



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2010-0119737
(43) 공개일자 2010년11월10일

(51) Int. Cl.

C08G 75/06 (2006.01) C08L 81/02 (2006.01)

C08K 5/49 (2006.01) B82B 3/00 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2010-0101915(분할)

(22) 출원일자 2010년10월19일

심사청구일자 2010년10월19일

(62) 원출원 특허 10-2007-0141882

원출원일자 2007년12월31일

심사청구일자 2007년12월31일

(30) 우선권주장

1020060139216 2006년12월30일 대한민국(KR)

(71) 출원인

고려대학교 산학협력단

서울 성북구 안암동5가 1

(72) 발명자

주진수

서울 중랑구 묵동 신내 두산아파트 525동 402호

박동혁

서울 성북구 안암동2가 138번지 SM빌라 202호

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인충현

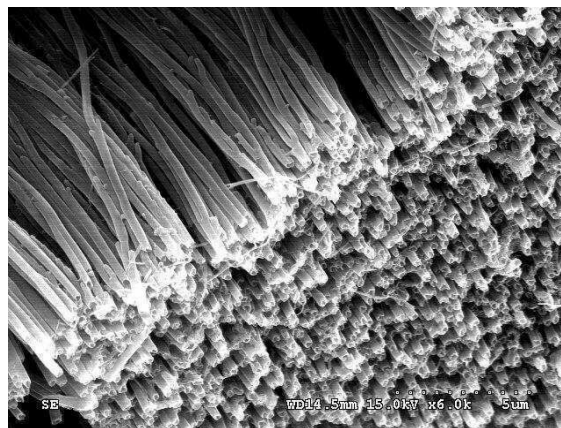
전체 청구항 수 : 총 5 항

(54) 폴리티오펜계 고분자 나노소재 및 이들의 광학특성 조절방법

(57) 요약

폴리티오펜계 고분자 나노소재 및 이들의 광학특성 조절방법이 제공된다. 본 발명에 따른 폴리티오펜계 고분자 나노소재는 티오펜, 3-메틸 티오펜, 3-헥실 티오펜 및 3-옥틸 티오펜으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 단량체를 전기적 중합하여 얻어지며, 직경이 150~250nm, 길이가 7~30 μ m이고, 480~560nm에서 최대발광피크가 나타나는 것을 특징으로 하며, 가공성이 뛰어나고 광학특성 및 전계방출특성을 보이기 때문에 발광소자, 전계방출소자는 물론, 태양전지 등의 광전소자에 사용될 수 있다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

이석호

서울 성북구 안암동2가 95-22

이용백

서울 종로구 평창동 66-10

홍영기

경기 용인시 수지구 죽전동 한솔노블빌리지 116동
702호

김현승

부산 북구 만덕2동 대성아파트 103동 305호

조미연

서울특별시 송파구 잠실2동 주공아파트 258동 107
호

특허청구의 범위

청구항 1

- (a) 극성용매에 티오펜, 3-메틸 티오펜, 3-헥실 티오펜 및 3-옥틸 티오펜으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 단량체와 도펀트를 첨가하고 교반하여 전기화학 중합용액을 제조하는 단계;
- (b) 나노 기공을 갖는 알루미나 템플레이트의 한쪽 면에 금속을 증착시킨 후 스테인레스 전극에 부착시키는 단계;
- (c) 스테인레스 전극과 상기 중합용액이 접촉되지 않도록 실리콘 테이프로 상기 알루미나 템플레이트 주위를 둘러싸는 단계;
- (d) 상기에서 제조된 전극과 또 다른 스테인레스 전극을 일정 간격을 두고 상기 중합용액에 침지시키는 단계;
- (e) 전극 양단간에 전류를 인가하여 중합용액 내의 단량체를 상기 알루미나 템플레이트의 기공 내에서 -40°C 의 반응온도를 유지시키며 나노소재로 전기적 중합시키는 단계; 및
- (f) 상기 나노소재가 삽입되어 있는 알루미나 템플레이트만을 NaOH를 이용하여 제거함과 동시에 디도핑시키거나, HF 수용액을 이용하여 제거한 후 디도핑시킴으로써 광학특성을 조절하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 폴리티오펜계 고분자 나노소재의 광학특성 조절방법.

청구항 2

제 1항에 있어서, 상기 극성용매는 H_2O , 아세토니트릴 및, N-메틸 피롤리디논으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 하는 폴리티오펜계 고분자 나노소재의 광학특성 조절방법.

청구항 3

제 1항에 있어서, 상기 도펀트는 테트라부틸암모늄 헥사플루오로포스페이트(TBAPF_6), 1-부틸-3-메틸이미다졸리움 헥사플루오로포스페이트(BMIMPF_6), p-도데실벤젠설폰산(DBSA), 테트라부틸암모늄 테트라플루오로보레이트(TBABF_4), 및 테트라부틸암모늄 트리플루오로메탄설포네이트($\text{TBACF}_3\text{SO}_3$)로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 하는 폴리티오펜계 고분자 나노소재의 광학특성 조절방법.

청구항 4

제 1항에 있어서, 상기 금속은 금, 은, 백금, 스테인레스, ITO 또는 이들의 복합체로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 하는 폴리티오펜계 고분자 나노소재의 광학특성 조절방법.

청구항 5

제 1항에 있어서, 상기 광학특성을 조절하는 단계는 상기 알루미나 템플레이트를 NaOH 수용액에 침지시킴으로써 발광세기를 증가시키고 최대발광피크를 적색천이시키는 것을 특징으로 하는 폴리티오펜계 고분자 나노소재의 광학특성 조절방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 폴리티오펜계 고분자 나노소재 및 이들의 발광특성 조절방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 발광특성이 우수하고 전계발광효과를 가지는 폴리티오펜계 고분자 나노소재 및 그 광학특성의 조절방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 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. 이러한 π -공액 고분자가 전도성을 갖기 위해서는 도핑 과정이 필요하다. 통상적으로 이러한 과정은 상기 고분자를 비전도성 분말형태 또는 필름형태로 제작한 후, 이들을 화학적으로 도핑(doping)하거나 상기 고분자의 비전도성 분말과 도펀트(dopant)를 혼합하여 유기용매에 녹여서 전도성을 가지게 만드는 방법에 의해 이루어진다.

[0003] 상기 전도성 π -공액 고분자의 합성 방법으로는 화학 중합방법과 전기 화학적 중합방법, 그리고 화학 증기 증착 방법(CVD)이 있다. 이 가운데 화학적 중합방법은 가장 많이 사용되고 있는 방법으로 고분자의 대량 생산이 가능하다. 또, 화학적 방법으로 중합된 고분자는 다시 용매에 녹여 박막이나 스핀 캐스팅(spin casting)방법 등으로 시료를 제작하고 화학적 도핑 방법을 통해 전기적인 성질을 조절할 수 있다. 전기화학 중합방법은 전해질 용액 속에 있는 단량체들이 전기장 내에서 래디컬(radical)을 형성하여 한쪽 전극으로 이동하면서 중합되는 방법으로 시료의 표면에 비교적 얇은 박막을 형성하는데 주로 이용되어 왔으며, 화학 중합시료와의 비교 대상으로 많이 연구되어 왔다. CVD 방법은 최근에 등장한 것으로 고진공에서 단량체가 기본 시료 위에 증착되면서 고분자화 되는 방법이다. 지금까지 이러한 방법으로 중합된 π -공액 고분자들은 사용된 용매나 도펀트의 종류에 따라서 그 전기적인 성질이 매우 달라지며(전기전도도: $10^{-12} \sim 10^2$ S/cm) 대기 중에서의 안정성 역시 차이가 있다.

[0004] 그러나, 상기의 일반적인 중합법에 의해 제조된 전도성 고분자는 덩어리(bulk)형태이기 때문에 점점 미세화 되어 가는 전기, 전자 나노소자에 적용하는데 한계가 있다. 따라서, 전도성 고분자를 나노크기의 튜브 또는 와이어로 제조할 필요성이 생겨났다.

[0005] 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 정제과정이 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.

[0006] 또한, 대한민국 등록특허공보 제484317호에는 π -공액 고분자 나노튜브, 나노와이어 및 이들의 제조방법이 개시되어 있으나, 폴리피롤이나 폴리아닐린은 밴드갭이 좁아서 광전특성이 없으며, 가시광선 영역에서의 발광도 보이지 않기 때문에 광전소자 또는 발광소자에 응용할 수 없다는 한계가 있었다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 따라서, 본 발명이 이루고자 하는 첫 번째 기술적 과제는 나노크기를 가짐으로써 미세한 전자소자에 응용이 가능함과 동시에 기존의 탄소나노튜브와는 달리 제조공정이 용이하고 발광 특성을 쉽게 조절할 수 있으며 가공성이 뛰어나고, 특히 광전소자 및 발광소자에 응용이 가능한 폴리티오펜계 고분자 나노소재를 제공하는 것이다.

[0008] 본 발명이 이루고자 하는 두 번째 기술적 과제는 상기 폴리티오펜계 고분자 나노소재의 광학특성을 조절하는 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명은 상기 첫 번째 기술적 과제를 달성하기 위하여,

[0010] 티오펜, 3-메틸 티오펜, 3-헥실 티오펜 및 3-옥틸 티오펜으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 단량체를 전기적 중합하여 얻어지며, 직경이 150~250nm, 길이가 7~30 μ m이고, 480~560nm에서 최대발광피크가 나타나는 것을 특징으로 하는 폴리티오펜계 고분자 나노소재를 제공한다.

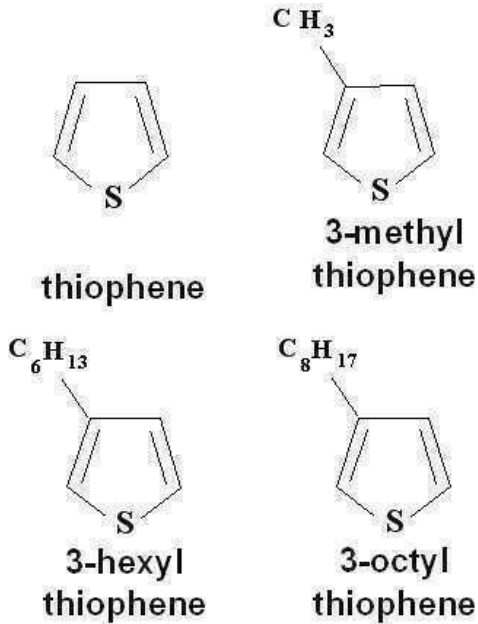
[0011] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 고분자 나노소재는 테트라부틸암모늄 헥사플루오로포스페이트(TBAPF₆), 1-부틸-3-메틸이미다졸리움 헥사플루오로포스페이트(BMIMPf₆), p-도데실벤젠설포산(DBSA), 테트라부틸암모늄 테트라플루오로보레이트(TBAPF₄), 및 테트라부틸암모늄 트리플루오로메탄설포네이트(TBACF₃SO₃)로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 도펀트에 의해 도핑된 것일 수 있다.

- [0012] 본 발명의 다른 실시예에 의하면, 상기 나노소재는 나노튜브 또는 나노와이어일 수 있다.
- [0013] 본 발명의 다른 실시예에 의하면, 상기 나노소재는 1-부틸-3-메틸이미다졸리움 헥사플루오로포스페이트로 도핑된 폴리(3-헥실티오펜) 나노선이며, 전도도가 $8 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 이상인 것일 수 있다.
- [0014] 본 발명의 또 다른 실시예에 의하면, 상기 나노소재는 테트라부틸암모늄 헥사플루오로포스페이트로 도핑된 폴리(3-메틸티오펜) 나노튜브이며, $6\text{V}/\mu\text{m}$ 에서 턴온되고, $12\text{V}/\mu\text{m}$ 이상에서는 $0.7\text{mA}/\text{cm}^2$ 이상의 전류가 흘러 전계방출 효과를 보이는 것일 수 있다.
- [0015] 본 발명은 상기 두 번째 기술적 과제를 달성하기 위하여,
- [0016] (a) 극성용매에 티오펜, 3-메틸 티오펜, 3-헥실 티오펜 및 3-옥틸 티오펜으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 단량체와 도펀트를 첨가하고 교반하여 전기화학 중합용액을 제조하는 단계;
- [0017] (b) 나노 기공을 갖는 알루미늄 템플레이트의 한쪽 면에 금속을 증착시킨 후 스테인레스 전극에 부착시키는 단계;
- [0018] (c) 스테인레스 전극과 상기 중합용액이 접촉되지 않도록 실리콘 테이프를 상기 알루미늄 템플레이트 주위를 둘러싸는 단계;
- [0019] (d) 상기에서 제조된 전극과 또 다른 스테인레스 전극을 일정 간격을 두고 상기 중합용액에 침지시키는 단계;
- [0020] (e) 전극 양단간에 전류를 인가하여 중합용액 내의 단량체를 상기 알루미늄 템플레이트의 기공 내에서 나노소재로 전기적 중합시키는 단계; 및
- [0021] (f) 상기 나노소재가 삽입되어 있는 알루미늄 템플레이트만을 NaOH를 이용하여 제거함과 동시에 디도핑시키거나, HF 수용액을 이용하여 제거한 후 디도핑시킴으로써 발광특성을 조절하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 폴리티오펜계 고분자 나노소재의 발광특성 조절방법을 제공한다.
- [0022] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 극성용매는 H_2O , 아세트니트릴 및, N-메틸 피롤리디논으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나일 수 있다.
- [0023] 또한, 상기 도펀트는 테트라부틸암모늄 헥사플루오로포스페이트(TBAPF₆), 1-부틸-3-메틸이미다졸리움 헥사플루오로포스페이트(BMIMPF₆), p-도데실벤젠설포산(DBSA), 테트라부틸암모늄 테트라플루오로보레이트(TBABF₄), 테트라부틸암모늄 트리플루오로메탄설포네이트(TBACF₃SO₃)로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나일 수 있다.
- [0024] 또한, 상기 금속은 금, 은, 백금, 스테인레스, ITO 또는 이들의 복합체로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나일 수 있다.
- [0025] 본 발명의 바람직한 실시예에 의하면, 상기 발광특성을 조절하는 단계는 상기 알루미늄 템플레이트를 NaOH 수용액에 침지시킴으로써 발광세기를 증가시키고 최대발광피크를 적색천이시키는 것일 수 있다.
- [0026] 이하 본 발명을 더욱 상세히 설명한다.
- [0027] 본 발명에 따른 폴리티오펜계 고분자 나노소재는 나노크기를 가짐으로써 미세한 전자소자에 응용이 가능함과 동시에 기존의 탄소나노튜브와는 달리 제조공정이 용이하고 발광 특성을 쉽게 조절할 수 있으며 특히 종래의 벌크형 폴리티오펜계 고분자에서는 관찰되지 않던 발광증가특성을 보이기 때문에 나노 광전소자 및 발광소자에 응용할 수 있다는 것을 특징으로 한다.
- [0028] 본 발명에 따른 폴리티오펜계 고분자 나노소재의 경우 나노튜브 또는 나노와이어 형태를 가지는데, 상기 나노소재의 길이와 직경은 알루미늄 템플레이트의 나노 기공의 길이 및 직경에 의존하며, 반응시간, 인가전류 등에 의해서도 조절이 가능하다. 상기 나노소재의 직경 및 길이는 특별히 제한되는 것은 아니지만, 직경이 150~250nm 이고, 길이가 7~30 μm 일 수 있다. 본 발명에 따른 폴리티오펜계 고분자 나노소재는 발광세기가 벌크 폴리티오펜계 고분자보다 크며, 480~560nm에서 최대발광피크가 나타나는 것을 특징으로 한다.
- [0029] 또한, 본 발명에 따른 폴리티오펜계 고분자 나노소재는 p-도데실벤젠설포산으로 도핑된 폴리(3-메틸티오펜) 나노튜브인 경우, $6\text{V}/\mu\text{m}$ 에서 턴온되고, $12\text{V}/\mu\text{m}$ 이상에서는 $0.7\text{mA}/\text{cm}^2$ 이상의 전류가 흘러 전계방출 효과를 보이는

데, 이는 기존의 벌크형 폴리티오펜계 고분자에서는 볼 수 없었던 특징이다.

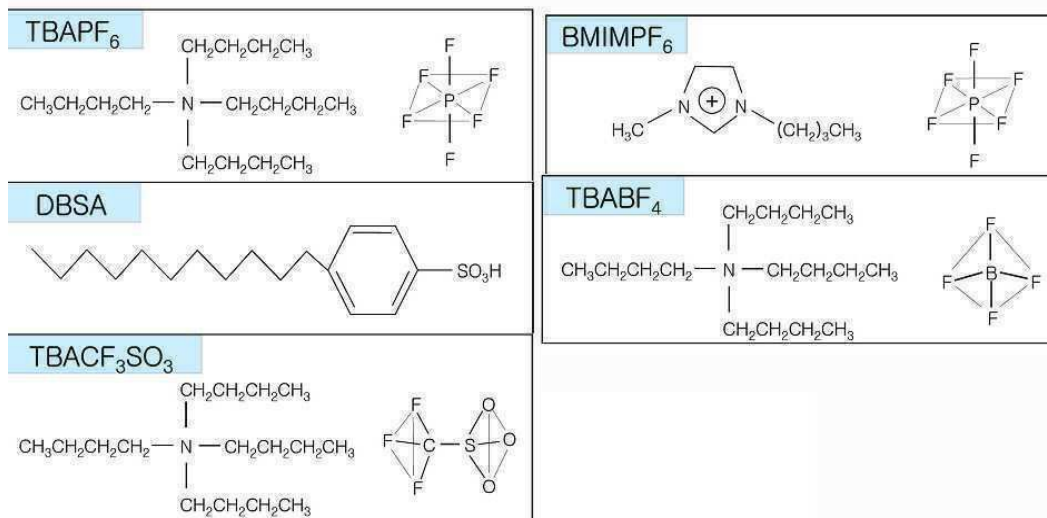
[0030] 본 발명에 의한 폴리티오펜계 고분자 나노소재의 제조에 사용되는 단량체를 하기 화학식 1에, 도펀트는 하기 화학식 2에 나타내었다.

화학식 1



[0031]

화학식 2



[0032]

[0033] 본 발명에 따른 폴리티오펜계 고분자 나노소재의 제조는 다양한 극성 용매(H_2O , 아세트니트릴, N-메틸-2-피롤리딘 등)에 π -공액 구조의 티오펜계 유기 단량체를 이에 적합한 도펀트와 혼합하여 잘 분산된 용액을 만들고, 나노미터 크기의 다공성 물질의 한쪽 면에 금속 전극(금, 은, 백금, ITO 등)을 증착 혹은 부착시킨 다음, 준비한 중합용액 속에서 전극과 전극 사이의 거리를 적당히 유지하면서 전기 화학적 중합방법으로 폴리티오펜계 고분자 나노소재 또는 나노와이어를 합성하는 것을 특징으로 한다. 본 발명에 의해 제조된 나노튜브 또는 나노와이어 형태의 폴리티오펜계 고분자는 폴리티오펜, 폴리(3-메틸티오펜)(P3MT), 폴리(3-헥실티오펜)(P3HT), 폴리(3-옥틸티오펜)(P3OT)이다.

[0034] 상기 중합용액을 만드는 과정에서 중합용액의 상태(온도, 압력, 단량체 및 단량체에 따른 도펀트의 종류와 몰비율) 등이 나노튜브 및 나노와이어의 생성에 영향을 미친다. 상기의 중합용액의 상태 및 전기중합시 합성조건의 변화에 따라 다양한 나노튜브 및 나노와이어를 합성할 수 있는데 그 가해진 전압에서 중합시간이 짧은 경우에는 나노튜브가 생성되고 중합시간을 길게하는 경우에는 나노와이어가 생성된다. 본 발명에 사용되는 단량체를 2 또는 3가지를 혼합하여 중합시킴으로써 공중합체 또는 3원중합체를 제조할 수도 있다. 특히 본 발명에서 사용되는 다공성 물질의 나노 크기의 조절에 의해 나노 튜브 및 나노와이어의 직경을 조절할 수 있으며 직경이 작을 수록 전도도가 향상되기 때문에 이를 통해 전도도를 적절히 조절할 수 있다. 또한 도펀트의 사용에 의한 도핑과 추후의 디도핑에 의해 상기 나노소재의 전기적 특성을 절연체, 반도체, 도체로 조절할 수 있으며, 광학특성 또한 조절이 가능하기 때문에 응용분야가 광범위하다.

[0035] 본 발명에 따른 폴리티오펜계 고분자 나노소재의 발광특성 조절방법은 (a) 극성용매에 티오펜, 3-메틸 티오펜, 3-헥실 티오펜 및 3-옥틸 티오펜으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 단량체와 도펀트를 첨가하고 교반하여 전기화학 중합용액을 제조하는 단계; (b) 나노 기공을 갖는 알루미늄 템플레이트의 한쪽 면에 금속을 증착시킨 후 스테인레스 전극에 부착시키는 단계; (c) 스테인레스 전극과 상기 중합용액이 접촉되지 않도록 실리콘 테이프로 상기 알루미늄 템플레이트 주위를 둘러싸는 단계; (d) 상기에서 제조된 전극과 또 다른 스테인레스 전극을 일정 간격을 두고 상기 중합용액에 침지시키는 단계; (e) 전극 양단간에 전류를 인가하여 중합용액 내의 단량체를 상기 알루미늄 템플레이트의 기공 내에서 나노소재로 전기적 중합시키는 단계; 및 (f) 상기 나노소재가 삽입되어 있는 알루미늄 템플레이트만을 NaOH를 이용하여 제거함과 동시에 디도핑시키거나, HF 수용액을 이용하여 제거한 후 디도핑시킴으로써 발광특성을 조절하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0036] 본 발명에 따라 제조된 폴리티오펜계 고분자 나노소재는 다공성 물질 내부에 합성되어 있으므로 순수한 폴리티오펜계 고분자 나노소재를 얻기 위해서는 다공성 물질을 제거해야 하는데, NaOH용액에 녹여 제거함으로써 일부가 디도핑(dedoping)된 폴리티오펜계 고분자 나노소재 또는 나노와이어 시료를 얻을 수 있다. 이 경우 후술하는 바와 같이, 발광세기가 기존의 벌크 폴리티오펜계 고분자의 경우보다 증가하게 되며, 디도핑 정도에 따라 최대 발광피크가 적색천이되는 현상이 일어난다. 따라서, 필요에 따라 도핑 및 디도핑 정도를 조절함으로써 발광의 색을 변화시킬 수 있는 것이다.

[0037] 한편, 도핑(doping)된 폴리티오펜계 고분자 나노소재를 얻기 위해서는 HF 수용액에 침지시킴으로써 상기 알루미늄 템플레이트를 제거하는 것이 바람직하다. 이처럼 HF 수용액에 의해 알루미늄 템플레이트를 제거하는 경우에는 전도성이 향상된 나노소재를 얻을 수 있으며, 특히, 1-부틸-3-메틸이미다졸리움 헥사플루오로포스페이트로 도핑된 폴리(3-헥실티오펜) 나노선의 경우, 전도도가 8×10^{-3} S/cm 이상까지 확보될 수 있다.

발명의 효과

[0038] 상기에서 설명한 바와 같이, 본 발명에 따른 폴리티오펜계 고분자 나노소재는 가공성이 뛰어나고 뛰어난 광학특성 및 전계방출특성을 보이기 때문에 발광소자, 전계방출소자는 물론, 태양전지 등의 광전소자에 사용될 수 있으며, 본 발명에 따른 폴리티오펜계 고분자 나노소재의 광학특성 조절방법에 의하면 필요에 따라 상기 나노소재의 광학특성을 용이하게 조절할 수 있다는 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

[0039] 도 1은 실시예 1에 따라 제조된 폴리티오펜 나노튜브에 대한 SEM사진이다.
 도 2는 실시예 2에 따라 제조된 폴리(3-메틸티오펜) 나노튜브에 대한 SEM사진이다.
 도 3은 실시예 3에 따라 제조된 폴리(3-메틸티오펜) 나노와이어에 대한 SEM사진이다.
 도 4는 실시예 4에 따라 제조된 폴리(3-헥실티오펜) 나노와이어에 대한 SEM사진이다.
 도 5는 실시예 4에 따라 제조된 폴리(3-헥실티오펜) 나노와이어에 대한 TEM사진이다.
 도 6은 실시예 4에 따라 제조된 폴리(3-헥실티오펜) 나노와이어 한가닥에 대한 TEM사진이다.
 도 7은 실시예 5에 따라 제조된 폴리(3-옥틸티오펜) 나노와이어에 대한 SEM사진이다.
 도 8은 실시예 2에서 HF 수용액을 사용하여 알루미늄 템플레이트를 제거함으로써 제조된 P3MT 나노튜브의 UV/Vis 흡수 스펙트럼과 발광 스펙트럼을 나타낸다.

도 9는 실시예 2에서 HF 수용액 및 NaOH 수용액을 사용하여 알루미늄 템플레이트를 제거함으로써 제조된 P3MT 나노튜브에 대한 발광스펙트럼을 나타낸다.

도 10은 실시예 6에 의해 제조된 P3MT 나노튜브에 있어서, HF 수용액을 이용하여 알루미늄 템플레이트를 제거한 샘플과, 상기 샘플을 사이클로볼타메트리를 이용하여 디도핑시킨 샘플에 대하여 발광 스펙트럼의 변화를 측정 한 결과이다.

도 11은 실시예 3에 의해 제조된 P3MT 나노튜브에 있어서, 알루미늄 템플레이트를 HF 수용액을 이용하여 제거한 샘플과 NaOH 수용액을 이용하여 제거한 샘플에 대하여 클로로포름 용매 하에서 흡수 스펙트럼과 발광 스펙트럼 을 측정한 결과이다.

도 12는 실시예 4에 의해 제조된 P3HT 나노와이어에 있어서, 알루미늄 템플레이트를 HF 수용액을 이용하여 제거 한 샘플과 NaOH 수용액을 이용하여 제거한 샘플에 대하여 흡수 스펙트럼과 발광 스펙트럼을 측정한 결과이다.

도 13은 실시예 4에 의해 제조된 P3HT 나노와이어에 있어서, 알루미늄 템플레이트를 HF 수용액을 이용하여 제거 한 샘플과 NaOH 수용액을 이용하여 제거한 샘플에 대하여 전기 전도도를 측정한 결과이다.

도 14는 실시예 2에 의해 제조된 P3MT 나노튜브에 대하여 전계방출효과를 측정한 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0040] 이하, 본 발명의 바람직한 실시예를 들어 본 발명을 더욱 상세히 설명하나 본 발명이 이에 의해 제한되는 것은 아니다.

[0041] 실시예 1~7

[0042] 아세트니트릴 100ml에 단량체와 도펀트를 용해시킨 다음 30분 동안 교반하여 균질한 전기화학 중합용액을 제조 하였다. 다공성 물질로는 Whatman에서 구입한 Anodisc Membrane(지름:25mm, pore size 0.2 μ m)을 사용하여 한쪽 면에 금(Au)을 증착 한 다음 스테인레스(가로=3cm, 세로=15cm, 두께=0.5mm)전극 한쪽 면에 부착시키고 용액주입 방지 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 위치 시킨 다음 전극 양단간에 전류를 인가하여 전압인 1.2~3V가 유지되도록 하고 반응온도는 -40℃ 로 유지시켰다. 중합시간을 적절히 유지시킨 다음 중합에 사용되어진 다공성 물질을 NaOH용액에 녹여서 디도핑(dedoping) 효과 가 부여된 폴리티오펜계 고분자 나노소재 및 나노와이어를 얻었으며, NaOH 대신 HF 수용액을 사용하여 도핑 (doping)된 폴리티오펜계 고분자 나노소재 및 나노와이어를 얻었다. 실시예 1~7에 사용된 단량체, 도펀트, 인 가한 전류 및 시간을 표 1에 나타내었다. 각 실시예에서 얻어진 나노튜브 및 나노와이어의 직경은 150~200nm였 으며, 그 각각의 길이와 형태를 하기 표 2에 나타내었다. 한편, 상기 실시예 1~5에서 제조된 폴리티오펜계 나 노소재에 대한 SEM사진 및 TEM사진을 도 1 내지 도 7에 도시하였으며, 나노크기의 튜브 또는 와이어가 생성되어 있음을 알 수 있다.

표 1

	단량체	도펀트	인가전류 (mA)	중합시간 (분)
실시예 1	티오펜(0.5M)	TBACF ₃ SO ₃ (0.1M)	5	2
실시예 2	3-메틸티오펜(0.5M)	TBAPF ₆ (0.1M)	10	5
실시예 3	3-메틸티오펜(0.5M)	DBSA(0.1M)	10	20
실시예 4	3-헥실티오펜(0.5M)	BMIMPF ₆ (0.1M)	10	20
실시예 5	3-옥틸티오펜(0.5M)	TBAPF ₆ (0.1M)	10	5
실시예 6	3-메틸티오펜(0.5M)	BMIMPF ₆ (0.1M)	10	5
실시예 7	3-메틸티오펜(0.5M)	BMIMPF ₆ (0.1M)	10	20

표 2

증류수	길이(μm)	형태
실시예 1	10	나노튜브
실시예 2	20	나노튜브
실시예 3	20	나노와이어
실시예 4	40	나노와이어
실시예 5	25	나노튜브
실시예 6	35	나노튜브
실시예 7	10	나노와이어

[0044]

[0045]

시험예 1

[0046]

흡수 스펙트럼 및 발광 스펙트럼 측정

[0047]

실시예 2에서 제조된 P3MT 나노튜브의 UV/Vis 흡수 스펙트럼과 발광 스펙트럼을 메탄올 용액 하에서 측정하고 그 결과를 도 8에 도시하였다. 도 8(a)를 참조하면 바이폴라론(Bipolaron) 흡수가 강하게 일어나면서 최대발광 피크가 약 500nm에서 관찰된다는 것을 확인할 수 있다.

[0048]

한편, 실시예 2에 의해 제조된 P3MT 나노튜브를 NaOH 수용액을 이용하여 처리한 샘플과, HF 수용액을 이용하여 처리한 샘플에 대하여 컨포컬 스캐닝 레이저 마이크로스코프(Confocal scanning laser microscope)를 사용하여 나노 튜브 한 가닥에서 발광 스펙트럼을 측정하여 그 결과를 도 9에 도시하였다. 도 9를 참조하면, NaOH 수용액으로 알루미늄나 템플레이트를 제거한 경우의 발광세기가 더 강하다는 것을 확인할 수 있다. 즉, 본 발명에 따르면 종래의 벌크 폴리티오펜계 고분자의 경우보다 발광세기를 더욱 증가시킬 수 있다.

[0049]

또한, 실시예 6에 의해 제조된 P3MT 나노튜브의 광학적 발광특성을 조절하기 위하여, HF 수용액을 이용하여 알루미늄나 템플레이트를 제거한 샘플과, 상기 샘플을 사이클로볼타메트리를 이용하여 디도핑시킨 샘플에 대하여 발광 스펙트럼의 변화를 측정하고 그 결과를 도 10에 도시하였다. 도 10을 참조하면, HF 수용액으로 처리된 P3MT 나노튜브의 경우 약 500nm에서 관찰되던 최대발광피크가 디도핑시킨 샘플의 경우 550nm로 적색천이가 일어남을 확인할 수 있다. 따라서, 본 발명에 따르면 나노튜브 또는 나노와이어로 제조된 폴리티오펜계 고분자 나노소재에 추가적인 처리공정을 통하여 발광특성을 변화시킬 수 있다는 것을 확인할 수 있다.

[0050]

도 11에는 실시예 3에 의해 제조된 P3MT 나노튜브에 있어서, 알루미늄나 템플레이트를 HF 수용액을 이용하여 제거한 샘플과 NaOH 수용액을 이용하여 제거한 샘플에 대하여 클로로포름 용매 하에서 흡수 스펙트럼과 발광 스펙트럼을 측정한 결과를 도시하였다. 도 11을 참조하면, 흡수스펙트럼에 있어서도 양 샘플간에 차이가 존재하여 광학특성을 조절할 수 있다는 것을 확인할 있고, 발광 스펙트럼의 경우에도 HF 수용액을 처리한 샘플의 경우 최대발광피크가 약 530nm에서 관찰되지만, NaOH 수용액을 이용하여 처리한 샘플의 경우에는 최대발광피크가 약 555nm에서 관찰되기 때문에 적색천이가 되었으며, 발광특성도 조절할 수 있다는 것을 확인할 수 있다.

[0051]

도 12에는 실시예 4에 의해 제조된 P3HT 나노와이어에 있어서, 알루미늄나 템플레이트를 HF 수용액을 이용하여 제거한 샘플과 NaOH 수용액을 이용하여 제거한 샘플에 대하여 클로로포름 용매 하에서 흡수 스펙트럼과 발광 스펙트럼을 측정한 결과를 도시하였다. 도 12를 참조하면, NaOH 수용액으로 처리한 샘플의 경우 적색천이가 일어나며, HF 수용액으로 처리한 샘플의 경우 연두색 발광을 관찰할 수 있음에 비하여, NaOH 수용액으로 처리한 샘플의 경우에는 황적색의 발광을 관찰할 수 있다. 따라서, 본 발명에 따르면 폴리티오펜계 고분자 나노소재의 광학특성을 용이하게 조절할 수 있다는 것을 확인할 수 있다.

[0052]

시험예 2

[0053]

전기 전도도 측정

[0054] 실시예 4에 의해 제조된 P3HT 나노와이어에 있어서, 알루미늄 템플레이트를 HF 수용액을 이용하여 제거한 샘플과 NaOH 수용액을 이용하여 제거한 샘플에 대하여 전기 전도도를 측정하고 그 결과를 도 13에 도시하였다. HF 수용액으로 처리한 경우의 전도도가 $8.94 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 로 NaOH 수용액으로 처리한 경우의 전도도 $1.58 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ 보다 월등히 높게 나타남을 알 수 있다. 즉, 본 발명에 따르면 전기 전도도 역시 용이하게 조절이 가능하다.

[0055] 시험예 3

[0056] 전계방출 효과 특성 측정

[0057] 실시예 2에 의해 제조된 P3MT 나노튜브에 대하여 전계방출효과를 측정하고 그 결과를 도 14에 도시하였다. 도 14를 참조하면, 약 $6\text{V}/\mu\text{m}$ 에서 턴온(turn-on)이 시작되고, $12\text{V}/\mu\text{m}$ 에서는 약 0.8 mA/cm^2 의 전류가 흐르는 우수한 전계방출 특성을 보이기 때문에 기존의 벌크 폴리티오펜계 고분자에서는 관찰되지 않았던 전기적 특성을 가지고 있으며, 따라서 전계방출소자에 응용할 수 있다는 것을 확인할 수 있다.

[0058] 시험예 4

[0059] PL 효율 측정

[0060] 실시예 7에 의해 제조된 P3MT 나노와이어(HF 수용액으로 알루미늄 템플레이트를 제거한 것 및 NaOH 수용액으로 알루미늄 템플레이트를 제거한 것)와 종래의 벌크 P3MT에 대하여 PL 효율(Photo Luminescent efficiency)을 측정하고 그 결과를 하기 표 3에 기재하였다. 상기 PL 효율은 종래에 통상적으로 사용하는 방법에 따라 측정하였으며, 이는 예를 들어, Chemical Physical Letters 241 (1995) 89-96에 개시되어 있는 방법을 참조할 수 있다.

표 3

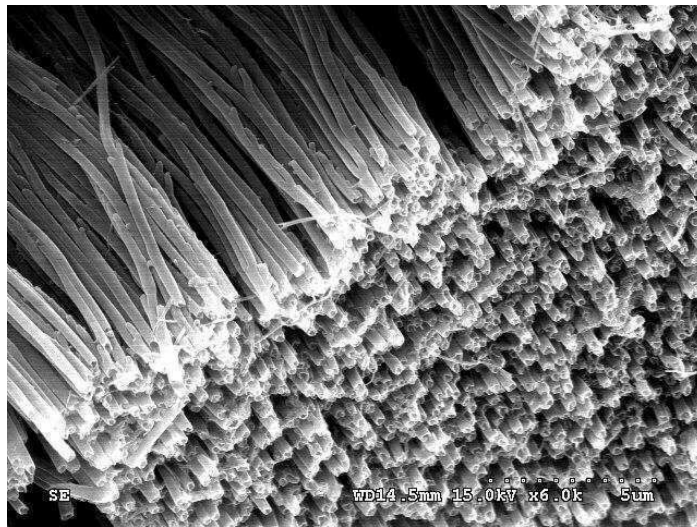
[0061]

	PL 효율
실시예 7(P3MT 나노와이어 by HF 수용액)	0.045
실시예 7(P3MT 나노와이어 by NaOH 수용액)	0.102
벌크 P3MT 박막	0.02

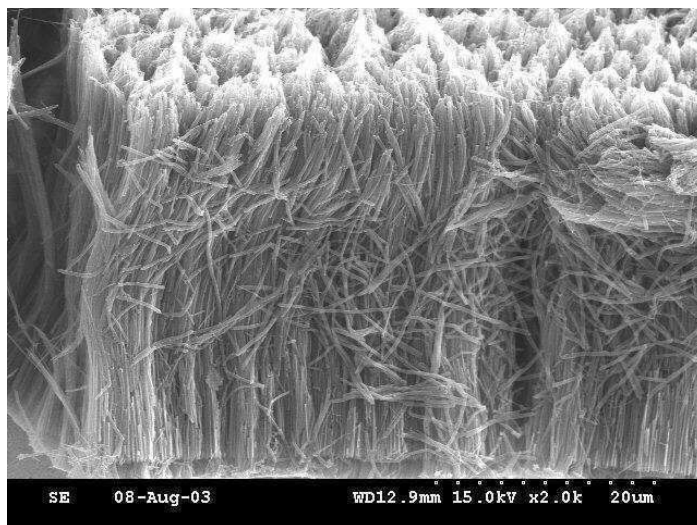
[0062] 표 3을 참조하면, 본 발명에 따른 P3MT 나노와이어의 경우, 벌크 P3MT 박막과 비교할 때에, PL 효율이 최소 2.25배에서 5배 가량 증가한다는 것을 확인할 수 있으며, 따라서, 기존의 벌크 폴리티오펜계 고분자의 경우보다 발광세기가 증가한다는 것을 알 수 있다.

도면

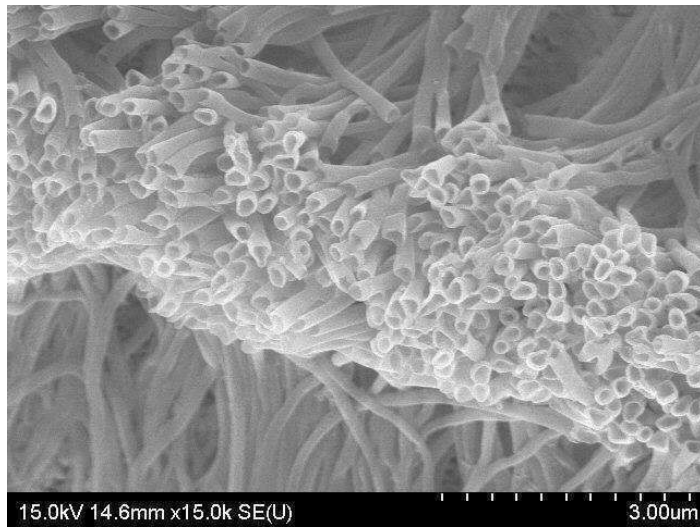
도면1



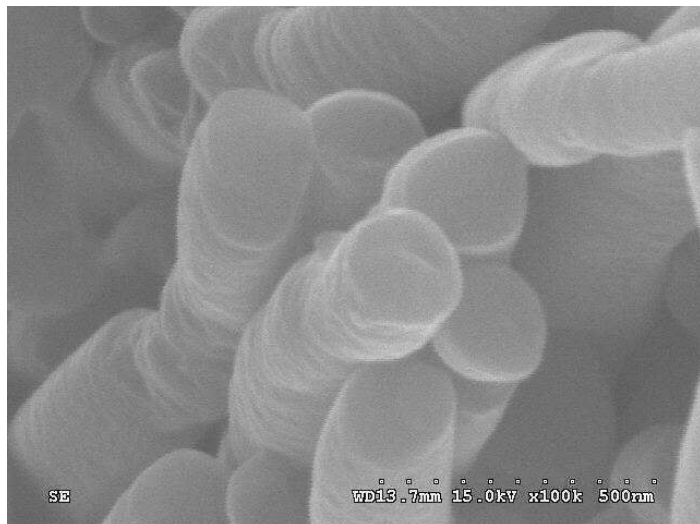
도면2



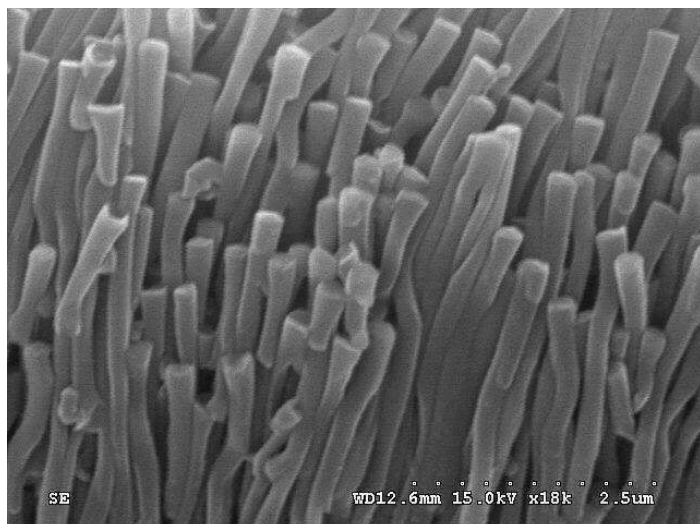
도면3



도면4



도면5



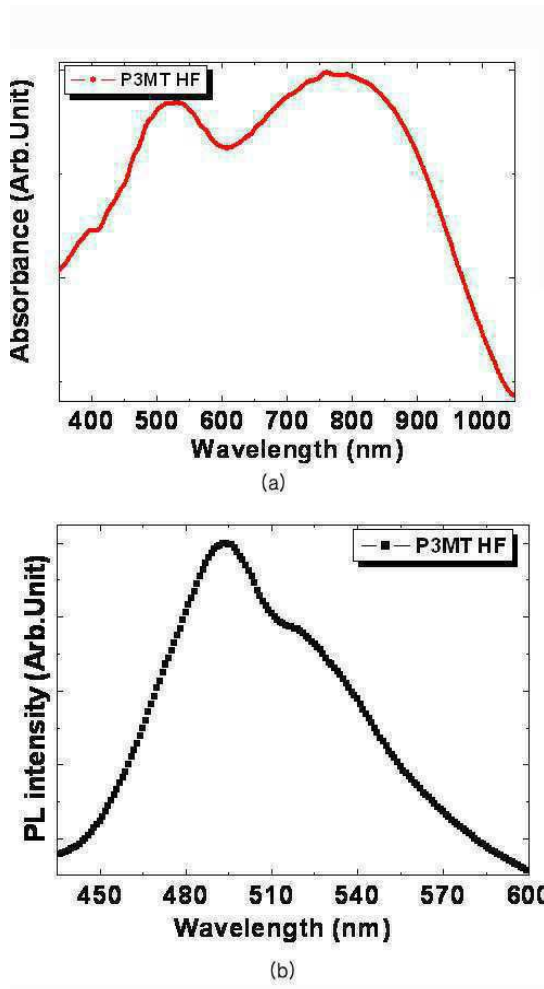
도면6



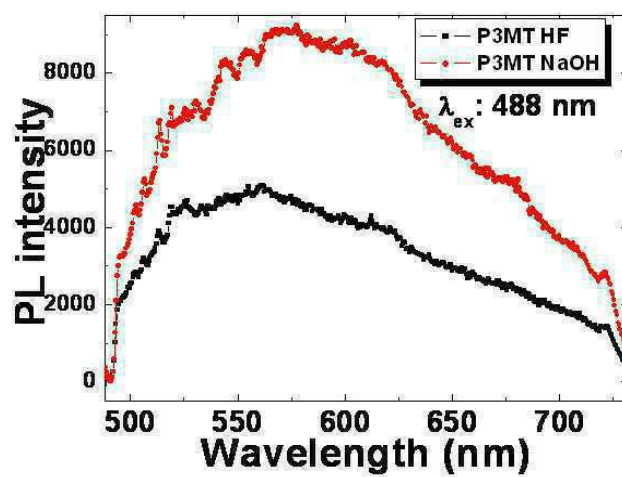
도면7



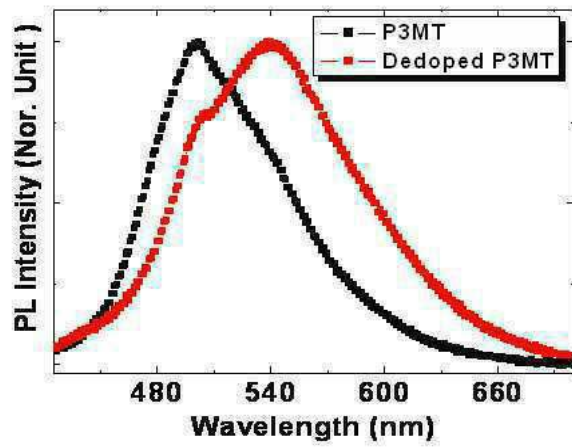
도면8



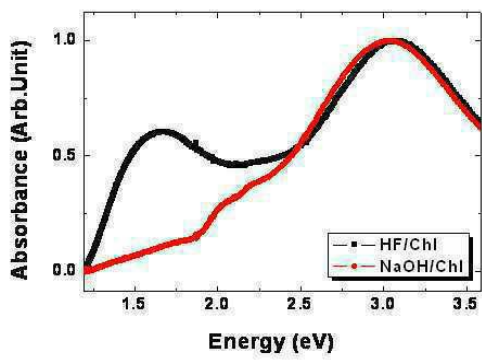
도면9



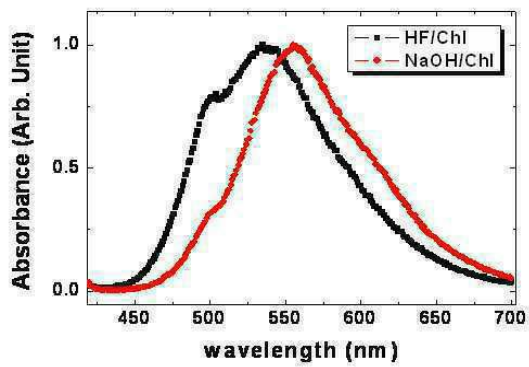
도면10



도면11

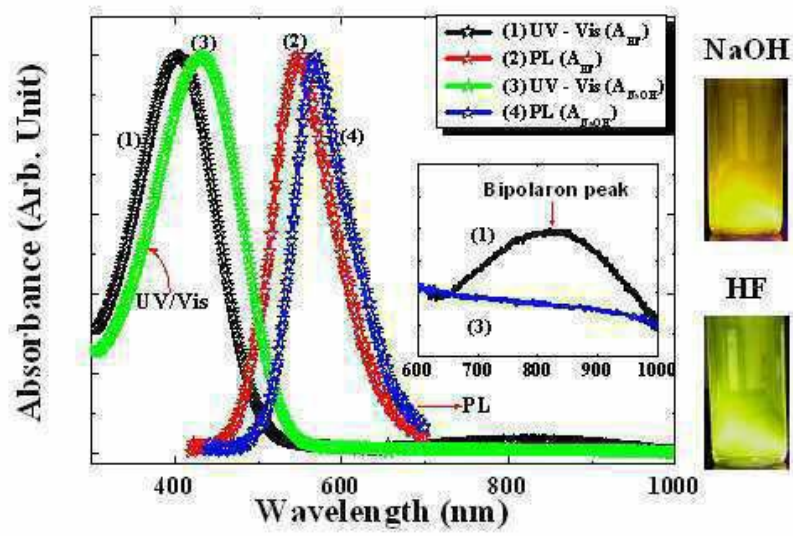


(a)

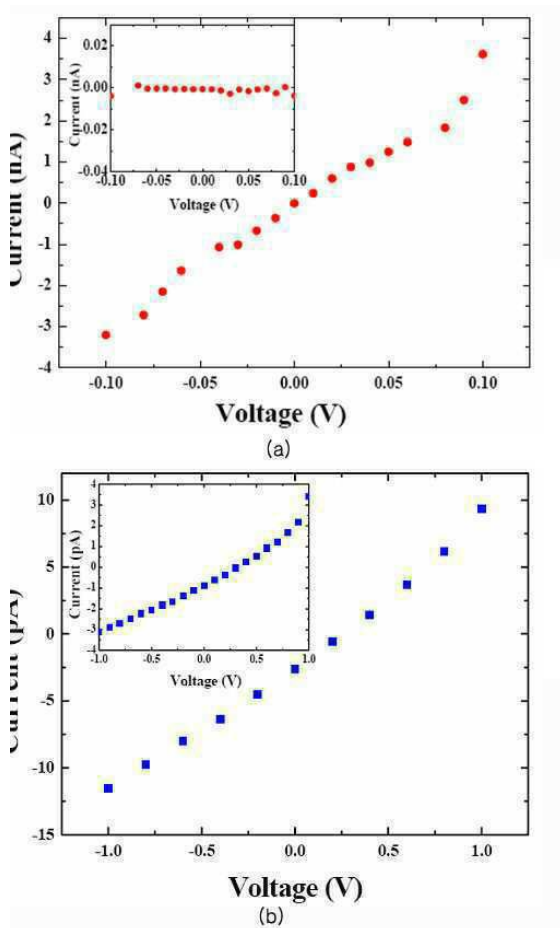


(b)

도면12



도면13



도면14

