

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0043161

(43) 공개일자 2020년04월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C08J 3/075 (2006.01) C08J 3/09 (2006.01)

C08L 27/16 (2006.01) C08L 27/20 (2006.01)

H01L 51/52 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C08J 3/075 (2013.01)

C08J 3/095 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2018-0123906

(22) 출원일자 2018년10월17일

심사청구일자 2018년10월17일

(71) 출원인

인하대학교 산학협력단

인천광역시 미추홀구 인하로 100(용현동, 인하대학교)

(72) 발명자

이근형

인천광역시 남구 노적산로 43 (학익동, 인천학익두산위브) 101동 1301호

설경환

경기도 성남시 중원구 도촌남로 24 (도촌동, 휴먼시아섬마을2단지아파트) 202동 105호

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

이원희

전체 청구항 수 : 총 9 항

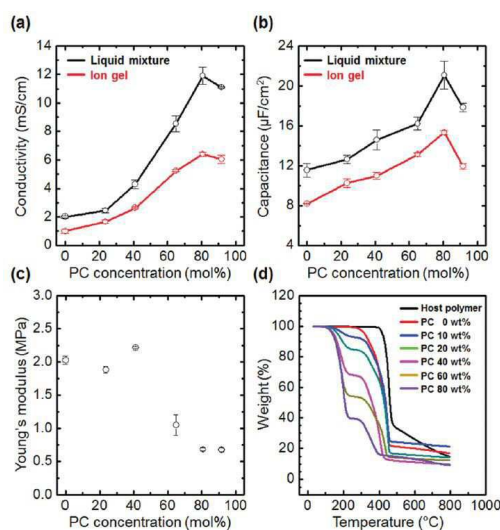
(54) 발명의 명칭 이온전도성과 정전용량이 향상된 겔형 복합 전해질 및 이를 포함하는 유기박막 트랜지스터

(57) 요약

이온전도성과 정전용량이 향상된 겔형 복합 전해질 및 이를 포함하는 유기박막 트랜지스터에 관한 것으로,

본 발명의 일 측면에서 제공하는 겔형(gel-type) 복합 전해질은 폴리비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌, 이온성 액체 및 비양자성 분자 용제의 중량비가 특정됨에 따라 현저히 우수한 이온전도성과 정전용량(capacitance)을 나타내는 효과가 있다.

대표도 - 도2



(52) CPC특허분류

C08L 27/16 (2013.01)

C08L 27/20 (2013.01)

H01L 51/5296 (2013.01)

H01L 2924/13069 (2013.01)

(72) 발명자

이승주

충청북도 청주시 청원구 공항로 105 (율량동, 덕성
맨션) 나동 205 203호

조경국

서울특별시 구로구 경인로 382 (개봉동, 한마을아
파트) 117동 203호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 NRF-2016R1D1A1B04935156

부처명 교육부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 기본연구(교육부)

연구과제명 [Ezbaro] 신축성 자가치유 젤타입 고분자전해질 소재 및 발광소자 개발

기 여 율 50/100

주관기관 인하대학교 산학협력단

연구기간 2017.11.01 ~ 2018.08.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 57546-1

부처명 산업통상자원부

연구관리전문기관 서울대학교 산학협력단

연구사업명 산업기술혁신사업/산업전문인력역량강화사업/엔지니어링개발연구센터(EDRC)사업

연구과제명 고온 진공 소프트메탈 신터링 오븐 개발

기 여 율 50/100

주관기관 인하대학교 산학협력단

연구기간 2018.02.01 ~ 2019.01.31

명세서

청구범위

청구항 1

이온성 액체;

비양성자성 분자 용제; 및

폴리비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌(polyvinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene; PVdF-HFP)을 포함하는 겔형(gel-type) 복합 전해질에 있어서,

상기 폴리비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌, 이온성 액체 및 비양성자성 분자 용제는 1 : 1.4 내지 1.8 : 2.2 내지 2.6 중량비로 포함되는 것을 특징으로 하는 겔형(gel-type) 복합 전해질.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 폴리비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌, 이온성 액체 및 비양성자성 분자 용제는 1 : 1.5 내지 1.7 : 2.3 내지 2.5 중량비로 포함되는 것을 특징으로 하는 겔형(gel-type) 복합 전해질.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 폴리비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌, 이온성 액체 및 비양성자성 분자 용제는 1 : 1.6 : 2.4 중량비로 포함되는 것을 특징으로 하는 겔형(gel-type) 복합 전해질.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 이온성 액체는 이미다졸리움(imidazolium) 유도체를 양이온으로 하는 이온성 액체인 것을 특징으로 하는 겔형(gel-type) 복합 전해질.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 이미다졸리움(imidazolium) 유도체는 1-부틸-3-메틸이미다졸리움인 것을 특징으로 하는 겔형(gel-type) 복합 전해질.

청구항 6

제1항에 있어서,

비양성자성 분자 용제는 프로필렌 카보네이트(propylene carbonate)인 것을 특징으로 하는 겔형(gel-type) 복합 전해질.

청구항 7

폴리비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌(polyvinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene; PVdF-HFP)을 용매에 용해시키는 단계(단계 1);

이온성 액체 및 비양성자성 분자 용제 혼합물을 첨가하는 단계(단계 2); 및

증류를 통해 상기 용매를 제거하는 단계(단계 3); 을 포함하는,

겔형(gel-type) 복합 전해질의 제조방법에 있어서,

상기 폴리비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌, 이온성 액체 및 비양성자성 분자 용제는 1 : 1.4 내지 1.8 : 2.2 내지 2.6 중량비로 사용하는 것을 특징으로 하는 겔형(gel-type) 복합 전해질의 제조방법.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 폴리비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌, 이온성 액체 및 비양성자성 분자 용제는 1 : 1.5 내지 1.7 : 2.3 내지 2.5 중량비로 사용하는 것을 특징으로 하는 겔형(gel-type) 복합 전해질의 제조방법.

청구항 9

제1항의 겔형(gel-type) 복합 전해질을 포함하는 유기박막 트랜지스터.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 이온전도성과 정전용량이 향상된 겔형 복합 전해질 및 이를 포함하는 유기박막 트랜지스터에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 이온성 액체는 100℃, 상온 이온성 액체의 경우 25℃, 이하의 녹는점을 가진 염(salt)으로 물질 전체가 크고 비대칭인 유기 양이온과 유기 또는 무기 음이온으로 구성되어 있다. 구성 이온의 큰 크기와 비대칭성은 양이온과 음이온 사이의 상호작용을 감소시키고 결정 격자 안에 규칙적인 배열을 방해하여 녹는점을 낮게 한다. 이온성 액체는 다양한 종류의 양이온, 음이온 조합이 가능하며, 이를 이용하여 필요한 밀도, 점도, 자기확산계수(self-diffusion coefficient), 이온 전도도 등의 물리화학적 성질들을 가진 조합을 설계할 수 있는 장점이 있다(비특허문헌 1).

[0005] 이온성 액체는 수용성 전해질과 비슷한 매우 높은 이온 전도도(~1 mS/cm)와 전기용량(~10 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$)을 보이며 넓은 전기화학 안정성 윈도우(4~7 V)를 나타낸다. 낮은 증기압력으로 인해 이온성 액체는 비휘발적이며 불연성이고, 열분해 온도가 300℃ 이상으로 높아 우수한 열 안정성을 가진다. 또한, 유기 분자와 무기 분자에 대하여 높은 용해성을 가져 용매로 이용되고 있다. 이러한 우수한 특성들로 인해 이온성 액체는 연료전지, 이차전지, 전해질 캐패시터, 염료감응 태양전지, 액추에이터, 전기화학 트랜지스터와 같은 전기, 전기화학적 소자 등 다양한 응용분야에서 전해질로 활발한 연구개발이 진행되고 있다.

[0007] 액체로 존재하는 이온성 액체들의 기계적 성능을 향상시키기 위해, 화학적 가교(chemical crosslinking) 혹은 물리적 가교(physical crosslinking)의 방법으로 3차원의 망구조(3D network)를 형성하는 물질들을 이온성 액체에 첨가하여 고체 상태의 전해질을 만들 수 있다. 특히 3차원 구조를 형성하는 구조체로 고분자를 이용할 경우, 이온 겔(ion gel)이라 부르는 고분자 고체 전해질을 얻을 수 있으며, 이온 겔은 우수한 열적, 화학적, 전기화학

적 안정성을 보이는 동시에 이온성 액체의 우수한 전기적 특성과 고분자의 기계적 특성을 보여준다.

[0009] 이온 겔을 비롯한 전해질은 전극 접촉면에서 나노미터 두께의 전기 이중층을 형성하여 $1 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ 이상의 매우 높은 전기용량을 가지며, 이는 전해질을 게이트 유전체로 트랜지스터에 적용했을 경우 반도체 층에 낮은 구동전압에서 같은 수의 전하 운반체(charge carrier, electron 혹은 hole) 즉 전류를 얻을 수 있거나, 같은 작동 전압에서 높은 전류를 얻을 수 있게 하여 낮은 작동전압이나 높은 출력전류가 필요한 분야에 적용될 수 있다. 일반적으로 이온 겔을 게이트 유전체로 사용할 경우, 3V 이하의 낮은 작동전압에서 소자 구동이 가능하며, 1 mA 이상의 높은 소자 전류(on current)와 10^5 의 전류 점멸비를 가진 전기화학 트랜지스터를 제작할 수 있다. 또한, 반도체/게이트유전체/게이트전극의 적층 구조에서 벗어나 게이트 전극의 배치를 유연하게 할 수 있는 장점이 있다.

[0011] 하지만, 이온성 액체와 3차원의 망구조(3D network)를 형성하는 물질로부터 제조되는 이온 겔은 점도가 큰 관계로 이온 전도도가 낮아져 결과적으로 상기 이온 겔을 사용하는 전기화학 장치의 성능이 다소 떨어지는 문제가 있다.

[0013] 본 출원인은 이온성 액체와 3차원의 망구조(3D network)를 형성하는 물질에 비양성자성 분자 용제를 첨가제로서 더 첨가하여 상기 점도 문제를 극복하되, 더 나아가, 상기 3가지 물질 각각의 사용 중량비를 구체적으로 특정할 경우 이온전도성과 정전용량이 매우 우수한 정도로 개선됨을 확인하고 본 발명을 완성하였다.

선행기술문헌

비특허문헌

[0015] (비특허문헌 0001) D. R. MacFarlane and K. R. Seddon, Aust. J. Chem., 60, 3 (2007)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0016] 본 발명의 일 측면에서의 목적은 이온전도성과 정전용량이 향상된 겔형 복합 전해질을 제공하는 것이다.

[0017] 본 발명의 다른 일 측면에서의 목적은 이온전도성과 정전용량이 향상된 겔형 복합 전해질의 제조방법을 제공하는 것이다.

[0018] 본 발명의 또 다른 일 측면에서의 목적은 상기 겔형 복합 전해질을 포함하는 유기박막 트랜지스터를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0020] 상기 목적을 달성하기 위하여,

[0021] 본 발명의 일 측면은 이온성 액체;

[0022] 비양성자성 분자 용제; 및

[0023] 폴리비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌(polyvinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene; PVdF-HFP)을 포함하는 겔형(gel-type) 복합 전해질에 있어서, 상기 폴리비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌, 이온성 액체 및 비양성자성 분자 용제는 1 : 1.4 내지 1.8 : 2.2 내지 2.6 중량비로 포함되는 것을 특징으로 하는 겔형(gel-type) 복합 전해질을 제공한다.

- [0025] 본 발명의 다른 일 측면은,
- [0026] 폴리비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌(polyvinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene; PVdF-HFP)을 용매에 용해시키는 단계(단계 1);
- [0027] 이온성 액체 및 비양성자성 분자 용제 혼합물을 첨가하는 단계(단계 2); 및
- [0028] 증류를 통해 상기 용매를 제거하는 단계(단계 3); 을 포함하는,
- [0029] 겔형(gel-type) 복합 전해질의 제조방법에 있어서,
- [0030] 상기 폴리비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌, 이온성 액체 및 비양성자성 분자 용제는 1 : 1.4 내지 1.8 : 2.2 내지 2.6 중량비로 사용하는 것을 특징으로 하는 겔형(gel-type) 복합 전해질의 제조방법을 제공한다.
- [0032] 본 발명의 또 다른 일 측면은,
- [0033] 상기 겔형(gel-type) 복합 전해질을 포함하는 유기박막 트랜지스터를 제공한다.

발명의 효과

- [0035] 본 발명의 일 측면에서 제공하는 겔형(gel-type) 복합 전해질은 폴리비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌, 이온성 액체 및 비양성자성 분자 용제의 중량비가 특정됨에 따라 현저히 우수한 이온전도성과 정전용량(capacitance)을 나타내는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

- [0037] 도 1은 혼합 겔 내 포함되는 구성과, 후술하는 실시예 1-5에서 제조한 혼합 겔 막 사진을 나타내는 도면이다.
- 도 2는 본 발명의 일 측면에서 제공되는 겔형(gel-type) 복합 전해질의 특성을 평가한 결과를 나타내는 그래프이다.
- 도 3은 본 발명의 일 측면에서 제공되는 이온 겔, 즉, 겔형(gel-type) 복합 전해질을 게이트 유전체 층(gate dielectric layer)으로 사용하여 제작한 탑 게이트/바텀-접촉(Top-gate/bottom-contact) P3HT 박막 트랜지스터와 이의 특성을 평가한 결과를 나타내는 그래프이다.
- 도 4는 전해질 게이트 형 P3HT 트랜지스터의 온 전류(a), 온 / 오프 전류 비(b), 서브스레숄드 스윙 값(subthreshold swing values, c) 및 임계 전압(d)을 나타내는 그래프이다.
- 도 5는 폴리에틸렌 산화물(PEO)과 과염소산 리튬(LiClO₄)으로 구성된 종래의 고체 폴리머 전해질로 게이팅 된 P3HT 트랜지스터의 성능을 평가한 결과를 나타내는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0038] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.
- [0040] 한편, 본 발명의 실시 형태는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 이하 설명하는 실시 형태로 한정되는 것은 아니다. 또한, 본 발명의 실시 형태는 당해 기술분야에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 더욱 완전하게 설명하기 위해서 제공되는 것이다. 나아가, 명세서 전체에서 어떤 구성요소를 "포함"한다는 것은 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있다는 것을 의미한다.

- [0042] 본 발명의 일 측면은 이온성 액체;
- [0043] 비양성자성 분자 용제; 및
- [0044] 폴리비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌(polyvinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene; PVdF-HFP)을 포함하는 겔형(gel-type) 복합 전해질에 있어서, 상기 폴리비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌, 이온성 액체 및 비양성자성 분자 용제는 1 : 1.4 내지 1.8 : 2.2 내지 2.6 중량비로 포함되는 것을 특징으로 하는 겔형(gel-type) 복합 전해질을 제공한다.
- [0046] 이때, 더욱 바람직하게는, 상기 폴리비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌, 이온성 액체 및 비양성자성 분자 용제는 1 : 1.5 내지 1.7 : 2.3 내지 2.5 중량비로 포함될 수 있고; 더욱 더 바람직하게는 1 : 1.6 : 2.4 중량비로 포함될 수 있다.
- [0048] 도 1은 혼합 겔 내 포함되는 구성과, 후술하는 실시예 1-5에서 제조한 혼합 겔 막 사진을 나타내는 도면이다. 도 1(a)는 호스트 폴리머 PVDF-HFP, 이온성 액체인 [BMI][PF₆], 그리고 첨가제이자 용매인 PC의 3차원 화학 구조를 나타낸다.
- [0049] PVDF-HFP는 상 분리를 통해 복합 전해질에서 고분자 네트워크를 생성하는 반결정성 공중합체이다. 액체 용액과 양립 가능한 비정질 중합체 사슬(Amorphous polymer chains)은 액체 혼합물에 불용성이며 상 분리된 결정질 PVDF 도메인을 상호 연결시킨다.
- [0050] 도 1(b)에 실시예 1-5에서 제조한 혼합 이온 겔의 대표적인 광학 이미지를 나타내었다. 또한, 도 1(c)는 첨가제로 사용한 PC가 이온 수송(ion transport) 및 복합체의 자유 부피(free volume of the composite)에 대한 영향을 개략적으로 도시한 도면이다. 이로부터, PC를 첨가하면 고 유동성의 PC가 도입되어 이온 겔의 점도가 감소함을 알 수 있다. 25℃에서 PC의 점도는 2.5 mPas이고, 실시예에서 사용한 이온성 액체인 [BMI][PF₆]는 271 mPas이다. 이와 같이 이온 겔의 점도가 감소하면, 이온 전도도가 증가하게 된다. 또한, PC의 첨가는 고농축 유리 이온성 액체의 자유 부피를 증가시키는데 도움을 준다.
- [0052] 상기 이온성 액체는 일 측면에서 FSA, TFSA, BETA, PF₆, BF₄, OTf, CF₃CO₂로 이루어진 그룹 중에서 적어도 1종의 음이온을 포함하고,
- [0053] EMI, BMI, MPP, BPI, DEME, P13, P14, C₂dmim, C₃dmim, C₄dmim, PP13, PP14, P2225, P2228, TEA, TEMA, SBP로 이루어진 그룹 중에서 적어도 1종의 양이온을 포함하는 것일 수 있다.
- [0054] 다른 측면에서, 상기 이온성 액체는 이미다졸리움(imidazolium) 유도체를 양이온으로 하는 이온성 액체일 수 있다. 상기 이미다졸리움(imidazolium) 유도체는 1-부틸-3-메틸이미다졸리움일 수 있다. 더욱 상세한 구체예로 상기 이온성 액체는 [BMI][PF₆] 일 수 있다.
- [0056] 상기 비양성자성 분자 용제는 피롤리돈 화합물, 이미다졸리디논 화합물, 락톤 화합물, 실록사이드 화합물, 포스페이트 화합물, 카보네이트 화합물 및 아마이드 화합물을 포함하는 것일 수 있고, 프로필렌 카보네이트(propylene carbonate)가 바람직하다.
- [0058] 본 발명의 일 측면은,
- [0059] 폴리비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌(polyvinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene; PVdF-HFP)을 용매에 용해시키는 단계(단계 1);
- [0060] 이온성 액체 및 비양성자성 분자 용제 혼합물을 첨가하는 단계(단계 2); 및
- [0061] 증류를 통해 상기 용매를 제거하는 단계(단계 3); 을 포함하는,

- [0062] 겔형(gel-type) 복합 전해질의 제조방법을 제공하되,
- [0063] 상기 폴리비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌, 이온성 액체 및 비양성자성 분자 용제는 1 : 1.4 내지 1.8 : 2.2 내지 2.6 중량비로 사용되는 겔형(gel-type) 복합 전해질의 제조방법을 제공한다. 여기서, 상기 단계 1의 용매는 아세톤일 수 있다.
- [0065] 이때, 더욱 바람직하게는, 상기 폴리비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌, 이온성 액체 및 비양성자성 분자 용제는 1 : 1.5 내지 1.7 : 2.3 내지 2.5 중량비로 사용될 수 있고; 더욱 더 바람직하게는 1 : 1.6 : 2.4 중량비로 사용될 수 있다.
- [0067] 상기와 같이 폴리비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌, 이온성 액체 및 비양성자성 분자 용제의 중량비가 특정될 경우, 현저히 우수한 이온전도성과 정전용량(capacitance)의 확보가 가능한 효과가 발생한다.
- [0069] 본 발명의 일 측면은, 상기 겔형(gel-type) 복합 전해질을 포함하는 유기박막 트랜지스터를 제공한다.
- [0071] 본 발명의 일 측면에서 제공하는 겔형(gel-type) 복합 전해질은 폴리비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌, 이온성 액체 및 비양성자성 분자 용제의 중량비가 특정됨에 따라 현저히 우수한 이온전도성과 정전용량을 나타내는 효과가 있으며, 이는 후술하는 실시예 및 실험예에 직접적으로 뒷받침된다.
- [0073] 이하, 본 발명을 실시예 및 실험예를 통해 상세히 설명한다.
- [0074] 단, 후술하는 실시예 및 실험예는 본 발명을 일 측면에서 구체적으로 예시하는 것일 뿐, 본 발명이 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0076] 준비
- [0077] 네트워크 형성 중합체에 해당하는 PVDF-HFP (Poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene)) 공중합체 (copolymer) ($M_n = 130 \text{ kg mol}^{-1}$ 및 $M_w = 400 \text{ kg mol}^{-1}$)는 Sigma-Aldrich 에서 구매하여 준비하였다. 이온성 액체에 해당하는 [BMI][PF₆] (99% purity)는 Merck 에서 구매하여 준비하였다 (BMI: 1-butyl-3-methylimidazolium). 용매에 해당하는 프로필렌 카보네이트 (propylene carbonate, PC)는 Daejung 에서 구매하여 준비하였다.
- [0078] Regioregular P3HT (4002-EE electrode grade)는 Rieke Metals 에서 구매하여 준비하였다. PEDOT:PSS (Clevios PH 1000)는 Heraeus 에서 구매하여 준비하였다. PDMS (Polydimethylsiloxane) 프리폴리머 (prepolymer) 및 경화제 (Sylgard 184)는 Dow Corning 에서 구매하여 준비하였다.
- [0079] 모든 재료들은 구매하여 수령한 후 별도의 처리 없이 사용하였다.
- [0081] **<실시예 1> 겔형(gel-type) 복합 전해질 제조**
- [0082] 본 발명의 일 측면에서 제공되는 겔형 복합 전해질, 보다 구체적으로는 이온 겔 혼합물(Ion gel mixture)을 아래와 같이 제조하였다.
- [0084] 50℃에서, PVDF-HFP 고분자를 아세톤에 2시간 동안 용해시켰다. 다양한 중량비로 혼합된 [BMI][PF₆]/PC 혼합물을 상기 고분자 용액에 첨가하고, 1시간 동안 교반하였다. 상온(약 20~23℃)에서 상기 교반된 용액을 증류(evaporating)하여 고체이온 겔(solid ion gels)을 얻었다.

[0085] 스핀-코팅된 얇은 혼합이온 겔을 얻기 위하여, PVDF-HFP : [BMI][PF₆]/PC : 아세톤 용매의 중량비를 1 : 4 : 4로 고정하되, [BMI][PF₆] 및 PC의 혼합 중량비를 다양하게 설정하여 이온 겔 혼합물을 제조하였다. 보다 구체적으로, [BMI][PF₆] 및 PC 혼합물 전체 100 중량% 기준으로, PC를 각각 0, 10, 20, 40, 60, 및 80 중량%로 설정하여 이온 겔 혼합물을 제조하였다.

[0086] 하기 표 1에, 본 실시예에서 제조되는 겔형 복합 전해질에 포함되는 PVDF-HFP : [BMI][PF₆] : PC 중량비(wt%)를 정리하여 나타내었다.

표 1

실시예	PVDF-HFP	[BMI][PF ₆]	PC
1-1	1	4	0
1-2	1	3.6	0.4
1-3	1	3.2	0.8
1-4	1	2.4	1.6
1-5	1	1.6	2.4
1-6	1	0.8	3.2

[0089] [BMI][PF₆] 및 PC 만을 100중량%로 보았을 때, 상기 실시예 1-1 내지 1-6의 PC 함량을 중량%와 mol%로 나타내어 하기 표 2에 나타내었다.

표 2

실시예	PC 중량%	PC mol%
1-1	0	0
1-2	10	24
1-3	20	41
1-4	40	65
1-5	60	81
1-6	80	92

[0092] 스핀-코팅한 이온 겔 박막 평균두께는 약 10 μm 로 조절하였다. 평균 두께가 약 100 μm 로 조절된 솔벤트-캐스트 벌크 이온 겔 (solvent-cast bulk ion gels) 박막 제조에는 PVDF-HFP : [BMI][PF₆]/PC : 아세톤 용매의 중량비를 1 : 4 : 17로 사용하여, 10 μm 박막 제조시 사용량 대비 아세톤 용매 사용량만 증가시켰다.

[0094] 도 1(b)에 실시예 1-5에서 제조한 혼합 이온 겔의 대표적인 광학 이미지를 나타내었다.

[0096] <실험예 1> 겔형(gel-type) 복합 전해질 특성평가

[0097] 상기 실시예 1에서 제조한 겔형(gel-type) 복합 전해질의 특성을 아래와 같이 평가하였다.

[0099] 퍼텐시오스타트(potentiostat, Parstat 2273, 교류 진폭(AC amplitude) ± 10 mV 에서의 주파수 범위 $1-10^6$ Hz)를 사용하여 전기 임피던스 분광학 (Electric impedance spectroscopy)을 평가하였다.

[0100] [BMI][PF₆]/PC 용액의 임피던스는 2개의 스테인리스 전극에 샌드위치 된 테프론 스페이서 (Teflon spacer, 3 mm 두께 및 8 mm 직경)를 사용하여 측정하였다.

- [0101] 상기 실시예 1에서 제조한 겔형(gel-type) 복합 전해질, 즉 혼합된 이온 겔의 임피던스는 2개의 스테인리스 전극 사이에 평균 두께가 약 $100\mu\text{m}$ 로 조절된 솔벤트-캐스트 벌크 이온 겔(solvent-cast bulk ion gels)을 직접 샌드위치 하여 측정하였다.
- [0102] 상기 실시예 1에서 제조한 겔형(gel-type) 복합 전해질, 즉 혼합된 이온 겔의 기계적 성질(mechanical properties)은, 0.1 mm s^{-1} 의 일정한 변형률 속도로 작동하는 Instron 5569 universal testing machine을 사용하여 측정하였다.
- [0103] 상기 실시예 1에서 제조한 겔형(gel-type) 복합 전해질, 즉 혼합된 이온 겔의 열 내구성(thermal durability)은 N_2 분위기, $10^\circ\text{C min}^{-1}$ 의 가열 속도, 30 내지 800°C 의 범위의 열 처리가 가능한 TG 209 F3 (NETZSCH)를 사용하여 측정하였다.
- [0105] 그 결과를 도 2에 나타내었다.
- [0106] 도 2는 본 발명의 일 측면에서 제공되는 겔형(gel-type) 복합 전해질의 특성을 평가한 결과를 나타내는 그래프이다.
- [0108] 도 2(a)는 PVDF-HFP 고분자를 포함하여 제조된 겔형(gel-type) 복합 전해질(빨간선, Ion gel), 또는 PVDF-HFP 고분자를 포함하지 않고 제조되는 [BMI][PF₆]/PC 용액(검은선, Liquid mixture)에서, PC의 몰 분율(mole fraction)에 따른 전도도(conductivity) 변화를 나타낸다. 겔형(gel-type) 복합 전해질(빨간선, Ion gel)의 경우, 2개의 금속 전극 사이에 샌드위치 된 용매-캐스트 벌크 이온 겔(solvent-cast bulk ion gels)을 임피던스 실험에 사용하였다. [BMI][PF₆]/PC 용액(검은선, Liquid mixture)의 경우, 용액을 테프론 스페이서(Teflon spacer)에 채우고, 2개의 금속 전극 사이에 끼워 실험에 사용하였다.
- [0110] 이온 전도도(σ)는 실제 임피던스(Z')의 고주파 고원(high-frequency plateau)에서, 하기 수학적 식 1을 사용하여 계산하였다.
- [0111] [수학적 식 1]
- [0112]
$$\sigma = d/(Z'A)$$
- [0113] 상기 수학적 식 1에서,
- [0114] d 는 샘플 두께를 의미하고,
- [0115] A 는 샘플과 접촉하는 전극의 면적을 의미한다.
- [0117] 도 2(a)에 나타난 바와 같이, 용액과 겔 혼합물 모두 전도도 데이터가 화산 모양의 플롯(plot)을 나타낸다. 전도도 값은 PC 농도가 증가함에 따라 증가하고, 최대 값에 도달한 다음 더 높은 PC 분율(fractions)에서 감소한다. 용액과 겔은 81 mol%의 PC 농도에서 $\sim 12\text{ mS cm}^{-1}$ 및 $\sim 6\text{ mS cm}^{-1}$ 의 최대 전도도 값을 나타낸다. PC 농도에 따른 전도도 변화 추세는 이온 종의 수, 이온 이동도 및 복합 재료의 자유 부피로 설명될 수 있다. 처음에, 고분자 복합체에 PC가 첨가되면, 복합체의 점도가 낮아지고, 자유 체적이 증가되어, 결과적으로 이온 수송이 촉진된다. 이는 81 mol%의 PC 분율에서 최대 전도도에 도달할 때까지 계속된다. PC 분율을 92 mol%로 추가로 증가시키면 [BMI][PF₆]와 PC의 총량이 고정되므로 PC 분율이 증가함에 따라 이온 종의 수가 감소하기 때문에 이온 전도도가 감소한다. 이온 겔의 이온 전도도는 혼합된 용액의 이온 전도도보다 낮았는데, 그 이유는 망상 중합체(network polymer)의 첨가시 점도가 증가하고 상 분리된 고분자 결정에 의해 방해가 되어 이온 이동을 방해하기 때문이다. PC를 이온 겔에 혼합하면 PC가 없는 이온 겔에 비해 전도성이 최대 6 배 향상된다.

[0119] 도 2(b)는 PC 몰 분율에 따른 용액 (검은선) 및 겔 (빨간선)의 정전 용량 (capacitance)을 도시한다. 특정 정전 용량 (C')은 하기 수학적 식 2를 사용하여, 1Hz의 저 주파수에서 계산하였다.

[0120] [수학적 식 2]

$$C' = 1/(\pi f X_{CA})$$

[0122] 상기 수학적 식 2에서,

[0123] f 는 주파수 (1Hz)이고,

[0124] X_c 는 용량성 리액턴스 (capacitive reactance)이다.

[0126] 임피던스 측정을 위해 대칭 금속 전극이 사용되었기 때문에 각 전극/시료 계면에서의 계면 정전 용량(커패시턴스)은 측정된 커패시턴스 (C)의 두 배이다: $C = (1/C' + 1/C')^{-1}$. 조성에 의존하는 커패시턴스는 상술한 이온 전도도와 유사한 경향을 보였다. 처음에는 PC 분율이 증가할수록 커패시턴스도 증가하였고, 최대 값에 도달한 다음 PC 분율이 증가할수록 감소하였다. 용액과 겔이 나타내는 커패시턴스 최대값은 각각 21 및 15 $\mu F\ cm^{-2}$ 였다. PC 농도에 따른 커패시턴스의 초기 증가는 PC 용매화에 의해 쌍을 이룬 이온의 해리 증가로 인한 것이다.

[0128] 계수 값 (modulus value)은 응력-변형률 그래프 (stress-strain graph)의 초기 기울기로부터 추출하였고, 결과를 도 2(c)에 나타내었다. 혼합 이온 겔의 평균 모듈러스는 PC 몰 42 mol%에서 2.2 MPa로 높았으며, 겔은 또한 0 및 24 mol% PC 혼합물에 대해 상대적으로 높은 ~2 MPa의 모듈러스를 나타냈다. PC의 몰 농도가 60%보다 높으면, 겔은 보다 유연하고 고무질이 되며, 첨가제 PC가 호스트 중합체 네트워크를 위한 가소제로서 작용하기 때문에 모듈러스는 그에 따라 감소한다. 혼합된 이온 겔은 동일한 중합체 농도에서 블록 공중합체 기반 이온 겔보다 높은 92 mol%의 매우 높은 PC 농도에서도 여전히 0.7MPa의 영률(Young's modulus)을 보였다.

[0130] 도 2(d)는 [BMI][PF₆]/PC 혼합 이온 겔의 열 중량 분석 (TGA) 결과를 도시한다. 순수 PVDF-HFP (검정색 선)의 그래프는 호스트 폴리머가 약 400℃에서 분해되었음을 나타낸다. 이온성 액체의 분해는 PC가 없는 이온 겔 그래프 (빨간색 선)에서 볼 수 있듯이 약 300℃에서 시작되었다. PC를 함유한 이온 겔에서 약 150℃에서의 초기 중량 감소는 이온 겔에서의 PC 중량 분율과 일치하며, 이온 겔로부터의 PC의 증발 및 탈출을 나타낸다. TGA 데이터는 하이브리드 이온 겔이 150℃까지 열적으로 안정하다는 것을 보여 주었고, 따라서 겔은 일반적인 작동 온도에서 수퍼 커패시터 및 전해질 게이트 트랜지스터와 같은 박막 전기 화학 장치에서 작동될 수 있음을 확인하였다.

[0132] <실험예 2> 트랜지스터 제작 및 특성 평가

[0133] 실시예 1에서 제조한 이온 겔, 즉, 겔형(gel-type) 복합 전해질을 게이트 유전체 층(gate dielectric layer)으로 사용하여, 탑 게이트/바텀-접촉(Top-gate/bottom-contact) P3HT 박막 트랜지스터를 제작하였다(도 3a).

[0135] 보다 구체적으로, 채널 길이(channel length, L) 및 폭(width, W)이 각각 100 및 1000 μm 인 스테인리스 강 마스크를 사용하여, 소스(Source) 및 드레인(drain) 전극 (5 nm-Cr/45 nm-Au)을 SiO₂ 기판상에 열 증착하였다. 패터닝된 SiO₂ 기판을 메틸 알콜, 이소프로필 알콜 및 아세톤에서 각각 5분간 초음파처리한 후, N₂ 가스로 건조하였다. P3HT을 클로로포름에 용해시켜 P3HT 반도체 용액을 준비하였다 (3 mg ml⁻¹). 스핀 코팅을 통해 P3HT 층을 상기 채널에 증착하였다(스핀 속도: 1500 rpm / 스핀 시간: 60 s). 공지된 전사 스탬핑 방법(transfer stamping method)을 통해 이온 겔 유전체(Ion gel dielectrics)를 P3HT 반도체 상에 증착하였다. 상기 사용한 이온 겔 유전체가 실시예 1에서 제조한 겔형(gel-type) 복합 전해질이다. PDMS 도너 스탬프(PDMS donor stamp)로부터 P3HT 수용체 층으로의 성공적인 이온 겔의 전달을 위해, 상기 제조된 샘플을 80℃에서 열적으로 어닐링(annealing)하여 겔과 P3HT 사이의 물리적 접촉을 개선시켰다. PEDOT : PSS 게이트 전극을 이온 겔 유전체 상

에 적층하여 상부-게이트 유기 박막 트랜지스터를 제조하였다. 10 중량%의 에틸렌 글리콜을 상기 PEDOT : PSS에 첨가하여 전도성 중합체 전극의 전기 전도성을 향상시켰다.

[0137] 비교대상으로, 종래의 고체 고분자 전해질로 게이팅된 P3HT 트랜지스터의 경우 Sigma-Aldrich에서 구입한 PEO 폴리머 ($M_w = 5000 \text{ kg mol}^{-1}$)와 LiClO_4 ($\geq 95\%$ 순도)를 60°C 에서 아세토니트릴에 용해시키고, 게이트 유전체 층 형성을 위해 용액을 P3HT 반도체에 드롭 캐스트 하였다. PEDOT : PSS 게이트 전극은 PEO / LiClO_4 폴리머 전해 질 상에 적층하였다. PEO : LiClO_4 의 중량비는 1:10 으로 하였다.

[0139] 혼합 겔 게이트 트랜지스터의 전송 및 출력 곡선은 주위 조건에서 MS-Tech 프로브 스테이션에 연결된 Keithley 4200 반도체 분석기로 기록하였다. 트랜지스터 측정은 17 mVs^{-1} 의 일정 스위프 속도(sweep speed)로 수행하였다.

[0141] 도 3(b)는 81 mol% PC를 함유한 혼합 이온 겔로 게이트 된 P3HT 트랜지스터에서 6개의 다른 고정 게이트 전압 (V_G)을 사용하여 얻은 일반적인 드레인 전류 (I_D)-드레인 전압 (V_D) 출력 곡선을 나타낸다. 출력 곡선은 낮은 V_D 에서의 채널 전류 I_D 의 초기 증가와 높은 V_D 에서의 후속 포화를 보여 주며, 이는 혼합 이온 겔이 P3HT 반도체에서 홀 캐리어를 적절하게 축적했음을 나타낸다. 또한, 출력 커브는 1V 미만의 낮은 동작 전압에서 트랜지스터가 완전히 켜졌다 꺼졌음을 뒷받침한다. 앞서 언급한 혼합 이온 겔의 매우 높은 커패시턴스 덕분에, $\sim 0.6 \text{ mA}$ 의 높은 채널 전류로 1V 미만의 저전압 트랜지스터 작동이 기록되었다.

[0143] 도 3(c)는 약 0.1V (선형 영역, linear regime)의 작게 인가된 V_D 에서 얻어진 전형적인 I_D - V_G 전달 곡선을 도시한다. 이 전달 곡선은 또한 $(1.7 \pm 0.1) \times 10^5$ (최대 온/오프 비 = 3.3×10^5)의 높은 온/오프 전류 비를 갖는 P3HT 트랜지스터의 저전압 동작을 나타낸다. 정공 이동도 (μ_p)는 혼합 이온-겔 게이트 P3HT 트랜지스터에 대한 선형 영역으로부터 하기 수학적 3을 통해 도출되었다.

[0144] [수학적 3]

[0145]
$$\mu_p = L \cdot I_D / (W \cdot V_D \cdot e p)$$

[0146] 상기 수학적 3에서,

[0147] $e p$ 는 게이트 전류 I_G 대 V_G 곡선으로부터 얻어진 P3HT의 축적 전하 밀도 (accumulated charge density)를 나타낸다. PC 81 mol%를 함유한 혼합 이온 겔을 사용하여 $0.86 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 의 정공 이동도가 얻어졌으며, 이 값은 PC 없이 순수한 이온 겔로 게이트 된 $0.65 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 의 P3HT 이동도보다 높았다. 또한, 도 3(d)에 나타난 바와 같이, -0.5V 의 큰 V_D (포화 영역)에서 동일한 V_G 값에서 측정된 I_D - V_G 전달 곡선은 $\sqrt{I_D}$ 와 V_G 사이의 선형 상관관계를 명확하게 나타낸다.

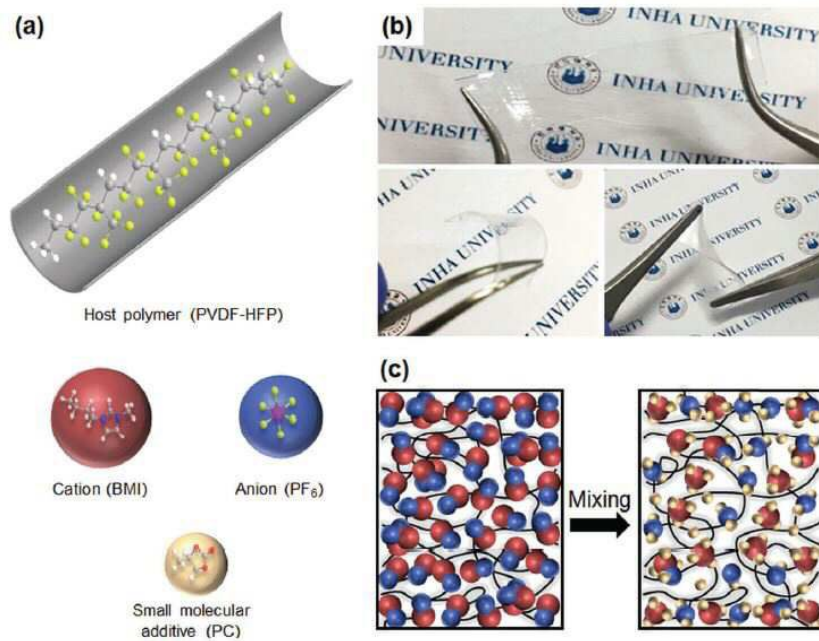
[0149] 나아가, 도 4에 도시된 바와 같이, 전해질 게이트 형 P3HT 트랜지스터의 온 전류(a), 온 / 오프 전류 비(b), 서브쓰레숄드 스윙 값 (subthreshold swing values, c) 및 임계 전압(d)과 같은 정량적 디바이스 성능은 혼합된 이온 겔의 구성에 의존한다. 트랜지스터 특성은 각 조성에서 선형 영역에서 측정된 30 개의 전달 곡선으로부터 추출하였다.

[0150] 도 4(a) 및 4(b)의 트랜지스터의 온(on) 전류 및 온 / 오프 전류 비는 PC 농도가 증가함에 따라 초기에 증가하였고, PC 농도가 81 mol%에서 최대값을 나타내었고, 이후 더 높은 PC 농도에서 감소하였다. 채널 전류 및 온 / 오프 전류 비의 이러한 변화는 반도체 채널로의 캐리어 주입을 결정하는 커패시턴스의 변화를 추적했다. 도

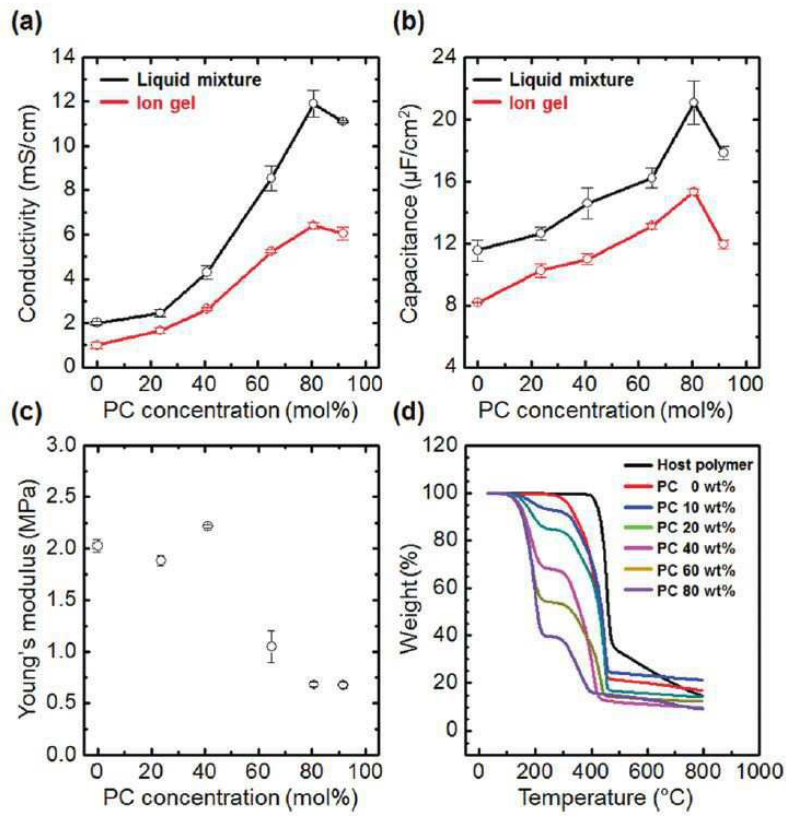
4(c)에 나타난 바와 같이, 서브쓰레숄드 스윙 값, ($SS = dV_G/d(\log_{10} I_D)$)은 PC 농도에 따른 온 전류 및 온 / 오프 비율에 반대 경향을 나타낸다. SS 값은 PC 분율 증가에 따라 감소하고 94 mV dec^{-1} 의 최소 SS에 도달한 다음 92 mol% PC에서 증가한다. SS의 변화는 PC 분자의 첨가시 복합 이온 겔의 이온 전도도의 변화로 설명할 수 있다. 이온 전도도가 높으면 복합 이온 겔의 이온은 외부 전위에 쉽게 반응하고 실험 시간동안 반도체에 카운터 전하를 효과적으로 축적한다. 이 조건에서 소자는 더 빨리 스위칭하고 트랜지스터 전류는 크게 증가한다. SS의 변화는 PC 추가시의 트랩 상태(trap states) 변화로 인한 것일 수 있다. 작은 SS가 P3HT 트랜지스터의 더 나은 스위칭 성능을 나타내기 때문에 첨가제 PC를 고 점성 및 고밀도 이온성 액체에 블렌딩하는 것은 박막 전기 화학 장치의 장치 성능을 향상시키는 효과적인 경로를 제공하는 것으로 나타났다. 도 4(d)는 설정한 조성 범위에 걸쳐 복합 이온 겔로 게이트 된 P3HT 트랜지스터의 문턱 전압이 거의 동일하게 약 -0.3V 로 유지됨을 보여준다. 또한, 혼합 이온 겔 게이트 P3HT 트랜지스터는 폴리에틸렌 산화물 (PEO)과 과염소산 리튬 (LiClO_4)으로 구성된 종래의 고체 폴리머 전해질로 게이팅 된 P3HT 트랜지스터보다 우수한 소자 성능을 보였다(도 5).

도면

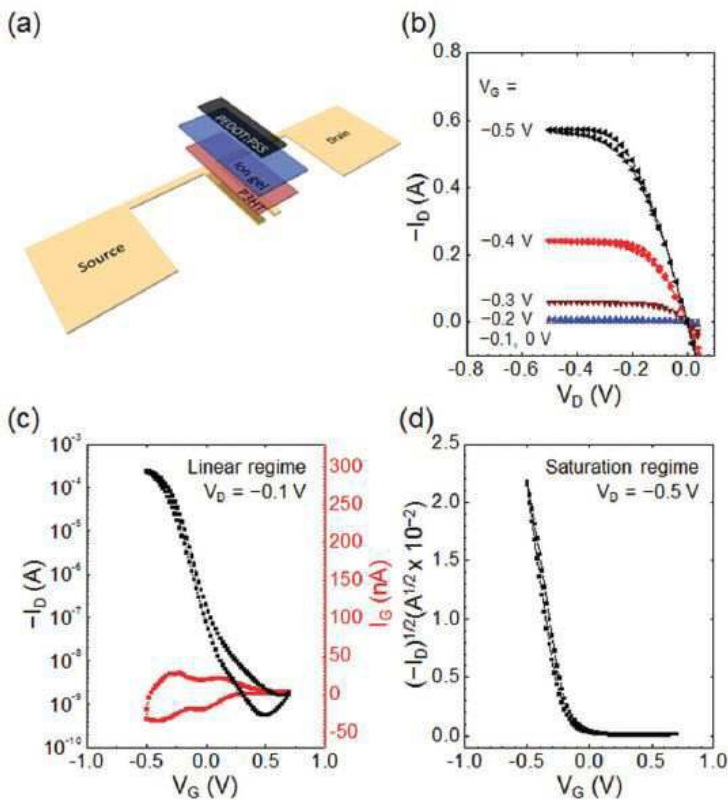
도면1



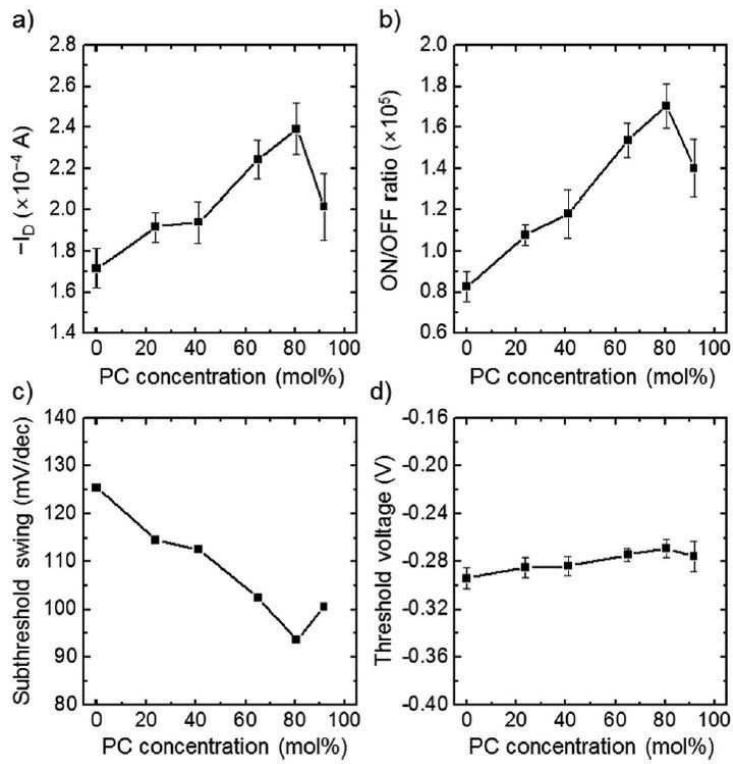
도면2



도면3



도면4



도면5

