

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2009-0085788 (43) 공개일자 2009년08월10일
(51) Int. Cl. <i>B82B 3/00</i> (2006.01) (21) 출원번호 10-2008-0011609 (22) 출원일자 2008년02월05일 심사청구일자 2008년02월05일	(71) 출원인 고려대학교 산학협력단 서울 성북구 안암동5가1 고려대학교 내 (72) 발명자 주진수 서울 중랑구 묵동 신내 두산아파트 525동 402호 박동혁 서울 성북구 안암동2가 138번지 SM빌라 202호 (뒷면에 계속) (74) 대리인 현중철	

전체 청구항 수 : 총 10 항

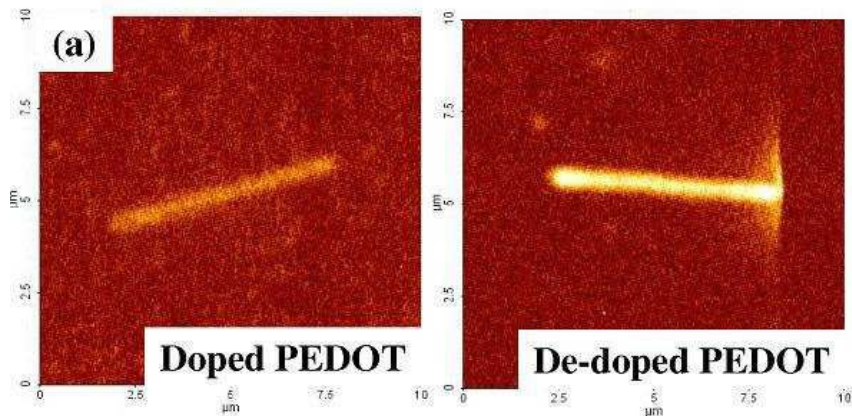
(54) 유기 광전소자용 폴리에틸렌디옥시티오펜 나노선과 이의광학특성 조절방법

(57) 요약

폴리에틸렌디옥시티오펜(PEDOT) 나노선의 새로운 광학특성을 이용한 유기 광전소자용 PEDOT 나노선과 이의 광학특성 조절방법이 제공된다.

본 발명에 따른 PEDOT 나노선은 가공성이 뛰어나고 새로운 광학특성을 보이기 때문에 광범위한 유기 광전소자로 사용될 수 있고, 싸이클릭 볼타미터(cyclic voltammetry)를 이용한 도핑(doping) 정도의 조절에 의해 발광의 세기를 조절할 수 있어 필요에 따라 광학특성을 용이하게 조절할 수 있다는 장점이 있다. 또한, 본 발명에 따른 PEDOT 나노선은 공기 중에서 오래도록 빛의 밝기가 유지되므로 유기 광전소자에 유용하게 응용할 수 있다.

대표도 - 도13a



(72) 발명자

김미경

경기 안산시 단원구 선감동 680-1번지

김미숙

서울 성북구 안암동5가 16-2번지

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 R01-2005-000-10850-0

부처명 한국과학재단

연구사업명 특정 기초

연구과제명 전도성고분자 및 반도체 고분자 나노튜브 나노와이어 합성, 기초물성조사, 응용 소자 제작

주관기관 고려대학교 산학협력단

연구기간 2007년 03월 01일 ~ 2008년 02월 29일

특허청구의 범위

청구항 1

에틸렌디옥시티오펜(EDOT)를 단량체를 전기적 중합하여 얻어지며, 직경이 150~250nm, 길이가 10~40 μ m이고, 540~640nm에서 최대발광피크가 나타나는 것을 특징으로 하는 유기 광전소자용 폴리에틸렌디옥시티오펜(PEDOT) 나노선.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 폴리에틸렌디옥시티오펜(PEDOT)은 테트라부틸암모늄 헥사플루오로포스페이트(TBAPF₆), 테트라부틸암모늄 테트라플루오로보레이트(TBAPF₄), 1-부틸-3-메틸이미다졸리움 헥사플루오로포스페이트(BMIMPF₆), 및 도데실벤젠설포산(DBSA)로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 도펀트에 의해 도핑된 후 싸이클릭 볼타미트리(cyclic voltammetry)에 의하여 디도핑된 것을 특징으로 하는 유기 광전소자용 폴리에틸렌디옥시티오펜(PEDOT) 나노선.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 폴리에틸렌디옥시티오펜(PEDOT) 나노선은 560~870nm에서 최대흡수피크가 나타나는 것을 특징으로 하는 유기 광전소자용 폴리에틸렌디옥시티오펜(PEDOT) 나노선.

청구항 4

제 1항에 있어서, 상기 유기 광전소자용 폴리에틸렌디옥시티오펜(PEDOT) 나노선에 대하여 레이저 공초점 현미경으로 측정한 형광 세기는 도핑시 60~90 mV이고 디도핑시 180~230 mV인 것을 특징으로 하는 유기 광전소자용 폴리에틸렌디옥시티오펜(PEDOT) 나노선.

청구항 5

- (a) 극성용매에 단량체인 에틸렌디옥시티오펜(EDOT)과 도펀트를 첨가하고 나노크기의 다공성 알루미늄 템플레이트를 이용한 전기적중합법에 의해 PEDOT 나노선을 제조하는 단계;
- (b) 상기 나노선이 삽입되어 있는 나노크기의 다공성 알루미늄 템플레이트만을 NaOH 또는 HF 수용액을 이용하여 제거하는 단계; 및
- (c) 상기 나노선을 유기 용액에 침지시키고 싸이클릭 볼타미트리(cyclic voltammetry)를 이용하여 디도핑시킴으로써 광학특성을 조절하는 단계를 포함하는 유기 광전소자용 폴리에틸렌디옥시티오펜(PEDOT) 나노선의 광학특성 조절방법.

청구항 6

제 5항에 있어서,

상기 (c)단계의 유기 용액은 아세토니트릴과 도펀트의 혼합용액인 것을 특징으로 하는 유기 광전소자용 폴리에틸렌디옥시티오펜(PEDOT) 나노선의 광학특성 조절방법.

청구항 7

제 5항에 있어서,

상기 (a)단계의 도펀트는 테트라부틸암모늄 헥사플루오로포스페이트(TBAPF₆), 테트라부틸암모늄 테트라플루오로보레이트(TBAPF₄), 1-부틸-3-메틸이미다졸리움 헥사플루오로포스페이트(BMIMPF₆), 및 도데실벤젠설포산(DBSA)로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 하는 유기 광전소자용 폴리에틸렌디옥시티오펜(PEDOT) 나노선의 광학특성 조절방법.

청구항 8

제 6항에 있어서,

상기 도펀트는 테트라부틸암모늄 헥사플루오로포스페이트(TBAPF₆), 테트라부틸암모늄 테트라플루오로보레이트(TBAPF₄), 1-부틸-3-메틸이미다졸리움 헥사플루오로포스페이트(BMIMPF₆), 및 도데실벤젠설포산(DBSA)로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 하는 유기 광전소자용 폴리에틸렌디옥시티오펜(PEDOT) 나노선의 광학 특성 조절방법.

청구항 9

제 5항에 있어서,

상기 (c)단계의 광학특성을 조절하는 단계는 상기 싸이클릭 볼타미트리를 이용하여 디도핑시킴으로써 발광세기를 증가시키고 최대발광피크를 적색천이시키는 것을 특징으로 하는 유기 광전소자용 폴리에틸렌디옥시티오펜(PEDOT) 나노선의 광학특성 조절방법.

청구항 10

제 5항에 있어서,

상기 (a)단계의 PEDOT 나노선을 제조하는 단계는

- (a) 아세토니트릴, H₂O 또는 N-메틸피롤리디논에 단량체인 에틸렌디옥시티오펜(EDOT)와 도펀트를 첨가하고 교반하여 전기화학 중합용액을 제조하는 단계;
- (b) 나노크기의 다공성 알루미늄 템플레이트의 한쪽 면에 금속을 증착시킨 후 스테인레스 스틸 전극에 부착시키는 단계;
- (c) 스테인레스 스틸 전극과 상기 중합용액이 접촉되지 않도록 실리콘 테이프로 상기 나노크기의 다공성 알루미늄 템플레이트의 주위를 둘러싸는 단계;
- (d) 상기에서 제조된 전극과 또 다른 스테인레스 스틸 전극을 일정 간격을 두고 상기 중합용액에 침지시키는 단계; 및
- (e) 전극 양단간에 전류를 인가하여 중합용액 내의 단량체를 상기 나노크기의 다공성 알루미늄 템플레이트의 기공 내에서 나노선으로 전기적 중합시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 광전소자용 폴리에틸렌디옥시티오펜(PEDOT) 나노선의 광학특성 조절방법.

명세서

발명의 상세한 설명

기술 분야

- <1> 본 발명은 유기 광전소자용 폴리에틸렌디옥시티오펜(PEDOT) 나노선에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 PEDOT 나노선의 새로운 광학특성을 이용한 유기 광전소자용 PEDOT 나노선과 이의 광학특성 조절방법에 관한 것이다.

배경 기술

- <2> 유기 나노 물질에 대한 연구는 Martin 그룹을 시작으로 해서 주로 전기적 특성이 우수한 나노 물질을 이용하여 합성하고 그의 특성을 확인하는 것이었다. 그리고, 전기적 특성을 조절하여 나노트랜지스터를 제작하고, 나노바이오 센터, 화학센서 및 전기변색 소자 등을 제작하고 그 특성을 연구하는 것에 초점을 맞추었다.
- <3> 대표적인 발광 고분자 물질인 Poly(p-phenylenevinylene)(PPV)를 화학 기상 증착방법을 이용하여 성장하여 그의 특성을 관찰하는 것을 시작으로 해서 많이 연구되기 시작하였다.
- <4> 현재, 나노소재로서 최근에 많은 연구가 진행되는 분야 중의 하나는 탄소나노튜브(CNT)이다. 탄소나노튜브는 기계적, 전기적, 화학적 특성 등에 있어서 지금까지의 어떤 소재보다 뛰어난 성질을 보여주고 있으며 그 크기 면에서도 전기, 전자소자 특성에 잘 맞는다. 그래서 메모리 소자, FED(field emission display)등에 대한 이용이 활발하게 연구되고 있다. 그러나 탄소나노튜브는 제작과정에서 고온을 유지해야 하며 나노튜브의 성장 및 정제

과정이 매우 복잡하고 비용이 고가라는 단점이 있다. 또한 나노튜브가 단일벽(single-wall)튜브인가 다중벽(multi-wall)튜브인가에 따라서, 물리적, 화학적 성질이 차이가 있으며, 나노튜브의 직경 및 전기적 성질을 조절하기가 매우 곤란하고 가공성이 열악하다는 문제점이 있다.

- <5> 최근 들어서는 유기 고분자와 무기 반도체 및 금속의 복합 구조를 이루는 새로운 형태의 물질을 제작되어 기존의 유기 물질이 가지고 있는 특성보다 우수한 특성과 다양한 분야에서의 응용 가능성을 보이고 있다. 유기 고분자로서는 π -공액 고분자를 예로 들 수 있다.
- <6> π -공액 고분자는 고분자의 기계적 특성을 가지고 있으면서 화학적 도핑을 통해 절연체에서 반도체 또는 도체로 전이하기 때문에 전기, 전자, 광학 소자 등에 응용될 수 있다. 최근 전도성 고분자들은 2차 전지, 정전기 방지, 스위칭 소자, 비선형 소자, 축전기, 광기록 재료, 전자기파 차폐재료 등 실생활 및 첨단산업분야에서 응용되고 있다.
- <7> π -공액 고분자 나노 물질에 대한 연구는 전도성 고분자에 대해서 활발하게 연구되었고, 발광 나노 물질에 대한 연구는 크게 진행되지 못하였다. 나노 구조의 광전특성의 관찰이 어렵고, 발광 나노 물질이 대기 중에 노출되면 변형이 쉽게 생겨서 유기 발광 소자로 응용하는데 많은 어려움을 안고 있었다. 특히, PEDOT의 경우에는 벌크 단위에서 광전특성이 전혀 나타나지 않았으므로 상기 PEDOT을 유기광전소자에 사용한 예는 현재까지 보고된 바가 없다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

- <8> 따라서, 본 발명이 해결하고자 하는 첫 번째 과제는, 나노크기를 가짐으로써 미세한 전자소자에 응용이 가능함과 동시에 광학적 특성을 쉽게 조절할 수 있으며 상기 광학적 특성이 공기 중에서도 안정한 유기 광전소자용 폴리에틸렌디옥시티오펜(PEDOT) 나노선을 제공하는 것이다.
- <9> 본 발명이 해결하고자 하는 두 번째 과제는, 상기 폴리에틸렌디옥시티오펜(PEDOT) 나노선의 광학특성을 조절하는 방법을 제공하는 것이다.

과제 해결수단

- <10> 본 발명은 상기 첫 번째 과제를 달성하기 위하여,
- <11> 에틸렌디옥시티오펜(EDOT)를 단량체를 전기적 중합하여 얻어지며, 직경이 150~250nm, 길이가 10~40 μ m이고, 540~640nm에서 최대발광피크가 나타나는 유기 광전소자용 폴리에틸렌디옥시티오펜(PEDOT) 나노선을 제공한다.
- <12> 본 발명의 바람직한 일 실시예에 따르면, 상기 폴리에틸렌디옥시티오펜(PEDOT) 나노선은 테트라부틸암모늄 헥사플루오로포스페이트(TBAPF₆), 테트라부틸암모늄 테트라플루오로보레이트(TBABF₄), 1-부틸-3-메틸이미다졸리움 헥사플루오로포스페이트(BMIMPF₆), 및 도데실벤젠설포산(DBSA)로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 도펀트에 의해 도핑되거나, 상기 도핑 후, 싸이클릭 볼타미터(cyclic voltammetry)에 의하여 디도핑(dedoping)된 유기 광전소자용 폴리에틸렌디옥시티오펜(PEDOT) 나노선일 수 있다.
- <13> 또한, 상기 폴리에틸렌디옥시티오펜(PEDOT) 나노선은 560~870nm에서 최대흡수피크가 나타나는 것일 수 있다.
- <14> 또한, 상기 유기 광전소자용 폴리에틸렌디옥시티오펜(PEDOT) 나노선에 대하여 레이저 공초점 현미경으로 측정된 형광 세기는 도핑시 60~90 mV이고 디도핑시 180~230 mV일 수 있다.
- <15> 본 발명은 상기 두 번째 과제를 달성하기 위해서,
- <16> (a) 극성용매에 단량체인 에틸렌디옥시티오펜(EDOT)과 도펀트를 첨가하고 나노크기의 다공성 알루미늄 템플레이트를 이용한 전기적중합법에 의해 PEDOT 나노선을 제조하는 단계;
- <17> (b) 상기 나노선이 삽입되어 있는 나노크기의 다공성 알루미늄 템플레이트만을 NaOH 또는 HF 수용액을 이용하여 제거하는 단계; 및
- <18> (c) 상기 나노선을 유기 용액에 침지시키고 싸이클릭 볼타미터(cyclic voltammetry)를 이용하여 디도핑시킴으로써 광학특성을 조절하는 단계를 포함하는 유기 광전소자용 폴리에틸렌디옥시티오펜(PEDOT) 나노선의 광학특성 조절방법을 제공한다.

- <19> 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 (c)단계의 유기 용액은 아세토니트릴과 도펀트의 혼합용액일 수 있다.
- <20> 또한, 본 발명에서 사용되는 도펀트는 테트라부틸암모늄 헥사플루오로포스페이트(TBAPF₆), 테트라부틸암모늄 테트라플루오로보레이트(TBAPF₄), 1-부틸-3-메틸이미다졸리움 헥사플루오로포스페이트(BMIMPF₆), 및 도데실벤젠설포산(DBSA)로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나일 수 있다.
- <21> 또한, 상기 (c)단계의 광학특성을 조절하는 단계는 상기 싸이클릭 볼타미트리를 이용하여 디도핑시킴으로써 발광세기를 증가시키고 최대발광피크를 적색천이시키는 것일 수 있다.
- <22> 본 발명의 바람직한 일 실시예에 의하면, 상기 (a)단계의 PEDOT 나노선을 제조하는 단계는
- <23> (a) 아세토니트릴, H₂O 또는 N-메틸피롤리디논에 단량체인 에틸렌디옥시티오펜(EDOT)와 도펀트를 첨가하고 교반하여 전기화학 중합용액을 제조하는 단계;
- <24> (b) 나노크기의 다공성 알루미늄 템플레이트의 한쪽 면에 금속을 증착시킨 후 스테인레스 스틸 전극에 부착시키는 단계;
- <25> (c) 스테인레스 스틸 전극과 상기 중합용액이 접촉되지 않도록 실리콘 테이프를 상기 나노크기의 다공성 알루미늄 템플레이트의 주위를 둘러싸는 단계;
- <26> (d) 상기에서 제조된 전극과 또 다른 스테인레스 스틸 전극을 일정 간격을 두고 상기 중합용액에 침지시키는 단계; 및
- <27> (e) 전극 양단간에 전류를 인가하여 중합용액 내의 단량체를 상기 나노크기의 다공성 알루미늄 템플레이트의 기공 내에서 나노선으로 전기적 중합시키는 단계를 포함하는 것일 수 있다.

효 과

- <28> 상기에서 설명한 바와 같이, 본 발명은 폴리에틸렌디옥시티오펜(PEDOT) 나노선의 새로운 광학특성을 이용하는 것이다. 따라서, 이러한 특성을 이용하여 유기 광전소자용 폴리에틸렌디옥시티오펜(PEDOT)의 나노선을 제공할 수 있다. 또한, 상기 폴리에틸렌디옥시티오펜(PEDOT) 나노선은 가공성이 뛰어나고 광학특성을 보이기 때문에 광범위한 유기 광전소자로 사용될 수 있고, 상기 유기 광전소자용 폴리에틸렌디옥시티오펜(PEDOT)의 광학특성 조절방법에 의하여 필요에 따라 흡수파장 및 발광파장을 용이하게 조절할 수 있다는 장점이 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

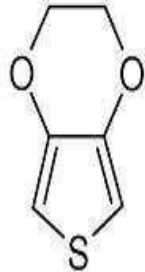
- <29> 이하, 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.
- <30> π -공액 고분자인 폴리티오펜(Polythiophene)(PTh)은 높은 전기전도도와 열 및 주변 환경에 대해서 안정적이며, 발광을 하는 특성을 가지고 있어서 다양한 분야의 응용 가능성에 대해서 많이 연구되고 있다. 특히, 유기 태양전지 분야에서는 가장 활발하게 연구가 진행되고 있다. 이 중 PEDOT은 PTh의 유도체로서 PTh 보다 에너지 갭이 작으면서 안정적이며 투명하면서 높은 전기전도도를 나타내기에 고분자기반 디스플레이의 전극으로 활발하게 연구되고 있다. 그러나, PEDOT은 발광 고분자인 PTh의 유도체임에도 불구하고, 도핑에 의해서 유도되는 높은 전기전도도로 인하여 유기 광전소자의 전극만으로 연구가 활발하게 진행되고 있을 뿐 상기 물질의 벌크단위에서의 광학특성에 대한 연구는 아직 보고된 바가 전혀 없다.
- <31> 이에, 본 발명자는 PEDOT의 광특성을 연구 및 실험을 행하고, 그 결과에 근거하여 PEDOT 나노선의 새로운 특성인 광학특성을 알게 되었고, 이를 이용하여 유기 광전소자로 적용 가능하다는 것을 알게 되었다.
- <32> 본 발명에 따른 폴리에틸렌디옥시티오펜(PEDOT) 나노선은 나노크기를 가짐으로써 미세한 전자소자에 응용이 가능함과 동시에 기존의 탄소나노튜브와는 달리 제조공정이 용이하며 특히 종래의 벌크 PEDOT에서 관찰되지 않던 광학특성을 보이기 때문에, 상기 광학특성을 이용하여 발광소자 및 수광소자 등의 나노 광전소자로 응용할 수 있다는 것을 특징으로 한다.
- <33> 본 발명에 따른 폴리에틸렌디옥시티오펜(PEDOT) 나노선은 끝이 열려있고, 중간은 꼭 차여있는 형태이다. 상기 나노선의 길이와 직경은 알루미늄 템플레이트의 나노 기공의 길이와 직경에 의존하여, 반응시간, 인가전류 등에 의해서도 조절이 가능하다. 상기 나노선의 직경 및 길이는 특별히 제한되는 것은 아니지만, 직경이 150~250nm, 길이가 10~40 μ m일 수 있다. 본 발명에 따른 폴리에틸렌디옥시티오펜(PEDOT) 나노선은 발광세기가 디도핑된 경

우가 도핑된 경우보다 크며, 도핑정도에 따라 540~640nm에서 최대발광피크가 나타나는 것을 특징으로 한다.

<34> 또한, 본 발명의 따른 폴리에틸렌디옥시티오펜(PEDOT) 나노선의 레이저 공초점 현미경으로 측정한 형광 세기는 도핑된 PEDOT인 경우에는 60~90 mV, 디도핑된 PEDOT인 경우에는 180~230 mV로 디도핑된 PEDOT이 도핑된 PEDOT에 비해서 약 2~3배 가량 더 밝음을 보이는데, 이는 기존의 벌크 PEDOT에서 볼 수 없었던 특징이다.

<35> 본 발명에 의한 PEDOT의 제조에 사용되는 단량체를 하기 화학식 1에, 도펀트는 하기 화학식 2에 나타내었다.

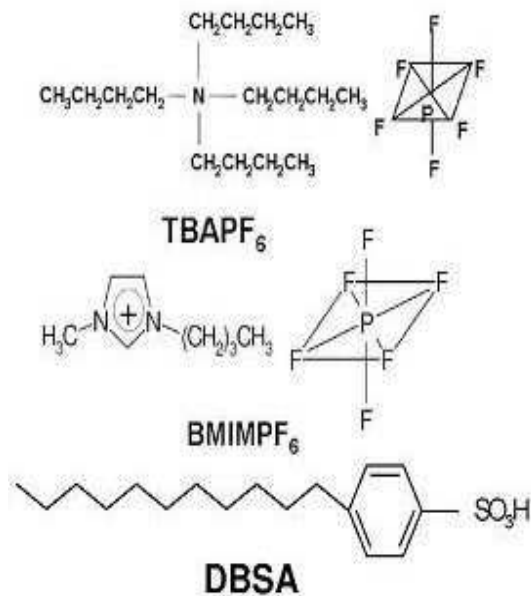
화학식 1



3,4-ethylenedioxythiophene

<36>

화학식 2



<37>

<38> 본 발명에 따른 PEDOT 나노선의 제조방법은 극성용매에 π -공액 구조의 유기 단량체인 에틸렌디옥시티오펜(EDOT)를 이에 적합한 도펀트와 혼합하여 잘 분산된 용액을 만들고, 나노미터 크기의 다공성 물질(알루미나 템플레이트)의 한쪽 면에 금속 전극(금, 은, 백금, ITO 등)을 증착 혹은 부착시킨 다음, 준비된 중합용액 속에서 전극과 전극 사이의 거리를 적당히 유지하면서 전기 화학적 중합방법으로 PEDOT 나노선을 합성하는 것을 특징으로 한다. 본 발명에서는 다공성 물질로 알루미나 템플레이트(anodisc aluminium oxide(Al_2O_3) template)를 사용하였다. 또한, 본 발명의 PEDOT은 전기화학 중합 방법의 개념을 도 1에 나타내었다. 그리고, PEDOT 나노선 제작의 개략도를 도 2에 나타내었다.

<39> 상기 중합용액을 만드는 과정에서 중합용액의 상태(온도, 압력, 단량체 및 단량체에 따른 도펀트의 종류와 몰비율) 등이 나노물질의 생성에 영향을 미친다. 상기의 중합용액의 상태 및 전기중합시 합성조건인 변화에 따라 다양한 나노선은 물론 나노튜브도 합성할 수 있다.

<40> 특히 본 발명에서 사용되는 다공성 물질의 나노 크기의 조절에 의해 나노선의 직경을 조절할 수 있으며 직경이 작을수록 발광 스펙트럼이 단파장으로 이동하는 경향을 보인다.

- <41> 또한 도펀트의 사용에 의한 도핑과 추후 디도핑에 의해 상기 나노선의 광학적 특성을 조절할 수 있어 유기 광전 소자로서 응용분야가 광범위하다. 최초로 중합용액 중에 도펀트를 사용하는 이유는 전기적 중합을 가능하도록 하기 위함이다.
- <42> 본 발명의 제조방법에 따라 제조된 나노선은 나노크기의 다공성 알루미늄 템플레이트 내부에 합성되어 있으므로 순수한 PEDOT 나노선을 얻기 위해서는 나노크기의 다공성 알루미늄 템플레이트를 제거해야 하는데, NaOH 수용액 또는 HF 수용액을 사용하여 나노크기의 다공성 알루미늄 템플레이트를 제거하여 최종적으로 나노선을 얻을 수 있다. PEDOT의 경우에는 도핑이 상당히 잘되는 경향이 있기 때문에 NaOH 수용액을 사용해도 디도핑이 제대로 되지 않는다. 따라서, 디도핑을 위해서는 별도로 사이클릭 볼타미트리(이하, CV라 함)를 이용해야 한다.
- <43> 본 발명에 따른 PEDOT 나노선의 광학특성 조절방법은
- <44> (a) 극성용매에 단량체인 에틸렌디옥시티오펜(EDOT)과 도펀트를 첨가하고 나노크기의 다공성 알루미늄 템플레이트를 이용한 전기적중합법에 의해 PEDOT 나노선을 제조하는 단계; (b) 상기 나노선이 삽입되어 있는 나노크기의 다공성 알루미늄 템플레이트만을 NaOH 또는 HF 수용액을 이용하여 제거하는 단계; 및 (c) 상기 나노선을 유기 용액에 침지시키고 사이클릭 볼타미트리(cyclic voltammetry)를 이용하여 디도핑시킴으로써 광학특성을 조절하는 단계를 포함하며, 상기 PEDOT 나노선을 제조하는 단계는 (a) 아세토니트릴, H₂O 또는 N-메틸피롤리디논에 단량체인 에틸렌디옥시티오펜(EDOT)과 도펀트를 첨가하고 교반하여 전기화학 중합용액을 제조하는 단계; (b) 나노크기의 다공성 알루미늄 템플레이트의 한쪽 면에 금속을 증착시킨 후 스테인레스 스틸 전극에 부착시키는 단계; (c) 스테인레스 스틸 전극과 상기 중합용액이 접촉되지 않도록 실리콘 테이프를 상기 나노크기의 다공성 알루미늄 템플레이트의 주위를 둘러싸는 단계; (d) 상기에서 제조된 전극과 또 다른 스테인레스 스틸 전극을 일정 간격을 두고 상기 중합용액에 침지시키는 단계; 및 (e) 전극 양단간에 전류를 인가하여 중합용액 내의 단량체를 상기 나노크기의 다공성 알루미늄 템플레이트의 기공 내에서 나노선으로 전기적 중합시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- <45> 본 발명에 사용되는 극성용매는 단량체인 EDOT과 도펀트를 잘 용해시킬 수 있는 것인 한 당업계에서 사용되는 것을 특별한 제한없이 사용할 수 있다.
- <46> 본 발명에 따라 제조된 PEDOT 나노선의 도핑 정도는 CV를 이용하여 조절하였다. CV를 이용하여 중합시 사용한 단량체 없이 도펀트와 유기 용매만 가지고, 산화-환원 반응에 의해서 도핑 정도를 조절할 수 있는데, 구체적으로는 스캔 범위를 0V에서 시작하여 1.6V까지 하고 비율은 50mV/s 단위로 진행을 할 수 있다. 즉, 0V에서 시작하여 초당 50mV씩 증가하여 1.6V가 되면 다시 감소하여 0V가 되면 1 사이클을 진행한 것인데, 이렇게 사이클을 증가시키면 따라 디도핑의 정도가 증가하게 된다.
- <47> 상기와 같은 사이클릭 볼타메트리에서 사용되는 유기 용매와 도펀트는 PEDOT 나노선의 제조에 사용되는 것과 동일한 것을 사용할 수 있으며, 본 발명의 일 실시예에서는 아세토니트릴을 유기 용매로 사용하였고, 도펀트로 이온수인 BMIMPF₆를 사용하여 CV를 하였다.
- <48> 한편, 이미 언급한 바와 같이, PEDOT은 매우 도핑이 잘되는 물질이므로 나노크기의 다공성 알루미늄 템플레이트를 제거하는데 사용하는 NaOH 수용액을 이용하는 경우에도 디도핑이 제대로 되지 않는다. 따라서, CV를 이용하여 디도핑 정도를 조절하는 것이 필요하다.
- <49> 본 발명에 따르면 후술하는 바와 같이, 디도핑된 PEDOT 나노선의 발광세기가 도핑된 PEDOT 나노선 보다 증가하게 되며, 디도핑 정도에 따라 최대발광피크가 적색천이되는 현상이 일어난다. 따라서, 필요에 따라 도핑 및 디도핑 정도를 조절함으로써 발광의 색을 변화시킬 수 있는 것이다.
- <50> 이하, 바람직한 실시예를 들어 본 발명을 더욱 상세하게 설명하지만 본 발명이 이에 의해 제한되는 것은 아니다.
- <51> 실시예 1
- <52> 실시예 1-(1)
- <53> PEDOT 나노선 제조
- <54> 아세토니트릴 50ml에 단량체인 에틸렌디옥시티오펜(EDOT)과 도펀트의 비율을 전기합성 변수로 5:1로 용해시킨 다음 30분 동안 교반하여 균질한 전기화학 중합용액을 제조하였다. 도펀트로는 이온수로 다양한 응용 가능성을

가지고 있는 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate(BMIMPF₆)를 사용하였다. 다공성 물질인 알루미늄 나 템플레이트는 Whatman에서 구입한 Anodisc Aluminium Oxide(AAO) Membrane(지름:25mm, pore size 0.2 μ m)을 사용하였고, 상기 멤브레인의 한쪽 면에 금(Au)을 증착 한 다음 스테인레스 스틸(가로=3cm, 세로=15cm, 두께=0.5mm)전극 한쪽 면에 부착시키고 용액주입방지 및 시료 쪽의 집중적인 중합을 위해서 절연체인 실리콘 테이프로 다공성 물질 주변을 실링하였다. 다공성 물질을 부착시킨 전극과 부착시키지 않은 전극을 상기에서 제조된 중합용액 내에서 3cm 간격을 유지하도록 위치시킨 다음, 전극 양단간에 전류를 인가하여 전압이 1.2~3V가 유지 되도록 하고 반응온도는 -40℃로 유지시켰다. 중합시간을 25분으로 한 후, 중합에 사용되어진 다공성 물질을 HF 수용액을 사용하여 제거하여 나노선을 얻었다. 본 실시예에서 얻어진 나노선의 직경은 200nm 였으며, 그 길이는 약 35 μ m 였다.

<55>

<56> 실시예 1-(2)

<57> 디도핑 공정

<58> 상기 실시예 1에 의해 제조된 PEDOT 나노선의 도핑 정도를 싸이클릭 볼타미터리(cyclic voltammetry)(CV)를 이용하여 조절하였다. 단량체 없이 유기 용매인 아세트니트릴과 이온수인 BMIMPF₆로 만든 용액을 이용하여 도핑 정도를 조절하였다. 상기 용액의 농도는 유기 용매인 아세트니트릴 50 ml에 도펀트인 BMIMPF₆ 첨가하여 0.1 M 로 하였다. 스캔 범위를 0V에서 시작하여 초당 50mV씩 증가하여 1.6V가 되면 다시 감소하여 0V가 되면 1 사이클을 진행한 것으로 하여 10 사이클을 진행시켰다.

<59> 실시예 2

<60> PEDOT 나노선 제조

<61> 아세트니트릴 50ml에 단량체인 에틸렌디옥시티오펜(EDOT)과 도펀트의 비율을 전기합성 변수로 5:1로 용해시킨 다음 30분 동안 교반하여 균질한 전기화학 중합용액을 제조하였다. 도펀트로는 도데실벤젠 설폰산(dodecylbenzene sulfonic acid: DBSA)를 사용하였다. 다공성 물질인 알루미늄 나 템플레이트는 Whatman에서 구입한 Anodisc Aluminium Oxide(AAO) Membrane(지름:25mm, pore size 0.2 μ m)을 사용하였고, 상기 멤브레인의 한쪽 면에 금(Au)을 증착 한 다음 스테인레스(가로=3cm, 세로=15cm, 두께=0.5mm)전극 한쪽 면에 부착시키고 용액 주입방지 및 시료 쪽의 집중적인 중합을 위해서 절연체인 실리콘 테이프로 다공성 물질 주변을 실링하였다. 다공성 물질을 부착시킨 전극과 부착시키지 않은 전극을 상기에서 제조된 중합용액 내에서 3cm 간격을 유지하도록 위치시킨 다음, 전극 양단간에 전류를 인가하여 전압이 1.2~3V가 유지되도록 하고 반응온도는 -40℃로 유지시켰다. 중합시간을 20분으로 한 후, 중합에 사용되어진 다공성 물질을 NaOH 및 HF 수용액을 사용하여 제거하여 나노선을 얻었다. 본 실시예에서 얻어진 나노선의 직경은 200nm 였으며, 그 길이는 약 30 μ m 였다.

<62> 시험예 1

<63> SEM 및 TEM 관찰

<64> 상기 실시예 1에서 제조된 PEDOT 나노선에 대한 SEM 사진을 도 4 및 도 5에 나타내었으며, 친수성을 나타내는 상기 알루미늄 나 템플레이트의 벽을 따라 성장된 PEDOT 나노선은 나노 크기의 끝이 열려 있고, 중간이 꼭 차여있는 나노선이 생성되어 있음을 알 수 있다. 도 6은 상기 실시예 1에서 제조된 PEDOT 나노선의 TEM 사진이다. 다공성 물질을 제거한 나노선을 메탄올에 분산시킨 후 카본 코팅된 구리 그리드(grid)에 올린 다음 PEDOT 나노선 한 가닥을 선택해 TEM을 측정하였다. 이를 통해 나노선이 생성되었음을 알 수 있다.

<65> 시험예 2

<66> 적외선 분광법 시험

<67> FT-IR을 통해 PEDOT의 합성 여부를 확인하였다. 도 7은 상기 실시예 1에서 제조된 PEDOT 나노선의 적외선 흡수 분광법으로 시험한 결과이다. 도 7에서 명시된 것처럼 PEDOT의 고유한 특성 피크를 나타내고 있다. 이에 대한 피크분석을 하여 표 1에 나타내었다. 이를 통해 합성된 물질이 PEDOT임을 확인할 수 있었다.

표 1

Peak assignments	Wavenumber (cm ⁻¹)
C-C antisymmetric stretching vibration	1518
C=C stretching deformation peak	1346
C-S bonding vibration in the thiophene ring	690, 841, 983
C-O-C bond stretching in the ethylenedioxy group	1091, 1145, 1209

<68>

<69>

시험예 3

<70>

UV/Vis 흡수 분광법

<71>

UV/Vis 흡수곡선을 통해서 PEDOT의 광학적 특성을 시험하였다. 도 8은 상기 실시예 1에서 제조된 PEDOT 나노선을 클로로포름 용액에 분산시켜 자외선 및 가시광선 흡수 분광법을 시험한 결과이다. UV/Vis 흡수 스펙트럼에서 관찰된 최대 피크는 PEDOT의 $\pi-\pi^*$ 전이 흡수에 해당된다. 도핑된 상태의 PEDOT은 $\pi-\pi^*$ 전이 흡수 피크가 거의 관찰되지 않고, 바이폴라론(bipolaron) 흡수가 866nm에서 강하게 나타남을 확인하였다. 반면, CV를 이용하여 PEDOT 나노물질의 도핑정도를 조절한 후에는 $\pi-\pi^*$ 전이 흡수 피크가 567nm에서 관찰되는 큰 변화가 있으면서 바이폴라론을 나타내는 흡수가 확연하게 줄어들었음을 확인하였다. 이를 통해 PEDOT 나노물질의 도핑정도의 조절이 가능할 수 있음을 확인할 수 있다.

<72>

시험예 4

<73>

마이크로 라만 및 한 가닥 레이저 공초점 현미경 라만 시험

<74>

라만 분광법은 적외선 분광법과 같은 목적을 가지는 실험으로 적외선 분광법과는 측정법이 다르다. 즉, 두 가지 방법 모두 분자의 고유한 진동 운동을 측정한다는 점에서는 공통점을 가지고 있지만, 기본적으로 적외선 분광법은 분자내의 화학 결합의 쌍극자 모멘트의 변화에 의한 흡수를 측정하는 반면, 라만 분광법은 분자내의 유도 쌍극자에 의한 편극의 변화로 인한 산란을 측정함으로써 분자의 구조적 특성을 규명한다.

<75>

도 9는 실시예 1-(1)에서 PEDOT 나노선을 HF 수용액으로 처리한 샘플 및, 실시예 1-(2)에서 CV를 이용하여 도핑정도를 조절한 후의 샘플에 대하여 마이크로 라만의 관찰 스펙트럼이다.

<76>

한편, 실시예 1-(1) 및 1-(2)에 의해 제조된 PEDOT 나노튜브를 한 가닥 레이저 공초점 현미경(Laser confocal microscope) 라만을 이용하여 나노 선 한 가닥에서 스펙트럼을 측정하여 그 결과를 도 10에 나타내었다. 표 2는 상기 도 9와 도 10의 micro Raman 및 레이저 공초점 현미경 Raman 결과의 표이다.

표 2

Peak assignments	$\lambda_{ex}=514\text{ nm}$		$\lambda_{ex}=633\text{ nm}$	
	Doped PEDOT	De-doped PEDOT	Doped PEDOT	De-doped PEDOT
asymmetric C=C stretching	1516	1516	1499	1504
symmetric $C_{\alpha}=C_{\beta}$ (-O) stretching	1453	1435	1421	1418
$C_{\beta}=C_{\beta}$ stretching	1368	1370	1358	1361
$C_{\alpha}=C_{\alpha}$ (inter-ring) stretching	1269	1270	1258	1260
$C_{\alpha}=C_{\alpha}$ (inter-ring) stretching + C_{β} -H bending	1231	1227	1214	1219
C-O-C deformation	1101	1110	1096	1098
oxyethylene ring deformation	573, 991	573, 993	570, 983	567, 983
Symmetric C-S-C deformation	694	697	698	689

<77>

<78> 상기 도 9 및 10과 표 2를 참조하면 PEDOT이 생성되었다는 것을 알 수 있다.

<79> 시험예 5

<80> AFM 및 CAFM 시험

<81> 도 11은 PEDOT 나노선의 Atomic force microscope (AFM) 이미지이다. 도 12는 PEDOT 나노선의 Conducting AFM을 이용하여 측정한 PEDOT 나노선의 전기적 특성 결과이다. 도 12를 참조하면 도핑된 PEDOT은 디도핑된 PEDOT에 비해 높은 전류가 측정되면서 Ohmic 특성을 관찰하였다. 디도핑된 PEDOT은 낮은 전류가 측정되면서 반도체 특성을 보였다.

<82> 시험예 6

<83> 형광 세기 및 스펙트럼 비교

<84> 도 13a는 레이저 공초점 현미경을 이용해 측정한 실시예 1에 따른 PEDOT 나노선의 한가닥 발광 (photoluminescence)(PL) 비교 데이터를 영상화한 것이고 도 13b는 레이저 공초점 현미경을 이용해 측정한 PEDOT 나노선의 한가닥 발광 비교 데이터이다. 한편, 실시예 1-(1)에 의해 도핑된 PEDOT 나노선과 실시예 1-(2)에 의해 디도핑된 PEDOT 나노선의 측정된 형광 세기의 값을 표 3에 나타내었다.

표 3

<85>

	형광 세기
도핑된 PEDOT 나노선	60 ~ 90 mV
디도핑된 PEDOT 나노선	180 ~ 230 mV

<86> 표 3을 참조하면, 디도핑된 PEDOT 나노선이 도핑된 PEDOT 나노선에 비해서 약 2~3배 가량 더 밝음을 알 수 있다.

<87> 한편, 도 14는 레이저 공초점 현미경을 이용해 측정한 PEDOT 나노선의 한가닥 PL 스펙트럼이다. 도 14를 참조하면, 도핑된 PEDOT 나노선은 약 541 nm 근처에서 최대 PL 세기를 보였고, 디도핑된 PEDOT 나노선은 약 640 nm에서 최대 PL 세기가 관찰되었다. 그 세기의 차이는 약 3배 정도이다. PL 스펙트럼의 면적을 비교해 보면, 도핑된 PEDOT 나노선에 비해서 디도핑된 PEDOT 나노선이 약 3배 넓음을 확인할 수 있는데, 이를 통해, PL 이미지와 PL 스펙트럼의 최대 PL 세기 피크의 결과와 일치함을 알 수 있다. 또한, 실시예 2에 의해 제조된 PEDOT 나노선에 대한 레이저 공초점 PL 스펙트럼을 도 15에 도시하였다. 이 경우 CV를 이용한 디도핑공정을 수행하지 않았으며, 두 가지 경우로 나누어 NaOH 수용액으로 템플레이트를 제거한 경우와 HF 수용액으로 템플레이트를 제거한 경우에 대하여 PL 스펙트럼을 관찰하였는데, NaOH 수용액을 사용한 경우의 PL이 더 밝다는 것을 확인할 수 있다. 그러나, 이미 언급한 바와 같이, NaOH 수용액을 사용하는 경우라도 디도핑 정도가 충분하지 않기 때문에 발광세기를 더 세게하려면 본 발명에 따른 CV 공정을 거쳐야 한다.

<88> 시험예 7

PL의 안정성 시험

PEDOT 나노선으로부터 방출된 빛의 밝기의 안전성을 확인하기 위해서 디도핑된 PEDOT 나노선을 공기중에 1개월 정도 노출시킨 후 측정한 한 가닥 PL 이미지를 측정하였다. 도 16은 PEDOT 나노선 광학특성의 안정성을 측정한 한가닥 레이저 공초점 현미경 PL 이미지 및 PL 세기 그래프이다. 도 16을 참조하면, 빛의 밝기가 처음에 비해서 20% 정도 줄어들었지만 한달이 경과해도 안정하게 빛을 내고 있음을 확인할 수 있다.

위의 시험예의 결과들을 분석하여 보면 그동안 높은 전기전도도를 나타내어 광학특성에 대해서 알려져 있지 않았던 PEDOT이 새로운 발광특성을 확인할 수 있었고, 도핑정도의 조절에 따라서 발광의 세기가 조절 가능함을 알 수 있었다. 또한, 안전성 실험을 통해서 공기 중에서 오래도록 빛의 밝기가 유지됨을 확인하였고, 이를 통해서 유기 광전소자로서의 응용 가능성을 확인하였다. 상기 유기 광전소자는 광센서 등의 수광소자는 물론 전기를 빛으로 변환하는 발광다이오드 등의 발광소자를 포함하는 의미이다.

도면의 간단한 설명

도 1 은 전기화학 중합방법의 개략도이다.

도 2 는 나노 크기의 다공성 알루미늄 템플레이트를 이용한 폴리에틸렌디옥시티오펜(PEDOT) 나노선 제작의 개략도이다.

도 3 은 폴리에틸렌디옥시티오펜(PEDOT) 나노선 제작 후 특성을 확인하기 위한 시료 준비의 방법을 나타내는 개념도이다.

도 4 는 실시예 1에 의한 폴리에틸렌디옥시티오펜(PEDOT) 나노선을 측면에서 관찰한 SEM 사진이다.

도 5 는 실시예 1에 의한 폴리에틸렌디옥시티오펜(PEDOT) 나노선의 끝을 관찰한 SEM 사진이다.

도 6 은 실시예 1에 의한 폴리에틸렌디옥시티오펜(PEDOT) 나노선의 TEM 사진이다.

도 7 은 실시예 1에 의한 폴리에틸렌디옥시티오펜(PEDOT) 나노선의 FT-IR 결과이다.

도 8 은 실시예 1에 의한 폴리에틸렌디옥시티오펜(PEDOT) 나노선의 UV/Vis 흡수 곡선 결과이다.

도 9 는 실시예 1에 의한 폴리에틸렌디옥시티오펜(PEDOT) 나노선의 micro-Raman 결과이다.

도 10 은 실시예 1에 의한 폴리에틸렌디옥시티오펜(PEDOT) 나노선 한가닥의 레이저공초점 현미경 Raman 결과이다.

도 11 은 실시예 1에 의한 폴리에틸렌디옥시티오펜(PEDOT) 나노선의 AFM 이미지이다.

도 12 는 Conducting AFM을 이용하여 측정한 실시예 1에 의한 폴리에틸렌디옥시티오펜(PEDOT) 나노선의 전기적 특성 결과이다.

도 13a는 레이저 공초점 현미경을 이용해 측정한 실시예 1에 의한 PEDOT 나노선의 한가닥 발광 비교 데이터를 영상화한 것이다.

도 13b는 레이저 공초점 현미경을 이용해 측정한 실시예 1에 의한 PEDOT 나노선의 한가닥 발광 비교 데이터이다.

도 14는 실시예 1에 의한 폴리에틸렌디옥시티오펜(PEDOT) 나노선 한가닥의 발광 스펙트럼이다.

도 15는 실시예 2에 의한 폴리에틸렌디옥시티오펜(PEDOT) 나노선 한가닥의 발광 스펙트럼이다.

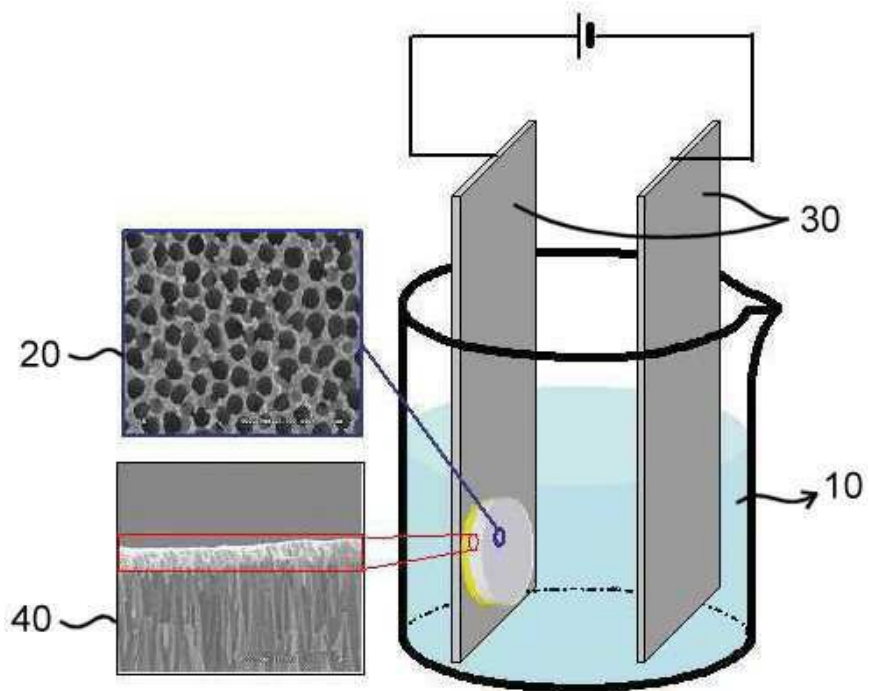
도 16은 실시예 1에 의한 폴리에틸렌디옥시티오펜(PEDOT) 나노선의 광학특성의 안전성을 측정한 한가닥의 레이저공초점 현미경 PL 이미지 및 PL 세기의 그래프이다.

<도면의 주요부분 부호에 대한 설명>

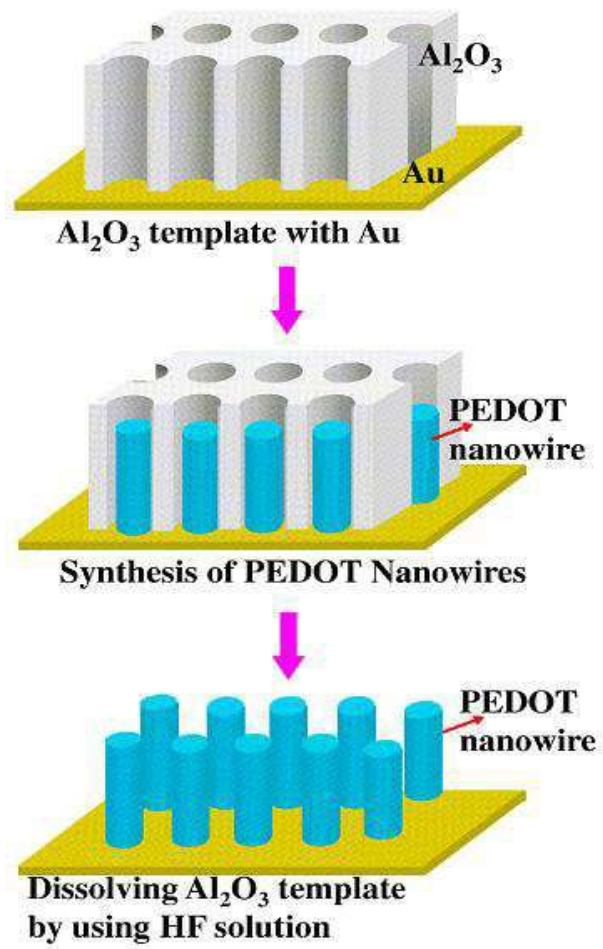
- | | |
|---------------------|-------------------|
| 10..... 전기화학 중합용액 | 20..... 다공성 물질 |
| 30..... 스테인레스 스틸 전극 | 40..... PEDOT 나노선 |

도면

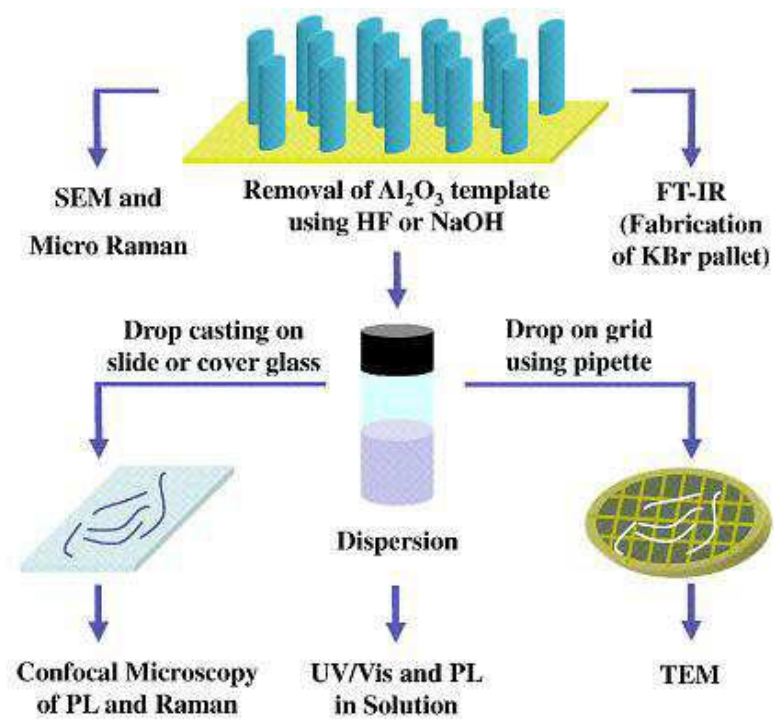
도면1



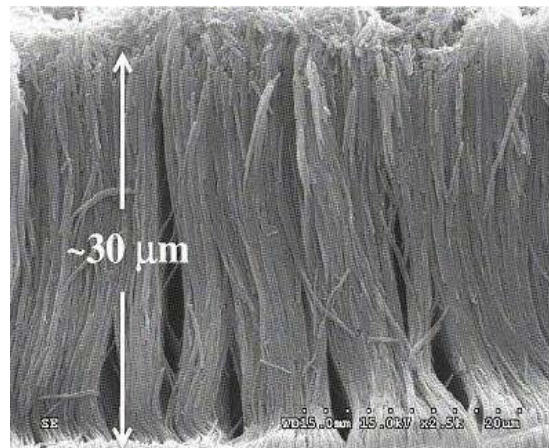
도면2



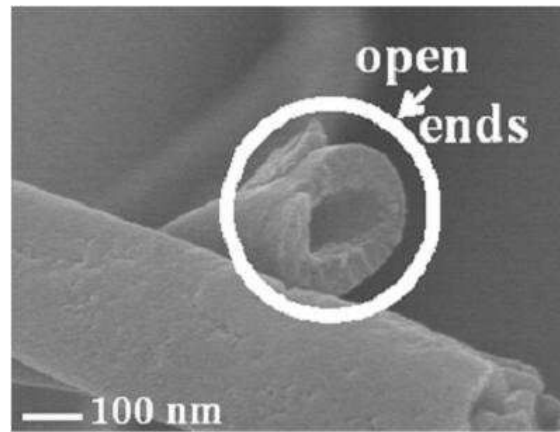
도면3



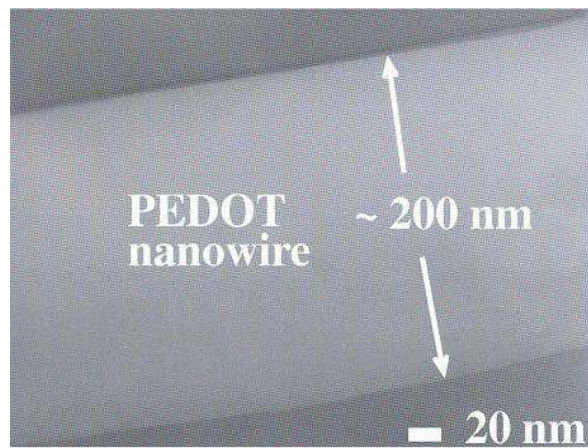
도면4



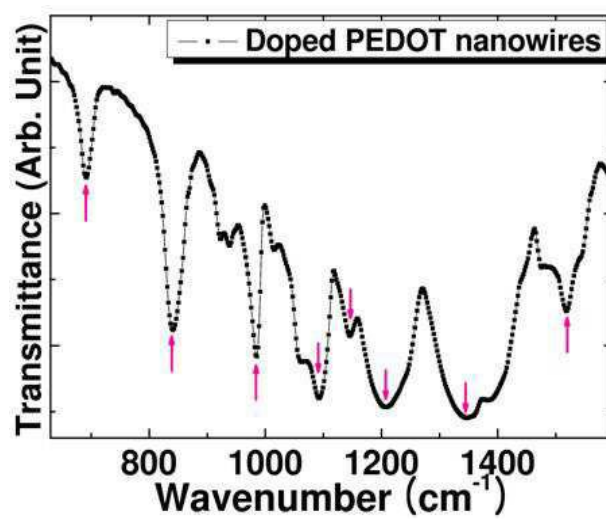
도면5



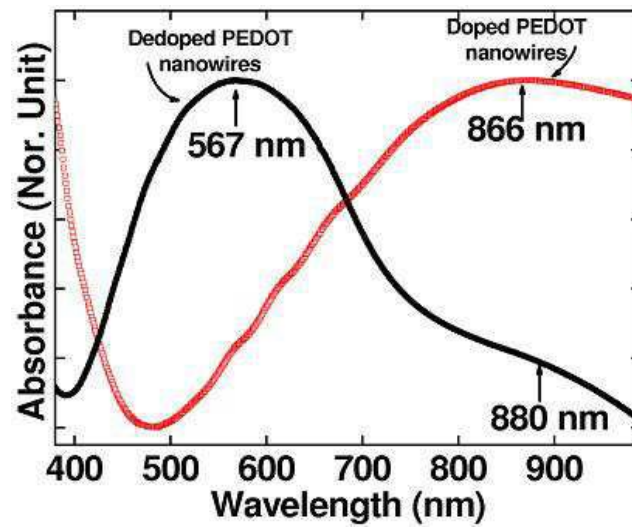
도면6



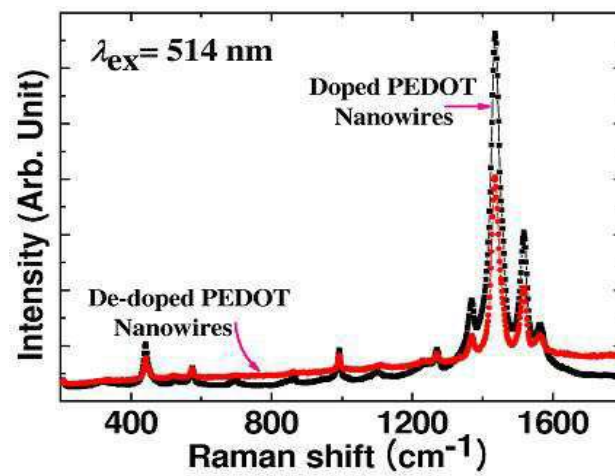
도면7



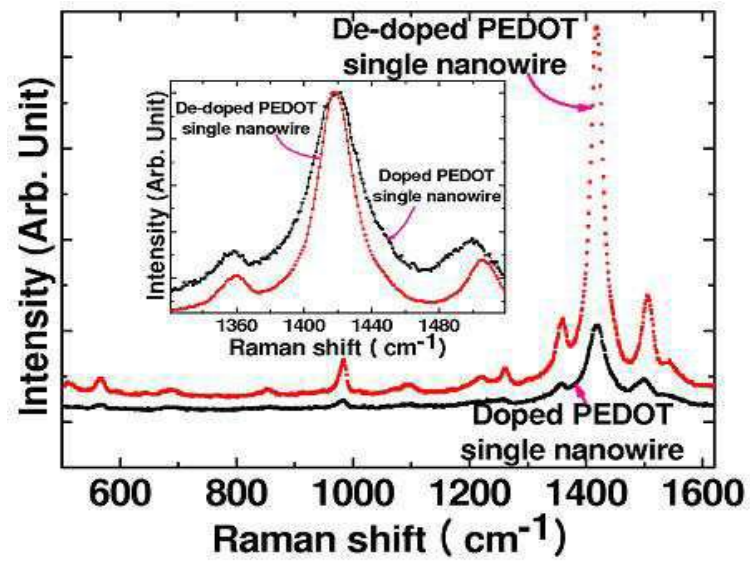
도면8



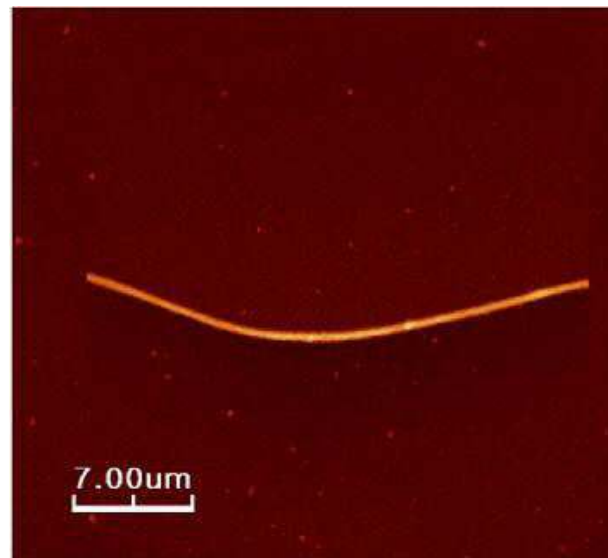
도면9



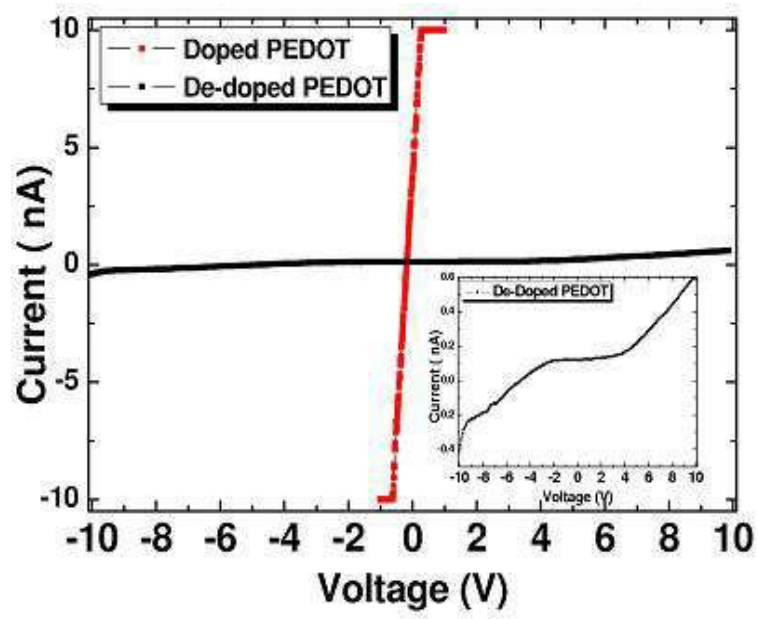
도면10



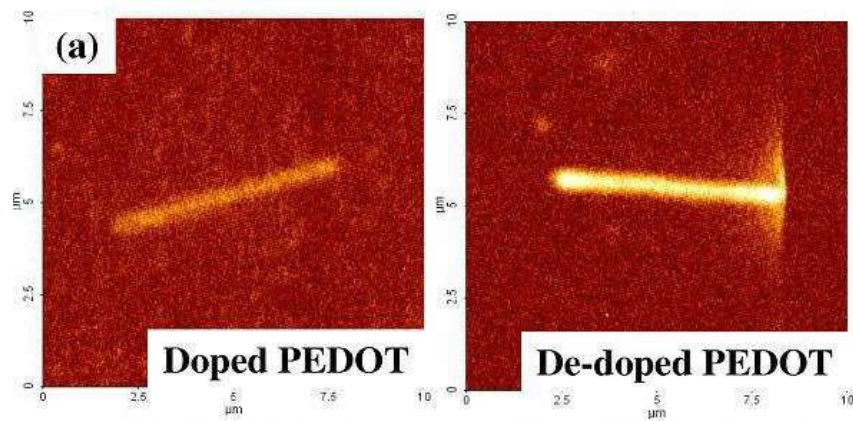
도면11



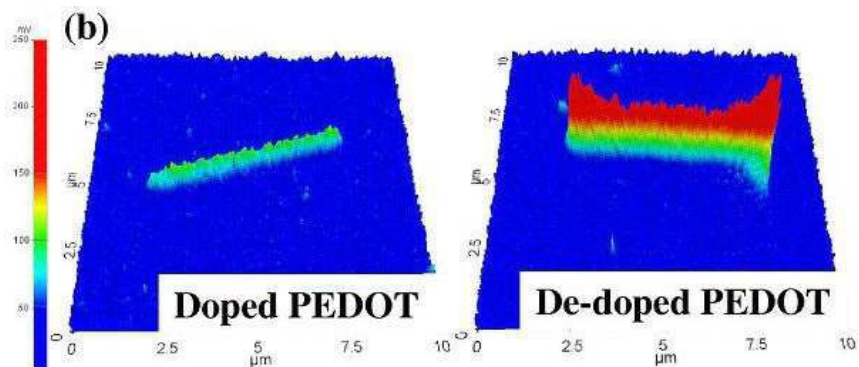
도면12



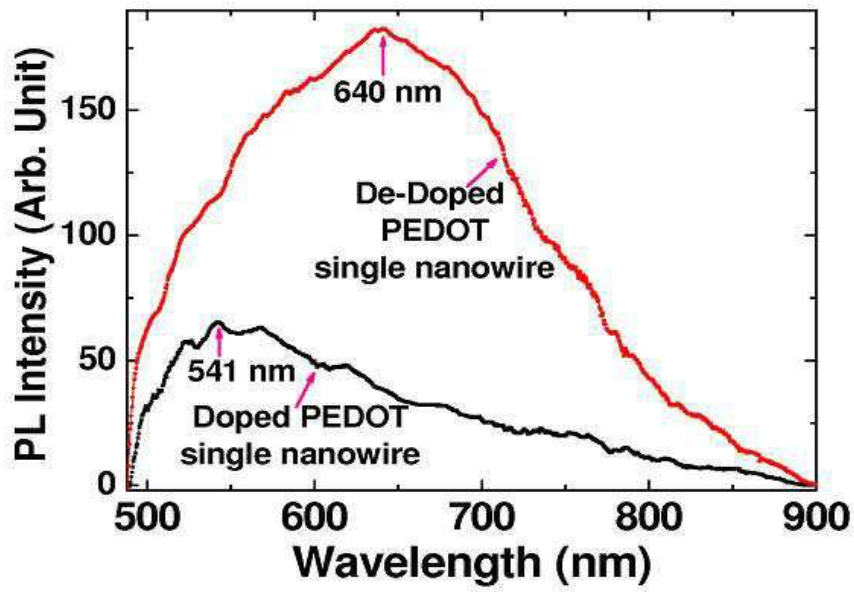
도면13a



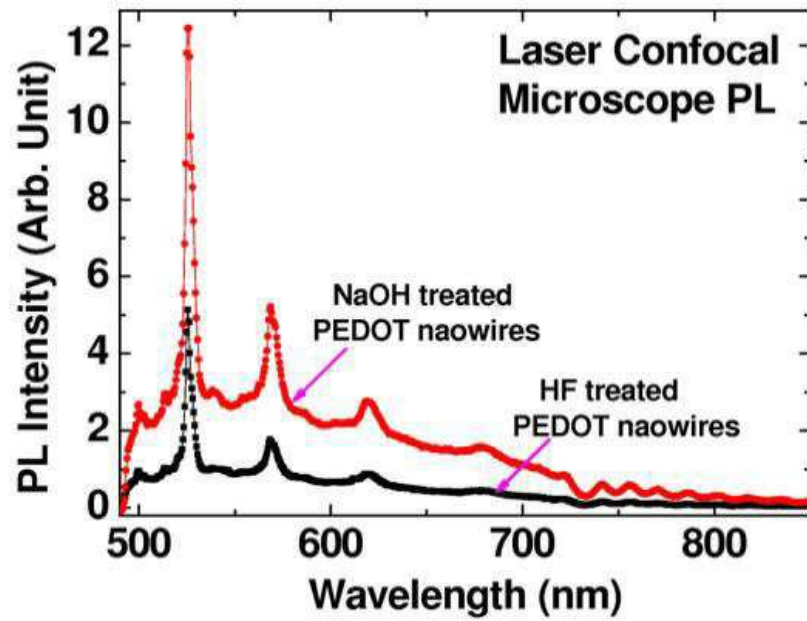
도면13b



도면14



도면15



도면16

