



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0068143
(43) 공개일자 2019년06월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07D 495/04 (2006.01) H01L 41/193 (2006.01)
H01L 41/45 (2013.01)

(52) CPC특허분류
C07D 495/04 (2013.01)
H01L 41/193 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2017-0168244
(22) 출원일자 2017년12월08일
심사청구일자 2017년12월08일

(71) 출원인
건국대학교 산학협력단
서울특별시 광진구 능동로 120, 건국대학교내 (화양동)

(72) 발명자
문두경
서울특별시 서초구 효령로49길 57, 203동 802호
고의진
서울특별시 동대문구 장안동 한신아파트 101동 1306호

(74) 대리인
특허법인다나

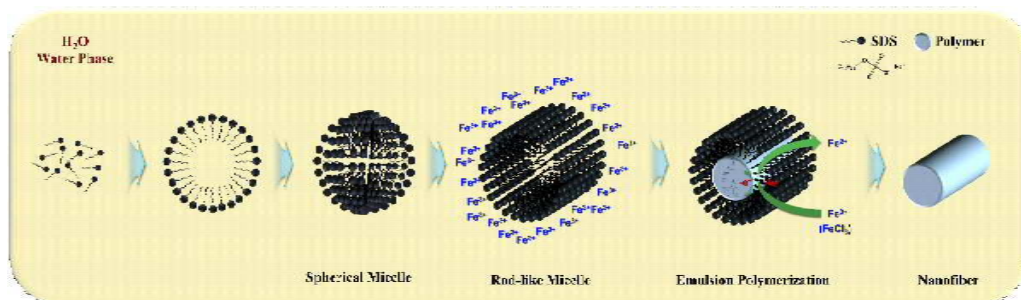
전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 치환기를 포함하는 나노섬유 형태의 폴리티오펜 복합체, 이의 제조방법 및 이를 이용한 유기 압전 소자

(57) 요약

본 발명은 치환기를 포함하는 나노섬유 형태의 폴리티오펜 복합체, 이의 제조방법 및 이를 이용한 유기 압전 소자에 관한 것으로, 상기 폴리티오펜 복합체는 알킬기 또는 알콕시기와 같은 치환기를 포함하여 고분자 기판 상에 전극으로 형성이 용이하며, 이에 따라 상기 폴리티오펜 복합체를 전극으로 사용하면 우수한 전도도와 낮은 표면 저항을 나타내고 고분자 기판과 접착력 우수하여 내구성이 우수한 유기 압전 소자를 제공할 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01L 41/45 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 S2016A0110052

부처명 산업통상자원부

연구관리전문기관 한국에너지기술평가원

연구사업명 에너지기술개발사업

연구과제명 [단독][RCMS](3차)도로교통 미활용에너지 이용을 위한 압전 에너지 하베스터 개발 및 실증

기여율 1/1

주관기관 건국대학교산학협력단

연구기간 2016.10.01 ~ 2017.09.30

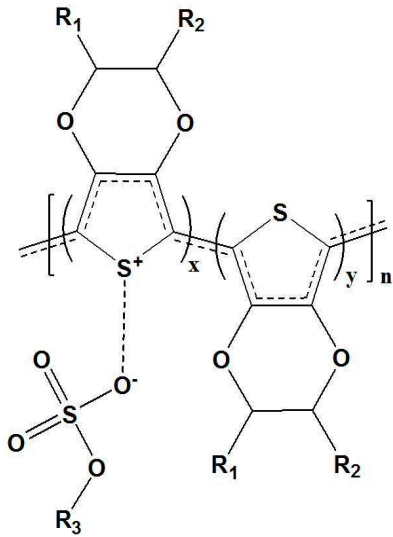
명세서

청구범위

청구항 1

화학식 1로 나타내는 반복단위를 포함하는 나노섬유 형태의 폴리티오펜 복합체:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

R_1 및 R_2 는 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 20의 알킬기 또는 탄소수 1 내지 20의 알콕시기이고, 적어도 하나 이상은 탄소수 1 내지 20의 알킬기 또는 탄소수 1 내지 20의 알콕시기이며,

R_3 는 탄소수 1 내지 20의 알킬기이고,

n 은 1 내지 50,000의 정수이며,

x 및 y 는 독립적으로 1 내지 50,000의 정수이고, x 와 y 의 합이 n 과 동일하며, 랜덤하게 나열된 구조이다.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

화학식 1의 정의 부분에서, x 의 수는 1 내지 n 이며, y 의 수는 x 의 수를 제외한 나머지인 것을 특징으로 하는 폴리티오펜 복합체.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

화학식 1의 정의 부분에서, R_1 및 R_2 는 독립적으로 수소, 탄소수 4 내지 20의 알킬기 또는 탄소수 4 내지 20의 알콕시기이며,

적어도 하나 이상은 탄소수 4 내지 20의 알킬기 또는 탄소수 4 내지 20의 알콕시기인 것을 특징으로 하는 폴리티오펜 복합체.

청구항 4

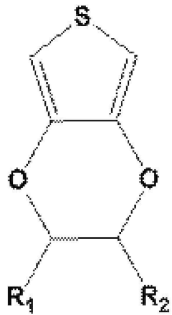
제 1 항에 있어서,

폴리티오펜 복합체는 부분적 또는 전체적으로 양전하를 나타내는 것을 특징으로 하는 폴리티오펜 복합체.

청구항 5

음이온 계면활성제, 산화제 및 하기 화학식 2로 나타내는 폴리티오펜 단량체를 포함하는 용액을 혼합하여 나노 섬유 형태의 폴리티오펜 복합체를 제조하는 단계를 포함하는 폴리티오펜 복합체의 제조방법:

[화학식 2]



상기 화학식 2에서,

R₁ 및 R₂는 독립적으로 탄소수 1 내지 20의 알킬기 또는 탄소수 1 내지 20의 알콕시기이며, 적어도 하나 이상은 탄소수 1 내지 20의 알킬기 또는 탄소수 1 내지 20의 알콕시기이며,

n은 1 내지 50,000의 정수이다.

청구항 6

제 5 항에 있어서,

폴리티오펜 복합체를 제조하는 단계는 30 내지 70℃의 온도에서 1 내지 50시간 동안 수행하는 것을 특징으로 하는 유기 압전 소자의 제조방법.

청구항 7

제 5 항에 있어서,

음이온 계면활성제는 메틸 설페이트 소듐염, 에틸 설페이트 소듐염, 프로필 설페이트 소듐염, 부틸 설페이트 소듐염, 펜틸 설페이트 소듐염, 헥실 설페이트 소듐염, 헵틸 설페이트 소듐염, 옥틸 설페이트 소듐염, 노닐 설페이트 소듐염, 데실 설페이트 소듐염, 언데실 설페이트 소듐염, 도데실 설페이트 소듐염, 트리데실 설페이트 소듐염, 테트라데실 설페이트 소듐염, 펜타데실 설페이트 소듐염, 헥사데실 설페이트 소듐염, 헵타데실 설페이트 소듐염, 옥타데실 설페이트 소듐염, 노나데실 설페이트 소듐염, 에이코실 설페이트 소듐염, 2-에틸헥실 설페이트 소듐염, 2-헥실데실 설페이트 소듐염, 2-옥틸도데실 설페이트 소듐염, 팔미틸 설페이트 소듐염, 스테아릴 설페이트 소듐염, 미리스틸 설페이트 소듐염 및 디옥틸 술포숙시네이트 소듐염 중 어느 1종 이상을 포함하는 폴리티오펜 복합체의 제조방법.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

폴리티오펜 복합체를 제조하는 단계 이전에, 음이온 계면활성제 및 산화제를 30℃ 내지 70℃의 온도에서 0.5 내지 3시간 동안 혼합하여 수용액을 제조하는 단계를 더 포함하는 폴리티오펜 복합체의 제조방법.

청구항 9

제 1 항에 있어서,

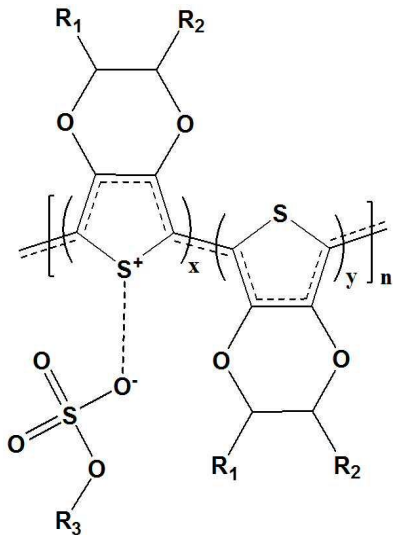
폴리티오펜 복합체를 제조하는 단계 이후에, 메탄올 및 증류수로 제조된 폴리티오펜 복합체를 세정하는 단계를 더 포함하는 폴리티오펜 복합체의 제조방법.

청구항 10

고분자 기관의 일면 또는 양면에 전극이 형성되며,

상기 전극은 하기 화학식 1로 나타내는 반복단위를 포함하는 나노섬유 형태의 폴리티오펜 복합체를 포함하는 유기 압전 소자:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

R₁ 및 R₂는 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 20의 알킬기 또는 탄소수 1 내지 20의 알콕시기이고, 적어도 하나 이상은 탄소수 1 내지 20의 알킬기 또는 탄소수 1 내지 20의 알콕시기이며,

R₃는 탄소수 1 내지 20의 알킬기이고,

n은 1 내지 50,000의 정수이며,

x 및 y는 독립적으로 1 내지 50,000의 정수이고, x와 y의 합이 n과 동일하며, 랜덤하게 나열된 구조이다.

청구항 11

제 10 항에 있어서,

고분자 기관은 폴리비닐리덴 플루오라이드(Polyvinylidene fluoride, PVDF), 폴리(비닐리덴 플루오라이드-트리플루오로에틸렌)[Poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene) Copolymer, P(VDF-TrFE)] 및 폴리디메틸실록세인(Polydimethylsiloxane, PDMS)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상인 유기 압전 소자.

청구항 12

제 10 항에 있어서,

상기 전극의 두께는 50 nm 내지 5000nm 인 것을 특징으로 하는 유기 압전 소자.

청구항 13

제 10 항에 있어서,

유기 압전 소자의 표면저항 값은 10¹ 내지 10⁴ Ω/□ 인 것을 특징으로 하는 유기 압전 소자.

발명의 설명

기술분야

[0001] 본 발명은 치환기를 포함하는 나노섬유 형태의 폴리티오펜 복합체, 이의 제조방법 및 이를 이용한 유기 압전 소자에 관한 것이다.

배경기술

[0003] 기존의 에너지 자원의 고갈로 인한 원자재 가격 상승으로 대체 에너지 개발과 이산화탄소 배출의 억제를 위한 노력이 전 세계적으로 이루어지고 있다. 기후변화에 대응하고 연료 수입 의존도를 줄이고 미래 기술 시장을 선점하기 위해 세계 경기 침체에도 불구하고 신규 투자는 꾸준히 증가하고 있다. 압전 에너지 하베스팅은 타 에너지 발전보다 에너지 밀도가 높고 날씨의 영향 없이 주변의 미활용 에너지(기계적 에너지)를 전기 에너지로 변환할 수 있다는 장점이 있기 때문에 관심이 급증하고 있다.

[0004] 그 중에서도 압전 소재로는 세라믹 계열인 수정, 로셀염, 타이타늄바륨(B TiO₃), 티탄산 지르콘산 연(PZT) 등과 유기물 계열인 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF), 폴리(비닐리덴 플루오라이드-트리플루오로에틸렌)(PVDF-TrFE) 등이 개발되고 있다.

[0005] 압전 성능이 우수한 PZT의 경우, 납 성분을 포함하기 ?문에 인체에 유해하다는 점과 취성을 나타내어 깨지기 쉽기 때문에 유연성을 요구하는 분야에 적용하기 어려운 점이 있다.

[0006] 또한, 고분자 압전 재료인 PVDF의 경우, 압전 성능은 세라믹 재료보다는 낮으나 충격에 강하고 유연하며 친환경적이기 ?문에 적용 범위가 훨씬 넓다는 장점이 있다. 그렇기 때문에 이를 이용한 유연 압전 소자에 대한 많은 연구가 진행되고 있다.

[0007] 일반적으로 전극은 우수한 전도도 특성을 갖는 금(Au), 은(Ag), 알루미늄(Al) 등과 같은 금속 재료나 인듐주석 산화물(ITO)과 같은 금속산화물을 사용한다. 그러나, 이들은 대부분 친수성 성질을 갖는 재료이기 ?문에 강한 소수성 성질을 띠는 PVDF와는 계면 접촉력이 다소 떨어지는 특성을 보이고, 초기 출력은 높더라도 내구성이 좋지 않아 시간이 지남에 따라 출력이 감소하는 문제점이 있다. 또한, 유연 소자에 적용 시, 기계적 변형이 반복적으로 가해지는 환경에서 취약함을 보이며 박리되거나 갈라지는 등의 신뢰성에 문제가 야기되고 있다. 이에 따라, 금속과 같은 높은 전기전도성을 나타내며 형태 및 크기의 변형에서도 견딜 수 있는 전극 재료에 대한 연구가 필요한 실정이다.

[0008] 특히, Heraeus 사에서 판매하는 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜):폴리스티렌셀포네이트(PEDOT:PSS)는 우수한 전기 전도도 특성을 가진 유기 재료이다. 하지만 물에 분산된 형태로 존재하기 때문에 PVDF와 같은 소수성 재료에는 도입이 어려운 단점이 있다.

[0009] 따라서 우수한 전도도와 낮은 면저항을 가지면서 고분자 기판(예를 들어, PVDF)와 접촉력이 강하며 다양한 변위에서 안정성이 확보될 수 있는 전극 소재의 개발이 절실히 요구되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0011] (특허문헌 0001) 한국 등록특허 제10-1548612호

발명의 내용

해결하려는 과제

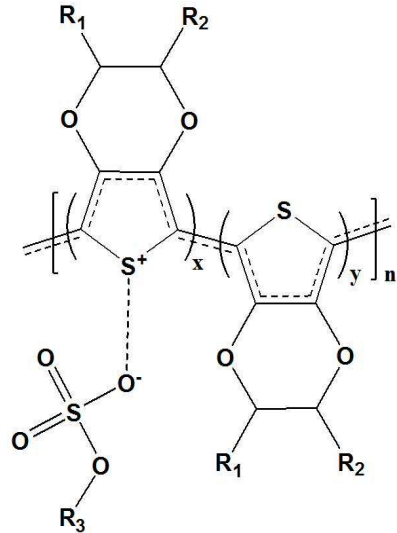
[0012] 본 발명의 목적은, 고분자 기판과의 친화도를 향상시키기 위해 치환기를 포함하는 폴리티오펜 복합체, 이의 제조방법 및 이를 이용한 유기 압전소자를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0014] 상기 과제를 해결하기 위해, 본 발명은,

[0015] 화학식 1로 나타내는 반복단위를 포함하는 나노섬유 형태의 폴리티오펜 복합체를 제공한다:

[0016] [화학식 1]



[0017] 상기 화학식 1에서,
[0018] R₁ 및 R₂는 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 20의 알킬기 또는 탄소수 1 내지 20의 알콕시기이고, 적어도 하나

[0019] 이상은 탄소수 1 내지 20의 알킬기 또는 탄소수 1 내지 20의 알콕시기이며,
[0020] R₃는 탄소수 1 내지 20의 알킬기이고,

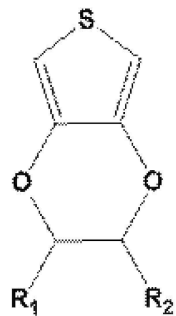
[0021] n은 1 내지 50,000의 정수이며,

[0022] x 및 y는 독립적으로 1 내지 50,000의 정수이고, x와 y의 합이 n과 동일하며, 랜덤하게 나열된 구조이다.

[0023] 또한, 본 발명은,

[0024] 음이온 계면활성제, 산화제 및 하기 화학식 2로 나타내는 폴리티오펜 단량체를 포함하는 용액을 혼합하여 나노 섬유 형태의 폴리티오펜 복합체를 제조하는 단계를 포함하는 폴리티오펜 복합체의 제조방법을 제공한다:

[0025] [화학식 2]



[0026] 상기 화학식 2에서,
[0027] R₁ 및 R₂는 독립적으로 탄소수 1 내지 20의 알킬기 또는 탄소수 1 내지 20의 알콕시기이며, 적어도 하나 이상은

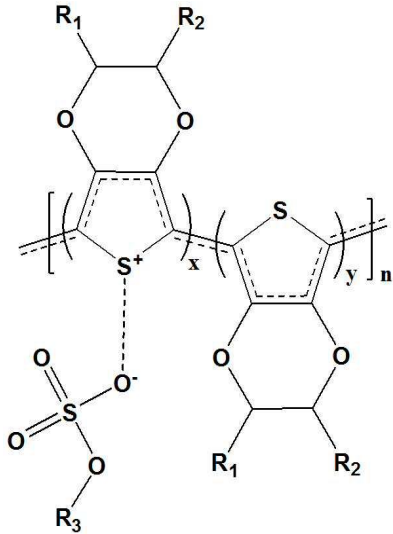
[0028] 탄소수 1 내지 20의 알킬기 또는 탄소수 1 내지 20의 알콕시기이며,
[0029] n은 1 내지 50,000의 정수이다.

[0030] 아울러, 본 발명은,

[0031] 고분자 기관의 일면 또는 양면에 전극이 형성되며,

[0032] 상기 전극은 하기 화학식 1로 나타내는 반복단위를 포함하는 나노섬유 형태의 폴리티오펜 복합체를 포함하는 유기 압전 소자를 제공한다:

[0033] [화학식 1]



[0034]

[0035] 상기 화학식 1에서,

[0036] R₁ 및 R₂는 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 20의 알킬기 또는 탄소수 1 내지 20의 알콕시기이고, 적어도 하나 이상은 탄소수 1 내지 20의 알킬기 또는 탄소수 1 내지 20의 알콕시기이며,

[0037] R₃는 탄소수 1 내지 20의 알킬기이고,

[0038] n은 1 내지 50,000의 정수이며,

[0039] x 및 y는 독립적으로 1 내지 50,000의 정수이고, x와 y의 합이 n과 동일하며, 랜덤하게 나열된 구조이다.

발명의 효과

[0041] 본 발명에 따른 폴리티오펜 복합체는 알킬기 또는 알콕시기와 같은 치환기를 포함하여 고분자 기관 상에 전극으로 형성이 용이하며, 이에 따라 상기 폴리티오펜 복합체를 전극으로 사용하면 우수한 전도도와 낮은 표면저항을 나타내고 고분자 기관과 접착력 우수하여 내구성이 우수한 유기 압전 소자를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0043] 도 1은 본 발명의 폴리티오펜 복합체의 제조과정을 모식도로 나타낸 그림이다.

도 2는 본 발명의 폴리티오펜 복합체를 FE-SEM으로 촬영한 이미지이다.

도 3은 본 발명의 폴리티오펜 복합체로 제조된 전극을 포함하는 유연 유기 압전 소자의 단면도이다.

도 4는 본 발명에 따른 실시예 및 비교예들의 전극 재료에 대한 접촉각 실험 결과 사진이다.

도 5는 본 발명에 따른 실시예 및 비교예로 제조한 유기 압전 소자의 출력 전압 실험 결과를 나타낸 그래프이다.

도 6은 본 발명에 따른 실시예 및 비교예로 제조한 유기 압전 소자의 출력 전류 실험 결과를 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

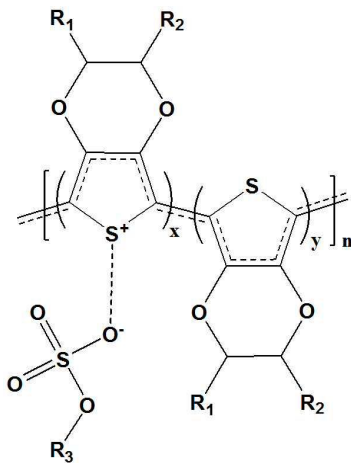
[0044] 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 실시예를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 상세한 설명에 상세하게 설명하고자 한다.

[0045] 그러나, 이는 본 발명을 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다. 본 발명을 설명함에 있어서 관련된 공지 기술에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 흐릴 수 있다고 판단되는 경우 그 상세한 설명을 생략한다.

[0047] 본 발명은,

[0048] 화학식 1로 나타내는 반복단위를 포함하는 나노섬유 형태의 폴리티오펜 복합체를 제공한다:

[0049] [화학식 1]



[0050]

[0051] 상기 화학식 1에서,

[0052] R₁ 및 R₂는 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 20의 알킬기 또는 탄소수 1 내지 20의 알콕시기이고, 적어도 하나 이상은 탄소수 1 내지 20의 알킬기 또는 탄소수 1 내지 20의 알콕시기이며,

[0053] R₃는 탄소수 1 내지 20의 알킬기이고,

[0054] n은 1 내지 50,000의 정수이며,

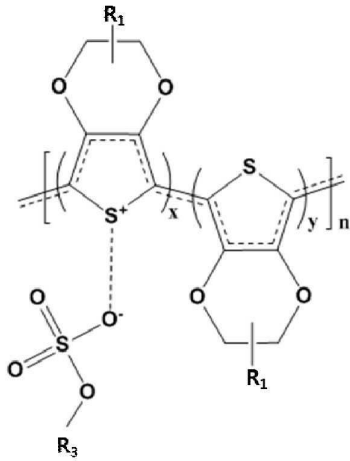
[0055] x 및 y는 독립적으로 1 내지 50,000의 정수이고, x와 y의 합이 n과 동일하며, 랜덤하게 나열된 구조이다.

[0056] 이때, 화학식 1의 정의부분에서, R₁, R₂ 및 R₃가 알킬기일 경우, 선형 또는 가지형의 알킬기 일 수 있으며, 구체적으로, 선형의 탄소수 1 내지 20의 알킬기일 수 있다. 구체적으로, R₁ 및 R₂가 알킬기일 경우, 선형 또는 가지형의 알킬기 일 수 있으며, 구체적으로, 선형의 탄소수 1 내지 20의 알킬기일 수 있다.

[0057] 하나의 예시에서, 본 발명에 따른 폴리티오펜 복합체는 화학식 1의 정의 부분에서, R₁ 및 R₂는 독립적으로 수소, 탄소수 4 내지 20의 알킬기 또는 탄소수 4 내지 20의 알콕시기이며, 적어도 하나 이상은 탄소수 4 내지 20의 알킬기 또는 탄소수 4 내지 20의 알콕시기일 수 있다.

[0058] 구체적으로, 본 발명에 따른 폴리티오펜 복합체는 하기 화학식 3으로 나타내는 반복단위를 포함할 수 있다:

[0059] [화학식 3]



[0060]

[0061] 화학식 3에서,

[0062] R₁은 탄소수 1 내지 20의 알킬기 또는 탄소수 1 내지 20의 알콕시기이고,

[0063] R₃는 탄소수 1 내지 20의 알킬기이며,

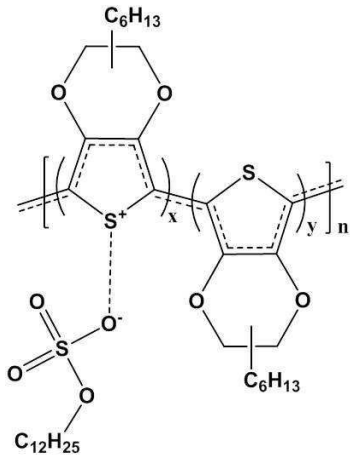
[0064] n은 1 내지 50,000의 정수이며,

[0065] x 및 y는 독립적으로 1 내지 50,000의 정수이고, x와 y의 합이 n과 동일하며, 랜덤하게 나열된 구조이다.

[0066] 보다 구체적으로, 상기 화학식 3의 정의 부분에서, R₁은 탄소수 4 내지 15의 알킬기이며, R₃는 탄소수 6 내지 15의 알킬기이고, n은 1 내지 4,000 또는 1 내지 2,000의 정수일 수 있다.

[0067] 예를 들어, 본 발명에 따른 폴리티오펜 복합체는 하기 화학식 4로 나타내는 반복단위를 포함할 수 있다:

[0068] [화학식 4]



[0069]

[0070] 화학식 4에서,

[0071] n은 1 내지 10,000의 정수이며,

[0072] x 및 y는 독립적으로 1 내지 5,000의 정수이고, x와 y의 합이 n과 동일하며, 랜덤하게 나열된 구조이다.

[0073] 본 발명에 따른 폴리티오펜 복합체는 상기과 같은 화학식 1 내지 4 중 어느 하나 이상의 반복단위를 포함함으로써, 소수성인 고분자 기판에 상기 폴리티오펜 복합체로 전극을 형성하는 경우에 고분자 기판과 유사한 표면 에너지를 가지며 낮은 표면저항과 우수한 접촉력으로 기계적 변형에 의한 압전 전위로부터 전하를 효과적으로 외부로 흐르게 함으로써 높은 출력과 우수한 내구성을 나타낼 수 있다.

[0074] 하나의 예시에서, 본 발명에 따른 폴리티오펜 복합체는 화학식 1의 정의 부분에서, x의 수는 1 내지 n이며, y의

수는 x 의 수를 제외한 나머지일 수 있다.

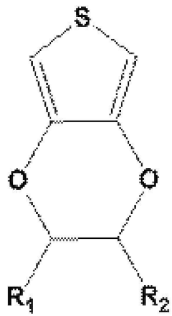
[0075] 본 발명에 따른 폴리티오펜 복합체는 부분적 또는 전체적으로 양전하를 나타낼 수 있다. 상기 폴리티오펜 복합체는 음이온 계면활성제가 일부 도핑된 형태이므로 부분적 또는 전체적으로 양전하 또는 양이온성을 나타낼 수 있으며, 주쇄인 폴리티오펜 유도체에 존재하는 전하에만 관여한다. 상기 양전하의 수는 1 내지 n 개로 폴리티오펜 복합체의 반복단위의 최대 개수와 같거나 그 이하일 수 있다. 상기와 같이 폴리티오펜 복합체가 부분적 또는 전체적으로 양전하를 나타내는 경우, 금속과 같은 전기적 특성을 나타내는 이점이 있다.

[0076] 하나의 예시에서, 본 발명의 폴리티오펜 복합체는 나노섬유 형태일 수 있으며, 폴리티오펜 복합체의 평균 직경은 10 내지 300 nm이고, 평균 길이는 0.5 내지 10 μm 일 수 있다. 구체적으로, 폴리티오펜 복합체의 평균 직경은 10 내지 200 nm 또는 20 내지 150 nm일 수 있으며, 평균 길이는 0.8 내지 7 μm 또는 1 내지 5 μm 일 수 있다. 상기와 같은 크기를 가짐으로써 전극 형성시에 얇게 코팅될 수 있다.

[0078] 또한, 본 발명은,

[0079] 음이온 계면활성제, 산화제 및 하기 화학식 2로 나타내는 폴리티오펜 단량체를 포함하는 용액을 혼합하여 나노섬유 형태의 폴리티오펜 복합체를 제조하는 단계를 포함하는 폴리티오펜 복합체의 제조방법을 제공한다:

[0080] [화학식 2]



[0081] [0082] 상기 화학식 2에서,

[0083] R_1 및 R_2 는 독립적으로 탄소수 1 내지 20의 알킬기 또는 탄소수 1 내지 20의 알콕시기이며, 적어도 하나 이상은 탄소수 1 내지 20의 알킬기 또는 탄소수 1 내지 20의 알콕시기이며,

[0084] n 은 1 내지 50,000의 정수이다.

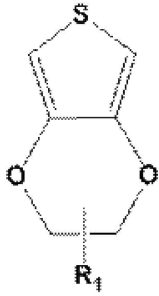
[0085] 이때, 화학식 1의 정의부분에서, R_1 , R_2 및 R_3 가 알킬기일 경우, 선형 또는 가지형의 알킬기 일 수 있으며, 구체적으로, 선형의 탄소수 1 내지 20의 알킬기일 수 있다. 구체적으로, R_1 및 R_2 가 알킬기일 경우, 선형 또는 가지형의 알킬기 일 수 있으며, 구체적으로, 선형의 탄소수 1 내지 20의 알킬기일 수 있다.

[0086] 하나의 예시에서, 본 발명에 따른 폴리티오펜 복합체는 화학식 1의 정의 부분에서, R_1 및 R_2 는 독립적으로 수소, 탄소수 4 내지 20의 알킬기 또는 탄소수 4 내지 20의 알콕시기이며, 적어도 하나 이상은 탄소수 4 내지 20의 알킬기 또는 탄소수 4 내지 20의 알콕시기일 수 있다.

[0087] 본 발명에 따른 폴리티오펜 복합체의 제조방법은 도 1에 나타낸 바와 같이, 음이온 계면활성제가 임계 마이셀 농도(Critical micelle concentration, CMC) 이상에서 막대 형태의 마이셀 구조를 형성하고, 염화철(III)이 첨가됨으로써 철(III) 이온과 계면활성제의 음이온이 정전기 상호작용으로 로드형태의 마이셀 구조가 더욱 단단하게 형성되고 음이온으로 하전된 형태를 나타낸다. 이로 인해 철(III) 이온이 마이셀 주변에 밀집되고 내부로 유도되고 폴리티오펜 단량체를 첨가했을 때 마이셀의 안쪽의 소수성 부분에서 나노섬유 구조의 폴리티오펜이 제조될 수 있다.

[0088] 구체적으로, 상기 폴리티오펜 단량체는 하기 화학식 5로 나타낼 수 있다:

[0089] [화학식 5]



[0090]

[0091] 화학식 5에서,

[0092] R₁은 탄소수 1 내지 20의 알킬기 또는 탄소수 1 내지 20의 알콕시기이며, 적어도 하나 이상은 탄소수 1 내지 20의 알킬기 또는 탄소수 1 내지 20의 알콕시기이다.

[0093] 보다 구체적으로, 상기 화학식 3의 정의 부분에서, R₁은 탄소수 4 내지 15의 알킬기이며, R₃는 탄소수 6 내지 15의 알킬기일 수 있다.

[0094] 예를 들어, 폴리티오펜 단량체는 화학식 5의 정의부분에서, R₁은 탄소수 4 내지 10의 알킬기 또는 탄소수 6의 알킬기이고,

[0095] R₃은 탄소수 10 내지 15의 알킬기 또는 탄소수 12의 알킬기일 수 있다.

[0096] 상기 음이온 계면활성제는 메틸 설페이트 소듐염, 에틸 설페이트 소듐염, 프로필 설페이트 소듐염, 부틸 설페이트 소듐염, 펜틸 설페이트 소듐염, 헥실 설페이트 소듐염, 헵틸 설페이트 소듐염, 옥틸 설페이트 소듐염, 노닐 설페이트 소듐염, 데실 설페이트 소듐염, 언데실 설페이트 소듐염, 도데실 설페이트 소듐염, 트리데실 설페이트 소듐염, 테트라데실 설페이트 소듐염, 펜타데실 설페이트 소듐염, 헥사데실 설페이트 소듐염, 헵타데실 설페이트 소듐염, 옥타데실 설페이트 소듐염, 노나데실 설페이트 소듐염, 에이코실 설페이트 소듐염, 2-에틸헥실 설페이트 소듐염, 2-헥실데실 설페이트 소듐염, 2-옥틸도데실 설페이트 소듐염, 팔미틸 설페이트 소듐염, 스테아릴 설페이트 소듐염, 미리스틸 설페이트 소듐염 및 디옥틸 술포숙시네이트 소듐염 중 어느 1종 이상일 수 있다. 구체적으로, 음이온 계면활성제는 도데실 설페이트 소듐염, 데실 설페이트 소듐염 또는 팔미틸 설페이트 소듐염일 수 있으며, 보다 구체적으로, 음이온 계면활성제는 도데실 설페이트 소듐염일 수 있다.

[0097] 상기 산화제는 염화철(III), 철(III) 파라톨루엔술포네이트, 암모늄 퍼설페이트, 포타슘 퍼설페이트 및 과산화수소 중 어느 하나 이상일 수 있다. 구체적으로, 산화제는 염화철(III) 또는 철(III) 파라톨루엔술포네이트를 사용할 수 있으며, 보다 구체적으로 산화제는 염화철(III)일 수 있다. 상기와 같은 산화제를 사용함으로써, 철(III) 이온과 계면활성제의 음이온이 정전기 상호작용으로 로드형태의 마이셀 구조가 더욱 단단하게 형성되고 계면활성제가 음이온으로 하전된 형태를 나타낸다. 이로 인해 철(III) 이온이 마이셀 주변에 밀집되고 내부로 유도되고 폴리티오펜 단량체를 첨가했을 때 마이셀의 안쪽의 소수성 부분에서 나노섬유 구조의 폴리티오펜이 제조될 수 있다.

[0098] 하나의 예시에서, 폴리티오펜 복합체를 제조하는 단계는 30 내지 70°C의 온도에서 5 내지 50시간 동안 수행할 수 있다. 구체적으로, 폴리티오펜 복합체를 제조하는 단계는 40 내지 60°C의 온도에서 20 내지 50시간 동안 수행할 수 있다.

[0099] 예를 들어, 폴리티오펜 복합체를 제조하는 단계는 나노섬유 형태의 폴리티오펜 복합체를 제조할 수 있으며, 이를 통해 평균 직경이 20 내지 300 nm이고, 평균 길이가 0.5 내지 10 μm인 폴리티오펜 복합체를 제조할 수 있다. 구체적으로, 평균 직경이 20 내지 200 nm 또는 20 내지 150 nm이고, 평균 길이가 0.8 내지 7 μm 또는 1 내지 5 μm인 폴리티오펜 복합체를 제조할 수 있다. 상기와 같은 크기를 가지는 폴리티오펜 복합체를 제조함으로써, 상기 폴리티오펜 복합체로 전극을 형성할 때 얇은 전극을 제조할 수 있다.

[0100] 하나의 예시에서, 폴리티오펜 복합체를 제조하는 단계 이전에, 음이온 계면활성제 및 산화제를 30°C 내지 70°C의 온도에서 1 내지 50시간 동안 혼합하여 수용액을 제조하는 단계를 더 포함할 수 있다. 구체적으로, 수용액을 제조하는 단계는 음이온 계면활성제 및 산화제를 40°C 내지 60°C의 온도에서 1 내지 10시간 또는 1 내지 2시간 동안 혼합할 수 있다. 상기와 같이 조건에서 음이온 계면활성제 및 산화제를 혼합해줌으로써, 음이온 계면활성

제가 로드 형태의 마이셀(rod-like micelle)을 형성하여 나노섬유 형태의 폴리티오펜 복합체를 제조할 수 있다.

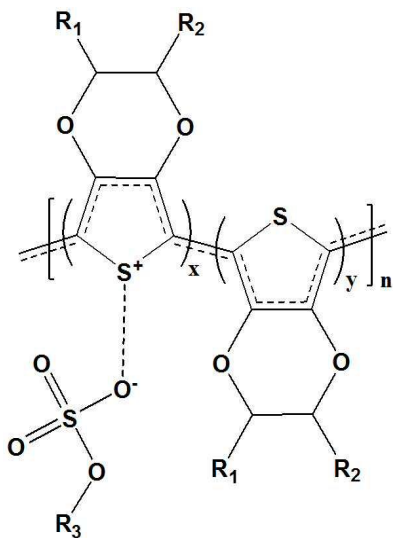
[0101] 하나의 예시에서, 폴리티오펜 복합체를 제조하는 단계 이후에, 메탄올 및 증류수로 제조된 폴리티오펜 복합체를 세정하는 단계를 더 포함할 수 있다. 메탄올은 폴리티오펜 중합반응을 종결시키며, 증류수와 함께, 폴리티오펜 복합체 제조 후 불순물 및 도펀트 역할을 하는 음이온 계면활성제를 제거하는 역할을 한다. 이때, 모든 음이온 계면활성제가 제거되지 않을 수 있으며, 이를 통해, 폴리티오펜 복합체는 부분적 또는 전체적으로 양전하를 띌 수 있다.

[0103] 아울러, 본 발명은,

[0104] 고분자 기관의 일면 또는 양면에 형성된 전극을 포함하며,

[0105] 상기 전극은 하기 화학식 1로 나타내는 반복단위를 포함하는 나노섬유 형태의 폴리티오펜 복합체를 포함하는 유기 압전 소자를 제공한다:

[0106] [화학식 1]



[0107] 상기 화학식 1에서,

[0108] R₁ 및 R₂는 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 20의 알킬기 또는 탄소수 1 내지 20의 알콕시기이고, 적어도 하나 이상은 탄소수 1 내지 20의 알킬기 또는 탄소수 1 내지 20의 알콕시기이며,

[0109] R₃는 탄소수 1 내지 20의 알킬기이고,

[0110] n은 1 내지 50,000의 정수이며,

[0111] x 및 y는 독립적으로 1 내지 50,000의 정수이고, x와 y의 합이 n과 동일하며, 랜덤하게 나열된 구조이다.

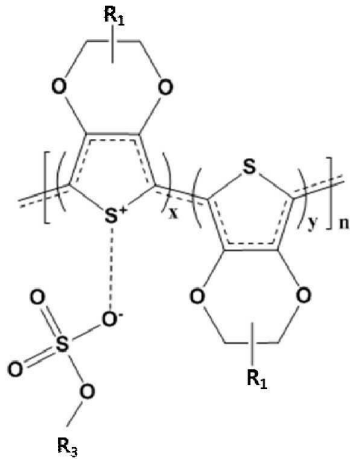
[0112] 이때, 화학식 1의 정의부분에서, R₁ 및 R₂가 알킬기일 경우, 선형 또는 가지형의 알킬기 일 수 있으며, 구체적으로, 선형의 탄소수 1 내지 20의 알킬기일 수 있다. 구체적으로, R₁ 및 R₂가 알킬기일 경우, 선형 또는 가지형의 알킬기 일 수 있으며, 구체적으로, 선형의 탄소수 1 내지 20의 알킬기일 수 있다.

[0113] 본 발명에 따른 유기 압전 소자는 도 3에 나타난 바와 압전 고분자 기관 일면 또는 양면에 폴리티오펜 복합체를 포함하는 전극이 형성된 구조이며, 예를 들어, 상기 폴리티오펜 복합체는 화학식 1로 나타내는 반복단위를 포함하는 나노섬유 형태의 폴리티오펜 복합체일 수 있다.

[0114] 구체적으로, 본 발명에 따른 유기 압전 소자는 폴리티오펜 복합체의 화학식 1의 정의 부분에서, R₁ 및 R₂는 독립적으로 수소, 탄소수 4 내지 20의 알킬기 또는 탄소수 4 내지 20의 알콕시기이며, 적어도 하나 이상은 탄소수 4 내지 20의 알킬기 또는 탄소수 4 내지 20의 알콕시기일 수 있다.

[0115] 구체적으로, 상기 폴리티오펜 복합체는 하기 화학식 3으로 나타내는 반복단위를 포함할 수 있다:

[0117] [화학식 3]



[0118]

[0119] 화학식 3에서,

[0120] R₁은 탄소수 1 내지 20의 알킬기 또는 탄소수 1 내지 20의 알콕시기이며, 적어도 하나 이상은 탄소수 1 내지 20의 알킬기 또는 탄소수 1 내지 20의 알콕시기이고,

[0121] R₃는 탄소수 1 내지 20의 알킬기이며,

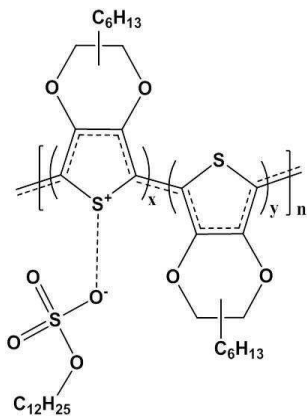
[0122] n은 1 내지 50,000의 정수이며,

[0123] x 및 y는 독립적으로 1 내지 50,000의 정수이고, x와 y의 합이 n과 동일하며, 랜덤하게 나열된 구조이다.

[0124] 보다 구체적으로, 상기 화학식 3의 정의 부분에서, R₁은 탄소수 4 내지 15의 알킬기이며, R₃는 탄소수 6 내지 15의 알킬기이고, n은 1 내지 4,000 또는 1 내지 2,000의 정수일 수 있다.

[0125] 예를 들어, 상기 폴리티오펜 복합체는 하기 화학식 4로 나타내는 반복단위를 포함할 수 있다:

[0126] [화학식 4]



[0127]

[0128] 화학식 4에서,

[0129] n은 1 내지 10,000의 정수이며,

[0130] x 및 y는 독립적으로 1 내지 5,000의 정수이고, x와 y의 합이 n과 동일하며, 랜덤하게 나열된 구조이다.

[0131] 본 발명에 따른 유기 압전 소자는 상기와 같은 화학식 1 내지 4 중 어느 하나 이상의 반복단위를 포함함으로써, 고분자 기관과 유사한 표면 에너지를 가지며 낮은 표면저항과 우수한 접착력으로 기계적 변형에 의한 압전 전위로부터 전하를 효과적으로 외부로 흐르게 함으로써 높은 출력과 우수한 내구성을 나타낼 수 있다.

[0132] 그 예로, 유기 압전 소자의 표면저항 값은 10¹ 내지 10⁴ Ω/□ 일 수 있다, 구체적으로, 유기 압전 소자의 표면

저항 값은 2×10^3 내지 $10^4 \Omega/\square$ 또는 5×10^3 내지 $10^4 \Omega/\square$ 일 수 있다. 또한, 유기 압전 소자의 출력 전압은 5 내지 9 V 또는 6 내지 8V일 수 있으며, 유기 압전 소자의 출력 전류는 500 nA 내지 900 nA 또는 600 nA 내지 800 nA일 수 있다.

[0133] 상기 고분자 기판은 폴리비닐리덴 플루오라이드(Polyvinylidene fluoride, PVDF), 폴리(비닐리덴 플루오라이드-트리플루오로에틸렌)[Poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene) Copolymer, P(VDF-TrFE)] 및 폴리디메틸실록세인(Polydimethylsiloxane, PDMS)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상일 수 있다. 구체적으로, 상기 고분자 기판은 폴리비닐리덴 플루오라이드(Polyvinylidene fluoride, PVDF) 또는 폴리(비닐리덴 플루오라이드-트리플루오로에틸렌)[Poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene) Copolymer, P(VDF-TrFE)]일 수 있으며, 보다 구체적으로 고분자 기판은 폴리비닐리덴 플루오라이드(Polyvinylidene fluoride, PVDF)일 수 있다.

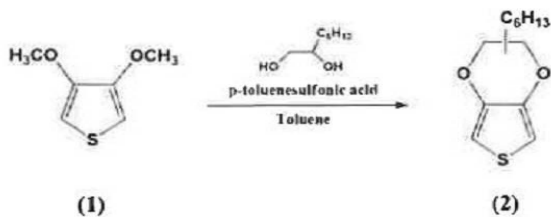
[0134] 하나의 예시에서, 상기 전극의 두께는 50 nm 내지 5000nm 일 수 있다. 구체적으로, 상기 전극의 두께는 100 nm 내지 4500nm 또는 150 nm 내지 4000nm일 수 있다.

[0136] 이하, 상기 서술한 내용을 바탕으로, 실시예와 도면을 참조하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다. 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것으로, 본 발명의 권리범위를 한정하려는 것은 아니다.

[0138] **제조예 1**

[0139] 2-헥실-2,3-디하이드로티에노[3,4-비][1,4]디옥신(2-hexyl-2,3-dihydrothieno[3,4-b][1,4]dioxine (화합물 (2))을 제조

[0140] [반응식 1]

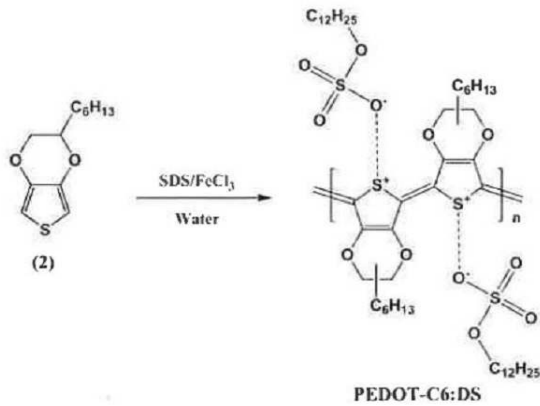


[0141]

[0142] 3,4-디메톡시티오펜(3,4-dimethoxythiophene) (화합물(1)) 5g(34.68 mmol), 1,2-옥탄디올(1,2-octandiol) 5.6 g(38.15mmol)과 파라-톨루엔 술폰산 일수화물(p-toluenesulfonic acid monohydrate) 99 mg(0.52mmol)을 톨루엔(toluene) 48 ml에 첨가한 후, 30시간 동안 환류시켰다. 상온으로 냉각한 후 에테르(ether)로 2 내지 3번 추출하였다. 그 다음 5% 수산화나트륨 용액과 증류수로 여러 번 씻어주고, 소듐 설페이트(Na_2SO_4)로 수분을 제거하였다. 용매 제거 후, 실리카겔 컬럼 정제하여 화합물 (2) 4.2 g을 얻었다(수율: 53.5%)

[0144] **실시예 1**

[0145] [반응식 2]



[0146]

[0147] 소듐 도데실 설페이트(sodium dodecyl sulfate) 8.62 g(29.9 mmol)를 물 86 ml에 녹인 후, 염화철(III) 수용액을 2.63 g(16.2 mmol) 첨가하고 50℃, 1시간 동안 교반하였다. 교반한 수용액에 제조예 1에서 제조한 화학식 (2)의 2-헥실-2,3-디하이드로티에노[3,4-비][1,4]디옥신(2-hexyl-2,3-dihydrothieno[3,4-b][1,4]dioxine) 1.59 g(7.0 mmol)을 첨가하고 50℃에서 48시간 동안 교반하였다. 그 다음 메탄올로 반응을 종결한 후, 메탄올과 물로 여러 번 씻어준 후 건조하여 나노섬유 형태의 폴리티오펜 복합체를 제조하였다(수율: 45%).

[0149] **비교예 1**

[0150] Fils. Co. LTD.사에서 판매하는 PEDOT:PSS를 상업적으로 입수하여 사용하였다.

[0151] **비교예 2**

[0152] Fils. Co. LTD.사에서 판매하는 PEDOT:PSS-CNT 을 상업적으로 입수하여 사용하였다.

[0154] **실험예 1**

[0155] 본 발명에 따른 폴리티오펜 복합체의 형태를 확인하기 위하여, 실시예 1에서 제조된 폴리티오펜 복합체를 대상으로 전계방출형 주사전자현미경(Field Emission Scanning Electron Microscope, FE-SEM) 촬영을 수행하였으며, 측정된 결과를 도 2에 나타내었다.

[0156] 도 2에 나타난 바와 같이 본 발명에 따른 폴리티오펜 복합체는 나노 로드 형태를 가지며, 평균 직경이 20 내지 50 nm인 것을 확인할 수 있다.

[0158] **실험예 2**

[0159] 본 발명에 따른 폴리티오펜 복합체의 물성을 확인하기 위하여, PVDF를 전극으로 채용한 유연 유기 압전소자, 비교예 2의 PEDOT:PSS-CNT 혼합물을 전극으로 채용한 유연 유기 압전 소자 및 실시예 1의 PEDOT-C6:DS를 전극으로 채용한 유연 유기 압전 소자를 대상으로 접촉각 테스트를 수행하였으며, 그 결과를 도 4에 나타내었다.

[0160] 또한, 금속 전극을 채용한 유연 유기 압전 소자, 비교예 2의 PEDOT:PSS-CNT 혼합물을 전극으로 채용한 유연 유기 압전 소자 및 실시예 1의 PEDOT-C6:DS를 전극으로 채용한 유연 유기 압전 소자의 출력 전압(output voltage) 및 출력 전류(output current)를 ±0.2 mm의 변위와 주파수가 1 헤르츠(Hz)인 조건에서 한 방향으로 늘렸다 줄이는 방식을 통해 측정하였다. 응력을 가할 때 양의 출력 값이 나타났으며, 응력이 풀리면서 음의 출력 값이 나타났다. 이에 대한 결과 그래프를 도 5 및 도 6에 나타내었다.

[0161] 도 4를 살펴보면, 실시예 1의 PEDOT-C6:DS를 전극으로 채용한 유연 유기 압전 소자의 접촉각이 82° 로, 비교예 2의 PEDOT:PSS-CNT 혼합물을 전극으로 채용한 유연 유기 압전 소자의 접촉각인 42° 보다 큰 것을 알 수 있다. 이에, 본 발명에 따른 폴리티오펜 복합체는 고분자 기판의 접촉각과 유사하여 소수성을 띠는 PVDF와의 계면 접착력이 우수하여 내구성이 우수함을 알 수 있다.

[0162] 도 5를 참조하면, 금속 전극을 채용한 압전 소자의 출력 전압은 평균 3.97 V이었으며, 비교예 2의 PEDOT:PSS-CNT 혼합물 전극을 채용한 압전 소자의 출력 전압은 평균 4.68V이었으며, 실시예 1의 PEDOT-C6:DS를 전극으로 채용한 압전 소자의 출력 전압은 평균 7.38V이었다.

[0163] 도 6을 참조하면, 금속 전극을 채용한 압전 소자의 출력 전류는 평균 419 nA이었으며, 비교예 2의 PEDOT:PSS-CNT 혼합물 전극을 채용한 압전 소자의 출력 전류는 평균 490 nA이었으며, 실시예 1의 PEDOT-C6:DS를 전극으로 채용한 압전 소자의 출력 전류는 평균 765 nA이었다.

[0164] 이를 통해서, 본 발명에 따른 폴리티오펜 복합체를 전극으로 도입하는 경우, 금속 전극을 사용했을 때보다 높은 전압과 전류를 나타내었으며, 친수성 성질을 갖는 금속 전극과 소수성 성질을 갖는 압전 고분자 기판은 서로 다른 성질로 인해 접촉력이 낮아 굽힘, 늘림이나 뒤틀림 등의 기계적 변형을 가했을 때 발생하는 압전 전위에 의한 전하 이동이 효과적이지 못하는 문제점이 있는 것을 알 수 있다. 반면, 압전 고분자 기판과 같은 소수성 성질을 갖는 본 발명에 따른 폴리티오펜 복합체를 포함하는 전극은 기판과 유사한 표면 에너지를 가지며 기계적 변형을 가했을 때 발생하는 압전 전위로부터 전하를 효과적으로 흐르게 함으로써 높은 출력과 우수한 내구성을 나타내는 것을 알 수 있다.

[0165] **실험예 3**

[0166] 본 발명에 따른 폴리티오펜 복합체의 표면저항을 측정하기 위하여, SIMCO 사에서 판매하는 ST-4 표면저항측정기를 이용하였으며, 실시예 1의 폴리티오펜 복합체와 비교하기 위해, 비교예 1의 PEDOT:PSS 고분자 필름과 비교예 2의 PEDOT:PSS-CNT 고분자 필름에 대해서도 표면저항 측정 실험을 진행하였으며, 상기 물질들을 이용하여 PVDF 필름(두께: 80 μm)의 일면에 두께가 200 내지 400 nm가 되도록 스프인코팅하고 열을 가하여 유기 압전 소자를 제조하였다. PEDOT:PSS의 경우 물에 분산된 형태로 존재하며 친수성을 나타내어 PVDF에는 박막을 형성할 수 없어 유리기판에 코팅하였다. 비교예 2의 PEDOT:PSS-CNT 고분자 필름과 실시예 1의 PEDOT-C6:DS는 Fils 사에서 판매하는 PVDF인 유기 압전 고분자 필름에 전극층을 형성하여 표면저항을 측정하였으며, 그 결과를 표 1에 나타내었다.

[0167] 비교예 2의 PEDOT:PSS-CNT 고분자 필름은 PVDF 필름에 코팅되어 Fils 사에서 판매하고 있는 제품을 이용하였고, 실시예 1의 PEDOT-C6:DS는 Fils 사에서 판매하는 PVDF 필름에 직접 코팅하여 표면저항을 측정하였으며, 그 결과를 표 1에 나타내었다.

표 1

	표면저항(Ω/□)
PEDOT:PSS on glass	5.0×10^4
PEDOT:PSS-CNT Composite on PVDF	1.3×10^4
PEDOT-C6:DS on PVDF	7.9×10^3

[0170] 표 1을 살펴보면, 친수성인 PEDOT:PSS의 경우, 표면저항이 5.0×10^4 Ω/□로 나타났고, 소수성인 PVDF에 코팅이 가능하도록 CNT와 혼합된 PEDOT:PSS-CNT 혼합물의 경우, 표면저항이 1.3×10^4 Ω/□로 나타났다. 실시예 1의 PEDOT-C6:DS의 경우, 표면저항이 1.3×10^4 Ω/□을 나타냈으며, 기존의 소재들보다 낮은 표면저항을 나타내었다.

[0171] 이를 통해서, 본 발명에 따른 폴리티오펜 복합체는 알킬기와 같은 치환기를 포함하여 소수성을 나타내어 전극으로 도입하는 경우, 기판과 유사한 표면에너지를 가지며 낮은 표면저항과 우수한 접촉력으로 우수한 내구성을 나타내는 것을 알 수 있다.

부호의 설명

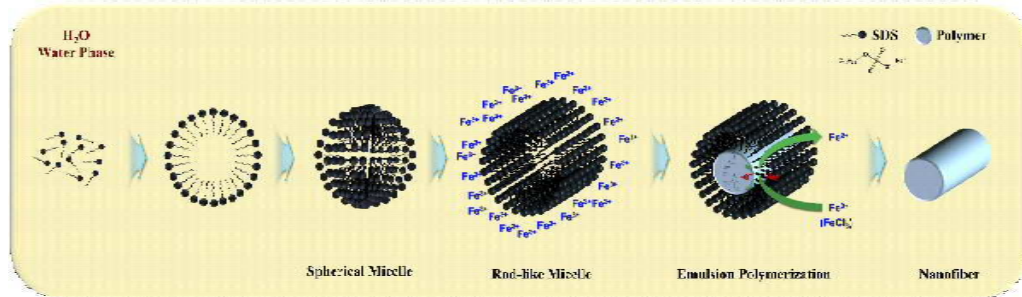
[0173] 100: 유연 유기 압전 소자

110: 나노섬유 구조의 폴리티오펜 복합체를 포함하는 전극

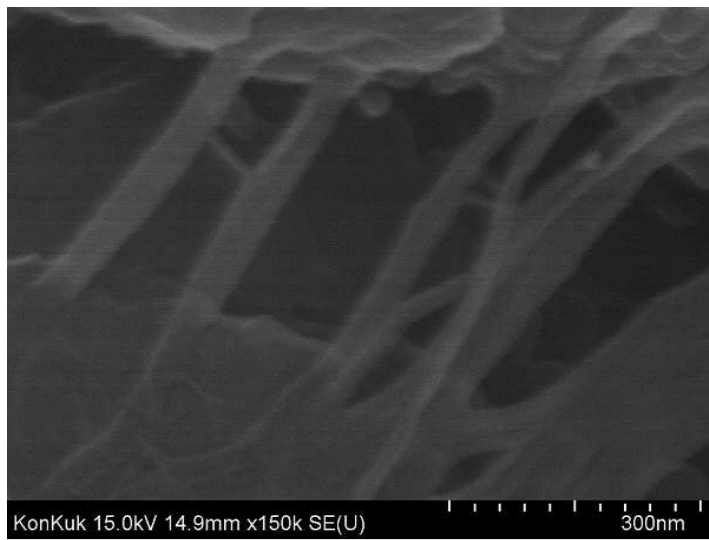
120: 압전 고분자 기판

도면

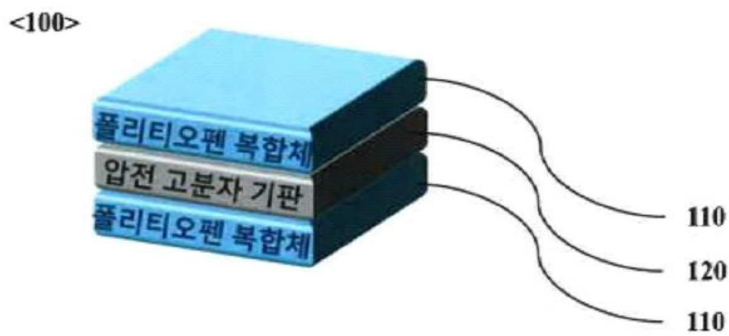
도면1



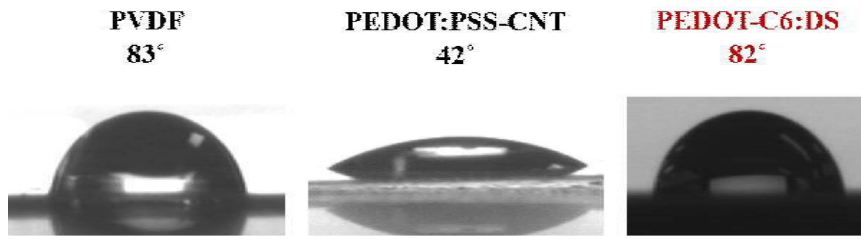
도면2



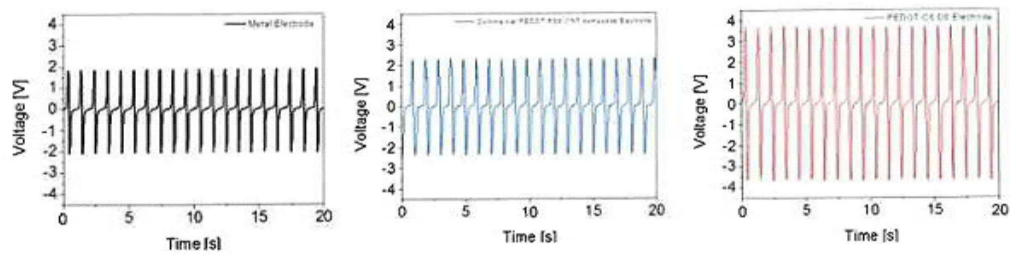
도면3



도면4



도면5



도면6

