(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2018 년 1 월 18 일 (18.01.2018)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호
WO 2018/012843 A1

(51) 국제특허분류:
H01L 51/05 (2006.01) *C08G 61/12* (2006.01)
H01L 51/00 (2006.01) *C08L 65/00* (2006.01)
C08L 67/03 (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2017/007392

(22) 국제출원일: 2017 년 7 월 11 일 (11.07.2017)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2016-0087648 2016 년 7 월 11 일 (11.07.2016) KR
10-2017-0074361 2017 년 6 월 13 일 (13.06.2017) KR

(71) 출원인: **광주과학기술원 (GWANGJU INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY)** [KR/KR]; 61005 광주시 북구 첨단과기로 123, Gwangju (KR).

(72) 발명자: **이광희 (LEE, Kwang Hee)**; 61005 광주시 북구 첨단과기로 123, Gwangju (KR). **권순철 (KWON, Soon Cheol)**; 61005 광주시 북구 첨단과기로 123, Gwangju (KR).

(74) 대리인: **특허법인 이상 (E-SANG PATENT & TRADEMARK LAW FRIM)**; 06747 서울시 서초구 바우뫼로 188, 3층, Seoul (KR).

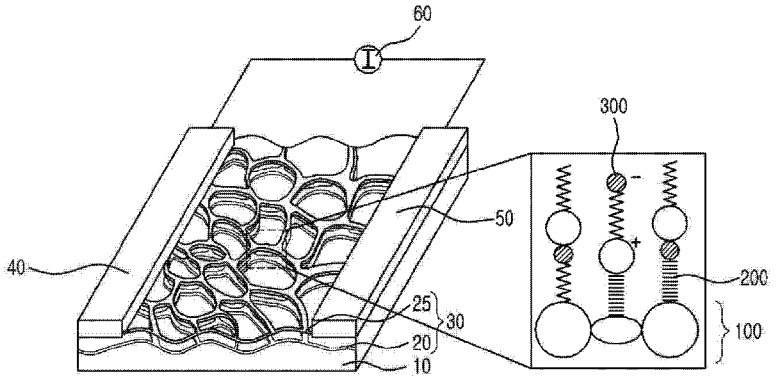
(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, 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 역내 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

(54) **Title:** ORGANIC ELECTRONIC MULTI-SENSOR USING IONIC ELECTROLYTE, AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) **발명의 명칭:** 이온성 전해질을 이용하는 유기 전자 멀티 센서 및 이의 제조방법

[도1]



(57) **Abstract:** Provided are: an organic electronic multi-sensor wherein an ionic electrolyte and an organic semiconductor polymer are fused to form a double layer and have a mesh shape; and a method for producing same. The organic electronic multi-sensor provides different, complementary ion and charge transfer pathways depending on the volume ratio of the ionic electrolyte and thus is capable of distinguishing the electrical resistance properties of volatile organic compounds having a wide range of polarities. In addition, the organic electronic multi-sensor senses light of respective wavelengths on the basis of optical signals, converts temperatures to electrical signals according to thermal signals, and thus can sense each environment change.

(57) **요약서:** 이온성 전해질과 유기 반도체 고분자를 융합하여 더블 레이어를 형성하고 그물망 형상의 갖는 유기 전자 멀티 센서 및 이의 제조방법이 제공된다. 유기 전자 멀티 센서는 이온 전해질의 부피비에 따라 서로 다른 상호보완적 이온 및 전하 이동 통로를 제공하여 다양한 범위의 극성을 가지는 휘발성 유기화합물의 전기저항 특성을 구별할 수 있다. 또한, 유기 전자 멀티 센서는 광학적 신호에 따라 파장별 광을 감지하고, 열적신호에 따라 온도를 전기적 신호로 변환하여 각 환경변화를 감지할 수 있다.

WO 2018/012843 A1

[다음 쪽 계속]

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))

— 청구범위 보정 기한 만료 전의 공개이며, 보정서를 접수하는 경우 그에 관하여 별도 공개함 (규칙 48.2(h))

명세서

발명의 명칭: 이온성 전해질을 이용하는 유기 전자 멀티 센서 및 이의 제조방법

기술분야

[1] 본 발명은 유기 전자 멀티 센서 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 이온성 전해질과 유기 반도체 고분자를 융합하여 형성된 유기 전자 멀티 센서이며 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

[2] 빅 데이터 구현 및 초연결 사회를 기반으로 한 4차 산업혁명을 맞이하여, 인간의 시각, 청각, 촉각에 의존하여 제한적 정보 수집 방법을 대신하여 보다 폭넓은 정보수집이 가능한 전자 시스템의 개발이 요구되고 있다. 전자코, 전자눈, 전자피부 는 인간의 후각, 시각, 촉각 시스템을 각각 모방한 장치로서 각각 냄새, 빛, 온도를 구분하고 이를 특징적으로 분석해내는 전자장치이며, 통상적으로 전자코, 전자눈, 전자피부는 각각 가스센서, 광센서, 온도센서를 일컬어 쓰는 용어 중 하나이다.

[3] 전자코는 가스를 정밀하게 분석해 낼 수 있는 전자 소자이며, 최근 휘발성유기화합물(Volatile Organic Compounds, VOCs)에 의한 환경오염을 분석하고 호흡을 통한 실시간 질병진단까지 정밀하게 검출하고 제어 가능한 인류 복지형 전자코의 개발 필요성은 더욱 높아지고 있다. 인간의 코는 연속적으로 다른 냄새를 구별하지 못하는 반면 전자코는 화학센서 어레이를 통해 연속적으로 여러 종류의 냄새를 구별할 수 있으며 극미량의 유해한 가스까지 검출이 가능하다는 장점이 있다.

[4] 전자코의 소재는 일반적으로 2.5 eV 이상의 밴드갭을 갖으며, 높은 전하 이동도를 지닌 TiO_2, ZnO, SnO_2, WO_3, CrO_3 등 n-type 금속산화물 반도체가 이용되고 있다. 전자코는 화학물질 및 가스 등이 금속산화물 반도체에 화학적으로 표면흡착 될 때 반도체 내의 전자들이 표면으로 이동하여 전자공핍에 의한 전기저항이 발생되어 동작된다.

[5] 그러나, 금속산화물 반도체의 가스흡착에 의한 저항반응은 외부 열 에너지에 의해 증폭이 되기 때문에 원활한 작동을 위해서는 추가적인 가열장치(Joule heater)가 필요하다. 추가적인 가열장치는 전자코 소자의 부피를 증가시키고 에너지 소비효율을 낮추며, 제조 비용을 증가시키는 문제점이 있다.

[6] 따라서, 추가적인 가열장치 없이 실온에서 작동을 하는 전자코 개발이 필요하다. 또한, 복잡하고 분석이 어려운 환경변화에 대응하기 위해서는 전자코 뿐만 아니라 전자눈(광센서)와 전자피부(온도센서)등과 같이 다양한 환경변화의 정보를 한번에 얻어 분석할 수 있는 물질 및 소자기술 등이 함께 요구되고 있다.

[7] 특히, 유기 반도체 및 유기 전해질 물질은 위의 다양한 환경변화에 민감하게

반응하고 우수한 기계적 물성 및 상온 구동 특성을 가지기 때문에 많은 주목을 받고 있다.

[8] 하지만, 탄소기반의 유기물질의 반도체 및 이온성 전해질은 낮은 전하 및 낮은 이온 이동도 특성을 지닌다. 또한, 유기물질 특성상 극성 용매인 수분이나 산소에 매우 취약하다는 점은 해결해야 할 문제점이다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[9] 본 발명이 해결하고자 하는 제1 과제는 저 전압에서 구동되며, 장시간 안정적인 운전이 가능하고 유연한 소자에도 적용할 수 있는 유기 전자 멀티 센서를 제공하는데 있다.

[10] 본 발명이 해결하고자 하는 제2 과제는 상기 제1 과제를 달성하기 위한 유기 전자 멀티 센서의 제조방법을 제공하는데 있다.

과제 해결 수단

[11] 상기 과제를 해결하기 위한 본 발명의 일 측면은, 기판, 상기 기판 상에 형성되고 이온성 전해질 및 유기 반도체 고분자를 포함하는 복합층, 및 상기 복합층과 전기적으로 연결되어 양측면에 소스 전극층 및 드레인 전극층을 형성하고, 상기 이온성 전해질은 비극성 용매에 용해되고 복수개의 알킬기를 함유하고,

[12] 상기 유기 반도체 고분자는 상기 이온성 전해질의 정전기적 인력에 의해 상기 이온성 전해질에 도핑되며, 상기 복합층은 상기 이온성 전해질과 상기 유기 반도체 고분자가 융합되어 화학적 신호에 따라 기체분자를 흡착 또는 탈착하고, 광학적 신호에 따라 파장별 광을 감지하고, 열적신호에 따라 온도를 전기적 신호로 변환하여 각 환경변화를 감지하는 것인 유기 전자 멀티 센서를 제공할 수 있다.

[13] 상기 기판은 유연한 성질을 가진 PET기판을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전자 멀티 센서를 포함할 수 있다.

[14] 상기 이온성 전해질의 선구물질은 1-Methylimidazole, 1-alkyl-3alkyl-imidazolium, N-dialkyl-pyrrolidinium, 1,2-dialkyl-pyrazolum, N-alkyl-thiazolium, N-alkyl-pyridinium, N-diakyl-piperidinium, Tetraalkyl-ammomium, Tetraalkyl-phosphonium 또는 Trialkyl-sulfonium 를 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전자 멀티 센서를 제공할 수 있다.

[15] 상기 이온성 전해질은 탄소수가 1 내지 12인 알킬기를 가지는 것을 특징으로 하는 유기 전자 멀티 센서를 포함할 수 있다.

[16] 상기 이온성 전해질은 고체 또는 액체인 것을 특징으로 하는 유기 전자 센서를 멀티 제공할 수 있다.

[17] 상기 이온성 전해질은 음이온을 띤 물질 PF6, NTf2, BR1R2R3R4, BF4, OTf2, N(CN)2, CH3CO2, CF3CO2NO3, Br, Cl 또는 I를 포함하는 것을 특징으로 하는

유기 전자 멀티 센서를 포함할 수 있다.

[18] 상기 유기 반도체 고분자는 이중결합과 단입결합이 교차로 있는 싸이오펜 (Thiophene), 퓨즈드 싸이오펜(Fused Thiophene), 카바졸 (Carbazole), 벤조다이싸이아졸 (benzodithiozole), 다이케토피롤로피롤 (diketopyrrolopyrrole) 또는 인다세노다이싸이오펜 (indacenodithiophene)을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전자 멀티 센서를 제공할 수 있다.

[19] 상기 복합층은 상기 유기 반도체 고분자를 기준으로 상기 이온성 전해질의 부피비를 증가시켜 1:1, 1:2, 1:3, 1:5, 1:7 또는 1:10으로 융합하는 것을 특징으로 하는 유기 전자 멀티 센서를 포함할 수 있다.

[20] 상기 유기 전해질 및 유기 반도체 고분자는 서로 다른 이온 및 전하 이동 체계를 동시에 갖거나 또는 상호보완적인 이온 및 전하 이동 체계를 갖는 것을 특징으로 하는 유기 전자 멀티 센서를 제공할 수 있다.

[21] 상기 복합층은 상기 이온성 전해질과 상기 유기반도체 고분자가 융합되어 더블 레이어를 형성하고 그물망 형상을 갖는 것을 특징으로 하는 유기 전자 멀티 센서를 포함할 수 있다.

[22] 상기 과제를 해결하기 위한 본 발명의 다른 일 측면은, 기판, 상기 기판 상에 형성되고 이온성 전해질 및 유기 반도체 고분자를 포함하는 복합층, 및 상기 복합층과 전기적으로 연결되어 양측면에 소스 전극층 및 드레인 전극층을 형성하고, 상기 이온성 전해질은 비극성 용매에 용해되고 복수개의 알킬기를 함유하고, 상기 유기 반도체 고분자는 상기 이온성 전해질의 정전기적 인력에 의해 상기 이온성 전해질에 도핑되며, 상기 복합층은 상기 이온성 전해질과 상기 유기 반도체 고분자가 융합되어 화학적 신호에 따라 기체분자를 흡착 또는 탈착하고, 광학적 신호에 따라 파장별 광을 감지하고, 열적신호에 따라 온도를 전기적 신호로 변환하여 각 환경변화를 감지하는 것인 유기 전자 멀티 센서의 제조방법에 있어서, 상기 이온성 전해질은 선구물질을 준비하는 단계, 상기 선구물질에 비극성 용매에 용해될 수 있도록 기능기를 도입하는 단계, 상기 기능기가 도입한 이온성 전해질은 음이온의 염과 화학적으로 결합하여 이온성 전해질을 제조하는 단계, 및 상기 제조된 이온성 전해질은 유기 반도체 고분자와 융합되어 복합층을 형성하는 단계를 포함하는 유기 전자 멀티 센서 제조방법을 제공할 수 있다.

[23] 상기 선구물질을 준비하는 단계에서 상기 이온성 전해질의 선구물질은 1-Methylimidazole, 1-alkyl-3alkyl-imidazolium, N-dialkyl-pyrrolidinium, 1,2-dialkyl-pyrazolum, N-alkyl-thiazolium, N-alkyl-pyridinium, N-diakyl-piperidinium, Tetraalkyl-ammomium, Tetraalkyl-phosphonium 또는 Trialkyl-sulfonium을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전자 멀티 센서의 제조방법을 포함할 수 있다.

[24] 상기 선구물질에 비극성 용매에 용해될 수 있도록 기능기를 도입하는 단계에서 상기 염은 음이온을 띤 물질 PF6, NTf2, BR1R2R3R4, BF4, OTf2, N(CN)2,

CH3CO2, CF3CO2NO3, Br, Cl 또는 I 중에 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전자 멀티 센서의 제조방법을 제공할 수 있다.

[25] 상기 기능기가 도입한 이온성 전해질은 음이온의 염과 화학적으로 결합하여 이온성 전해질을 제조하는 단계에서 상기 제조된 이온성 전해질은 고체 또는 액체 상태인 것을 특징으로 하는 유기 전자 멀티 센서의 제조방법을 포함할 수 있다.

[26] 상기 복합층을 형성하는 단계에서 상기 유기 반도체 고분자를 기준으로 상기 이온성 전해질의 부피비를 증가시켜 1:1, 1:2, 1:3, 1:5, 1:7 및 1:10으로 융합하는 것을 특징으로 하는 유기 전자 멀티 센서의 제조방법을 제공할 수 있다.

[27] 상기 복합층을 형성하는 단계에서 상기 이온성 전해질과 상기 유기반도체 고분자는 융합되어 더블 레이어를 형성하고 그물망 형상을 갖는 것을 특징으로 하는 유기 전자 멀티 센서의 제조방법을 포함할 수 있다.

[28] 상기 이온성 전해질은 고체 또는 액체인 것을 특징으로 하는 유기 전자 멀티 센서의 제조방법을 제공할 수 있다.

발명의 효과

[29] 본 발명에 따른 유기 전자 멀티 센서는 간단한 용액공정을 통해 유기 반도체 고분자를 기준으로 이온성 전해질의 부피비를 증가시키며 융합하여 복합층을 형성하고, 이때 유기 반도체 고분자의 그물망 형상의 변화와 이온성 전해질의 구조적 변화를 주어 유기 전자 멀티 센서의 감식 특성을 향상시킬 수 있다.

[30] 또한, 본 발명의 유기 전자 멀티 센서의 복합층은 융합된 이온성 전해질과 유기 반도체 고분자가 형성하는 상호보완적 이온/전하이동 채널을 가지고 있어 기체분자의 흡착 또는 탈착 시 여러 종류의 화학적 신호를 구분 가능한 특정한 전기적 신호로 빠르게 변환할 수 있다.

[31] 또한, 본 발명의 유기 전자 멀티 센서의 복합층에 포함된 유기반도체 고분자는 빛을 흡수하여 전기적으로 도핑될 수 있는 광전자적 특성을 가지고 있기 때문에 파장별 광신호를 전기신호로 빠르게 변환할 수 있다.

[32] 또한, 본 발명의 유기 전자 멀티 센서의 복합층에 포함된 이온성 전해질은 온도에 매우 민감하게 반응하여 이온 전도도를 변화시키고 온도변화를 전기 신호로 빠르게 변환할 수 있다.

[33] 또한, 본 발명의 유기 전자 멀티센서의 유기 전해질층은 알킬기를 갖는 이온성 전해질과 유기 반도체 고분자가 정전기적 인력으로 결합되어 상호보완적인 전자/이온 전달 채널(channel)을 형성함으로써, 게이트 전극이 필요하지 않으며 상온 및 저전압에서도 구동이 가능하다.

[34] 아울러, 본 발명의 유기 전자 멀티센서는 추가적인 가열장치가 필요하지 않아 공정의 안정성을 높이고 공정의 단가를 낮출 수 있다.

[35] 또한, 본 발명의 유기 전자 멀티 센서는 극성 및 비극성의 휘발성 유기화합물 가스를 구별할 수 있다.

[36] 또한, 본 발명의 유기 전자 멀티 센서는 빛의 UV/Vis/NIR 파장 영역을 구별할 수 있다.

[37] 또한, 본 발명의 유기 전자 멀티 센서는 온도의 변화를 구별할 수 있다.

[38] 또한, 본 발명의 유기 전자 멀티 센서는 유연한 PET 기판에서도 낮은 소비전력 특성을 구현할 수 있어 차세대 웨어러블 일렉트로닉스로써, 높은 경제성을 지닐 수 있다.

[39] 다만, 발명의 효과는 이상에서 언급한 효과로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 효과들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

도면의 간단한 설명

[40] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 유기 전자 멀티 센서의 측면도이다.

[41] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 유기 전자 멀티 센서의 유기 반도체 고분자와 이온성 전해질의 융합 부피비에 따른 복합층의 내부의 형상 변화를 설명하기 위한 HADDF-STEM 이미지이다.

[42] 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 유기 전자 멀티 센서의 유기 반도체 고분자와 이온성 전해질의 융합 부피비에 따른 Grazing Incidence Wide Angle X-ray Scattering 이미지이다.

[43] 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 유기 전자 멀티 센서의 유기 반도체 고분자와 이온성 전해질의 융합비에 따라 변화하는 전기적 특성을 나타낸 그래프이다.

[44] 도 5는 본 발명의 일 실시 예에 따른 상온 및 저전압에서 구동되는 유기 전자 멀티 센서의 극성 및 비극성 휘발성 유기화합물에 대한 흡착성능 특성을 나타낸 그래프이다.

[45] 도 6은 본 발명의 일 실시 예에 따른 상온 및 저전압에서 구동되는 유기 전자 멀티 센서의 극성 및 비극성 휘발성 유기화합물에 대한 응답속도 특성을 나타낸 그래프이다.

[46] 도 7 내지 도 8은 본 발명의 일 실시 예에 따른 유기 전자 멀티 센서의 극성 휘발성 유기화합물에 대한 흡착성능 특성을 나타낸 그래프들이다.

[47] 도 9 내지 도 10은 본 발명의 일 실시예에 따른 유기 전자 멀티 센서의 비극성 휘발성 유기화합물에 대한 흡착성능 특성을 나타낸 그래프들이다.

[48] 도 11은 본 발명의 일 실시 예에 따른 유기 전자 멀티 센서의 이미지이며, 유연한 기판 상에 형성된 유기 전자 멀티 센서의 흡착성능 특성을 나타낸 그래프이다.

[49] 도 12는 본 발명의 일 실시예에 따른 유기 전자 멀티 센서의 파장에 따른 광반응 특성을 나타낸 그래프이다.

[50] 도 13은 본 발명의 일 실시예에 따른 유기 전자 멀티 센서의 온도에 의한 저항 변화의 특성을 분석한 그래프이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[51] 이하 첨부된 도면을 참고하여 본 발명에 의한 실시예를 상세히 설명하면 다음과 같다.

[52] 본 발명의 실시형태는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 이하 설명하는 실시 형태로 한정되는 것은 아니다. 또한, 본 발명의 실시형태는 당 기술 분야에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 더욱 완전하게 설명하기 위해서 제공되는 것이다. 따라서, 도면에서의 요소들의 형상 및 크기 등을 보다 명확한 설명을 위해 과장될 수 있으며, 도면상의 동일한 부호로 표시되는 요소는 동일한 요소이다.

[53]

[54] 실시예

[55] 도 1은 본 발명의 일 실시 예에 따른 유기 전자 멀티 센서의 측면도이다.

[56] 도 1을 참조하면, 유기 전자 멀티 센서가 개시된다.

[57] 기판(10)이 형성된다. 상기 기판(10)은 사파이어(Al_2O_3), ZnO, Si, GaAs, SiC, InP 및 GaN 기판 중 선택되는 어느 하나일 수 있으나, 이에 한정하지는 않는다. 다만, 본 발명은 간단한 용액공정으로 활성층인 유기 전해질/반도체 복합층(30)을 형성할 수 있으므로 상기 기판(10)은 유연한 소자 PET를 포함할 수 있다. 상기 기판(10)은 PET외에도 유연한 소자의 기판(10)으로 쓰일 수 있는 소재면 사용할 수 있다.

[58] 상기 기판(10) 상에 이온성 전해질(20) 및 유기 반도체 고분자(25)를 포함하는 복합층(30)이 형성된다. 상기 복합층(30)은 이온성 전해질(20)과 유기 반도체 고분자(25)가 융합되어 형성되며, 상기 이온성 전해질(20)과 상기 유기 반도체 고분자(25)는 서로 정전기적 인력을 통해 상호보완적인 이온 및 전하 전달 특성을 가지는 레이어로 구성된다. 이때, 이온성 전해질(20)은 유기 반도체 고분자(25)의 상면에 또는 하면에 위치할 수 있다. 예를 들어, 이온성 전해질(20)이 유기 반도체 고분자(25)의 하면에 위치하거나 이온성 전해질(20)이 유기 반도체 고분자(25)의 상면에 위치할 수 있다.

[59] 상기 이온성 전해질(20)은 고체 또는 액체일 수 있으며, 비극성 용매에 용해되고 복수개의 알킬기를 함유할 수 있다. 일 예로써, 이온성 전해질(20)은 탄소수가 1 내지 12인 알킬기를 가질 수 있다.

[60] 정전기적 인력에 의해 유기 반도체 고분자(25)가 이온성 전해질(20)에 도핑될 수 있다. 상기 유기 반도체 고분자(25)는 이중결합과 단일결합이 교차로 함유하고 음이온을 띤 물질 PF6, NTf2, BR1R2R3R4, BF4, OTf2, N(CN)2, CH3CO2, CF3CO2NO3, Br, Cl 또는 I를 포함할 수 있다.

[61] 복합층(30)은 이온성 전해질(20)과 유기 반도체 고분자(25)가 서로 융합하여 새로운 신호 전달체계를 갖는 층 일 수 있다. 예를 들어, 상기 복합층(30)은 상기 유기 반도체 고분자(25)를 기준으로 이온성 전해질(20)의 부피비를 증가시켜 1:1,

1:2, 1:3, 1:5, 1:7 또는 1:10으로 융합될 수 있다.

[62] 복합층(30)의 이온성 전해질(20) 및 상기 유기 반도체 고분자(25)는 서로 다른 이온 및 전하 이동 체계를 동시에 갖거나, 또는 상호보완적인 이온 및 전하 이동 체계를 가질 수 있다.

[63] 복합층(30)은 이온성 전해질(20)과 상기 유기 반도체 고분자(25)가 융합되어 화학적 신호에 따라 기체분자를 흡착 또는 탈착하고, 광학적 신호에 따라 파장별 광을 감지하고, 열적신호에 따라 온도를 전기적 신호로 변환하여 각 환경변화를 감지할 수 있다. 구체적으로, 복합층(30)은 상기 이온성 전해질(20)의 정전기적 인력에 의해 상기 유기 반도체 고분자(25)가 이온성 전해질(20)에 도핑되고 서로 융합되어 이온 및 전하 이동 채널을 형성할 수 있다. 더 구체적으로, 상기 복합층(30)에 기체 분자가 흡착 또는 탈착하면 극성 및 비극성 특성에 따라 복합층(30)의 전기적 저항을 증가 또는 감소시킬 수 있다. 일 예로써, 복합층(30)의 이온성 전해질(20)과 유기 반도체 고분자(25)는 이온 및 전하 이동 체계가 상호보완적으로 융합되어 있어 기체분자를 흡착 또는 탈착시 화학적 신호를 효율적으로 전기적 신호로 변환하여 기체를 감지할 수 있다. 또한, 복합층(30)의 유기 반도체 고분자(25)는 광전자적 특징으로 인해 파장별 빛을 흡수하여 전기적으로 도핑일 될 수 있으므로, 상호보완적인 이온 및 전하 이동 채널을 통해 특정 광신호를 효율적으로 전기적신호로 변환하여 감지할 수 있다. 다른 일 예로써, 복합층(30)의 이온성 전해질(20)은 온도에 의해 쉽게 구조가 바뀌면서 전기적 특성이 바뀌어 상호보완적인 이온 및 전하 이동 채널을 통해 온도변화를 전기적 신호로 변환하여 감지할 수 있다.

[64] 마지막으로, 복합층(30)과 전기적으로 연결되며, 상기 복합층(30)의 양측면에 소스 전극층(40) 및 드레인 전극층(50)이 형성될 수 있다. 소스 전극층(40) 및 드레인 전극층(50)은 ITO 또는 Au로 구성될 수 있으며, 이를 한정하지는 않는다. 아울러, 복합층(30)과 소스 전극층(40) 및 드레인 전극층(50)과 전기적으로 연결되어 전류(60)가 흐를 수 있다.

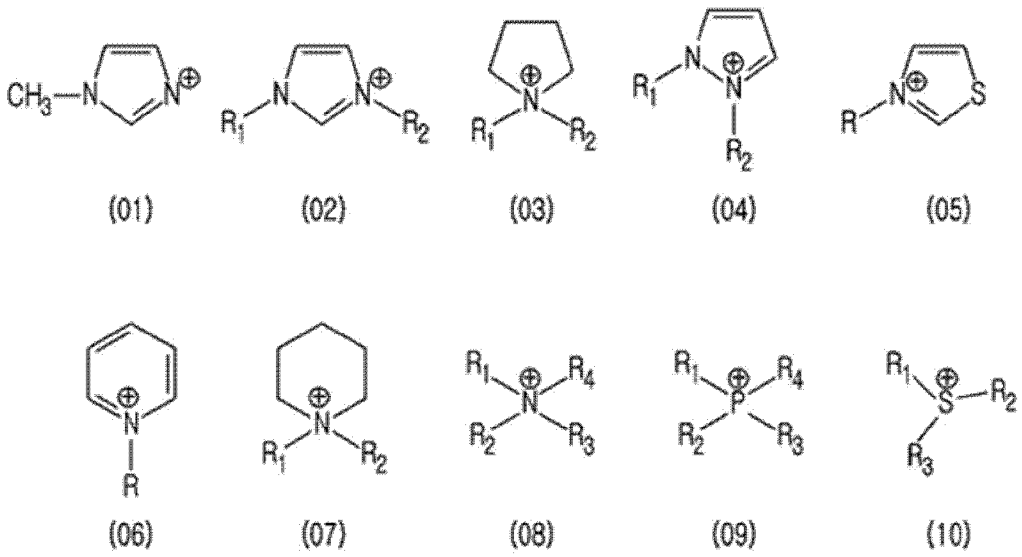
[65] 이하, 유기 전자 멀티 센서의 제조방법이 제공된다.

[66] 첫 번째, 이온성 전해질(20)의 선구물질을 준비하는 단계이다.

[67] 이온성 전해질(20)의 선구물질은 화학식 1 중에 어느 하나일 수 있다.

[68] [화학식 1]

[69]



[70] 상기 화학식 1에서 N, P 또는 S를 포함하며, R, R1, R2, R3 및 R4는 알킬기를 포함할 수 있다. 구체적으로, 이온성 전해질(20)의 선구물질은 1-Methylimidazole, 1-alkyl-3alkyl-imidazolium, N-dialkyl-pyrrolidinium, 1,2-dialkyl-pyrazolum, N-alkyl-thiazolium, N-alkyl-pyridinium, N-diakyl-piperidinium, Tetraalkyl-ammomium, Tetraalkyl-phosphonium 또는 Trialkyl-sulfonium 중에 선택되는 하나일 수 있다.

[71] 두 번째, 상기 이온성 전해질(20)의 선구물질을 비극성 용매에 용해될 수 있도록 기능기를 도입하는 단계이다. 상기 이온성 전해질(20)의 선구물질에 도입되는 기능기는 탄소수가 1 내지 12인 알킬기일 수 있다. 다만, 기능기를 더 도입하여도 이온성 전해질(20)은 고체 또는 액체상태인 것이 바람직하다.

[72] 세 번째, 기능기를 도입한 이온성 전해질(20)은 음이온의 염과 화학적으로 결합하여 이온성 전해질(20)을 제조하는 단계이다. 구체적으로, 이온성 전해질(20)에 음이온의 염이 도핑될 수 있다. 이때, 염은 음이온을 띤 물질로 PF6, NTf2, BR1R2R3R4, BF4, OTf2, N(CN)2, CH3CO2, CF3CO2NO3, Br, Cl 또는 I 중에 선택되는 하나의 물질을 포함할 수 있다.

[73] 이처럼, 이온성 전해질(20)은 기능기가 더 도입되고 음이온의 염으로 도핑 되어 유기 반도체 고분자(25)와 서로 융합될 수 있다. 일 예로써, 유기 반도체 고분자(25)를 기준으로 이온성 전해질(20)의 부피비를 증가시켜 1:1, 1:2, 1:3, 1:5, 1:7 및 1:10으로 융합될 수 있다.

[74] 상기 유기 반도체 고분자(25)는 이중결합과 단입결합이 교차로 있는 싸이오펜(Thiophene), 퓨즈드 싸이오펜(Fused Thiophene), 카바졸 (Carbazole), 벤조다이싸이아졸 (benzodithiozole), 다이케토피롤로피롤 (diketopyrrolopyrrole) 또는 인다세노다이싸이오펜 (indacenodithiophene) 을 포함하는 고분자 일 수 있으나, 이에 한정하지는 않는다. 다만, 유기 반도체 고분자(25)는 이온성 전해질과의 정전기적 상호작용을 위해 전자 주개 및 전자 받개 유닛이 교대로

반복되는 구조(alternating electron donor-acceptor system)를 가지는 고분자 및 단분자로 구성되는 것이 바람직하다. 일 예로써, 상기 유기 반도체 고분자(25)는 DT-PDPP2T-TT일 수 있다.

[75] 이처럼, 이온성 전해질(20)과 상기 유기 반도체 고분자(25)는 서로 융합되어 복합층에 더블 레이어로 형성될 수 있으며, 상기 더블 레이어는 그물망 형상을 띨 수 있다. 또한, 이온성 전해질(20)과 유기 반도체 고분자(25)가 융합할 때, 함유되는 이온성 전해질(20)의 부피비에 따라, 복합층(30)의 그물망 형상이 달라질 수 있다. 예를 들어, 이온성 전해질(20)과 유기 반도체 고분자(25)가 융합될 때, 이온성 전해질(20)의 부피비를 증가하면, 복합층(30)의 더블레이어의 그물망 사이의 내부 직경이 넓어질 수 있다.

[76] 복합층(30)의 신호 메커니즘은 다음과 같다.

[77] 먼저, 전하 이동 채널(100)와 이온 이동 채널(300)이 정전기적 인력(200)에 의해 배열될 수 있다. 예를 들어, 상기 신호 전달자(100)는 유기 반도체 고분자(25)로 구성될 수 있으며, 상기 이온 이동 채널(300)는 이온성 전해질(20)로 구성되어 서로의 정전기적 인력(200)에 의해 구성되어 그물망 형성을 가질 수 있다.

[78] 또한, 기판(10) 상에 형성된 복합층(30)에서 이온성 전해질(20)의 음이온과 양이온의 정전기력으로 인해 유기 반도체 고분자(25)가 전기화학적 도핑되고 상호보완적인 이온 및 전하 이동채널을 통해 전기적 저항 증가 또는 감소시킬 수 있다. 이처럼, 복합층(30)은 기체분자를 흡착 또는 탈착함으로써, 저항이 감소 또는 증가하면서 유기 전자 멀티 센서는 기체분자의 변화를 감지할 수 있다.

[79]

[80] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실험예(example)를 제시한다. 다만, 하기의 실험예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 것일 뿐, 본 발명이 하기의 실험예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[81]

[82] <제조예1>

[83] C_1C_{12} IMBr 제조

[84] 먼저, C_1C_{12} IMBr은 C_1C_{12} IM(이미다졸) 및 Br이 화학적으로 결합되어 제조된 물질이다. 보다 상세하게는 한쪽에 메틸기(C1)가 있는 1-메틸이미다졸(1-Methylimidazole, $C_4H_6N_2$)은 선구물질이다. 상기 한쪽에 메틸기(C_1)가 있는 1-메틸이미다졸(1-Methylimidazole, $C_4H_6N_2$)을 6g, 73mmol과 1-브로모도데칸(1-bromododecane, $C_{12}H_{25}Br$)을 20g, 80.2mmol을 톨루엔(toluene, C_7H_8)80mL에 용해한다. 용해시킨 용액을 질소가스 분위기에서 110℃에서 72시간 동안 교반하여 반응시킨다. 반응종료 후에 황색의 반응 혼합액을 증발시켜 용매를 제거하고 100ml의 에틸아세테이트(ethyl acetate)을 첨가하여 필터링하여 흰색의 고체 이온성 전해질 C_1C_{12} IMBr를 21.5g 수득한다.

[85]

[86] <제조예2>

[87] C_1C_{12}IMPF6 제조

[88] C_1C_{12}IMPF6는 제조예 1의 화학적 결합을 통해 생성된 C_1C_{12}IMBr을 선구물질로 사용하여 상기 C_1C_{12}IMBr에 PF6를 화학적 결합시켜 제조시킨 이온성 전해질의 생성물이다. 보다 상세하게는 제조예 2로 제조된 C_1C_{12} IMBr(14.4g, 43.4mmol)을 200mL의 증류수에 녹인 후, 암모늄헥사플루오로포스페이트(quaternary ammonium hexafluorophosphate, NH_4PF6)을 21.25g, 130mmol를 첨가하여 상온에서 72시간 동안 교반시킨다. 반응종료 후 생성된 고체를 필터링하여 이를 다시 클로로포름(chloroform)에 용해시킨 후, $MgSO_4$를 첨가하여 수분을 제거한다. 또한, 잔류된 염 또는 할라이드 시작물질 제거를 위해 무수의 다이클로로메탄 용해시켜 24시간 동안 영하 30에 보관 한다. 보관 24시간 경과 후 필터링하여 용매를 제거하고 진공건조 시키면 흰색 고체상태의 C_1C_{12} IMPF6을 16.2g 수득한다.

[89]

[90] <제조예3>

[91] C_1C_{12}IMPF6와 DT-PDPP2T-TT의 융합

[92] C_1C_{12}IMPF6는 제조예 2를 통해 생성된 이온성 전해질이며, DT-PDPP2T-TT는 유기 반도체 고분자이다. 이온성 전해질 C_1C_{12}IMPF6와 유기반도체 고분자 DT-PDPP2T-TT의 융합은 유기반도체 고분자 DT-PDPP2T-TT을 기준으로 제조예 2에 따라 제조된 C_1C_{12}IMPF6 이온성 전해질을 부피비로 증가시키면 융합시킨다. 예를 들어, 유기반도체 고분자 DT-PDPP2T-T를 기준으로 이온성 전해질 C_1C_{12} IMPF6을 1:1, 1:2, 1:3, 1:5, 1:7 및 1:10 부피비로 증가시키며 융합시킨다. 이때, 20℃ 내지 60℃에서 30분 내지 2시간 교반하여 화학적으로 결합시켜 융합시킨다.

[93]

[94] <제조예 4>

[95] 복합층 형성

[96] 제조예 3에 따라 융합된 물질로 용액공정을 통해 복합층 형성한다.

[97] 먼저, 유연한 기판 또는 단단한 기판을 준비하고 기판 상에 복합층은 스핀코팅을 통해 형성한다. 스핀코팅은 2500rpm에서 60초 동안 수행한다.

[98]

[99] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 유기 전자 멀티 센서의 유기 반도체 고분자와 이온성 전해질의 융합 부피비에 따른 복합층의 내부의 형상 변화를 설명하기 위한 HADDF-STEM 이미지이다.

[100] 도 2를 참조하면, 이온성 전해질의 융합 부피비가 증가함에 따라, 복합층의 내부 그물망 형상이 변화하는 것을 확인할 수 있다. 융합 부피비는 상기 유기 반도체 고분자를 기준으로 상기 이온성 전해질의 부피비를 증가시키며 1:1, 1:2, 1:3, 1:5, 1:7 및 1:10로 융합시킨 것이다. 유기 반도체 고분자를 기준으로 이온성 전해질의 함유되는 부피비가 증가할수록 그물망 형상을 갖는 네트워크가 발달하는 것을 확인할 수 있다. 또한, 이온성 전해질의 함유되는 부피비가

증가할수록 그물망 사이의 기공의 사이즈가 증가하는 것을 확인할 수 있다. 또한, 유기 반도체 고분자의 경우 융합된 실험군들의 그물망 형상과 유사한 형상을 나타내는 것을 확인할 수 있다.

[101]

[102] 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 유기 전자 멀티 센서의 유기 반도체 고분자와 이온성 전해질의 융합 부피비에 따른 Grazing Incidence Wide Angle X-ray Scattering 이미지이다.

[103] 도 3을 참조하면, 융합 부피비에 따른 Grazing Incidence Wide Angle X-ray Scattering 이미지가 개시된다.

[104] 유기 전자 멀티 센서는 이온성 전해질이 갖는 결정면(100)을 중심으로 결정 형성이 될 수 있다. 융합비 1:7(유기 반도체 고분자 1: 이온성 전해질 7)에서 개시된 바, (100)이외에도 (010), (200), (300), (400) 및 (500)의 결정면을 가질 수 있다. 유기 반도체 고분자를 기준으로 이온성 전해질의 함유량이 늘어날수록 기판과 수평한 방향(in-plane)의 회절점이 많이 생기게 되고 따라서, 융합비 율에 따라 결정구조가 바뀐다는 것을 알 수 있다.

[105]

[106] 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 유기 전자 멀티 센서의 유기 반도체 고분자와 이온성 전해질의 융합비에 따라 변화하는 전기적 특성을 나타낸 그래프이다.

[107] 도 4 내지 도 11은 유기 반도체 고분자를 기준으로 이온성 전해질의 부피비를 증가시켜 1:1, 1:2, 1:3, 1:5, 1:7, 1:10으로 다양하게 융합시킨 유기 전자 멀티 센서를 분석한 결과이다. 또한, 비교를 위해 이온성 전해질 물질과 유기반도체를 융합하지 않고 이온성 전해질과 유기 반도체 고분자만으로 구성된 유기 전자 멀티 센서의 분석 결과도 포함된다. 아울러, TT는 이온성 전해질 물질을 의미하며 IL은 유기반도체 고분자만으로 구성된 유기 전자 멀티 센서이다.

[108] 도 4를 참조하면, 유기 반도체 고분자를 기준으로 이온성 전해질의 부피비를 달리하여 융합시킨 유기 전자 멀티 센서의 전압 및 전류량 그래프가 개시된다. 융합되지 않은 본래의 이온성 전해질 물질(TT)과 유기 반도체 고분자(IL)는 낮은 전압 또는 높은 전압에서 전류를 높게 유지시키지 못하는 것을 확인할 수 있다. 이처럼, 순수한 물질 자체만으로는 유기화합물 또는 멀티 센서로 활용될 수 없다는 것을 알 수 있다. 다만, 유기 반도체 고분자와 이온성 전해질을 융합하여 복합층을 형성하게 되면 0.1V의 낮은 전압에서 10^{-7}A 내지 10^{-9}A의 전류를 유지하는 것을 확인할 수 있다. 또한, 전압을 순차적으로 올리게 되면 전류도 따라 순차적으로 증가됨을 확인할 수 있다. 다만, 유기 반도체 고분자에 융합되는 이온성 전해질의 함유량에 따라 약간의 전류 차이를 보인다. 이는 도 2 내지 도 3에 개시된 HAADF-STEM 및 GIWAXs data에서 확인된 바, 그물망 구조 및 결정구조의 변화에 의해 전기적 특성에 차이를 나타내는 것이다.

[109]

[110] 도 5는 본 발명의 일 실시 예에 따른 상온 및 저전압에서 구동되는 유기 전자 멀티 센서의 극성 및 비극성 휘발성 유기화합물에 대한 흡착성능 특성을 나타낸 그래프이다.

[111] 도 5를 참조하면, 융합 부피비 1:5로 제조된 유기 전자 멀티 센서이며, a는 아세톤(Acetone), b는 부틸알콜(Butanol), c는 톨루엔(Toluene), d는 클로로벤젠(chlorobenzene)에 대한 흡착 성능을 나타낸 그래프이다.

[112] 추가적인 가열장치 없이도 상온의 저전압 (0.3 V또는 1 V) 상태에서 다양한 휘발성 유기화합물이 검출되는 것을 확인할 수 있다. 구동된 유기 전자 멀티 센서는 구동을 멈춘 상태와 대비하여 상온에 낮은 전압에서도 휘발성 유기화합물에 대한 흡착 성능이 우수하다는 것을 확인할 수 있다. 극성 휘발성 유기화합물 (Acetone, Butanol)의 경우 저항이 증가하고, 비극성 휘발성 유기화합물(Toluene, Chlorobenzene)의 경우, 저항이 감소하는 것을 확인할 수 있다. 따라서, 유기 전자 멀티 센서는 휘발성 유기화합물의 극성을 구별하는 것을 확인할 수 있다.

[113]

[114] 도 6은 본 발명의 일 실시 예에 따른 상온 및 저전압에서 구동되는 유기 전자 멀티 센서의 극성 및 비극성 휘발성 유기화합물에 대한 응답속도 특성을 나타낸 그래프 이다.

[115] 도 6을 참조하면, 상온 및 저전압에서 구동되는 유기 전자 멀티 센서의 다양한 휘발성 유기화합물에 대한 반응속도를 정상화(normalized)한 그래프가 개시된다. 유기 전자 멀티 센서는 휘발성 유기화합물 극성에 따라 반응속도가 다르며, 이는 극성 특성에 따라 유기 전자 멀티 센서의 신호 전달 과정이 서로 다르다는 것을 의미한다.

[116]

[117] 도 7 내지 도 8은 본 발명의 일 실시 예에 따른 유기 전자 멀티 센서의 극성 휘발성 유기화합물에 대한 흡착성능 특성을 나타낸 그래프들이다.

[118] 도 7을 참조하면, 휘발성 유기화합물 IPA에 대한 흡착성능 특성 그래프에 따라 IPA의 농도 및 이온성 전해질과 유기 반도체의 융합비율에 따른 저항 변화를 확인할 수 있다. 유기 전자 멀티 센서의 저항이 증가하는 것을 통하여 휘발성 유기화합물을 센싱한 것을 알 수 있다.

[119] 도 8를 참조하면, 휘발성 유기화합물 아세톤에 대한 흡착성능 특성을 나타낸 그래프이며, 이온성 전해질과 유기반도체의 융합 비율 및 아세톤 농도에 따른 저항 변화를 확인할 수 있다. 또한, 이온성 전해질과 유기반도체의 융합비율 1:3으로 제작된 유기 전자 멀티 센서를 공기 중에 1주일 노출 시킨 후에도 아세톤에 대한 흡착성능이 유지되는 것을 확인할 수 있다.

[120] 이처럼, 극성용매 IPA 및 아세톤 농도 및 융합 부피비에 따른 저항 변화 값은 유기 전자 멀티 센서의 극성용매 IPA 및 아세톤에 관한 흡착성능을 의미하며 극성 유기화합물 가스인 IPA 및 아세톤은 Y축의 저항 값이 감소 되는 것을

확인할 수 있다. 특히, 유기 반도체 고분자와 이온성 전해질이 1:7 부피비로 융합된 유기 전자 멀티 센서의 경우, 가장 많은 저항 감소 값을 나타낸다. 따라서, 극성 유기화합물 가스 중에 IPA 및 아세톤은 1:7의 부피비로 융합했을 때 유기 전자 멀티 센서의 흡착성능이 가장 우수한 것을 확인할 수 있다.

[121]

[122] 도 9 내지 도 10은 본 발명의 일 실시예에 따른 유기 전자 멀티 센서의 비극성 휘발성 유기화합물에 대한 흡착성능 특성을 나타낸 그래프들이다.

[123] 도 9을 참조하면, 농도 및 융합비에 따라 달라지는 유기 전자 멀티 센서의 휘발성 유기화합물 클로로벤젠에 대한 흡착성능을 저항변화를 통해 확인할 수 있다. 또한, 유기 반도체 고분자와 이온성 전해질이 1:3 부피비로 융합된 유기 전자 멀티 센서를 공기 중에 1주일 노출 시킨 후의 저항 변화를 확인할 수 있다.

[124] 도 10을 참조하면, 농도 및 융합비에 따라 달라지는 유기 전자 멀티 센서의 휘발성 유기화합물 톨루엔에 대한 흡착성능을 저항변화를 통해 확인할 수 있다. 또한, 유기 반도체 고분자와 이온성 전해질이 1:3 부피비로 융합된 유기 전자 멀티 센서를 공기 중에 1주일 노출 시킨 후의 저항 변화를 확인할 수 있다.

[125] 이처럼, 비극성용매 클로로벤젠 및 톨루엔 농도 및 융합 부피비에 따른 저항 변화값은 유기 전자 멀티 센서의 비극성용매 클로로벤젠 및 톨루엔에 관한 흡착성능을 의미한다. 또한, 비극성 유기화합물 가스의 경우에는 Y축의 저항 값이 증가 되는 것을 확인할 수 있다. 이처럼, 유기 전자 멀티 센서의 저항이 감소 또는 증가하는 것을 통해 휘발성 유기화합물이 극성 유기화합물 또는 비극성 유기화합물인지 구별할 수 있다.

[126] 따라서, 유기 반도체 고분자와 융합되는 이온성 전해질의 부피비의 변화에 따라 유기 전자 멀티 센서의 전기적 특성 및 가스 흡착성능이 향상될 수 있다.

[127] 아울러, 유기 반도체 고분자를 기준으로 이온성 전해질의 부피비를 증가시키며 유기 전해질층의 형상의 변화를 주어 유기 전자 멀티 센서의 유기화합물에 대한 흡착 성능 특성을 조절할 수 있다.

[128]

[129] 도 11은 본 발명의 일 실시 예에 따른 유기 전자 멀티 센서의 이미지이며, 유연한 기판 상에 형성된 유기 전자 멀티 센서의 흡착성능 특성을 나타낸 그래프이다.

[130] 도 11을 참조하면, 11a 내지 11c는 유기 반도체 고분자와 융합되는 유기 전해질의 부피비의 변화에 따른 대면적 인쇄 가능성을 보여준다. 또한, PET 등 유연한 기판 상에 대면적 인쇄가 가능함을 보이고 있으며 기계적 유연성 또한 우수함을 알 수 있다. 편광 현미경 (Polarized Optical Microscopy)을 통해 결정도메인과 결정 입계를 관찰 할 수 있으며, 이것은 유기 전해질이 가지는 결정구조의 특성 때문이다. 또한, 11d 그래프에 개시된바, 본 발명의 유기 전자 멀티 센서는 게이트가 없는 2 터미널 기반의 작은 소자임에도 휘발성 유기화합물 (IPA)에 대한 우수한 흡착 성능을 확인할 수 있다.

[131]

[132] 도 12는 본 발명의 일 실시예에 따른 유기 전자 멀티 센서의 파장에 따른 광반응 특성을 나타낸 그래프이다.

[133] 도 12를 참조하면, 12a는 다양한 파장대의 빛을 조사하는 것을 촬영한 이미지이며, 12b는 광 반응 특성을 나타낸 그래프이다. 유기 반도체 고분자는 400 nm 부터 900nm까지 넓은 범위의 흡수 스펙트럼을 보이고 있으나 유기 전해질은 광 흡수를 거의 하지 않음을 알 수 있다. 따라서, 유기 반도체 고분자와 유기 전해질의 1:5 질량 비를 가지는 유기 전자 멀티 센서의 광 반응 특성은 유기 반도체 고분자의 흡수 특성에 전적으로 의존되는 것을 확인할 수 있다.

[134] 이처럼, 다양한 파장대의 빛을 조사하여 광 반응 특성을 본 결과 단일 유기반도체 고분자 및 유기 전해질의 광반응 특성은 거의 보이지 않았으나 1:1, 1:5, 1:10의 비율로 융합된 복합층의 경우 매우 높은 광반응 특성을 보임을 알 수 있다. 특히, 1:1 비율로 융합된 레이어는 각 파장별 최대 10^8 배 까지 증가함을 알 수 있다.

[135] 각 파장별 광 반응성을 정상화 (Normalization)하여 비교해본 결과, 최대 반응성을 나타낸 영역은 Near Infra Red (NIR) 영역 (700nn - 900 nm)으로서 이는 정확히 흡수데이터와 일치함을 보이고 있다. 다만, 유기 전해질의 양이 늘어날수록 광 반응성이 떨어짐을 알 수 있으며, 이것은 유기 반도체 고분자 함량이 상대적으로 줄어듦으로써 나타난 결과이다.

[136]

[137] 도 13은 본 발명의 일 실시예에 따른 유기 전자 멀티 센서의 온도에 의한 저항 변화의 특성을 분석한 그래프이다.

[138] 도 13을 참조하면, 유기 반도체 고분자와 유기 전해질이 1:7 비율로 융합된 유기 전자 멀티 센서를 상온에서 100 °C까지 온도를 올리면서 0.01V 의 초저전압 상태에서 전류 변화 그래프가 개시된다. 온도가 올라감에 따라 매우 빠르게 전류가 증가함을 알수 있으며 각 구간마다 전류가 포화(saturation) 되는 영역이 발생되는 것을 알 수 있다. 이는 온도가 증가함에 따라 유기 전해질이 결정구조상 변화를 통해 이온 전도도가 변화됨에 따른 결과이다.

[139] 유기 전자 멀티 센서는 게이트 전극이 필요 없는 두 터미널 구조이며 상온 및 저전압에서도 구동이 가능하여 추가적인 가열장치가 필요하지 않아 공정 안정성을 높일 수 있으며 아울러 공정 단가를 낮출 수 있다. 또한, 유연한 PET기판에서도 낮은 소비전력 특성을 구현할 수 있어 차세대 웨어러블 일렉트로닉스로써, 높은 경제성을 지닐 수 있다.

청구범위

[청구항 1] 기판;
상기 기판 상에 형성되고 이온성 전해질 및 유기 반도체 고분자를 포함하는 복합층; 및
상기 복합층과 전기적으로 연결되어 양측면에 소스 전극층 및 드레인 전극층을 형성하고,
상기 이온성 전해질은 비극성 용매에 용해되고 복수개의 알킬기를 함유하고,
상기 유기 반도체 고분자는 상기 이온성 전해질의 정전기적 인력에 의해 상기 이온성 전해질에 도핑되며,
상기 복합층은 상기 이온성 전해질과 상기 유기 반도체 고분자가 융합되어 화학적 신호에 따라 기체분자를 흡착 또는 탈착하고, 광학적 신호에 따라 파장별 광을 감지하고, 열적신호에 따라 온도를 전기적 신호로 변환하여 각 환경변화를 감지하는 것인 유기 전자 멀티 센서.

[청구항 2] 제1항에 있어서, 상기 기판은 유연한 성질을 가진 PET기판을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전자 멀티 센서.

[청구항 3] 제1항에 있어서, 상기 이온성 전해질의 선구물질은 1-Methylimidazole, 1-alkyl-3alkyl-imidazolium, N-dialkyl-pyrrolidinium, 1,2-dialkyl-pyrazolum, N-alkyl-thiazolium, N-alkyl-pyridinium, N-diakyl-piperidinium, Tetraalkyl-ammomium, Tetraalkyl-phosphonium 또는 Trialkyl-sulfonium 를 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전자 멀티 센서.

[청구항 4] 제1항에 있어서, 상기 이온성 전해질은 탄소수가 1 내지 12인 알킬기를 가지는 것을 특징으로 하는 유기 전자 멀티 센서.

[청구항 5] 제1항에 있어서, 상기 이온성 전해질은 고체 또는 액체인 것을 특징으로 하는 유기 전자 멀티 센서.

[청구항 6] 제1항에 있어서, 상기 이온성 전해질은 음이온을 띤 물질 PF6, NTf2, BR1R2R3R4, BF4, OTf2, N(CN)2, CH3CO2, CF3CO2NO3, Br, Cl 또는 I를 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전자 멀티 센서.

[청구항 7] 제1항에 있어서, 상기 유기 반도체 고분자는 이중결합과 단입결합이 교차로 있는 싸이오펜 (Thiophene), 퓨즈드 싸이오펜(Fused Thiophene), 카바졸 (Carbazole), 벤조다이싸이아졸 (benzodithiozole), 다이케토피롤로피롤 (diketopyrrolopyrrole) 또는 인다세노다이싸이오펜 (indacenodithiophene)을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전자 멀티 센서.

[청구항 8] 제1항에 있어서, 상기 복합층은 상기 유기 반도체 고분자를 기준으로 상기 이온성 전해질의 부피비를 증가시켜 1:1, 1:2, 1:3, 1:5, 1:7 또는 1:10으로 융합하는 것을 특징으로 하는 유기 전자 멀티 센서.

[청구항 9] 제1항에 있어서, 상기 복합층의 유기 전해질 및 유기 반도체 고분자는 서로 다른 이온 및 전하 이동 체계를 동시에 갖거나 또는 상호보완적인 이온 및 전하 이동 체계를 갖는 것을 특징으로 하는 유기 전자 멀티 센서.

[청구항 10] 제1항에 있어서, 상기 복합층은 상기 이온성 전해질과 상기 유기반도체 고분자가 융합되어 더블 레이어를 형성하고 그물망 형상을 갖는 것을 특징으로 하는 유기 전자 멀티 센서.

[청구항 11] 기판, 상기 기판 상에 형성되고 이온성 전해질 및 유기 반도체 고분자를 포함하는 복합층, 및 상기 복합층과 전기적으로 연결되어 양측면에 소스 전극층 및 드레인 전극층을 형성하고, 상기 이온성 전해질은 비극성 용매에 용해되고 복수개의 알킬기를 함유하고, 상기 유기 반도체 고분자는 상기 이온성 전해질의 정전기적 인력에 의해 상기 이온성 전해질에 도핑되며, 상기 복합층은 상기 이온성 전해질과 상기 유기 반도체 고분자가 융합되어 화학적 신호에 따라 기체분자를 흡착 또는 탈착하고, 광학적 신호에 따라 파장별 광을 감지하고, 열적신호에 따라 온도를 전기적 신호로 변환하여 각 환경변화를 감지하는 것인 유기 전자 멀티 센서의 제조방법에 있어서,
상기 이온성 전해질은 선구물질을 준비하는 단계;
상기 선구물질에 비극성 용매에 용해될 수 있도록 기능기를 도입하는 단계;
상기 기능기가 도입한 이온성 전해질은 음이온의 염과 화학적으로 결합하여 이온성 전해질을 제조하는 단계; 및
상기 제조된 이온성 전해질은 유기 반도체 고분자와 융합되어 복합층을 형성하는 단계를 포함하는 유기 전자 멀티 센서 제조방법.

[청구항 12] 제11항에 있어서, 상기 선구물질을 준비하는 단계에서
상기 이온성 전해질의 선구물질은 1-Methylimidazole, 1-alkyl-3alkyl-imidazolium, N-dialkyl-pyrrolidinium, 1,2-dialkyl-pyrazolum, N-alkyl-thiazolium, N-alkyl-pyridinium, N-diakyl-piperidinium, Tetraalkyl-ammomium, Tetraalkyl-phosphonium 또는 Trialkyl-sulfonium을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전자 멀티 센서의 제조방법.

[청구항 13] 제11항에 있어서, 상기 선구물질에 비극성 용매에 용해될 수 있도록 기능기를 도입하는 단계에서
상기 염은 음이온을 띤 물질 PF6, NTf2, BR1R2R3R4, BF4, OTf2, N(CN)2, CH3CO2, CF3CO2NO3, Br, Cl 또는 I 중에 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전자 멀티 센서의 제조방법.

[청구항 14] 제11항에 있어서, 상기 기능기가 도입한 이온성 전해질은 음이온의 염과 화학적으로 결합하여 이온성 전해질을 제조하는 단계에서
상기 제조된 이온성 전해질은 고체 또는 액체 상태인 것을 특징으로 하는 유기 전자 멀티 센서의 제조방법.

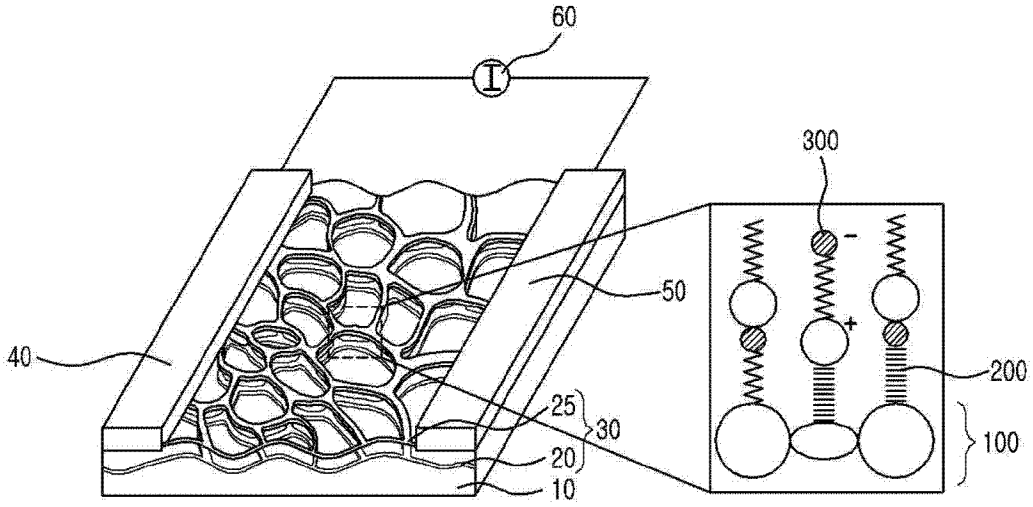
[청구항 15] 제11항에 있어서, 상기 복합층을 형성하는 단계에서
상기 유기 반도체 고분자를 기준으로 상기 이온성 전해질의 부피비를 증가시켜 1:1, 1:2, 1:3, 1:5, 1:7 및 1:10으로 융합하는 것을 특징으로 하는 유기 전자 멀티 센서의 제조방법.

[청구항 16] 제11항에 있어서, 상기 복합층을 형성하는 단계에서
상기 이온성 전해질과 상기 유기반도체 고분자는 융합되어 더블 레이어를 형성하고 그물망 형상을 갖는 것을 특징으로 하는 유기 전자 멀티 센서의 제조방법.

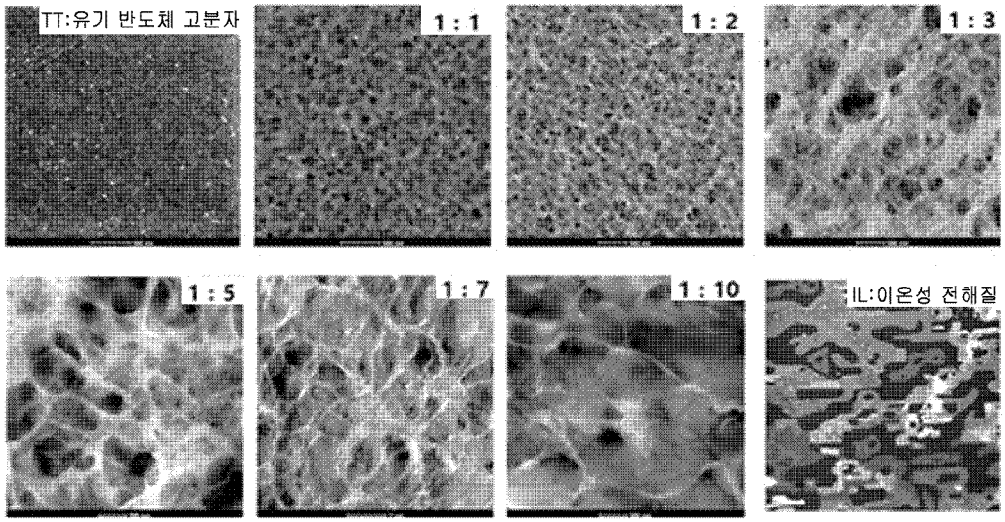
[청구항 17] 제11항에 있어서, 상기 이온성 전해질은 고체 또는 액체인 것을 특징으로 하는 유기 전자 멀티 센서의 제조방법.

WO 2018/012843 PCT/KR2017/007392

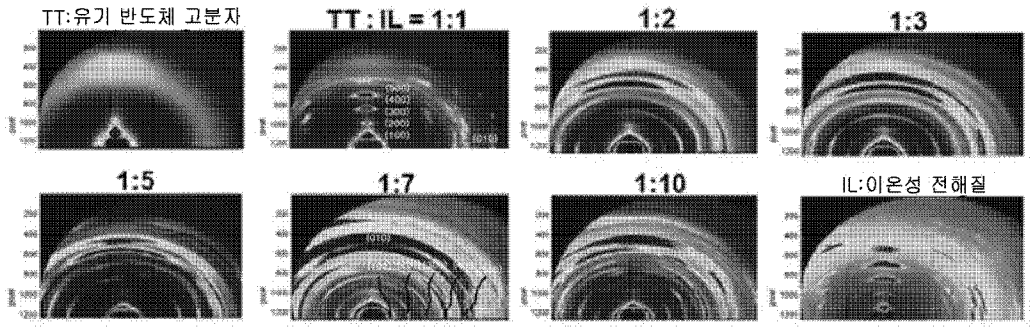
[도1]



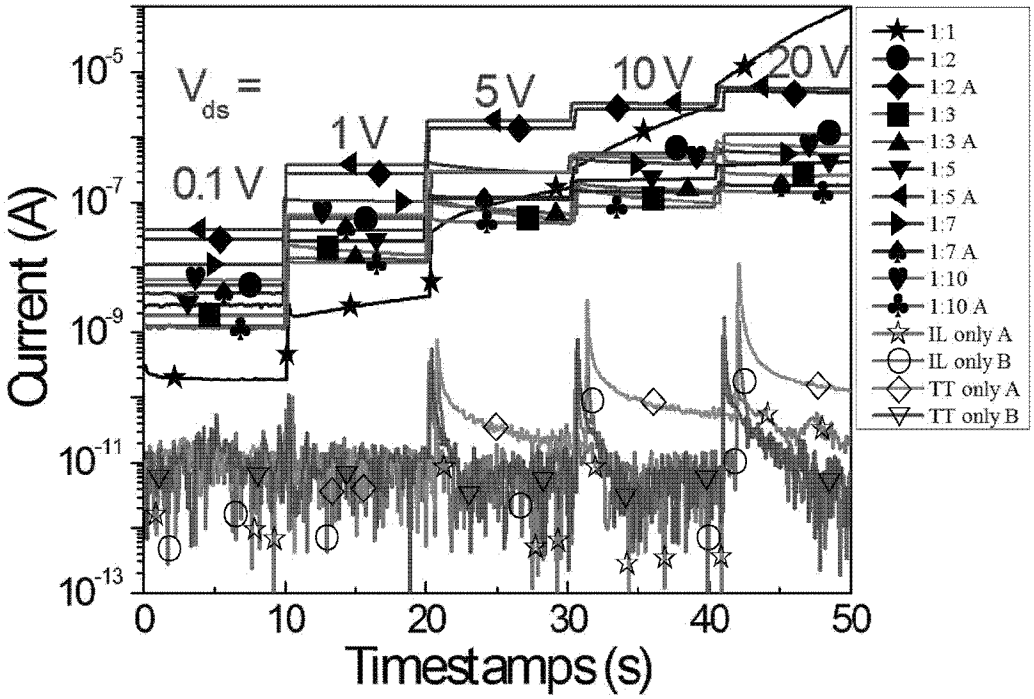
[도2]



[도3]

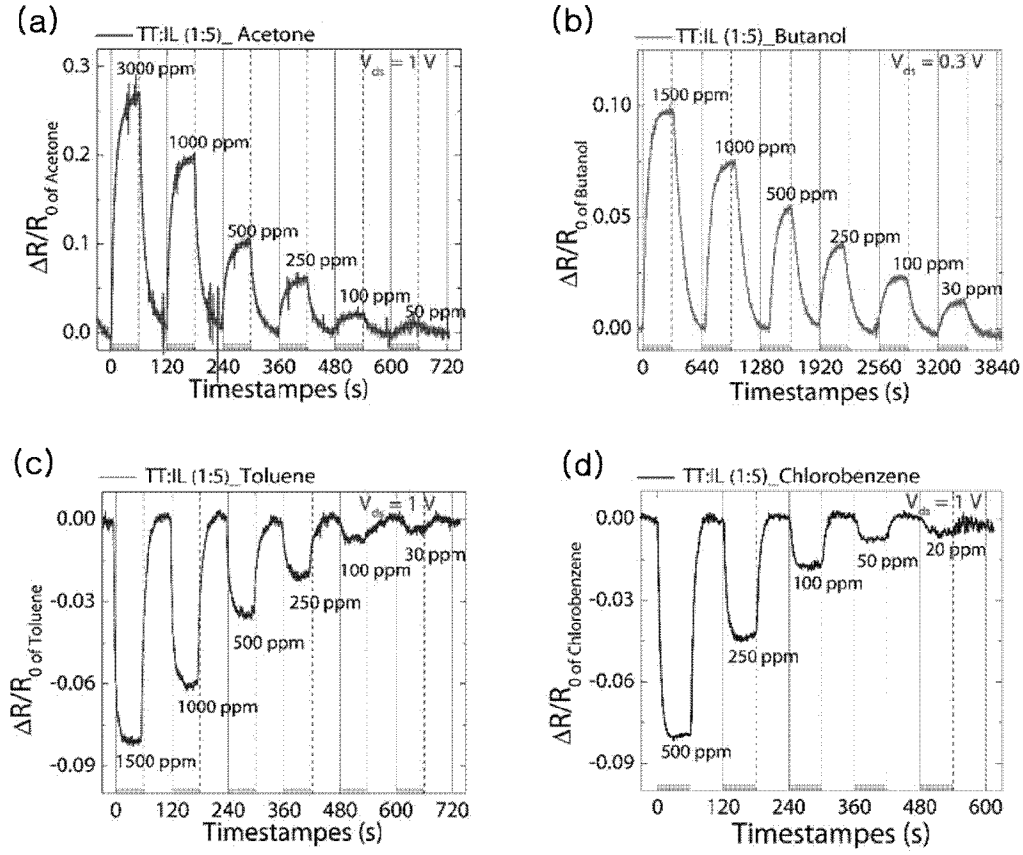


[도4]

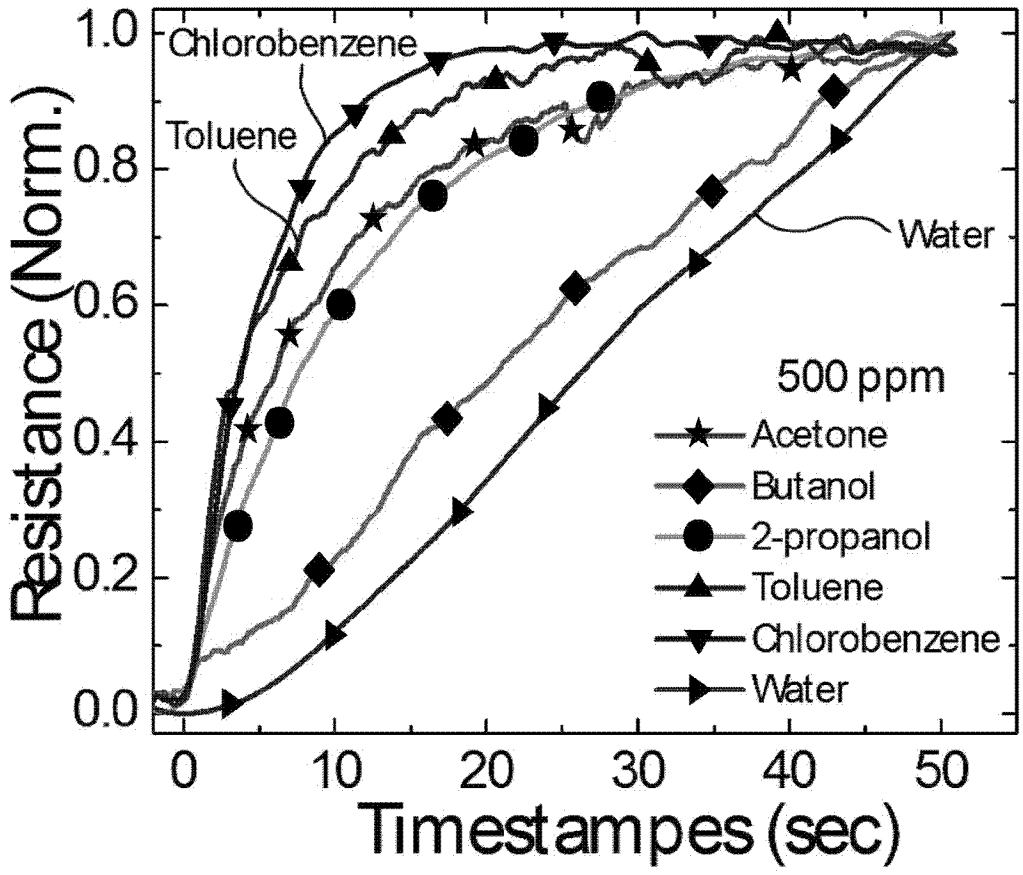


[도5]

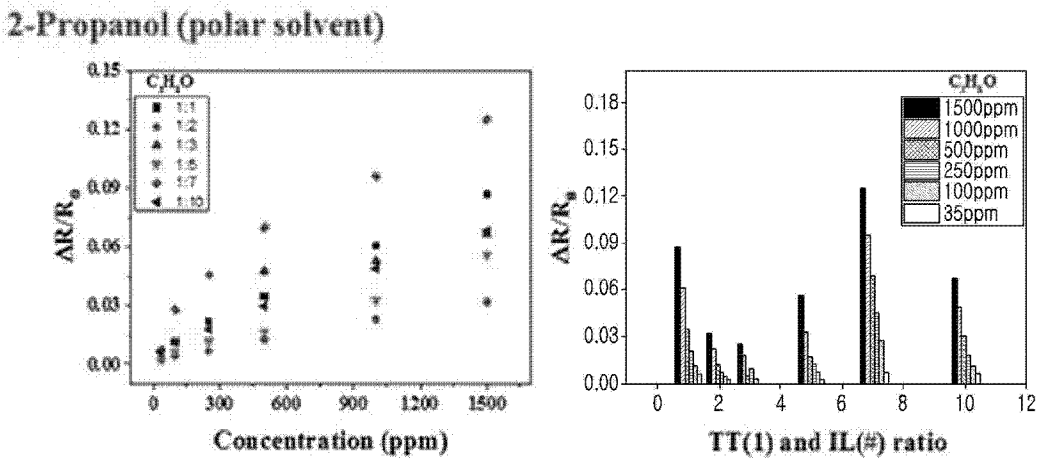
상온, 저전압 구동



[도6]

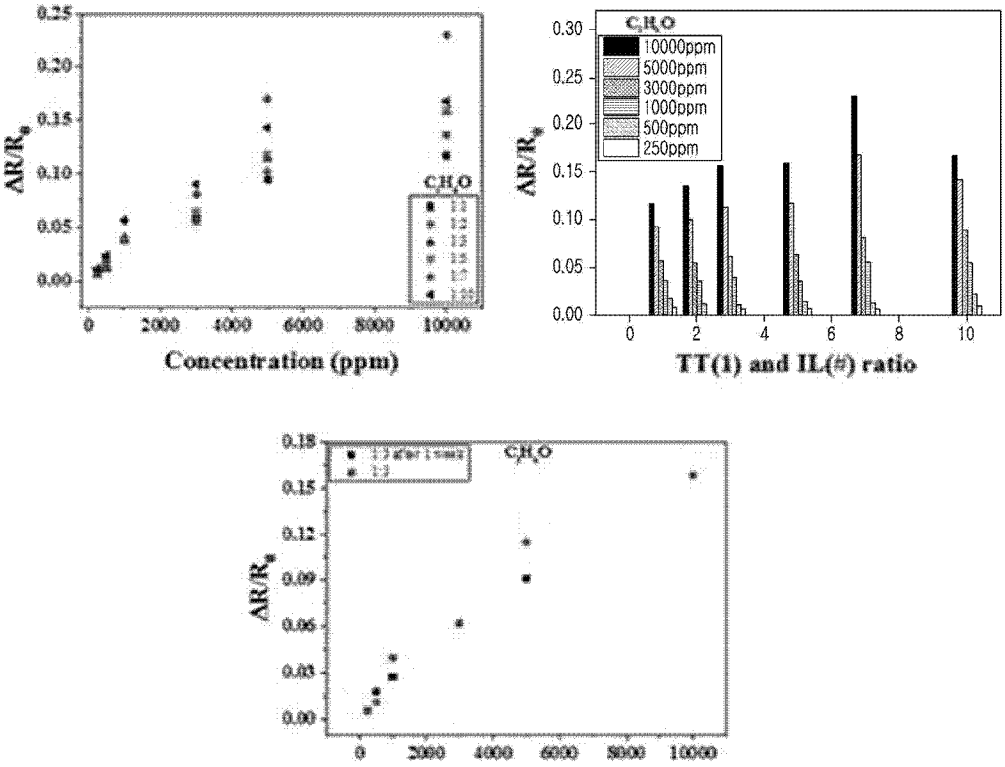

Chlorobenzene
Toluene
Water
500 ppm
Acetone
Butanol
2-propanol
Toluene
Chlorobenzene
Water
Resistance (Norm.)
Timestampes (sec)

[도7]


2-Propanol (polar solvent)
Concentration (ppm)
TT(1) and IL(#) ratio
1500ppm
1000ppm
500ppm
250ppm
100ppm
35ppm

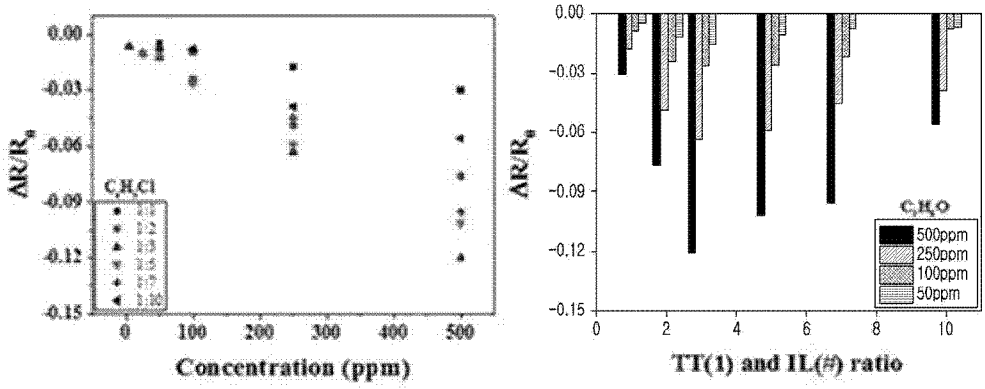
[도8]

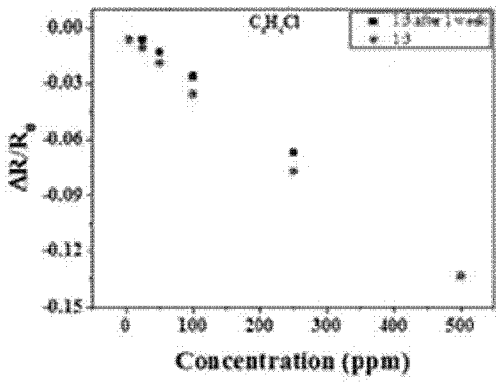
Acetone (polar solvent)



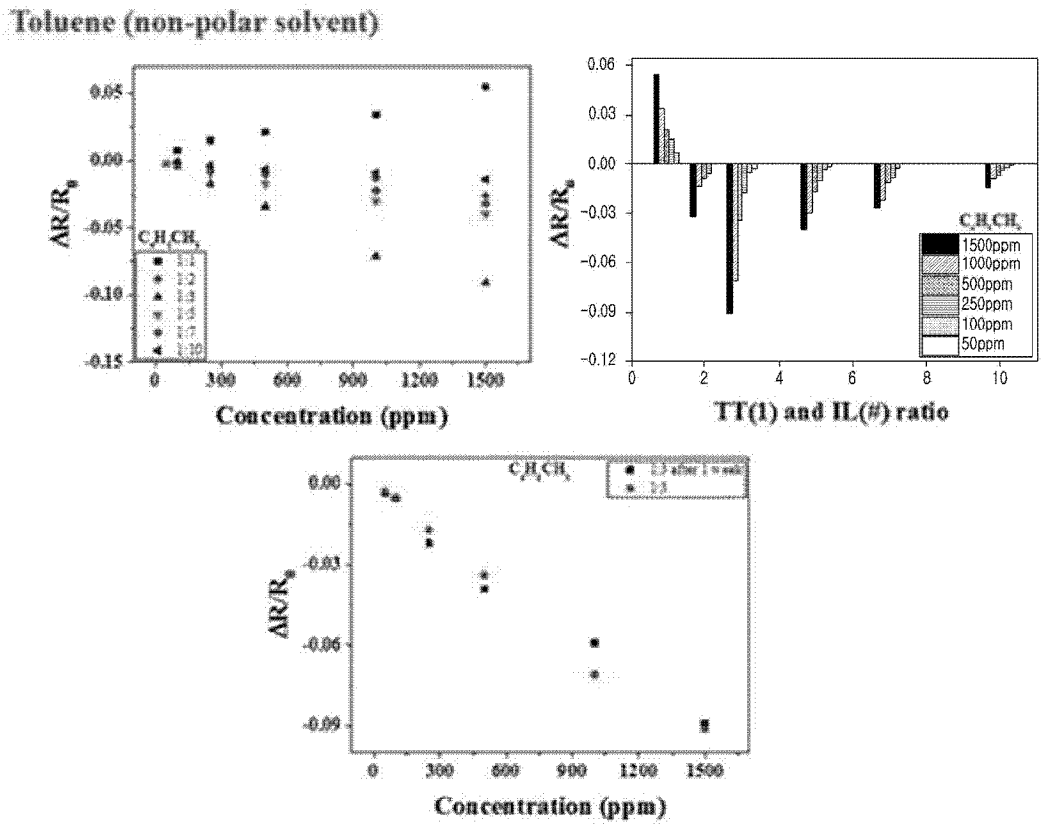
[도9]

Chlorobenzene (non-polar solvent)

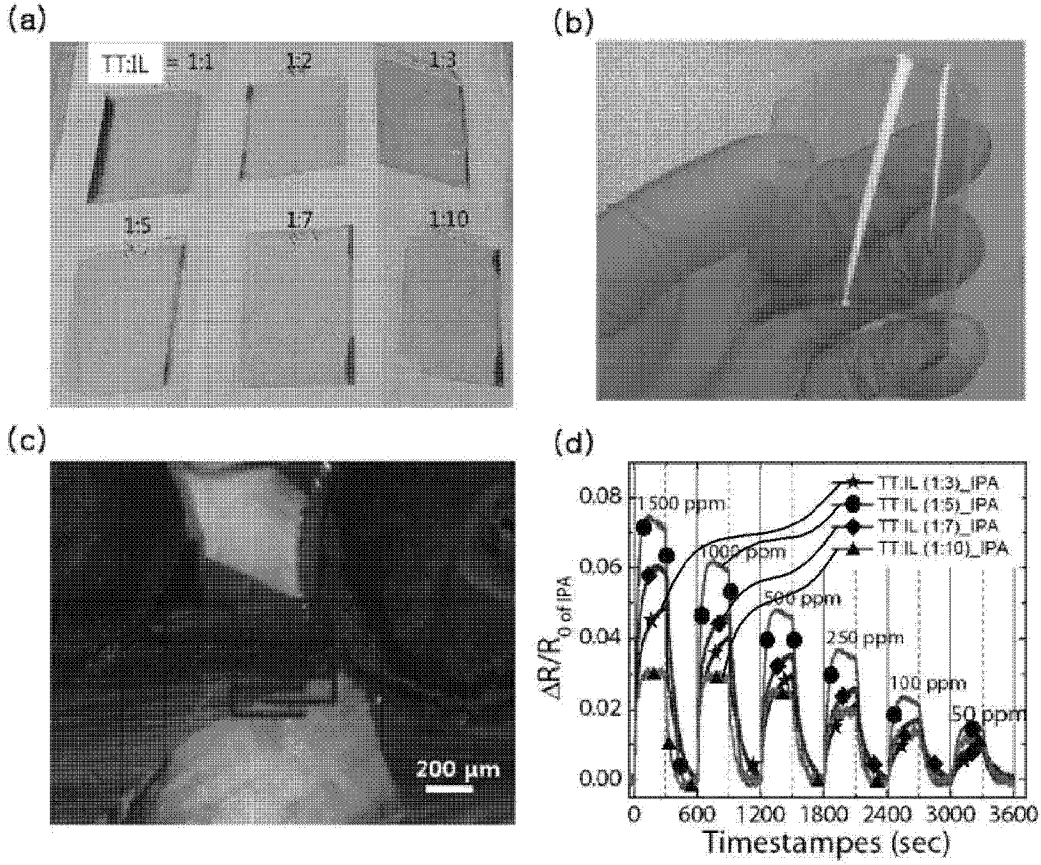




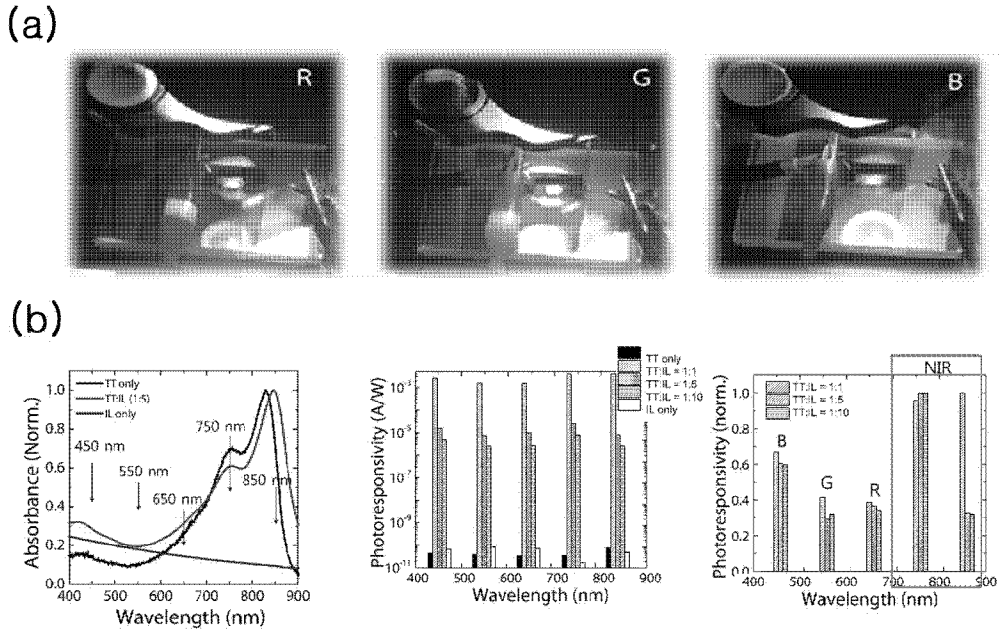
[도10]


Toluene (non-polar solvent)
ΔR/R0
Concentration (ppm)
TT(1) and IL(#) ratio
1500ppm
1000ppm
500ppm
250ppm
100ppm
50ppm

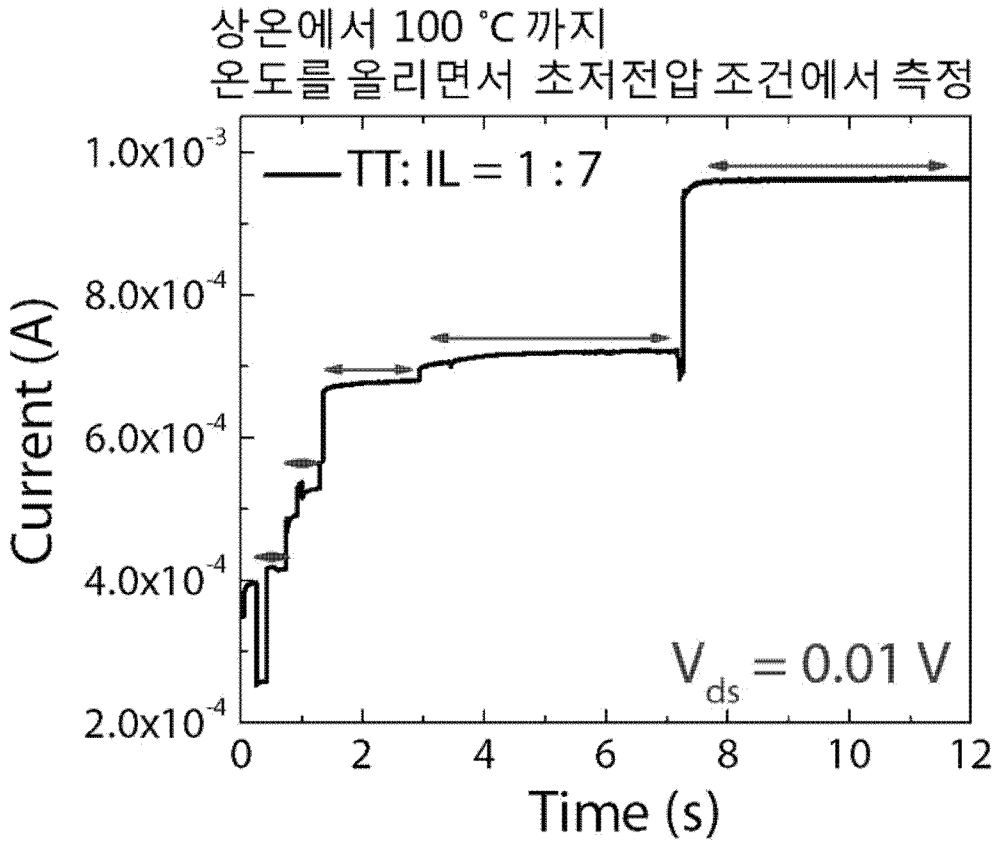
[도11]


(a)
TT:IL = 1:1
1:2
1:3
1:5
1:7
1:10
(b)
(c)
200 μm
(d)
1500 ppm
1000 ppm
500 ppm
250 ppm
100 ppm
50 ppm
TT:IL (1:3)_IPA
TT:IL (1:5)_IPA
TT:IL (1:7)_IPA
TT:IL (1:10)_IPA
ΔR/R0 of IPA
Timestampes (sec)

[도12]


(a)
R
G
B
(b)
TT only
TT:IL (1:5)
IL only
450 nm
550 nm
650 nm
750 nm
850 nm
Absorbance (Norm.)
Wavelength (nm)
Photoresponsivity (A/W)
TT only
TT:IL = 1:1
TT:IL = 1:5
TT:IL = 1:10
IL only
Wavelength (nm)
NIR
B
G
R
Photoresponsivity (norm.)
Wavelength (nm)

[도13]


상온에서 100 °C 까지
온도를 올리면서 초저전압 조건에서 측정
TT: IL = 1 : 7
V_{ds} = 0.01 V
Current (A)
Time (s)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2017/007392

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L 51/05(2006.01)i, H01L 51/00(2006.01)i, C08L 67/03(2006.01)i, C08G 61/12(2006.01)i, C08L 65/00(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)

H01L 51/05; B32B 9/00; B82Y 15/00; G01N 5/02; H01L 51/00; C08L 67/03; C08G 61/12; C08L 65/00

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: board, ionic electrolyte, organic semiconductor polymer, composite layer, source electrode layer, drain electrode layer, alkyl group, electrostatic attraction, doping, chemical signal, gas molecule, adsorption, detachment, optical signal, wavelength light, sensing, thermal signal, electrical signal, organic electron multi sensor

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-2009-0116652 A (SEOUL NATIONAL UNIVERSITY R&DB FOUNDATION) 11 November 2009 See claims 1, 18; and figures 1a-1d.	1-6,8,11-15,17
A		7,9-10,16
Y	CHO, J. H. et al., "Printable Ion-gel Gate Dielectrics for Low-voltage Polymer Thin-film Transistors on Plastic", Nature Materials, vol. 7, pages 900-906, 2008. See abstract; pages 901-902, left column; and figures 1-3, 5.	1-6,8,11-15,17
Y	WO 2009-119796 A1 (KITAKYUSHU FOUNDATION FOR THE ADVANCEMENT OF INDUSTRY, SCIENCE AND TECHNOLOGY) 01 October 2009 See paragraph [0002].	1-6,8,11-15,17
Y	LEE, J. et al., "Ion Gel Gated Polymer Thin-Film Transistors", Journal of the American Chemical Society, vol. 129, no. 15, pages 4532-4533 (Electronic publishing 24 March 2007). See the entire document.	1,3-6,8,11-15,17
A	WANG, D. et al., "Electrolytic Gated Organic Field-Effect Transistors for Application in Biosensors-A Review", Electronics, vol. 5, no. 9, internal pages 1-24, 25 February 2016 See introduction.	1-17

☐ 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	Date of mailing of the international search report
09 NOVEMBER 2017 (09.11.2017)	**09 NOVEMBER 2017 (09.11.2017)**

Name and mailing address of the ISA/KR	Authorized officer
Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701, Republic of Korea	
Facsimile No. +82-42-481-8578	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/KR2017/007392

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2009-0116652 A	11/11/2009	KR 10-1110805 B1	24/02/2012
		US 2011-0059544 A1	10/03/2011
		US 8377706 B2	19/02/2013
		WO 2009-136742 A1	12/11/2009
WO 2009-119796 A1	01/10/2009	JP 5388309 B2	15/01/2014
		US 2011-0085759 A1	14/04/2011

국제조사보고서

국제출원번호
PCT/KR2017/007392

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

H01L 51/05(2006.01)i, H01L 51/00(2006.01)i, C08L 67/03(2006.01)i, C08G 61/12(2006.01)i, C08L 65/00(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

H01L 51/05; B32B 9/00; B82Y 15/00; G01N 5/02; H01L 51/00; C08L 67/03; C08G 61/12; C08L 65/00

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: 기판, 이온성 전해질, 유기 반도체 고분자, 복합층, 소스 전극층, 드레인 전극층, 알킬기, 정전기적 인력, 도핑, 화학적 신호, 기체분자, 흡착, 탈착, 광학적 신호, 파장별 광, 감지, 열적 신호, 전기적 신호, 유기 전자 멀티 센서

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	KR 10-2009-0116652 A (재단법인서울대학교산학협력재단) 2009.11.11 청구항 1, 18; 및 도면 1a-1d 참조.	1-6,8,11-15,17
A		7,9-10,16
Y	CHO, J. H. 등, "Printable ion-gel gate dielectrics for low-voltage polymer thin-film transistors on plastic", nature materials, 7권, 페이지 900-906, 2008. 초록; 페이지 901-902, 좌측 칼럼; 및 도면 1-3, 5 참조.	1-6,8,11-15,17
Y	WO 2009-119796 A1 (KITAKYUSHU FOUNDATION FOR THE ADVANCEMENT OF INDUSTRY, SCIENCE AND TECHNOLOGY) 2009.10.01 단락 [0002] 참조.	1-6,8,11-15,17
Y	LEE, J. 등, "Ion Gel Gated Polymer Thin-Film Transistors", Journal of the American Chemical Society, 129권, 15호, 페이지 4532-4533 (전자공개 2007.03.24). 전체 문헌 참조.	1,3-6,8,11-15,17
A	WANG, D. 등, "Electrolytic Gated Organic Field-Effect Transistors for Application in Biosensors-A Review", Electronics, 5권, 9호, 인터넷 페이지 1-24, 2016.02.25 서론 참조.	1-17

☐ 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

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

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

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

"P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

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

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

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

"&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일	국제조사보고서 발송일
2017년 11월 09일 (09.11.2017)	2017년 11월 09일 (09.11.2017)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소
대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사)
팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관
이동욱
전화번호 +82-42-481-8163

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2017/007392

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2009-0116652 A	2009/11/11	KR 10-1110805 B1	2012/02/24
		US 2011-0059544 A1	2011/03/10
		US 8377706 B2	2013/02/19
		WO 2009-136742 A1	2009/11/12
WO 2009-119796 A1	2009/10/01	JP 5388309 B2	2014/01/15
		US 2011-0085759 A1	2011/04/14