



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0052086
(43) 공개일자 2022년04월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C08L 65/00 (2006.01) C08L 25/18 (2006.01)

C09D 165/00 (2006.01) H01B 5/16 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C08L 65/00 (2013.01)

C08K 5/3445 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2020-0136018

(22) 출원일자 2020년10월20일

심사청구일자 2020년10월20일

(71) 출원인

이화여자대학교 산학협력단

서울특별시 서대문구 이화여대길 52 (대현동, 이화여자대학교)

대구대학교 산학협력단

경상북도 경산시 진량읍 대구대로 201 (대구대학교)

(72) 발명자

이병훈

서울특별시 서대문구 이화여대8길 123, 101동 1507호 (북아현동, 힐스테이트 신촌)

이성호

대구광역시 동구 이노밸리로29길 56, 208동 703호 (각산동, 대구혁신도시 서한 이다움)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인엠에이피에스

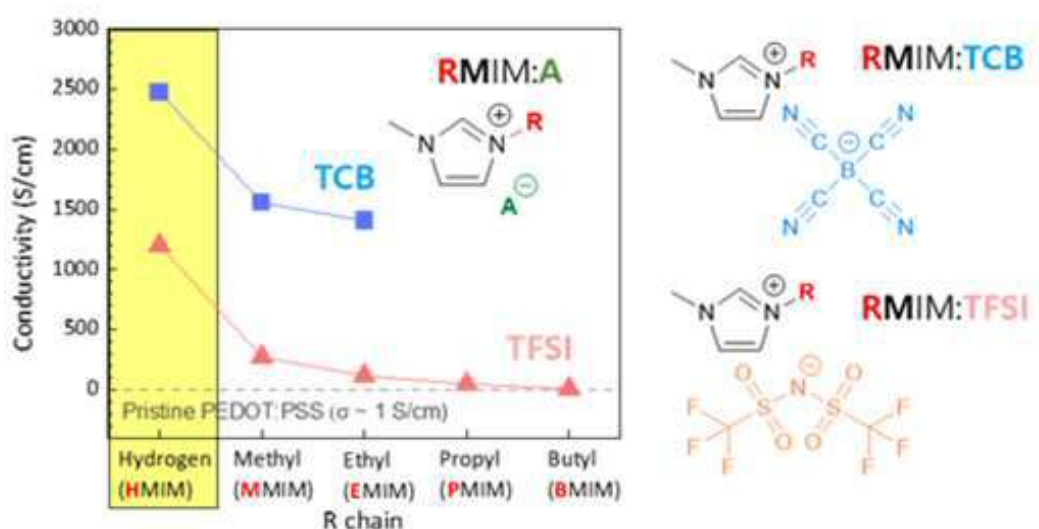
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 개질된 전도성 고분자 박막의 제조 방법 및 이를 이용하여 제조된 개질된 전도성 고분자 박막

(57) 요약

본원은, 양성자화된 이온성 액체, 및 전도성 고분자를 포함하는 개질된 전도성 고분자 박막의 제조 방법 및 이를 이용하여 제조된 개질된 전도성 고분자 박막에 관한 것이다.

대표도 - 도2



(52) CPC특허분류

C08L 25/18 (2013.01)

C09D 165/00 (2013.01)

H01B 5/16 (2013.01)

(72) 발명자

김지현

대전광역시 유성구 죽동로 251, 302동 1902호 (죽동, 푸르지오아파트)

이승엽

경상북도 포항시 남구 지곡로 260, 105동 301호 (지곡동, 효자그린아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711103880

과제번호 2019M3C1B8090804

부처명 과학기술정보통신부

과제관리(전문)기관명 한국연구재단

연구사업명 휴먼플러스융합연구개발챌린지사업(R&D)

연구과제명 모바일 플렉서블 다중생체신호 측정센서 및 머신러닝기반 수면단계분석기술 개발

기 여 율 1/1

과제수행기관명 이화여자대학교

연구기간 2019.04.01 ~ 2020.12.31

명세서

청구범위

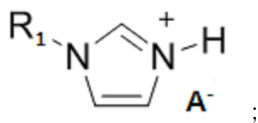
청구항 1

하기 화학식 1로서 표시되는 양성자화된 이온성 액체, 및 전도성 고분자를 혼합하여 개질된 전도성 고분자 박막 조성물을 수득하고,

상기 개질된 전도성 고분자 박막 조성물을 박막화하는 것

을 포함하는, 개질된 전도성 고분자 박막의 제조 방법:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

R₁은 수소, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기 및 tert-부틸기에서 선택되는 것이고,

A⁻는 할로젠 이온, 헥사플루오로포스페이트, 이미다졸레이트, 디사이안아마이드, 4,5-디사이아노이미다졸레이트, 비스(트리플루오르메탄)설폰이미드, 테트라사이노보레이트, 및 페리시아나이드에서 선택되는 것임.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 전도성 고분자는 비극성 고분자 및 극성 고분자의 혼합인 것인,

개질된 전도성 고분자 박막의 제조 방법.

청구항 3

제 2 항에 있어서,

상기 비극성 고분자는 콘쥬게이트화된 고분자이고,

상기 극성 고분자는 계면 활성제이자 도판트(dopant)인 것인, 개질된 전도성 고분자 박막의 제조 방법.

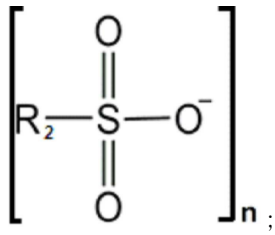
청구항 4

제 2 항에 있어서,

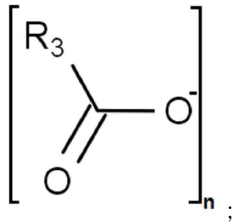
상기 비극성 고분자는 폴리티오펜계, 폴리아닐린계, 폴리아세틸렌계, 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)계, 폴리(para-페닐렌)계, 또는 폴리(para-페닐렌비닐렌)계에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것이고,

상기 극성 고분자는 하기 화학식 2, 하기 화학식 3, 또는 하기 화학식 4로 표시되는 화합물을 포함하는 것인, 개질된 전도성 고분자 박막의 제조 방법:

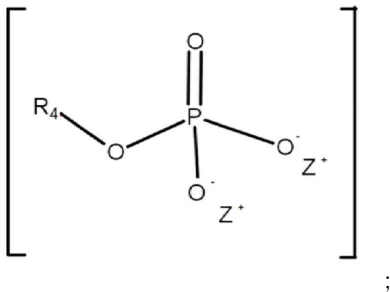
[화학식 2]



[화학식 3]



[화학식 4]



상기 화학식 2, 상기 화학식 3 및 상기 화학식 4에서,

R_2 , R_3 , 및 R_4 는 각각 독립적으로, 선형 또는 비선형의 C_{1-50} 의 알킬기, 선형 또는 비선형의 C_{1-50} 의 헤테로알킬기, 선형 또는 비선형의 C_{5-50} 의 아릴기, 선형 또는 비선형의 C_{2-50} 의 헤테로아릴기, 선형 또는 비선형의 C_{1-30} 의 알킬 에스테르기, 선형 또는 비선형의 C_{1-30} 의 알킬카보네이트기, 또는 선형 또는 비선형의 C_{1-30} 의 카보닐기에서 선택되는 것이고,

Z^+ 는 H^+ , Li^+ , Rb^+ , Cs^+ , NH_4^+ , K^+ 또는 Na^+ 에서 선택되는 것이고,

n 은 1 이상인 것임.

청구항 5

제 2 항에 있어서,

상기 비극성 고분자는 폴리-(3,4-에틸렌디옥시티오펜)인 것이고,

상기 극성 고분자는 폴리스티렌 술포네이트를 포함하는 것인, 개질된 전도성 고분자 박막의 제조 방법:

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 양성자화된 이온성 액체 및 상기 전도성 고분자의 혼합 후에 수세 공정을 추가 포함하는 것인, 개질된 전도성 고분자 박막의 제조 방법.

청구항 7

제 6 항에 있어서,

상기 수세 공정은 증류수, 아세토니트릴, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 이소프로판올, 이소프로필알코올, 다이메틸설폭사이드, 디메틸포름아마이드, 테트라하이드로퓨란 및 아세톤 중에서 선택되는 하나 이상을 이용하는 것인, 개질된 전도성 고분자 박막의 제조 방법.

청구항 8

양성자화된 이온성 액체 및 전도성 고분자를 포함하는 개질된 전도성 고분자 박막 조성물로서,

상기 전도성 고분자는 극성 고분자 및 비극성 고분자의 혼합물(mixture)인 것인,

개질된 전도성 고분자 박막 조성물.

청구항 9

제 8 항에 있어서,

상기 양성자화된 이온성 액체의 함량은 상기 전도성 고분자 100 중량부에 대해 1 중량부 내지 1,000 중량부인 것인, 개질된 전도성 고분자 박막 조성물.

청구항 10

제 8 항에 있어서,

상기 비극성 고분자:상기 극성 고분자의 질량비는 1:0.1 내지 1:10인 것인, 개질된 전도성 고분자 박막 조성물.

청구항 11

제 8 항에 있어서,

상기 양성자화된 이온성 액체는 상기 극성 고분자의 일부를 상기 비극성 고분자로부터 분리하는 것인, 전도성 고분자 박막 조성물.

청구항 12

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항의 제조 방법에 따라 제조되는, 개질된 전도성 고분자 박막.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본원은, 양성자화된 이온성 액체, 및 전도성 고분자를 이용한 개질된 전도성 고분자 박막의 제조 방법 및 이를 이용하여 제조된 개질된 전도성 고분자 박막에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 현재 투명전극은 액정 디스플레이(LCD; Liquid Crystal Display), 플라스마 디스플레이 패널(PDP; Plasma Display Panel), 유기 발광 다이오드(OLED; Organic Light-Emitting Diode) 등의 평판 디스플레이, 터치스크린, 박막 태양전지에 다양하게 활용되고 있다. 가장 대표적인 투명전극은 우수한 광학적, 전기적 성능을 나타내는 인듐 주석 산화물 (ITO; Indium Tin Oxide)을 사용한 것이다. 하지만 상기 ITO는 필름을 두껍게하

면 전도도는 증가하지만 투명도는 감소하며, 필름을 얇게 하는 경우 투명도는 증가하지만 전도도는 감소되는 단점이 있다. 또한 상기 ITO는 깨지기 쉬운 특성 때문에 차세대 휘어지는 소자 분야에 사용하기 어렵기 때문에 투명전극을 제작하는데 한계가 있다. 또한 ITO는 가장 일반적으로 전자빔 증착, 증기 증착, 스퍼터링 기술의 범위에 의하여 표면에 증착되는데, 높은 비용, 제한된 인듐의 자원, 부서지기 쉬운 특성, 또한 레이어 증착에 필요한 높은 진공때문에 ITO를 대체하기 위한 투명전극으로 카본나노튜브, 그래핀, 은 나노 와이어, 금속산화물 등에 대한 많은 연구가 진행되었지만, 지금까지 개발된 플라스틱 투명전극은 현저하게 전도도가 낮은 단점이 있다.

[0003] ITO를 대체하기 위한 대표적인 전도성 고분자의 일종으로 PEDOT:PSS [poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate)]가 있다. 상기 PEDOT:PSS는 전도성 플라스틱 물질 중에서 전도도가 높고, 가시광 영역에서 투과도가 좋으며, 물에 녹아 있어 친환경적으로 용액 공정이 가능하여 가장 널리 사용되고 있는 물질 중의 하나이다. 상기 PEDOT:PSS는 폴리스틸렌설포네이트(PSS)를 주형(template)으로 사용하여 3,4-에틸렌디옥시티오펜(EDOT)을 수용액 상에서 분산될 수 있도록 유도한다. 상기 PEDOT이 PSS 고분자 사슬에 매우 강하게 이온 결합을 함으로써, 수용액 상에서 PEDOT:PSS 입자들이 서로 분리되지 않고 잘 분산될 수 있다. 이러한 특성으로, 상기 PEDOT:PSS는 용액 공정 및 프린팅 공정에 적합한 특성을 지니게 된다.

선행기술문헌

특허문헌

[0004] (특허문헌 0001) 대한민국 특허 등록공보 KR 10-1022208 호

발명의 내용

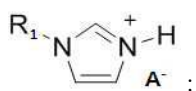
해결하려는 과제

[0005] 본원은, 양성자화된 이온성 액체, 및 전도성 고분자를 이용한 개질된 전도성 고분자 박막의 제조 방법 및 이를 이용하여 제조된 개질된 전도성 고분자 박막을 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0006] 본원의 제 1 측면은, 하기 화학식 1로서 표시되는 양성자화된 이온성 액체, 및 전도성 고분자를 혼합하여 개질된 전도성 고분자 박막 조성물을 수득하고, 상기 개질된 전도성 고분자 박막 조성물을 박막화하는 것을 포함하는, 개질된 전도성 고분자 박막의 제조 방법을 제공한다:

[0007] [화학식 1]



[0008]
[0009] 상기 화학식 1에서,

[0010] R₁은 수소, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기 및 tert-부틸기에서 선택되는 것이고,

[0011] A⁻는 할로젠 이온, 헥사플루오로포스페이트, 이미다졸레이트, 디사이안아마이드, 4,5-디사이아노이미다졸레이트, 비스(트리플루오르메탄)설폰이미드, 테트라사이노보레이트, 및 페리시아나이드에서 선택되는 것임.

[0012] 본원의 제 2 측면은, 양성자화된 이온성 액체 및 전도성 고분자를 포함하는 개질된 전도성 고분자 박막 조성물로서, 상기 전도성 고분자는 극성 고분자 및 비극성 고분자의 혼합물(mixture)인 것인, 개질된 전도성 고분자 박막 조성물을 제공한다.

[0013] 본원의 제 3 측면은, 제 1 측면에 따른 제조 방법에 따라 제조되는, 개질된 전도성 고분자 박막을 제공한다.

발명의 효과

[0014] 본원의 구현예들에 따르면, 양성자화된 이온성 액체를 사용한 개질된 전도성 고분자 박막(PEDOT:PSS/HMIM:TCB

등)의 신축성은 양성자화된 이온성 액체를 사용하지 않은 기존 전도성 고분자 박막(PEDOT:PSS 박막)의 신축성보다 향상된 효과가 있다.

[0015] 본원의 구현예들에 따르면, 양성자화된 이온성 액체를 사용한 개질된 전도성 고분자 박막의 결정도는 양성자화된 이온성 액체를 사용하지 않은 기존 전도성 고분자 박막의 결정도보다 향상된 효과가 있다.

[0016] 본원의 구현예들에 따르면, 상기 양성자화된 이온성 액체를 사용한 개질된 전도성 고분자 박막의 거칠기는 상기 양성자화된 이온성 액체를 사용하지 않은 기존 전도성 고분자 박막의 거칠기보다 증가한 효과가 있다.

[0017] 본원의 구현예들에 따르면, 수세 공정 후 상기 개질된 전도성 고분자 박막의 전도도는 수세 공정 전에 비해 향상된 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0018] 도 1의 a는, 본원의 일 실시예에 있어서, 양성자화된 이온성 액체의 화학구조 및 알킬기가 결합된 이온성 액체의 화학구조를 나타낸 것이다.

도 1의 b는, 본원의 일 실시예에 있어서, 실온(RT), 50℃ 및 70℃에서 양성자화된 이온성 액체의 시료 상태 및 알킬기가 결합된 이온성 액체의 시료 상태를 나타낸 것이다.

도 2는, 본원의 일 실시예에 있어서, RMIM:TCB 또는 RMIM:TFSI를 이용하여 제조한 개질된 전도성 고분자 박막의 전기전도도를 나타낸 그래프이다(RMIM: HMIM, MMIM, EMIM, PMIM 또는 BMIM).

도 3은, 본원의 일 실시예에 있어서, HMIM:TCB를 사용하지 않은 기존 전도성 고분자 박막(PEDOT:PSS 박막) 및 HMIM:TCB를 사용한 개질된 전도성 고분자 박막(PEDOT:PSS/HMIM:TCB)의 신축성 비교를 나타낸 사진이다.

도 4는, 본원의 일 실시예에 있어서, 알킬기 수에 따라 달라지는 개질된 전도성 고분자 박막의 RMS(표면거칠기 곡선의 평균값으로부터의 제곱평균값) 거칠기를 나타낸 그래프이다.

도 5는, 본원의 일 실시예에 있어서, HMIM:TCB 또는 HMIM:TFSI를 이용하여 제조한, 알킬기에 따른 개질된 전도성 고분자 박막의 결정도(crystal length; L_c)를 나타낸 그래프이다.

도 6은, 본원의 일 실시예에 있어서, 증류수 수세 공정 전, 후의 개질된 전도성 고분자 박막(PEDOT:PSS/HMIM:TCB)의 전기전도도 비교를 나타낸 그래프이다.

도 7은, 본원의 일 실시예에 있어서, 증류수, ACN(acetonitrile) 각각 및 둘 모두를 사용하여 수세 공정을 거친 개질된 전도성 고분자 박막의 전기전도도를 나타낸 그래프이다.

도 8의 a는, 본원의 일 실시예에 있어서, 양성자화된 이온성 액체를 사용하지 않은 초기 전도성 고분자 박막(PEDOT:PSS 박막)의 파장 및 증류수 수세 공정을 거친 전도성 고분자 박막의 파장에 따른 흡수 스펙트럼을 나타낸 그래프이다 (190 nm 내지 300 nm: PSS의 파장; 480 nm 내지 3,200 nm: PEDOT의 파장).

도 8의 b는, 본원의 일 실시예에 있어서, 양성자화된 이온성 액체를 사용한 전도성 고분자 박막(PEDOT:PSS/HMIM:TCB 박막)의 초기 파장 및 증류수 수세 공정을 거친 전도성 고분자 박막의 파장에 따른 흡수 스펙트럼을 나타낸 그래프이다 (190 nm 내지 300 nm: PSS의 파장; 480 nm 내지 3,200 nm: PEDOT의 파장).

도 9a는, 본원의 일 실시예에 있어서, PEDOT:PSS, HMIM:TCB, 수세 공정 전의 전도성 고분자 박막(PEDOT:PSS+HMIM:TCB 박막) 및 수세 공정 후의 전도성 고분자 박막(증류수 수세 공정 후의 PEDOT:PSS+ HMIM:TCB 박막, ACN 수세 공정 후의 PEDOT:PSS+ HMIM:TCB 박막, 및 ACN/증류수 수세 공정 후의 PEDOT:PSS+ HMIM:TCB 박막)의 XPS 결과를 나타낸 그래프이다.

도 9b는, 본원의 일 실시예에 있어서, 도 9a를 정밀 스캔 후 확대하여 나타낸, 보론의 제거에 대한 XPS 결과를 나타낸 그래프이다.

도 9c는, 본원의 일 실시예에 있어서, 도 9a를 정밀 스캔 후 확대하여 나타낸, 양성자화된 이온성 액체에 의한 PSS의 감소에 대한 XPS 결과를 나타낸 그래프이다 [도 9c의 왼쪽 피크(166 eV 내지 170 eV): PSS; 오른쪽 피크(163 eV 내지 166 eV): PEDOT].

도 10은, 본원의 일 실시예에 있어서, 수세 공정 전의 순수 PEDOT:PSS 박막, 및 증류수 수세 공정 후의 이온성 액체가 첨가된 PEDOT:PSS 박막의 AFM 이미지를 나타낸 것이다.

도 11은, 본원의 일 실시예에 있어서, 수세 공정 전의 순수 PEDOT:PSS 박막, 증류수 수세 공정 후의 이온성 액체가 첨가된 PEDOT:PSS 박막, 및 ACN/증류수 수세 공정 후의 양성자화된 이온성 액체가 첨가된 PEDOT:PSS 박막의 TEM 이미지를 나타낸 것이다.

도 12는, 본원의 일 실시예에 있어서, 순수 PEDOT:PSS 박막, 및 이온성 액체가 첨가된 PEDOT:PSS 박막의 2D GI-WAXD 패턴의 분석 결과를 나타낸 것이다.

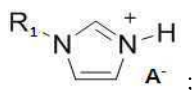
도 13의 a는, 본원의 일 실시예에 있어서, 순수 PEDOT:PSS, 증류수 수세 공정을 거친 PEDOT:PSS HMIM:TCB, ACN/증류수 수세 공정을 거친 PEDOT:PSS HMIM:TCB, 증류수 수세 공정을 거친 PEDOT:PSS MMIM:TCB, 및 증류수 수세 공정을 거친 PEDOT:PSS EMIM:TCB의 2D GI-WAXD 패턴 라인 프로파일(line profile)을 나타낸 것이다.

도 13의 b는 본원의 일 실시예에 있어서, 순수 PEDOT:PSS, 증류수 수세 공정을 거친 PEDOT:PSS HMIM:TFSI, 증류수 수세 공정을 거친 PEDOT:PSS MMIM:TFSI, 증류수 수세 공정을 거친 PEDOT:PSS EMIM:TFSI, 증류수 수세 공정을 거친 PEDOT:PSS PMIM:TFSI, 및 증류수 수세 공정을 거친 PEDOT:PSS BMIM:TFSI의 2D GI-WAXD 패턴 라인 프로파일(line profile)을 나타낸 것이다.

도 14는, 본원의 일 실시예에 있어서, 개질된 전도성 고분자 박막(PEDOT:PSS/IL 박막)의 제조 메커니즘을 나타낸 개략도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0019] 아래에서는 첨부한 도면을 참조하여 본원이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본원의 실시예를 상세히 설명한다. 그러나 본원은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다. 그리고 도면에서 본원을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.
- [0020] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 다른 부분과 “연결”되어 있다고 할 때, 이는 “직접적으로 연결”되어 있는 경우뿐 아니라, 그 중간에 다른 소자를 사이에 두고 “전기적으로 연결”되어 있는 경우도 포함한다.
- [0021] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부재가 다른 부재 “상에” 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 부재가 다른 부재에 접해 있는 경우뿐 아니라 두 부재 사이에 또 다른 부재가 존재하는 경우도 포함한다.
- [0022] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성 요소를 “포함”한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성 요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다. 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 “약”, “실질적으로” 등은 언급된 의미에 고유한 제조 및 물질 허용오차가 제시될 때 그 수치에서 또는 그 수치에 근접한 의미로 사용되고, 본원의 이해를 돕기 위해 정확하거나 절대적인 수치가 언급된 개시 내용을 비양심적인 침해자가 부당하게 이용하는 것을 방지하기 위해 사용된다. 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 “~(하는) 단계” 또는 “~의 단계”는 “~를 위한 단계”를 의미하지 않는다.
- [0023] 본원 명세서 전체에서, 마쿠시 형식의 표현에 포함된 “이들의 조합(들)”의 용어는 마쿠시 형식의 표현에 기재된 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 혼합 또는 조합을 의미하는 것으로서, 상기 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것을 의미한다.
- [0024] 본원 명세서 전체에서, “A 및/또는 B”의 기재는 “A 또는 B, 또는 A 및 B”를 의미한다.
- [0026] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본원의 구현예 및 실시예를 상세히 설명한다. 그러나, 본원이 이러한 구현예 및 실시예와 도면에 제한되지 않을 수 있다.
- [0028] 본원의 제 1 측면은, 하기 화학식 1로서 표시되는 양성자화된 이온성 액체, 및 전도성 고분자를 혼합하여 개질된 전도성 고분자 박막 조성물을 수득하고, 상기 개질된 전도성 고분자 박막 조성물을 박막화하는 것을 포함하는, 개질된 전도성 고분자 박막의 제조 방법을 제공한다:
- [0029] [화학식 1]

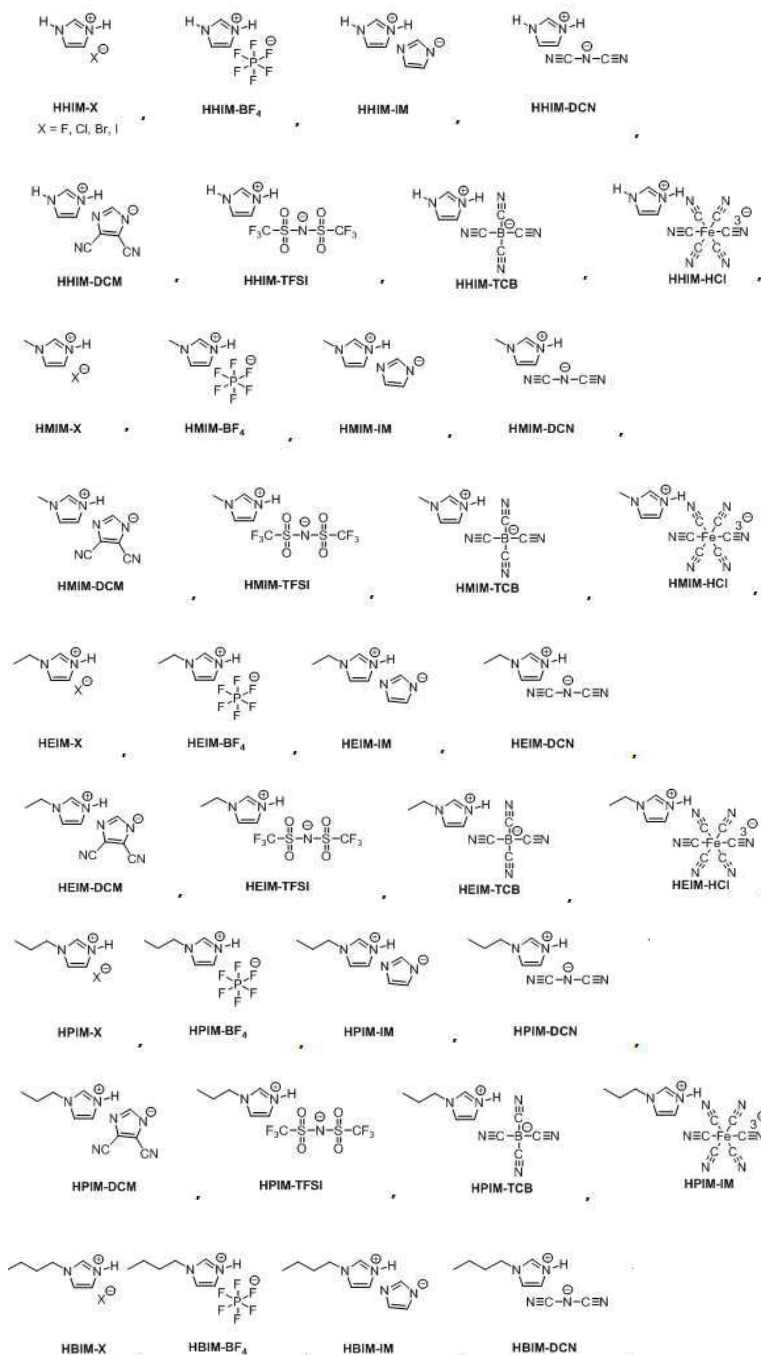


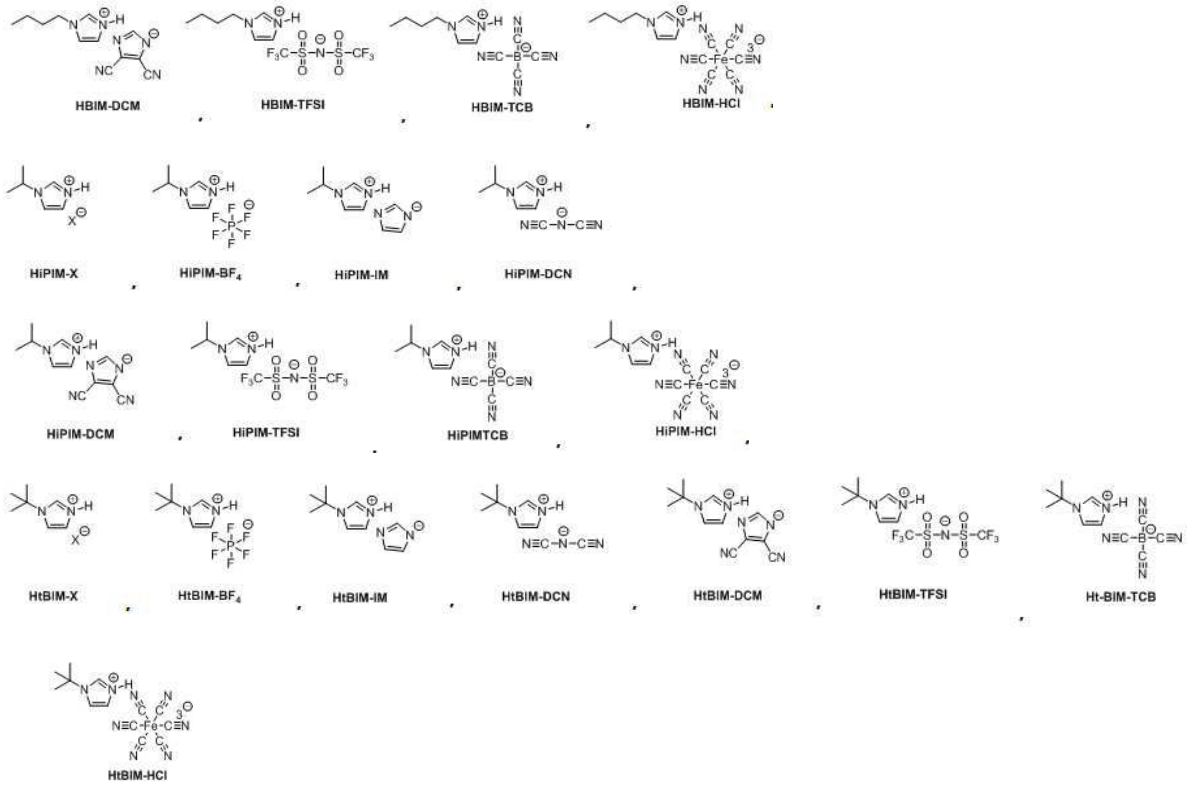
상기 화학식 1에서,

R_1 은 수소, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기 및 tert-부틸기에서 선택되는 것이고,

A^- 는 할로젠 이온, 헥사플루오로포스페이트, 이미다졸레이트, 디사이안아마이드, 4,5-디사이아노이미다졸레이트, 비스(트리플루오르메탄)설포이미드, 테트라사이노보레이트, 및 페리시아나이드에서 선택되는 것임.

본원의 일 구현예에 있어서, 상기 화학식 1은 하기 화합물들 중에서 선택되는 것을 포함할 수 있다:



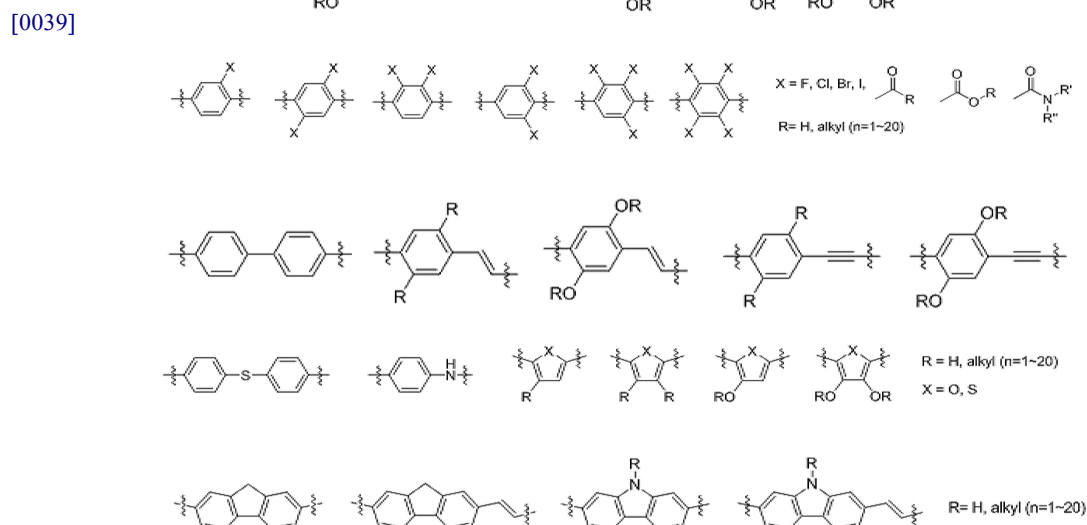


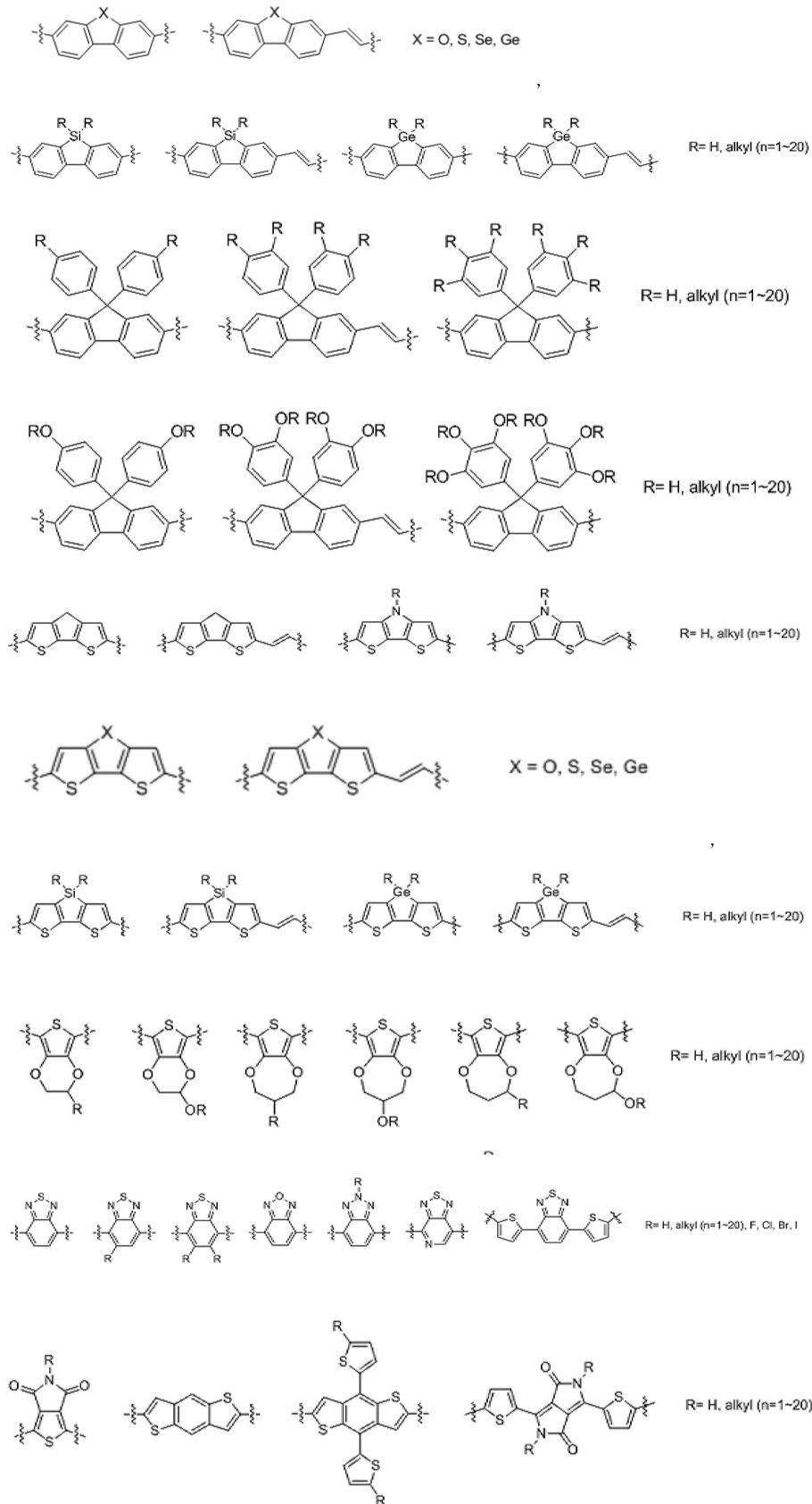
및

[0036] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 전도성 고분자는 비극성 고분자 및 극성 고분자의 혼합(mixture)일 수 있다.

[0037] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 비극성 고분자는 콘쥬게이트화된 고분자이고, 상기 극성 고분자는 계면 활성 제이자 도판트(dopant)인 것일 수 있다.

[0038] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 콘쥬게이트화된 고분자는 $\left[\text{Ar}_1 - \text{Ar}_2 \right]_n$ 로 표시되는 화합물로서, Ar_1 및 Ar_2 는 각각 독립적으로 하기 화합물들 중에서 선택되는 것을 포함할 수 있다:

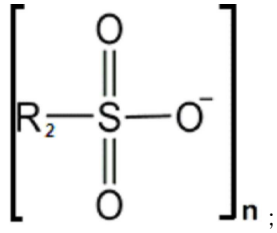




및

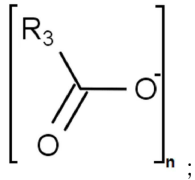
[0040] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 비극성 고분자는 폴리티오펜계, 폴리아닐린계, 폴리아세틸렌계, 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)계, 폴리(para-페닐렌)계, 또는 폴리(para-페닐렌비닐렌)계에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것이고, 상기 극성 고분자는 하기 화학식 2, 하기 화학식 3, 또는 하기 화학식 4로 표시되는 화합물을 포함하는 것일 수 있다:

[0041] [화학식 2]



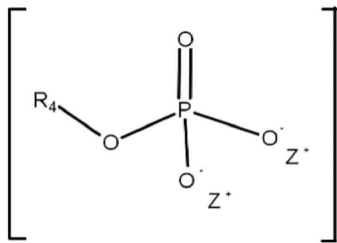
[0042]

[0043] [화학식 3]



[0044]

[0045] [화학식 4]

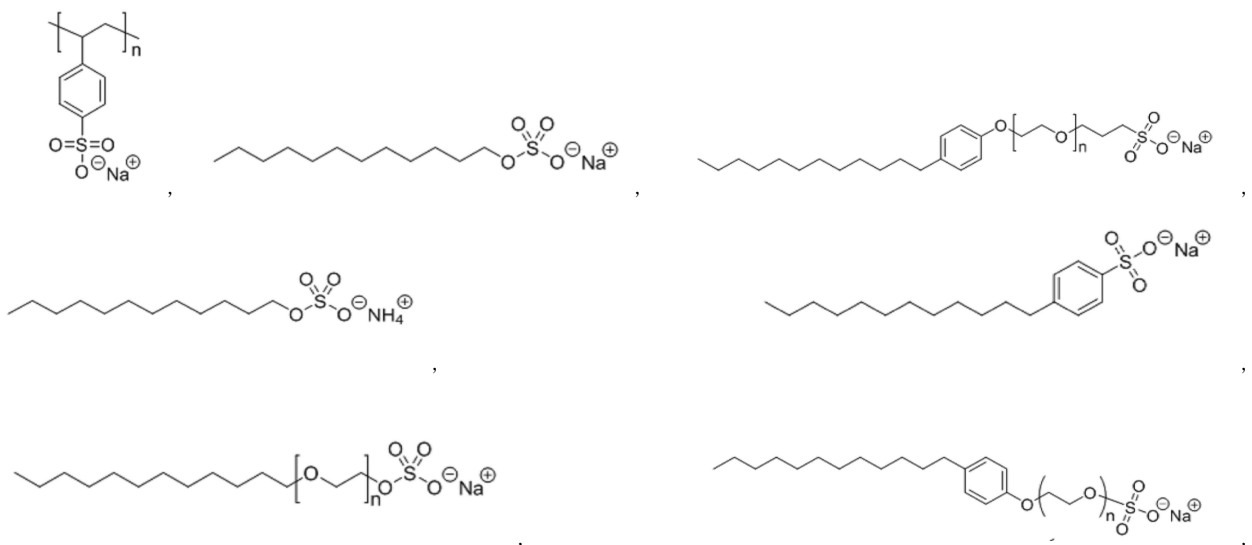


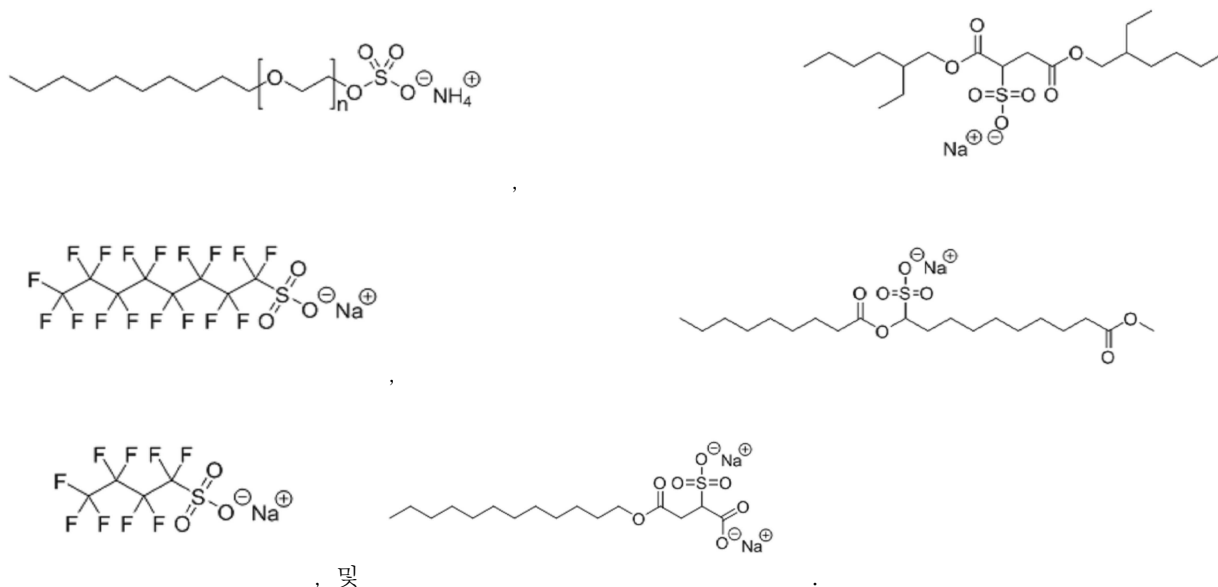
[0046]

[0047] 상기 화학식 2, 상기 화학식 3 및 상기 화학식 4에서, R₂, R₃, 및 R₄는 각각 독립적으로, 선형 또는 비선형의 C₁₋₅₀의 알킬기, 선형 또는 비선형의 C₁₋₅₀의 헤테로알킬기, 선형 또는 비선형의 C₅₋₅₀의 아릴기, 선형 또는 비선형의 C₂₋₅₀의 헤테로아릴기, 선형 또는 비선형의 C₁₋₃₀의 알킬에스테르기, 선형 또는 비선형의 C₁₋₃₀의 알킬카보네이트기, 또는 선형 또는 비선형의 C₁₋₃₀의 카보닐기에서 선택되는 것이고, Z⁺는 H⁺, Li⁺, Rb⁺, Cs⁺, NH₄⁺, K⁺ 또는 Na⁺에서 선택되는 것이고, n은 1 이상인 것임.

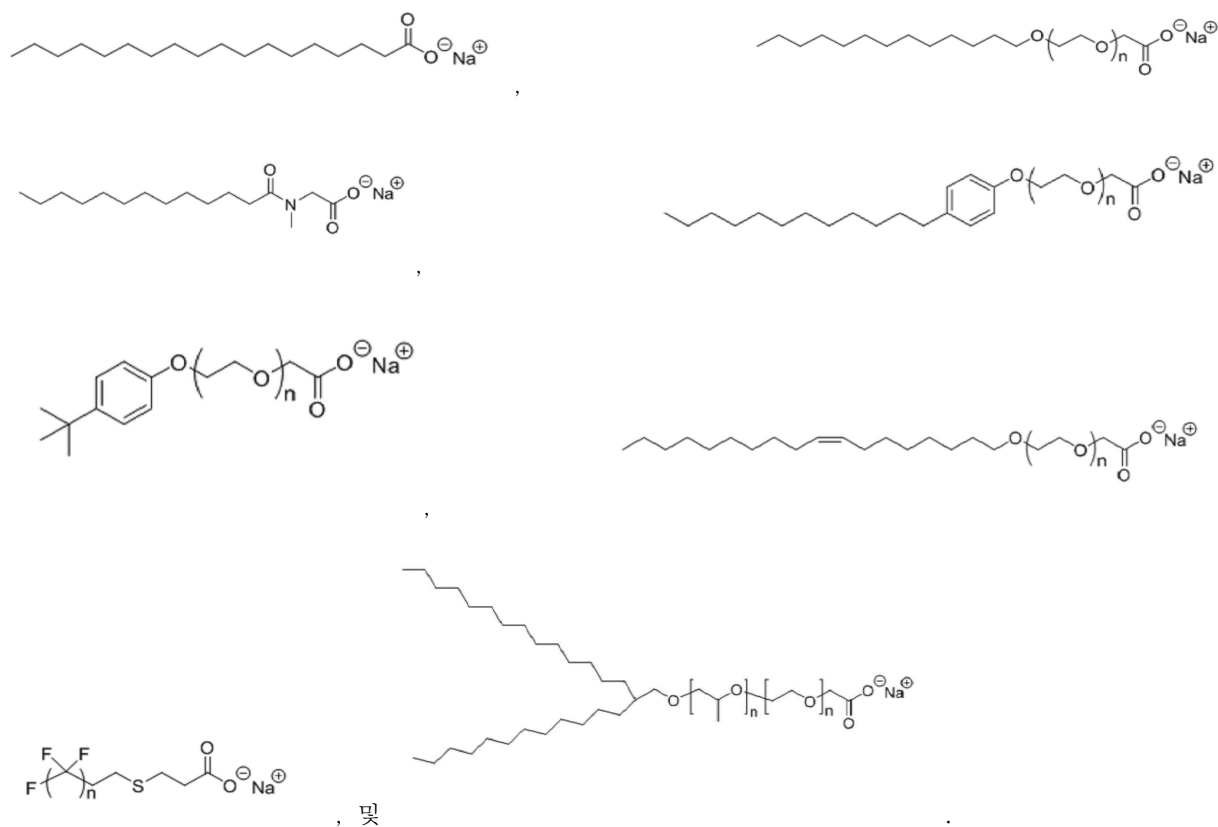
[0048] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 화학식 2는 하기 화합물들 중에서 선택되는 것을 포함할 수 있다:

[0049]

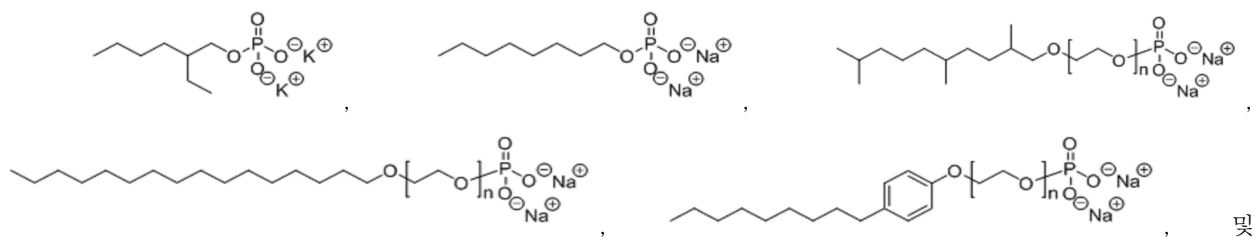


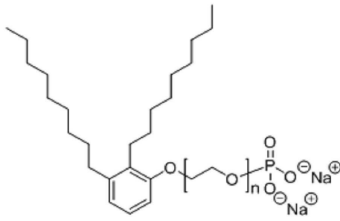


본원의 일 구현예에 있어서, 상기 화학식 3은 하기 화합물들 중에서 선택되는 것을 포함할 수 있다:



본원의 일 구현예에 있어서, 상기 화학식 4는 하기 화합물들 중에서 선택되는 것을 포함할 수 있다:





- [0054] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 비극성 고분자는 폴리-(3,4-에틸렌디옥시티오펜)인 것이고, 상기 극성 고분자는 폴리스티렌 술포네이트를 포함하는 것일 수 있다. 상기 폴리-(3,4-에틸렌디옥시티오펜)는 추가로 물, 알콜 또는 유전상수가 큰 용매와 잘 혼합되므로 상기 용매와 희석하여 쉽게 코팅할 수 있으며, 코팅막을 형성하였을 때도 기타 전도성 고분자인 폴리아닐린계, 폴리피롤계 등과 비교해 우수한 투명도를 나타낼 수 있다.
- [0055] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 양성자화된 이온성 액체 및 상기 전도성 고분자의 혼합 후에 수세 공정을 추가 포함하는 것일 수 있다.
- [0056] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 수세 공정은 증류수, 아세토니트릴, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 이소프로판올, 이소프로필알코올, 다이메틸설폭사이드, 디메틸포름아마이드, 테트라하이드로퓨란 및 아세톤 중에서 선택되는 하나 이상을 이용하는 것일 수 있다.
- [0058] 본원의 제 2 측면은, 양성자화된 이온성 액체 및 전도성 고분자를 포함하는 개질된 전도성 고분자 박막 조성물로서, 상기 전도성 고분자는 극성 고분자 및 비극성 고분자의 혼합물(mixture)인 것인, 개질된 전도성 고분자 박막 조성물을 제공한다.
- [0059] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 양성자화된 이온성 액체의 함량은 상기 전도성 고분자 100 중량부에 대해 약 1 중량부 내지 약 1,000 중량부인 것일 수 있다. 구체적으로, 상기 양성자화된 이온성 액체의 함량은 상기 전도성 고분자 100 중량부에 대해 약 1 중량부 내지 약 1,000 중량부, 약 1 중량부 내지 약 900 중량부, 약 1 중량부 내지 약 800 중량부, 약 1 중량부 내지 약 700 중량부, 약 1 중량부 내지 약 600 중량부, 약 1 중량부 내지 약 500 중량부, 약 10 중량부 내지 약 1,000 중량부, 약 10 중량부 내지 약 900 중량부, 약 10 중량부 내지 약 800 중량부, 약 10 중량부 내지 약 700 중량부, 약 10 중량부 내지 약 600 중량부, 또는 약 10 중량부 내지 약 500 중량부일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0060] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 개질된 전도성 고분자 박막 조성물에서 상기 비극성 고분자:상기 극성 고분자의 질량비는 약 1:0.1 내지 1:10인 것일 수 있다. 구체적으로, 상기 개질된 전도성 고분자 박막 조성물에서 상기 비극성 고분자:상기 극성 고분자의 질량비는 약 1:0.1 내지 1:10, 약 1: 0.1 내지 약 1:8, 약 1: 0.1 내지 약 1:6, 약 1: 0.1 내지 약 1:4, 약 1: 0.1 내지 약 1:2, 약 1: 0.4 내지 약 1:2, 또는 약 1: 0.6 내지 약 1:2 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0061] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 양성자화된 이온성 액체는 상기 극성 고분자의 일부를 상기 비극성 고분자로부터 분리하는 것일 수 있다.
- [0063] 본원의 제 3 측면은, 제 1 측면에 따른 제조 방법에 따라 제조되는, 개질된 전도성 고분자 박막을 제공한다.
- [0064] 본원의 일 구현예에 있어서, 양성자화된 이온성 액체를 사용한 개질된 전도성 고분자 박막(PEDOT:PSS/HMIM:TCB)의 신축성은 양성자화된 이온성 액체를 사용하지 않은 기존 전도성 고분자 박막(PEDOT:PSS 박막)의 신축성보다 향상된 효과가 있다.
- [0065] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 개질된 전도성 고분자 박막 신축성의 인장 변형도는 약 70% 이상일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 구체적으로, 상기 개질된 전도성 고분자 박막 신축성의 인장 변형도는 약 70% 이상, 약 72% 이상, 약 74% 이상, 약 76% 이상, 약 78% 이상, 또는 약 80% 이상일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0066] 본원의 일 구현예에 있어서, 양성자화된 이온성 액체를 사용한 개질된 전도성 고분자 박막의 결정도는 양성자화된 이온성 액체를 사용하지 않은 기존 전도성 고분자 박막의 결정도보다 향상된 효과가 있다.
- [0067] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 개질된 전도성 고분자 박막의 결정 크기는 약 35 Å 이상일 수 있으나, 이에

제한되는 것은 아니다. 구체적으로, 상기 개질된 전도성 고분자 박막의 결정크기는 약 35 Å 이상, 약 36 Å 이상, 약 37 Å 이상, 또는 약 38 Å 이상일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0068] 본원의 일 구현예에 있어서, 수세 공정 전 상기 개질된 전도성 고분자 박막의 전도도는 약 100 s/cm 이상일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 구체적으로, 상기 개질된 전도성 고분자 박막의 전도도는 약 100 s/cm 이상, 약 150 s/cm 이상, 약 200 s/cm 이상, 약 250 s/cm 이상, 약 300 s/cm 이상, 약 350 s/cm 이상, 약 400 s/cm 이상, 약 450 s/cm 이상, 약 500 s/cm 이상, 약 550 s/cm 이상, 약 600 s/cm 이상, 약 650 s/cm 이상, 약 700 s/cm 이상, 약 750 s/cm 이상, 약 800 s/cm 이상, 약 850 s/cm 이상, 약 900 s/cm 이상, 약 950 s/cm 이상, 또는 약 1,000 s/cm 이상일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0069] 본원의 일 구현예에 있어서, 수세 공정 후 상기 개질된 전도성 고분자 박막의 전도도는 수세 공정 전 개질된 전도성 고분자 박막의 전도도보다 향상된다.

[0070] 본원의 일 구현예에 있어서, 수세 공정 후 상기 개질된 전도성 고분자 박막의 전도도는 약 2,000 s/cm 이상일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 구체적으로, 수세 공정 후 상기 개질된 전도성 고분자 박막의 전도도는 약 2,000 s/cm 이상, 약 2,050 s/cm 이상, 약 2,100 s/cm 이상, 약 2,150 s/cm 이상, 약 2,200 s/cm 이상, 약 2,250 s/cm 이상, 약 2,300 s/cm 이상, 약 2,350 s/cm 이상, 약 2,400 s/cm 이상, 약 2,450 s/cm 이상, 약 2,500 s/cm 이상, 약 2,550 s/cm 이상, 약 2,600 s/cm 이상, 약 2,650 s/cm 이상, 약 2,700 s/cm 이상, 약 2,750 s/cm 이상, 약 2,800 s/cm 이상, 약 2,850 s/cm 이상, 약 2,900 s/cm 이상, 약 2,950 s/cm 이상, 또는 약 3,000 s/cm 이상일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0071] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 양성자화된 이온성 액체를 사용한 개질된 전도성 고분자 박막의 거칠기는 상기 양성자화된 이온성 액체를 사용하지 않은 기존 전도성 고분자 박막의 거칠기보다 증가한 효과가 있다.

[0072] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 개질된 전도성 고분자 박막의 표면 거칠기 실효값(RMS; root mean square)이 약 0.1 nm 이상일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 구체적으로, 상기 개질된 전도성 고분자 박막의 표면 거칠기 실효값(RMS; root mean square)이 약 0.1 nm 이상, 약 0.2 nm 이상, 약 0.3 nm 이상, 약 0.4 nm 이상, 약 0.5 nm 이상, 약 0.6 nm 이상, 약 0.7 이상, 약 0.8 nm 이상, 또는 약 0.9 nm 이상일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0074] 이하, 본원의 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명하고자 하나, 하기의 실시예는 본원의 이해를 돕기 위하여 예시하는 것일뿐, 본원의 내용이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

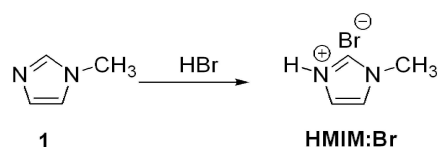
[실시예]

[0077] 실시예 1. 합성 방법

[0078] 1. 1-메틸이미다졸(1-Methylimidazole)을 이용한 양성자화된 이온성 액체의 합성 방법

[0079] HMIM:Br의 합성

[0080] [화합식 1]

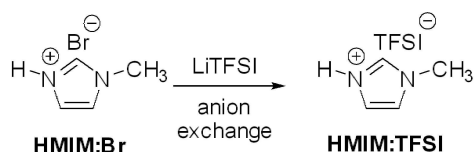


[0081]

[0082] 1-메틸이미다졸(1-Methylimidazole) (상기 화합물 1) (1.00 g, 0.012 mol)을 테트라하이드로퓨란(THF; tetrahydrofuran) 20 mL에 첨가한 혼합 용액에 브로민화 수소 1 당량을 천천히 적가한 후 실온에서 24시간 교반하였다. 반응이 완료된 후 회전 증발기를 이용하여 용매를 제거하였다. 그 후 혼합물을 증류수와 에틸아세테이트에 용해하여 분별 깔때기에 첨가하여 교반하였다. 물층을 분리한 후 회전 증발기를 이용하여 용매를 감압 증류하여 제거하여 HMIM:Br을 수득하였다(93% 수득물).

[0084] HMIM:TFSI의 합성

[0085] [화학식 2]

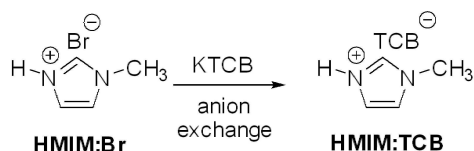


[0086]

[0087] 수득한 HMIM:Br(1.00 g 0.0061 mol)을 증류수 5 mL에 용해하였다. 혼합 용액에 비스(트리플루오로메탄)설향이미드 리튬 염 [Bis(trifluoromethane)sulfonimide lithium salt] 1 당량을 첨가하여 실온에서 24시간 교반하였다. 반응이 완료된 후 혼합물을 증류수 및 디클로로메탄(Dichloromethane)에 용해하여 분별 깔때기에 첨가하여 교반하였다. 유기층을 추출한 후 MgSO_4 를 첨가하여 수분을 제거하였다. 회전 증발기를 이용하여 유기 용매를 감압 증류하여 제거하여 HMIM:TFSI를 수득하였다(81% 수득물).

[0089] HMIM:TCB의 합성

[0090] [화학식 3]



[0091]

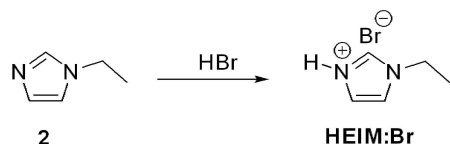
[0092] 수득한 HMIM:Br(1.00 g 0.0061 mol)을 증류수 2 mL에 첨가한 혼합 용액에 테트라사이노 보레이트 염 (tetracyano borate salt) 1 당량을 첨가하고 실온에서 24시간 교반하였다. 반응이 완료된 후 혼합물을 증류수와 디클로로메탄(Dichloromethane)에 용해하여 분별 깔때기에 첨가한 후 교반하여 층을 분리하였다. 그 후 유기 층을 분리하여 MgSO_4 를 첨가하여 수분을 제거하였다. 회전 증발기를 이용하여 유기용매를 감압 증류하여 제거하여 HMIM:TCB를 수득하였다(87% 수득물).

[0093] 상기 제조한 물질(HMIM:TFSI 및 HMIM:TCB)의 화학식 및 외관을 확인하였다 (도 1). 도 1(b)를 보면, HMIM:TFSI(H:F) 시료는 실온 및 50℃에서 겔(G) 상태이며, 70℃에서는 액체 상태를 유지하여 양성자화된 이온성 액체로 만들어졌음을 확인하였다. 또한, HMIM:TCB(H:B) 시료는 실온에서 파우더(P) 상태이며, 50℃ 및 70℃에서도 파우더 상태를 유지하여 HMIM:TFSI과는 다른 물성을 갖는 이온성 액체임을 확인하였다. 반면, MMIM:TCB(M:B)를 제외한 다른 이온성 액체는 실온, 50℃ 및 70℃에서 액체 상태이며, 상기 MMIM:TCB는 실온에서 겔 상태, 50℃ 및 70℃에서는 액체 상태로 변화하여 이온성 액체임을 확인하였다.

[0095] 2. 1-에틸이미다졸(1-ethylimidazole)을 이용한 양성자화된 이온성 액체의 합성 방법

[0096] HEIM:Br의 합성

[0097] [화학식 4]

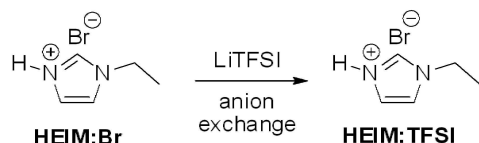


[0098]

[0099] 1-에틸이미다졸(1-ethylimidazole) (상기 화합물 2) (1.00 g, 0.010 mol)을 THF 20 mL에 첨가한 혼합 용액에 브롬화 수소산 1 당량을 천천히 적가한 후 실온에서 24시간 교반하였다. 반응이 완료된 후 회전 증발기를 이용하여 용매를 제거하였다. 그 후 혼합물을 증류수와 에틸아세테이트에 용해하여 분별 깔때기에 첨가하여 교반하였다. 물층을 분리한 후 회전 증발기를 이용하여 용매를 감압 증류하여 제거하여 HEIM:Br을 수득하였다(91% 수득물).

[0101] HEIM:TFSI의 합성

[0102] [화학식 5]

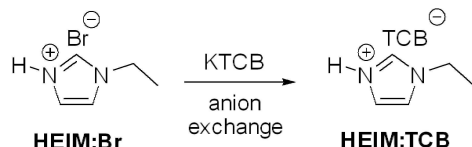


[0103]

[0104] 수득한 HEIM-Br(1.00 g 0.0056 mol)을 증류수 5 mL에 용해하였다. 혼합 용액에 비스(트리플루오로메탄)설포늄염 리튬 염 1 당량을 첨가하여 실온에서 24시간 교반하였다. 반응이 완료된 후 혼합물을 증류수 및 디클로로메탄(Dichloromethane)에 용해하여 분별 깔때기에 첨가하여 교반하였다. 유기층을 추출한 후 MgSO_4 를 첨가하여 수분을 제거하였다. 회전 증발기를 이용하여 유기 용매를 감압 증류하여 제거하여 HEIM:TFSI를 수득하였다(95% 수득물).

[0106] HEIM:TCB의 합성

[0107] [화학식 6]



[0108]

[0109] 수득한 HEIM-Br(1.00 g 0.0056 mol)을 물 2 mL에 첨가한 혼합 용액에 테트라사이노 보레이트 염(tetracyano borate salt) 1 당량을 첨가하고 실온에서 24시간 교반하였다. 반응이 완료된 후 혼합물을 증류수와 디클로로메탄(Dichloromethane)에 용해하여 분별 깔때기에 첨가한 후 교반하여 층을 분리하였다. 그 후 유기층을 분리하여 MgSO_4 를 첨가하여 수분을 제거하였다. 회전 증발기를 이용하여 유기용매를 감압 증류하여 제거하여 HEIM:TCB를 수득하였다(90% 수득물).

[0111] 실시예 2. 개질된 전도성 고분자 박막 조성물[PEDOT:PSS-양성자화된 이온성 액체(PEDOT:PSS/IL)]의 합성

[0112] 실시예 1에서 합성한 양성자화된 이온성 액체(HMIM:TFSI, HMIM:TCB, HEIM:TFSI 또는 HEIM:TCB)를 증류수로 묽힌 뒤 전도성 고분자(PEDOT:PSS)(Clevios PH1000, Heraeus)를 첨가한 후, vortex로 2시간 이상 혼합하여 개질된 전도성 고분자 박막 조성물(PEDOT:PSS/IL 조성물) 용액을 제조하였다. UV-오존(AC-6, AHTECH)으로 처리된 SiO_2 기판 상에 상기 박막 조성물 용액을 도포하고 스핀 코팅한 후, 150°C 에서 5분 동안 열처리하여 개질된 전도성 고분자 박막을 수득하였다(수세 공정 미포함). 한편, 상기 조성물 용액을 스핀 코팅 및 열처리한 후, 상기 개질된 전도성 고분자 박막 조성물 용액이 코팅된 SiO_2 기판 표면을 증류수/ACN으로 수세한 후 테시케이터에서 진공 건조하여, 양성자화된 이온성 액체를 사용한 개질된 전도성 고분자 박막(PEDOT:PSS/IL 박막)을 수득하였다.

[0114] [실험예]

[0115] I. 개질된 전도성 고분자 박막(수세 공정 미포함)의 특성 분석

[0116] 1. 전기전도도 측정 및 특성분석

[0117] 개질된 전도성 고분자 박막(PEDOT:PSS/IL 박막)의 박막 전도도를 측정하기 위하여, 수득한 상기 개질된 전도성 고분자 박막을 4 포인트 프로브 시스템(=4침법, 또는 4pp)(Four-point probe system)(Ossila) 장비를 이용하여 상기 박막의 면 저항을 측정한 후, 원자힘 현미경(atomic force microscopy)을 이용하여 상기 박막의 두께를 측

정하고 전도도를 계산하였다 (도 2).

상기 개질된 전도성 고분자 박막의 면 저항을 하기 [표 1]에 나타내었다.

[표 1]

	면저항($\Omega/\square$)	두께(nm)
HMM:TCB	50	93
	223	35
MMIM:TCB	86.42	88
	145.3	45
EMIM:TCB	100	70
	243	60

상기 개질된 전도성 고분자 박막의 두께를 하기 [표 2]에 나타내었다.

[표 2]

	면저항($\Omega/\square$)	두께(nm)
HMM:TFSI	42	230
	199	65
MMIM:TFSI	54	430
	1402	71
EMIM:TFSI	189	460
	1839	87
PMIM:TFSI	516	430
	3076	115
BMIM:TFSI		
	2047	105

도 2를 보면, RMIM:TFSI(▲)를 이용하여 제조한 개질된 전도성 고분자 박막에서, 양이온에 달린 알킬기의 길이가 짧아질수록 상기 개질된 전도성 고분자 박막의 전기전도도가 선형으로 증가하며(BMIM<PMIM<EMIM<MMIM 순서), 상기 알킬기 대신 수소 원자로 치환된, 양성자화된 이온성 액체(HMIM)가 첨가된 개질된 전도성 고분자 박막(PEDOT:PSS/IL 박막)의 전기전도도는 급격하게 증가한 것을 확인할 수 있다. 마찬가지로, RMIM:TCB(■)를 이용하여 제조한 개질된 전도성 고분자 박막에서, 양이온에 달린 알킬기의 길이가 짧아질수록 상기 개질된 전도성 고분자 박막의 전기전도도가 선형으로 증가하며(EMIM<MMIM 순서), 상기 알킬기 대신 수소 원자로 치환된 양성자화된 이온성 액체(HMIM)가 첨가된 개질된 전도성 고분자 박막(PEDOT:PSS/IL 박막)의 전기전도도는 급격하게 증가한 것을 확인할 수 있다.

2. 신축성 측정 및 특성분석

개질된 전도성 고분자 박막(PEDOT:PSS/IL 박막)의 박막 신축성을 비교하기 위하여 실시예 2와 같은 방식으로 시료를 제조하였다. 양성자화된 이온성 액체(HMIM:TFSI, HMIM:TCB, HEIM:TFSI, 또는 HEIM:TCB)를 증류수로 묶힌 뒤 전도성 고분자(PEDOT:PSS) (Clevios PH1000, Heraeus)를 첨가한 후, vortex로 2시간 이상 혼합하여 개질된 전도성 고분자 박막 조성물 (PEDOT:PSS/IL 조성물) 용액을 제조하였다. 유리 기판 상에 스타이렌 에틸렌 부틸렌 스타이렌(SEBS;Styrene Ethylene Butylene Styrene)(SEBS:Toluene: 300 mg/mL)을 스핀 코팅한 후 70℃에서

30분 열처리하였다. UV-오존(AC-6, AHTECH) 처리 장비로 표면 처리한 상기 SEBS 상에 상기 박막 조성물 용액을 도포하고 스핀 코팅한 후, 70℃에서 10분 열처리하였다. 상기 개질된 전도성 고분자 박막 조성물 용액이 코팅된 SEBS 기판을 신축성 테스트 장비에 고정된 뒤 늘려가며 현미경으로 측정하였다(도 3).

[0130] 도 3을 보면, HMIM:TCB를 사용하지 않은 기존 전도성 고분자 박막(PEDOT:PSS 박막)은 30% 이상 늘렸을 때 상기 전도성 고분자 박막에서 크랙이 발생하여 찢어지는 반면, 양성자화된 이온성 액체인 HMIM:TCB를 사용한 개질된 전도성 고분자 박막(PEDOT:PSS/HMIM:TCB 박막)은 70%까지 늘렸을 때에도 크랙이 발생하지 않고 잘 늘어나기 때문에, 양성자화된 이온성 액체 첨가 시 신축성이 크게 향상됨을 확인할 수 있다.

[0132] 3. 표면거칠기 분석

[0133] 원자힘 현미경(AFM5100N, Hitachi)을 이용하여 지형적(topographic) 이미지를 획득하였으며 표면거칠기를 확인하여 개질된 전도성 고분자 박막의 표면을 분석하였다(도 4).

[0134] 도 4를 보면, 양성자화된 이온성 액체를 사용하지 않은 기존 전도성 고분자 박막(초기 PEDOT:PSS 박막)의 거칠기보다 HMIM:TFSI 또는 HMIM:TCB를 이용하여 제조한 개질된 전도성 고분자 박막의 거칠기가 증가함을 알 수 있다. 구체적으로, HMIM:TFSI 및 HMIM:TCB가 사용된 양성자화된 이온성 액체의 알킬기가 짧을수록 상기 개질된 전도성 고분자 박막(PEDOT:PSS/IL 박막)의 표면 거칠기가 공히 증가함을 알 수 있다. 다만 TFSI가 사용된 이온성 액체 중 알킬기의 탄소수가 2 를 넘어서부터는 오히려 거칠기가 증가하는 것으로 나타났으며, 이는 PEDOT:PSS와 이온성 액체 간의 상분리가 일어나 이러한 결과가 나타난 것으로 판단된다.

[0136] 4. 결정도 분석

[0137] HMIM:TCB 또는 HMIM:TFSI를 사용한 개질된 전도성 고분자 박막의 결정도를 분석하였다(도 5).

[0138] 도 5를 보면, 이온성 액체가 RMIM:TCB(흑색 원) 및 RMIM:TFSI(적색 원)일 때, 알킬기가 짧아질수록 결정도가 향상됨을 알 수 있으며, 알킬기 대신 H가 합성되면, 결정도가 더 크게 향상됨을 알 수 있다. 이는 물질의 응집 때문인 것으로 판단된다. 반면, 고립되어 있는 응집이 저항을 증가시키기 때문에 전기전도도는 감소된다. 여기에서, 상기 L_c 는 in-plane (q_{xy}) $\pi-\pi$ 스택킹 피크에 해당하는 (010) 피크를 이용하여 계산된 것이다. 이에 따라 개질된 전도성 고분자 박막(PEDOT:PSS/IL 박막)의 전기전도도 향상은 $\pi-\pi$ 스택킹 향상에 따른 결정도 증가가 주요 원인이라고 볼 수 있다.

[0140] II. 개질된 전도성 고분자 박막(수세 공정 포함)의 특성 분석

[0141] 1. 전기전도도 측정 및 특성분석

[0142] 개질된 전도성 고분자 박막(PEDOT:PSS/IL 박막)의 후처리 유무에 대한 전기 전도도를 비교하기 위하여 상기 개질된 전도성 고분자 박막을 제조하였다. 개질된 전도성 고분자 박막 조성물(PEDOT:PSS/IL 조성물) 수용액 내의 전도성 고분자 (PEDOT:PSS)의 농도를 1.3 wt% (PEDOT:PSS 100 기준)로 가정하고, 상기 전도성 고분자 고형분 대비 양성자화된 이온성 액체(HMIM:TCB)의 질량비(HMIM:TCB 0 wt% 내지 200 Swt%)를 바꿔 가며 증류수 수세 전, 후의 개질된 전도성 고분자 박막의 전기전도도를 측정하였다(도 6).

[0143] 증류수 수세 공정 후 전도성 고분자 박막(PEDOT:PSS/HMIM:TCB)은 150 wt%에서 가장 높은 전기전도도가 측정되었으며, 150 wt% 이상의 HMIM:TCB를 사용할 경우에는 부도체인 PSS의 증가로 인해 저항이 커지면서 전기전도도가 감소함을 알 수 있다. 또한, 증류수 수세 공정 전의 PEDOT:PSS/HMIM:TCB 박막(흰색 원)보다 증류수 수세 공정 후 PEDOT:PSS/HMIM:TCB 박막(적색 원)이 더 높은 전기전도도를 나타냄을 알 수 있다. 이것은, 제조한 개질된 전도성 고분자 박막(PEDOT:PSS/IL 박막)이 물과 같은 극성 용매로 수세하는 과정을 통해 부도체인 PSS가 씻겨 나감에 따라, 전기전도도가 향상되기 때문이다.

[0144] 또한, 증류수, ACN(acetonitrile) 각각 및 둘 모두를 사용하여 수세 공정을 거친 개질된 전도성 고분자 박막의 전기전도도를 측정하였다 (도 7). 구체적으로, 도 7을 보면, ACN 수세<증류수 수세<ACN/증류수 수세의 순서로 전기전도도가 높아짐을 알 수 있다.

[0146] 과립(Granular) 형태의 전도성 고분자(PEDOT:PSS)는 극성의 PSS(수용성, 비전도성, 부도체)가 비극성의 PEDOT(지용성, 전도성, 도체)을 감싸고 있으며, 수용액 상에 분산되어 있는 형태의 나노 입자로서, 부도체인 PSS로 인해 전기전도도가 1 S/cm 정도로 매우 낮은 것이다. 즉, 양성자화된 이온성 액체가 첨가되어 전도성 고분자와 혼합 시 전하-분리 상태(charge-separated state)가 형성되며, 이 과정에서 여분의 PSS가 제거된 결과로 해석될 수 있다(PEDOT 도핑에 관여하지 않는 PSS; 최소량의 PSS만 남아 있음).

[0148] 2. 내수성 측정 및 특성분석

[0149] 개질된 전도성 고분자 박막(PEDOT:PSS/IL 박막)의 내수성을 측정하기 위하여 실시예 2와 같은 방식으로 시료를 제조하였다. UV-Vis-NIR 분광광도계(spectrophotometer) (V-770, Jasco)를 이용하여 개질된 전도성 고분자 박막(PEDOT:PSS/IL 박막)의 흡수를 측정하였다(도 8).

[0150] 도 8의 (a)을 보면, 증류수 수세 공정을 거친 전도성 고분자 박막의 파장 (청색 선)를 보면, 남아있는 PSS 및 PEDOT이 없는 반면, 도 8의 (b)에서, HMIM:TCB를 이용하여 제조한, 증류수 수세 공정을 거친 전도성 고분자 박막 (청색 선)을 보면, PEDOT과 결합하지 못한 PSS 일부만 씻겨나가며, PEDOT에 해당하는 근적외선 영역의 흡수는 변화가 없음을 알 수 있다. 이것은, HMIM:TCB와 같은 양성자화된 이온성 액체에 의해 극성의 PSS가 일부 제거되며, 이에 따라 제조된 개질된 전도성 고분자 박막이 더 이상 물에 녹지 않는 특성을 보인다.

[0151] XPS 결과를 나타내기 위하여, 실시예 2와 같은 방식으로, 양성자화된 이온성 액체를 증류수로 뿜힌 뒤 전도성 고분자 (PEDOT:PSS) (Clevios PH1000, Heraeus)를 첨가한 후, vortex로 2시간 이상 혼합하여 개질된 전도성 고분자 박막 조성물 용액을 제조하였다. Si 기판에 상기 개질된 전도성 고분자 박막 조성물 용액을 도포하고 스핀 코팅한 후, 150℃에서 5분 열처리하였다. 상기 개질된 전도성 고분자 박막 조성물 용액이 코팅된 Si 기판 표면을 증류수 및 ACN으로 수세한 후 건조하였다. 광전자분광기 K-alpha+(Thermo scientific)를 이용하여 개질된 전도성 고분자 박막(PEDOT:PSS/IL 박막)의 표면 스펙트럼을 분석하였다(도 9).

[0152] 도 9(b)의 XPS 결과를 보면, 증류수 수세 공정 후의 PEDOT:PSS+HMIM:TCB, ACN 수세 공정 후의 PEDOT:PSS+HMIM:TCB, 및 증류수/ACN 수세 공정 후의 PEDOT:PSS+HMIM:TCB에서 보론(B)이 씻겨나감을 알 수 있으며, 이것은 양성자화된 이온성 액체가 물과 같은 극성 용매에서의 수세 공정에서 제거되는 것을 나타내는 것이며, 여기에서 음이온에 해당하는 원소는 발견되지 않음을 알 수 있다.

[0153] 도 9(c)의 XPS 결과를 보면, 기존 PEDOT:PSS에 비해 증류수 수세 공정 후의 PEDOT:PSS/HMIM:TCB, ACN 수세 공정 후의 PEDOT:PSS/HMIM:TCB, 및 증류수/ACN 수세 공정 후의 PEDOT:PSS/HMIM:TCB에서의 부도체인 PSS가 감소함을 알 수 있다[도 9(c)의 왼쪽 피크: PSS; 오른쪽 피크: PEDOT].

[0155] 3. 결정성 및 모폴로지 분석

[0156] i. AFM 이미지 분석

[0157] 원자힘 현미경(AFM5100N, Hitachi)을 이용하여 지형적(topographic) 이미지를 획득하였으며, 개질된 전도성 고분자 박막의 표면거칠기, 및 증류수로 수세한 개질된 전도성 고분자 박막의 표면거칠기를 분석하였다(도 10).

[0158] 도 10의 수세 공정 전의 순수 PEDOT:PSS 박막, 및 증류수 수세 공정 후의 이온성 액체가 첨가된 PEDOT:PSS 박막의 AFM 이미지를 살펴보면, 알킬기가 합성된 전도성 고분자 박막에 비해, 양성자화된 이온성 액체를 이용하여 제조한 개질된 전도성 고분자 박막의 표면 거칠기가 더 증가함을 알 수 있다. 단, PMIM:TFSI와 BMIM:TFSI의 경우, 응집에 의해 표면거칠기가 증가하는 것으로 나타났지만, 전기전도도는 감소함을 알 수 있다(도 6 참고).

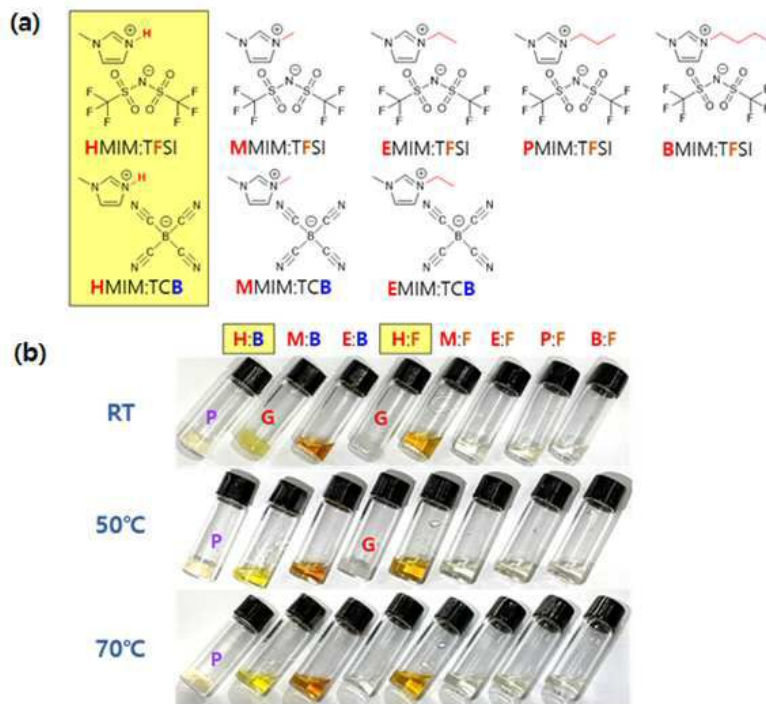
[0160] ii. TEM 이미지 분석

[0161] 양성자화된 이온성 액체에 따른 TEM 이미지를 알아보기 위해 시료를 제조하였다. 전기전도도 시료와 동일하게, 개질된 전도성 고분자 박막을 제조하였으며, 제조한 상기 박막을 증류수로 수세한 후 데시케이터에서 진공 건조하였다. 상기 박막을 잘게 썰어 증류수 상에 띄운 뒤 TEM 그리드에 옮겨 시료를 제조하였다. 투과전자현미경(Transmission electron microscopy)(JEM-ARM200F, Cold FEG, JEOL Ltd, Japan)을 이용하여 상기 박막의 내부 모폴로지를 확인하였다 (도 11).

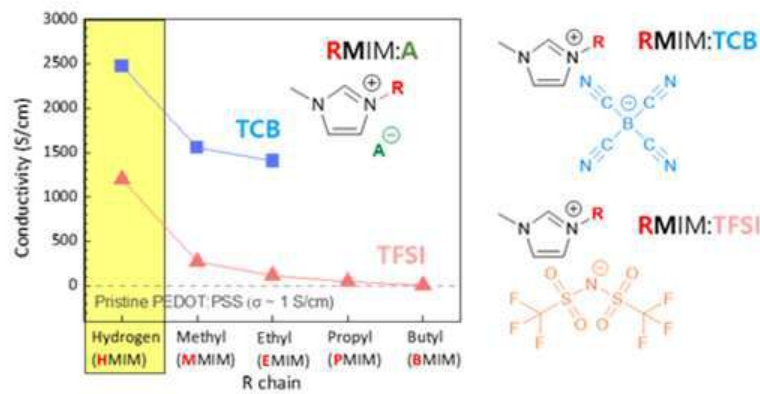
- [0162] 도 11의 수세 공정 전의 순수 PEDOT:PSS 박막, 및 증류수 수세 공정 후의 이온성 액체가 첨가된 PEDOT:PSS 박막의 TEM 이미지를 살펴보면, 증류수 수세 공정 후의 알킬기를 함유하는 이온성 액체가 첨가된 전도성 고분자 박막에 비해, 증류수 수세 공정 후의 양성자화된 이온성 액체가 첨가된 전도성 고분자 박막의 TEM 이미지들은 흰색(PSS)이 더 적게 나타나 보다 촘촘한 이미지가 나타남을 알 수 있다. 특히 ACN/증류수 수세 공정 후의 전도성 고분자 박막의 TEM 이미지는 더 깔끔한 섬유 구조를 나타내었다.
- [0163] 구체적으로 설명하면, 양성자화된 이온성 액체가 첨가되지 않은 개질된 전도성 고분자 박막은 뚜렷한 형태가 없는 과립(granular) 형태의 나노 입자들이 단순히 연결되어 있는 것인 반면, 양성자화된 이온성 액체와 전도성 고분자가 혼합되는 경우 미소 섬유(fibrillary) 형태로의 모폴로지 변환이 일어난다. 이에 따라 피브릴(fibril)을 통한 전자 흐름이 원활해지며 전기전도도가 향상됨을 알 수 있으며, 상기 피브릴 간의 엉킴(entanglement)에 의해 기계적 신축성이 우수해지는 것임을 알 수 있었다.
- [0165] **iii. 2D GI-WAXD 패턴 분석**
- [0166] 양성자화된 이온성 액체가 첨가된 개질된 전도성 고분자 박막의 결정도를 나타내기 위하여, 2차원적인 그레이징 입사-광각 X-선 확산(2D GI-WAXD; 2-dimensional grazing incidence-wide angle X-ray diffraction) 시료를 제조하여 측정하였다. 개질된 전도성 고분자 박막 조성물(PEDOT:PSS/IL 조성물) 용액을 제조하고, 이를 Si 기판에 스핀 코팅하여 박막을 제작하였으며, 150℃에서 5분 열처리하였다. 상기 개질된 전도성 고분자 박막 조성물 용액이 코팅된 Si 기판 표면을 증류수 또는 ACN으로 수세한 후 건조하였다. 포항가속기연구소 빔라인을 이용하여 박막의 결정도를 분석하였다(도 12 및 도 13).
- [0167] 도 12의 2D GI-WAXD 패턴을 보면, 패턴 모양이 발생함을 알 수 있는데, 이것은 반복 단위가 있음을 나타내는 것이며, 결정성이 존재함을 알려주는 것이다. 구체적으로, 알킬기의 이온성 액체가 첨가된 개질된 전도성 고분자 박막에 비해 양성자화된 이온성 액체가 첨가된 개질된 전도성 고분자 박막에서 특정 방향에서의 패턴이 더 뚜렷하게 발생함을 알 수 있으며, 이것으로 보아 결정도가 더 증가함을 예측할 수 있다.
- [0168] 또한, 도 13의 (a) 및 도 13의 (b)를 보면, 필름의 결정도 및 결정 방향을 알 수 있으며, in-plane (q_{xy}) (010) 방향에 대한 피크에서, 수세 후의 피크가 더 샤프함을 알 수 있다. 이것은 가장자리 구성(edge-on configuration)에 대한 결정도가 더 향상됨을 나타낸다.
- [0170] 추론하여 보면, 이온성 액체가 첨가된 전도성 고분자 박막 비교 실험을 통하여, 본원에서 합성한 양성자화된 이온성 액체(HMIM:TFSI 및 HMIM:TCB)가 첨가된 전도성 고분자 박막의 전기전도도, 신축성, 내수성 측면에서 성능이 가장 우수함을 확인하였다.
- [0172] 전술한 본원의 설명은 예시를 위한 것이며, 본원이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본원의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 예를 들어, 단일형으로 설명되어 있는 각 구성 요소는 분산되어 실시될 수도 있으며, 마찬가지로 분산된 것으로 설명되어 있는 구성 요소들도 결합된 형태로 실시될 수 있다.
- [0173] 본원의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위 및 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본원의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

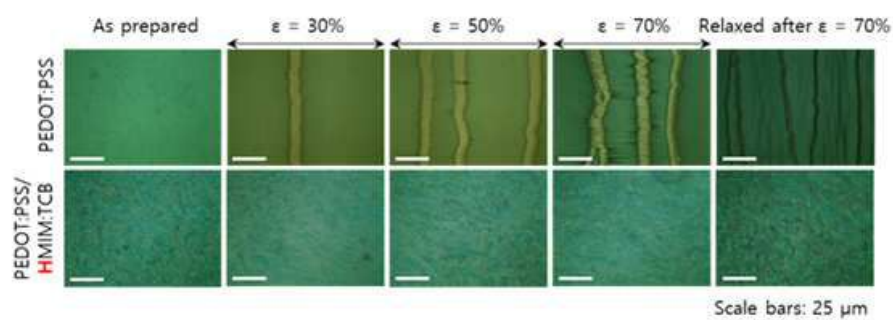
도면1



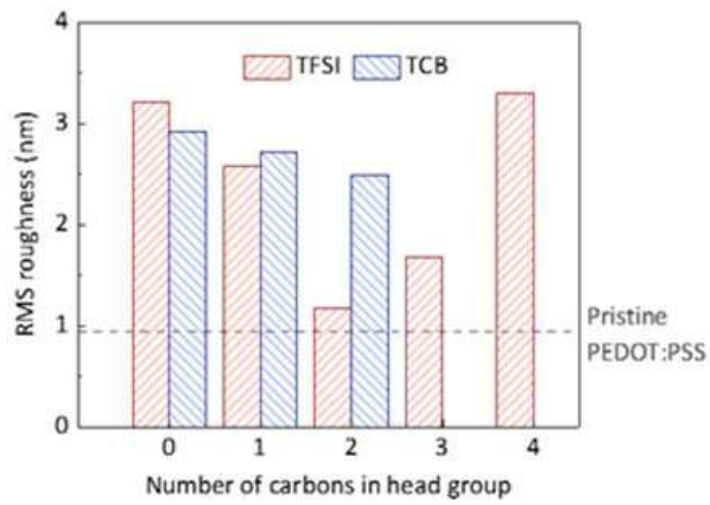
도면2



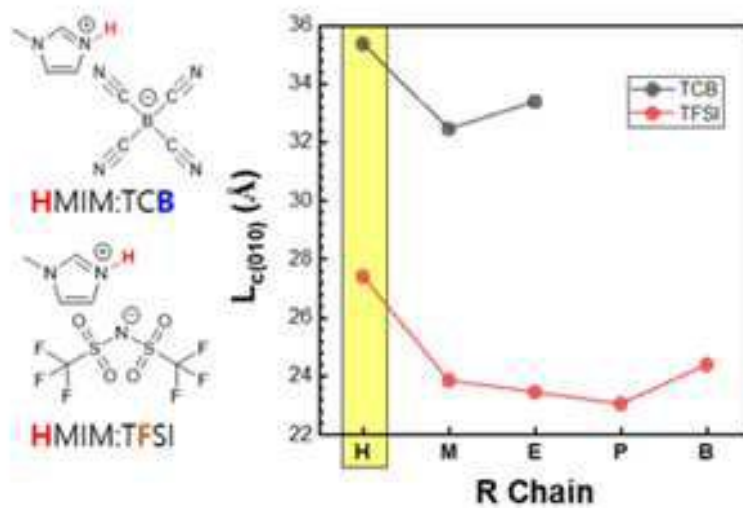
도면3



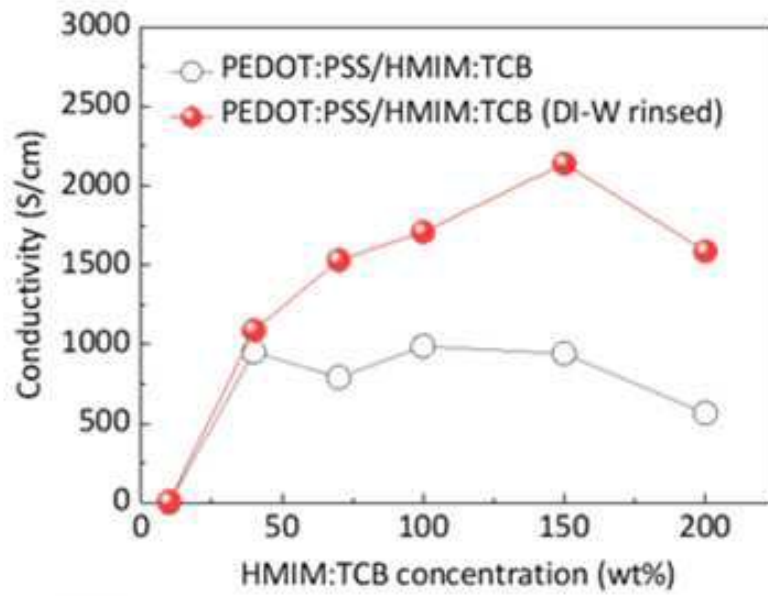
도면4



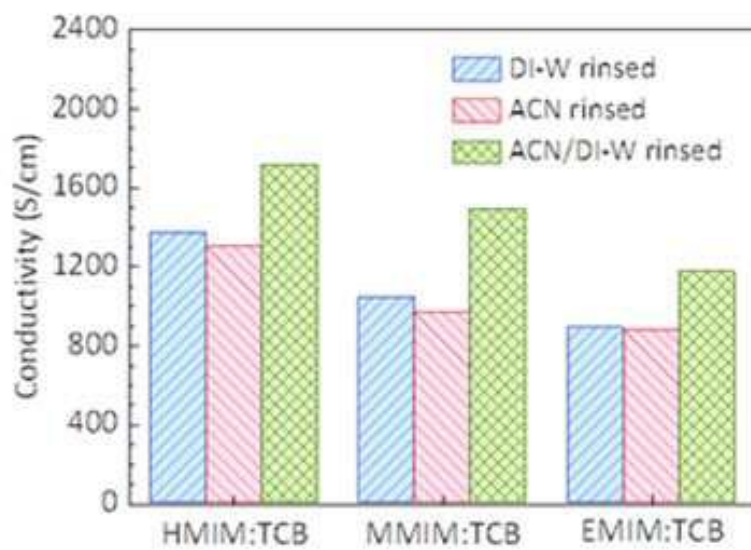
도면5



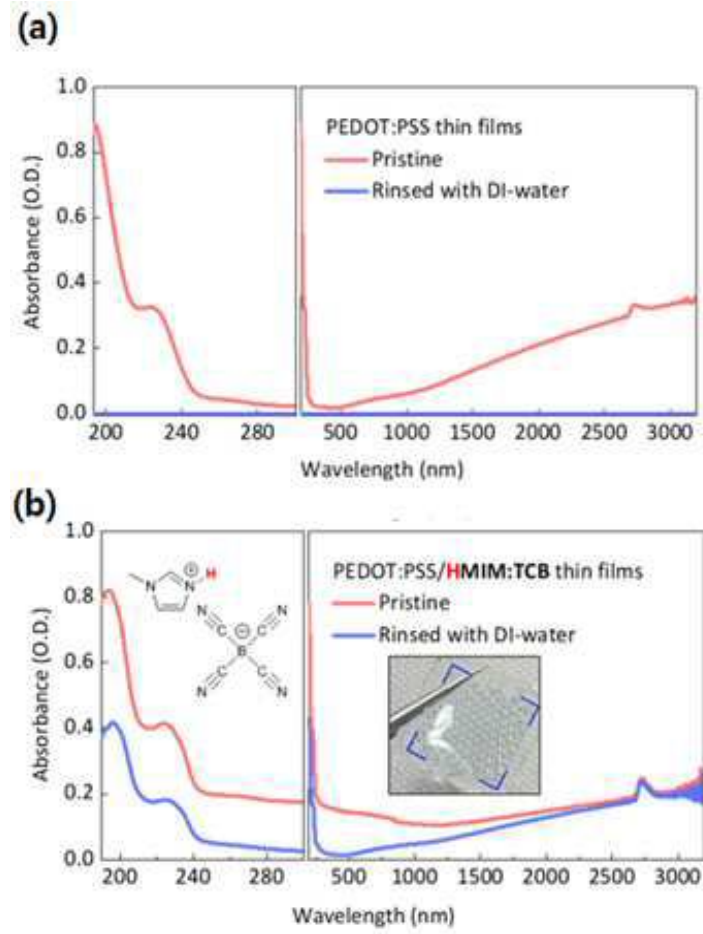
도면6



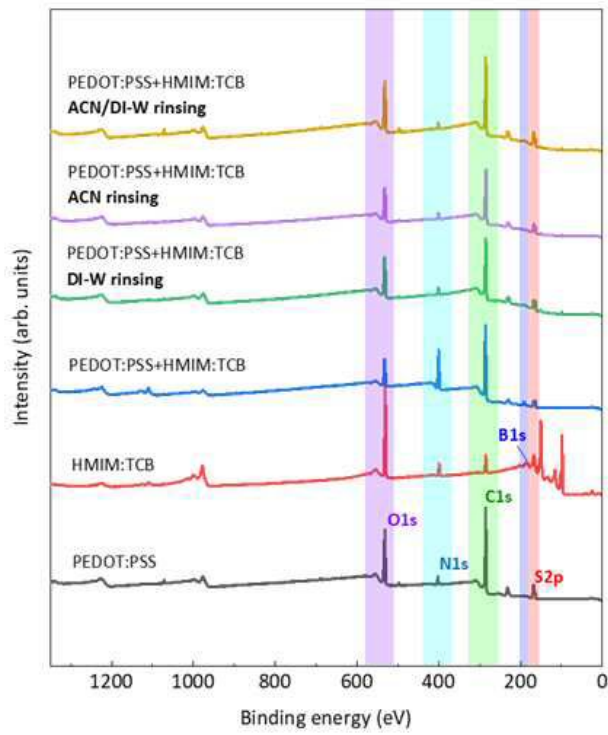
도면7



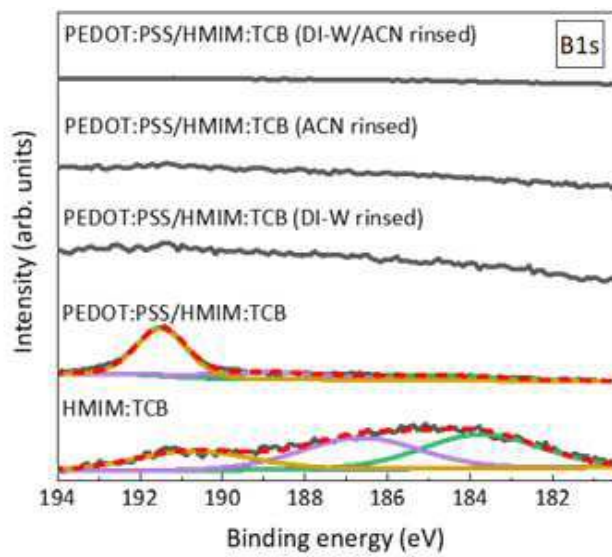
도면8



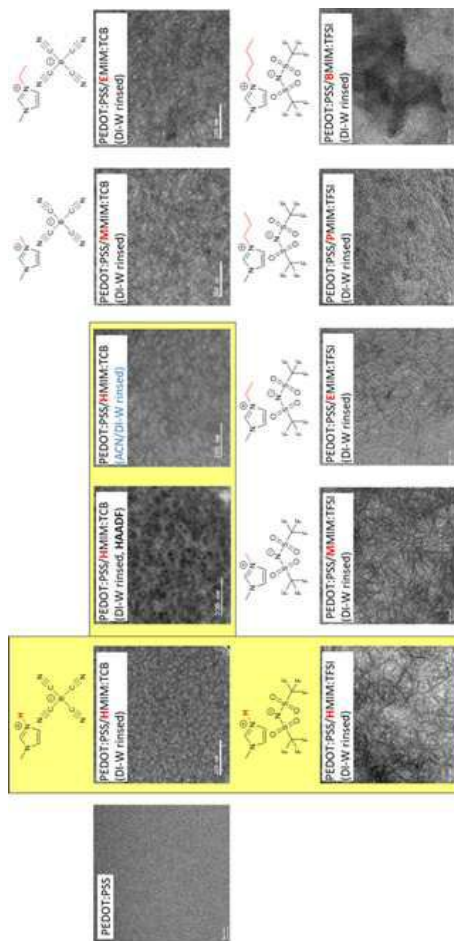
도면9a



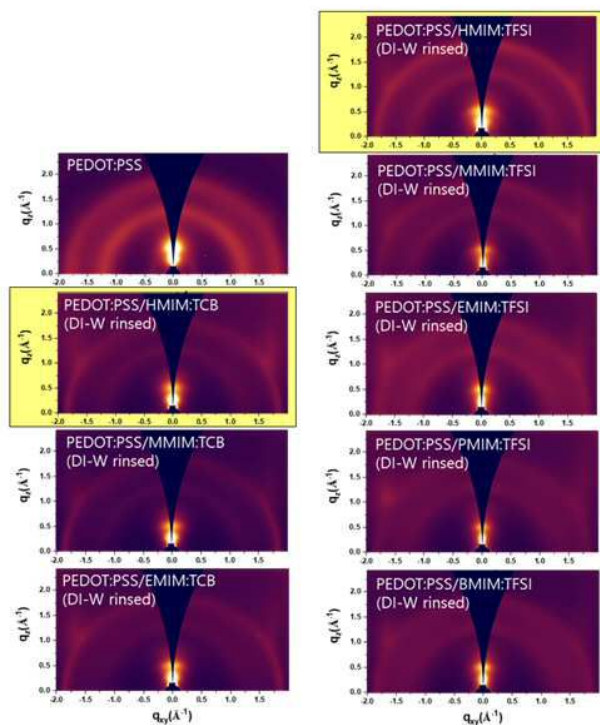
도면9b



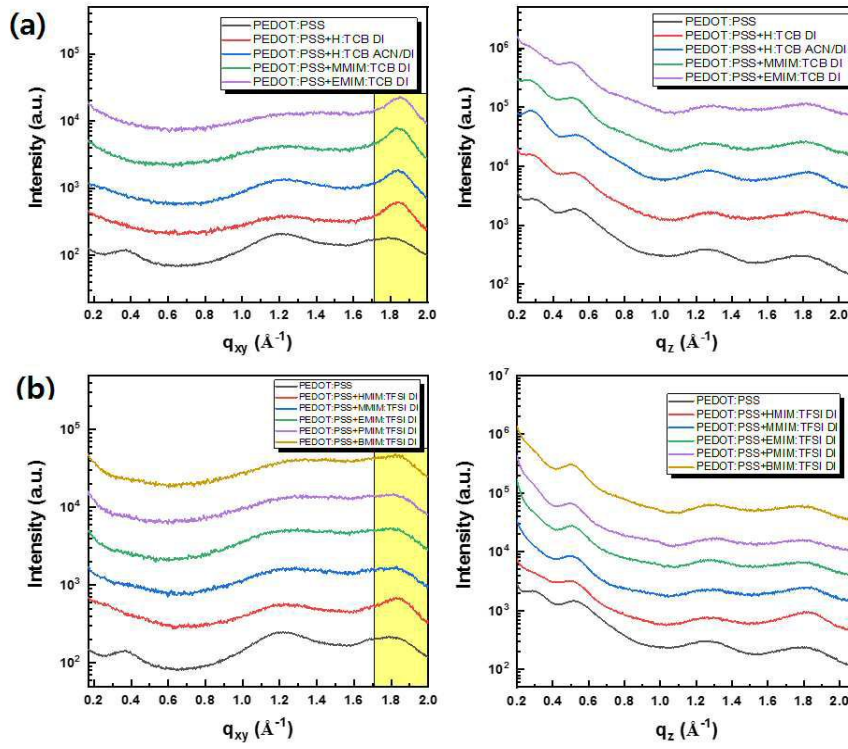
도면11



도면12



도면13



도면14

