

## 수분산 공액고분자 나노입자의 합성 방법론

강승주<sup>1</sup> · 강보석<sup>1,2†</sup>

<sup>1</sup>성균관대학교 나노공학과

<sup>2</sup>성균관대학교 성균나노과학기술원

(2022년 08월 04일 접수, 2022년 11월 11일 수정, 2022년 11월 14일 채택)

## Methods to Formulate Waterborne Conjugated Polymer Nanoparticles

Seungju Kang<sup>1</sup>, Boseok Kang<sup>1,2†</sup>

<sup>1</sup>Department of Nano Engineering, Sungkyunkwan University, Suwon 16419, Republic of Korea

<sup>2</sup>SKKU Advanced Institute of Nanotechnology (SAINT), Sungkyunkwan University,  
Suwon 16419, Republic of Korea

(Received August 4, 2022, Revised November 11, 2022; Accepted November 14, 2022)

**요약:** 공액고분자는 유기전자소자부터 바이오메디칼 응용분야까지 다양하게 적용가능한 차세대 반도체소재이다. 하지만 낮은 수용성으로 주로 유기용매에 녹여 사용하나 최근 유기 용매의 독성과 환경 문제 이슈로 공액고분자의 수분산 나노입자화가 주목받고 있다. 본 총설에서는 나노입자가 형성되는 두 가지 원리와 이를 이용한 대표적인 공액고분자 나노입자 합성방법들 및 관련 연구들을 소개하고자 한다.

**Abstract:** A conjugated polymer is the next-generation emerging semiconductor material that can be applied in various fields, from organic electronics to biomedical applications. However, its low solubility in an aqueous medium has made the use of toxic organic solvents inevitable, thereby leading to formulation of conjugated polymers in the form of waterborne nanoparticles. This review paper discusses two principles of nanoparticle formation and representative methods for synthesizing conjugated polymer nanoparticles.

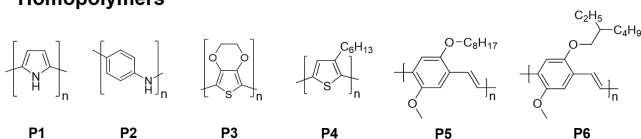
**Keywords:** Conjugated polymer, Emulsification, Precipitation, Miniemulsion, Nanoprecipitation

<sup>†</sup> Corresponding author: Boseok Kang (bskang88@skku.edu)

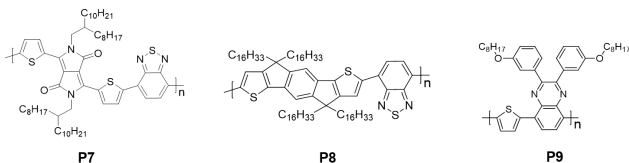
## 1. 서론

공액고분자(conjugated polymer)란 고분자 주사슬의 탄소 원자 골격(backbone)을 따라 이중결합과 단일결합이 반복되는 공액구조를 갖는 고분자이다(Scheme 1). 이와 같은 구조는 고분자가 반도체적 특성을 띠게 하며, 고분자 단위체의 화학적 구조에 따라 다양한 전기적, 광학적 특성을 부여할 수 있다[1,2]. 공액고분자는 반도체적 성질[3], 높은 형광 효율[4], 광안정성[5], 밴드갭에 대한 조절능력(controllability)[6] 등의 특성들을 보인다. 이와 같은 소재적 장점들로 공액고분자는 유기전자소자부터 각종 센서 및 바이오메디칼 분야에 이르기까지 다양한 응용 연구들에 활발히 활용되고 있다[7,8].

### Homopolymers



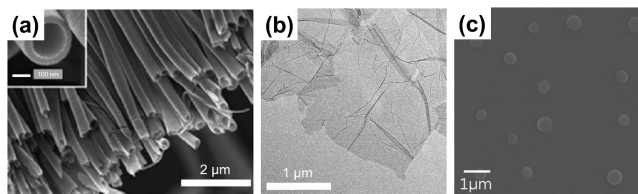
### Donor-Acceptor polymers



**Scheme 1.** Chemical structures of typical conjugated polymers. P1 to P6 are homopolymers which consist of repeating single unit. P7 to P9 are copolymers, especially DA polymers, which consist of repeating donor and acceptor units.

보고된 대다수의 공액고분자는 낮은 수용성으로 인해 유기용매를 사용해 박막화 공정을 진행한다[9]. 하지만 공정 과정에서 사용되는 유기염소계 용매는 인체에 유독하며 치명적인 환경오염 유발물질이다[10]. 이에 공액고분자의 수분산화 방법에 대한 다양한 연구들이 진행되었으며 크게 두 가지 방법으로 분류할 수 있다. 하나는 공액고분자의 결사슬을 친수기(hydrophilic group)로 치환하는 것이며, 다른 하나는 고분자를 나노입자화하여 수분산시키는 방법이다. 전자의 방법은 공액고분자와 물 분자 사이의 상호작용을 증가시켜 사슬 가다가닥이 직접적으로 수분산화가 가능하나 결사슬의 친수기가 고분자의 전기적 특성에 악영향을 주는 경우가 많아 최종적인 응용에서 고성능을 기대하기 어려웠다[11]. 이러한 이유로 공액고분자의 나노입자화를 통한 수분산화 연구가 환경 친화적 접근의 선두에 서게 되었다.

나노입자는 한 차원 이상이 1000 nm 이하의 길이를 가지는 구조체를 일컫는다[12]. 나노입자의 구조는 1차



**Figure 1.** Typical TEM images of (a) 1D nanofibers<sup>12</sup>, (b) 2D nanoplatelets<sup>13</sup>, and (c) 3D nanospheres<sup>9</sup>. Reprinted from ref 12. Copyright 2020 American Chemical Society. Reproduced with permission<sup>13</sup>. Copyright 2018 Multidisciplinary Digital Publishing Institute. Reprinted from ref 9. Copyright 2015 John Wiley and Sons.

원부터 3차원까지 다양하며 1차원 나노입자는 nanofibers (nanorod, nanotube, nanowire)가 있다(Fig. 1a). 2차원 나노입자는 platelets 구조를 가지며(Fig. 1b), 3차원 나노입자는 spherical nanoparticles (nanosphere, nanocapsules, porous materials) 등으로 존재한다(Fig. 1c). 이 중 3차원 spherical structure는 단위 부피당 표면적(surface-to-volume ratio)을 최소화할 수 있어 열역학적으로 안정적인 구조이며 수분산 나노입자(waterborne nanoparticle) 합성에서 일반적으로 나타나는 구조이다.

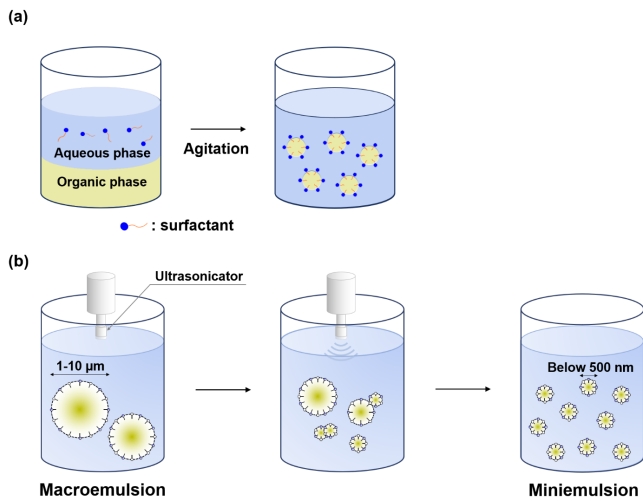
본 총설에서는 먼저 3차원 구형 나노입자 합성에 적용되는 두 가지 원리인 유화(emulsification)와 침전(precipitation)을 소개하고, 각 원리에 해당하는 대표적인 공액고분자 나노입자 합성 방법 및 응용분야들을 소개하고자 한다.

## 2. 수분산 나노입자 합성 원리

### 2.1. 유화(Emulsification)

섞이지 않는 두 액체가 서로에 대해 물방울 형태로 분산되어 있는 계를 에멀전(emulsion)이라 하며, 이러한 계를 형성하는 것을 유화라 한다(Fig. 2a). 유기상(organic phase)이 수상(water phase)에 분산될 때 두 상은 넓은 접촉면적을 갖게 되며 표면적(A)이 증가할 때 열역학적  $\Delta G = \gamma \Delta A$ 에 따라 계는 불안정해진다[13]. 따라서 유화를 위해서는 외부에너지의 주입을 통해 깃스 자유 에너지 증가분( $\Delta G$ )을 보상해야 하며, 계면활성제를 통해 두 상의 접촉면의 표면장력( $\gamma$ )을 최소화해야 한다.

외부에너지는 이분된 수상과 유기상의 경계를 부수어 에멀전을 형성시킨다. 이때 외력의 크기가 클수록 분산된 유기상 액적(droplet)의 크기는 작아지며, 그 크기가 500 nm 내로 형성된 에멀전을 miniemulsion이라 한다. 외부에너지의 주입은 크게 두 가지 방법으로 이루어지는데, 하나는 교반용 막대자석(stirring bar)을 통해 계에 요동을 일으키는 것이고 다른 하나는 초음파를 통해 계를 진동시키는 초음파처리(ultrasonication)이다.



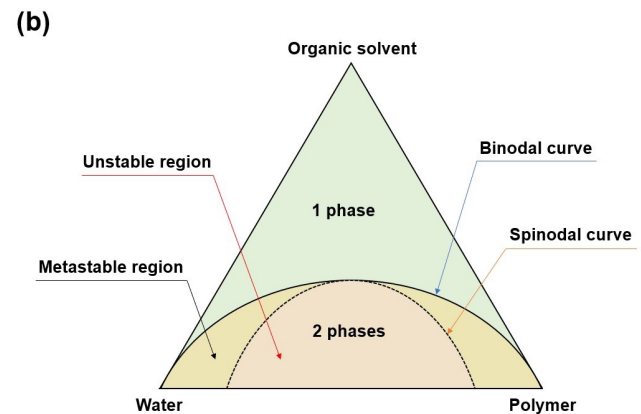
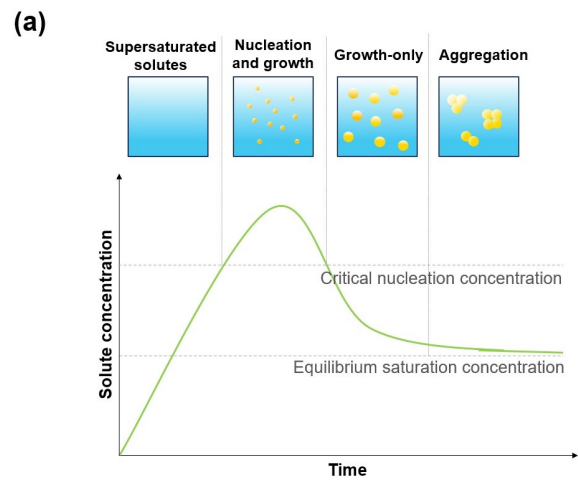
**Figure 2.** Schematic diagram of (a) emulsification and (b) the process converting macroemulsion to miniemulsion.

에너지 효율 측면에서 후자가 더 효율적이므로 전자의 경우는 대개 miniemulsion을 형성하기 전에 앞서 액적의 크기가 1-10  $\mu\text{m}$ 인 macroemulsion을 형성하는데 사용된다[13,14]. 교반을 통해 형성된 macroemulsion에 초음파 처리를 하면 초미세 기포들이 형성되었다 부셔지기를 반복하면서 공동현상(cavitation)이 발생하는데, 이 과정에서 일어난 국부적 터블런스가 주변의 액적에 충격파를 가하여 더욱 작은 크기로 분열시킨다[15]. 이러한 액적분열이 액적 간의 충돌(collision)에 의한 융합(coalescence)에 대해 평형상태에 도달하게 되면 액적의 크기가 정해지게 된다(Fig. 2b). 이후 계면활성제가 액적 표면에 흡착되어 두 상 간의 표면장력을 낮추어 에멀전을 안정화시켜준다[13].

## 2.2. 침전(precipitation)

균질한 용액에 대해 용해도에 변화가 생기면 용질의 침전현상이 발생한다. 용해도의 변화는 압력이나 온도의 변화에 의해서도 가능하지만 용매의 혼합을 통해서도 가능하다. 혼화성을 보이는 두 용매 A, B에 대해 용질 C가 전자에 대해서는 높은 용해도를 보이지만 후자에 대해서는 그렇지 않은 경우, A와 C의 용액에 다량의 B가 순간적으로 섞이면 C가 침전된다.

용매의 혼합으로 인한 용해도의 감소는 과포화(super-saturation)를 발생시킨다. 고전 핵생성 이론(classical nucleation theory)에 따르면 과포화된 용액은 용질의 액체에서 고체로의 상분리(phase separation), 즉 침전을 발생시킬 수 있으며, 이는 깁스 자유에너지 측면에서 더 안정적인 방향이다[16]. LaMer model에서는 과포화된 용액에서 침전을 통한 나노입자 형성 과정을 시간에 대한 용질의 농도 변화로 풀이한다(Fig. 3a)[17]. 혼합된 용



**Figure 3.** (a) LaMer model with schematic windows describing particle formation during precipitation, (b) three-component phase diagram.

매의 용해도 감소에 따라 용질 농도가 증가하여 critical nucleation concentration (CMC)라 하는 임계점을 넘기면 과포화된 용액에서 상분리가 발생하여 핵형성(nucleation) 단계에 돌입한다. 침전된 핵은 증가한 용질 농도를 감소시키기 위해 서로 합체(coalescence)하여 안정적인 크기에 도달할 때까지 성장(growth)한다. 용질 농도가 CMC 아래로 내려가면 더이상 핵형성은 발생하지 않고 평형포화농도(equilibrium saturation concentration)에 근접하며 성장이 지속되어 나노입자를 형성하고, 이후 안정화 여부에 따라 응집된다.

고전 핵생성 이론은 상평형 그림(phase diagram)에서 용액의 안정성이 나타나는 최소한의 지점인 스피노달 곡선과 두 상이 공존할 수 있는 바이노달 곡선 사이의 준안정영역(metastable region)에서 발생하는 핵형성과 성장에 초점을 맞춘 이론이다(Fig. 3b). 하지만 용액의 과포화도가 너무 높아 스피노달 곡선에 둘러 쌓인 불안

정영역(unstable region)에 도달할 경우 새로운 메커니즘이 등장한다. 이 영역에 도달한 과포화 용액은 핵형성 단계가 생략된 즉각적인 상분리현상이 발생하게 되는데, 이를 스피노달분해(spinodal decomposition)라 한다 [18]. 스피노달분해는 고전 핵생성 이론에서와 달리 CMC와 같은 상분리까지의 문턱이 존재하지 않아 시간 지연이 없으며 곧바로 성장단계에 진입하여 나노입자를 형성할 수 있다.

### 3. 공액고분자 나노입자 합성 방법

#### 3.1. Miniemulsion

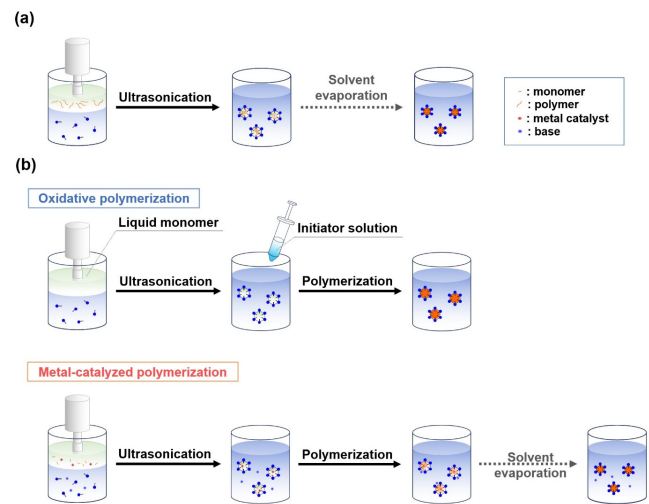
Miniemulsion으로 공액고분자 나노입자를 만드는 두 가지 방식이 존재한다. 고분자를 유기용매에 녹인 뒤에 멸전을 형성하는 후중합(post-polymerization) 방식과, 단량체가 녹아있는 유기용매로 에멸전을 형성한 뒤에 멸전에서 중합하는 직접중합(direct-polymerization) 방식이다.

##### 3.1.1. Miniemulsion Solvent Evaporation (MESE)

직접중합은 일반적으로 잔류 금속 촉매, 미반응 단량체, 그리고 부반응으로 형성된 부산물과 같은 불순물을 발생시키는데, 이들은 독성을 띄고 전하 트래핑을 일으켜 바이오 분야와 전자소자 분야에서 결합으로 작용한다 [19,20]. 후중합은 이러한 해로운 요인을 피하기 위한 선택지가 될 수 있다.

유화를 후중합방식으로 이용한 나노입자 합성은 다음과 같은 단계를 따른다. 클로로폼과 같은 물과 섞이지 않는 유기용매에 공액고분자를 녹인 뒤 계면활성제 수용액과 혼합해준다. 이후 초음파 처리를 통해 miniemulsion을 형성하고, 액적의 유기용매를 증발시켜 수분산 고체 나노입자를 얻어낸다(Fig. 4a). Miniemulsion을 형성한 뒤 용매를 증발시키는 과정을 한 번에 일컫는 표현으로 이 방법은 MESE (miniemulsion solvent evaporation)라 불린다 [21,22].

MESE를 통해 얻어낸 수분산 공액고분자 나노입자의 크기를 결정짓는 매개변수는 크게 세 가지가 있다. 첫째로 교반의 강도이다. 초음파의 진폭을 높이면 액적 분열이 더 많이 발생하여 더 작은 액적을 형성한다 [23]. 둘째로 계면활성제의 양이다. 계면활성제 양의 증가는 유기상 액적과 수상 사이의 표면장력 감소로 이어져 더 작은 액적을 얻을 수 있게 한다 [24]. 셋째로는 고분자의 농도이다. MESE에서 유기용매 증발단계는 액적의 수축을 발생시키고 고체 나노입자를 얻게 해준다. 따라서 고분자의 농도가 높을수록 입자 크기에 대한 증가된 고체 함량으로 인해 입자가 커진다 [25].



**Figure 4.** Schematic diagrams of (a) MESE process, and (b) miniemulsion polymerization processes regarding polymerization kinetics.

##### 3.1.2. Miniemulsion Polymerization

후중합방식은 고분자가 유기용매에 녹아야만 적용이 가능하므로 잘 녹지 않는 공액고분자에 대해서는 적용에 제약이 있는 반면 직접중합은 에멸전 형성 후 중합이 이루어지므로 다양한 공액고분자로서의 적용이 가능하다 [26].

중합반응에 필요한 반응물들이 miniemulsion으로 유화된 계의 액적 내에 존재하면 그 액적을 나노 반응기로 활용할 수 있다. 이러한 접근방법을 miniemulsion polymerization이라 하며, 중합 반응 메커니즘에 따라 세부적인 단계를 나눌 수 있다(Fig. 4b). Poly(3,4-Ethylene-dioxythiophene), Polypyrrole, Polyaniline과 같은 oxidative polymerization을 이용하는 공액고분자의 합성은 chain-growth kinetics를 따르는데, 이 경우 사용하는 단량체가 반응조건에서 액체상태이고 수용성 개시제를 활용한다 [27-29]. 유기용매는 사용하지 않으며 액체 단량체인 채로 계면활성제 수용액과 유화를 진행한 뒤 개시제를 넣어주어 중합반응을 일으킨다. 중합이 완료되면 수분산 고체 나노입자를 얻을 수 있다. 반면 copolymer의 경우는 일반적으로 금속촉매중합(metal-catalyzed polymerization)을 이용하며 step-growth kinetics를 따른다 [6,30]. 여기서는 사용하는 단량체가 반응조건에서 고체상태이고 개시제가 소수성의 금속촉매이므로 둘 다 유기용매에 녹인 뒤 중합반응을 돕는 염기를 녹인 계면활성제 수용액에 대해 유화한다. 이후 온도 변화 등의 반응조건을 갖추면 중합반응이 진행되며, 중합이 완료된 후 유기용매를 휘발시켜 수분산 고체 나노입자를 얻을 수 있다.

입자 크기에 대한 매개변수는 MESE와 거의 동일하다. 교반 강도가 높을수록, 그리고 계면활성제의 양이 많을수록 입자 크기가 작아진다[24,31]. 특별히 금속촉매중합의 경우는 유기용매를 휘발하는 과정을 거치므로 액적의 수축을 고려해야한다. 따라서 액적 내 합성된 고분자의 함량이 실제적인 입자 크기를 결정하게 된다.

### 3.2. Nanoprecipitation

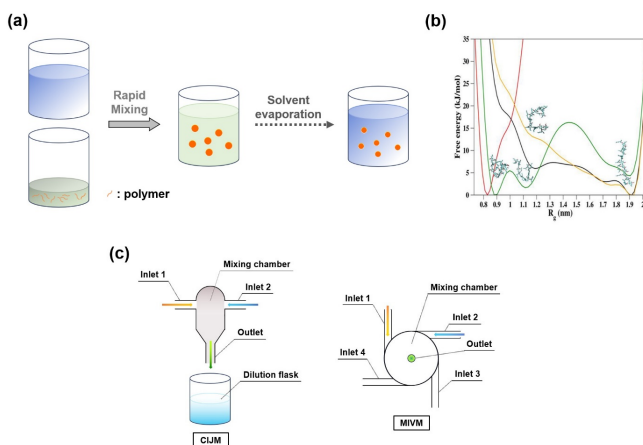
MESE와 함께 주요 후중합 방법으로 확립된 nanoprecipitation은 물과 섞이는 유기용매인 테트라히드로푸란 (THF)에 용질을 녹인 뒤 빠르게 물과 섞어서 침전을 일으키고 용매를 휘발시켜 수분산 고체 나노입자를 얻는 방법이다(Fig. 5a). 나노입자를 형성하기에 충분한 과포화를 얻기 위해서는 빠른 혼합속도가 중요하며, 일반적으로 교반이나 초음파처리가 혼합단계에 동반된다[26, 32].

Nanoprecipitation을 통해 형성된 콜로이드는 안정제나 계면활성제 없이도 안정성을 얻을 수 있다. 안정제나 계면활성제는 전하트래핑을 유발할 수 있으므로 이를 사용하지 않는 것은 전자소자분야 응용에 있어 큰 장점이다. 스스로 안정성을 얻는 원리는 공액고분자의 단단한 골격이 용매 혼합 과정에서 구부러지고 꼬이는 구조적 변화에 있다[33]. 공액고분자와 물 사이의 높은 표면 장력은 공액고분자의 자유 에너지 프로파일에 있어 변화를 주어 뾰족한 골격보다 구부러진 구조가 더

안정적이도록 한다(Fig. 5b). 이러한 고분자의 형태 변화는 고분자의 산화를 유발하며, 성장중인 나노입자의 표면에 친수성 결합을 생성시킨다. 화학적 결합에 의해 입자는 제타포텐셜 값을 가지게 되고, 정전기적 반발력으로 입자의 안정성이 얻어진다[34]. 한편 nanoprecipitation은 상평형 그림의 준안정 영역 내에서 나노입자를 형성하기 때문에 물의 부피가 THF 용액의 부피에 비해 압도적으로 커야하고, 따라서 불가피하게 매우 낮은 농도의 결과물을 내는 단점을 지닌다[35]. 이에 안정제를 사용하여 농도를 비약적으로 높이는 대신 합성 후 정화 과정(purification process)을 통해 잔류 안정제를 최소화하는 방법이 주목받고 있다[36].

플라스크를 통해 이루어지는 nanoprecipitation은 실험조건에 대한 일관성을 유지하는 것과 열 및 물질 전달을 정확하게 제어하는 것이 불가능하기 때문에 재현성(reproducibility)이 낮고, 입자의 크기분포도 좋지 않다[12]. 이러한 단점을 극복하여 산업규모로의 scale-up을 이루기 위한 전략으로 떠오르는 것은 용매의 혼합을 마이크로 규모의 액체흐름을 통해 이루는 것이다. Flash nanoprecipitation (FNP)은 수상과 유기상을 직경이 마이크로미터 단위인 분출구 통해 고속으로 분출시켜 혼합시킨다. 두 액체의 빠른 혼합을 통한 높은 과포화가 마이크로 스케일에서 이루어지므로 재현성 높은 균일한 반응속도를 얻어낼 수 있다[16]. FNP에 활용되는 장치는 Confined Impinging Jets Mixer (CIJM)와 Multi Inlets Vortex Mixer (MIVM)가 있다(Fig. 5c). CIJM은 유기용액과 수용액을 서로 마주보는 분출구로부터 고속으로 충돌시키며 혼합하고, MIVM는 서로 마주하지 않는 분출구로부터 용액을 분출시켜 소용돌이를 일으키며 혼합시킨다. 두 혼합기를 통한 입자 형성은 극도로 높은 과포화도로 인해 고전해 생성 이론뿐만 아니라 스피노달분해를 통해서도 이루어진다[32].

Nanoprecipitation은 5-50 nm 크기의 나노입자를 생성한다. 입자 크기를 제어하는 매개변수는 혼합 속도와 초기농도, 그리고 최종농도로 크게 세 가지가 있다[37]. 핵 생성속도(nucleation rate,  $J$ )는  $J = A \exp(-16\pi \gamma^3 v^2 / k^3 T^3 \ln(S))$  ( $A$ : constant,  $\gamma$ : surface tension,  $v$ : molar volume,  $k$ : Boltzmann's constant,  $T$ : absolute temperature,  $S$ : supersaturation)로 나타나며, 따라서 과포화도( $S$ )가 높을수록 증가한다[32]. 유기상과 수상의 혼합 속도를 높이면 물질 전달의 향상을 통해 더 높은 과포화를 이루므로 핵 생성속도가 빨라지고, 결국 성장보다 핵생성이 우세해져 입자의 크기가 작아지고 입자 수는 많아진다. 혼합 속도는 플라스크 기반의 nanoprecipitation에서는 교반의 세기가 해당하고 FNP에서는 유속이 해당한다. 두 번째로 초기 농도는 THF에서의 용질 농도를 의미하며, 더 높은 초기 농도는 더 많은 양의 용질을 의미하므로 입



**Figure 5.** (a) Schematic diagrams of nanoprecipitation process. (b) One-dimensional free energy profiles of the polymer in pure water (red), pure THF (black), 10% (v/v) water/THF mixture (yellow), and 75% (v/v) water/THF mixture (green). Reprinted from ref 28. Copyright 2017 American Chemical Society. (c) Tools for flash nanoprecipitation: confined impinging jets mixer (CIJM, left) and multi inlets vortex mixer (MIVM, right).



자 크기를 증가시킨다. 마지막으로 최종농도는 수상과 유기상의 부피비를 의미하며, 물의 양이 상대적으로 많을수록 과포화도가 높아져 입자 크기가 작아진다. FNP의 CIJM의 경우 희석용 플라스크의 물의 양을 통해 최종농도를 조절하고, MIVM의 경우는 유기상과 수상 흐름의 유속을 달리하며 최종농도를 조절한다.

## 4. 응용 분야

### 4.1. Organic field-effect transistors (OFETs)

Organic field-effect transistors (OFETs)는 활성층(active layer)이 유기반도체로 이루어진 metal oxide semiconductor field-effect transistors (MOSFET) 구조의 트랜지스터를 일컫는다(Fig. 6a). 기본적인 동작 원리는 다음과 같다. Gate에 바이어스 전압을 걸어주면 dielectric layer에서의 유전 분극이 발생하여 semiconductor layer에 전하가 축적(accumulation)된다. 이는 source와 drain 사이에서 전류를 흐를 수 있게 하는 조건이 되어 트랜지스터로서 기능하도록 한다.

OFETs의 active layer는 유기용매에 공액고분자를 녹인 뒤 이를 박막으로 코팅하는 solution-process가 일반적이지만 환경적인 문제에 따라 그 박막을 공액고분자 나노입자 콜로이드로 코팅하는 방법이 주목받고 있다. 하지만 이 방법은 활성층을 구성하는 입자들 사이의 공극(voids) 및 입자를 형성할 때 사용된 계면활성제에 의해 본질적으로 solution-process보다 전기적 성능이 낮은 수치를 보일 수밖에 없다. 이러한 한계를 극복하기 위한 방법으로는 콜로이드 특성을 제어해야 하며, 이와 관련된 파라미터는 다음의 3가지가 있다. 먼저는 입자의 크기가 작아야 한다. [38] 나노입자들로 이루어진 활성층에서 입자와 입자사이의 빈 공간은 전류가 흐르지 않는 공극이다. 이러한 공극을 최소화하려면 입자의 크기를 최소화하여 활성층을 촘촘히 구성해야 한다. 둘째

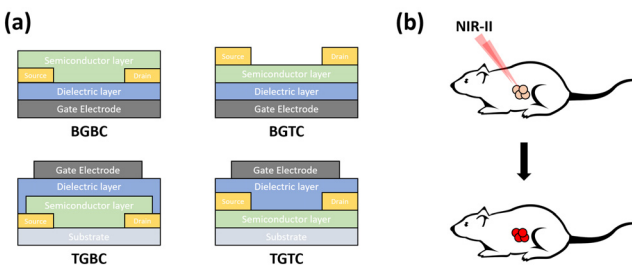
로는 입자 내부의 결정성이 높아야 한다[39]. 공액고분자는 그 단일 분자 내부에서는 conjugation을 따라 전류가 흐르지만, 분자와 분자 사이에서는 electron hopping을 통해 전류가 흐르기 때문에  $\pi$ - $\pi$  stacking에 의한 고분자의 정렬, 즉 결정성이 전기적 성능에 직접적인 영향을 준다. 마지막으로는 불순물 및 계면활성제의 최소화이다[40]. 이들은 전하 트래핑을 유발하기 때문에 전기적 성능에 악영향을 주는 요소들이다.

OFETs의 활성층을 이루는 콜로이드를 합성하기에 Nanoprecipitation은 매우 작은 입자를 형성할 수 있고 계면활성제를 사용하지 않아도 되는 장점이 있지만, 입자 형성 과정에서 고분자들이 구부러지면서 서로 뭉치며 nucleation and growth가 발생하기 때문에 결정성 측면에서 본질적인 단점이 있다. 한편, miniemulsion을 활용하는 합성법들은 solvent evaporation process에서 용매가 액적 내부로부터 탈출하는 과정을 통해 액적 내 물질의 재배열(rearrangement)을 유도한다 [35]. 이때 결정성(crystallinity)이 더욱 증가되기 때문에 친환경적 OFETs와 관련된 다수의 연구들은 MESE 또는 miniemulsion polymerization을 콜로이드 합성방법으로 채택한다. 사용된 계면활성제 및 합성 후 남아있는 불순물들은 1차적으로는 dialysis와 centrifugation과 같은 각종 정화과정을 통해 최소화된다. [40] 더 나아가 박막형성 후 2차적으로 에탄올을 통해 박막에서 계면활성제만 선택적으로 녹여 지워내는 alcohol washing 기법이 활용된다[40]. Turner 그룹에서는 miniemulsion polymerization을 이용하여 합성한 Scheme 1의 P7과 P8 콜로이드를 먼저 dialysis를 통해 정화한 뒤 OFETs 활성층으로 코팅한 후, alcohol washing 기법을 이용해 박막에 남아있는 계면활성제를 최소화하여 solution process에 근접하는 전기적 성능을 얻어냈다[41].

### 4.2. Optical bioimaging

공액고분자 나노입자는 바이오분야에서 bioimaging agent로 활발히 연구되어왔다(Fig. 6b). 바이오 분야에서는 세포 투과(tissue penetration)가 우수하고 세포의 자발형광(autofluorescence) 현상이 가장 적은 NIR-II 영역(1000-1700 nm)의 전자기파가 활용되며, 공액고분자의 경우는 excitation 이후 relaxation 과정이 NIR 영역에서의 fluorescence를 통해 발생하도록 밴드갭이 조정된 도너-억셉터 공액고분자가 활용된다. 또한 목표세포에 도달한 후 고분자가 세포 내부로 흡수(uptake)되는 bio-recognition을 위해 공액고분자 나노입자의 표면에 bio-targeting moieties functionalization해주는 과정이 필요하다.

공액고분자 나노입자를 bioimaging agent로 활용하기 위해 요구되는 콜로이드 특성으로는 크게 두 가지가 있



**Figure 6.** (a) MOSFET structures. BGBC, BGTC, TGBC, and TGTC refer bottom gate bottom contact, bottom gate top contact, top gate bottom contact, and top gate top contact, respectively. (b) Schematic illustration of fluorescence bioimaging.

다. 먼저는 100 nm 이하의 작은 입자이어야 한다. 입자의 크기가 작을수록 세포 이물 흡수(endocytosis)가 빠르며, 혈액순환을 따라 목표세포에 도달할 확률이 높아진다[42,43]. 다음으로는 불순물이 없어야 한다. 생체 내부에 투입되기 때문에 세포독성을 지니는 각종 불순물들에 특히 민감하다.

Miniemulsion polymerization은 직접 중합에 해당하기 때문에 각종 불순물들이 발생하여 바이오 분야에서는 적합하지 않다. MESE의 경우는 대체로 sodium dodecyl sulfate (SDS)를 계면활성제로 활용하는데, 이는 세포독성 때문에 생체적합성이 부족하다. 한편 Nanoprecipitation은 후중합 방식으로 합성과정에서 발생하는 불순물을 피할 수 있고, SDS와 같은 세포독성의 계면활성제를 필수로 요하지 않아 바이오 분야에서 가장 활발히 활용되는 공액고분자 나노입자 합성 방법이다. Chochos 그룹에서는 nanoprecipitation을 통해 thiophene과 quinoxaline으로 이루어진 도너-억셉터 공액고분자(P9)의 콜로이드를 얻어냈다[44]. 생체적합성 amphiphilic copolymer인 poly(ethylene glycol) methyl ether-block-poly(lactic co-glycolic acid) (PEG-PLGA)를 안정제로 활용하였으며, 20 nm의 작은 입자 크기를 얻어낸 뒤 absorption 및 photoluminescence spectra를 분석하여 fluorescence bioimaging agent로서의 활용 가능성을 입증하였다.

## 5. 결론

본 총설에서는 공액고분자 나노입자 합성의 토대가 되는 두 가지 원리와 그에 해당하는 합성방법들 및 관련 응용분야들을 소개하였다. 첫 번째로 물과 섞이지 않는 유기용매를 계면활성제와 외력을 통해 액적 형태로 물에 분산시키는 유화를 살펴보았고, 해당하는 합성방법으로 MESE와 Miniemulsion polymerization을 소개하였다. 두 번째로는 물과 섞이는 유기용매에 물을 빠르게 혼합하여 유기용매의 용질에 대한 용해도를 감소시켜 상분리를 유도하는 침전을 살펴보았고, 해당하는 합성방법으로 Nanoprecipitation을 소개하였다. MESE는 후중합 방식으로 중합 과정에서 파생된 다양한 불순물들을 피할 수 있지만 유기용매의 용해도에 의존적이며, miniemulsion polymerization은 직접중합 방식으로 다양한 공액고분자로서의 적용이 가능하지만 중합반응으로 인한 불순물 처리가 관건이다. Nanoprecipitation은 유화를 통한 합성방법들에 비해 상대적으로 작은 크기의 입자를 얻어낼 수 있는 방법이며 전하트래핑을 유발하는 계면활성제를 사용하지 않아도 입자를 얻어낼 수 있는 장점이 있지만 결과물의 농도가 매우 낮다는 단점이 있다. 이에 안정제를 사용하여 농도를 높인 뒤 잔류 안정제를 효과적으로 지워내는 연구가 주목받고 있다. Nano-

precipitation의 또다른 단점인 낮은 재현성과 관련하여서는 연구의 추세가 마이크로스케일의 반응 규모에서 액체의 흐름을 혼합의 원리로 이용하는 FNP를 통해 극복하는 방향으로 흘러가고 있다. 공액고분자 나노입자의 대표적인 응용분야로는 OFETs와 Optical bioimaging을 소개하였다. 각각의 분야가 요구하는 특성과 나노입자화 방법들의 특징을 연결지어 각 분야에서의 합리적인 선택에 대한 고찰 및 관련 연구들을 살펴보았다.

공액고분자의 나노입자화는 현재까지 전자소자분야에서 유기용매를 통해 active layer를 코팅하는 기존의 방법에 비해 좋은 성능을 보이지 못하고 있다. 입자크기가 균일하지 못해 생기는 공극, 완전히 제거되지 못한 계면활성제와 불순물 등이 전하트래핑의 주요 원인으로 지목되고 있다. 하지만 제거가 용이한 안정제 및 정밀한 정화작업에 대한 연구가 진행중에 있으므로 근 미래에는 공액고분자의 나노입자화가 상업화의 수준까지 이를 것을 기대해본다.

## 감사의 글

이 연구는 대한민국 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행되었음(No. 2022K1A4A7A04094482 and 2023R1A2C1005015).

## References

1. M. J. Kang and H. Y. Woo, *Polym. Sci. Technol.*, **20**, 320 (2009).
2. R. Wang, C. Zhang, W. Wang, and T. Liu, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **48**, 4867 (2010).
3. T. F. Abelha, T. W. Phillips, J. H. Bannock, A. M. Nightingale, C. A. Dreiss, E. Kemal, L. Urbano, J. C. deMello, M. Green, and L. A. Dailey, *Nanoscale*, **9**, 2009 (2017).
4. T. Chen, H. Yin, Z. Q. Chen, G. F. Zhang, N. H. Xie, C. Li, W. L. Gong, B. Z. Tang, and M. Q. Zhu, *Small*, **12**, 6547 (2016).
5. K. Li and B. Liu, *J. Mater. Chem.*, **22**, 1257 (2012).
6. J. M. Behrendt, J. A. Esquivel Guzman, L. Purdie, H. Willcock, J. J. Morrison, A. B. Foster, R. K. O'Reilly, M. C. McCairn, and M. L. Turner, *React. Funct. Polym.*, **107**, 69 (2016).
7. M. Kim, S. U. Ryu, S. A. Park, K. Choi, T. Kim, D. Chung, and T. Park, *Adv. Funct. Mater.*, **30**, 1904545 (2019).
8. W. Dong, Z. Ma, Q. Duan, and T. Fei, *Dyes Pigment.*, **159**, 128 (2018).
9. F. Almyahi, T. R. Andersen, N. A. Cooling, N. P.

- Holmes, M. J. Griffith, K. Feron, X. Zhou, W. J. Belcher, and P. C. Dastoor, *Beilstein J. Nanotechnol.*, **9**, 649 (2018)
10. J. Cho, K. H. Cheon, H. Ahn, K. H. Park, S. K. Kwon, Y. H. Kim, and D. S. Chung, *Adv. Mater.*, **27**, 5587 (2015).
  11. J. Cho, S. Yoon, K. M. Sim, Y. J. Jeong, C. E. Park, S. K. Kwon, Y. H. Kim, and D. S. Chung, *Energy Environ. Sci.*, **10**, 2324 (2017).
  12. J. Nette, P. D. Howes, and A. J. deMello, *Adv. Mater. Technol.*, **5**, 2000060 (2020).
  13. K. Landfester, *Macromol. Rapid Commun.*, **22**, 896 (2001).
  14. B. Abismaïl, J.P. Canselier, A.M. Wilhelm, H. Delmas, and C. Gourdon, *Ultrason. Sonochem.*, **6**, 75 (1999).
  15. S. P. Siva, K. W. Kow, C. H. Chan, S. Y. Tang, and Y. K. Ho, *Ultrason. Sonochem.*, **55**, 348 (2019).
  16. J. Tao, S. F. Chow, and Y. Zheng, *Acta Pharm. Sin. B*, **9**, 4 (2019).
  17. D. Horn and J. Rieger, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **50**, 4330 (2001).
  18. C. Shuyan, X. Xu, and W. Xiaoxiao, *China Pet. Process. Petrochem. Technol.*, **19**, 32 (2017).
  19. R. H. Staff, D. Schaeffel, A. Turshatov, D. Donadio, H. J. Butt, K. Landfester, K. Koynov, and D. Crespy, *Small*, **9**, 3514 (2013).
  20. I. Limayem, C. Cgarcosset, and H. Fessi, *Sep. Purif. Technol.*, **38**, 1 (2004).
  21. M. Peters, N. Zaquen, L. D'Olieslaeger, H. Bove, D. Vanderzande, N. Hellings, T. Junkers, and A. Ethirajan, *Biomacromolecules*, **17**, 2562 (2016).
  22. G. Mistlberger, A. L. Medina-Castillo, S. M. Borisov, T. Mayr, A. Fernández-Gutiérrez, J. F. Fernandez-Sanchez, and I. Klimant, *Microchim. Acta*, **172**, 299 (2010).
  23. L. Parrenin, G. Laurans, E. Pavlopoulou, G. Fleury, G. Pecastaings, C. Brochon, and L. Vignau, G. Hadziioannou, and E. Cloutet, *Langmuir*, **33**, 1507 (2017).
  24. X. Zhao, Q. Meng, J. Liu, and Q. Li, *Dyes Pigm.*, **100**, 41 (2014).
  25. L. L. Hecht, C. Wagner, K. Landfester, and H. P. Schuchmann, *Langmuir*, **27**, 2279 (2011).
  26. J. Pecher and S. Mecking, *Chem. Rev.*, **110**, 6260 (2010)
  27. N. Y. Abu-Thabit, *J. Chem. Educ.*, **93**, 1606 (2016)
  28. M. Ruppert, U. Ziener, and K. Landfester, *Colloid Polym. Sci.*, **289**, 1321 (2011)
  29. S. Bhadra, N. K. Singha, and D. Khastgir, *Synth. Met.*, **156**, 1148 (2006)
  30. J. Pecher, J. Huber, M. Winterhalder, A. Zumbusch, and S. Mecking, *Biomacromolecules*, **11**, 2776 (2010)
  31. K. Landfester, *Adv. Mater.*, **13**, 765 (2001).
  32. W. S. Saad and R. K. Prud'homme, *Nano Today*, **11**, 212 (2016).
  33. A. Ghosh, B. Jana, S. Chakraborty, S. Maiti, B. Jana, H. N. Ghosh, and A. Patra, *J. Phys. Chem. C*, **121**, 21062 (2017).
  34. S. N. Clifton, D. A. Beattie, A. Mierczynska-Vasilev, R. G. Acres, A. C. Morgan, and T. W. Kee, *Langmuir*, **26**, 17785 (2010).
  35. M. Rammal, P. Lévêque, G. Schlatter, N. Leclerc, and A. Hébraud, *Mater. Chem. Front.*, **4**, 2904 (2020).
  36. C. Xie, T. Heumuller, W. Gruber, X. Tang, A. Classen, I. Schuldes, M. Bidwell, A. Späth, R. H. Fink, T. Unruh, I. McCulloch, N. Li, and C. J. Brabec, *Nat. Commun.*, **9**, 5335 (2018).
  37. G. Prunet, L. Parrenin, E. Pavlopoulou, G. Pecastaings, C. Brochon, G. Hadziioannou, and E. Cloutet, *Macromol. Rapid Commun.*, **39**, 1700504 (2018).
  38. S. H. Yu, H. G. Song, J. Cho, S.-K. Kwon, Y.-H. Kim, D. S. Chung, *Chem. Mater.*, **30**, 4808 (2018).
  39. R. R. Rosencrantz, K. Rahimi, A. J. Kuehne, *J. Phys. Chem. B*, **118**, 6324 (2014).
  40. K. M. Sim, S. Yoon, S. K. Kim, H. Ko, S. Z. Hassan, D. S. Chung, *ACS Nano*, **14**, 415 (2020).
  41. A. Rahmanudin, R. Marcial-Hernandez, A. Zamhuri, A. S. Walton, D. J. Tate, R. U. Khan, S. Aphichatpanichakul, A. B. Foster, S. Broll, M. L. Turner, *Adv. Sci.*, **7**, 2002010 (2020).
  42. N. Anwar, A. Rix, W. Lederle, A. J. Kuehne, *Chem. Commun.*, **51**, 9358 (2015).
  43. J. D. Robertson, L. Rizzello, M. Avila-Olias, J. Gaitzsch, C. Contini, M. S. Magon, S. A. Renshaw, G. Battaglia, *Sci. Rep.*, **6**, 27494 (2016).
  44. P. Koralli, A. D. Nega, L. E. Vagiaki, A. Pavlou, M. G. Siskos, A. Dimitrakopoulou-Strauss, V. G. Gregoriou, C. L. Chochos, *Mater. Chem. Front.*, **4**, 2357 (2020).