



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0065539  
(43) 공개일자 2022년05월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C08G 61/12 (2006.01) C08F 212/14 (2006.01)  
C08J 5/18 (2006.01) C08L 25/18 (2006.01)  
C08L 65/00 (2006.01) H01B 5/14 (2006.01)  
H01B 5/16 (2006.01)  
(52) CPC특허분류  
C08G 61/126 (2013.01)  
C08F 212/30 (2020.02)  
(21) 출원번호 10-2020-0152166  
(22) 출원일자 2020년11월13일  
심사청구일자 2020년11월13일

(71) 출원인  
부경대학교 산학협력단  
부산광역시 남구 용소로 45, 부경대학교내 (대연동)  
(72) 발명자  
김용현  
부산광역시 해운대구 중동2로34번길 15, 104동 503호(중동, 롯데캐슬스타)  
한주원  
울산광역시 남구 봉월로146번길 11, 401호(신정동, 태성시티타워)  
(74) 대리인  
김정수

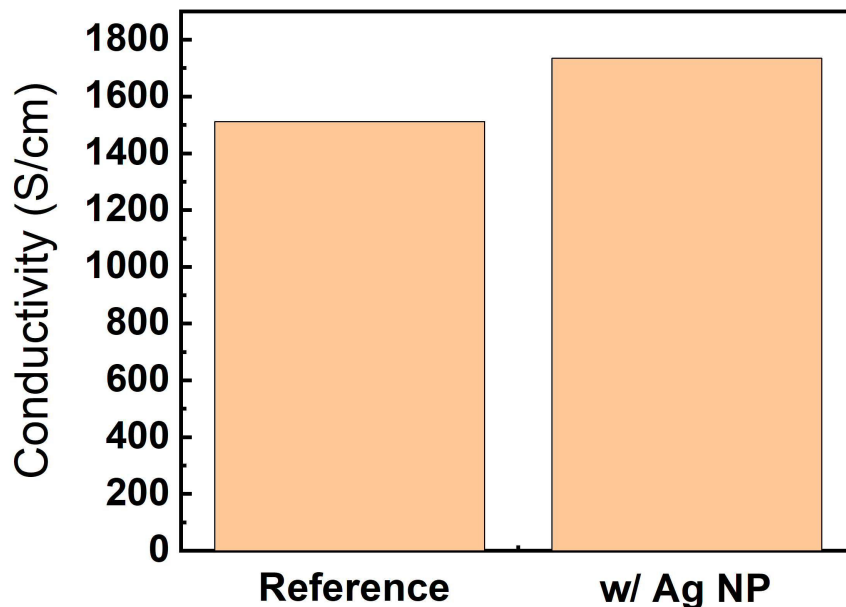
전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 전도성 고분자의 합성 방법 및 전도성 고분자 박막의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 (a) 폴리(스티렌술폰산) (Poly(styrene sulfonic acid), PSS)를 포함하는 PSS 분산액을 제조하는 단계, 및 (b) 상기 PSS 분산액; 3,4-에틸렌디옥시티오펜(3,4-ethylenedioxythiophene, EDOT) 단량체; 및 산화제를 포함하는 혼합물을 반응시켜 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜):폴리(스티렌술폰산) (PEDOT:PSS)을 포함하는 전도 (뒷면에 계속)

대표도 - 도1



성 고분자를 제조하는 단계;를 포함하되, 상기 단계 (a)의 PSS 분산액 및 상기 단계 (b)의 혼합물 중 적어도 어느 하나는, 금속 나노 소재 및 금속 나노 소재 전구체로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 전도성 고분자의 합성 방법, 상기 전도성 고분자를 포함하는 박막의 제조방법, 및 그에 의해 제조된 전도성 고분자 박막을 포함하는 기능성 필름 및 전자 소자에 대한 것으로서, 본 발명에 의하면 PEDOT:PSS 합성 단계에 금속 나노 소재를 도입하여 인시츄(in-situ) 형태로 PEDOT:PSS 용액의 용존 산소를 낮출 수 있어, 합성 공정에서 발생하는 용존 산소를 제거하기 위한 부수적인 공정을 추가하지 않고도 전기적 특성이 현저히 향상되고, 자외선 영역에서의 광학적 흡수 특성 또한 우수한 전도성 고분자를 합성할 수 있다.

(52) CPC특허분류

*C08J 5/18* (2021.05)

*C08K 3/08* (2013.01)

*C08L 25/18* (2013.01)

*C08L 65/00* (2013.01)

*H01B 5/14* (2020.05)

*H01B 5/16* (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

|                    |                                              |
|--------------------|----------------------------------------------|
| 과제고유번호             | 1711106031                                   |
| 과제번호               | 2016R1C1B2012490                             |
| 부처명                | 과학기술정보통신부                                    |
| 과제관리(전문)기관명        | 한국연구재단                                       |
| 연구사업명              | 신진연구자지원사업                                    |
| 연구과제명              | 미세 구조 기능성 전하이동층의 개발 및 이를 이용한 유기 발광다이오드의 광학적, |
| 전기적 특성 동시 향상 기술 연구 |                                              |
| 기 여 율              | 1/1                                          |
| 과제수행기관명            | 부경대학교                                        |
| 연구기간               | 2020.03.01 ~ 2021.02.28                      |

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

(a) 폴리(스티렌술폰산) (Poly(styrene sulfonic acid), PSS)를 포함하는 PSS 분산액을 제조하는 단계; 및  
(b) 상기 PSS 분산액; 3,4-에틸렌디옥시티오펜(3,4-ethylenedioxythiophene, EDOT) 단량체; 및 산화제;를 포함하는 혼합물을 반응시켜 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜):폴리(스티렌술폰산) (PEDOT:PSS)을 포함하는 전도성 고분자를 제조하는 단계;를 포함하되,

상기 단계 (a)의 PSS 분산액 및 상기 단계 (b)의 혼합물 중 적어도 어느 하나는, 금속 나노 소재 및 금속 나노 소재 전구체로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 전도성 고분자의 합성 방법.

#### 청구항 2

제1항에 있어서,

상기 금속 나노 소재 및 금속 나노 소재 전구체는,

Au, Ag, Pt, Al, Cu, Cr, V, Mg, Ti, Sn, Pb, Pd, W, 및 Ni로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 금속을 포함하는 것을 특징으로 하는 전도성 고분자의 합성 방법.

#### 청구항 3

제1항에 있어서,

상기 금속 나노 소재는 나노 파티클, 나노 와이어, 나노 로드 또는 나노 시트의 형태를 가지는 것을 특징으로 하는 전도성 고분자의 합성 방법.

#### 청구항 4

제1항에 있어서,

상기 산화제는,

산화철, 암모늄퍼설페이트( $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ), 포타슘퍼설페이트( $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ), 소듐퍼설페이트( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ), 포타슘퍼옥소다이설페이트( $\text{K}_2\text{O}_8\text{S}_2$ ), 삼염화철(Ferric Chloride;  $\text{FeCl}_3$ ), 삼브롬화철( $\text{FeBr}_3$ ), 이염화구리( $\text{CuCl}_2$ ), 이브롬화구리( $\text{CuBr}_2$ ), 시안화철칼륨( $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ ), 황산철( $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ), 과염소산철( $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ ), 질산철( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ), 염화몰리브덴( $\text{MoCl}_5$ ), 염화루테튬( $\text{RuCl}_3$ ), 과산화수소( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), 황산( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), 페릭 토실레이트( $\text{Fe}(\text{OTs})_3$ ) 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 1종인 것을 특징으로 하는 전도성 고분자의 합성 방법.

#### 청구항 5

(a) 폴리(스티렌술폰산) (Poly(styrene sulfonic acid), PSS)을 포함하는 PSS 분산액을 제조하는 단계;

(b) 상기 PSS 분산액, 3,4-에틸렌디옥시티오펜(3,4-ethylenedioxythiophene, EDOT) 단량체 및 산화제를 포함하는 혼합물을 반응시켜 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜):폴리(스티렌술폰산) (PEDOT:PSS)을 포함하는 전도성 고분자를 제조하는 단계; 및

(c) 상기 전도성 고분자를 포함하는 코팅 용액으로 기판 상에 코팅층을 형성하는 단계;를 포함하되,

상기 단계 (a)의 PSS 분산액 및 상기 단계 (b)의 혼합물 중 적어도 어느 하나는, 금속 나노 소재 및 금속 나노 소재 전구체로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 전도성 고분자 박막의 제조방법.

#### 청구항 6

제5항에 있어서,

상기 코팅 용액은 금속 나노 소재, 탄소계 나노 소재 및 유기 하이브리드 나노 소재로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 전도성 고분자 박막의 제조방법.

## 청구항 7

제5항에 기재된 방법에 의해 제조된 전도성 고분자 박막을 포함하는 기능성 필름.

## 청구항 8

제5항에 기재된 방법에 의해 제조된 전도성 고분자 박막을 포함하는 전자 소자.

## 발명의 설명

### 기술 분야

[0001] 본 발명은 전도성 고분자의 합성 방법 및 상기 전도성 고분자를 포함하는 박막의 제조방법에 관한 것이다.

### 배경 기술

[0002] 고성능 투명 전도성 전극(TCE)은 저소비 전력, 빠른 응답속도, 넓은 시야각을 가진 유기 발광 다이오드 (OLED), 비용 효율성, 유연성, 적은 무게, 반투명 가능성 및 롤투롤(roll to roll) 양산의 적합성을 가진 유기태양전지, 또는 섬유, 피부 기반 장치 및 웨어러블 장치와 같은 새로운 폼 팩터(form factor)의 장치에 통합할 수 있는 신축성, 유연성을 가진 전자소자(optoelectronics) 기술의 개발에 매우 필요하다.

[0003] 한편, 기존의 투명 전도성 전극 소재로서 인듐 주석 산화물(ITO)는 높은 광 투과율과 높은 전기 전도성으로 인해 유기 발광 다이오드 및 다양한 태양 전지와 같은 광전자 소자에서 가장 일반적으로 사용되는 TCE이다. 그러나, ITO는 고비용, 고유한 취성 및 고온 제조 공정 때문에 신축성 전자 제품에 있어서의 적용이 크게 제한된다.

[0004] 따라서, 그래핀, 탄소나노튜브, 전도성 고분자, 금속 그리드, 금속 나노 와이어가 ITO를 대체할 대체 TCE로 널리 연구되어 왔다. 그러나, 이들 대체 TCE는 높은 비용, 낮은 전기전도도, 대면적 기관에서의 불균일성, 대량 생산의 어려움, 웨어러블 전자 장치에서의 적용을 제한하는 신축성 기관에서의 높은 전기 저항 또는 빈약한 유연성, 신축성을 포함한 여러 문제점을 여전히 갖고 있다.

[0005] 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜):폴리(스티렌술포산) (PEDOT:PSS)는 우수한 전기 및 광학 물성 뿐만 아니라 우수한 기계적 유연성으로 인해, 종래의 ITO 전극을 대체하는 유망한 대안 전극이다. PEDOT:PSS 기반의 유기 태양 전지 및 OLED의 효율은 이미 ITO 기반 소자의 효율에 가까이 도달하고 있다. PEDOT:PSS는 전기 전도도가 높고, 투명하며, 쉬운 용액공정이 가능하고, 열적 안정성 및 대기 중 안정성도 우수하여, 유기 트랜지스터, 유기태양 전지, 디스플레이, 터치센서, OLED 등 다양한 소자의 투명 유연 전극으로 주목받고 있다. 또한, PEDOT:PSS는 높은 전기 전도도 특성으로 인해 우수한 전자과 차폐 기능을 가진다. 한편, 낮은 전기 전도도를 가진 PEDOT:PSS 전도성 고분자는 대전방지 필름으로의 적용이 가능하다.

[0006] 다만, 높은 전기 전도도를 가진 PEDOT:PSS 전도성 고분자 용액은 독일의 Heraeus사가 거의 독점적으로 시장을 장악하고 있다.

[0007] PEDOT:PSS의 중합을 위해서는, 폴리양이온인 PEDOT의 양전하를 보상하기 위해 폴리음이온인 폴리(스티렌술포산) (Poly(styrene sulfonic acid), PSS)이 전하 보상제로서 주로 사용되고 있다. PEDOT:PSS의 합성 단계에서 발생하는 용존 산소는 PEDOT:PSS의 물성을 크게 저하시킨다. PEDOT:PSS의 물성을 저하시키는 용존 산소는 PSS를 수분산시키는 공정에서 발생하고, 더 나아가서 PEDOT의 단량체인 EDOT을 PSS, 소듐퍼설페이트( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ), 황산철( $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ) 등의 산화제 및  $\text{H}_2\text{O}$  용매 하에서 중합하는 단계에서도 용존 산소가 발생한다.

## 선행기술문헌

### 특허문헌

[0008] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허 제10-2020-0021154호 (공개일 : 2020.02.28)

(특허문헌 0002) 대한민국 등록특허 제10-1946002호 (등록일 : 2014.03.12)

(특허문헌 0003) 대한민국 등록특허 제10-1163940호 (등록일: 2012.07.02)

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0009] 본 발명이 해결하고자 하는 기술적 과제는, 종래 기술과 대비해 전기적 특성 및 자외선 영역에서의 광학적 흡수도가 현저히 향상된 전도성 고분자의 신규 합성 방법, 상기 전도성 고분자를 포함하는 박막의 제조방법, 그리고 상기 박막 제조방법에 의해 제조된 전도성 고분자 박막을 포함하는 기능성 필름 및 전자 소자를 제공하는 것이다.

### 과제의 해결 수단

[0010] 상기 기술적 과제를 달성하기 위해, 본 발명은 (a) 폴리(스티렌술폰산) (Poly(styrene sulfonic acid), PSS)를 포함하는 PSS 분산액을 제조하는 단계, 및 (b) 상기 PSS 분산액; 3,4-에틸렌디옥시티오펜(3,4-ethylenedioxythiophene, EDOT) 단량체; 및 산화제;를 포함하는 혼합물을 반응시켜 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜):폴리(스티렌술폰산) (PEDOT:PSS)을 포함하는 전도성 고분자를 제조하는 단계를 포함하되, 상기 단계 (a)의 PSS 분산액 및 상기 단계 (b)의 혼합물 중 적어도 어느 하나는, 금속 나노 소재 및 금속 나노 소재 전구체로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 전도성 고분자의 합성 방법을 제공한다.

[0011] 또한, 상기 금속 나노 소재 및 금속 나노 소재 전구체는, Au, Ag, Pt, Al, Cu, Cr, V, Mg, Ti, Sn, Pb, Pd, W, 및 Ni로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 금속을 포함하는 것을 특징으로 하는 전도성 고분자의 합성 방법을 제공한다.

[0012] 또한, 상기 금속 나노 소재는 나노 파티클, 나노 와이어, 나노 로드 또는 나노 시트의 형태를 가지는 것을 특징으로 하는 전도성 고분자의 합성 방법을 제공한다.

[0013] 또한, 상기 산화제는, 산화철, 암모늄퍼설페이트( $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ), 포타슘퍼설페이트( $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ), 소듐퍼설페이트( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ), 포타슘퍼옥소다이설페이트( $\text{K}_2\text{O}_8\text{S}_2$ ), 삼염화철(Ferric Chloride;  $\text{FeCl}_3$ ), 삼브롬화철( $\text{FeBr}_3$ ), 이염화구리( $\text{CuCl}_2$ ), 이브롬화구리( $\text{CuBr}_2$ ), 시안화철칼륨( $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ ), 황산철( $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ), 과염소산철( $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ ), 질산철( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ), 염화몰리브덴( $\text{MoCl}_5$ ), 염화루테튬( $\text{RuCl}_3$ ), 과산화수소( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), 황산( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), 페릭 토실레이트( $\text{Fe}(\text{OTs})_3$ ) 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 1종인 것을 특징으로 하는 전도성 고분자의 합성 방법을 제공한다.

[0014] 그리고, 본 발명은 상기 방법에 따라 합성한 PEDOT:PSS를 포함하는 전도성 고분자를 이용해 전도성 고분자 박막을 제조하는 방법으로서, (a) 폴리(스티렌술폰산) (Poly(styrene sulfonic acid), PSS)를 포함하는 PSS 분산액을 제조하는 단계, (b) 상기 PSS 분산액, 3,4-에틸렌디옥시티오펜(3,4-ethylenedioxythiophene, EDOT) 단량체 및 산화제를 포함하는 혼합물을 반응시켜 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜):폴리(스티렌술폰산) (PEDOT:PSS)을 포함하는 전도성 고분자를 제조하는 단계 및 (c) 상기 전도성 고분자를 포함하는 코팅 용액으로 기판 상에 코팅층을 형성하는 단계;를 포함하되, 상기 단계 (a)의 PSS 분산액 및 상기 단계 (b)의 혼합물 중 적어도 어느 하나는, 금속 나노 소재 및 금속 나노 소재 전구체로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 전도성 고분자 박막의 제조방법을 제공한다.

[0015] 또한, 상기 코팅 용액은 금속 나노 소재, 탄소계 나노 소재 및 유무기 하이브리드 나노 소재로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 전도성 고분자 박막의 제조방법을 제공한다.

[0016] 그리고, 본 발명은 발명의 다른 측면에서 상기 방법에 따라 제조한 전도성 고분자 박막을 포함해 이루어지는 기능성 필름 또는 전자 소자를 제공한다.

### 발명의 효과

[0017] 본 발명에 의하면, 전도성 고분자인 PEDOT:PSS를 합성하는 단계에서 나노 파티클 또는 나노 와이어 등의 형태를 가진 금속 나노 소재 또는 금속 나노 소재 전구체를 도입해 종래 기술에 따라 합성된 PEDOT:PSS에 비해 현저히 향상된 전기 전도도를 갖는 PEDOT:PSS를 합성할 수 있다.

[0018] 구체적으로, PEDOT:PSS의 합성 단계에 금속 나노 소재를 도입하여 반응 중 발생하는 용존 산소를 저감시킴으로써 EDOT 단량체의 산화를 방지해 최종적으로 얻어지는 전도성 고분자의 전기 전도도 저하를 차단하고, 상기 금속 나노 소재 자체가 PEDOT의 전도성을 추가적으로 향상시키며, 금속 나노 소재 도입시 분산매로 사용하는 에탄올 또한 PEDOT:PSS의 구조적 변화를 야기하는 종합적인 효과로 기존의 합성 방법으로 제작한 PEDOT:PSS 보다 전기 전도도가 크게 향상된 PEDOT:PSS를 합성할 수 있다.

[0019] 더욱이, 상기 금속 나노 소재는 전도성 고분자에 자외선 영역의 빛을 흡수하는 추가적인 기능까지 부여한다.

[0020] 따라서, 본 발명에 따라 합성된 PEDOT:PSS는 현저히 향상된 전기 전도도를 가져 기존의 ITO를 대체하는 투명전극으로 사용 가능하고, 또한 전자파 차폐 필름, 대전방지 필름, 유기/페로브스카이트소자용 홀이동층, 전자소자의 유연/신축 전도성 배선으로의 적용이 가능하며, 또한, 우수한 자외선 차단 효과를 가지기 때문에 유기 태양전지, 유기 발광 다이오드, 유기 광 센서와 같은 유기 광전자 소자의 유기 활성화층의 수명 저하를 방지할 수 있다.

[0021] 나아가, 본 발명에 따른 합성 방법은 실제 양산에 적합하기 때문에 고성능 ITO 대체 투명전극, 전자파차폐필름, 대전 방지필름의 제작에 크게 기여할 수 있고, 향후 산업체로의 적용 및 양산 가능성이 매우 크다.

### 도면의 간단한 설명

[0022] 도 1은 본원 실시예에서 합성된 PEDOT:PSS로 제조된 박막(w/ Ag NP) 및 기존 방법에 따라 합성된 PEDOT:PSS 박막(Reference)의 전기 전도도 비교 실험 결과이다.

도 2는 본원 실시예에서 합성된 PEDOT:PSS로 제조된 박막(w/ Ag NP) 및 기존 방법에 따라 합성된 PEDOT:PSS 박막(Reference)의 전자파 차폐 특성 비교 실험 결과이다.

도 3은 본원 실시예에서 합성된 PEDOT:PSS로 제조된 박막의 광흡수도 측정 결과이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0023] 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.

[0024] 본 발명의 개념에 따른 실시예는 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 형태를 가질 수 있으므로 특정 실시예들을 도면에 예시하고 본 명세서 또는 출원에 상세하게 설명하고자 한다. 그러나 이는 본 발명의 개념에 따른 실시 예를 특정한 개시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

[0025] 본 명세서에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 명세서에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 실시된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

[0026] 이하, 실시예를 들어 본 발명에 대해 보다 상세하게 설명하기로 한다.

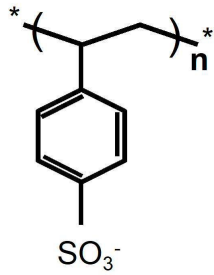
[0027] 본 명세서에 따른 실시예들은 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 명세서의 범위가 아래에서 상술하는 실시예들에 한정되는 것으로 해석되지 않는다. 본 명세서의 실시예들은 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 명세서를 보다 완전하게 설명하기 위해 제공되는 것이다.

[0028] 본 발명은, PEDOT은 폴리 음이온인 PSS의 존재하에서 수성 용액, 비수성 용액 또는 분산액으로 제조된다. 기존의 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜):폴리(스티렌술폰산) (PEDOT:PSS) 합성 방법의 문제점을 해결하기 위해, 금속 나노 소재 및/또는 금속 나노 소재 전구체를 PEDOT:PSS의 합성 단계에 도입하는 것을 특징으로 한다.

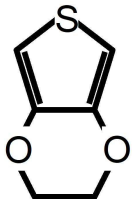
[0029] 구체적으로, 본 발명은(a) 폴리(스티렌술폰산) (Poly(styrene sulfonic acid), PSS)를 포함하는 PSS 분산액을 제조하는 단계, 및 (b) 상기 PSS 분산액; 3,4-에틸렌디옥시티오펜(3,4-ethylenedioxythiophene, EDOT) 단량체; 및 산화제;를 포함하는 혼합물을 반응시켜 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜):폴리(스티렌술폰산) (PEDOT:PSS)을 포함하는 전도성 고분자를 제조하는 단계;를 포함하되, 상기 단계 (a)의 PSS 분산액과 상기 단계 (b)의 PSS, EDOT 단량체 및 산화제 포함 혼합물 중 적어도 어느 하나는, 금속 나노 소재 및 금속 나노 소재 전구체로부터 선택되

는 1종 이상을 더 포함하는 것을 특징으로 한다.

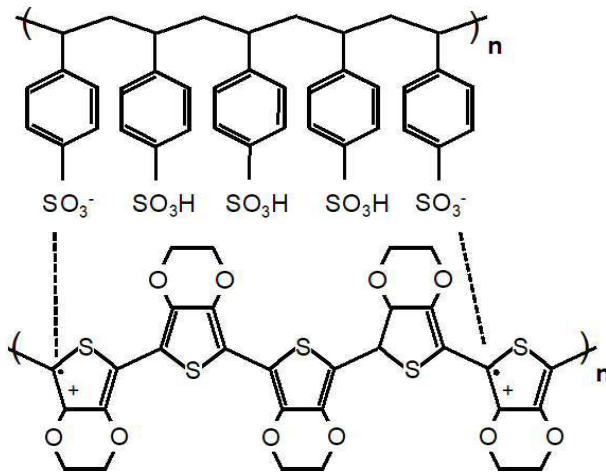
[0030] <화학식 1>



[0032] <화학식 2>



[0034] <화학식 3>



PEDOT:PSS의 중합 과정에서 발생하는 용존 산소는 도입된 금속 나노 소재와 반응하여 금속 산화물이 형성되고 용존 산소가 줄어들게 된다. 용존 산소를 저장하여, EDOT 단량체의 산화를 방지하고, 금속 소재가 PEDOT의 전도성을 추가적으로 향상시키며, 금속 나노 소재가 분산된 에탄올 또한 PEDOT:PSS의 구조적 변화를 야기하는 종합적인 효과로 기존의 합성 방법으로 제작한 PEDOT:PSS 보다 전기전도도를 향상시킬 수 있다.

나아가, 상기 단계 (b)에서 PSS, EDOT 단량체 및 산화제를 포함하는 혼합물에도 금속 나노 소재 및 금속 나노 소재 전구체로부터 선택되는 1종 이상을 포함시켜 중합 반응을 진행시킬 수 있으며, 이를 통해 EDOT를 산화시키는 용존 산소의 함량을 더욱 감소시켜 PEDOT:PSS의 전기적 및 광학적 특성을 보다 개선시킬 수 있다.

한편, 본 발명에 따른 전도성 고분자의 합성시 상기 단계 (a) 및/또는 단계 (b)에서 도입하는 금속 나노 소재는 Au, Ag, Pt, Al, Cu, Cr, V, Mg, Ti, Sn, Pb, Pd, W, 및 Ni로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 금속일 수 있고, 그 형태는 나노 파티클, 나노 와이어, 나노 로드 또는 나노 시트의 형태를 가질 수 있으나 반드시 이에 제한되는 것은 아니다.

또한, 상기 금속 나노 소재 전구체는 Au, Ag, Pt, Al, Cu, Cr, V, Mg, Ti, Sn, Pb, Pd, W, 및 Ni로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 금속을 포함하는 나이트레이트계(nitrate based) 전구체, 아세테이트계(acetate based) 전구체, 알콕시드계(alkoxide based) 전구체, 할로겐화물계(halide based) 전구체, 옥시할로겐화물계(oxyhalide based) 전구체, 카보네이트계(carbonate based) 전구체 및 설페이트계(sulfate based) 전구체 등으

로부터 선택되는 화합물일 수 있다.

- [0040] 또한, 상기 단계 (b)에서 EDOT을 중합하기 위한 혼합물에 포함되는 산화제는 산화철, 암모늄퍼설페이트( $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ), 포타슘퍼설페이트( $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ), 소듐퍼설페이트( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ), 포타슘퍼옥소다이설페이트( $\text{K}_2\text{O}_8\text{S}_2$ ), 삼염화철(Ferric Chloride;  $\text{FeCl}_3$ ), 삼브롬화철( $\text{FeBr}_3$ ), 이염화구리( $\text{CuCl}_2$ ), 이브롬화구리( $\text{CuBr}_2$ ), 시안화철칼륨( $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ ), 황산철( $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ), 과염소산철( $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ ), 질산철( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ), 염화몰리브덴( $\text{MoCl}_5$ ), 염화루테튬( $\text{RuCl}_3$ ), 과산화수소( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), 황산( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), 페릭 토실레이트( $\text{Fe}(\text{OTs})_3$ ) 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 1종일 수 있다.
- [0041] 상기 본 발명에 따라 합성된 PEDOT:PSS를 포함하는 전도성 고분자를 이용한 전도성 고분자 박막은 상기 전도성 고분자를 포함하는 코팅 용액을 제조한 후 이를 기판 상에 코팅해 제조할 수 있다.
- [0042] 상기 박막 제조를 위한 코팅 용액은 PEDOT:PSS 포함 전도성 고분자 이외에 금속 나노 소재, 탄소계 나노 소재 및 유무기 하이브리드 나노 소재로부터 선택되는 1종 이상을 더 포함할 수 있다.
- [0043] 이때, 상기 금속 나노 소재는 Au, Ag, Pt, Al, Cu, Cr, V, Mg, Ti, Sn, Pb, Pd, W, 및 Ni로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 금속일 수 있고, 그 형태는 나노 파티클, 나노 와이어, 나노 로드 또는 나노 시트의 형태를 가질 수 있다.
- [0044] 또한, 상기 탄소계 나노 재료는 그래핀, 탄소 나노튜브, 탄소 나노입자, 탄소 나노섬유, 메조 다공성 탄소, 탄소 나노시트, 탄소 나노막대 및 탄소 나노벨트로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.
- [0045] 또한, 상기 유무기 나노하이브리드 소재는 나노 스케일의 무기물과 유기 수지(prepolymer)를 분자 단위에서 화학적으로 결합시킴으로써 무기 소재의 단점(높은 취성 및 저온 소성 불가능)과 유기 고분자의 단점(낮은 내열성 및 기계적 특성 등)을 크게 개선한 나노 복합재료로서, 일례로, 수지(resin)에 세라믹 졸(sol)이 높은 함량으로 분산 용해된 구조를 가지는 유무기 하이브리드 소재는 가열 경화와 UV 가교를 통해 비교적 낮은 온도에서 성형이 가능하며 유기 재료 및 무기 재료 간의 화학적 가교 결합이 용이하여 일반적인 고분자 소재에 비해 열적 특성(고온 내구성, 고열전도성), 기계적 특성(내마모성, 내스크래치성, 고접착성, 고경도), 광학특성(투명성, 내변색성, 고굴절성) 등에서 탁월한 물성을 나타낸다.
- [0046] 나아가, 상기 코팅 용액은 박막의 전기 전도도를 증가시키기 위해서 전도성 증가 첨가제를 더 포함할 수 있다.
- [0047] 전도성 증가 첨가제의 예로서  $-\text{SO}_3^-$  또는  $-\text{SO}_3\text{H}$ 를 포함하는 황산 또는 황산유도체 화합물을 들 수 있으나, 이에 한정하는 것은 아니다.
- [0048] 상기 황산 또는 황산유도체는, 메탄술폰산(Methansulfonic acid), 트리플루오르메탄술폰산(Trifluoromethansulfonic acid), 황산(술폰산; Sulfuric acid), 과염소산(Perchloric acid), 벤젠술폰산(Benzenesulfonic acid), 파라톨루엔술폰산(p-Toluenesulfonic acid), 4-에틸벤젠술폰산(4-Ethylbenzenesulfonic acid), 4-술폰프탈산(4-Sulfophthalic acid), 파라크실렌-2-술폰산수화물(p-Xylene-2-sulfonic acid hydrate), 5-아미노-1-나프탈렌술폰산(5-Amino-1-naphthalenesulfonic acid), 8-아미노-2-나프탈렌술폰산(8-Amino-2-naphthalenesulfonic acid), 4-아미노-2-나프탈렌술폰산(4-amino-2-naphthalenesulfonic acid), 타우린(Taurine), 1,4-부탄디술폰산(1,4-Butanedisulfonic acid), 아황산(Sulfurous acid), 비스트리플루오르메탄술폰아미드(Bis(trifluoromethane)sulfonamide) 및 이들의 2종 이상의 혼합물로 이루어지는 군에서 선택되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0049] 상기 황산 또는 황산유도체 화합물 외의 전도성 증가 첨가제로는, 테트라하이드로퓨란과 같은 에테르-그룹-포함 화합물,  $\gamma$ -부티로락톤(butyrolactone),  $\gamma$ -발레로락톤(valerolactone)과 같은 락톤-그룹 포함 화합물, 카프로락탐(caprolactam), N-메틸카프로락탐, N,N-디메틸아세트아미드, N-메틸아세트아미드, N,N-디메틸포름아미드(DMF), N-메틸포름아미드, N-메틸포름아닐리드(N-methylformanilide), N-메틸피롤리돈(NMP), N-옥틸피롤리돈, 피롤리돈과 같은 아미드- 또는 락탐-그룹 포함 화합물, 설포네이트(테트라메틸렌설포네이트), 디메틸설포사이드(DMSO)와 같은 설포 및 설포사이드, 글루코오스, 과당(fructose), 락토오스(lactose)와 같은 당 또는 당 유도체, 솔비톨, 만니톨과 같은 당 알코올, 2-퓨란 카르복실산, 3-퓨란 카르복실산과 같은 퓨란 유도체, 및/또는 에틸렌 글리콜, 글리세린, 디- 또는 트리에틸렌글리콜과 같은 디- 또는 폴리알코올 등을 들 수 있다. 특히, 테트라하이드로퓨란, N-메틸포름아미드, N-메틸피롤리돈, 에틸렌글리콜, 디메틸설포사이드 또는 솔비톨 및 이들의 2종 이상의 혼합물로 이루어지는 군에서 선택되는 전도성 증가 첨가제를 사용할 수 있으나, 이

에 제한되는 것은 아니다.

- [0050] 한편, 상기 전도성 고분자를 포함하는 코팅 용액으로 이루어진 코팅층이 형성되는 상기 기관의 종류는 특별히 제한되지 않으며, 통상적인 반도체 공정에서 사용되는 기제가 본 출원의 전도성 고분자의 기관의 재료로써 사용될 수 있다.
- [0051] 예를 들어, 상기 기관은 유리 기관, 플라스틱 기관, 실리콘 기관, 실리콘 옥사이드 기관, 테프론 필름 기관, 사파이어 기관, 질화물 기관, 금속 호일(metal foil, 예를 들면, 구리 호일 및 알루미늄 호일), 스틸 기재(예를 들면, 스테인레스 스틸(stainless steel) 등), 폴리디메틸실록산(polydimethylsiloxane, PDMS) 기관, 키토산(chitosan) 기관, 고분자 기관(polymer substrate)으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상을 포함할 수 있다. 이때, 상기 플라스틱 기관은 폴리에테르술폰(PES), 폴리에틸렌나프탈레이트(PEN), 폴리에틸렌테레프타레이트(PET), 폴리카보네이트(PC), 폴리스티렌(PS), 폴리이미드(PI), 폴리에틸렌(PE) 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 소재로 이루어진 것을 특징으로 한다.
- [0052] 하나의 예시에서, 상기 기관의 일면에 PEDOT:PSS 필름을 형성하는 단계에서, 상기 PEDOT:PSS 필름은 스핀코팅법, 캐스트법, 랑뮤어-블로젯법(LB, Langmuir-Blodgett), 잉크젯 프린팅법(ink-jet printing), 노즐 프린팅법(nozzle printing), 슬롯 다이 코팅법(slot-die coating), 닥터 블레이드 코팅법(doctor blade coating), 스크린 프린팅법(screen printing), 딥 코팅법(dip coating), 그라비아 프린팅법(gravure printing), 리버스 오프셋 프린팅법(reverse-offset printing), 물리적 전사법(physical transfer method), 스프레이 코팅법(spray coating), 화학기상증착법(chemical vapor deposition), 열증착법(thermal evaporation method) 등의 방법을 이용하여, 상기 기관 상에 전도성 고분자 코팅층이 형성될 수 있다.
- [0053] 필요에 따라, 본 발명에 따른 전도성 고분자 박막의 제조방법은, 기관 상에 전도성 고분자 코팅층을 형성한 후에, 코팅층이 형성된 기관을 전도성 증가 첨가제를 함유하는 용액에 담지하거나, 전도성 증가 첨가제를 함유하는 용액을 상기 코팅층 상에 도포 처리하는 후처리 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0054] 상기 후처리 단계에 사용되는 전도성 증가 첨가제의 예로서  $\text{-SO}_3^-$  또는  $\text{-SO}_3\text{H}$ 를 포함하는 황산 또는 황산유도체 화합물을 들 수 있으나, 이에 한정하는 것은 아니다.
- [0055] 상기 황산 또는 황산유도체는, 메탄술폰산(Methansulfonic acid), 트리플루오르메탄술폰산(Trifluoromethansulfonic acid), 황산(술폰산; Sulfuric acid), 과염소산(Perchloric acid), 벤젠술폰산(Benzenesulfonic acid), 파라톨루엔술폰산(p-Toluenesulfonic acid), 4-에틸벤젠술폰산(4-Ethylbenzenesulfonic acid), 4-술폰프탈산(4-Sulfophthalic acid), 파라크실렌-2-술폰산수화물(p-Xylene-2-sulfonic acid hydrate), 5-아미노-1-나프탈렌술폰산(5-Amino-1-naphthalenesulfonic acid), 8-아미노-2-나프탈렌술폰산(8-Amino-2-naphthalenesulfonic acid), 4-아미노-2-나프탈렌술폰산(4-amino-2-naphthalenesulfonic acid), 타우린(Taurine), 1,4-부탄디술폰산(1,4-Butanedisulfonic acid), 아황산(Sulfurous acid), 비스트리플루오르메탄술폰아미드(Bis(trifluoromethane)sulfonamide) 및 이들의 2종 이상의 혼합물로 이루어지는 군에서 선택되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0056] 황산 또는 황산유도체 화합물 외의 전도성 증가 첨가제로는, 테트라하이드로퓨란과 같은 에테르-그룹-포함 화합물,  $\gamma$ -부티로락톤(butyrolactone),  $\gamma$ -발레로락톤(valerolactone)과 같은 락톤-그룹 포함 화합물, 카프로락탐(caprolactam), N-메틸카프로락탐, N,N-디메틸아세트아미드, N-메틸아세트아미드, N,N-디메틸포름아미드(DMF), N-메틸포름아미드, N-메틸포름아닐리드(N-methylformanilide), N-메틸피롤리돈(NMP), N-옥틸피롤리돈, 피롤리돈과 같은 아미드- 또는 락탐-그룹 포함 화합물, 설포네이트(테트라메틸렌설포네이트), 디메틸설포사이드(DMSO)와 같은 설포 및 설포사이드, 글루코오스, 과당(fructose), 락토오스(lactose)와 같은 당 또는 당 유도체, 솔비톨, 만니톨과 같은 당 알코올, 2-퓨란 카르복실산, 3-퓨란 카르복실산과 같은 퓨란 유도체, 및/또는 에틸렌 글리콜, 글리세린, 디- 또는 트리에틸렌글리콜과 같은 디- 또는 폴리에틸렌글리콜 등을 들 수 있다. 특히, 테트라하이드로퓨란, N-메틸포름아미드, N-메틸피롤리돈, 에틸렌글리콜, 디메틸설포사이드 또는 솔비톨 및 이들의 2종 이상의 혼합물로 이루어지는 군에서 선택되는 전도성 증가 첨가제를 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0057] 상기 본 발명에 따른 박막 제조방법에 의해 제조된 전도성 고분자 박막은 각종 기능성 필름이나 전자 소자의 핵심 구성 부재로서 사용할 수 있다.
- [0058] 일례로, 본 발명에 따른 전도성 고분자 박막은, 유기 태양 전지, 유기 발광 다이오드, 이미지 센서, 광 검출기

및 광 센서에 포함되는 투명 전극, 신축성 웨어러블 소자를 위한 유연/신축 전도성 배선, 유기/페로브스카이트 소자용 홀 이동층 등 각종 전자 소자용 소재로서 사용될 수 있으며, 전자파 차폐 필름, 대전방지 필름 등의 기능성 필름 소재로도 활용이 가능하다.

[0059] 이하, 본 발명에 대해 실시예를 들어 보다 상세하게 설명하기로 한다.

[0060] 본 명세서에 따른 실시예들은 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 명세서의 범위가 아래에서 상술하는 실시예들에 한정되는 것으로 해석되지 않는다. 본 명세서의 실시예들은 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 명세서를 보다 완전하게 설명하기 위해 제공되는 것이다.

[0061] <실시예>

[0062] 1. PEDOT:PSS 용액 합성 방법

[0063] PSS를 수분산 시키기 위해서 110 g의 PSS를 380 g의 탈이온수(DI water)에 용해시키고, 2.7 g의 Ag 나노 파티클을 첨가하여 투명해질 때까지 교반하여 PSS 수분산 용액을 얻었다. PEDOT:PSS의 물성을 저하시키는 용존 산소는 PSS를 수분산시키는 공정에서 발생하기 때문에, Silver nitrate ( $\text{AgNO}_3$ )와 같은 금속 단량체나 Ag 나노 파티클, Ag 나노 와이어 같은 금속 나노 소재를 PSS를 수분산 시키는 공정에 도입하여, 용존 산소가 Ag와 반응하여  $\text{AgOx}$ 의 금속 산화물이 형성되고 용존 산소가 줄어들게 된다.

[0064] EDOT 단량체를 40 °C의 온도에서 가열시켜서 증발된 EDOT을 다시 냉각시켜서 액화상태의 EDOT 단량체를 수집하는 정제 과정으로 높은 순도의 EDOT 단량체를 확보한다.

[0065] 위의 과정에서 수분산된 PSS 용액에 1.6 g의 정제된 EDOT 단량체와, 2.8 g의 소듐퍼설페이트( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ), 0.05 g의 황산철( $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ) 산화제를 혼합하여 15 °C의 온도에서 12시간 교반 시킨다. 또한, 1.5 g의 Ag 나노 파티클을 첨가한다. 이 단계에서 Silver nitrate ( $\text{AgNO}_3$ )와 같은 금속 단량체나 Ag 나노 파티클, Ag 나노 와이어 같은 금속 나노 소재를 도입하게 되면, EDOT을 산화시키는 용존 산소를 다시 한번 줄이게 된다.

[0066] 또한, PEDOT:PSS의 전기 전도도를 증가시키기 위해서 PEDOT:PSS 용액에 전도성 증가 첨가제인 2.8 g의 황산을 첨가한다.

[0067] 위의 반응이 종료되면 Ag 나노 소재가 포함된 저용존 산소의 PEDOT:PSS 용액을 얻게 된다.

[0068] 2. PEDOT:PSS 박막 형성 방법

[0069] 투명 전극으로 적용될 수 있는 PEDOT:PSS 박막을 제조하기 위해서, 상기의 방법으로 합성된 PEDOT:PSS 용액을 플라즈마 처리된 유리 기판 위에 1500 rpm의 회전 속도로 30초 동안 스핀 코팅하고, 이어서 120 °C에서 10분 동안 어닐링시켰다.

[0070] 전자파차폐 필름으로 적용될 수 있는 PEDOT:PSS 박막을 제조하기 위해서, 상기의 방법으로 합성된 PEDOT:PSS 용액을 플라즈마 처리된 PET 기판 위에 drop casting하고, 이어서 오븐에서 120 °C에서 3 시간 동안 어닐링시켰다.

[0071] 3. PEDOT:PSS 박막의 특성 분석 결과

[0072] 도 1은 투명 전극으로 적용될 수 있는 PEDOT:PSS 박막의 전기 전도도를 보여준다. 상기의 방법으로 금속 나노 소재를 도입하여 제조된 PEDOT:PSS 박막의 전기 전도도는 1735 S/cm 이며, 이는 비교예의 금속 나노 소재가 도입되지 않은 PEDOT:PSS 박막의 전기 전도도인 1512 S/cm 보다 향상된 것으로 관찰된다.

[0073] 도 2는 전자파차폐 필름으로 적용될 수 있는 PEDOT:PSS 박막의 전자파 차폐 특성을 보여준다. 본 발명을 통해 금속 나노 소재를 도입하여 제조된 PEDOT:PSS 박막의 전자파 차폐율은 42.2 dB (@9GHz) 이며, 이는 비교예의 금속 나노 소재가 도입되지 않은 PEDOT:PSS 박막의 전자파 차폐율인 33.0 dB (@9GHz) 보다 향상된 것으로 관찰된다.

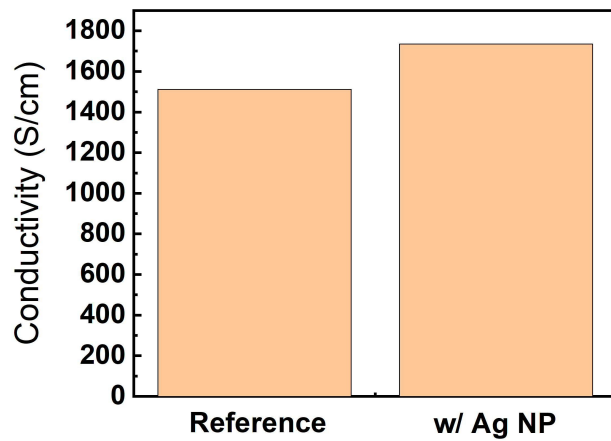
[0074] 도 3은 PEDOT:PSS 박막의 광흡수도를 보여준다. 본 발명을 통해 금속 나노 소재를 도입하여 제조된 PEDOT:PSS 박막의 자외선 영역에서의 광 흡수도가 비교예의 금속 나노 소재가 도입되지 않은 PEDOT:PSS 박막의 자외선 광 흡수도보다 큰 것으로 관찰된다.

[0075] 본 발명은 상기 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 제조될 수 있으며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른

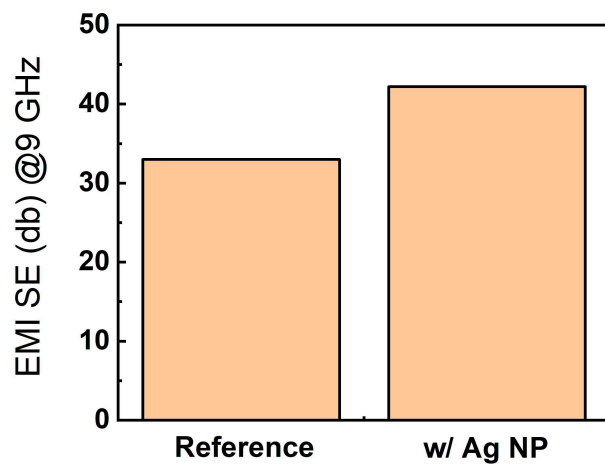
구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

## 도면

### 도면1



### 도면2



도면3

