. Shih, T. Isono, T. Kakuchi, T. Satoh, and W.-C. Chen, *Macromolecules*, **50**, 1442 (2017).
9. C. Müller, S. Goffri, D. W. Breiby, J. W. Andreasen, H. D. Chanzy, R. A. J. Janssen, M. M. Nielsen, C. P. Radano, H. Sirringhaus, P. Smith, and N. Stingelin-Stutzmann, *Adv. Funct. Mater.*, **17**, 2674 (2007).
10. K. Ditte, J. Perez, S. Chae, M. Hambsch, M. Al-Hussein, H. Komber, P. Formanek, S. C. B. Mannsfeld, A. Fery, A. Kiri, and F. Lissel, *Adv. Mater.*, **33**, 2005416 (2021).
11. S. Savagatrup, X. Zhao, E. Chan, J. Mei, and D. J. Lipomi, *Macromol. Rapid Commun.*, **37**, 1623 (2016).
12. J. Mun, G.-J. N. Wang, J. Y. Oh, T. Katsumata, F. L. Lee, J. Kang, H.-C. Wu, F. Lissel, S. Rondeau-Gagné, J. B.-H. Tok, and Z. Bao, *Adv. Funct. Mater.*, **28**, 1804222 (2018).
13. Z. Genene, J.-W. Lee, S.-W. Lee, Q. Chen, Z. Tan, B. A. Abdulahi, D. Yu, T.-S. Kim, B. J. Kim, and E. Wang, *Adv. Mater.*, **34**, 2107361 (2022).
14. S. Y. Son, Y. Kim, J. Lee, G.-Y. Lee, W.-T. Park, Y.-Y. Noh, C. E. Park, and T. Park, *J. Am. Chem. Soc.*, **138**, 8096 (2016).
15. S. Y. Son, J.-H. Kim, E. Song, K. Choi, J. Lee, K. Cho, T.-S. Kim, and T. Park, *Macromolecules*, **51**, 2572 (2018).
16. J. Mun, Y. Ochiai, W. Wang, Y. Zheng, Y.-Q. Zheng, H.-C. Wu, N. Matsuhisa, T. Higashihara, J. B.-H. Tok, Y. Yun, and Z. Bao, *Nat. Commun.*, **12**, 3572 (2021).
17. G.-J. N. Wang, L. Shaw, J. Xu, T. Kurosawa, B. C. Schroeder, J. Y. Oh, S. J. Benight, and Z. Bao, *Adv. Funct. Mater.*, **26**, 7254 (2016).
18. M. Y. Lee, S. Dharmapurikar, S. J. Lee, Y. Cho, C. Yang, and J. H. Oh, *Chem. Mater.*, **32**, 1914 (2020).
19. A. Gasperini, G.-J. N. Wang, F. Molina-Lopez, H.-C. Wu, J. Lopez, J. Xu, S. Luo, D. Zhou, G. Xue, J. B.-H. Tok, and Z. Bao, *Macromolecules*, **52**, 2476 (2019).
20. S. Y. Son, G. Lee, H. Wang, S. Samson, Q. Wei, Y. Zhu, and W. You, *Nat. Commun.*, **13**, 2739 (2022).