

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일

2022 년 6 월 16 일 (16.06.2022)



(10) 국제공개번호

WO 2022/124522 A1

(51) 국제특허분류:

C08F 12/30 (2006.01)

C08L 25/18 (2006.01)

C08F 8/42 (2006.01)

(74) 대리인: 특허법인 무한 (MUHANN PATENT & LAW

FIRM); 06144 서울시 강남구 언주로 560, 8층, Seoul (KR).

(21) 국제출원번호:

PCT/KR2021/010754

(22) 국제출원일:

2021 년 8 월 12 일 (12.08.2021)

(25) 출원언어:

한국어

(26) 공개언어:

한국어

(30) 우선권정보:

10-2020-0170606 2020 년 12 월 8 일 (08.12.2020) KR

(71) 출원인: 동아대학교 산학협력단 (DONG-A UNIVERSITY RESEARCH FOUNDATION FOR INDUSTRY-ACADEMY COOPERATION) [KR/KR];

49315 부산시 사하구 낙동대로550번길 37, Busan (KR). 경희대학교 산학협력단 (UNIVERSITY-INDUSTRY COOPERATION GROUP OF KYUNG HEE UNIVERSITY) [KR/KR]; 17104 경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732, Gyeonggi-do (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, IT, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 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), 유럽 (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))

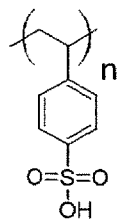
(72) 발명자: 서정화 (SEO, Jung Hwa); 07988 서울시 양천구 목동동로 339, A-1203호, Seoul (KR). 강주환 (KANG, Ju Hwan); 49304 부산시 사하구 낙동대로549번길 59, 101호, Busan (KR). 아즈맛알리 (AZMAT, Ali); 49307 부산시 사하구 낙동대로535번길 39-1, 102호, Busan (KR). 파이자쇼우캣 (FAIZA, Shoukat); 46735 부산시 강서구 화전산단4로7번길 8-16, Busan (KR). 브라이트워커 (BRIGHT, Walker); 07988 서울시 양천구 목동동로 339, A-1203호, Seoul (KR). 예아신칸 (YEASIN, Khan); 02451 서울시 동대문구 이문로19길 28-3, 3층, Seoul (KR). 안요한 (AHN, Yo Han); 02449 서울시 동대문구 천장산로7길 58-3, 203호, Seoul (KR).

(54) Title: POLYSTYRENE SULFONATE METAL SALT, PRODUCTION METHOD THEREOF, AND COMPOSITION INCLUDING SAME

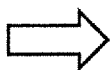
(54) 발명의 명칭: 폴리스티렌설포산 금속염, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 조성물

[화학식 1]

AA



Polystyrene
Sulfonic acid
(HPSS)



Polystyrene
Sulfonate
(PSS)

AA ... Formula

(57) Abstract: The present invention relates to a polystyrene sulfonate metal salt, a production method thereof, and a composition including same, and more specifically, to a polystyrene sulfonate metal salt represented by formula 1, a production method thereof, and a composition including same.

(57) 요약서: 본 발명은, 폴리스티렌설포산 금속염, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 조성물에 관한 것으로, 보다 구체적으로 하기의 화학식 1로 표시되는, 폴리스티렌설포산 금속염, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 조성물에 관한 것이다. (청구항 제1항에 정의된 바와 같다.)

명세서

발명의 명칭: 폴리스티렌설포산 금속염, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 조성물

기술분야

- [1] 본 발명은, 폴리스티렌설포산 금속염, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 조성물에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 좋은 정공수송 물질(HTM)을 만들기 위해서는 적절한 HOMO(High Occupied Molecular Orbital) 에너지 수준, 우수한 광화학적 안정성, 정공 이동성 및 유기 용매에서의 적절한 용해도와 같은 특성이 요구된다. 페로브스카이트 태양전지(PSC)에서 정공 수송 물질(HTM)은 세 가지로 분류된다: 유기 소분자 HTM, 유기 폴리머 HTM 및 무기 HTM이다.
- [3] 무기 HTM의 경우 구리 기반 HTM이 가장 유망한 후보중 하나이다. spiro-oMeTAD (2,2',7,7'-Tetrakis[N,N-di(4-methoxyphenyl)amino]-9,9'-spirobifluorene) 및 PEDOT:PSS(poly(3,4-dioxyethylenethiophene):poly(styrene sulfonate))는, 각각 유기 저분자 HTM과 유기 고분자 HTM 중에서 가장 널리 사용되고 효율적인 소재이다.
- [4] 화학적 도핑은 HTM의 전자 전도도를 개선하고 반도체 특성과 에너지 밴드 구조를 변경하여 효과적인 접합을 만드는 가장 강력한 방법 중 하나이다. 유기 아민과 알킬 암모늄 양이온이 유기 및 하이브리드 반도체 내에서 n-도핑을 생성할 수 있고, 다양한 n-형 도펀트 계면 물질이 보고되었다. 예를 들어, TBAX (tetrabutylammonium halides)는 PC₆₁BM과 TBAX를 혼합하여 폴리렌의 n-형 도펀트에 사용된다. 이들 사이의 전자 이동은 효과적인 도핑을 유도하기 때문이다. TBAX 염은 유기 태양 전지에서와 같이 페로브스카이트 소자에서 음극의 일함수 Φ 를 감소시키는 것과 동일한 특성 효과를 나타내며 페로브스카이트 소자용 내습성 n-형 도펀트로 사용된다. 저분자 TBAX, 아민 및 암모늄 작용기를 가진 중합체는 유사한 도핑 효과를 생성할 수 있다. 폴리에틸렌이민 (PEI) 및 에톡실화 폴리에틸렌 이민 (PEIE)과 같은 비공액 고분자 전해질(NPE)은 효율적인 전자 주입 및 정공 차단을 위해 전자 수송층(ETL)과 인듐 주석 산화물(ITO) 사이의 중간층으로 사용된다.
- [5] 이러한 폴리머의 초박막 층에는 ITO 또는 기판 표면에 물리적으로 흡착될 수 있는 지방족 아민 그룹을 포함된다. PEI와 ITO의 기능성 아민 사이의 정전기적 상호 작용은 ITO 전극의 Φ 를 줄여 전자 추출 효율을 향상시킬 수 있다. 또한, PEI의 극성은 물과 알코올과 같은 상대적으로 극성이 있는 용매에 용해된다. 직교 용해도(orthogonal solubility)는 상대적으로 높은 극성으로 인해 비극성 유기

용매에 용해되는 하부층과 혼합 없이 용액 공정(solution processing) 및 다층 적층을 가능하게 한다. 페로브스카이트 기반 태양 전지의 경우, PEI 층은 더 긴 광발광 (PL) 수명과 더 나은 표면 적용 범위를 갖는 고품질 박막의 페로브스카이트층의 형성을 가능하게 한다.

- [6] SnCl_4 , $(p\text{-BrC}_6\text{H}_4)_3\text{NSbCl}_6$, tris(2-(1*H*-pyrazol-1-yl) pyridine) cobalt(iii)와 같은 몇 가지 p-도펀트가 spiro-MeOTAD의 전자적 특성을 개선하기 위해 연구되었다. 또한, 이온성 액체, 금속 기반염, TCNQ(tetracyanoquinodimethane) 유도체, 산화 라디칼 양이온 염 등을 포함하는 다른 p-도펀트의 연구가 진행되고 있다. 예를 들어, Wei Shi 와 동료들은 음이온 폴리머가 우수한 정공 수송 및 전자 차단 특성은 물론 극성 용매에 대한 우수한 용해도를 가지고 있어 폴리머 발광 다이오드 (PLED)에서 효과적인 다층 용액 처리가 가능함을 보고하였다.
- [7] 할로젠화 납 페로브스카이트의 경이적인 반도체 특성에도 불구하고 페로브스카이트 태양 전지 (PSC)의 가장 취약한 면 중 하나는 일반적으로 값 비싼 트리아릴 아민 기반 유기 반도체(triarylamine-based organic semiconductors) 또는 산성 PEDOT:PSS (acidic poly (3,4-eththyleynedioxythiophene)-poly(styrene sulfonate))를 포함하는 정공 수송층 (HTL)이다. 따라서 PSC의 성능과 확장성을 개선하기 위해 확인된 가장 효과적인 전략 중 하나는 새로운 HTL 소재를 개발하는 것이다.

발명의 상세한 설명

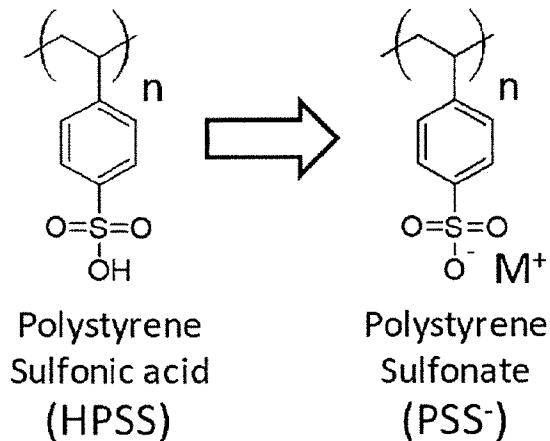
기술적 과제

- [8] 본 발명은, 상기 언급한 문제점을 해결하기 위해서, p-도펀트 재료로 활용할 수 있고, 태양 전지, 발광다이오드 (LED), 광검출기 및 레이저와 같은 광범위한 광전자 장치(optoelectronic devices), 반도체 소자, 특히 페로브스카이트 태양전지에 효과적으로 적용할 수 있고, 투명기판에 대한 안정성을 확보할 수 있는, 신규한 폴리스티렌설포산 금속염을 제공하는 것이다.
- [9] 본 발명은, 본 발명에 의한 폴리스티렌설포산 금속염을 포함하는 조성물을 제공하는 것이다.
- [10] 본 발명은, 본 발명에 의한 폴리스티렌설포산 금속염을 포함하거나 또는 이로부터 제조된 광투과성 박막을 제공하는 것이다.
- [11] 본 발명은, 본 발명에 의한 폴리스티렌설포산 금속염의 제조방법을 제공하는 것이다.
- [12] 그러나, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 것들로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 해당 분야 통상의 기술자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제 해결 수단

- [13] 본 발명의 일 실시예에 따라, 하기의 화학식 1로 표시되는, 폴리스티렌설포산 금속염에 관한 것이다.

[14] [화학식 1]



[15] (여기서, M^+ 는 1가 내지 2가의 금속 이온이고, n 은 1 내지 350의 정수이다.)

[16] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 금속 이온에서 금속은, 알칼리 금속, 알칼리 토금속 및 전이금속에서 선택되는 적어도 하나 이상의 금속을 포함하는 것일 수 있다.

[17] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 금속은, 리튬(Li), 마그네슘(Mg), 구리(Cu), 납(Pb), 은(Ag), 니켈(Ni), 팔라듐(Pd), 나트륨(Na), 칼륨(K), 알루미늄(Al), 지르코늄(Zr), 스칸듐(Sc), 티타늄(Ti), 바나듐(V), 크롬(Cr), 망간(Mn), 철(Fe), 아연(Zn), 백금(Pt) 및 금(Au)에서 선택되는 적어도 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.

[18] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 M^+ 은, Li^+ , Mg^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Ag^{2+} , Ni^{2+} 및 Pd^{2+} 에서 선택되는 적어도 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.

[19] 본 발명의 일 실시예에 따라, 본 발명에 의한 폴리스티렌설포산 금속염; 및 용매; 를 포함하는, 조성물에 관한 것이다.

[20] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 용매는, 물, 유기용매 또는 이 둘을 포함하고, 상기 유기용매는 수용성 용매인 것일 수 있다.

[21] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 용매는, 메탄올, 에탄올, 이소프로판올, 아세톤, 케톤, NMP 및 DMF로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상을 포함하는 수용성 용매인 것일 수 있다.

[22] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 조성물의 pH는, 3 내지 7.5인 것일 수 있다.

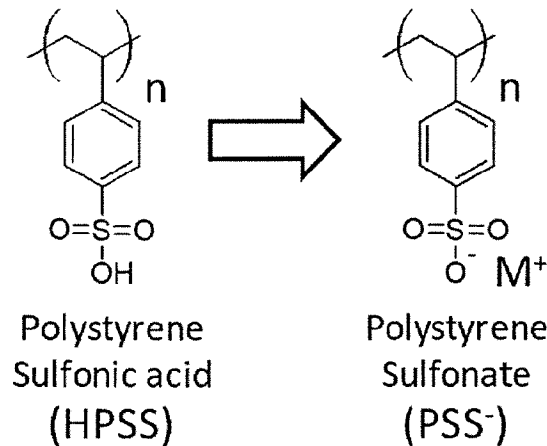
[23] 본 발명의 일 실시예에 따라, 본 발명에 의한 금속염, 본 발명에 의한 조성물로부터 제조된, 85 % 이상의 광투과도를 갖는, 박막에 관한 것이다.

[24] 본 발명의 일 실시예에 따라, 금속 전구체 용액을 준비하는 단계; 폴리스티렌 설포산 용액을 준비하는 단계; 상기 금속 전구체 용액과 상기 폴리스티렌 설포산 용액을 혼합하면서 반응시키는 단계; 생성물을 분리하는 단계; 및 침전된 생성물을 세척하고 건조하는 단계;를 포함하는, 하기의 화학식 1로 표시되는,

폴리스티렌설포산 금속염의 제조방법에 관한 것이다.

[25]

[화학식 1]



[26] (여기서, M^+ 는 1가 내지 2가의 금속 이온이고, n 은 1 내지 350의 정수이다.)

[27] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 금속 전구체 용액을 준비하는 단계에서 금속 전구체는, 금속; 금속 산화물; 및 규화물, 산화물, 탄산염, 중탄산염, 아세트산염, 질화물, 산질화물, 염화물, 불화물, 산불화물, 수산화물, 옥살산염, 황산염 및 질산염의 금속염;으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.

[28] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 폴리스티렌 설포산 용액을 준비하는 단계는, pH 3 이하의 폴리스티렌 설포산용액을 준비하는 것일 수 있다.

[29] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 폴리스티렌 설포산의 분자량은, 200 g/mol 내지 75,000 g/mol 인 것일 수 있다.

[30] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 금속 전구체 용액과 폴리스티렌 설포산 용액을 혼합하면서 반응시키는 단계는, 0 °C 내지 60 °C에서 이루어지는 것일 수 있다.

발명의 효과

[31] 본 발명은, p-형 도펀트 재료로 활용할 수 있고, 소자 내에서 반도체 물질층과 p-형 계면 형성 재료로 활용 가능하고, 태양전지, 박막 트랜지스터 및 LED와 같은 다른 유기 및 하이브리드 반도체 장치 등에 활용할 경우에, p-형 접점을 개선시키고, 장치의 광전변효율 등과 같은 성능 개선에 기여할 수 있는 폴리스티렌설포산 금속염 및 이를 포함하는 제품, 전기조사, 발광소자, 반도체 소자 등을 제공할 수 있다.

[32] 본 발명은, 기존의 PEDOT:PSS의 경우 산(Acid) 특성이 강하여 투명전극기관은 부식시켜 소자의 안정성을 저하시키는 문제점이 있으나, 본 발명에 의한 폴리스티렌설포산 금속염(M:PSS)인 경우 산(acid) 특성이 아닌 중성적인 소재이며, 투명기관의 부식을 일으키지 않아, 전자소자의 안정성을 향상시킬 수

있고, 기존의 PEDOT:PSS 등과 같은 고분자 합성에 비하여 M:PSS는 합성이 단순하고 공정 단계를 줄일 수 있어, 소재의 제조비용을 절반가까이 감소시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [33] 도 1a는, 본 발명의 일 실시예에 따라, 본 발명의 실시예에서 제조된 폴리스티렌설폰산 금속염(M:PSS)의 XPS 스펙트럼을 나타낸 것으로, Mg:PSS이다.
- [34] 도 1b는, 본 발명의 일 실시예에 따라, 본 발명의 실시예에서 제조된 폴리스티렌설폰산 금속염(M:PSS)의 XPS 스펙트럼을 나타낸 것으로, Cu:PSS이다.
- [35] 도 1c는, 본 발명의 일 실시예에 따라, 본 발명의 실시예에서 제조된 폴리스티렌설폰산 금속염(M:PSS)의 XPS 스펙트럼을 나타낸 것으로, Ag:PSS이다.
- [36] 도 2a는, 본 발명의 일 실시예에 따라, 본 발명의 실시예에서 제조된 폴리스티렌설폰산 금속염(M:PSS)의 XPS 스펙트럼을 나타낸 것으로, Ni:PSS이다.
- [37] 도 2b는, 본 발명의 일 실시예에 따라, 본 발명의 실시예에서 제조된 폴리스티렌설폰산 금속염(M:PSS)의 XPS 스펙트럼을 나타낸 것으로, Pd:PSS이다.

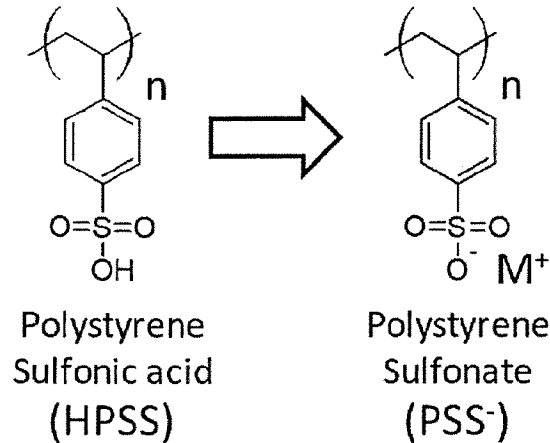
발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [38] 이하 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시예들을 상세히 설명한다. 본 발명을 설명함에 있어서, 관련된 공지 기능 또는 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한 설명을 생략할 것이다. 또한, 본 명세서에서 사용되는 용어들은 본 발명의 바람직한 실시예를 적절히 표현하기 위해 사용된 용어들로서, 이는 사용자, 운용자의 의도 또는 본 발명이 속하는 분야의 관례 등에 따라 달라질 수 있다. 따라서, 본 용어들에 대한 정의는 본 명세서 전반에 걸친 내용을 토대로 내려져야 할 것이다. 각 도면에 제시된 동일한 참조 부호는 동일한 부재를 나타낸다.
- [39] 명세서 전체에서, 어떤 부제가 다른 부제 "상에" 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 부제가 다른 부제에 접해 있는 경우뿐 아니라 두 부제 사이에 또 다른 부제가 존재하는 경우도 포함한다.
- [40] 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.
- [41] 이하, 본 발명의 조성물, 반도체 소자 및 이의 제조 방법에 대하여 실시예 및 도면을 참조하여 구체적으로 설명하도록 한다. 그러나, 본 발명이 이러한 실시예

및 도면에 제한되는 것은 아니다.

- [42] 본 발명은, 폴리스티렌설포산 금속염, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 조성물 및 그 활용에 관한 것으로, 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 폴리스티렌설포산 금속염은, 하기의 화학식 1로 표시될 수 있다.

- [43] [화학식 1]



- [44]

- [45] 본 발명의 일 실시예에 따라, 폴리스티렌설포산 금속염은 반도체 소자, 즉 광전자 소자에 p-형 도펀트 재료로 활용할 수 있고, 즉, 반도체 소자에서 정공수송층(HTL)의 소재로 적용될 수 있다. 정공수송층에 적용하여 반도체 물질층과 p-형 접점(p-type contact)을 생성하고, 효과적인 p-형 고분자 전해질 도펀트를 제공하여 반도체 상에서 p-형 캐리어 보상하고, 그 결과 반도체 장치의 성능 향상에 도움을 줄 수 있다. 예를 들어, PSC에서 페로브스키트 층의 전하 수집 효율 및 광전류 생성 향상시킬 수 있다.

- [46] 본 발명의 일 예로, 상기 화학식 1에서 n은 1 내지 350이며, M⁺의 금속 이온이며, 상기 금속은, 알칼리 금속, 알칼리 토금속 및 전이금속에서 선택되는 적어도 하나 이상의 금속을 포함하고, 예를 들어, 리튬(Li), 마그네슘(Mg), 구리(Cu), 납(Pb), 은(Ag), 니켈(Ni), 팔라듐(Pd), 나트륨(Na), 칼륨(K), 알루미늄(Al), 지르코늄(Zr), 스칸듐(Sc), 티타늄(Ti), 바나듐(V), 크롬(Cr), 망간(Mn), 철(Fe), 아연(Zn), 백금(Pt) 및 금(Au)에서 선택되는 적어도 하나 이상을 포함 수 있으며, 상기 금속은 금속염 내에서 바람직하게는 1가 내지 2가의 산화수의 금속 이온을 생성하는 것으로, 예를 들어, Li⁺, Mg²⁺, Cu²⁺, Pb²⁺, Ag²⁺, Ni²⁺ 및 Pd²⁺일 수 있다.

- [47] 본 발명의 일 예로, 상기 화학식 1에서 금속염의 분자량은, 100 g/mol 이상; 200 g/mol 이상; 5,000 g/mol 이상; 10,000 g/mol 이상; 50,000 g/mol, 또는 200 내지 75,000 g/mol이고, 중량평균 또는 수평균분자량일 수 있다.

- [48] 본 발명은, 본 발명에 의한 폴리스티렌설포산 금속염; 및 용매;를 포함하는, 조성물에 관한 것이다.

- [49] 본 발명의 일 예로 상기 폴리스티렌설포산 금속염은 상기 조성물 중 0 중량%

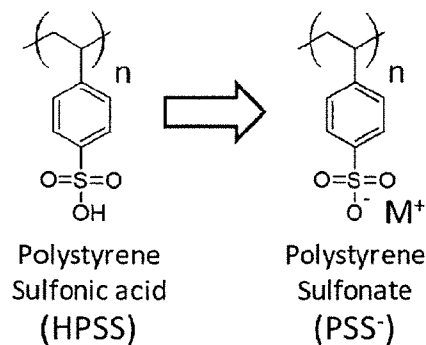
초과 내지 100 중량% 미만; 0.001 내지 59 중량%; 0.01 내지 10 중량%; 또는 0.1 내지 1.5 중량%로 포함되고, 상기 조성물의 pH는, 3 내지 7.5; 4 내지 7.5; 또는 5 내지 7.5일 수 있다.

- [50] 본 발명의 일 예로, 상기 조성물은, 잔량 또는 적절한 함량으로 수용성 용매를 더 포함할 수 있으며, 예를 들어, 상기 수용성 용매는 물; 유기용매 또는 이들을 포함하고, 메탄올, 에탄올 및 이소프로판올과 같은 수용성 알코올, 아세톤 및 케톤 등의 친수성 용매를 포함할 수 있다. DMF(dimethylformamide), NMP(N-Methyl-2-pyrrolidone), 1,4-다이옥세인(1,4-dioxane), DMSO(dimethyl sulfoxide), 톨루엔, 메틸에틸케톤 등을 더 포함할 수 있다.
- [51] 본 발명은, 본 발명에 의한 폴리스티렌설포산 금속염 또는 조성물에 의해서 투명막을 제공할 수 있다. 예를 들어, 막의 형성 시 80 % 이상; 90 % 이상 또는 95 % 이상의 광투과도를 갖는 막, 필름, 시트 등을 형성할 수 있다. 상기 광투과도는 자외선 이상의 광파장, 예를 들어, 300 nm 내지 900 nm에 관련된 것이다. 상기 막의 두께는, 1 nm 이상; 10 nm 이상; 또는 100 nm 이상이며, 바람직하게는 1 nm 내지 30 nm; 1 nm 내지 20 nm, 또는 1 nm 내지 5 nm일 수 있다.
- [52] 본 발명의 일 예로, 상기 막은 용액 공정, 증착, 전착 등을 이용하여 기재 상에 코팅 및/또는 증착되어 제조될 수 있으며, 예를 들어, 스핀 코팅법, 롤(roll) 코팅법, 스프레이 코팅법, 플로우(flow) 코팅법, 페인트브러싱(Paint Brushing), 침지-인상법(Dip-Drawing), 잉크젯프린팅(inkjet printing), 슬롯다이코팅(slot die coating), 노즐 프린팅법, 딥 코팅법, 전기영동증착법, 테이프 캐스팅법, 스크린 프린팅법, 패드(pad) 프린팅법, 닥터 블레이드 코팅법, 그래비어 프린팅법, 그래비어 오프셋 프린팅법, 랭뮈어-블로제트(Langmuir-Blogett)법, 스퍼터 증착법, 전자선 증착법, 열증착법(thermal evaporation), 전자빔증발법(e-beam evaporation), 스퍼터링법(sputtering), CVD(Chemical vapor deposition), PVD(Physical vapor deposition), ALD(atomic layer deposition), 등의 물리적, 화학적 증착을 이용할 수 있다.
- [53] 본 발명의 일 예로, 상기 코팅 및/또는 상기 증착막을 0°C 내지 130°C 온도, 0분 내지 10분 시간 및 비활성 기체, 에어 및/또는 공기 분위기, 진공 분위기에서 어닐링할 수 있다.
- [54] 본 발명은, 본 발명에 의한 조성물을 포함하는 반도체 소자에 관한 것으로, 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 반도체 소자는, 본 발명에 의한 폴리스티렌설포산 금속염 또는 조성물에 의한 p 형 계면 재료를 적용함으로써, 소자 내 p-형 접점을 개선시켜 소자의 성능을 향상시킬 수 있다.
- [55] 본 발명의 일 예로, 상기 반도체 소자는 제1 전극층; 제2 전극층; 상기 제1 전극층 및 제2 전극층 사이에 본 발명에 의한 조성물을 포함하는 정공수송층; 및 상기 정공수송층 상에 형성된 반도체층; 을 포함할 수 있다. 추가적으로 정공주입층, 전자수송층, 전자주입층 등을 더 포함할 수 있다. 상기 반도체 소자의 구성은 본 발명의 목적 및 범위를 벗어나지 않는다면, 본 발명의

기술분야에서 알려진 통상적인 구성을 포함하며 본 명세서에는 구체적으로 언급하지 않는다.

- [56] 본 발명의 일 예로, 상기 반도체층은, 광전소자이며, 상기 광전소자(photoelectronic device)는, 발광소자, 태양전지, 감광체 드럼(organic photo conductor drum), 광센서, 박막 트랜지스터, LED와 같은 유기 및 하이브리드 반도체 장치 등이 있으며, 이들은 모두 소자의 구동을 위하여 정공의 주입 또는 수송 물질, 전자의 주입 또는 수송 물질, 광전 물질(또는, 반도체 물질), 발광 물질(유기 또는 무기) 등을 필요로 한다. 광전자소자(optoelectronic device)라 함은 정공 또는 전자를 이용한 전극과 유기물 또는 무기물 사이에서의 전하 교류를 필요로 하는 소자를 의미할 수 있다.
- [57] 본 발명은, 본 발명에 의한 폴리스티렌설포산 금속염의 제조방법에 관한 것으로, 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 제조방법은, 금속 전구체 용액을 준비하는 단계; 폴리스티렌 설포산 용액을 준비하는 단계; 금속 전구체 용액과 폴리스티렌 설포산 용액을 혼합하면서 반응시키는 단계; 생성물을 분리하는 단계; 및 생성물을 세척하고 건조하는 단계;를 포함할 수 있다.
- [58] 즉, 일반적으로 사용되는 PEDOT이나 트리아릴아민과 같은 유기물 기반의 정공 수송 물질들은 합성공정에 많은 비용이 필요하지만, 본 발명에 의한 폴리스티렌설포산 금속염의 경우 합성 과정이 쉽고, 상대적으로 저렴하게 합성할 수 있어 소재의 가격 경쟁력을 확보할 수 있다. 또한, 본 발명에 의한 폴리스티렌설포산 금속염은 용해도가 뛰어난 고분자 물질이므로 MoO_3 나 V_2O_5 와 같은 금속산화물과 비교하였을 때 공정상의 편리함을 제공할 수 있다.
- [59] 본 발명의 일 예로, 상기 폴리설포네이트를 준비하는 단계는, 하기의 반응식 1에 따라 제조될 수 있다. 예를 들어, 상기 폴리스티렌설포산 금속염은, 하기의 화학식 1로 표시될 수 있으며, 화학식 1에서 n 은 1 내지 350이며, M^+ 은 상기 언급한 1가 내지 2가의 금속 이온일 수 있다.

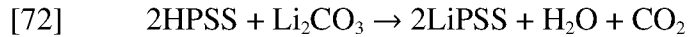
- [60] [반응식 1]



- [61]
- [62] 본 발명의 일 예로, 상기 금속 전구체 용액을 준비하는 단계에서 금속 전구체는, 금속, 금속 산화물 및 규화물, 산화물, 탄산염, 중탄산염, 아세트산염, 질화물,

산질화물, 염화물, 불화물, 산불화물, 수산화물, 옥살산염, 황산염 및 질산염의 금속염;으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다. 상기 금속 전구체 용액은, 금속 전구체를 분산 및/또는 용해시킬 수 있는 용매와 혼합된 것으로, 예를 들어, 물, 유기용매 또는 이 둘을 포함할 수 있고, 상기 유기용매는, 수용성 용매일 수 있다. 예를 들어, 상기 수용성 용매는 물; 유기용매 또는 이 둘을 포함하고, 메탄올, 에탄올 및 이소프로판올과 같은 수용성 알코올, 아세톤 및 케톤 등의 친수성 용매를 포함할 수 있다. DMF(dimethylformamide), NMP(N-Methyl-2-pyrrolidone), 1,4-다이옥세인(1,4-dioxane), DMSO(Dimethyl sulfoxide), 톨루엔, 메틸에틸케톤 등을 더 포함할 수 있다.

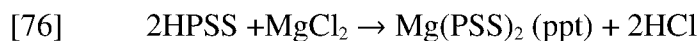
- [63] 예를 들어, 상기 금속 전구체의 농도는 0.005 wt%(0.05mg/mL) 내지 0.05 wt%(0.5mg/mL) 일 수 있다.
- [64] 본 발명의 일 예로, 상기 폴리스티렌 설푼산 용액을 준비하는 단계는, 폴리스티렌 설푼산 및 용매를 혼합하여 pH 3 이하; 2.5 이하; 2 이하; 또는 1 내지 1.5의 용액을 준비하는 단계이다. 상기 폴리스티렌 설푼산의 농도는 2 mol/L 이하; 1.5 mol/L 이하; 1.02 mol/L 이하; 0.01 mol/L 내지 1.02 mol/L일 수 있다. 상기 용매는 상기 폴리스티렌 설푼산을 분산 및/용매 가능한 용매이며, 예를 들어, 물, 유기용매 또는 이 둘을 포함할 수 있다. 상기 유기용매는 수용성 용매일 수 있다.
- [65] 본 발명의 일 예로, 상기 폴리스티렌 설푼산은, 100 g/mol 이상; 200 g/mol 이상; 5,000 g/mol 이상; 10,000 g/mol 이상; 50,000 g/mol, 또는 214 내지 75,000 g/mol 이하이고, 상기 분자량은, 중량평균 분자량 또는 수평균 분자량일 수 있다.
- [66] 본 발명의 일 예로, 상기 금속 전구체 용액과 폴리스티렌 설푼산 용액을 혼합하면서 반응시키는 단계는, 0 °C 내지 60 °C; 5 °C 내지 40 °C; 10 °C 내지 30 °C; 또는 실온(rt)에서 교반하면서 상기 금속 전구체 용액을 상기 폴리스티렌 설푼산 용액에 적하하여 반응을 진행할 수 있다.
- [67] 본 발명의 일 예로, 생성물을 분리하는 단계; 및 분리된 생성물을 세척하고 건조하는 단계는, 반응 진행 이후에 반응물 혼합물에서 원하는 생성물을 분리하기 위한 것으로, 상기 원하는 생성물이 액체 및/또는 고체(또는, 침전물)인지에 따라 추출, 원심분리, 필터(여과), 감압 등을 적절하게 선택할 수 있다. 여과 이후에 재용해, 침전 또는 이 둘을 적절하게 선택하여 원하는 생성물을 획득하고, 분리, 침전 및/또는 세정 공정으로 통해 불순물, 부산물 등을 제거하고, 건조할 수 있다. 상기 단계는 여러 번 반복적으로 진행될 수 있다.
- [68] 본 발명의 일 예로, 획득한 생성물은 0.1 wt% 농도 이하; 또는 0.001 wt% 내지 0.1 wt% 에서 pH는 7 이하; 6 이하; 4 이하; 또는 2 이하를 갖는 용액을 제공할 수 있다.
- [69] 이하, 본 발명에 대해 실시예 및 도면을 참조하여 구체적으로 설명하도록 한다. 그러나, 본 발명이 이러한 실시예 및 도면에 제한되는 것은 아니다.
- [70] **실시예 1**
- [71] **Li:PSS의 합성**



[73] Li_2CO_3 은 10 mL 바이알의 2 mL DI-물에 용해시키고, HPSS(HPSS 용액의 pH (1.8 mg / 5 mL H_2O)는 1.1이다.)를 Li_2CO_3 용액에 서서히 첨가하여 격렬하게 CO_2 가스를 생성시켰다. 기포의 생성이 멈춘 후, 혼합물을 여러번 격렬하게 흔들어 밤새도록 두었다. 용액을 0.45 μm 셀룰로오스 아세테이트(cellulose acetate) 주사기 필터를 통해 여과하고 이소프로필 알코올 내에서 침전시켰다. 유백색 콜로이드를 분해하기 위해 0.5 mL의 헥산을 첨가하였다. 다음으로, 혼합물을 원심 분리하고 상청액을 버렸다. 폴리머를 메탄올 10mL에 다시 용해시키고 0.45 μm PTFE 필터를 통해 여과하여 반응하지 않은 Li_2CO_3 를 제거하였다. 투명한 용액을 에틸아세테이트 내에서 침전시키고, 헥산을 첨가하여 유백색 콜로이드를 분해하였다. 침전된 폴리머를 이소프로필 알코올과 헥산으로 세척한 후 질소 글로브 박스 내에서 건조하였다. Li:PSS 용액의 pH (1 mg / 1 mL H_2O)는 6.51이다.

[74] **실시예 2**

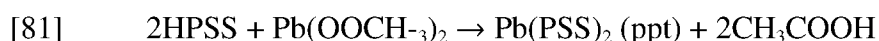
[75] **Mg:PSS의 합성**



[77] 1.45 g MgCl_2 를 8 mL 메탄올에 용해시켜 MgCl_2 용액을 제조하였다. 이 용액 5 mL를 HPSS 용액(HPSS 용액의 pH (1.8 mg / 5 mL H_2O)는 1.1이다.) 3 mL에 첨가하여 투명한 용액을 형성하였다. 이 용액을 15 mL 이소프로필 알코올로 희석하여 폴리머를 침전시켰다. 침전된 폴리머를 먼저 원심 분리한 이후 1.5 mL의 MgCl_2 용액에 재용해시키고, 메탄올 20 mL로 희석하여 침전시켰다. 용해 및 침전 과정은 나머지 1.5 mL MgCl_2 로 다시 반복하였다. HPSS에서 HCl의 생성은 평형 과정이므로 MgCl_2 와의 반복적인 상호 작용은 생성되는 HCl을 반복적으로 제거하고 과량의 Mg/Cl 이온을 추가하여 MgPSS 생산에 유리한 평형으로 전환하기 위한 것입니다. 3 차 침전 후 고분자를 H_2O 5mL에 재용해시키고 이소프로필 알코올에 2 회 재침전시킨 후 이소프로필 알코올과 헥산으로 세척한 후 질소 글로브 박스 내에서 건조시켰다. Mg:PSS 용액의 pH (1 mg / 1 mL H_2O)는 6.68이다. 도 1a의 XPS 결과에서 Mg의 결합을 확인할 수 있다.

[78] **실시예 3**

[79] **Pb : PSS의 합성**



[82] PbO (500mg) 및 아세트산 (500 μL)을 10mL 유리 바이알에서 3mL의 메탄올에 용해시켜 투명한 Pb-아세테이트/아세트산 용액(Pb-acetate/acetic acid solution)을 형성하였다. 이 용액을 2.05 mL의 HPSS 용액(HPSS 용액의 pH (1.8 mg / 5 mL H_2O)는 1.1이다.)에 첨가하여 수불용성 침전물(water insoluble precipitate)을 생성시켰다. 침전물을 10 mL 1 : 1 DI-물/메탄올로 세척한 다음 원심 분리하고 추가 메탄올/이소프로필알코올/헥산으로 세척하고 글로브 박스 내에서

건조하였다.

[83] 실시예 4

[84] **Cu : PSS의 합성**

[85] $2\text{HPSS} + \text{Cu}(\text{OOCH}_3)_2 \rightarrow \text{Cu}(\text{PSS})_2 (\text{ppt}) + 2\text{CH}_3\text{COOH}$

[86] Cu 아세테이트 (0.309 g)를 25 mL의 DI-물/메탄올 (1 : 1) 혼합물에 용해시켰다. 3 mL의 HPSS 용액(HPSS 용액의 pH (1.8 mg / 5 mL H₂O)는 1.1이다.)을 첨가하고 혼합물을 이소프로필 알코올/에틸아세테이트/헥산에 침전시키고 원심 분리하였다(두꺼운 수성 상의 분리). 조밀한 청록색 겔을 DI-물에 재용해시킨 다음 이소프로필 알코올/에틸아세테이트/헥산에 다시 침전시켰다. 점성 겔을 이소프로필 알코올 하에서 긁어모아서 고체 물질을 획득하였다. 분리된 고체를 이소프로필 알코올과 헥산으로 세척하였다. Cu : PSS 용액의 pH (1 mg / 1 mL H₂O)는 5.21이다. 도 1b의 Cu:PSS의 XPS에서 Cu 결합에너지를 확인할 수 있다.

[87] 실시예 5

[88] **Ag:PSS의 합성**

[89] $2\text{HPSS} + \text{Ag}(\text{OOCH}_3)_2 \rightarrow \text{Ag}(\text{PSS})_2 (\text{ppt}) + 2\text{CH}_3\text{COOH}$

[90] Ag : PSS : 489 mg의 Ag 아세테이트를 80 °C에서 200 mL의 물에 용해시켰다. 3mL의 HPSS 용액(HPSS 용액의 pH (1.8 mg / 5 mL H₂O)는 1.1이다.)을 오일 베스에서 꺼낸 후 Ag 아세테이트 용액에 첨가하였다. 혼합물을 이소프로필 알코올과 헥산 (10 : 1 부피비)의 혼합물에 침전시키고 원심분리 하였다. 암갈색 겔을 이소프로필 알코올 하에서 긁어모아 고체 물질을 획득하였다. 고체를 분리한 후 따뜻한 MeOH로 여러 번 세척하였다. 고체를 진공 하에 밤새 건조시켜 건조 생성물을 얻었다. Ag:PSS 용액의 pH (1 mg / 1 mL H₂O)는 5.51이다. 도 1 c의 Ag:PSS의 XPS에서 Ag의 결합 에너지를 확인할 수 있다.

[91] 실시예 6

[92] **Ni : PSS의 합성**

[93] $2\text{HPSS} + \text{Ni}(\text{OOCH}_3)_2 \rightarrow \text{Ni}(\text{PSS})_2 (\text{ppt}) + 2\text{CH}_3\text{COOH}$

[94] Ni-아세테이트 (0.729g)를 DI-물/메탄올 (1 : 1) 혼합물 25mL에 용해시켰다. 3 mL의 HPSS 용액(HPSS 용액의 pH (1.8 mg / 5 mL H₂O)는 1.1이다.)을 첨가하고 혼합물을 이소프로필 알코올/에틸아세테이트/헥산에 침전시키고 원심 분리하였다 (두꺼운 수성상의 분리). 조밀한 녹색 겔을 물에 다시 용해시킨 다음 IPA/에틸아세테이트/헥산에 다시 침전시켰다. 점성 겔을 IPA 하에서 모아서 고체 물질을 얻은 다음 IPA로 세척하고 진공 하에서 건조시켰다. Ni : PSS 용액의 pH (1 mg / 1 mL H₂O)는 6.12이다. 도 2a의 Ni:PSS의 XPS에서 Ni의 결합 에너지를 확인할 수 있다.

[95] 실시예 7

[96] **Pd:PSS의 합성**

[97] $2\text{HPSS} + \text{Pd}(\text{OOCH}_3)_2 \rightarrow \text{Pd}(\text{PSS})_2 (\text{ppt}) + 2\text{CH}_3\text{COOH}$

[98] Pd 아세테이트 (0.219g)를 MeOH 24mL에 용해시켰다. 1 mL의 HPSS 용액

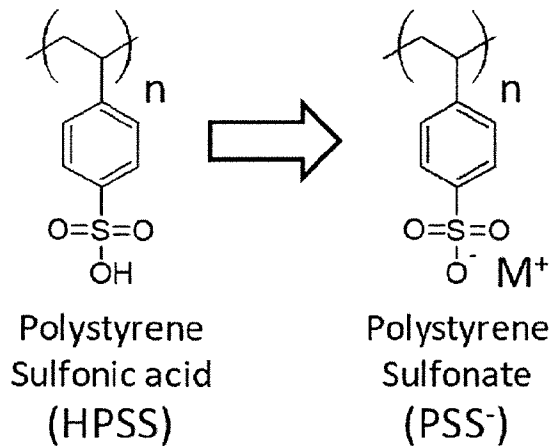
(HPSS 용액의 pH (1.8 mg / 5 mL H₂O)는 1.1이다.)을 첨가하고 혼합물을 IPA에 침전시키고 원심 분리하였다(암갈색 침전물이 분리됨). 침전물을 H₂O에 용해시킨 다음 IPA에 다시 침전시켰다. 점성 겔을 IPA 하에서 모아서 고체 물질을 얻은 다음 IPA로 세척하고 진공 하에서 건조시켰다. 얻어진 고체는 물에만 용해된다. Pd:PSS 용액의 pH (1 mg / 1 mL H₂O)는 5.04이다. 도 2b의 Pd:PSS의 XPS에서 Pd의 결합 에너지를 확인할 수 있다.

- [99] 이상과 같이 실시예들이 비록 한정된 실시예와 도면에 의해 설명되었으나, 해당 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 상기의 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다. 예를 들어, 설명된 기술들이 설명된 방법과 다른 순서로 수행되거나, 및/또는 설명된 구성요소들이 설명된 방법과 다른 형태로 결합 또는 조합되거나, 다른 구성요소 또는 균등물에 의하여 대치되거나 치환되더라도 적절한 결과가 달성될 수 있다. 그러므로, 다른 구현들, 다른 실시예들 및 특허청구범위와 균등한 것들도 후술하는 특허청구범위의 범위에 속한다.

청구범위

[청구항 1] 하기의 화학식 1로 표시되는, 폴리스티렌설포산 금속염:

[화학식 1]



(여기서, M^+ 는 1가 내지 2가의 금속 이온이고, n 은 1 내지 350의 정수이다.)

[청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 금속 이온에서 금속은, 알칼리 금속, 알칼리 토금속 및 전이금속에서 선택되는 적어도 하나 이상의 금속을 포함하는 것인,
폴리스티렌설포산 금속염.

[청구항 3] 제2항에 있어서,
상기 금속은, 리튬(Li), 마그네슘(Mg), 구리(Cu), 납(Pb), 은(Ag), 니켈(Ni), 팔라듐(Pd), 나트륨(Na), 칼륨(K), 알루미늄(Al), 지르코늄(Zr), 스칸듐(Sc), 티타늄(Ti), 바나듐(V), 크롬(Cr), 망간(Mn), 철(Fe), 아연(Zn), 백금(Pt) 및 금(Au)에서 선택되는 적어도 하나 이상을 포함하는 것인,
폴리스티렌설포산 금속염.

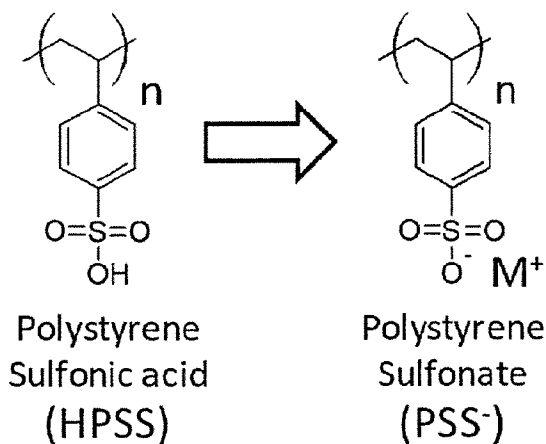
[청구항 4] 제2항에 있어서,
상기 M^+ 은, Li^+ , Mg^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Ag^{2+} , Ni^{2+} 및 Pd^{2+} 에서 선택되는 적어도 하나 이상을 포함하는 것인,
폴리스티렌설포산 금속염.

[청구항 5] 제1항의 폴리스티렌설포산 금속염; 및
용매;
를 포함하는,
조성물.

[청구항 6] 제5항에 있어서,
상기 용매는, 물, 유기용매 또는 이 둘을 포함하고,
상기 유기용매는 수용성 용매인 것인,

- 조성물.
- [청구항 7] 제5항에 있어서,
상기 용매는, 메탄올, 에탄올, 이소프로판올, 아세톤, 케톤, NMP 및 DMF로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상을 포함하는 수용성 용매인 것인,
조성물.
- [청구항 8] 제5항에 있어서,
상기 조성물의 pH는, 3 내지 7.5인 것인,
조성물.
- [청구항 9] 제1항의 금속염, 제5항의 조성물 또는 제5항의 조성물로부터 제조된, 85 % 이상의 광투과도를 갖는, 박막.
- [청구항 10] 금속 전구체 용액을 준비하는 단계;
폴리스티렌 설푼산 용액을 준비하는 단계;
상기 금속 전구체 용액과 폴리스티렌 설푼산 용액을 혼합하면서 반응시키는 단계;
생성물을 분리하는 단계; 및
생성물을 세척하고 건조하는 단계;
를 포함하는,
하기의 화학식 1로 표시되는, 폴리스티렌설푼산 금속염의 제조방법:

[화학식 1]



(여기서, M^+ 는 1가 내지 2가의 금속 이온이고, n 은 1 내지 350의 정수이다.)

- [청구항 11] 제10항에 있어서,
상기 금속 전구체 용액을 준비하는 단계에서 금속 전구체는, 금속; 금속 산화물; 및 규화물, 산화물, 탄산염, 중탄산염, 아세트산염, 질화물, 산질화물, 염화물, 불화물, 산불화물, 수산화물, 옥살산염, 황산염 및 질산염의 금속염;으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상을

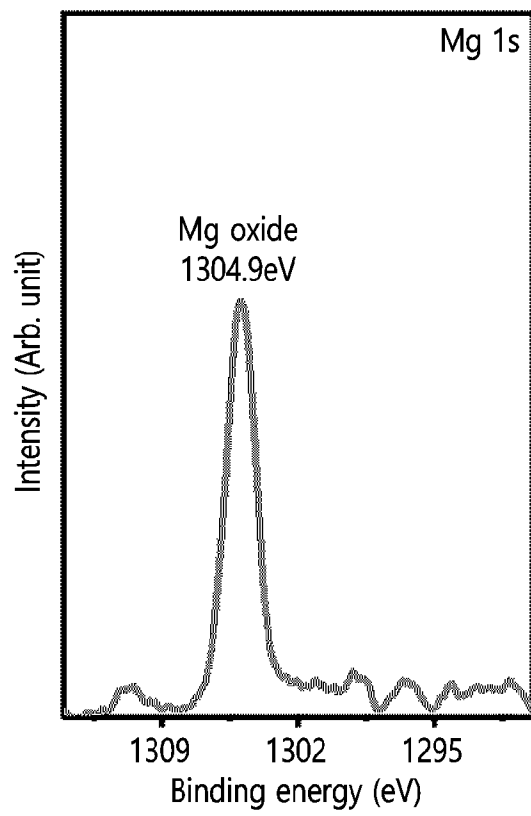
포함하는 것인,
폴리스티렌설포산 금속염의 제조방법.

[청구항 12] 제10항에 있어서,
상기 폴리스티렌 설포산 용액을 준비하는 단계는, pH 3 이하의
폴리스티렌 설포산 용액을 준비하는 것인,
폴리스티렌설포산 금속염의 제조방법.

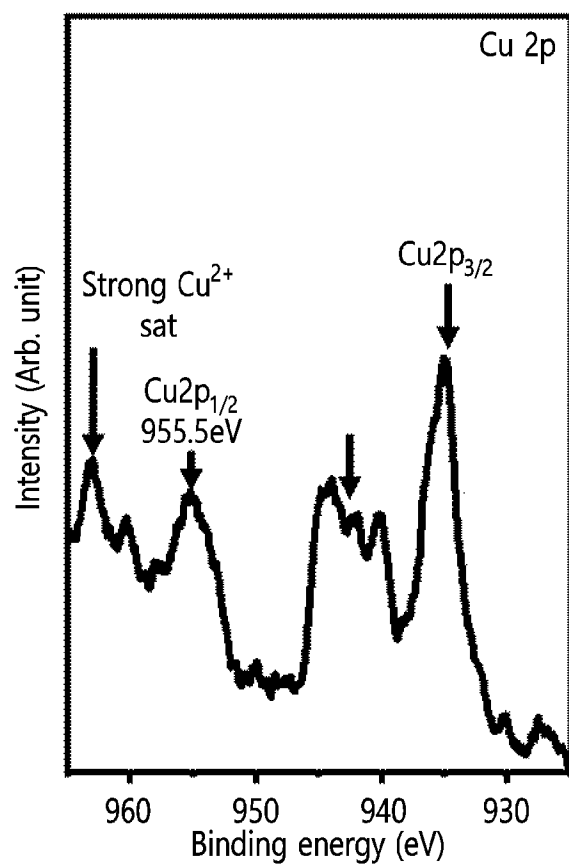
[청구항 13] 제10항에 있어서,
상기 폴리스티렌 설포산의 분자량은, 200 g/mol 내지 75,000 g/mol인 것인,
폴리스티렌설포산 금속염의 제조방법.

[청구항 14] 제10항에 있어서,
상기 금속 전구체 용액과 폴리스티렌 설포산 용액을 혼합하면서
반응시키는 단계는, 0 °C 내지 60 °C에서 이루어지는 것인,
폴리스티렌설포산 금속염의 제조방법.

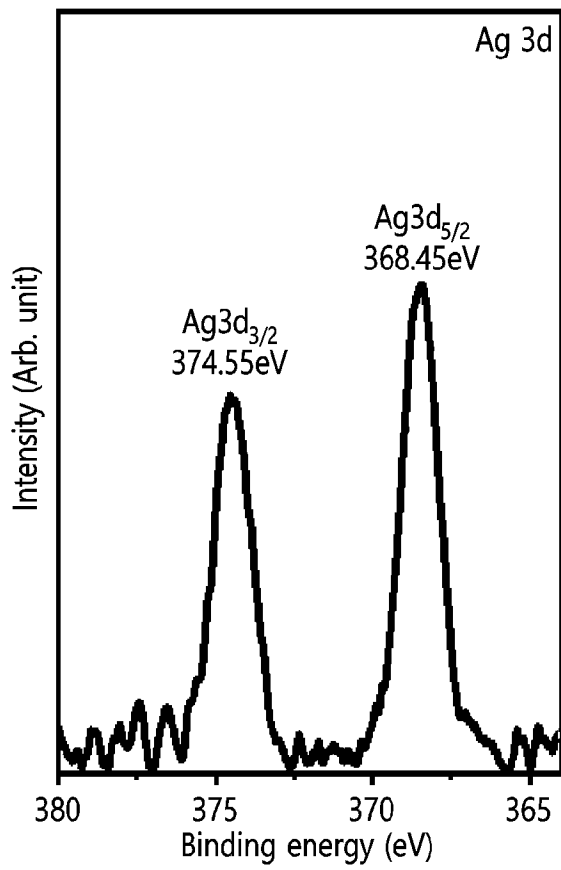
[도 1a]



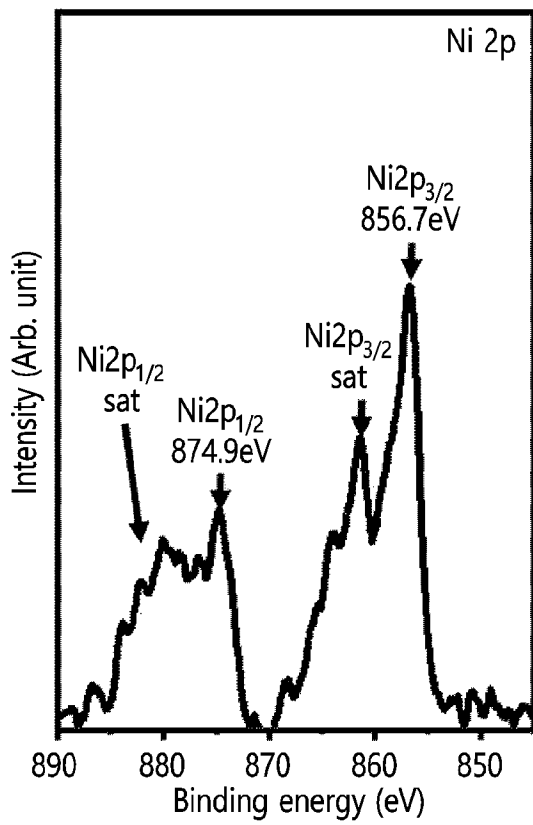
[도 1b]



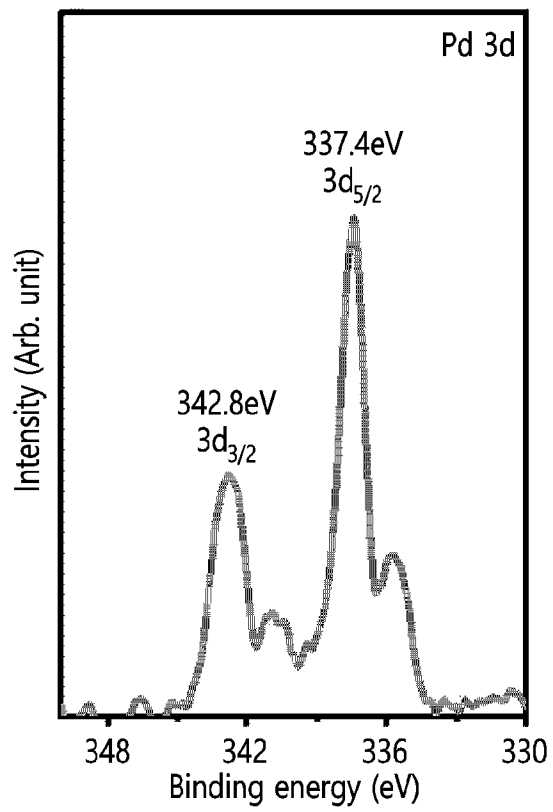
[도1c]



[도2a]



[도2b]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2021/010754

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C08F 12/30(2006.01)i; C08F 8/42(2006.01)i; C08L 25/18(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) C08F 12/30(2006.01); C08G 61/00(2006.01); C08L 25/04(2006.01) 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), Google & keywords: 폴리스티렌 술폰산 (polystyrene sulfonic acid), 금속염 (metal salt), 박막 (thin film)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 07-042335 B2 (LION CORP.) 10 May 1995. See columns 3-5; claim 1; table 1; and examples 1-4.	1-8,10-14 9
X	WEIJTENS, C.H.L. et al. Effect of the alkali metal content on the electronic properties of PEDOT:PSS. Organic electronics. 2005, vol. 6, no. 2, pp. 97-104. See abstract; pages 98-99 and 104; and figures 1 and 2.	1-12
X	KARO, J. A. K. et al. Adsorption and desorption carotenoids of raw palm oil (crude palm oil/CPO) using salt m-polystyrene sulfonate (M=Na, Mg, Ca, Sr and Ba). Indian journal of science and technology. 2014, vol. 7, no. 12, pp. 1925-1932. See abstract; and page 1927.	1-4,10,11,14
X	GRECZYNSKI, G. et al. Photoelectron spectroscopy of thin films of PEDOT-PSS conjugated polymer blend: a mini-review and some new results. Journal of electron spectroscopy and related phenomena. 2001, vol. 121, nos. 1-3, pp. 1-17. See abstract; and pages 3-8 and 15.	1-7,9-11
☒ 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 "D" document cited by the applicant in the international application "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 14 March 2022		Date of mailing of the international search report 14 March 2022
Name and mailing address of the ISA/KR Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon Building 4, 189 Cheongsaro, Seo-gu, Daejeon 35208 Facsimile No. +82-42-481-8578		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2021/010754

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2018-510254 A (MACDERMID ENTHONE INC.) 12 April 2018 (2018-04-12) See entire document.	1-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2021/010754

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
JP	07-042335	B2	10 May 1995	JP	63-189405	A	05 August 1988
JP	2018-510254	A	12 April 2018	BR	112017015625	A2	12 November 2019
				CA	2974312	A1	28 July 2016
				CN	103354818	A	16 October 2013
				CN	103354818	B	19 October 2016
				CN	107969129	A	27 April 2018
				EP	2447296	A1	02 May 2012
				EP	2447296	B1	10 January 2018
				EP	2632969	A2	04 September 2013
				EP	2632969	B1	27 February 2019
				EP	3247752	A1	29 November 2017
				EP	3502159	A1	26 June 2019
				ES	2662039	T3	05 April 2018
				ES	2718822	T3	04 July 2019
				JP	2013-543908	A	09 December 2013
				JP	6126005	B2	10 May 2017
				KR	10-1828118	B1	13 February 2018
				KR	10-2014-0000258	A	02 January 2014
				MX	2017009453	A	16 January 2018
				PL	2447296	T3	29 June 2018
				TR	201802555	T4	21 March 2018
				US	10021782	B2	10 July 2018
				US	10508207	B2	17 December 2019
				US	2014-0138253	A1	22 May 2014
				US	2018-0002541	A1	04 January 2018
				US	2019-0177556	A9	13 June 2019
				WO	2012-058681	A2	03 May 2012
				WO	2012-058681	A3	02 August 2012
				WO	2016-116876	A1	28 July 2016

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) C08F 12/30(2006.01)i; C08F 8/42(2006.01)i; C08L 25/18(2006.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) C08F 12/30(2006.01); C08G 61/00(2006.01); C08L 25/04(2006.01) 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), 구글 & 키워드: 폴리스티렌 술폰산 (polystyrene sulfonic acid), 금속염 (metal salt), 박막 (thin film)		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X A	JP 07-042335 B2 (LION CORP.) 1995.05.10 칼럼 3-5; 청구항 1; 표 1; 실시예 1-4	1-8,10-14 9
X	WEIJTENS, C.H.L. 등, "Effect of the alkali metal content on the electronic properties of PEDOT:PSS", Organic electronics, 2005, 6권, 2호, 페이지 97-104 초록; 페이지 98-99, 104; 도면 1, 2	1-12
X	KARO, J. A. K. 등, "Adsorption and desorption carotenoids of raw palm oil (crude palm oil/CPO) using salt m-polystyrene sulfonate (M=Na, Mg, Ca, Sr and Ba)", Indian journal of science and technology, 2014, 7권, 12호, 페이지 1925-1932 초록; 페이지 1927	1-4,10,11,14
X	GRECZYNSKI, G. 등, "Photoelectron spectroscopy of thin films of PEDOT-PSS conjugated polymer blend: a mini-review and some new results", Journal of electron spectroscopy and related phenomena, 2001, 121권, 1-3호, 페이지 1-17 초록; 페이지 3-8, 15	1-7,9-11
A	JP 2018-510254 A (MACDERMID ENTHONE INC.) 2018.04.12 전체 문헌	1-14
☐ 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 "D" 본 국제출원에서 출원인이 인용한 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 2022년03월14일(14.03.2022)		국제조사보고서 발송일 2022년03월14일(14.03.2022)
ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578		심사관 허주형 전화번호 +82-42-481-5373

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
JP 07-042335 B2	1995/05/10	JP 63-189405 A	1988/08/05
JP 2018-510254 A	2018/04/12	BR 112017015625 A2	2019/11/12
		CA 2974312 A1	2016/07/28
		CN 103354818 A	2013/10/16
		CN 103354818 B	2016/10/19
		CN 107969129 A	2018/04/27
		EP 2447296 A1	2012/05/02
		EP 2447296 B1	2018/01/10
		EP 2632969 A2	2013/09/04
		EP 2632969 B1	2019/02/27
		EP 3247752 A1	2017/11/29
		EP 3502159 A1	2019/06/26
		ES 2662039 T3	2018/04/05
		ES 2718822 T3	2019/07/04
		JP 2013-543908 A	2013/12/09
		JP 6126005 B2	2017/05/10
		KR 10-1828118 B1	2018/02/13
		KR 10-2014-0000258 A	2014/01/02
		MX 2017009453 A	2018/01/16
		PL 2447296 T3	2018/06/29
		TR 201802555 T4	2018/03/21
		US 10021782 B2	2018/07/10
		US 10508207 B2	2019/12/17
		US 2014-0138253 A1	2014/05/22
		US 2018-0002541 A1	2018/01/04
		US 2019-0177556 A9	2019/06/13
		WO 2012-058681 A2	2012/05/03
		WO 2012-058681 A3	2012/08/02
		WO 2016-116876 A1	2016/07/28