(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0080441
(43) 공개일자 2018년07월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B05D 5/12 (2006.01) *B05D 7/24* (2006.01)
C08J 5/22 (2006.01) *C08L 65/00* (2006.01)
H01L 21/02 (2006.01) *H01L 29/772* (2006.01)
H01L 31/0216 (2014.01) *H01L 51/00* (2006.01)
(52) CPC특허분류
B05D 5/12 (2013.01)
B05D 7/24 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-0001158
(22) 출원일자 2017년01월04일
심사청구일자 2018년01월04일

(71) 출원인
이화여자대학교 산학협력단
서울특별시 서대문구 이화여대길 52 (대현동, 이화여자대학교)
(72) 발명자
박소정
서울특별시 서대문구 수색로 100, 206동 502호(북가좌동, DMC래미안e편한세상)
오세진
서울특별시 종로구 송월길 99, 201동 905호(홍파동, 경희궁자이 2단지)
(74) 대리인
특허법인엠에이피에스

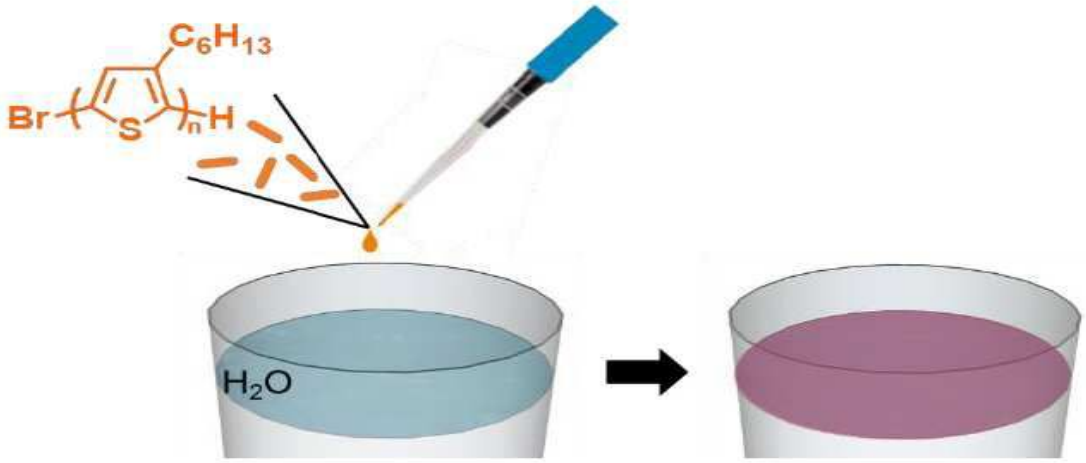
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 **고분자 막 및 이의 제조 방법**

(57) 요 약

비양쪽성 고분자 막, 및 상기 비양쪽성 고분자 막의 제조 방법에 관한 것이다.

대 표 도 - 도4



(52) CPC특허분류
C08J 5/22 (2013.01)
C08L 65/00 (2013.01)
H01L 21/02282 (2013.01)
H01L 29/772 (2013.01)
H01L 31/02167 (2013.01)
H01L 51/0002 (2013.01)

명 세 서

청구범위

청구항 1

비양쪽성 고분자-함유 용액을 서브페이즈(subphase) 액체 표면에 적가하고; 및

상기 서브페이즈 액체-공기 계면에서 상기 비양쪽성 고분자-함유 용액의 용매가 증발함에 따라 상기 비양쪽성 고분자 막이 형성되는 것

을 포함하는, 비양쪽성 고분자 막의 제조 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 서브페이즈 액체-공기 계면에서 상기 비양쪽성 고분자가 자기조립됨에 따라 상기 비양쪽성 고분자 막이 형성되는 것인, 비양쪽성 고분자 막의 제조 방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 비양쪽성 고분자 막은 상기 비양쪽성 고분자의 나노와이어들의 어레이를 포함하는 것인, 비양쪽성 고분자 막의 제조 방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 비양쪽성 고분자는 단일중합체(homopolymer)인 것인, 비양쪽성 고분자 막의 제조 방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 비양쪽성 고분자는 폴리티오펜 계열, 폴리파라페닐렌 비닐렌 계열, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 고분자를 포함하는 것인, 비양쪽성 고분자 막의 제조 방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 서브페이즈 액체는 물, 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜 모노에틸 에테르, 글리세롤, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 물질을 포함하는 것인, 비양쪽성 고분자 막의 제조 방법.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 비양쪽성 고분자-함유 용액의 농도는 모노레이어(monolayer) 형성 시 10 μM 내지 100 μM 인 것인, 비양쪽성 고분자 막의 제조 방법.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 비양쪽성 고분자의 분자량은 1 kDa 내지 10 kDa인 것인, 비양쪽성 고분자 막의 제조 방법.

청구항 9

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항의 방법에 따라 제조되는, 비양쪽성 고분자 막.

청구항 10

제 9 항에 있어서,

상기 비양쪽성 고분자 막의 두께는 1 nm 내지 20 nm 인 것인, 비양쪽성 고분자 막.

청구항 11

제 9 항에 있어서,

상기 비양쪽성 고분자 막은 상기 비양쪽성 고분자의 나노와이어들의 어레이를 포함하는 것인, 비양쪽성 고분자 막.

청구항 12

제 9 항에 있어서,

상기 비양쪽성 고분자는 폴리티오펜 계열, 폴리파라페닐렌 비닐렌 계열, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 고분자를 포함하는 것인, 비양쪽성 고분자 막.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본원은, 비양쪽성 고분자 막, 및 상기 비양쪽성 고분자 막의 제조 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 공액 고분자(conjugated polymer)들은 전계 효과 트랜지스터(field effect transistors, FET), 유기 발광 다이오드, 및 태양 전지와 같은 광전자 디바이스에서 그들의 광학 및 전기적 특성 및 그들의 응용에 대해 널리 연구되어 왔다. 고성능 공액 고분자 디바이스를 제조하는 데에 있어 중요한 도전 과제는 공액 고분자들의 광학 및 이동 특성이 그들의 패킹 구조 및 나노스케일 형태(nanoscale morphology)에 크게 의존한다는 것이다. 스핀-코팅과 같은 통상적인 기술에 의해 제조된 공액 고분자 막은 일반적으로 나노스케일 결정질 도메인들로 구성되며, 전하 트래핑 위치로서 작용하는 결정립계(grain boundary)를 함유한다. 따라서, 용매 및 열 어닐링과 같은 공정을 채택함으로써 공액 고분자의 박막(thin film) 형태를 개선하기 위한 많은 연구들이 있었다.

[0003] 최근, 연구자들은 용액-상 자기조립에 기초한 고분자 형태를 제어하기 위한 새로운 접근법을 연구했다. 예를 들어, Ito 등은 폴리(3-알킬티오펜)[poly(3-alkylthiophene, P3AT]을 먼저 고온에서 아니솔(anisole)과 같은 한계성 용매(marginal solvent)에 용해시킨 다음, 고분자의 결정화를 유도하기 위해 상기 용액을 냉각함으로써 균일한 나노파이버들을 형성할 수 있음을 입증하였다. 다른 그룹에서는, 공액 블록 공중합체를 합성하여 잘-정

렬된 나노파이버로 조립시켰다. 이러한 노력의 주된 동기는 제어된 패킹 구조를 갖는 공액 고분자들의 나노스케일 조립을 준비하고, 이것들을 공액 고분자들의 잘-배열된 계층적 조립을 제조하기 위한 빌딩 블록으로서 사용하는 것이다. 그러나, 나노스케일 고분자 빌딩 블록들을 2 차원 또는 3 차원 확장된 어레이로 형성하는 것은 어려운 과제이며, 따라서 상기 2 단계 계층적 자기조립 접근은 지금까지 제한된 성공만을 거두었다.

[0004] 대한민국 공개특허 제2011-0046111호는, 폴리(3-헥실티오펜) 기반 블록공중합체의 자기조립 구조 제어방법에 대해 개시하고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본원은, 비양쪽성 고분자 막, 및 상기 비양쪽성 고분자 막의 제조 방법을 제공하고자 한다.

[0006] 그러나, 본원이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0007] 본원의 제 1 측면은, 비양쪽성 고분자-함유 용액을 서브페이즈(subphase) 액체 표면에 적가하고; 및 상기 서브페이즈 액체-공기 계면에서 상기 비양쪽성 고분자-함유 용액의 용매가 증발함에 따라 상기 비양쪽성 고분자 막이 형성되는 것을 포함하는, 비양쪽성 고분자 막의 제조 방법을 제공한다.

[0008] 본원의 제 2 측면은, 본원의 제 1측면에 따른 방법에 따라 제조되는, 비양쪽성 고분자 막을 제공한다.

발명의 효과

[0009] 본원의 일 구현예에 따르면, 서브페이즈 액체-공기 계면에서 폴리(3-헥실티오펜)[poly(3-hexylthiophene), P3HT]의 용매를 느리게 증발시킴으로써 조밀하게 팩킹된 나노와이어 어레이를 포함하는 단일중합체인 비양쪽성 P3HT 막을 수득할 수 있다.

[0010] 본원의 일 구현예에 따른 상기 비양쪽성 고분자 막은, 절연 블록이 없기 때문에 종래 스핀-캐스팅 막 및 다른 P3HT 나노와이어 기반 막 보다 더 높은 정공 이동도(hole mobility) 및 전도도를 나타내며, 이에 따라 디바이스 응용을 위해 고체 기재로 용이하게 전사될 수 있다.

[0011] 본원의 일 구현예에 따른 상기 비양쪽성 고분자 막은, 종래 블록 공중합체를 이용한 고분자 막에 비하여 합성 및 정제가 용이하다는 장점을 갖는다.

[0012] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 서브페이즈 액체-공기 계면에서 다양한 서브페이즈 액체를 이용함으로써, 양쪽성 고분자에 국한되던 종래의 서브페이즈 액체-공기 계면 자기조립과 달리, 비양쪽성 고분자이며 단일중합체인 P3HT을 이용하여 서브페이즈 액체-계면에서 자기조립된 대면적의 초박막을 제조할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0013] 도 1은, 본원의 일 실시예에 있어서, 폴리(3-헥실티오펜) [poly(3-hexylthiophene, P3HT]의 합성도이다.

도 2는, 본원의 일 실시예에 있어서, P3HT의 대표 ^{1}H NMR 스펙트럼을 나타낸 그래프이다.

도 3은, 본원의 일 실시예에 있어서, P3HT의 GPC 크로마토그램(SPD trace, 450 nm)이다.

도 4는, 본원의 일 실시예에 있어서, P3HT 막의 액체-공기 계면 자기조립(air-liquid interfacial self-assembly, ALISA)에 대한 개략도이다.

도 5의 (a) 내지 (e)는, 본원의 일 실시예에 있어서, P3HT 막의 저배율 TEM 이미지(a), 정렬된 나노와이어 어레이를 나타내는 고배율 TEM 이미지(b), 상기 (b)의 FFT 이미지(c), 이미지 J 소프트웨어에 의해 구성된 나노와이어 어레이의 상이한 도메인을 나타내는 색-구분 TEM 이미지(d), 및 P3HT 나노와이어의 구조적 모델(e)이다.

도 6의 (a) 내지 (d)는, 본원의 일 실시예에 있어서, 다양한 농도의 톨루엔 용액에서 자기조립된 P3HT 막의 TEM 이미지로서, 각각 30 μM(a), 50 μM(b), 80 μM(c), 및 80 μM(d) (200 μL)의 톨루엔 용액을 나타낸다.

도 7의 (a) 내지 (c)는, 본원의 일 실시예에 있어서, 저분자량 및 고분자량 P3HT를 이용하여 제조된 P3HT 막의

TEM 이미지로서, 각각, (a) 짧은 길이(Mw= 3.4 kDa), (b) 중간 길이(Mw= 5.1 kDa), 및 (c) 가장 긴 길이(Mw= 50 kDa)의 자기조립된 P3HT 나노와이어들을 나타낸다.

도 8의 (a) 내지 (c)는, 본원의 일 실시예에 있어서, 상이한 극성의 서브페이즈 액체를 이용하여 제조된 P3HT 막의 TEM 이미지로서, 각각, DEG(a), TGEE(b), 및 글리세롤(c)에서의 조립된 P3HT 고분자 구조를 나타낸다.

도 9의 (a) 및 (b)는, 본원의 일 실시예에 있어서, 순수 및 산화된 P3HT의 UV-vis 스펙트럼(a) 및 계산된 흡광계수 값(b)을 나타낸 그래프로서, 상기 흡광 계수 값은 Beer의 법칙을 이용하여, 각각 2.51×10^{5} 및 1.81×10^{5}로 계산되었다.

도 9의 (c) 및 (d)는, 본원의 일 실시예에 있어서, 갓 제조된 P3HT(c), 및 분해된 P3HT 고분자(d)를 이용한 자기조립된 ALISA P3HT 막의 TEM 이미지이다.

도 10의 (a) 내지 (c)는, 본원의 일 실시예에 있어서, P3HT 막의 FET 특성을 나타낸 것으로서, 각각 막 트랜지스터 구조를 나타내는 개략도(a), 나노와이어 막 및 스핀-캐스팅된 벌크 막을 기반으로 한 상기 디바이스에 대한 상이한 게이트 전압 조건을 갖는 전류 밀도 대 소스-드레인 바이어스 전압(b), 및 나노와이어 막 및 스핀-캐스팅된 벌크 막을 기반으로한 상기 디바이스에 대한 게이트 효과(c)를 나타낸다.

도 11의 (a) 및 (b)는, 본원의 일 실시예에 있어서, $P3HT_{30}$의 ALISA 막에 대한 용매 어닐링 효과로서, 각각, 용매 증기 없이 조립된 나노와이어(a), 및 챔버에서 포화된 용매 증기로 조립된 나노와이어(b)를 나타낸다.

도 11의 (c) 및 (d)는, 본원의 일 실시예에 있어서, 각각 상기 (a) 및 (b)의 배향 색지도(orientation color map)를 나타낸다.

도 11의 (e) 및 도 11의 (f)는, 본원의 일 실시예에 있어서, 상기 도 11의 (c) 및 도 11의 (d)의 각 색상에 따른 통계적 데이터를 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0014] 아래에서는 첨부한 도면을 참조하여 본원이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본원의 실시예를 상세히 설명한다. 그러나 본원은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다. 그리고 도면에서 본원을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.

[0015] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 다른 부분과 “연결”되어 있다고 할 때, 이는 “직접적으로 연결”되어 있는 경우뿐 아니라, 그 중간에 다른 소자를 사이에 두고 “전기적으로 연결”되어 있는 경우도 포함한다.

[0016] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부재가 다른 부재 “상에” 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 부재가 다른 부재에 접해 있는 경우뿐 아니라 두 부재 사이에 또 다른 부재가 존재하는 경우도 포함한다.

[0017] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성 요소를 “포함” 한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성 요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다. 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 “약”, “실질적으로” 등은 언급된 의미에 고유한 제조 및 물질 허용오차가 제시될 때 그 수치에서 또는 그 수치에 근접한 의미로 사용되고, 본원의 이해를 돕기 위해 정확하거나 절대적인 수치가 언급된 개시 내용을 비양심적인 침해자가 부당하게 이용하는 것을 방지하기 위해 사용된다.

[0018] 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 “~(하는) 단계” 또는 “~의 단계”는 “~ 를 위한 단계”를 의미하지 않는다.

[0019] 본원 명세서 전체에서, 마쿠시 형식의 표현에 포함된 “이들의 조합(들)”의 용어는 마쿠시 형식의 표현에 기재된 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 혼합 또는 조합을 의미하는 것으로서, 상기 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것을 의미한다.

[0020] 본원 명세서 전체에서, “A 및/또는 B”의 기재는 “A 또는 B, 또는 A 및 B”를 의미한다.

[0021] 본원 명세서 전체에서, "막"의 기재는 막, 박막(thin film), 초박막(ultrathin film), 필름(film), 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있다.

[0022] 본원 명세서 전체에서, "서브페이즈(subphase)" 또는 "서브페이스"의 기재는, 액체-공기 계면에서 막 또는 레이어를 형성하고자 할 때 사용되는 액체를 의미하는 것으로, 상기 서브페이즈 액체와 공기 사이의 계면에서 막 또

는 레이어가 형성된다. 막 또는 레이어의 형성은 서브페이즈 액체를 추가한 뒤, 상기 서브페이즈 액체 상에 막 또는 레이어를 형성하고자 하는 물질을 포함하는 용액을 스프레딩하여, 상기 용액의 용매가 증발됨에 따라 자기조립이 진행되어 원하는 막 또는 레이어가 형성된다. 상기 서브페이즈 액체는 형성하고자 하는 막 또는 레이어의 종류, 두께, 또는 면적에 따라서 그 종류가 상이해질 수 있으며, 상기 서브페이즈 액체는 상기 막 또는 레이어를 형성하고자 하는 물질을 포함하는 용액과 혼합되지 않는 것일 수 있다.

[0024] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본원의 구현예 및 실시예를 상세히 설명한다. 그러나, 본원이 이러한 구현예 및 실시예와 도면에 제한되지 않을 수 있다.

[0026] 본원의 제 1 측면은, 비양쪽성 고분자-함유 용액을 서브페이즈(subphase) 액체 표면에 적가하고; 및 상기 서브페이즈 액체-공기 계면에서 상기 비양쪽성 고분자-함유 용액의 용매가 증발함에 따라 상기 비양쪽성 고분자 막이 형성되는 것을 포함하는, 비양쪽성 고분자 막의 제조 방법을 제공한다.

[0027] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 서브페이즈 액체-공기 계면에서 상기 비양쪽성 고분자가 자기조립됨에 따라 상기 비양쪽성 고분자 막이 형성되는 것일 수 있다. 예를 들어, 상기 서브페이즈 액체-공기 계면에서 상기 비양쪽성 고분자-함유 용액의 용매가 느리게 증발함에 따라, 상기 서브페이즈 액체 표면에 대면적의 비양쪽성 고분자 막이 형성되는 것일 수 있다.

[0028] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 서브페이즈 액체는 상기 비양쪽성 고분자-함유 용액과 혼합되지 않는 것이라면 제한 없이 사용될 수 있으며, 예를 들어, 물, 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌 모노에틸 에테르, 글리세롤, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 물질을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0029] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 비양쪽성 고분자-함유 용액의 용매는 사용되는 비양쪽성 고분자의 종류에 따라 상이할 수 있으며, 예를 들어, 톨루엔, 클로로포름, 디클로로메탄, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0030] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 비양쪽성 고분자 막은 상기 비양쪽성 고분자의 나노와이어들의 어레이를 포함하는 것일 수 있다. 예를 들어, 상기 서브페이즈 액체-공기 계면에서 상기 비양쪽성 고분자-함유 용액의 용매가 증발함에 따라, 상기 비양쪽성 고분자 가닥들(strands)이 1 차원 와이어들로 팩킹됨과 동시에 고분자 나노와이어가 자기조립되어, 잘-정렬된(well-aligned) 나노와이어들의 어레이를 포함하는 비양쪽성 고분자 막이 형성되는 것일 수 있다.

[0031] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 비양쪽성 고분자 막의 나노와이어의 폭은 약 7 nm 내지 약 16 nm 일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 비양쪽성 고분자 막의 나노와이어의 폭은 약 7 nm 내지 약 16 nm, 약 7 nm 내지 약 14 nm, 약 7 nm 내지 약 12 nm, 약 7 nm 내지 약 10 nm, 약 10 nm 내지 약 16 nm, 약 10 nm 내지 약 14 nm, 약 10 nm 내지 약 12 nm, 약 12 nm 내지 약 16 nm, 약 12 nm 내지 약 14 nm, 또는 약 14 nm 내지 약 16 nm일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0032] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 비양쪽성 고분자는 단일중합체(homopolymer)를 포함하는 것일 수 있다.

[0033] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 비양쪽성 고분자는 폴리티오펜 계열, 또는 폴리파라페닐렌 비닐렌[poly(p-phenylene vinylene), PPV] 계열일 수 있다.

[0034] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 폴리티오펜 계열은 PCDTBT{poly[N-9'-heptadecanyl-2,7-carbazole-alt-5,5-(4',7'-di-2-thienyl-2',1',3'-benzothiadiazole)]}, PCPDTBT{poly[2,6-(4,4-bis-(2-ethylhexyl)-4H-cyclopenta [2,1-b;3,4-b']dithiophene)-alt-4,7(2,1,3-benzothiadiazole)]}, 폴리(3-알킬티오펜), 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0035] 예를 들어, 상기 폴리(3-알킬티오펜)은 폴리(3-헥실티오펜), 폴리(3-부틸티오펜), 폴리(3-옥틸티오펜), 폴리(3-도데실티오펜), 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 포함할 수 있으며, 상기 폴리파라페닐렌 비닐렌 계열은 MEH-PPV{poly[2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinylene]}, MDMO-PPV{Poly[2-methoxy-5-(3',7' '-dimethyloctyloxy)-1,4-phenylenevinylene]}, BEHP-PPV{poly[2-(2',5' '-bis(2-ethylhexyloxy)phenyl)-1,4-phenylene vinylene]}, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 포함할 수 있다.

[0036] 종래에는 단일중합체만으로는 서브페이즈 액체-계면에서의 자기조립을 통한 고분자 막의 형성이 어려워 P3HT와 다른 고분자와의 블록 공중합체를 이용하여 계면-자기조립체를 형성하였으나, 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 고분자의 농도 및 분자량 조절, 또는 서브페이즈의 종류로 인하여 비양쪽성 단일중합체 만으로도 서브페이즈 액체-공기 계면에서 자기조립을 통해 정렬된 나노와이어들의 어레이를 포함하는, 대면적의 비양쪽성 고분자 막을 형성할 수 있다.

[0037] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 서브페이즈 액체의 점도에 따라 상기 형성되는 비양쪽성 고분자 막의 나노와이어 어레이 형성이 변화할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 서브페이즈 액체의 점도가 약 35 mPa·s를 초과할 경우, 상기 비양쪽성 고분자 막에서 나노와이어 어레이가 형성되지 않을 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0038] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 비양쪽성 고분자-함유 용액의 농도는 형성되는 모노레이어의 크기와 최종적으로 형성되는 막의 두께에 의존하며, 예를 들어, 약 5 cm 크기의 지름 및 약 20 cm^2의 크기를 갖는 모노레이어 형성을 기준으로 할 경우, 약 10 μM 내지 약 100 μM 인 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 비양쪽성 고분자-함유 용액의 농도가, 약 5 cm 크기의 지름 및 약 20 cm^2의 크기를 갖는 모노레이어 고분자 막이 형성되는 농도의 약 1.5 배를 초과할 경우, 뭉친(entangled) 형태의 고분자 막이 형성될 수 있으며, 상기 비양쪽성 고분자-함유 용액의 농도가, 약 5 cm 크기의 지름 및 약 20 cm^2의 크기를 갖는 모노레이어 고분자 막이 형성되는 농도 미만일 경우, 띄엄띄엄 정렬된 짧은 나노와이어들이 형성될 수 있으므로, 모노레이어를 형성하고자 할 경우 상기 비양쪽성 고분자-함유 용액의 농도는 약 10 μM 내지 약 100 μM 인 것이 바람직하다.

[0039] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 비양쪽성 고분자-함유 용액의 농도는 약 5 cm 크기의 지름 및 약 20 cm^2의 크기를 갖는 모노레이어 형성을 기준으로 할 경우, 약 10 μM 내지 약 100 μM, 약 10 μM 내지 약 80 μM, 약 10 μM 내지 약 60 μM, 약 10 μM 내지 약 40 μM, 약 10 μM 내지 약 20 μM, 약 20 μM 내지 약 100 μM, 약 20 μM 내지 약 80 μM, 약 20 μM 내지 약 60 μM, 약 20 μM 내지 약 40 μM, 약 40 μM 내지 약 100 μM, 약 40 μM 내지 약 80 μM, 약 40 μM 내지 약 60 μM, 약 60 μM 내지 약 100 μM, 약 60 μM 내지 약 80 μM, 약 80 μM 내지 약 100 μM, 약 10 μM 내지 약 50 μM, 또는 약 50 μM 내지 약 100 μM일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0040] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 비양쪽성 고분자의 분자량은 약 1 kDa 내지 약 10 kDa인 것일 수 있다.

[0041] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 비양쪽성 고분자의 분자량이 약 10 kDa를 초과할 경우, 결정성이 증가하고 서로간의 상호작용이 강해지며, 또한 사슬의 폴딩(folding)이 발생하여 형성되는 비양쪽성 고분자 막의 나노와이어의 폭이 상기 비양쪽성 고분자의 외곽 길이(contour length)보다 좁아질 수 있으며, 그에 따라 뭉친(entangled) 형태의 고분자 막이 형성될 수 있으므로, 길고 촘촘한 나노와이어 팩킹 구조를 포함하는 상기 비양쪽성 고분자를 형성하기 위한 상기 비양쪽성 고분자의 분자량은 약 1 kDa 내지 약 10 kDa인 것이 바람직하다. 예를 들어, 상기 비양쪽성 고분자의 분자량은 약 1 kDa 내지 약 10 kDa, 약 1 kDa 내지 약 8 kDa, 약 1 kDa 내지 약 6 kDa, 약 1 kDa 내지 약 4 kDa, 약 1 kDa 내지 약 2 kDa, 약 2 kDa 내지 약 10 kDa, 약 2 kDa 내지 약 8 kDa, 약 2 kDa 내지 약 6 kDa, 약 2 kDa 내지 약 4 kDa, 약 4 kDa 내지 약 10 kDa, 약 4 kDa 내지 약 8 kDa, 약 4 kDa 내지 약 6 kDa, 약 6 kDa 내지 약 10 kDa, 약 6 kDa 내지 약 8 kDa, 약 8 kDa 내지 약 10 kDa, 또는 약 1.5 kDa 내지 약 3.5 kDa일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0042] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 비양쪽성 고분자는 빛 또는 공기 등에 의한 산화에 따라 비양쪽성 고분자 막의 나노와이어의 생성 정도가 변화할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 비양쪽성 고분자가 빛 또는 공기 등에 의하여 산화될 경우 광산화가 발생될 수 있으며, 상기 발생된 광산화에 의하여 상기 비양쪽성 고분자의 골격에서 형성된 결함이 비양쪽성 고분자 막의 나노와이어의 팩킹을 방해할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0044] 본원의 제 2 측면은, 본원의 제 1측면에 따른 방법에 따라 제조되는, 비양쪽성 고분자 막을 제공한다. 본원의 제 2측면에 따른 비양쪽성 고분자 막에 대하여, 본원의 제 1 측면과 중복되는 부분들에 대해서는 상세한 설명을 생략하였으나, 그 설명이 생략되었더라도 본원의 제 1 측면에 기재된 내용은 본원의 제 2 측면에 동일하게 적용될 수 있다.

[0045] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 비양쪽성 고분자 막은, 비양쪽성 고분자-함유 용액을 서브페이즈 액체 표면에 적가하고; 및 상기 서브페이즈 액체-공기 계면에서 상기 비양쪽성 고분자가 자기조립됨에 따라 상기 비양쪽성 고분자-함유 용액의 용매가 증발함에 따라 형성되는 것일 수 있다. 예를 들어, 상기 서브페이즈 액체-공기 계면에서 상기 비양쪽성 고분자-함유 용액의 용매가 느리게 증발함에 따라, 상기 서브페이즈 액체 표면에 대면적의 비양쪽성 고분자 막이 형성되는 것일 수 있다.

[0046] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 비양쪽성 고분자 막의 두께는 약 1 nm 내지 약 20 nm 일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 비양쪽성 고분자 막의 두께는 약 1 nm 내지 약 20 nm, 약 1 nm 내지 약 16 nm, 약 1 nm 내지 약 12 nm, 약 1 nm 내지 약 8 nm, 약 1 nm 내지 약 4 nm, 약 4 nm 내지 약 20 nm, 약 4 nm 내지 약 16 nm, 약 4 nm 내지 약 12 nm, 약 4 nm 내지 약 8 nm, 약 8 nm 내지 약 20 nm, 약 8 nm 내지 약 16 nm, 약 8 nm 내지 약 12 nm, 약 12 nm 내지 약 20 nm, 약 12 nm 내지 약 16 nm, 또는 약 16 nm 내지 약 20 nm일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0047] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 서브페이즈 액체는 상기 비양쪽성 고분자-함유 용액과 혼합되지 않는 것이라면 제한 없이 사용될 수 있으며, 예를 들어, 물, 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌 모노에틸 에테르, 글리세롤, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 물질을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0048] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 서브페이즈 액체는 사용되는 비양쪽성 고분자의 종류, 수득하고자 하는 고분자 막의 면적 또는 두께, 또는 반응이 진행되는 용기의 크기에 따라 상이한 농도 또는 부피로 첨가될 수 있다.

[0049] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 비양쪽성 고분자-함유 용액의 용매는 사용되는 비양쪽성 고분자의 종류에 따라 상이할 수 있으며, 예를 들어, 톨루엔, 클로로포름, 디클로로메탄, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0050] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 비양쪽성 고분자 막은 상기 비양쪽성 고분자의 나노와이어들의 어레이를 포함하는 것일 수 있다. 예를 들어, 상기 서브페이즈 액체-공기 계면에서 상기 비양쪽성 고분자-함유 용액의 용매가 증발함에 따라, 상기 비양쪽성 고분자 가닥들(strands)이 1 차원 와이어들로 팩킹됨과 동시에 고분자 나노와이어가 자기조립되어, 잘-정렬된(well-aligned) 나노와이어들의 어레이를 포함하는 비양쪽성 고분자 막이 형성되는 것일 수 있다.

[0051] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 비양쪽성 고분자 막의 나노와이어의 폭은 약 7 nm 내지 약 16 nm 일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 비양쪽성 고분자 막의 나노와이어의 폭은 약 7 nm 내지 약 16 nm, 약 7 nm 내지 약 14 nm, 약 7 nm 내지 약 12 nm, 약 7 nm 내지 약 10 nm, 약 10 nm 내지 약 16 nm, 약 10 nm 내지 약 14 nm, 약 10 nm 내지 약 12 nm, 약 12 nm 내지 약 16 nm, 약 12 nm 내지 약 14 nm, 또는 약 14 nm 내지 약 16 nm일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0052] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 비양쪽성 고분자는 단일중합체(homopolymer)를 포함하는 것일 수 있다.

[0053] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 비양쪽성 고분자는 폴리티오펜 계열, 또는 폴리파라페닐렌 비닐렌[poly(p-phenylene vinylene), PPV] 계열일 수 있다.

[0054] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 폴리티오펜 계열은 PCDTBT{poly[N-9'-heptadecanyl-2,7-carbazole-alt-5,5-(4',7'-di-2-thienyl-2',1',3'-benzothiadiazole)]}, PCPDTBT{poly[2,6-(4,4-bis-(2-ethylhexyl)-4H-cyclopenta [2,1-b;3,4-b']dithiophene)-alt-4,7(2,1,3-benzothiadiazole)]}, 폴리(3-알킬티오펜), 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0055] 예를 들어, 상기 폴리(3-알킬티오펜)은 폴리(3-헥실티오펜), 폴리(3-부틸티오펜), 폴리(3-옥틸티오펜), 폴리(3-도데실티오펜), 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 포함할 수 있으며, 상기 폴리파라페닐렌 비닐렌 계열은 MEH-PPV{poly[2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinylene]}, MDMO-PPV{Poly[2-methoxy-5-(3',7′ '-dimethyloctyloxy)-1,4-phenylenevinylene]}, BEHP-PPV{poly[2-(2',5′ '-bis(2-ethylhexyloxy)phenyl)-1,4-phenylene vinylene]}, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 포함할 수 있다.

[0056] 종래에는 단일중합체만으로는 서브페이즈 액체-계면에서의 자기조립을 통한 고분자 막의 형성이 어려워 P3HT와 다른 고분자와의 블록 공중합체를 이용하여 계면-자기조립체를 형성하였으나, 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 고분자의 농도 및 분자량 조절, 또는 서브페이즈의 종류로 인하여 비양쪽성 단일중합체 만으로도 서브페이즈 액체-공기 계면에서 자기조립을 통해 정렬된 나노와이어들의 어레이를 포함하는, 대면적의 비양쪽성 고분자 막을

형성할 수 있다.

[0057] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 서브페이즈 액체의 점도에 따라 상기 형성되는 비양쪽성 고분자 막의 나노와이어 어레이 형성이 변화할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 서브페이즈 액체의 점도가 약 35 mPa·s를 초과할 경우, 상기 비양쪽성 고분자 막에서 나노와이어 어레이가 형성되지 않을 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0058] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 비양쪽성 고분자-함유 용액의 농도는 형성되는 모노레이어의 크기와 최종적으로 형성되는 막의 두께에 의존하며, 예를 들어, 약 5 cm 크기의 지름 및 약 20 cm^2의 크기를 갖는 모노레이어(monolayer) 형성을 기준으로 할 경우, 약 10 μM 내지 약 100 μM 인 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 비양쪽성 고분자-함유 용액의 농도가 상기 모노레이어 고분자 막이 형성되는 농도의 약 1.5 배를 초과할 경우, 뭉친(entangled) 형태의 고분자 막이 형성될 수 있으며, 상기 비양쪽성 고분자-함유 용액의 농도가 상기 모노레이어 고분자 막이 형성되는 농도 미만일 경우, 띄엄띄엄 정렬된 짧은 나노와이어들이 형성될 수 있으므로, 상기와 같은 모노레이어를 형성하고자 할 경우 상기 비양쪽성 고분자-함유 용액의 농도는 약 10 μM 내지 약 100 μM 인 것이 바람직하다.

[0059] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 비양쪽성 고분자-함유 용액의 농도는 약 5 cm 크기의 지름 및 약 20 cm^2의 크기를 갖는 모노레이어 형성을 기준으로 할 경우, 약 10 μM 내지 약 100 μM, 약 10 μM 내지 약 80 μM, 약 10 μM 내지 약 60 μM, 약 10 μM 내지 약 40 μM, 약 10 μM 내지 약 20 μM, 약 20 μM 내지 약 100 μM, 약 20 μM 내지 약 80 μM, 약 20 μM 내지 약 60 μM, 약 20 μM 내지 약 40 μM, 약 40 μM 내지 약 100 μM, 약 40 μM 내지 약 80 μM, 약 40 μM 내지 약 60 μM, 약 60 μM 내지 약 100 μM, 약 60 μM 내지 약 80 μM, 약 80 μM 내지 약 100 μM, 약 10 μM 내지 약 50 μM, 또는 약 50 μM 내지 약 100 μM일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0060] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 비양쪽성 고분자의 분자량은 약 1 kDa 내지 약 10 kDa인 것일 수 있다.

[0061] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 비양쪽성 고분자의 분자량이 약 10 kDa를 초과할 경우, 결정성이 증가하고 서로간의 상호작용이 강해지며, 또한 사슬의 폴딩(folding)이 발생하여 형성되는 비양쪽성 고분자 막의 나노와이어의 폭이 상기 비양쪽성 고분자의 외곽 길이(contour length)보다 좁아질 수 있으며, 그에 따라 뭉친(entangled) 형태의 고분자 막이 형성될 수 있으므로, 길고 촘촘한 나노와이어 팩킹 구조를 포함하는 상기 비양쪽성 고분자를 형성하기 위한 상기 비양쪽성 고분자의 분자량은 약 1 kDa 내지 약 10 kDa인 것이 바람직하다. 예를 들어, 상기 비양쪽성 고분자의 분자량은 약 1 kDa 내지 약 10 kDa, 약 1 kDa 내지 약 8 kDa, 약 1 kDa 내지 약 6 kDa, 약 1 kDa 내지 약 4 kDa, 약 1 kDa 내지 약 2 kDa, 약 2 kDa 내지 약 10 kDa, 약 2 kDa 내지 약 8 kDa, 약 2 kDa 내지 약 6 kDa, 약 2 kDa 내지 약 4 kDa, 약 4 kDa 내지 약 10 kDa, 약 4 kDa 내지 약 8 kDa, 약 4 kDa 내지 약 6 kDa, 약 6 kDa 내지 약 10 kDa, 약 6 kDa 내지 약 8 kDa, 약 8 kDa 내지 약 10 kDa, 또는 약 1.5 kDa 내지 약 3.5 kDa일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0062] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 비양쪽성 고분자는 빛 또는 공기 등에 의한 산화에 따라 비양쪽성 고분자 막의 나노와이어의 생성 정도가 변화할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 비양쪽성 고분자가 빛 또는 공기 등에 의하여 산화될 경우 광산화가 발생될 수 있으며, 상기 발생된 광산화에 의하여 상기 비양쪽성 고분자의 골격에서 형성된 결함이 비양쪽성 고분자 막의 나노와이어의 팩킹을 방해할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0063] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 비양쪽성 고분자 막은 전계 효과 트랜지스터(field effect transistors, FET), 유기 발광 다이오드, 또는 태양 전지와 같은 광전자 디바이스에 응용될 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0065] 이하, 본원의 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명하고자 하나, 하기의 실시예는 본원의 이해를 돕기 위하여 예시하는 것 일뿐, 본원의 내용이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0067] **[실시예]**

[0068] **재료 및 방법**

[0069] 모든 화학물질들은 Sigma Aldrich, Daejung 및 Fisher Scientific에서 구입되어 더 이상의 정제 없이 사용되었다. 신선하게 증류된 테트라하이드로푸란(tetrahydrofuran, THF)은 나트륨 금속 및 벤조페논상에서 THF를 증류함으로써 제조되었다.

[0070] NMR(^{1}H nuclear magnetic resonance) 스펙트럼은 내부 표준으로서 테트라메틸실란(tetramethylsilane, TMS)을 사용하고 용매로서 중수소로 치환된 클로로포름($CDCl_3$)을 사용하여 Bruker AVANCE III 3000 FT-NMR 300 MHz 분광기에 의해 수득되었다. 젤-투과 크로마토그래피(GPC)는 용리액으로서 THF를 사용하는 Shimadzu 액체 크로마토그래피 시스템 상에서 1.0 mL/분의 유속으로 수행되었다. 컬럼 온도는 40℃로 설정되었으며 폴리스티렌 표준이 MW 분석에 사용되었다. UV-vis 흡수 스펙트럼은 Agilent 8453 UV-가시 분광광도계를 이용하여 수득되었다. TEM 데이터는 JEOL JEM-2100F에서 200 kV의 가속 전압으로 수득되었다. 전기적 측정은 실온 내 대기 온도에서 반도체 특성화 시스템(Keithley, 4200-SCS)을 이용하여 수행되었다.

[0072] **1-1. P3HT의 합성**

[0073] 위치-규칙적(regioregular) 폴리(3-헥실티오펜)[poly(3-hexylthiophene), P3HT]은 종래에 보고되었던 논문과 동일한 반응 조건을 사용하여, GRIM(grignard metathesis) 중합법에 의해 합성되었다. 도 1은, 상기 P3HT의 중합을 나타내는 화학식이다. 오븐-건조된 250 mL 3-구 둥근 바닥 플라스크는, 상기 플라스크 내의 잔류 물을 제거하기 위해 어댑터로 진공에 연결되었다. 그 다음, 전체 시스템은 질소 기체로 퍼지되었다. 2,5-디브로모-3헥실티오펜[2,5-dibromo-3hexylthiophene, 1.79 g(1 당량, 5.49 mmol)], 갓 증류된 10 mL THF, 및 THF에 용해된 테트라-부틸 마그네슘 클로라이드[5.49 mL, 1.0 M(1 당량, 5.49 mmol)]가 상기 플라스크에 추가되어 약 90 분 동안 교반하여 단량체를 활성화시켰다. 상기 용액의 색상은 담황색에서 담갈색으로 변화하였다. 추가로 40 mL의 THF 및 56 mg(0.02 당량, 0.111 mmol)의 디클로로(1,3-비스(디페닐포스피노)프로판) 니켈($Ni(dppp)Cl_2$)[dichloro(1,3-bis(diphenylphosphino)propane) nickel($Ni(dppp)Cl_2$)]이 상기 플라스크에 첨가되고 20 분 동안 상온에서 교반되었다. 중합 반응을 멈추기 위해, 200 mL 메탄올이 반응 플라스크에 첨가되었으며, 이것은 고분자 생성물을 자주색으로 침전시켰다. 생성물은 속슬렛 심블(soxhlet thimble)를 통해 여과되었으며, 올리고머를 제거하기 위해 메탄올, 헥산 속슬렛 추출이 수행되었고, 그 후 최종적으로 고분자를 수득하기 위해 클로로포름으로 속슬렛 추출이 수행되었다. 클로로포름으로 상기 속슬렛 추출 이후, 생성물을 각 증류된 THF에 재용해시키고 상기 용액 중 임의의 잔류 Ni 촉매를 알루미나 컬럼을 통해 통과시켰다. 최종 생성물은 0.43 g이었으며, 이는 47% 수율에 해당한다.

[0075] **1-2. P3HT의 특성 분석**

[0076] GRIM 중합(grignard metathesis polymerization method)에 의해 합성된 고분자 P3HT는 NMR(도 2) 및 GPC(도 3)에 의하여 특성 분석 되어 분자량 및 다분산 지수(polydispersity index)가 결정되었다. 도 2 및 도 3은, 각각 합성된 P3HT의 ^{1}H NMR 스펙트럼 및 GPC 크로마토그램(SPD trace, 450 nm)을 나타낸다. MW 분석을 위해 코일-형 폴리스티렌 표준이 사용되었기 때문에, GPC는 P3HT의 분자량을 과대평가한다. 따라서, GPC 데이터는 2개의 교정 인자를 사용하여 교정되었으며, 이것은 문헌의 데이터와 일치한다. 상기 P3HT의 중합도는 ~6.98 ppm에서 티오펜 고리의 신호와 고분자 말단 그룹에서의 6.80 ppm 신호의 적분을 비교함으로써 NMR에 의해 독립적으로 확인되었다. 합성된 고분자들의 농도는 Beer의 법칙을 사용하여 UV-vis 흡수 스펙트럼으로부터 추정되었다.

[0077] ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ_H 0.91 (t, 3H), 1.37-1.42 (m, 6H), 1.59-1.71 (m, 2H), 2.80 (t, 2H), 6.98 (s, 1H).

[0079] **2-1. 비양쪽성 고분자 막 제조: P3HT의 액체-공기 계면에서의 자기조립**

[0080] 일반적으로, P3HT는 50 μM 농도에서 톨루엔에 용해되었으며, 이에 의해 수득된 주황색 고분자 용액 방울(100 μL)을 유리 페트리 접시에서 물 표면으로 서서히 적가하였다. 상기 페트리 접시를 뚜껑으로 닫고 용매를 서서히 증발시키도록 밤새 방치되었다(도 4). 밤새 배양한 후, 상기 물 표면에 옅은 분홍색의 박막이 형성되었다.

[0081] 상기 고분자 막은 구조적 분석들을 위해 TEM 그리드 상으로 옮겨졌다. 도 5의 (a)에 나타낸 바와 같이, 상기 P3HT의 초박막은 거시적으로 균일하였다. 고배율 이미지들은 상기 박막이 잘-정렬된 나노와이어 어레이들로 형성되어있음을 나타낸다[도 5의 (b)]. 상기 나노와이어 폭은 이미지 J 고속 푸리에 변환(fast Fourier transform, FFT)된 이미지들[도 5의 (c)]로부터 8.0 ± 0.9 nm[도 5의 (d)]로 측정되었으며, 이것은 자기조립에 사용된 P3HT의 윤곽 길이(contour length, 7.7 nm)와 매우 일치한다. 상기 막의 두께는 엘립소메트리에 의해 4.0 ± 0.3 nm로 측정되었으며, 이것은 P3HT의 약 2 층 내지 3 층에 해당한다. 이러한 수치들은 용액에서 자기조립된 P3HT 나노와이어들에 대한 문헌에서 보고된 바와 일치하며, 이것은 일반적으로 12 nm 내지 17 nm 범위이며(폭) 분자량에 따라 크게 변화하지 않는다. 이러한 데이터를 바탕으로, 본 발명자들은 계면 자기조립 공정이 P3HT 가닥들(strands)을 1 차원 와이어들로 팩킹하도록 유도하는 구조적 모델을 제시하며, 이것은 도 5의 (e)에 나타낸 바와 같이, 상기 1 차원 나노와이어들은 정렬된 나노와이어 어레이들을 형성한다. 도 5의 (d)에 나타낸 색으로 구분된 TEM 이미지와 같이, 상기 정렬된 도메인 크기는 마이크로미터 스케일이며, 수직으로 정렬된 도메인은 적색으로, 수평으로 정렬된 도메인은 청색으로, 그리고 중간 정렬(intermediate alignment)은 적색에서 청색의 색상 연속으로 표시된다.

[0082] 종래의 스핀-코팅과 같은 종래의 기술을 사용하여 분자적으로 얇고 균일한 막을 제조하는 것은 어려우며, 따라서, 본원은 고분자 패킹과 동시에 나노와이어 조립을 가능하게 하는 박막 제조 방법을 제공한다.

[0083] 계면 자기조립은 모폴로지가 제어된 전도성 고분자 박막을 제조하는 데에 사용되었다. 예를 들어, Kim 등은 랭뮤어-블로드젯(Langmuir-Blodgett, LB) 기술을 이용하여 물 표면에서 제어된 패킹 구조 및 배향을 갖는 박막이 양쪽성 전도성 공중합체의 자기조립에 의해 수득될 수 있다는 것을 나타냈다. 이러한 연구들에서, 상기 고분자의 양쪽성 성질은 제어된 자기조립에 대해 결정적인 것으로 나타났다. 이러한 기술은 친수성 측쇄 또는 예외적으로 소수성 플루오로알킬 측쇄 중 하나를 갖는 폴리티오펜에 성공적으로 적용되어 왔다. 그러나, 비양쪽성 P3AT류는 스테아르산, 도데칸올 또는 극성 액정과 같은 계면활성제와 혼합하여 안정한 단층(monolayer)을 형성하는 것을 제외하고는, 상기 LB 기술에 의해 고도로 정렬된 조립을 제조하는 것은 용이하지 않다. 본원에 제시된 상기 결과들은 따라서 비양쪽성 P3HT 단일중합체만으로부터 공기-액체 계면에서 정렬된 고분자 박막을 형성하는 것이 실제로 가능하다는 것을 입증한다.

[0085] **2-2. 액체-공기 계면에서 P3HT의 자기조립에 영향을 미치는 요인들**

[0086] **고분자-함유 용액의 농도에 따른 비양쪽성 고분자의 자기조립**

[0087] 상기 P3HT의 자기조립은 고분자 용액의 농도에 민감하였다(도 6). 상기 고분자 농도가 너무 낮은 경우, 띄엄띄엄 정렬된 짧은 나노와이어들이 TEM 이미지에서 발견되었다[도 6의 (a)]. 상기 고분자 농도가 너무 높은 경우, 도 6의 (c) 및 도 6의 (d)에 나타낸 바와 같이, 뭉친(entangled) 고분자 막들이 형성된다. 최적의 중간 농도에서 형성된 잘-정렬된 조밀하게 팩킹된 나노와이어 어레이들이 비교를 위해 도 6의 (b)에 나타나있다.

[0089] **고분자의 분자량에 따른 비양쪽성 고분자의 자기조립**

[0090] 분자량-의존적 자기조립이 밀집된 나노와이어 패킹을 위한 최적의 조건들을 확인하기 위해 또한 수행되었다. 분자량의 효과를 확인하기 위해, 계면 자기조립이 고분자량 $P3HT_{300}$(Mn ~ 50 kDa)을 이용하여 수행되었다. 상기 고분자 막은 짧은 P3HT에 비해 더 빠른 속도로 형성되었다. 도 7의 (b)에 나타난 결과와 같이, 부분적으로 무질서한 나노와이어 막들이 형성되었으며, 저분자량 P3HT의 자기조립된 막과 비교하여, 뭉친 구조가 빈번하게 발견되었다[도 7의 (a)]. 또한, 고분자량 나노와이어의 폭(~16.4 ± 1.4 nm)은 $P3HT_{300}$의 외곽 길이(~116 nm)보다 훨씬 좁은 것으로 나타났다. 이것은 고분자량 P3HT의 전형적인 사슬 폴딩(folding)과 일치한다. 상기 P3HT의 분자량이 임계점(~10 kDa)을 초과하여 증가되는 경우, 상기 자기조립 P3HT 나노와이어들은 약 16 nm의 일정한 와이어 폭을 나타냈다. 넓은 영역 및 밀집된 나노와이어 패킹에서 박막의 균일성을 고려하여, 비교적 짧은 P3HT 사슬을 이용하는 것은 P3HT 단일중합체의 ALISA 박막 제조를 위해 유리하였다.

[0092] **서브페이즈의 종류에 따른 비양쪽성 고분자의 자기조립**

[0093] 또한, 서브페이즈의 특성이 어떻게 자기조립에 영향을 주는지를 시험하기 위해, 비교예로서 물 외에 몇 가지 상

이한 서브페이즈들[디에틸렌글리콜(diethylene glycol, DEG), 트리에틸렌글리콜 모노에틸 에테르(triethyleneglycol monoethyl ether, TGEE), 및 글리세롤]이 계면 자기조립을 위해 채택되었다. 상기 상이한 서브페이즈들은 물 대신에 사용되었다. 상기 DEG 및 TGEE는 그들의 낮은 증기압을 이용하여 소수성 나노입자들의 계면 자기조립을 위한 서브페이즈로서 종종 사용되었다. 그러나, 도 8의 (a) 및 도 8의 (b)에 나타낸 바와 같이, DEG 또는 TGEE에서 형성된 고분자 막들은 대부분 뭉친 나노와이어들로 구성되어 있다. 본원의 상기 서브페이즈-의존성이 그들의 점도에 따른 결과라고 보았다. 상기 DEG(38 mPa·s, 20℃) 및 TGEE(44.9 mPa·s, 25℃)의 점도는 물의 점도(1.00 mPa·s, 20℃) 보다 훨씬 높다. 따라서, 이러한 서브페이즈들에서 구조의 정렬된 형성은 물처럼 효율적이지 않다. 서브페이즈의 이동성이 중요한 역할을 한다는 가설을 추가로 시험하기 위해, 고분자 자기조립이 높은 점도의 액체인, 글리세롤(942 mPa·s, 25℃)에서 수행되었다. 흥미롭게도, TEM 이미지들은 글리세롤에서 형성된 막들이 작은 입자의 P3HT로 구성되어 있으며 나노와이어의 2 차 구조가 서브페이즈로서 글리세롤 상에서 관찰되지 않는다는 것을 나타낸다[도 8의 (c)]. 이러한 결과는 물 표면의 유동성 성질이 P3HT의 잘-정렬된 나노와이어 어레이의 형성에 있어 중요하다는 본원의 가설을 지지한다.

[0095] **산화에 따른 비양쪽성 고분자의 자기조립**

[0096] 상기 P3HT의 광산화는 또한 상기 정렬된 조립 구조에서 중요한 역할을 한다. 상기 고분자 용액을 공기 및 빛에 노출시킬 경우, 순수 P3HT는 분해되었다. 이러한 조건들 하에서, P3HT의 광산화는 상기 고분자 골격(backbone)에서 결함을 형성하며, 형성된 결함은 고분자 나노와이어의 팩킹을 방해한다. 상기 고분자의 분해는 흡수 계수의 감소 및 흡수 피크의 약간의 청색 시프트에 의하여 확인되었다[도 9의 (a) 및 도 9의 (b)]. 갓 제조된 P3HT 고분자를 이용한 막의 TEM 이미지[도 9의 (c)]와 비교하여, 분해된 고분자들로부터 제조된 박막의 TEM 이미지들은 나노와이어의 부분적 커버리지와 함께 무질서한 형태를 나타낸다[도 9의 (d)]. 명백하게, 상기 공액 고분자 골격에서의 결함은 상기 고분자 팩킹 및 고분자 나노와이어의 정렬을 방해한다. 따라서, 상기 결과에 따라 비양쪽성 고분자의 팩킹 및 나노와이어의 용이한 형성을 위해서는, 상기 비양쪽성 고분자 용액을 빛 또는 공기 등에 최소한으로 노출시키는 것이 적합하다.

[0098] **3-1. 비양쪽성 고분자 막의 전기적 이동 측정**

[0099] 전기적 측정은 공기-물 계면에서 제조된 자기조립된 P3HT 박막 상에서 수행되었다. 도 10의 (a)는 전기적 채널로서 P3HT ALISA 막을 사용하는 FET의 구조를 도시하는 계략도를 나타낸다. 본원에서, 먼저 Si/SiO_2 기재(3000 Å, Silicon Materials Inc.) 상에 Ti/Au로 드레인 및 소스 전극(10 nm 두께의 Ti 상 30 nm 두께의 Au)이 제작되었다. 즉, 상기 금속 전극은 포토리소그래피, 열적 증착 및 리프트 오프 공정에 의해 패터닝되었다. 상기 패터닝된 디바이스는 클로로포름 및 아세톤에 의하여 10 분 동안 세척되었고, UV-오존 클리너에서 20 분 동안 유지되었다. 그 다음, 상기 디바이스는 즉시 진공 데시게이터로 옮겨져 3 mL의 헥사메틸디실라잔(hexamethyldisilazane, HMDS, Aldrich, ≥99%)과 함께 활성 진공(100 mmTorr) 상태에서 2 분간 유지되었고, 정적 진공에서 28 분간 유지되었다. HMDS 처리 이후, 상기 디바이스는 클로로포름 및 아세톤으로 세척되었고, 상기 표면은 약한 N_2 흐름으로 불어 건조시켰다. P3HT 나노와이어 막은 상기 언급된 방법에 의하여 제조되었으며, 상기 ALISA 막은 상기 디바이스의 수평적 침지를 통해 물 위에 떠있는 막에 전달되어 디바이스로 전사되었다.

[0100] 상기 막의 두께는 엘립소메트리 측정(Alpha-SE, J. A. Woollam)에 의하여 계산되었다. 이동 특성은 대기 조건에서 반도체 특성화 시스템(characterization system, 4200-SCS, Keithley)에 의하여 측정되었다. 전계 효과 이동도는 식 $\mu = (dI_{DS}/dV_G)[L/(W \cdot C_{OX} \cdot V_{DS})]$으로부터 계산될 수 있으며, 여기서 L은 채널 길이(2 μm), W는 채널 폭(40 μm)이며, $C_{OX} = 1.476 \times 10^{-8}$ F/cm^{2}는 게이트 커패시턴스이다. 상기 SiO_2 층의 두께는 300 nm이다. 트랜스컨덕턴스(transconductance, dI_{DS}/dV_G)는 최대 기울기 지점으로부터 V_{DS} = 20 V에서 I_{DS}-V_G 곡선을 외삽함으로써 결정되었다.

[0102] 도 10의 (b)는 ALISA 막 및 상기 스핀-캐스팅 막 채널이 있는 상기 FET의 전류 밀도(J_{DS}) 대 드레인-소스 전압(V_{DS}) 특성을 나타낸다. 전류는 -100 V 내지 0 V의 상이한 게이트 바이어스(V_G)에서 측정되었다. 두 가지 막들

모두 p-형 반도체 거동을 나타내었으며, 더 높은 게이트 바이어스에서 더 높은 전류를 나타냈다. ALISA 막을 갖는 상기 FET(상단 곡선)는 스핀-캐스팅 막(하단 곡선)의 전류 밀도보다 더 높은 전류 밀도를 나타냈다. 분석은 ALISA 막이 스핀-캐스팅 막(~4.7×10^{-4} S/cm) 보다 10 배 더 높은 전도도(~5.1×10^{-3} S/cm)를 갖는다는 것을 나타낸다. 상기 ALISA 막의 이러한 전도도 값은 종래의 연구들에서 보고되었던 다른 나노와이어-기반 P3HT 막의 전도도 값보다 훨씬 높았다[Xu, G.; Bao, Z.; Groves, J. T., Langmuir-Blodgett films of regioregular poly(3-hexylthiophene) as field-effect transistors. Langmuir 2000, 16 (4), 1834-1841], [Nagano, S.; Kodama, S.; Seki, T., Ideal spread monolayer and multilayer formation of fully hydrophobic polythiophenes via liquid crystal hybridization on water. Langmuir 2008, 24 (18), 10498-10504]. 아마도, 상기 나노와이어 구조에서의 고품질-결정구조가 본원의 ALISA 막의 가능한 결함들을 감소시켜, 향상된 전도도를 유도한다.

[0103] 도 10의 (c)는 상기 ALISA 막 및 상기 스핀-캐스팅 막 채널의 게이팅 특성(J_{DS}-V_G)을 나타낸다. 게이트 바이어스는 -100 V 내지 100 V로 스위핑되었다. 다시 말해서, 두 가지 막들 모두 p-형 거동을 나타냈으며, 상기 게이트 바이어스(V_G)가 높은 음의 전압으로 갈수록 증가하는 전류 밀도를 나타냈다. 그러나, 상기 J_{DS}에서의 변화는 상기 나노와이어 막에서 더 컸으며(~10^2 배), 상기 스핀-캐스팅 벌크 막의 정공 이동성보다 더 높은 정공 이동성을 의미했다. 본원의 측정에서, 상기 ALISA 막 및 상기 스핀-캐스팅 막의 이동도 값은 각각, 3.5×10^{-2} 및 ~1.5×10^{-3} $cm^2/V\cdot s$로 계산되었다. 이것은 상기 나노와이어 구조가 실제로 상기 막 내의 정공 캐리어들의 이동도를 향상시킨다는 것을 나타냈다. 상기 ALISA 막의 이동도 값은 유사한 분자량을 갖는 P3HT 고분자를 기반으로 하는 다른 막들의 이동도 값보다 10 배 또는 100 배 높았다[Han, Y.; Guo, Y.; Chang, Y.; Geng, Y.; Su, Z., Chain Folding in Poly(3-hexylthiophene) Crystals. Macromolecules 2014, 47 (11), 3708-3712.], [Dong, A.; Chen, J.; Vora, P. M.; Kikkawa, J. M.; Murray, C. B., Binary nanocrystal superlattice membranes self-assembled at the liquid-air interface. Nature 2010, 466 (7305), 474-477]. 또한, 본원에서 ALISA 막의 이동도 값은 종래에 보고되었던 전도성 및 절연성 나노와이어들로 이루어진 나노와이어 막의 이동도 값보다 ~6 배 더 높았다[Cativo, M. H. M.; Kim, D. K.; Riggleman, R. A.; Yager, K. G.; Nonnenmann, S. S.; Chao, H.; Bonnell, D. A.; Black, C. T.; Kagan, C. R.; Park, S.-J., Air.Liquid Interfacial Self-Assembly of Conjugated Block Copolymers into Ordered Nanowire Arrays. ACS nano 2014, 8(12), 12755-12762]. 이러한 결과는 본원의 ALISA 막에서 절연성 블록의 부재가, 이것은 FET 및 센서와 같은 다용도 응용에 대해 중요한, 이동성을 실제적으로 향상시켰다는 것을 나타낸다.

[0104] 도 11의 (a) 내지 (f)는, $P3HT_{30}$의 ALISA 막에 대한 용매 어닐링 효과를 나타내는 것으로서, 각각 용매 증기 없이 조립된 나노와이어(a), 및 챔버에서 포화된 용매 증기로 조립된 나노와이어(b)를 나타낸다. 도 11 의 (c) 및 도 11의 (d)는 각각, 상기 (a) 및 (b)의 배향 색지도(orientation color map)를 나타내며, 적색, 주황색, 황색, 녹색, 청색, 남색, 및 보라색 각 색상에 따른 상기 이미지로부터 계산된 통계적 데이터를 도 11의 (e) 및 도 11의 (f)에 나타내었다. 도 11에 나타낸 바와 같이, 용매 어닐링을 통하여 생성되는 P3HT 고분자 나노와이어 어레이의 정렬이 향상되는 것을 확인할 수 있다.

[0106] **<u>복층(multilayer) 비양쪽성 고분자 막의 제조</u>**

[0107] 먼저, 상기 실시예에서 기재되었던 것과 동일한 방법을 이용하여 모노레이어 형태의 비양쪽성 고분자 막을 제조하였다. 그 다음으로 고체 기재를 준비한 뒤, 상기 기재와 상기 서브페이즈 액체 표면에서 형성된 모노레이어 비양쪽성 고분자 막을 평행하게 겹쳐 상기 기재 상에 고분자 막을 전사시켜 코팅하는 방법을 이용하거나, 또는 고체 기재를 상기 서브페이즈 액체 에 수직으로 디핑(dipping)한 후 수직으로 끌어 올려 상기 기재 표면에 상기 서브페이즈 액체 표면에서 형성된 상기 비양쪽성 고분자 막을 전사시켜 코팅하여, 상기 기재에 모노레이어 형태의 고분자 막을 전사 코팅한 후, 진공을 이용하여 상기 기재 상의 잔존하는 서브페이즈 액체를 제거하였다. 그 후, 고분자 막이 한 겹 쌓인 상기 기재에 모노레이어 형태의 고분자 막을 추가로 전사 코팅하여 적층한 후 진공을 이용하여 잔존하는 서브페이즈 액체를 제거하는 과정을 반복하여최종 목표하는 고분자 막의 두께가 달성될 때까지 상기 고분자 모노레이어를 1층 이상 적층하여 따라 복층의 비양쪽성 고분자 막을 제조하였다.

[0109] 본원에서, 비양쪽성 P3HT 나노와이어에 상기 ALISA 접근법을 적용하고, 계면 조립이 P3HT의 패킹 및 정렬을 동

시에 가능하게 하여, 개선된 전기적 특성을 갖는 정렬된 전도성 나노와이어의 초박막을 유도한다는 것을 입증하였다. 상기 P3HT 단일중합체의 조립은 그들의 단순한 합성 및 정제로 인하여 블록 공중합체의 조립보다 이점을 갖는다. 또한, 절연성 블록의 제거는 전기적 디바이스에서 구현될 때 더 나은 성능을 유도할 수 있다.

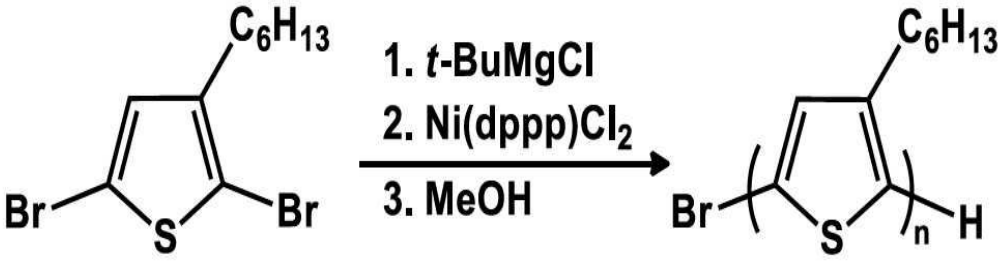
[0110] 본원은, 또한, 비양쪽성 P3HT의 서브페이즈 액체-공기 계면 자기조립이 잘-정렬된 P3HT 나노와이어 어레이로 형성된 고분자 초박막을 유도할 수 있음을 나타낸다. 상기 비양쪽성 공액 고분자는 양쪽성 블록 공중합체보다 더 합성하기 쉽기 때문에 구하기가 용이하며, 상기 결과에 의하여 계면 조립이 양쪽성 블록 공중합체 외에도, 일반적인 비양쪽성 고분자에도 또한 적용될 수 있다는 것을 입증할 수 있기 때문에, 이러한 결과는 중요하다. 본원에서, 고분자 샘플의 서브페이즈 액체 및 순도의 선택은, 상기 자기조립에 영향을 미치는 중요한 요인이다. 액체 표면의 유동성은 고분자 막에서 동력학적으로 트랩된 결함의 재구성 및 제거를 허용하며, 이것은 마이크로미터 스케일에서 균일한 정렬된 막을 유도한다. 물 표면에 형성된 상기 P3HT 막은 종래의 연구들에서 보고된 상기 스핀-캐스팅 막 및 다른 P3HT 나노와이어-기반 막보다 더 높은 이동성을 나타냈다. 이러한 결과는 계면 자기조립의 유용성 및 응용 가능성을 확장시킨다.

[0112] 전술한 본원의 설명은 예시를 위한 것이며, 본원이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본원의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 예를 들어, 단일형으로 설명되어 있는 각 구성 요소는 분산되어 실시될 수도 있으며, 마찬가지로 분산된 것으로 설명되어 있는 구성 요소들도 결합된 형태로 실시될 수 있다.

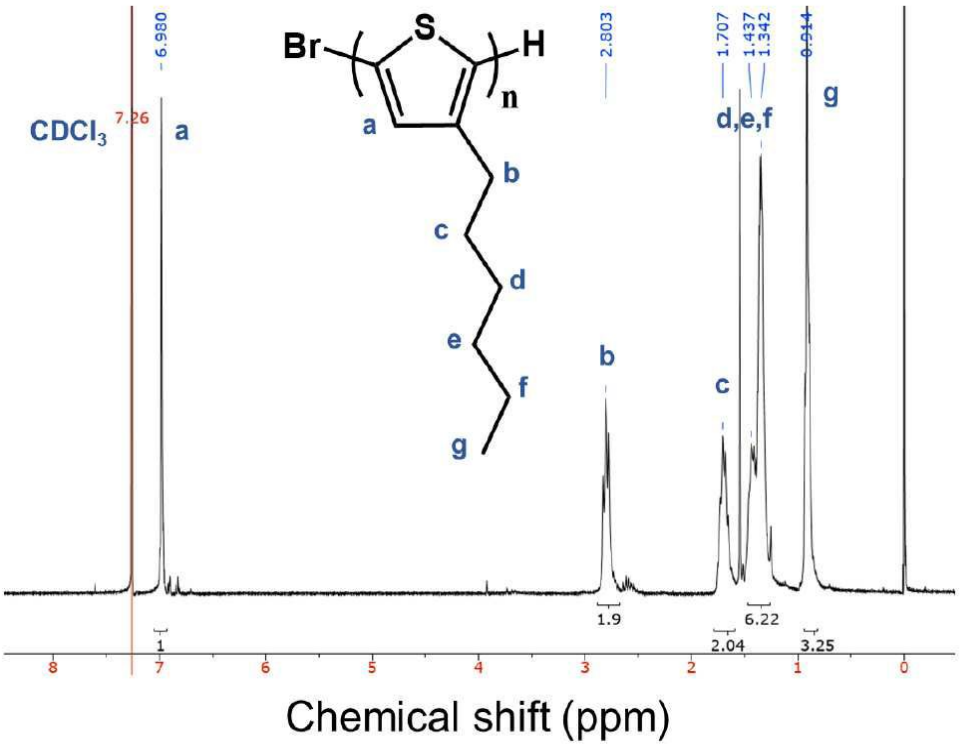
[0113] 본원의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본원의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

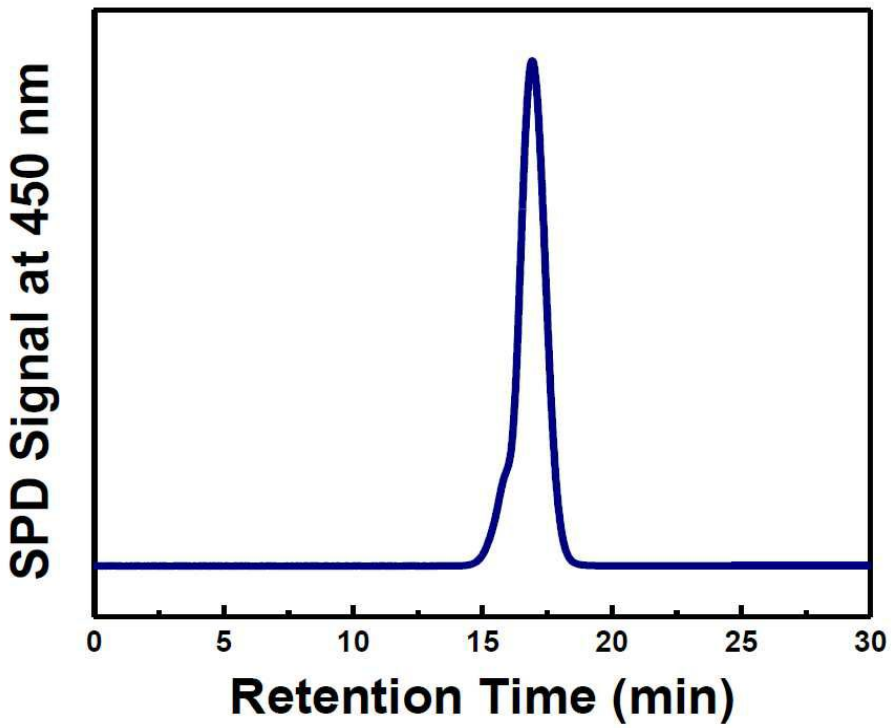
도면1



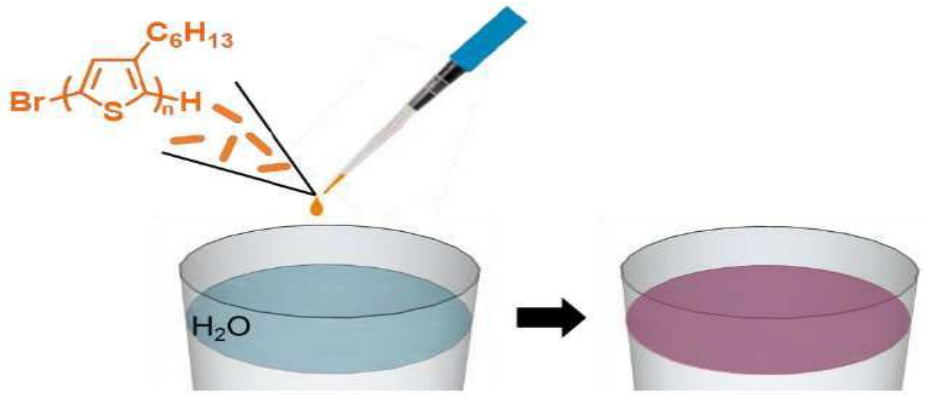
도면2


CDCl3
7.26
6.980
a
Br
S
H
n
a
b
c
d
e
f
g
2.803
b
1.707
1.437
1.342
d,e,f
c
0.914
g
1.9
6.22
2.04
3.25
1
8
7
6
5
4
3
2
1
0
Chemical shift (ppm)

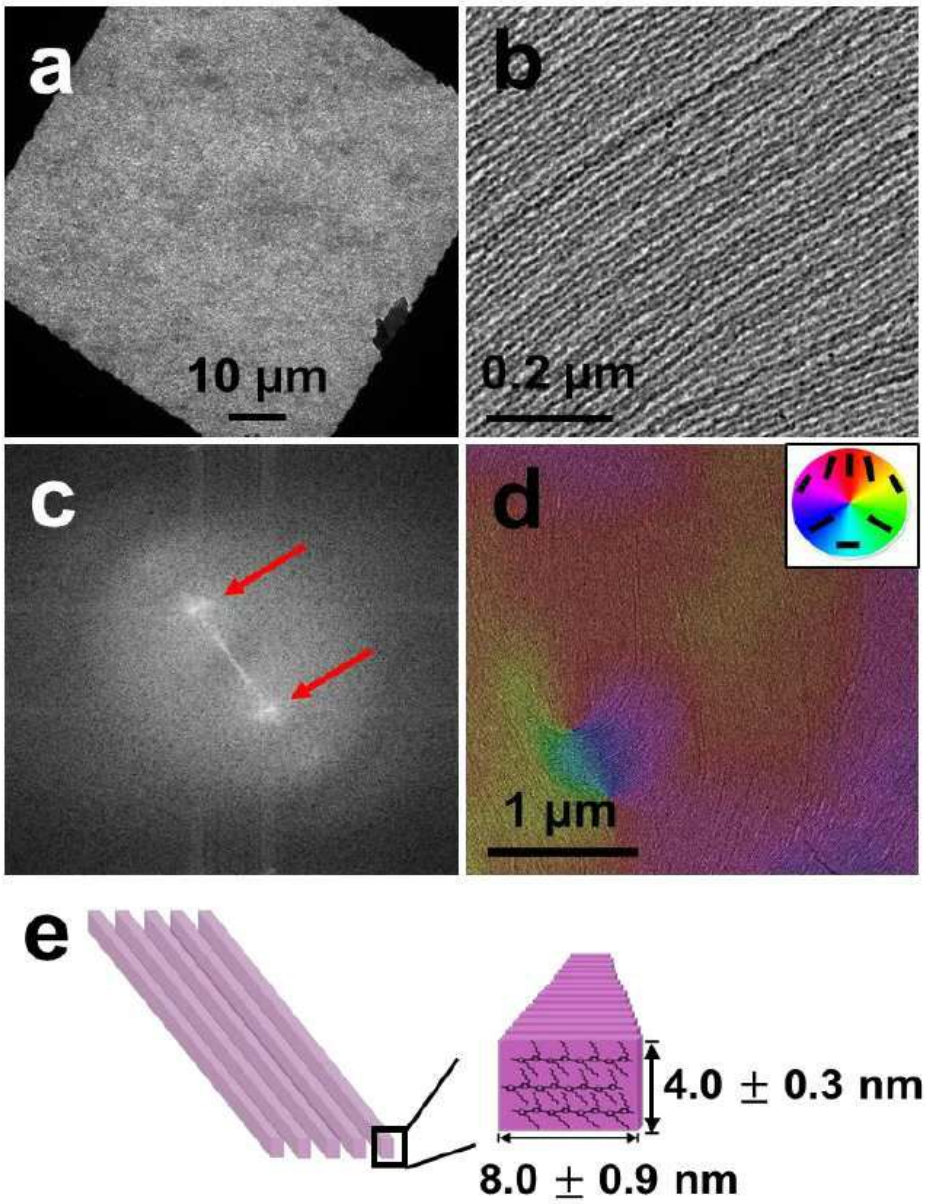
도면3


SPD Signal at 450 nm
0
5
10
15
20
25
30
Retention Time (min)

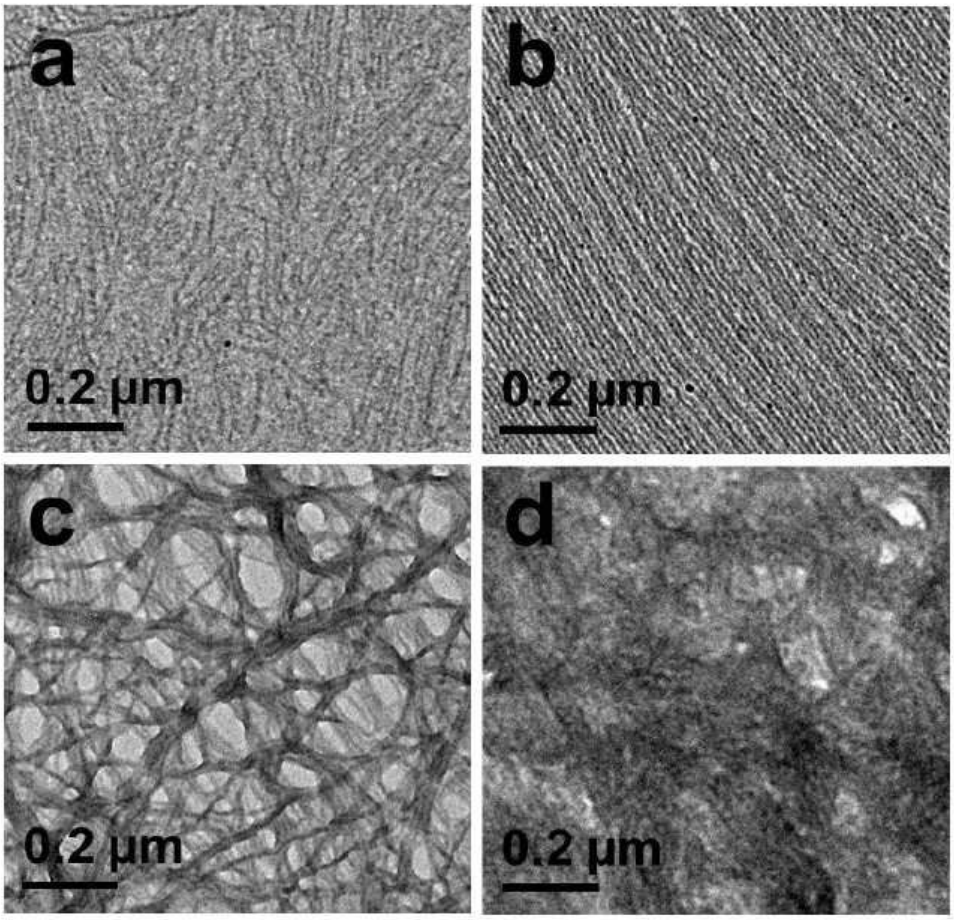
도면4



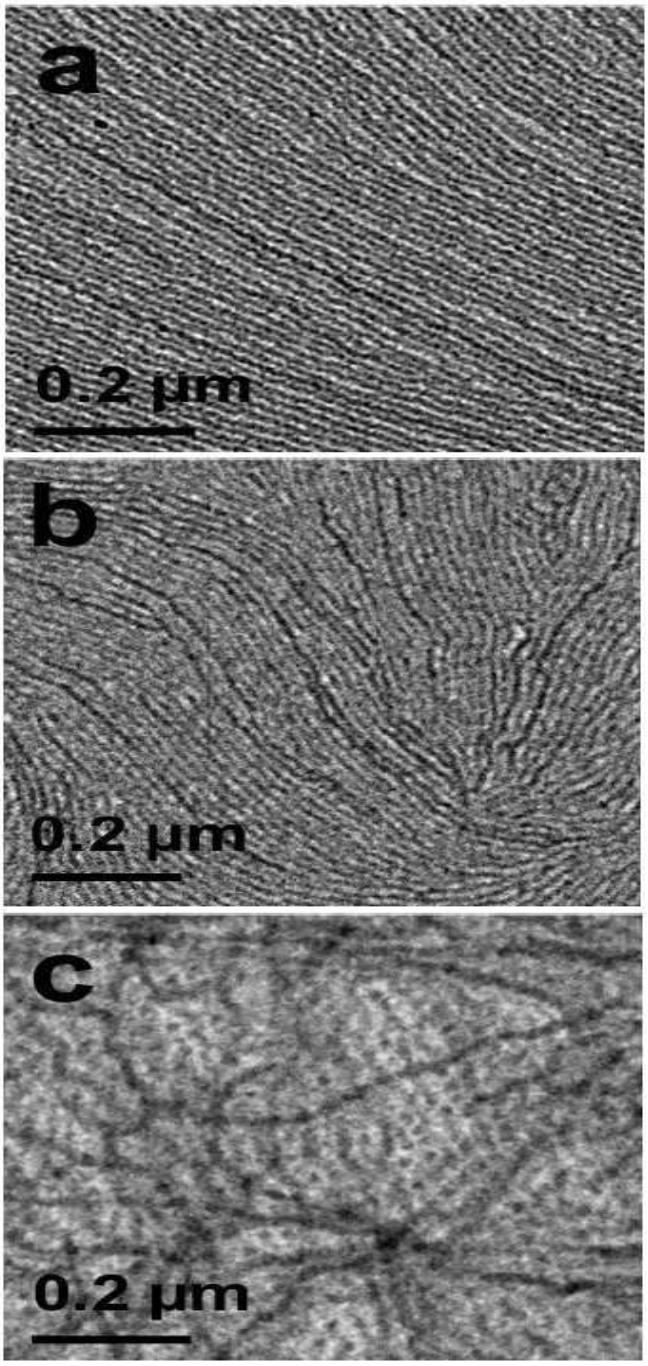
도면5



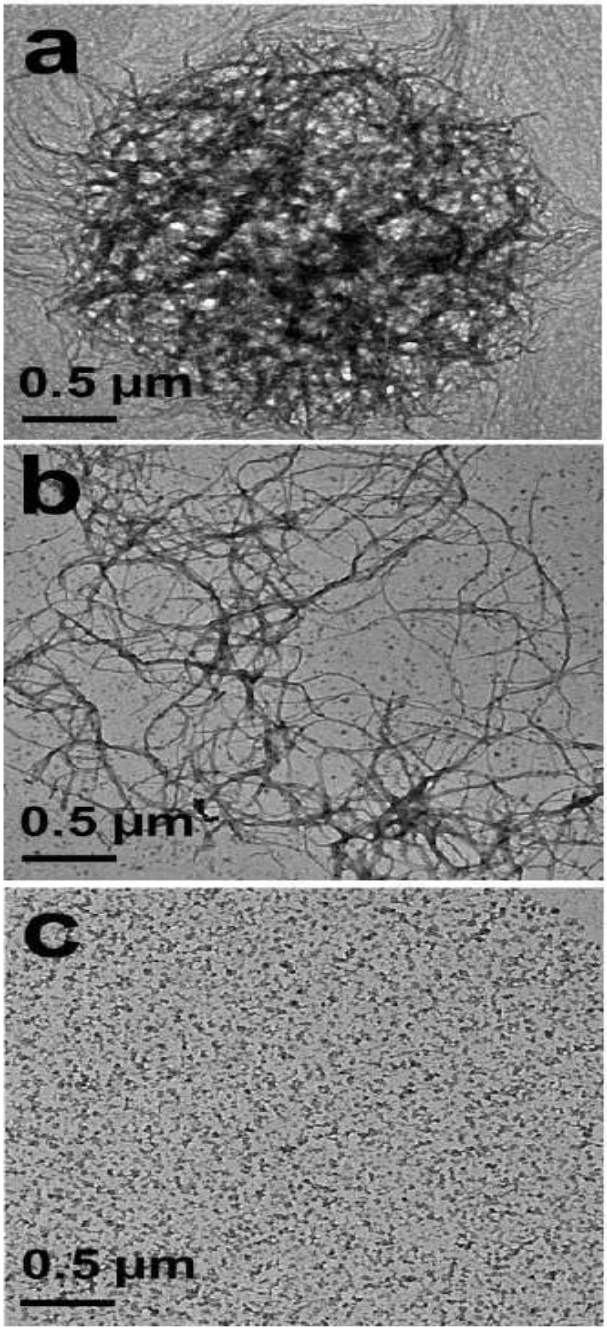
도면6



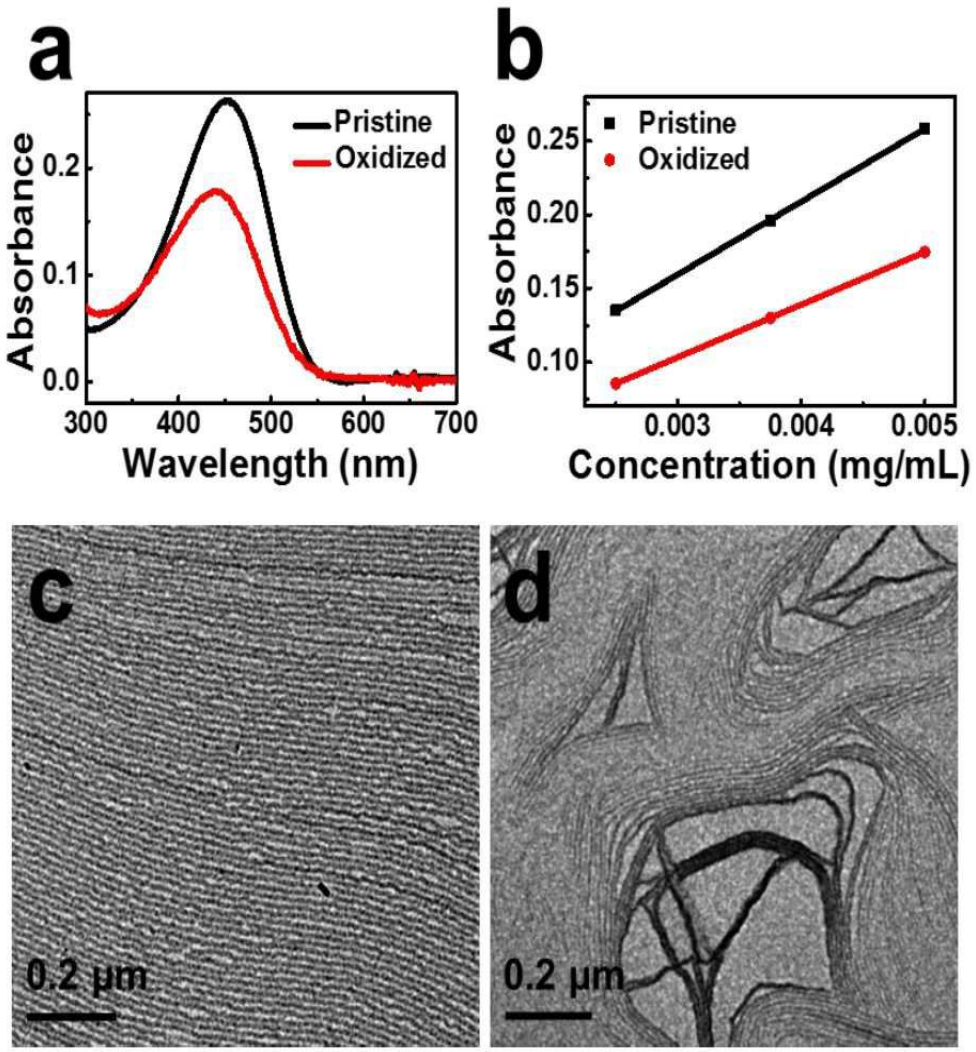
도면7



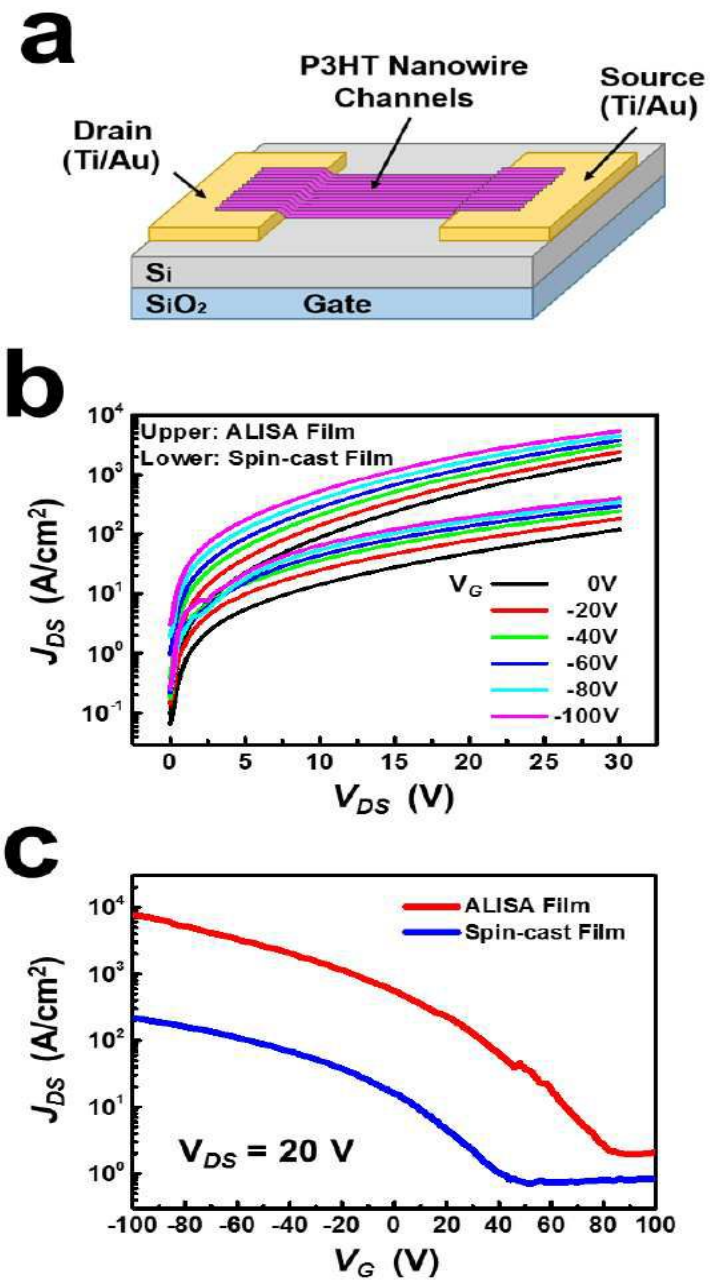
도면8



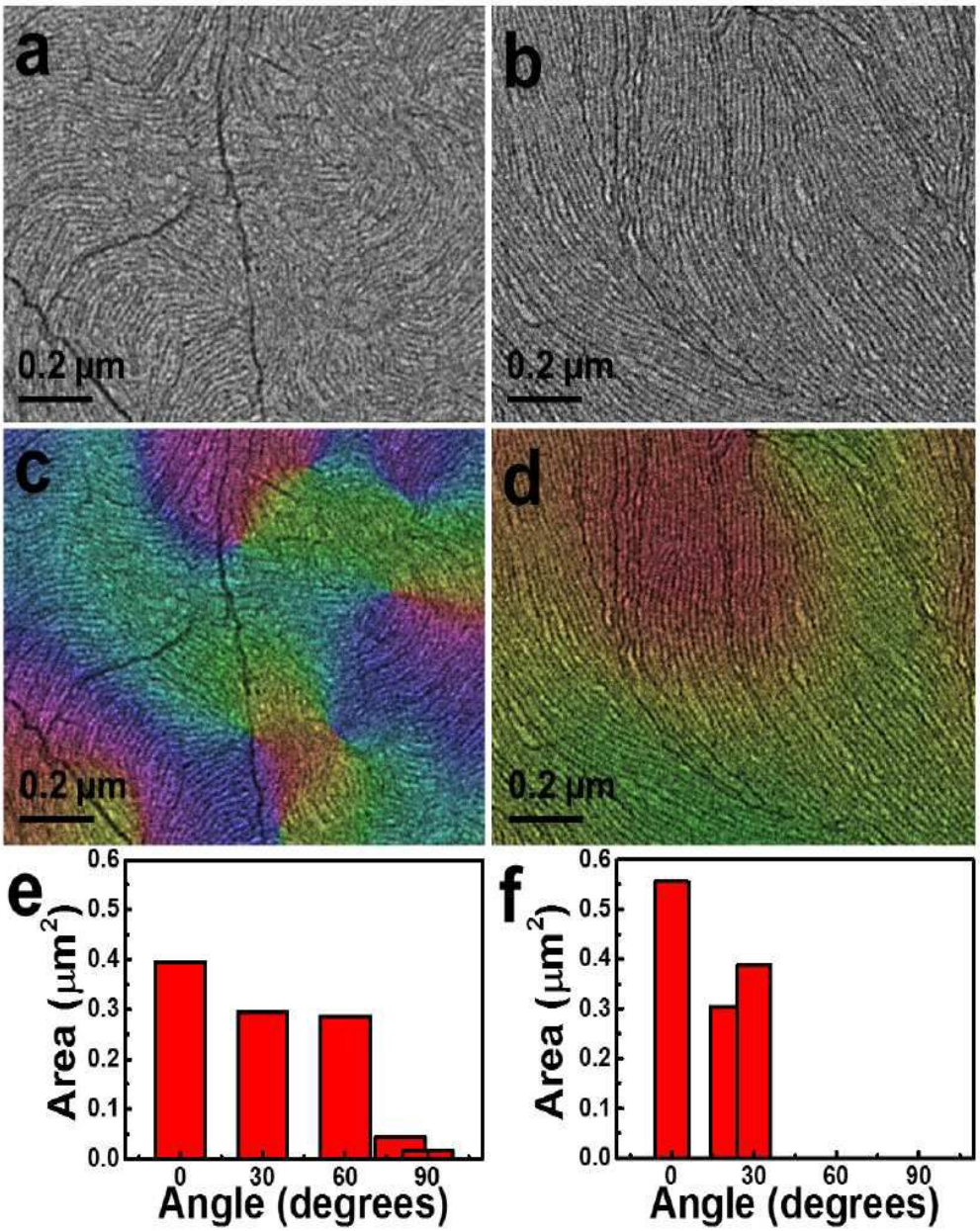
도면9


a
Absorbance
0.0
0.1
0.2
300
400
500
600
700
Wavelength (nm)
Pristine
Oxidized
b
Absorbance
0.10
0.15
0.20
0.25
0.003
0.004
0.005
Concentration (mg/mL)
Pristine
Oxidized
c
0.2 μm
d
0.2 μm

도면10


a
P3HT Nanowire Channels
Source (Ti/Au)
Drain (Ti/Au)
Si
SiO2
Gate
b
Upper: ALISA Film
Lower: Spin-cast Film
VG
0V
-20V
-40V
-60V
-80V
-100V
JDS (A/cm2)
VDS (V)
c
ALISA Film
Spin-cast Film
VDS = 20 V
JDS (A/cm2)
VG (V)

도면11


a
0.2 μm
b
0.2 μm
c
0.2 μm
d
0.2 μm
e
Area (μm²)
0.0
0.1
0.2
0.3
0.4
0.5
0.6
0
30
60
90
Angle (degrees)
f
Area (μm²)
0.0
0.1
0.2
0.3
0.4
0.5
0.6
0
30
60
90
Angle (degrees)