

## AAO 템플레이트를 이용한 균일한 공액고분자 나노와이어

김동윤\* · 김동유\* · 노용영†

동국대학교 융합에너지신소재공학과  
100-715 서울특별시 중구 필동로 1길 30  
\*광주과학기술원 신소재공학과  
500-712 광주광역시 북구 첨단과기로 261

(2013년 10월 31일 접수, 2014년 1월 2일 수정본 접수, 2014년 1월 9일 채택)

## Fabrication and Characterization of Conjugated Polymer Nanowires with Uniformed Size

Dongyoon Khim\*, Dong-Yu Kim\* and Yong-Young Noh†

Department of Energy and Materials Engineering, Dongguk University, 30 Pildong-ro, 1-gil, Jung-gu, Seoul 100-715, Korea

\*School of Materials Science and Engineering, Gwangju Institute of Science and Technology (GIST),

261 Cheomdan-gwagiro, Buk-gu, Gwangju 500-712, Korea

(Received 31 October 2013; Received in revised form 2 January 2013; accepted 9 January 2013)

### 요 약

본 논문에서는 유기전자소자의 반도체 물질로 많이 사용되는 poly(9,9-dioctylfluorene) (PFO), poly(9,9-dioctylfluorene-co-benzothiadiazole) (F8BT), (regioregular poly(3-hexylthiophene) (P3HT)를 기반으로 하는 균일한 크기와 특성을 가지는 고분자 나노와이어를 AAO 템플레이트를 이용하여 대량으로 제작하였다. 제작된 나노와이어는 결점이 없이 깨끗한 표면을 보였으며, 약 250~300 nm의 지름과 ~30  $\mu\text{m}$ 의 일정한 길이를 가지고 있었다. 나노와이어들은 스프레이 분사 방법을 통하여 유리 기판 위에 균일하게 분사할 수 있었으며, PFO와 F8BT 나노와이어의 경우 UV 빛의 조사하에 각각 나노와이어의 전체에 걸쳐서 왜곡없이 밝은 yellow와 blue luminescence를 보였다.

**Abstract** – Here, we reported mass-produced organic nanowires with uniform sizes based on poly(9,9-dioctylfluorene) (PFO), poly(9,9-dioctylfluorene-co-benzothiadiazole) (F8BT), (regioregular poly(3-hexylthiophene) (P3HT) which are well known as organic semiconductors for opto/electronics applications, using a melt-assisted wetting method with anodic alumina membrane. The conjugated polymer nanowires showed uniformed diameters ( $D=250\sim300$  nm) and lengths ( $L\approx 30$   $\mu\text{m}$ ) with defect free smooth surface regardless of a kinds of semiconductors. In addition, the nanowires were uniformly deposited onto glass substrates by spray-coating method. Under the UV light irradiation, PFO and F8BT nanowires showed blue and yellow emissions, respectively.

**Key words:** Conjugated Polymer Nanowires, AAO Template, Organic Semiconductor

### 1. 서 론

나노 와이어는 나노미터 단위의 크기를 가지는 1차원의 구조체를 말하며 박막물질과는 다른 독특한 전기적, 광학적, 화학적 특성을 가지고 있다[1]. 전자소자의 집적화 및 소형화를 위하여 다양한 소재의 소형화가 큰 이슈로 자리 잡고 있으며, 이를 이용한 나노 전자 소자 (nanoelectronics) 에 관한 연구가 활발히 진행 중이다[2-4]. 특히, 반

도체 물질 기반의 나노와이어의 경우 큰 표면적을 이용해 소자의 효율성을 증대시키고 고집적을 가능하게 하여, 태양전지, 센서, 트랜지스터 등 다양한 분야에서 우수한 성능을 보고하고 있다[5,6]. 최근 유기 전자소자의 성능이 비약적으로 향상되면서 이를 이용한 나노 재료에 관한 많은 연구들이 이루어지고 있다[7]. 유기 반도체는 기본적으로 용액공정, 대량 합성의 용이성, 분자설계에 의한 분자 및 전자적 성질의 조절 등의 장점을 가지고 있다[8]. 이러한 유기반도체를 이용한 나노 와이어는 소자의 소형화 및 투명성, 유연성 등을 극대화시킬 수 있으며, 아직까지 연구 초기 단계에 있는 유기 반도체의 전하 이동 메커니즘을 이해하고 나노 영역에서의 구조와 성능의 관계 등을 밝히는 중요한 역할을 할 수 있다. 더욱이 플라스틱 기판과의 친화성이 좋기 때문에 유연하며 늘어나는 전자소자와 호환성이 매우 뛰어나다. 실제로, 유기 반도체 나노와이어를 이용한 발광다이

†To whom correspondence should be addressed.

E-mail: yynoh@dongguk.edu

‡이 논문은 동국대학교 화공생명공학과 김병식 교수님(초당대학교 총장님)의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

오드, 전계효과 트랜지스터, 태양전지, 메모리, 센서 등의 다양한 전자 및 광학소자들의 연구들을 다양한 연구소 및 학교에서 보고 하고 있다[9-12]. 유기 나노와이어를 제조하는 방법에는 용액상 자기 조립, 비용매를 이용한 재결정법, 증기 확산법, 졸-겔 공정법, 주형 합성법 등 다양한 방법이 있다[13]. 유기 나노와이어가 실질적으로 미래형 전자 산업에 이용되기 위해서는 무엇보다도 균일한 크기와 특성을 가지는 나노와이어를 대량으로 합성할 수 있어야 한다.

본 연구에서는 대표적인 하드 주형법(hard templating)인 다공성 나노 기공을 가지고 있는 anodic aluminum oxide(AAO)를 이용하여 매우 쉽게, 균일한 지름을 가지는 다양한 고분자 반도체 나노와이어를 대량으로 생산하였다. 사용한 고분자 반도체 물질로는 유기 발광 다이오드, 트랜지스터, 태양전지 등에 많이 사용되는 poly(9,9-dioctylfluorene) (PFO), poly(9,9-dioctylfluorene-co-benzothiadiazole) (F8BT), (regioregular poly(3-hexylthiophene) (P3HT)를 사용하였으며, 제작된 나노 와이어는 지름이 250~300 nm, 길이가 10~30  $\mu\text{m}$ 을 보였으며 높은 유연성과 결점이 없는 깨끗한 표면을 보였다. 또한 PFO와 F8BT 나노와이어의 경우, UV 조사하에 각각 밝은 yellow( $\lambda=541\text{ nm}$ )와 blue( $\mu=442\text{ nm}$ ) luminescence를 보였다.

## 2. 실험

실험에 사용된 고분자 반도체의 구조 및 AAO 템플레이트(b) top

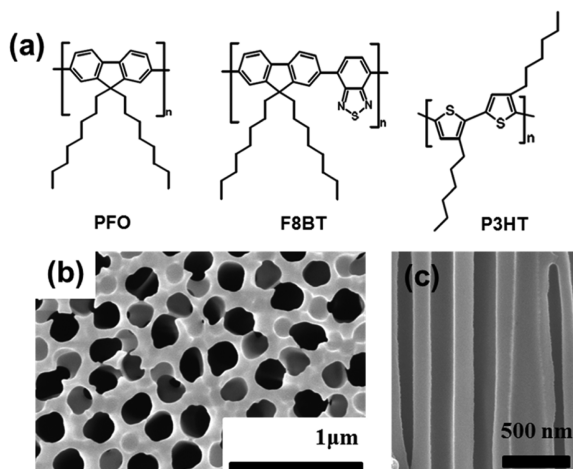


Fig. 1. (a) Chemical structures of PFO, F8BT, P3HT. SEM images of degassed 13 mm diameter anodic alumina (AAO) membranes with nominal pore diameter of 200 nm. Top view (b) and side view (c).

view, (c) side view)는 Fig. 1에 나타내었다. 나노와이어의 재료로 사용된 고분자 반도체 물질 PFO(Aldrich), F8BT(American Dye Source), P3HT(Rieke Metals)은 각각 구매 후 추가적인 정제 없이 anhydrous tetrahydrofuran(THF)에 40 mg/ml의 농도로 녹여 사용하였다. 사용된 AAO 템플레이트(Whatman Inc.)는 200 nm의 지름을 가지는 일정한 나노 기공과, 약 60~70  $\mu\text{m}$ 의 두께를 가지고 있었다. Fig. 2(a)는 본 연구에서 사용된 AAO 템플레이트를 이용한 나노와이어 제조 공정에 관한 모식도 이다[14,15]. 거칠기가 매우 낮은 Corning Eagle 2000 유리 기판 위에 희생층인 poly(3,4-ethylenedioxythiophene) doped with a poly(styrene sulfonate) (PEDOT:PSS)를 스핀코팅을 하고 난 후 THF에 녹아 있는 고분자 잉크를 그 위에 drop-casting하여 적층하였다. 유리 기판위에 적층된 PEDOT:PSS/유기반도체 박막을 DI water에 담가서 물에 녹는 PEDOT:PSS층을 제거하여 고분자 반도체 박막을 얻을 수 있었다. 이렇게 분리된 고분자 반도체 박막을 AAO 템플레이트에 올린 후 250~300  $^{\circ}\text{C}$ 의 높은 온도에서 약 1~2시간 정도의 충분한 시간 동안 가열하여 AAO template의 나노 기공안에 열에 의해 녹은 고분자들을 채워 넣었다. AAO 템플레이트 틀을 제거하기 위하여 3 M의 aqueous NaOH 용액 안에 약 1시간 정도 담구어 AAO 템플레이트를 에칭하였고, 최종적으로 고분자 나노와이어 어레이를 얻을 수 있었으며, 추가적으로 DI water로 세척을 반복적으로 하여, 나노와이어 어레이 주변에 남아 있는 NaOH들을 모두 제거하였다. 마지막으로, 아세톤 및 IPA 안에서 sonication(5~10 s)을 통한 충격으로 각각의 나노와이어들을 어레이로부터 분리하였다. 분리된 나노와이어들의 분석을 위해서 유리 및 실리콘 기판 위에 스프레이(Iwata, HP-SB) 코팅 방법을 이용하여 도포되었다. 균일한 도포 조건을 위하여 약 20 cm 거리에서 1.0 ml/min의 flow rate와 ~0.1 MPa의 압력으로 코팅하였다. scanning electron microscope (SEM) (Hitachi S-4700 microscope), transmission electron microscope (TEM) (Philips Tecnai F20), 그리고 fluorescent spectrometer (Nikon TE2000-U microscope)를 이용하여 분리된 각각의 나노와이어 및 어레이의 모양과 특성을 분석하였다.

## 3. 결과 및 고찰

AAO 템플레이트로 제조된 나노와이어는 Fig. 2(b)에서 보이는 것과 같은 진행과정을 통해서 형성된다. AAO 템플레이트 위의 고분자 박막은 고분자 물질의 녹는점 이상의 높은 온도가 가해지면 녹기 시작하며 AAO 템플레이트의 나노기공으로 들어가게 된다. 초기 단계에서는 높은 열처리로 인해 유동성이 높아진 고분자들의 cohesive

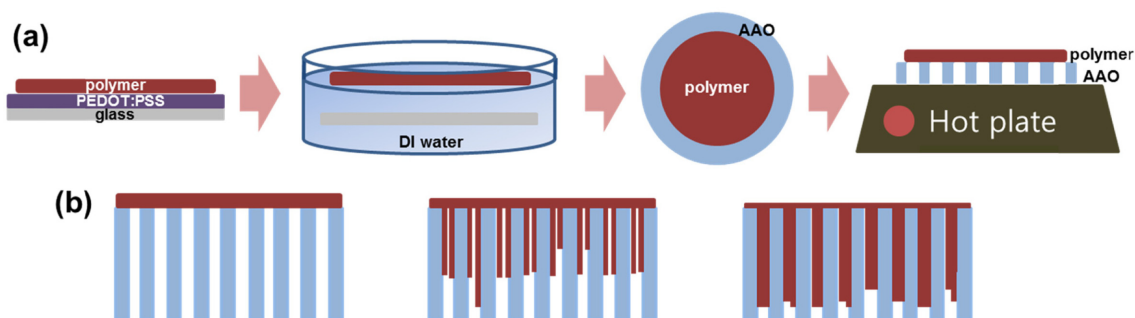


Fig. 2. (a) Schematic diagram of experimental process in fabrication of conjugated polymer nanowire by melt-assisted template method using AAO and (b) nanostructure of polymer annealed for 10, 30, and 60 min.

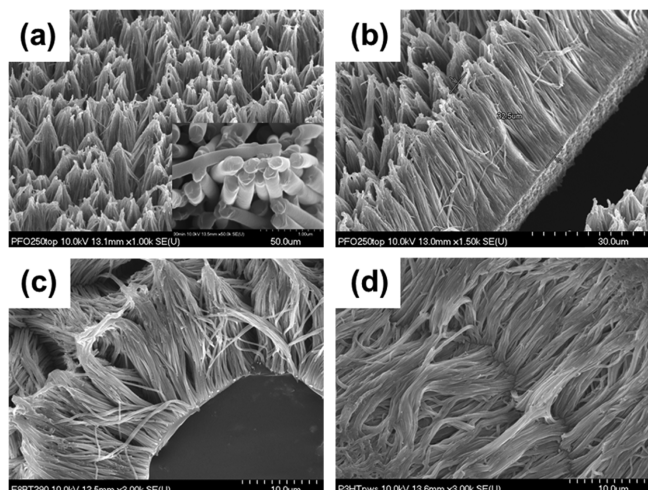


Fig. 3. SEM images of nanowire array on the film after removal of the AAO template. (a), (b) PFO, (c) F8BT, (d) P3HT nanowires.

force 보다 고분자와 나노기공 벽면에 작용하는 adhesive force가 더 크게 작용하게 되어 나노기공의 벽면에 빠르게 흡착하게 되고 이때 형성된 나노구조체는 나노 와이어의 형태가 아닌 나노튜브의 형태가 된다. 더 오랫동안 열처리를 진행하게 되면 나머지 고분자 물질들이 나노튜브의 안쪽으로 채워지게 되면서 나노와이어의 형태가 된다 [14]. 따라서 열처리 조건을 조절하여 나노와이어 또는 나노튜브를 선택적으로 얻을 수 있다. Fig. 3은 NaOH 용액에 의하여 AAO 템플레이트가 제거된 후 (a), (b) PFO, (c) F8BT, (d) P3HT 나노와이어 어레이들의 SEM 이미지이다. 고분자 반도체의 종류와 상관없이 약 30  $\mu\text{m}$ 의 균일한 길이를 가지는 나노와이어 어레이가 10<sup>9</sup>/AAO membrane의 (membrane의 지름 : 13 mm) 매우 높은 밀도로 성장된 것을 볼 수 있다. 고분자 반도체의 장점이라고 할 수 있는 매우 유연한 특성을 보이며, 와이어의 끝부분이 뭉쳐져 있는 것을 볼 수 있다. 이는 AAO를 제거하고 남아있는 NaOH를 완전히 없애기 위한 DI water 세척 과정 중에 발생한 것으로서, 고분자 반도체의 소수성 특성으로 자기들끼리 뭉치는 것으로 생각되어진다. Sonication을 통한 충격을 통해 나노와이어 어레이로부터 각각의 나노 와이어를 분리하였다.

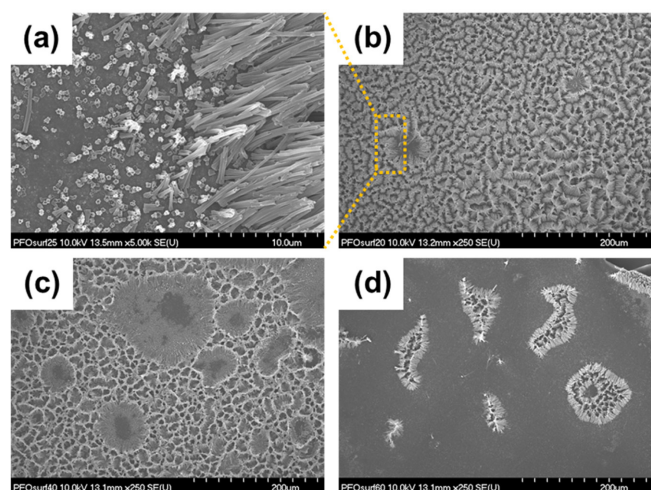


Fig. 4. SEM images of (a) PFO nanowire array after sonication. Sonication for (b) 3s, (c) 5s, (d) 10s.

Fig. 4는 sonication 시간에 따른 나노와이어 어레이의 SEM 이미지이다. Fig. 4a에서 볼 수 있듯이 와이어 중간에서 끊어짐 없이 나노와이어의 끝부분이 깨끗이 떨어져나간 것을 알 수 있다. 이와 같이 sonication 통하여 길이가 일정한 나노와이어를 성공적으로 얻을 수 있다. Fig. 4b-d는 각각 3, 5, 10s의 sonication 시간에 따른 나노와이어가 떨어져 나간 어레이의 표면이다. 각각의 나노와이어들은 나노와이어 어레이로부터 island 형태로 떨어져나감, sonication 시간에 따라 얻어지는 나노와이어의 수는 정비례했다. Fig. 4d에서 볼 수 있듯이 10s 동안의 짧은 sonication 동안 대부분의 나노 와이어들은 거의 다 분리가 되었다. Sonication 시간은 분리된 나노와이어의 yield와 비례하지만, 장 시간 동안의 sonication은 길이가 짧아지며 표면에 상층이 생기는 나노와이어들을 얻게 한다. 따라서 충분한 양의 결점이 없는 나노와이어를 얻기 위해서는 적당한 시간 동안 sonication을 주는 것이 필요하고, 우리의 실험에서는 약 10s 정도의 시간이 최적의 조건이었다.

Fig. 5는 분리된 PFO 나노와이어의 SEM과 TEM 이미지이다. Fig. 5a-b에서 볼 수 있듯이 결점이 없이 굉장히 깨끗한 표면을 가지고 있는 것을 볼 수 있다. 분리된 나노와이어는 지름이 250~300 nm, 길이가 ~30  $\mu\text{m}$ 의 균일한 크기를 가지고 있었다. 나노와이어들은 AAO 템플레이트의 기공의 크기 보다 약간 큰 지름을 가지고 있는데, 이는 제한된 크기를 가지는 나노 기공 안에 채워져 있던 고분자들의 공간적으로 받고 있는 stress가 AAO 템플레이트가 제거되면서 풀리게 되어 약간의 크기가 늘어난 것으로 사료된다. Fig. 5c는 PFO 나노와이어의 TEM 이미지를 보여준다. 나노와이어 표면의 매우 일정한 contrast로부터 매우 부드러운 표면을 가지고 있다는 것을 알 수 있으며, 나노와이어 전체에 걸쳐 결점이 없다는 것을 알 수 있다. 이렇게 제작되어진 유기반도체 나노와이어들은 스프레이 인쇄 기법을 통해서 다양한 기판에 도포 되어졌다. 스프레이 방법은 유, 무기 다양한 나노구조체들을 도포할 때 사용할 수 있는 방법으로써 저가의 효율성이 높은 인쇄공정법이다[16]. Fig. 5d는 스프레이 인쇄기법을 통하여 IPA에 분산되어 있는 PFO 나노와이어들을 유리 기판 위에 도포한 SEM 이미지이다. 각각의 나노와이어에 특별한 aggregation없이 전체적으로 균일하게 코팅된 것을 볼 수 있다. Fig. 6a,b는 PFO와 F8BT 나노와이어들의 fluorescence 이미지이다. PFO와 F8BT 모두

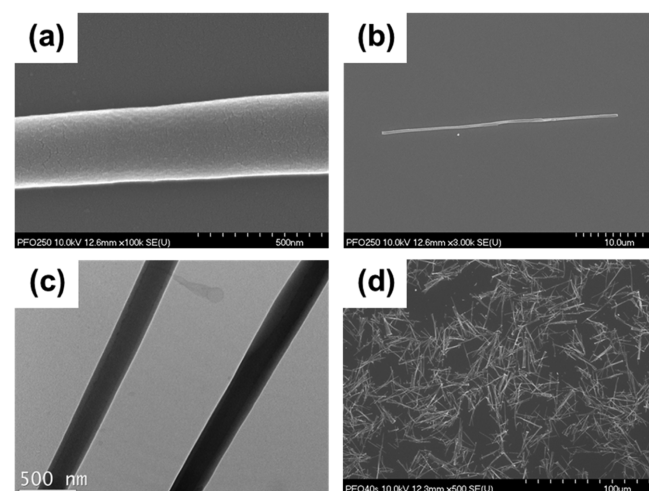


Fig. 5. SEM images of (a), (b) single PFO nanowire. (c) TEM image of PFO nanowires. (d) nanowire matrix on glass substrate by spray deposition.



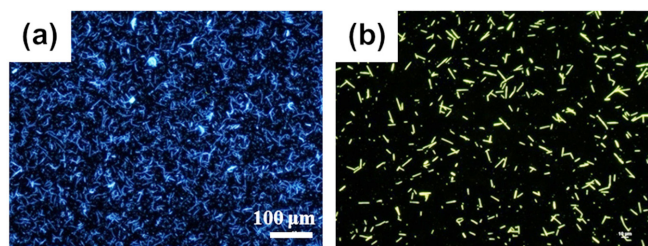


Fig. 6. Optical image of (a) PFO and (b) F8BT nanowires under UV illumination.

UV 조사 하에 결점없이 나노와이어 전체적으로 균일하며 밝은 yellow ( $\lambda=541$  nm)와 blue ( $\lambda=442$  nm) luminescence 보였으며, PFO 나노와이어의 경우 F8BT 나노와이어 보다 더 유연한 특성을 보이는 것을 볼 수 있었다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 AAO 템플레이트를 이용한 PFO, F8BT, P3HT 등 유기전자소자의 반도체 물질로 쓰이는 고분자 물질기반의 나노와이어를 제작하였다. 만들어진 고분자 나노 와이어들은 균일한 지름과 길이를 가지고 있었으며, SEM과 TEM 분석을 통하여 결점이 없는 매우 깨끗한 표면을 가지고 있는 것을 알 수 있었다. 또한 무기 나노와이어와 다르게 매우 유연한 특성을 가지고 있었다. PFO와 F8BT의 경우 UV 조사하에 각각 blue와 yellow 발광을 나노와이어 전체적으로 균일하게 하였다. AAO를 기반으로 하는 나노와이어 제조법은 균일한 나노와이어를 재료의 종류의 상관없이 만들 수 있다는 장점을 가지고 있으며, 본 연구에서 성장된 유기 나노와이어들은 플렉서블한 광 전자 소자에 응용이 가능할 것으로 예상된다.

#### References

- Xia, Y., Yang, P., Sun, Y., Wu, Y., Mayers, B., Gates, B., Yin, Y., Kim, F. and Yan, H., "One-Dimensional Nanostructures: Synthesis, Characterization, and Applications," *Adv. Mater.*, **15**, 353-389 (2003).
- Thelander, C., Agarwal, P., Brongersma, S., Eymery, J., Feiner, L. F., Forchel, A., Scheffler, M., Riess, W., Ohlsson, B. J., Gösele, U. and Samuelson, L. "Nanowire-based One-dimensional Electronics," *Mater. Today*, **9**, 28-36(2006).
- Lee, G., Cho, Y.-S., Park, S. and Yi, G.-R. "Synthesis and Assembly of Anisotropic Nanoparticles," *Korean J. Chem. Eng.*, **28**, 1641-1650(2011).
- Duan, X., Huang, Y., Cui, Y., Wang, J. and Lieber, C. M. "Indium Phosphide Nanowires as Building Blocks for Nanoscale Electronic and Optoelectronic Devices," *Nature* **409**, 66-69(2001).
- Li, Y., Qian, F., Xiang, J. and Lieber, C. M. "Nanowire Electronic and Optoelectronic Devices," *Mater. Today*, **9**, 18-27(2006).
- Hochbaum, A. I. and Yang, P., "Semiconductor Nanowires for Energy Conversion," *Chem. Rev.*, **110**, 527-546(2010).
- Farchioni, R. and Grosso, G., "Organic Electronic Materials: Conjugated Polymers and Low Molecular Weight Organic Solid," Springer: Berlin(2001).
- Grimsdale, A. C. and Mullen, K., "The Chemistry of Organic Nanomaterials," *Angew. Chem., Int. Ed.*, **44**, 5592-5629(2005).
- Briseno, A. L., Mannsfeld, S. C. B., Jenekhe, S. A., Bao, Z. and Xia, Y., "Introducing Organic Nanowire Transistors," *Mater. Today*, **11**, 38-47(2008).
- Shi, J., Guo, M. and Li, B., "Assembly of Arbitrary and Vertical Optical Couplers Using Exible Polymer Micro/Nanowires," *Appl. Phys. Lett.*, **93**, 121101(2008).
- Liu, H., Reccius, C. H. and Craighead, H. G. "Single Electrospun Regioregular Poly(3-hexylthiophene) Nanofiber Field-effect Transistor," *Appl. Phys. Lett.*, **87**, 253106(2005).
- Min, S.-Y., Kim, T.-S., Kim, B. J., Cho, H., Noh, Y.-Y., Yang, H., Cho, J. H. and Lee, T.-W., "Large-scale Organic Nanowire Lithography and Electronics," *Nat. Commun.* **4**, 1773(2013).
- Zhang, C., Yan, Y., Zhao, Y. S. and Yao, J., "Synthesis and Applications of Organic Nanorods, Nanowires and Nanotubes," *Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. C: Phys. Chem.*, **109**, 211-239(2013).
- Steinhart, M., Wendorff, J. H. M., Greiner, A. M., Wehrspohn, R. B., Nielsch, K., Schilling, J., Choi, J. and Gosele, U., "Polymer Nanotubes by Wetting of Ordered Porous Templates," *Science*, **296**, 1997(2002).
- Khim, D., Baeg, K.-J., Noh, Y.-Y. and Kim, D.-Y., "Mass Production of Polyfluorene Nanowires Using Melt-assisted Wetting Method," *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **12**, 1260-1264(2012).
- Kim, S., Yim, J., Wang, X., Bradley, Donal D. C., Lee, S. and deMello, J. C., "Spin- and Spray-deposited Single-walled Carbon-nanotube Electrodes for Organic Solar Cells," *Adv. Mater.*, **20**, 2310-2316(2010).