

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국



(10) 국제공개번호

(43) 국제공개일
2017년 11월 9일 (09.11.2017) WIPO | PCT

WO 2017/191931 A1

(51) 국제특허분류:

C08J 5/22 (2006.01) H01L 51/44 (2006.01)
C08L 79/02 (2006.01) H01L 51/00 (2006.01)
C08L 39/06 (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2017/004455

(22) 국제출원일: 2017년 4월 26일 (26.04.2017)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2016-0054148 2016년 5월 2일 (02.05.2016) KR

(71) 출원인: 한양대학교 산학협력단 (INDUSTRY-UNIVERSITY COOPERATION FOUNDATION HANYANG UNIVERSITY) [KR/KR]; 04763
서울시 성동구 왕십리로 222, Seoul (KR).

(72) 발명자: 김종만 (KIM, Jongman); 05393 서울시 강
동구 풍성로 128, 201동 1905호, Seoul (KR). 이찬우
(LEE, Chanwoo); 06190 서울시 강남구 영동대로 65길
31, Seoul (KR). 김태근 (KIM, Taegeun); 34963 대전시
중구 계백로 1716번길 87, 303동 1601호, Daejeon (KR).
이경찬 (UH, Kyungchan); 14548 경기도 부천시 길주로
262, A동 703호, Gyeonggi-do (KR).

(74) 대리인: 특허법인 이상 (E-SANG PATENT & TRADE-
MARK LAW FIRM); 06747 서울시 서초구 바우피로
188, 3층, Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국
내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC,

EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU,
ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA,
LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN,
MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE,
PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE,
SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT,
TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

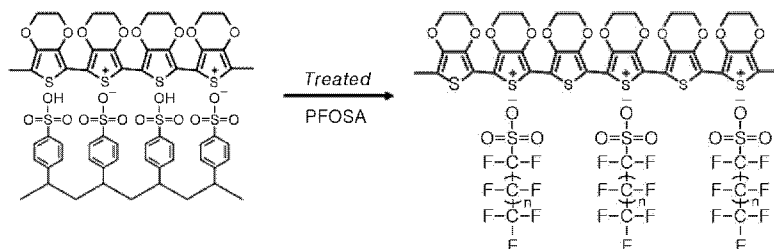
(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역
내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE,
LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유
럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK,
MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

(54) Title: METHOD FOR PREPARING PERFLUORINATED ACID-TREATED CONDUCTIVE POLYMER THIN FILM AND USE OF SAME

(54) 발명의 명칭: 과불소화산 처리된 전도성 고분자 박막의 제조방법 및 이의 용도



(57) Abstract: The present invention relates to a method for preparing a perfluorinated acid-treated conductive polymer thin film and the use of same and, more particularly, to a method for preparing a conductive polymer thin film which enables long-term maintenance of high conductivity and the use of same. The present invention enables novel enhancement and long-term maintenance of the electrical conductivity of a polymer thin film by means of applying a perfluorinated-acid dopant having an amphiphilic molecular structure.

(57) 요약서: 본 발명은 과불소화산 처리된 전도성 고분자 박막의 제조방법 및 이의 용도에 관한 것으로, 더욱 구체적으로 장기간 동안 고전도도를 유지시킬 수 있는 전도성 고분자 박막의 제조방법과 이의 용도에 관한 것이다. 본 발명에 따르면 양친성 분자 구조를 가진 과불소화산 도펀트를 적용함으로써 전도성 고분자 박막의 전기 전도도를 획기적으로 향상시키고 이를 장기간 유지할 수 있다.



WO 2017/191931 A1

명세서

발명의 명칭: 과불소화산 처리된 전도성 고분자 박막의 제조방법 및 이의 용도

기술분야

- [1] 본 발명은 과불소화산 처리된 전도성 고분자 박막의 제조방법 및 이의 용도에 관한 것으로, 더욱 구체적으로 장기간 동안 고전도도를 유지시킬 수 있는 전도성 고분자 박막의 제조방법과 이의 용도에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 종래의 ITO와 같은 무기물 금속 소재는 전기전도도가 높고 투명하여 전자소재 분야에 있어서 다양한 분야의 전극소재로 이용되고 있다. 그러나 소재가 금속소재로 구성되어 있어 박막필름 형태로 제조하기 위해서는 고가의 증착 장비가 필요하다.
- [3] 이러한 한계 때문에, 디스플레이 장치 내부의 박막트랜지스터 혹은 배선 전극을 유연한 전도성 고분자로 대체하려는 노력들이 있어 왔다. 이러한 전자소자는 높은 전기전도도와 장기간 안정성을 지닌 전도성 고분자 소재가 절실히 요구된다. 하지만 전도성 고분자의 공액 구조는 가시광선을 흡수하기 때문에 투과도가 낮고 투명전극 ITO에 비해 전기 전도도가 매우 낮을 뿐만 아니라 공기 중 혹은 화학적 환경에 불안정하여 외부에 노출 시 전기 전도도가 급격히 감소되는 치명적인 단점이 있다. 일반적으로 전도성 고분자의 투과도를 높이기 위해서는 얇은 박막으로 코팅하여야 하는데, 이럴 경우 표면 저항이 높아져서 실제 투명전극으로 응용하기에는 어려운 점이 있다. 또한 기존의 ITO 전극 (5000 S/cm 이상)에 비하여 전기전도도가 매우 낮은 문제가 있다.
- [4] 전도성 고분자로서 상업적으로 널리 사용되고 있는 PEDOT:PSS의 전기전도도는 1 S/cm 정도로 전기전도도가 낮으며 수용성이라 습도에 노출될 경우 팽윤 현상에 의해 필름 형상이 무너지며 전기전도도 또한 민감하게 반응하는 문제가 있다. 따라서 태양전지 등에 사용되는 전해질 층과 접촉하면 급격한 전기전도도 변화로 인하여 전극소재에는 사용될 수 없다. 수용성이 아닌 폴리아닐린 전도성 고분자의 경우도 마찬가지로 장기간 방치하면 공기 안정성이 매우 떨어져 전기전도도 감소를 피할 수 없으며 여러 가지 화학물질에 대하여 전기전도도가 민감하게 감응하여 전극소재로서는 치명적인 단점이 있다. 한편, 전도성 고분자의 전기적 특성 향상에 위해 많은 연구가 진행되어 왔으며 폴리아닐린의 경우, 지금까지 캄포술포산 (CSA)이 가장 좋은 도판트로 알려져 있다(전기전도도 약 102 S/cm).
- [5] 최근 발표된 비특허문헌 (Solution-Processed Metallic Conducting Polymer Films as Transparent Electrode of Optoelectronic Devices, Advanced Materials 2012, 24, 2436-2440)에 의하면, 1.0 M의 황산용액을 PEDOT:PSS 박막에 떨어뜨려

전기전도도 3,065 S/cm를 얻었다는 보고가 있으며 유전상수가 큰 용매일수록 비례하여 전기전도도 증가가 관찰되었다. 하지만 이렇게 제조된 전도성 고분자 박막의 전기전도도에 대한 장기안정성에 대한 보고는 아직 없으며, 일반적으로 거의 대부분의 전도성 고분자의 전기 전도도는 시간이 지남에 따라 급격히 감소되는 현상이 일어나 현실적으로 전자소자에 적용이 불가능하다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [6] 본 발명은 전기전도도와 장기안정성이 떨어지는 전도성 고분자의 단점을 보완할 수 있는, 과불소화산 처리된 전도성 고분자 박막의 제조방법과 이의 용도를 제공한다.

과제 해결 수단

- [7] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 전도성 고분자 용액을 기재 상에 코팅하여 박막을 형성한 후, 하기 화학식 1로 표시되는 과불소화산으로 처리하여 전도성 고분자 박막을 제조할 수 있다.
- [8] [화학식 1]
- [9] $\text{CF}_3-(\text{CF}_2)_n-\text{A}$
- [10] 상기 화학식에서,
- [11] n 은 3 ~ 20이고,
- [12] A 는 SO_3H , OPO_3H 또는 CO_2H 임.
- [13] 더욱 바람직하게는, 상기 화학식 1의 n 은 4 ~ 9, 구체적으로는 6 ~ 8의 범위일 수 있다.
- [14]
- [15] 도 1은 전도성 고분자 PEDOT:PSS에 과불소화산을 도핑시켜 생성된 자발배향 층구조를 나타내는 모식도이다 (n 은 6).
- [16] 도 1을 참조하면, 상기 화학식 1의 과불소화산은 분자 내에 탄소 주사슬에 수소 대신 불소원자가 치환되어있어 초소수성, 초발수성, 내화학적성을 가지며 또한 탄소 주사슬 말단에 친수성이 큰 술폰산기, 인산기, 혹은 카르복시산기가 치환되어있어 분자 내에 친수성과 소수성을 동시에 가진 양친성 (amphiphilic) 분자 구조를 가지고 있다. 일반적으로 양친성 물질은 세포막에서처럼 분자들이 자발배향된 층구조를 가지게 되는데, 본 발명의 과불소화산에 있는 친수성 작용기(술폰산 등)는 전도성 고분자에 양이온 도핑이 가능하여 전기전도도를 향상시킬 수 있을 작용기로 사용될 수 있고, 초소수성의 알킬 사슬의 자발 배향된 층구조를 가지게 되면 전도성 고분자를 펼쳐진(extended) 구조로 유도할 수 있어 공액 고분자의 주사슬 내에 전자들이 더 쉽게 흐를 수 있게 도와 줄 수 있다. 일반적으로 전도성 고분자의 경우 공기 중 수분 및 각종 오염 물질에 의해서 산화되어 전기전도도 면에서 장기 안정성이 매우 떨어지는 단점이 있다. 과불소화된 알킬 사슬 작용기는 자발배향된 층구조 뿐 만 아니라 초발수 성질을

유도하여 공기 중에 있는 수분 또는 공기 오염 물질을 효과적으로 차단하는 막처럼 작용할 수 있다. 결과적으로 과불소화산의 역할은 전도성 고분자 사슬을 펴주는 역할을 하여 전기가 잘 흐를 수 있는 분자 구조를 가지게 하며 동시에 전기전도도의 장기안정성을 가질 수 있게 한다.

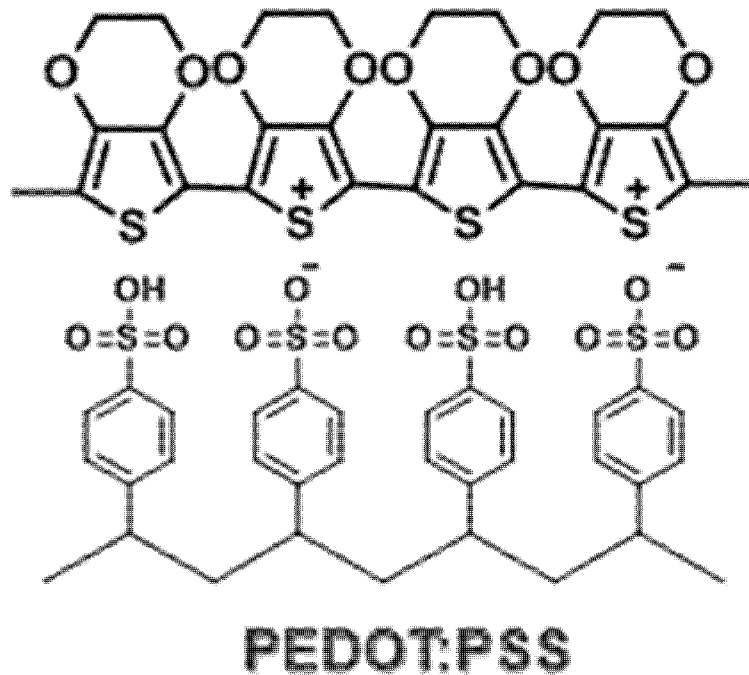
[17] 상기 화학식 1에서, n 은 3 ~ 20일 수 있고 가장 바람직하게는 n 은 4 ~ 9일 수 있다. n 값이 3 미만인 경우에는 전도성 고분자의 전기 전도도를 장기적으로 유지하는 것에 어려움이 있고, n 값이 20을 초과하는 경우 분자의 크기가 커서 고분자 내부로 침투가 어려워 도핑이 잘 안되며, 전기 전도도가 낮아지는 문제가 있다.

[18] 상기 전도성 고분자는 PEDOT:PSS, 폴리아닐린 또는 폴리 피롤일 수 있다.

[19] 상기 전도성 고분자는 하기 화학식 2, 화학식 3 또는 화학식 4로 표시되는 화합물일 수 있다.

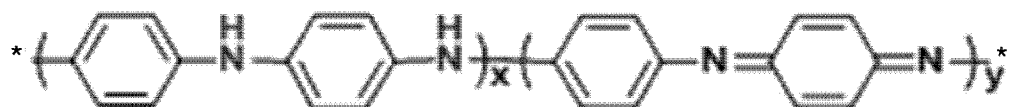
[20] [화학식 2]

[21]



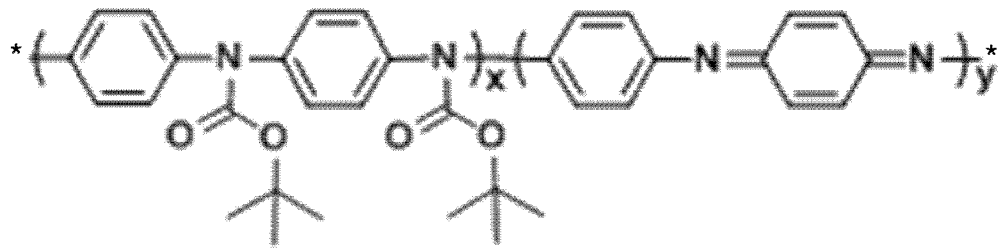
[22] [화학식 3]

[23]



[24] [화학식 4]

[25]



PANI-(t-Boc)

- [26] 상기 전도성 고분자가 상기 화학식 2에 나타낸 PEDOT:PSS 인 경우, 상기 화학식 1에 나타낸 과불소화산의 처리에 의해 PSS는 과불소화산으로 치환될 수 있다. 다시 말해서, 이 경우, 상기 과불소화산 처리된 전도성 고분자 박막 내에는 전도성 고분자인 PEDOT과 도펀트인 상기 과불소화산이 존재할 수 있다.
- [27] 한편, 상기 전도성 고분자가 상기 화학식 4에 나타낸 t-Boc-폴리아닐린인 경우, 상기 화학식 1에 나타낸 과불소화산의 처리에 의해 t-Boc-폴리아닐린 중 일부는 t-Boc가 탈리된 에메랄딘 베이스 상태의 폴리아닐린으로 돌아갈 수 있다. 이 경우, 전도성의 향상이 나타날 수 있다.
- [28] 상기 과불소화산으로 처리하는 단계는 과불소화산 수용액을 전도성 고분자 박막 위에 도포 한 후 80 ~ 120 °C에서 2 ~ 60분 동안, 더욱 바람직하게는 100 °C에서 5 ~ 30분 동안 가열하는 방법으로 수행할 수 있다.
- [29] 이 때 과불소화산 수용액은 10 ~ 50(wt/v)%일 수 있고, 더욱 바람직하게는 30 (wt/v)%일 수 있다.
- [30]
- [31] 또한 본 발명의 다른 실시예에 따르면, 전도성 고분자 용액에 상기 화학식 1로 표시되는 과불소화산을 혼합한 후, 기재 상에 코팅하여 전도성 고분자 박막을 제조할 수 있다.
- [32] 이 때, 상기 전도성 고분자 용액의 용질과 과불소화산은 100:0.01~50의 중량비로 혼합될 수 있다. 더욱 바람직하게는 100:10~30 중량비로 혼합될 수 있다.
- [33] 전도성 고분자가 화학식 3,4의 폴리아닐린인 경우, 화학식 3, 4의 폴리아닐린 단위체와 상기 화학식 1의 과불소화산은 100:0.01~50의 중량비로 혼합될 수 있고, 더욱 바람직하게는 100:10~30 중량비로 혼합될 수 있다.
- [34]
- [35] 전도성 고분자 용액에 과불소화산을 혼합하여 박막을 제조하는 경우, 과불소화산을 전도성 고분자의 중량비에 알맞게 조절하여 혼합할 수 있다. 즉 과불소화산을 상기 범위로 혼합하여 이용하는 경우, 도핑시에 생기는 전도성 고분자의 구조에 라디칼 양이온과 같은 폴라론 밴드가 비편재화 됨으로써 고분자 사슬 내에서 전자가 잘 흐를 수 있는 도핑 레벨로 효과적으로 조절될 수

있다. 이에 따라, 제조되는 박막의 전기전도도 및 장기안정성을 획기적으로 개선할 수 있다.

[36]

[37] 상기 기재(기판 또는 모재)는 실리콘 웨이퍼, 유리판, PET 플라스틱 기판, 종이 및 금속기판으로 이루어진 군에서 선택될 수 있다. 본 발명에 따른 방법은 유리, 실리콘 웨이퍼 등뿐만 아니라 플렉서블한 PET 기판에서도 박막이 잘 형성될 수 있다.

[38] 상기 전도성 고분자 용액의 용매는 물, 메타크레졸, 테트라하이드로퓨란 또는 클로로포름일 수 있다.

[39] 상기 박막은 스핀 코팅법 또는 닥터 블레이드 법 등으로 형성할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 전도성 고분자 등 위에서 설명한 것과 동일한 부분은 생략한다.

[40]

[41] 또한 본 발명은, 상기 화학식 1로 표시되는 과불소화산으로 처리한 전도성 고분자 박막으로 이루어진 투명전극소재를 제공한다. 전도성 고분자 등 위에서 설명한 것과 동일한 부분은 생략한다.

[42] 또한 본 발명은 전도성 고분자 용액을 기재 상에 코팅하여 박막을 형성한 후, 상기 화학식 1로 표시되는 과불소화산으로 처리하는 단계를 포함하여 구성되는 전도성 고분자 박막의 전기 전도도 안정화 방법을 제공한다.

[43] 아울러 본 발명은 전도성 고분자 용액에 상기 화학식 1로 표시되는 과불소화산을 혼합한 후, 기재 상에 코팅하여 박막을 형성하는 단계를 포함하여 구성되는 전도성 고분자 박막의 전기 전도도 안정화 방법을 제공한다.

[44] 또한 전도성 고분자 및 하기 화학식 1로 표시되는 과불소화산을 포함하여 구성되는, 전도성 고분자 박막 제조용 조성물을 제공한다. 상기 조성물에는 전도성 고분자와 과불소화산이 100:0.01~50의 중량비로 포함될 수 있다. 전도성 고분자가 폴리아닐린 에머랄딘 염기일 때, 폴리아닐린 에머랄딘 염기와 과불소화산은 100:5~30의 중량비로 포함될 수 있다. 전도성 고분자 등 위에서 설명한 것과 동일한 부분은 생략한다.

발명의 효과

[45] 본 발명에 따르면 양친성 분자 구조를 가진 과불소화산 도펀트를 적용함으로써 전도성 고분자 박막의 전기전도도를 획기적으로 향상시키고 이를 장기간 유지할 수 있다. 본 발명에 따른 과불소화산은 탄소사슬에 수소 대신에 불소원자가 치환되어 초소수성 성질을 가진다. 또한 사슬 말단에 술폰산, 인산, 카르복시산과 같은 친수성기가 치환된 양친성 단량체 화합물로서 자발 배향될 수 있는 구조를 가지고 있다. 또한 본 발명에 따른 과불소화산은 전도성 고분자에 비해 분자량이 적어서 전도성 고분자에 상대적으로 침투하기도 쉬워 분자 전체에 비편재화된 형태로 골고루 도핑이 가능하다.

- [46] 일반적으로 과불소화 화합물은 고유한 성질로 초발수성 및 내화학성을 가진다. 초소수성의 과불소화된 탄화수소 화합물은 물과 기름 성분을 밀어낼 수 있으며 화학적 안정성이 매우 큰 고유의 성질로 인하여 초발수용 코팅 재료에 응용된다. 과불소화산은 전기음성도가 가장 큰 F 원자가 치환되어 전자를 끌어당기는 유도효과로 인하여 술폰산 등의 산성도 및 유전상수가 커지게 된다. 따라서 과불소화산은 전도성 고분자를 효과적으로 양이온 도핑시켜 전기전도도를 획기적으로 높일 수 있다. 또한 과불소화산이 전도성 고분자에 도핑되면 자발 배향된 초소수성의 알킬 사슬 때문에 물이나 화학물질을 효과적으로 막을 수 있어서 공기 중에 장기간 보관하거나 다양한 유기산 및 염기 조건에서도 전기전도도 감소가 일어나지 않는 공기안정성 및 화학안정성을 부여할 수 있다.
- [47] 또한 본 발명에 따라 제조되는 전도성 고분자의 박막은 각종 디스플레이, OLED, 태양전지 정공 수송층 등 수많은 유기전자소자에 사용될 수 있다. 특히 본 발명의 소재는 고전도성, 높은 투과도 및 장기안정성이 확보될 수 있어 ITO 소재를 대체하여 투명전극 소재로 사용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [48] 도 1은 전도성 고분자 PEDOT:PSS에 과불소화산을 도핑시켜 생성된 자발배향 층구조를 나타내는 모식도이다 (n은 6).
- [49] 도 2는 실시예 1에 따른 전도성 고분자 박막의 이미지이다: (a) 유리기판 (스핀 코팅 전) (b) 전도성 고분자 용액 스핀 코팅 후 (c) 과불소화산 처리 후
- [50] 도 3은 실시예 3에 따른 전도성 고분자 박막의 이미지이다: (a) 스핀 코팅 전 (b) 과불소화산 처리 후 (c) 전도성 고분자 용액 스핀 코팅 후
- [51] 도 4는 실시예 1 및 비교예 1, 2에 따른 전도성 고분자 박막의 전기전도도를 나타내는 그래프이다.
- [52] 도 5는 실시예 1 및 비교예 2에 따른 전도성 고분자 박막의 UV 스펙트럼 분석 결과를 나타내는 그래프이다.
- [53] 도 6은 실시예 1 및 비교예 2에 따른 전도성 고분자 박막의 적외선 스펙트럼 분석 결과를 나타내는 그래프이다.
- [54] 도 7은 실시예 1 및 비교예 1, 2에 따른 전도성 고분자 박막의 라만 스펙트럼 분석 결과를 나타내는 그래프이다.
- [55] 도 8은 실시예 1 및 비교예 1, 2에 따른 전도성 고분자 박막의 투과도를 비교한 그래프이다.
- [56] 도 9는 비교예 3에 따른 전도성 고분자 박막의 전기전도도를 나타내는 그래프이다.

발명의 실시를 위한 형태

- [57] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 보다 상세하게 설명한다. 본 발명의 목적, 특징, 장점은 이하의 실시예를 통하여 쉽게 이해될 것이다. 본 발명은 여기서 설명하는 실시예에 한정되지 않고, 다른 형태로 구체화될 수도 있다. 여기서

소개되는 실시예는 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 하기 위해 제공되는 것이다. 따라서 이하의 실시예에 의해 본 발명이 제한되어서는 안 된다.

[58]

[59] 실시예 1: 과불소화산(PFOSA: 탄소수 8)이 도핑된 PEDOT:PSS 박막의 제조
[60] PEDOT:PSS 수용액(Clevioss)을 0.45 mm의 필터를 사용하여 여과하여 고체상의 미세 입자를 제거한 후 유리 혹은 투명 기판에 스핀 코팅하여 균일한 필름상태로 만들었다. 박막의 전기전도도는 1 S/cm 정도를 나타내었다. 그 후, 상기 PEDOT:PSS 박막 상에 과불소화산(perfluorinated octane sulfonic acid: PFOSA 40% in water) 수용액을 도포한 다음 100 °C로 20분 동안 가열하여 PEDOT:PSS 박막을 도핑하였다. 도핑된 박막은 증류수 및 에탄올 용매로 세척하여 건조시킨 후 전기전도도를 측정하였다. 4500 S/cm 정도의 전기전도도를 나타내는 것으로 확인되었다.

[61]

[62] 도 2는 실시예 1에 따른 전도성 고분자 박막의 제조과정 중 얻어진 (a) 유리기판 (스핀 코팅 전), (b) 전도성 고분자 용액 스핀 코팅 후, 그리고 (c) 과불소화산 처리 후의 이미지들을 나타낸다.

[63]

[64] 실시예 2: 과불소화산(PFOSA: 탄소수 8)이 도핑된 PEDOT:PSS 박막의 제조(PFOSA와 PEDOT:PSS 혼합물)

[65] PEDOT:PSS 수용액 1ml에 과불소화산(PFOSA) 15 wt/v% 수용액을 혼합하여 초음파 세척기로 30분간 처리하였다. 이 용액을 0.45 mm 필터를 사용하여 여과한 다음 유리 혹은 투명기판에 스핀코팅하여 균일한 필름을 제조한 다음 100 °C로 5분 동안 가열하여 박막을 완성하였다.

[66]

[67] 실시예 3: 과불소화산(PFOSA: 탄소수 8)이 도핑된 t-Boc-폴리아닐린 고전도성 박막 제조

[68] t-Boc-폴리아닐린의 제조

[69] 500 mg의 폴리아닐린(에머랄딘 염기)을 NMP 50 ml에 충분한 시간 동안 녹인 후, 1.3g의 DMAP(4-DIMETHYLAMINOPYRIDINE)을 넣고, 곧바로 D-t-Boc(Di-tert-butyl dicarbonate) 2.47 ml를 넣었다. 이때 D-t-Boc은 액체 상태에서 천천히 한 방울씩 떨어뜨렸다. D-t-Boc이 1.5 ml 이상 들어가게 되면 용액의 색이 청색에서 갈색으로 변한다. D-t-Boc을 넣어준 후 1~2시간 정도 교반시켜 반응시킨 용액을 헥산에 침전시켰다. 침전 방법으로, 과량의 헥산을 비커에서 교반시키면서, D-t-Boc을 넣어준 후 1~2시간 정도 교반시켜 반응시킨 용액을 천천히 한방울씩 떨어뜨리는 방법을 사용하였다. 한 방울씩 떨어뜨리게 되면 비커 바닥으로 늘어붙는 것을 볼 수 있고 용액을 모두 침전시킨 후에 헥산을 제거하였다. 비커의 바닥에 원하는 물질이 늘어붙어 있는 상태에서 메탄올을

500 ml 정도 넣어준 후 교반시키고 다시 메탄올을 제거하였다. 이를 2~3회 반복한 후, 남아 있는 물질을 클로로포름에 녹여주고 여과하여 용매에 녹아있는 상태의 t-Boc-폴리아닐린(*tert*-butoxycarbonyl-polyaniline) 600.5 mg을 제조하였다.

[70]

[71] **t-Boc-폴리아닐린 고전도성 박막 제조**

[72] t-Boc-폴리아닐린 50 mg을 1 ml의 클로로포름에 용해시킨 다음 10분 동안 초음파 처리한 후 0.45 mm의 필터를 사용하여 여과하여 조성물 용액을 제조하였다. 조성물 용액을 유리판에 스핀코팅하여 박막을 제조하였다. 제조된 박막 상에, PFOSA 30wt% 수용액을 도포한 다음 100 °C로 5분 간 가열하여 도핑하였다. 도핑된 박막은 증류수 및 에탄올 용매로 세척하여 건조시킨 후 전기전도도를 측정하였다. 측정 결과 200 S/cm 정도의 전기전도도를 나타내었다.

[73]

[74] 도 3은 실시예 3에 따른 전도성 고분자 박막의 제조과정 중 얻어진 (a) t-Boc-폴리아닐린 스핀 코팅 후, 그리고 (b) 과불소화산 처리 후의 이미지들과 (c) 에메랄딘 베이스 상태의 폴리아닐린 스핀 코팅 한 경우의 이미지를 나타낸다.

[75] 도 3을 참조하면, 에메랄딘 베이스 상태의 폴리아닐린(c)이 청색을 나타내나 폴리아닐린에 t-Boc 작용기가 도입된 t-Boc-폴리아닐린(a)은 갈색을 나타내는 것을 알 수 있다. 그러나, PFOSA를 사용하여 t-Boc-폴리아닐린 박막을 도핑한 경우(b)에는 녹색을 나타내는데, 이는 PFOSA에 의해 t-Boc-폴리아닐린 중 일부는 t-Boc가 탈리된 에메랄딘 베이스 상태의 폴리아닐린으로 돌아간 것을 의미할 수 있다.

[76]

[77] **실시예 4: 과불소화산(PFOSA: 탄소수 8)이 도핑된 폴리아닐린 박막의 제조**

[78] 폴리아닐린 에메랄딘 염기 1g을 메타크레졸 용매에 대하여 2vol%로 혼합한 후 PFOSA 30wt% 수용액 1.5 mL을 첨가하고 초음파 처리하여 박막제작용 조성물을 제조하였다. 그 후 용액을 스핀코팅하여 박막을 제조한 다음 100 °C로 5분간 가열하였다. 도핑된 박막은 300 S/cm 정도의 전기전도도를 나타내었다

[79]

[80] **비교예 1: 황산이 도핑된 PEDOT:PSS 박막의 제조**

[81] 도핑제로 황산 수용액을 사용하였고, 나머지 과정은 실시예 1과 동일한 방법을 적용하여 황산이 도핑된 PEDOT:PSS 박막을 제조하였다.

[82]

[83] **비교예 2: 도핑단계가 포함되지 않은 PEDOT:PSS 박막의 제조**

[84] 도핑 단계를 제외하고, 나머지 과정은 나머지 과정은 실시예 1과 동일한 방법을 적용하여 PEDOT:PSS 박막을 제조하였다.

[85]

[86] **비교예 3: 과불소화산(탄소수 1)이 도핑된 PEDOT:PSS 박막의 제조**

[87] PEDOT:PSS 수용액(Clevios 사)을 0.45 mm의 필터를 사용하여 여과하여 고체상의 미세 입자를 제거한 후 유리 혹은 투명 기판에 스핀 코팅하여 균일한 필름상태로 만들었다. 그 후, 상기 PEDOT:PSS 박막 상에 $\text{CF}_3\text{-SO}_3\text{H}$ 과불소화산 수용액을 도포한 다음 100 °C로 20분 동안 가열하여 PEDOT:PSS 박막을 도핑하였다. 도핑된 박막은 증류수 및 에탄올 용매로 세척하여 건조시켜 전기전도도를 측정하였다.

[88]

[89] **실험예 1: PEDOT:PSS 박막의 장기안정성 테스트**

[90] 실시예 1, 비교예 1, 및 비교예 2에 따라 제조된 박막을 공기 중에 보관하면서 시간이 경과됨에 따라 전기전도도 변화를 관찰하고 그 결과를 도 4에 나타내었다.

[91]

[92] 도 4는 실시예 1, 비교예 1, 및 비교예 2에 따른 전도성 고분자 박막의 시간에 따른 전기전도도를 나타내는 그래프이다.

[93] 도 4를 참조하면, 실시예 1에 따른 박막의 경우 한 달 또는 그 이상 전도도가 감소하지 않고 유지되는 것으로 확인되었다. 하지만, 비교예 1에서처럼 황산으로 처리된 샘플의 경우 초기에는 전기전도도가 높게 나타나지만 전기전도도가 시간에 따라 급격히 감소됨이 확인되었는 바, 과불소화산(PFOSA)이 전도성 고분자의 전도도를 향상시키는 도펀트로 작용할 뿐 아니라 장기안정성을 부여함을 알 수 있다.

[94]

[95] **실험예 2: PEDOT:PSS 박막의 광학 특성 분석**

[96] 실시예 1, 비교예 1, 및 비교예 2에 따라 제조된 고분자 박막의 광학 특성을 분석하고 그 결과를 도 5(UV-vis 스펙트럼), 도 6(적외선 스펙트럼), 도 7(라만 스펙트럼) 및 도 8(투과도)에 나타내었다.

[97]

[98] 도 5는 실시예 1 및 비교예 2에 따른 전도성 고분자 박막의 UV-vis 흡수 스펙트럼을 나타내는 그래프이다.

[99] 도 5를 참조하면, 도핑 단계없이 제조된 PEDOT:PSS 박막 (비교예 2)에서 나타나는 230 nm 영역에서 나타나는 흡수 밴드는 PSS에 의한 것으로, 이 흡수 밴드는 과불소화산이 도핑된 PEDOT:PSS 박막 (실시예 1)에서는 세기가 감소되었다. 이는 과불소화산 도핑 후 세척과정에서 PEDOT:PSS 박막 내의 PSS가 일부 제거된 것을 의미하며, 나아가 과불소화산 도핑에 의해 PEDOT:PSS의 PSS는 과불소화산으로 치환된 것을 의미할 수 있다.

[100]

[101] 도 6a는 실시예 1 및 비교예 2에 따른 전도성 고분자 박막의 적외선 스펙트럼을 나타내는 그래프이고, 도 6b는 도 6a의 파수 1500 ~ 1000 cm^{-1} 사이의 영역을 확대하여 나타낸 그래프이다.

- [102] 도 6a 및 도 6b를 참조하면, 실시예 1에 따른 과불소화술폰산이 도핑된 PEDOT:PSS 박막은 1280 cm^{-1} 위치에서 전형적인 과불소화술폰산 피크가 확인되었다. 이는 PEDOT:PSS 박막 내에 과불소화산이 도핑되어 있음을 의미한다.
- [103]
- [104] 도 7a는 실시예 1, 비교예 1, 및 비교예 2에 따른 전도성 고분자 박막의 라만 스펙트럼을 나타내는 그래프이고, 도 7b는 도 7a의 파수 $1200 \sim 1700\text{ cm}^{-1}$ 사이의 영역을 확대하여 나타낸 그래프이다.
- [105] 도 7a 및 도 7b를 참조하면, 비교예 1 및 비교예 2에 따른 PEDOT:PSS 박막은 1445 cm^{-1} 근처에서 피크를 나타내고, 실시예 1에 따른 PEDOT:PSS 박막은 1422 cm^{-1} 근처에서 피크를 나타내는 것을 알 수 있다. 이는, 실시예 1과 같이 과불소화산이 도핑된 경우 PEDOT:PSS의 산화 상태가 벤즈오이드 (Benzoid, 1445 cm^{-1}) 구조에서 퀴노이드 (Quinoid, 1422 cm^{-1}) 구조로 변화된 것을 의미하고, 도핑이 효과적으로 일어난 것을 의미할 수 있다.
- [106]
- [107] 도 8은 실시예 1, 비교예 1, 및 비교예 2에 따른 전도성 고분자 박막의 투과도 그래프이다.
- [108] 도 8을 참조하면, 실시예 1에 따른 박막은, 가시광선 영역에서 우수한 투과도 (95%)를 나타내는 것으로 확인되는 바, ITO와 같은 투명전극 소재로 충분히 대체가 가능할 것으로 판단된다.
- [109]
- [110] 도 9는 비교예 3에 따른 전도성 고분자 박막의 시간에 따른 전기전도도를 나타내는 그래프이다.
- [111] 도 9를 참조하면, CF₃-SO₃H로 도핑된 전도성 고분자 박막은 초기 전기전도도는 높으나, 시간이 지날수록 급격히 감소되는 것으로 확인되었다. 이는 CF₃-SO₃H의 경우 사슬길이가 짧고 끓는점이 낮아 PEDOT 고분자에 효과적으로 도핑되기 어렵기 때문에 이러한 결과가 나타나는 것으로 판단된다.

청구범위

- [청구항 1] 하기 화학식 1로 표시되는 과불소화산과 전도성 고분자를 준비하는 단계;
및
기재 상에 상기 과불소화산으로 도핑된 전도성 고분자 박막을 형성하는
단계를 포함하는 전도성 고분자 박막의 제조방법:
[화학식 1]
 $\text{CF}_3\text{-(CF}_2\text{)}_n\text{-A}$
상기 화학식에서,
 n 은 3 ~ 20이고, A 는 SO_3H , OPO_3H 또는 CO_2H 이다.
- [청구항 2] 청구항 1에 있어서,
상기 화학식 1의 n 은 4 ~ 9인 전도성 고분자 박막의 제조방법.
- [청구항 3] 청구항 1에 있어서,
상기 과불소화산으로 도핑된 전도성 고분자 박막을 형성하는 단계는,
상기 기재 상에 전도성 고분자 용액을 코팅하여 전도성 고분자 박막을
형성하는 단계와
상기 전도성 고분자 박막을 상기 과불소화산으로 처리하는 단계를
포함하는 전도성 고분자 박막의 제조방법.
- [청구항 4] 청구항 3에 있어서, 상기 전도성 고분자 박막을 과불소화산으로 처리하는
단계는
과불소화산 수용액을 상기 전도성 고분자 박막에 도포한 후 80 ~ 120
°C에서 2 ~ 60분 동안 가열하는 단계를 포함하는 전도성 고분자 박막의
제조방법.
- [청구항 5] 청구항 4에 있어서,
상기 과불소화산 수용액의 농도는 10 ~ 50wt/v%인 전도성 고분자 박막의
제조방법.
- [청구항 6] 청구항 1에 있어서,
상기 과불소화산으로 도핑된 전도성 고분자 박막을 형성하는 단계는,
전도성 고분자 용액에 상기 과불소화산을 혼합하여 혼합액을 얻는 단계;
및
상기 기재 상에 상기 혼합액을 코팅하는 단계를 포함하는 전도성 고분자
박막의 제조방법.
- [청구항 7] 청구항 1에 있어서,
상기 기재는 실리콘 웨이퍼, 유리판, PET 플라스틱 기판, 종이 및
금속기판으로 이루어진 군에서 선택되는 전도성 고분자 박막의
제조방법.
- [청구항 8] 하기 화학식 1로 표시되는 과불소화산으로 처리된 전도성 고분자 박막을
포함하는 투명전극.

[화학식 1]



상기 화학식에서,

n 은 3 ~ 20이고, A는 SO_3H , OPO_3H 또는 CO_2H 임.

[청구항 9] 청구항 8에 있어서,
상기 전도성 고분자는 PEDOT, PEDOT:PSS, 폴리아닐린 또는 폴리 피롤인 투명전극.

[청구항 10] 청구항 8의 투명전극을 구비하는 유기전자소자.

[청구항 11] 전도성 고분자 및 하기 화학식 1로 표시되는 과불소화산을 포함하는,
전도성 고분자 박막 제조용 조성물:

[화학식 1]



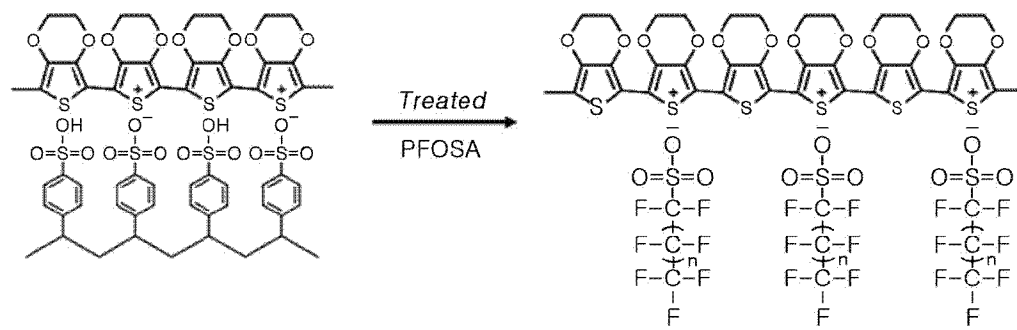
상기 화학식에서,

n 은 3 ~ 20이고, A는 SO_3H , OPO_3H 또는 CO_2H 이다.

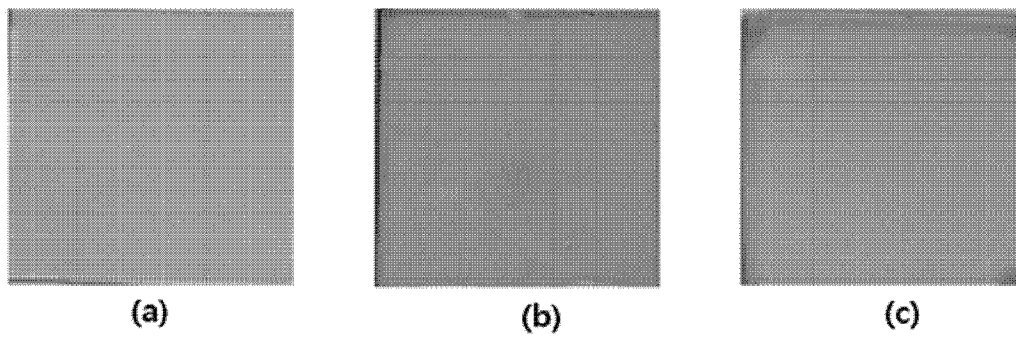
[청구항 12] 청구항 11에 있어서,
상기 전도성 고분자는 PEDOT-PSS, 폴리아닐린 또는 폴리 피롤인 전도성 고분자 박막 제조용 조성물.

[청구항 13] 청구항 11에 있어서,
상기 전도성 고분자와 과불소화산은 100:0.01~50의 중량비로 포함되는 전도성 고분자 박막 제조용 조성물.

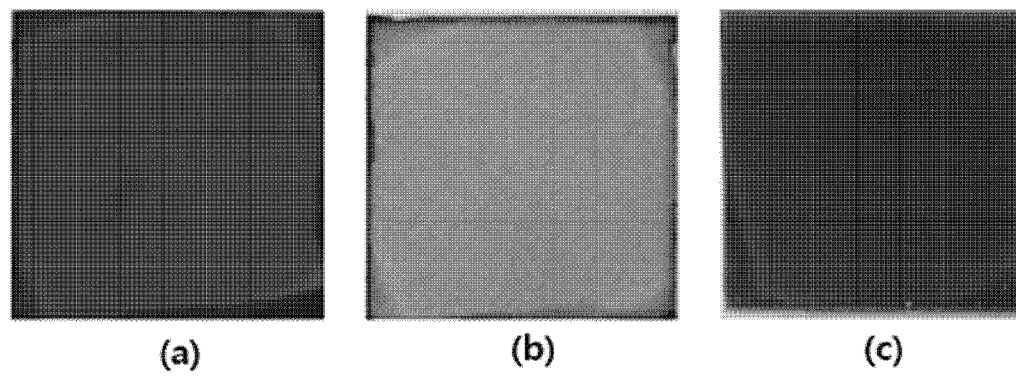
[도1]



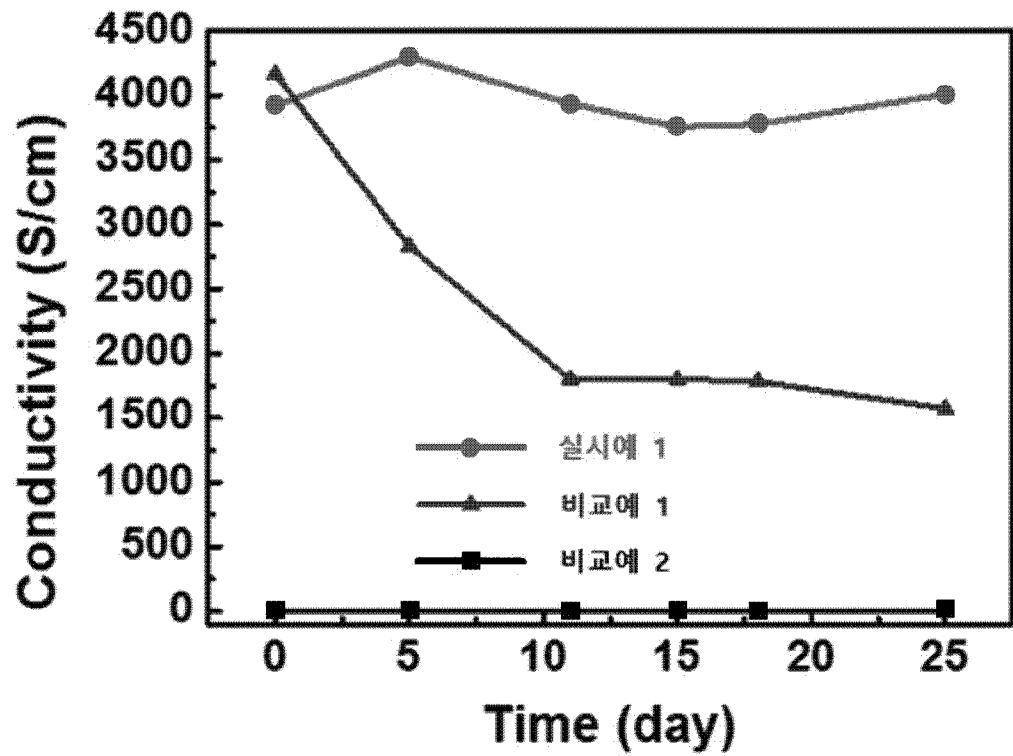
[도2]



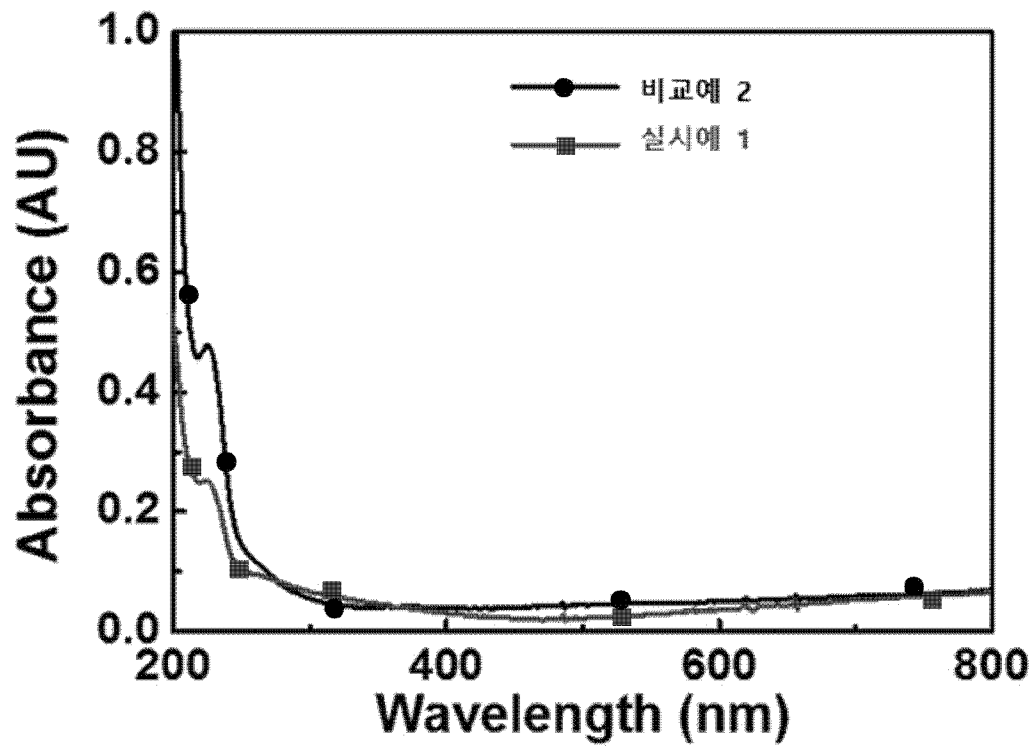
[도3]



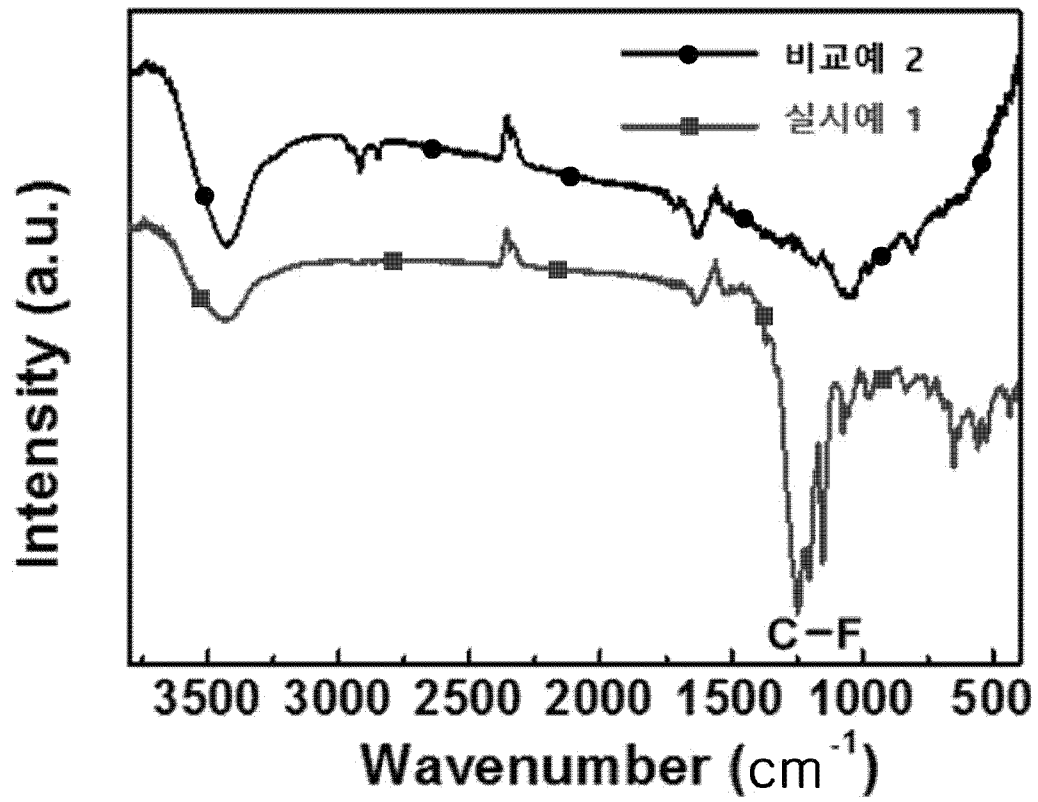
[도4]



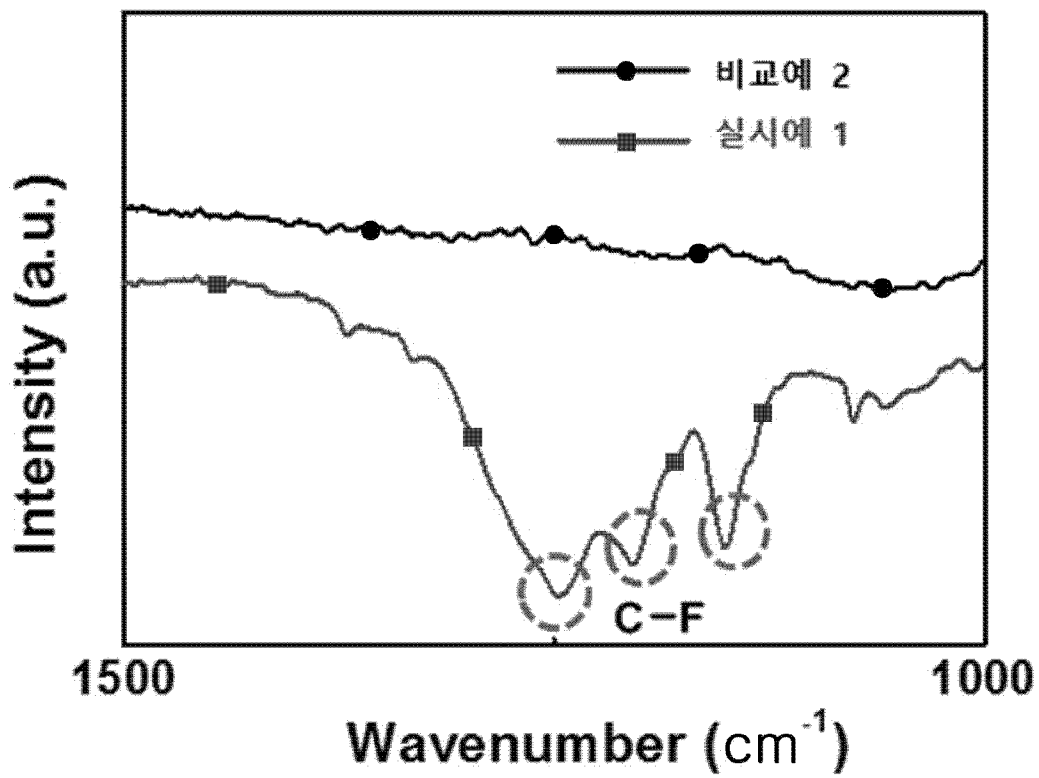
[도5]



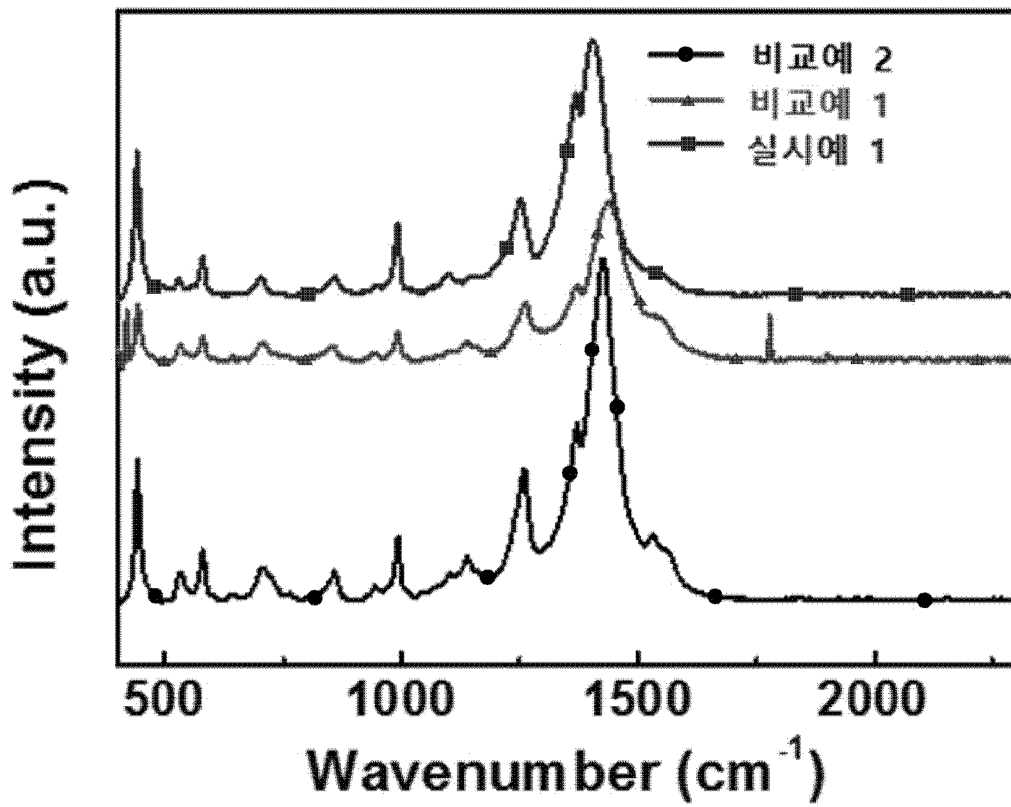
[도6a]



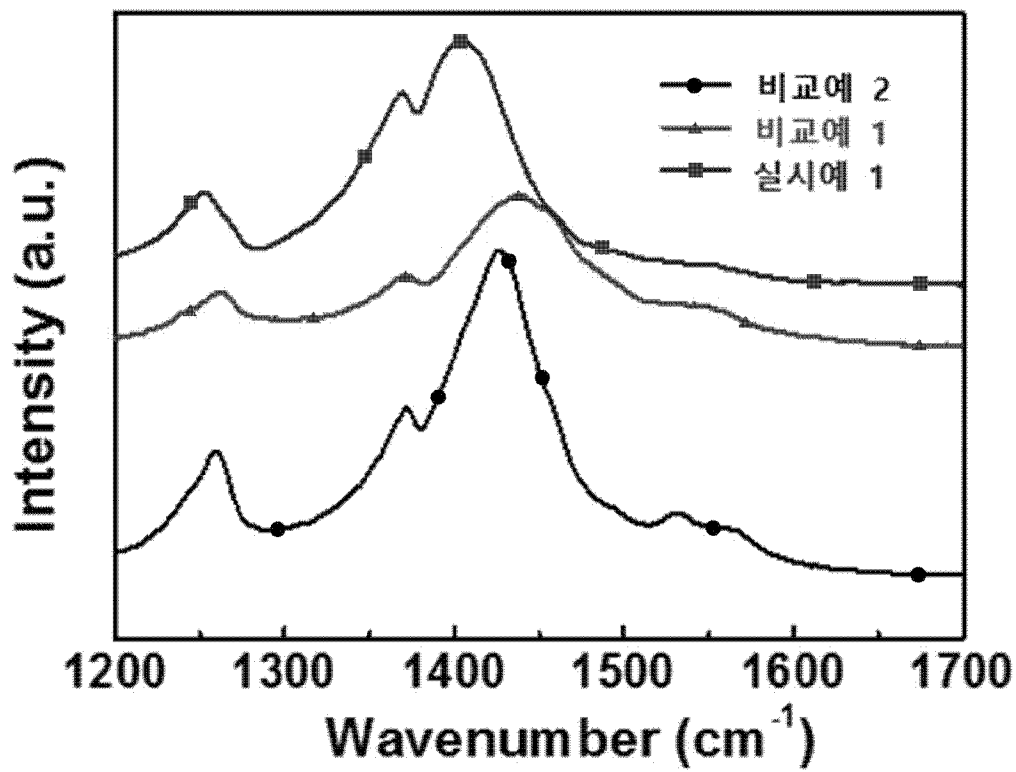
[도6b]



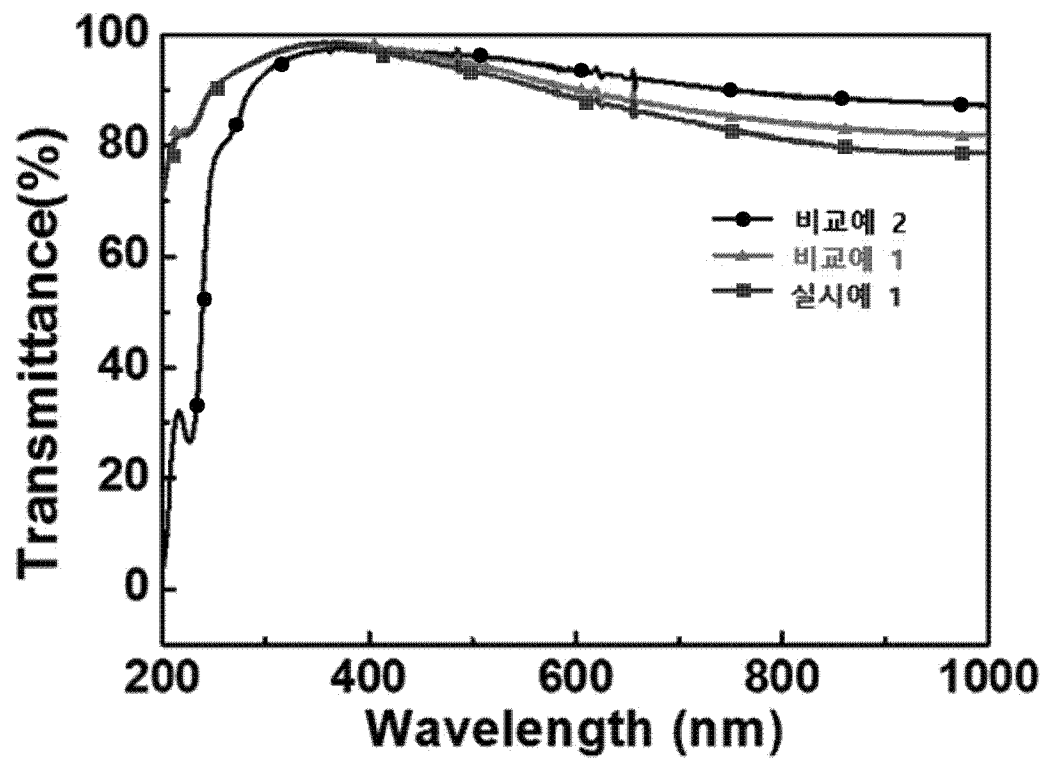
[도7a]



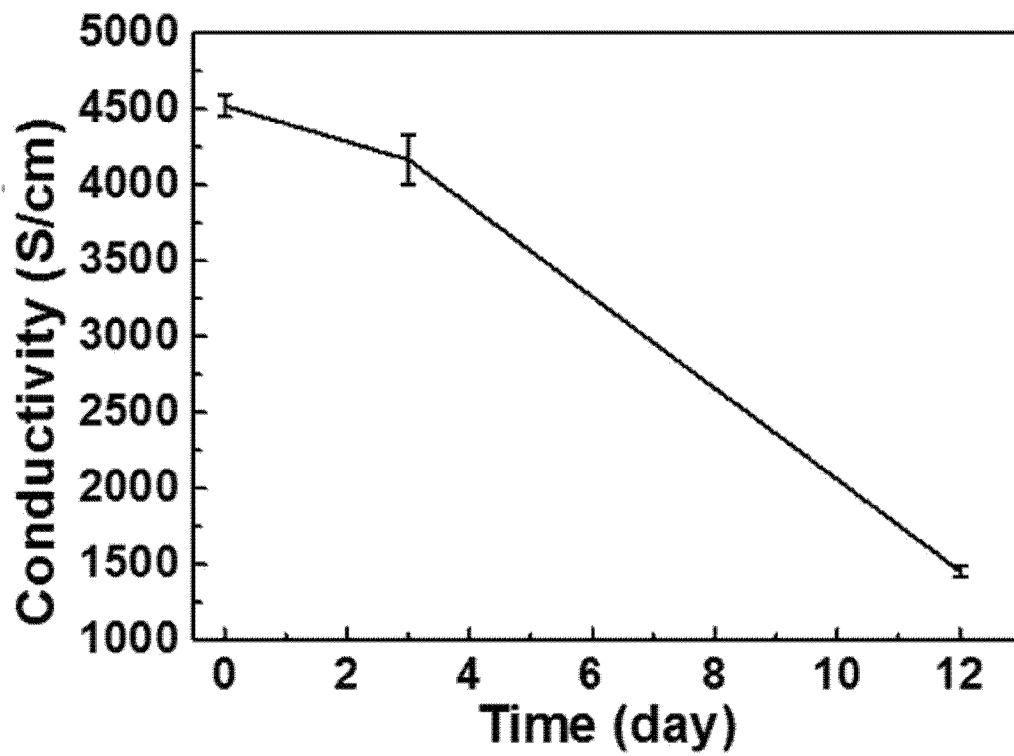
[도7b]



[도8]



[도9]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2017/004455

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08J 5/22(2006.01)i, C08L 79/02(2006.01)i, C08L 39/06(2006.01)i, H01L 51/44(2006.01)i, H01L 51/00(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08J 5/22; H01B 1/06; H01B 1/08; C08L 101/12; H01B 1/20; H01L 51/30; H01L 51/50; H01L 35/12; C08L 27/12; C08L 79/02; C08L 39/06; H01L 51/44; H01L 51/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: perfluorinated acid, doping, PEDOT, PSS, polyaniline, polypyrrole

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2014-0060602 A1 (FUJIFILM CORPORATION) 06 March 2014 See paragraphs [0042], [0045], [0052], [0072], [0093], [0141], [0142], [0158]; example 1; and claims 1, 13, 14.	1-13
A	US 4462929 A (SHACKLETTE, Lawrence W. et al.) 31 July 1984 See the entire document.	1-13
A	KR 10-2008-0039884 A (E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 07 May 2008 See the entire document.	1-13
A	JP 2013-505565 A (OSRAM OPTO SEMICONDUCTORS GMBH.) 14 February 2013 See the entire document.	1-13
A	KR 10-2008-0036056 A (E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 24 April 2008 See the entire document.	1-13



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

10 AUGUST 2017 (10.08.2017)

Date of mailing of the international search report

11 AUGUST 2017 (11.08.2017)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2017/004455

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
US 2014-0060602 A1	06/03/2014	CN 103477397 A	25/12/2013
		CN 103477397 B	06/07/2016
		EP 2693444 A1	05/02/2014
		JP 2013-118166 A	13/06/2013
		JP 5689435 B2	25/03/2015
		US 9356217 B2	31/05/2016
		WO 2012-133314 A1	04/10/2012
US 4462929 A	31/07/1984	JP 59-089355 A	23/05/1984
KR 10-2008-0039884 A	07/05/2008	CN 101595532 A	02/12/2009
		CN 101595532 B	31/07/2013
		EP 1897097 A2	12/03/2008
		JP 2009-502025 A	22/01/2009
		JP 5404036 B2	29/01/2014
		KR 10-1279209 B1	28/06/2013
		US 2006-0289843 A1	28/12/2006
		US 7700008 B2	20/04/2010
		US RE44853 E1	22/04/2014
		WO 2007-002740 A2	04/01/2007
		WO 2007-002740 A3	16/04/2009
JP 2013-505565 A	14/02/2013	CN 102576802 A	11/07/2012
		CN 102576802 B	05/08/2015
		EP 2478576 A1	25/07/2012
		EP 2478576 B1	31/05/2017
		JP 5836275 B2	24/12/2015
		KR 10-2012-0080609 A	17/07/2012
		US 2011-0089408 A1	21/04/2011
		US 2014-0107364 A1	17/04/2014
		US 8624229 B2	07/01/2014
		US 9166178 B2	20/10/2015
		WO 2011-033023 A1	24/03/2011
KR 10-2008-0036056 A	24/04/2008	EP 1899993 A2	19/03/2008
		EP 1899993 B1	27/06/2012
		JP 2008-546900 A	25/12/2008
		JP 5324217 B2	23/10/2013
		KR 10-1294905 B1	09/08/2013
		US 2007-0069184 A1	29/03/2007
		US 7638072 B2	29/12/2009
		WO 2007-002683 A2	04/01/2007
		WO 2007-002683 A3	20/09/2007

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C08J 5/22(2006.01)i, C08L 79/02(2006.01)i, C08L 39/06(2006.01)i, H01L 51/44(2006.01)i, H01L 51/00(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C08J 5/22; H01B 1/06; H01B 1/08; C08L 101/12; H01B 1/20; H01L 51/30; H01L 51/50; H01L 35/12; C08L 27/12; C08L 79/02; C08L 39/06; H01L 51/44; H01L 51/00

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC
일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 과불소화 산, 도펄, PEDOT, PSS, 폴리아닐린, 폴리피롤

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	US 2014-0060602 A1 (FUJIFILM CORPORATION) 2014.03.06 단락 [0042], [0045], [0052], [0072], [0093], [0141], [0142], [0158]; 실시예 1 ; 및 청구항 1, 13, 14 참조.	1-13
A	US 4462929 A (SHACKLETTE, LAWRENCE W. 등) 1984.07.31 전문 참조.	1-13
A	KR 10-2008-0039884 A (이 아이 듀폰 디 네모아 앤드 캄파니) 2008.05.07 전문 참조.	1-13
A	JP 2013-505565 A (OSRAM OPTO SEMICONDUCTORS GMBH) 2013.02.14 전문 참조.	1-13
A	KR 10-2008-0036056 A (이 아이 듀폰 디 네모아 앤드 캄파니) 2008.04.24 전문 참조.	1-13

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

“A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2017년 08월 10일 (10.08.2017)

국제조사보고서 발송일

2017년 08월 11일 (11.08.2017)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



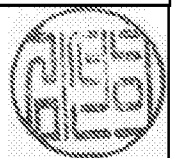
대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

김선희

전화번호 +82-42-481-5405



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
US 2014-0060602 A1	2014/03/06	CN 103477397 A CN 103477397 B EP 2693444 A1 JP 2013-118166 A JP 5689435 B2 US 9356217 B2 WO 2012-133314 A1	2013/12/25 2016/07/06 2014/02/05 2013/06/13 2015/03/25 2016/05/31 2012/10/04
US 4462929 A	1984/07/31	JP 59-089355 A	1984/05/23
KR 10-2008-0039884 A	2008/05/07	CN 101595532 A CN 101595532 B EP 1897097 A2 JP 2009-502025 A JP 5404036 B2 KR 10-1279209 B1 US 2006-0289843 A1 US 7700008 B2 US RE44853 E1 WO 2007-002740 A2 WO 2007-002740 A3	2009/12/02 2013/07/31 2008/03/12 2009/01/22 2014/01/29 2013/06/28 2006/12/28 2010/04/20 2014/04/22 2007/01/04 2009/04/16
JP 2013-505565 A	2013/02/14	CN 102576802 A CN 102576802 B EP 2478576 A1 EP 2478576 B1 JP 5836275 B2 KR 10-2012-0080609 A US 2011-0089408 A1 US 2014-0107364 A1 US 8624229 B2 US 9166178 B2 WO 2011-033023 A1	2012/07/11 2015/08/05 2012/07/25 2017/05/31 2015/12/24 2012/07/17 2011/04/21 2014/04/17 2014/01/07 2015/10/20 2011/03/24
KR 10-2008-0036056 A	2008/04/24	EP 1899993 A2 EP 1899993 B1 JP 2008-546900 A JP 5324217 B2 KR 10-1294905 B1 US 2007-0069184 A1 US 7638072 B2 WO 2007-002683 A2 WO 2007-002683 A3	2008/03/19 2012/06/27 2008/12/25 2013/10/23 2013/08/09 2007/03/29 2009/12/29 2007/01/04 2007/09/20