



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0050595
(43) 공개일자 2019년05월13일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08J 3/075 (2006.01) C08J 3/24 (2006.01)
C08L 101/12 (2006.01) H01B 1/12 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08J 3/075 (2013.01)
C08J 3/24 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-0146143
(22) 출원일자 2017년11월03일
심사청구일자 2017년11월03일

(71) 출원인
인하대학교 산학협력단
인천광역시 미추홀구 인하로 100(용현동, 인하대학교)
(72) 발명자
이근형
인천광역시 남구 노적산로 43 (학익동, 인천학익두산위브) 101동 1301호
양해민
인천광역시 남구 인하로 115-8 (용현동) 다운빌 406호
(74) 대리인
이원희

전체 청구항 수 : 총 11 항

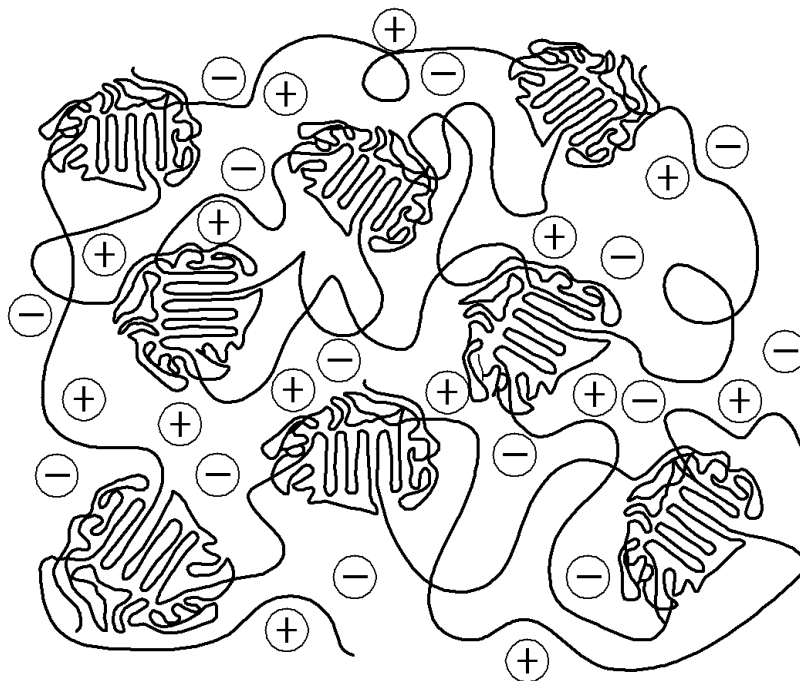
(54) 발명의 명칭 물리 가교된 이온성 젤 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명의 목적은 호모 폴리머를 포함하면서도 물리 가교된 이온성 젤 및 이의 제조방법, 이를 포함하는 전해질과, 이와 같은 전해질을 포함하는 트랜지스터를 제공하는데 있다. 이를 위하여 본 발명은 비닐계 호모폴리머, 이온성 액체를 포함하고, 결정질과 비정질의 분리된 상을 포함하는 것을 특징으로 하는 물리 가교된 이온성 젤을

(뒷면에 계속)

대표도 - 도1



제공하고, 또한 본 발명은 비닐계 호모폴리머를 용매에 용해시키는 단계; 용매에 이온성 액체의 이온 성분을 용해시키는 단계; 상기 비닐계 호모폴리머가 용해된 용액과 이온성 액체의 이온 성분이 용해된 용액을 혼합하는 단계; 및 혼합된 용액으로부터 용매를 제거하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 물리 가교된 이온성 젤의 제조방법을 제공한다. 본 발명에 따르면, 호모 폴리머를 사용하면서도 물리 가교된 이온성 젤을 제공할 수 있게 되어, 코폴리머를 사용하는 기존 방법과 비교하여 복잡성과 비용에 있어 현저히 우수한 장점이 있다. 또한, 본 발명에 따른 이온성 젤을 포함하는 전해질은 물리적 특성 및 전기화학적 특성이 우수한 장점이 있다.

(52) CPC특허분류

C08L 101/12 (2013.01)

H01B 1/122 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 NRF-2014R1A1A1006357

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 신진연구

연구과제명 [Ezbaro] 초분자 어셈블리를 이용한 고분자반도체 개발 및 고성능 플렉시블 박막 트랜지스터에의 응용

기 여 율 1/1

주관기관 인하대학교 산학협력단

연구기간 2016.05.01 ~ 2017.04.30

명세서

청구범위

청구항 1

비닐계 호모폴리머, 이온성 액체를 포함하고, 결정질과 비정질의 분리된 상을 포함하는 것을 특징으로 하는 물리 가교된 이온성 젤.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 비닐계 호모폴리머는 폴리 비닐리덴 플루오라이드(PVDF), 폴리비닐 플루오라이드 (PVF), 폴리비닐 클로라이드(PVC), 폴리비닐 알코올(PVA), 폴리에틸렌(PE), 폴리프로필렌(PP), 및 폴리스티렌(PS)로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종인 것을 특징으로 하는 물리 가교된 이온성 젤.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 이온성 액체는 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 비스(트리플루오로메틸설포닐)이미드 ([EMI][TFSI]), 1-부틸-3-메틸이미다졸륨 비스(트리플루오로메틸설포닐)이미드 ([BMI][TFSI]), 1-부틸-3-메틸이미다졸륨 헥사플루오로포스페이트 ([BMI][PF₆]), 1-부틸-3-메틸이미다졸륨 테트라플루오로보레이트 ([BMI][BF₄]), 1-부틸-1-메틸피롤리디늄 비스(트리플루오로메틸설포닐)이미드 [BMPYR][TFSI], 1-부틸-1-메틸피롤리디늄 트리스(펜타플루오로에틸)트리플루오로포스페이트([BMPYR][FAP]), 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 트리스(펜타플루오로에틸)트리플루오로포스페이트 [EMI][FAP], 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 비스(플루오로설포닐)이미드 ([EMI][FSI]) 및 에틸-디메틸-프로필암모늄 비스(트리플루오로메틸설포닐)이미드([EDMPA][TFSI])로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 이온 성분으로 포함하는 것을 특징으로 하는 물리 가교된 이온성 젤.

청구항 4

비닐계 호모폴리머를 용매에 용해시키는 단계;

용매에 이온성 액체의 이온 성분을 용해시키는 단계;

상기 비닐계 호모폴리머가 용해된 용액과 이온성 액체의 이온 성분이 용해된 용액을 혼합하는 단계; 및 혼합된 용액으로부터 용매를 제거하는 단계;

를 포함하는 것을 특징으로 하는 물리 가교된 이온성 젤의 제조방법.

청구항 5

제4항에 있어서, 상기 제조방법은 상기 용매를 제거하는 단계 이전에 비닐계 호모폴리머와 이온 성분이 용해된 용액을 교반하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 물리 가교된 이온성 젤의 제조방법.

청구항 6

제4항에 있어서, 상기 비닐계 호모폴리머는 폴리 비닐리덴 플루오라이드(PVDF), 폴리비닐 플루오라이드 (PVF), 폴리비닐 클로라이드(PVC), 폴리비닐 알코올(PVA), 폴리에틸렌(PE), 폴리프로필렌(PP), 및 폴리스티렌(PS)로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종인 것을 특징으로 하는 물리 가교된 이온성 젤의 제조방법.

청구항 7

제4항에 있어서, 상기 이온성 액체는 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 비스(트리플루오로메틸설포닐)이미드 ([EMI][TFSI]), 1-부틸-3-메틸이미다졸륨 비스(트리플루오로메틸설포닐)이미드 ([BMI][TFSI]), 1-부틸-3-메틸이미다졸륨 헥사플루오로포스페이트 ([BMI][PF₆]), 1-부틸-3-메틸이미다졸륨 테트라플루오로보레이트 ([BMI][BF₄]), 1-부틸-1-메틸피롤리디늄 비스(트리플루오로메틸설포닐)이미드 [BMPYR][TFSI], 1-부틸-1-메틸피롤리디늄 트리스(펜타플루오로에틸)트리플루오로포스페이트([BMPYR][FAP]), 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 트리스(펜타플루오로에틸)트리플루오로포스페이트 [EMI][FAP], 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 비스(플루오로설포닐)이미드 ([EMI][FSI]) 및 에틸-디메틸-프로필암모늄 비스(트리플루오로메틸설포닐)이미드([EDMPA][TFSI])로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 이온 성분으로 포함하는 것을 특징으로 하는 물리 가교된 이온성 젤의 제조방법.

청구항 8

제4항에 있어서, 상기 용매를 제거하는 과정에서 결정질과 비정질의 상분리가 발생하는 것을 특징으로 하는 물리 가교된 이온성 젤의 제조방법.

청구항 9

제4항에 있어서, 상기 혼합된 용액으로부터 용매를 제거하는 단계의 이전 단계는

비닐계 호모폴리머를 용매에 용해시키는 단계; 및

상기 비닐계 호모폴리머가 용해된 용액에 이온성 액체의 이온 성분을 용해시키는 단계;로 수행되는 것을 특징으로 하는 물리 가교된 이온성 젤의 제조방법.

청구항 10

제1항에 따른 물리 가교된 이온성 젤을 포함하는 전해질.

청구항 11

제10항에 따른 전해질을 포함하는 트랜지스터.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 물리 가교된 이온성 젤 및 이의 제조방법과 이를 포함하는 전해질과, 이와 같은 전해질을 포함하는 트랜지스터에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 고화된 이온성 액상 기초 전해질(이하 '이온성 젤'이라고 함)은 이온의 모빌리티, 비정전용량, 화학적 및 전기화학적 안정성, 및 고형에서의 무시할 수 있을 정도의 증기압과 같은 매우 우수한 장점을 가지고 있기 때문에 최근 많은 연구가 진행되고 있다.

- [0005] 이와 같은 젤 전해질의 특징들로 인하여, 다양한 종류의 에너지 저장장치, 액추에이터, 전기변색소자/발광 디스플레이 및 프린트드 일렉트로닉스와 같은 다양한 응용분야에서 큰 관심을 보이고 있다.
- [0007] 고상 이온 젤을 얻기 위하여, 무기 나노입자, 카본나노튜브, 액상 크리스탈, 바이오폴리머, 및 합성 폴리머와 같은 다양한 종류의 지지체를 이온성 액체에 첨가하는 방법이 제안되고 있다. 이들 중, 기계적 특성, 젤 구조, 및 이온 전달을 포함하는 특성이 네트워크 고분자의 화학특성, 분자량 및 농도 등을 간단히 조절함으로써 미세하게 조절될 수 있는 고분자 기반의 이온성 젤이 특히 주목된다.
- [0009] 고분자 이온성 젤은 이들의 호스트 네트워크의 가교 특성에 따라 화학적 이온성 젤과 물리적 이온성 젤로 구분된다. 화학적 이온성 젤, 또는 화학 가교된 이온성 젤은 고분자 체인들 사이의 공유결합에 의하여 형성된다. 반면, 물리적 이온성 젤, 또는 물리 가교된 이온성 젤은 수소결합 및 결정화와 같은 비공유결합에 의하여 상호 결합된다. 최초의 화학적 이온성 젤은 이미다졸륨 및 피리디늄 양이온 기반 이온성 액체 내에서 비닐계 모노머를 직접 중합함에 의하여 형성되었다. 화학적 고분자 네트워크는 텔레킬릭 고분자와 가교제를 공유결합시켜 얻을 수도 있다. 반면, 초기 물리적 젤은 원하는 이온성 액체 내에서 가용성인 부분과 불용성인 부분을 갖는 성분 블록을 포함하는 ABA 및 ABC와 같은 트라이블록 코폴리머에 기초하여 제조되었다. 랜덤 코폴리머 호스트를 사용한 물리적 젤 또한 보고된 바 있다.
- [0011] 그러나, 코폴리머를 이용한 방법은 합성 및 코폴리머에 적용될 수 있는 모노머가 한정된다는 점에 의하여 제약을 받는다. 특정 모노머 쌍을 갖는 코폴리머 중합이 가능한 경우에도, 반응 조건에 따라 모노머들의 반응성과 이들의 비율이 차이가 나기 때문에, 원하는 순서와 분자량을 갖는 코폴리머를 얻는 것은 매우 복잡하고 어렵다.
- [0013] 미국 공개특허 US2016/0293998은 바이폴라 배터리를 위한 코폴리머와 관련된 발명으로, 전해질에 가용성인 폴리머 세그먼트와 불용성인 폴리머 세그먼트를 포함하여, 일정 온도 이상의 온도에서 물리적 겔화를 가능하게 하는 코폴리머에 관한 기술을 개시하고 있다. 그러나 상기 기술은 다이블럭 또는 트라이블럭 코폴리머를 사용하고 있다는 점에서 상기한 바와 같은 단점을 가지고 있다.
- [0015] 미국 등록특허 US9,350,046은 물리 가교된 젤 전해질에 관한 발명으로, 블록 코폴리머를 호스트로 사용하고 있으며, 구체적으로는 PEO 블록과, 폴리아미드 블록 또는 폴리테레프탈레이트 블록의 코폴리머를 개시하고 있다. 상기 기술 역시, 물리 가교된 젤을 개시하고 있기는 하나, 블록 코폴리머를 이용하여 호스트를 형성하고 있다는 점에서, 상기한 바와 같은 문제점들을 가지고 있다.
- [0017] 이에 본 발명에서는 기존 방법들의 복잡성과 비용 문제를 해결할 수 있는 이온성 액체 내에서의 호모폴리머의 결정화를 사용한 물리적 이온성 젤을 연구하여 본 발명을 완성하였다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0019] (특허문헌 0001) 미국 공개특허 US2016/0293998
(특허문헌 0002) 미국 등록특허 US9,350,046

발명의 내용

해결하려는 과제

[0020] 본 발명의 목적은 호모 폴리머를 포함하면서도 물리 가교된 이온성 젤 및 이의 제조방법, 이를 포함하는 전해질과, 이와 같은 전해질을 포함하는 트랜지스터를 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

[0022] 이를 위하여 본 발명은

[0023] 비닐계 호모폴리머, 이온성 액체를 포함하고, 결정질과 비정질의 분리된 상을 포함하는 것을 특징으로 하는 물리 가교된 이온성 젤을 제공하고,

[0024] 또한 본 발명은

[0025] 비닐계 호모폴리머를 용매에 용해시키는 단계;

[0026] 용매에 이온성 액체의 이온 성분을 용해시키는 단계;

[0027] 상기 비닐계 호모폴리머가 용해된 용액과 이온성 액체의 이온 성분이 용해된 용액을 혼합하는 단계; 및

[0028] 혼합된 용액으로부터 용매를 제거하는 단계;

[0029] 를 포함하는 것을 특징으로 하는 물리 가교된 이온성 젤의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

[0031] 본 발명에 따르면, 호모 폴리머를 사용하면서도 물리 가교된 이온성 젤을 제공할 수 있게 되어, 코폴리머를 사용하는 기존 방법과 비교하여 복잡성과 비용에 있어 현저히 우수한 장점이 있다. 또한, 본 발명에 따른 이온성 젤을 포함하는 전해질은 물리적 특성 및 전기화학적 특성이 우수한 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

[0033] 도 1은 본 발명에 따른 호모 폴리머를 포함하는 이온성 젤의 개념도이고,

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 이온성 젤의 사진이고,

도 3은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 이온성 젤의 SEM 사진이고,

도 4는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 이온성 젤의 FTIR 그래프이고,

도 5는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 이온성 젤의 DSC 그래프이고,

도 6은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 이온성 젤의 XRD 그래프이고,

도 7은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 이온성 젤의 비정전용량을 보여주는 그래프이고,

도 8은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 이온성 젤의 스트레스-스트레인 그래프이고,

도 9는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 이온성 젤을 포함하는 박막 트랜지스터의 개념도이고,

도 10은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 트랜지스터의 소자 특성을 보여주는 그래프이고, 및

도 11은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 이온성 젤의 TGA 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0034] 본 발명에서 '물리적 이온성 젤', '물리적 젤', '물리 가교된 이온성 젤', '물리 가교된 젤'은 모두 동일한 의미로 사용된다. 또한, '화학적 이온성 젤', '화학적 젤', '화학 가교된 이온성 젤', '화학 가교된 젤'은 모두 동일한 의미로 사용된다.

- [0036] 본 발명은 물리 가교된 이온성 젤에 관한 발명으로, 구체적으로는 호모 폴리머를 사용하면서도 물리 가교되어 결정질과 비정질의 분리된 상을 포함하는 이온성 젤에 관한 발명이다. 이하 본 발명을 구체적으로 설명한다.
- [0038] 본 발명은 비닐계 호모폴리머, 이온성 액체를 포함하고, 결정질과 비정질의 분리된 상을 포함하는 것을 특징으로 하는 물리 가교된 이온성 젤을 제공한다.
- [0040] 이하 본 발명에 따른 이온성 젤을 각 구성별로 상세히 설명한다.
- [0042] 본 발명에 따른 이온성 젤은 물리 가교된 이온성 젤이다. 고분자 이온성 젤은 이들의 호스트 네트워크의 가교 특성에 따라 화학적 이온성 젤과 물리적 이온성 젤로 구분된다. 화학적 이온성 젤, 또는 화학 가교된 이온성 젤은 고분자 체인들 사이의 공유결합에 의하여 형성된다. 반면, 물리적 이온성 젤, 또는 물리 가교된 이온성 젤은 수소결합 및 결정화와 같은 비공유결합에 의하여 상호 결합된다.
- [0044] 본 발명에 따른 물리 가교된 이온성 젤은 비닐계 호모폴리머를 포함한다. 기존의 물리적 젤은 원하는 이온성 액체 내에서 가용성인 부분과 불용성인 부분을 갖는 성분 블록을 포함하는 코폴리머를 사용하여 젤 내에 유리질 부분과 비정질 부분의 상분리를 형성할 수 있었다. 그러나, 본 발명은 비닐계 호모폴리머를 사용하여 결정질과 비정질의 상분리된 이온성 젤을 얻을 수 있다는 점이 특징이다.
- [0046] 본 발명의 물리 가교된 이온성 젤에서 사용가능한 비닐계 호모폴리머는 폴리 비닐리덴 플루오라이드(PVDF), 폴리비닐 플루오라이드 (PVF), 폴리비닐 클로라이드(PVC), 폴리비닐 알코올(PVA), 폴리에틸렌(PE), 폴리프로필렌(PP), 및 폴리스티렌(PS)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종일 수 있으나, 이온성 액체와 함께 이온성 젤을 형성하였을 때, 결정질 부분과 비정질 부분으로 상분리를 얻을 수 있는 비닐계 호모폴리머라면 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0047] 본 발명은 이상과 같은 이온성 젤을 비닐계 호모폴리머를 사용하여 제조할 수 있어, 기존의 코폴리머를 사용하는 기술과 비교하여, 적절한 폴리머 조합을 얻기 위하여 반복적인 연구를 할 필요가 없고, 또한 적절한 함량 비율을 도출하기 위하여 반복적인 실험을 수행할 필요가 없는 장점이 있다.
- [0049] 본 발명에 따른 물리 가교된 이온성 젤은 이온성 액체를 포함한다. 본 발명에 따른 이온성 액체는 비닐계 호모폴리머 네트워크에 의하여 지지되며, 상기 이온성 액체 내에서 본 발명에 따른 비닐계 호모폴리머는 결정질과 비정질로 상분리되어 존재하게 된다.
- [0051] 본 발명에서 사용되는 이온성 액체는 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 비스(트리플루오로메틸설포닐)이미드 ([EMI][TFSI]), 1-부틸-3-메틸이미다졸륨 비스(트리플루오로메틸설포닐)이미드 ([BMI][TFSI]), 1-부틸-3-메틸이미다졸륨 헥사플루오로포스페이트 ([BMI][PF₆]), 1-부틸-3-메틸이미다졸륨 테트라플루오로보레이트 ([BMI][BF₄]), 1-부틸-1-메틸피롤리디늄 비스(트리플루오로메틸설포닐)이미드 [BMPYR][TFSI], 1-부틸-1-메틸피롤리디늄 트리스(펜타플루오로에틸)트리플루오로포스페이트([BMPYR][FAP]), 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 트리스(펜타플루오로에틸)트리플루오로포스페이트 [EMI][FAP], 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 비스(플루오로설포닐)이미드 ([EMI][FSI]) 및 에틸-디메틸-프로필암모늄 비스(트리플루오로메틸설포닐)이미드([EDMPA][TFSI])로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 이온 성분으로 포함할 수 있으나, 상기 비닐계 호모폴리머와 함께 이온성 젤을 형성하였을 때, 결정질 부분과 비정질 부분으로 상분리를 얻을 수 있는 이온성 액체의 이온 성분이라면 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.

- [0053] 본 발명에 따른 물리 가교된 이온성 젤은 비닐계 호모 폴리머가 지지체로서의 역할을 하여 이온성 젤의 물리적 특성이 크게 개선되는 장점이 있다. 또한 본 발명에 따른 물리 가교된 이온성 젤은 결정질과 비정질의 분리된 상을 포함하여 화학적 및 전기 화학적 특성이 개선되는 장점이 있다.
- [0055] 본 발명에 따른 물리 가교된 이온성 젤은 PVDF 호모폴리머와 이온 성분으로 [EMI][TFSI]를 포함하는 이온성 액체를 포함할 수 있다. 이를 통하여 본 발명의 이온성 젤은 젤 내에서 PVDF 호모폴리머가 결정질인 부분과 비정질인 부분으로 상이 분리되어, 이온성 젤의 물리적 특성이 향상됨과 동시에, 화학적 및 전기화학적 특성도 향상되는 장점이 있다.
- [0057] 또한, 본 발명은
- [0058] 비닐계 호모폴리머를 용매에 용해시키는 단계;
- [0059] 용매에 이온성 액체의 이온 성분을 용해시키는 단계;
- [0060] 상기 비닐계 호모폴리머가 용해된 용액과 이온성 액체의 이온 성분이 용해된 용액을 혼합하는 단계; 및
- [0061] 혼합된 용액으로부터 용매를 제거하는 단계;
- [0062] 을 포함하는 것을 특징으로 하는 물리 가교된 이온성 젤의 제조방법을 제공한다.
- [0064] 이하, 본 발명에 따른 제조방법을 각 단계별로 상세히 설명한다.
- [0066] 본 발명에 따른 물리 가교된 이온성 젤의 제조방법은 비닐계 호모폴리머를 용매에 용해시키는 단계를 포함한다. 이때 사용되는 용매는 비닐계 호모폴리머와 이온성 액체의 이온 성분을 함께 용해시킬 수 있는 용매이면 특별히 제한되지 않으며, 예를 들어 아세톤을 사용할 수 있다.
- [0068] 본 발명에 따른 물리 가교된 이온성 젤의 제조방법은 용매에 이온성 액체의 이온 성분을 용해시키는 단계를 포함한다. 비닐계 호모폴리머를 용해시키는 용매와 이온성 액체의 이온성분을 용해시키는 용매는 동일 용매일 수 있고, 비닐계 호모 폴리머와 이온성 액체의 이온 성분을 함께 용해시킬 수 있는 용매이면 특별히 제한되지 않으며, 예를 들어 아세톤을 사용할 수 있다.
- [0070] 한편, 추후 제조되는 이온성 젤의 균일한 특성을 위하여, 비닐계 호모폴리머와 이온성 액체의 이온 성분이 용매에 용해된 이후, 용액을 충분히 교반하는 것이 바람직하다. 이때 교반은 용매를 제거하는 단계 이전에 수행되는 것이 바람직하다. 용매를 제거할수록 점도가 높아지기 때문에, 그 전에 충분히 교반을 수행하는 것이 이온성 젤의 균일한 특성을 위하여 바람직하다.
- [0072] 본 발명에 따른 물리 가교된 이온성 젤의 제조방법은 상기 비닐계 호모폴리머가 용해된 용액과 이온성 액체의 이온 성분이 용해된 용액을 혼합하는 단계 및 혼합된 용액으로부터 용매를 제거하는 단계를 포함한다. 비닐계 호모폴리머와 이온성 액체의 이온 성분 용해를 위하여 사용된 용매는 균일한 용액을 형성한 후, 제거됨으로써 이온성 젤을 얻을 수 있다. 용매를 제거하는 단계는 다양한 방법으로 수행될 수 있으나, 사용되는 용매가 주로 환경에 유해한 성분을 포함하는 경우가 많으므로, 이를 고려하여 용매를 제거하는 것이 바람직하다.
- [0074] 본 발명에 따른 물리 가교된 이온성 젤의 제조방법에서 사용되는 비닐계 호모폴리머는 폴리 비닐리덴 플루오라이드(PVDF), 폴리비닐 플루오라이드 (PVF), 폴리비닐 클로라이드(PVC), 폴리비닐 알코올(PVA), 폴리에틸렌(PE), 폴리프로필렌(PP), 및 폴리스티렌(PS)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종일 수 있으나, 이온성 액체와 함께 이온성 젤을 형성하였을 때, 결정질 부분과 비정질 부분으로 상분리를 얻을 수 있는 비닐계 호모폴리머라면 반

드시 이에 한정되는 것은 아니다.

- [0076] 본 발명에 따른 물리 가교된 이온성 젤의 제조방법에서 사용되는 이온성 액체는 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 비스(트리플루오로메틸설포닐)이미드([EMI][TFSI]), 1-부틸-3-메틸이미다졸륨 비스(트리플루오로메틸설포닐)이미드([BMI][TFSI]), 1-부틸-3-메틸이미다졸륨 헥사플루오로포스페이트([BMI][PF₆]), 1-부틸-3-메틸이미다졸륨 테트라플루오로보레이트([BMI][BF₄]), 1-부틸-1-메틸피롤리디늄 비스(트리플루오로메틸설포닐)이미드([BMPYR][TFSI]), 1-부틸-1-메틸피롤리디늄 트리스(펜타플루오로에틸)트리플루오로포스페이트([BMPYR][FAP]), 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 트리스(펜타플루오로에틸)트리플루오로포스페이트([EMI][FAP]), 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 비스(플루오로설포닐)이미드([EMI][FSI]) 및 에틸-디메틸-프로필암모늄 비스(트리플루오로메틸설포닐)이미드([EDMPA][TFSI])로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 이온 성분으로 포함할 수 있으나, 상기 비닐계 호모폴리머와 함께 이온성 젤을 형성하였을 때, 결정질 부분과 비정질 부분으로 상분리를 얻을 수 있는 이온성 액체의 이온 성분이라면 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0078] 본 발명에 따른 물리 가교된 이온성 젤의 제조방법은 비닐계 호모폴리머로 PVDF를 이온성 액체의 이온 성분으로 [EMI][TFSI]를 사용할 수 있으며, 이때 비닐계 호모폴리머와 이온성 액체의 이온 성분을 용해시키기 위한 용매는 다양한 용매를 사용할 수 있고, 구체적인 예로는 아세톤을 사용할 수 있다.
- [0080] 한편, 본 발명에 따른 제조방법에서 상기 혼합된 용액으로부터 용매를 제거하는 단계의 이전 단계는
- [0081] 비닐계 호모폴리머를 용매에 용해시키는 단계; 및
- [0082] 상기 비닐계 호모폴리머가 용해된 용액에 이온성 액체의 이온 성분을 용해시키는 단계;로 수행될 수 있다. 즉, 비닐계 호모폴리머와 이온성 액체의 이온 성분이 각각 용매에 용해된 이후 이들이 혼합될 수도 있고, 또는 비닐계 호모폴리머를 용매에 용해시킨 후, 여기에 이온성 액체의 이온 성분을 도입하여 용해시켜 용액을 제조할 수도 있다.
- [0084] 본 발명에 따른 물리 가교된 이온성 젤의 제조방법에서 제조된 이온성 젤은 호모폴리머를 사용함에도 불구하고, 결정질 부분과 비정질 부분으로 상분리가 되고, 이에 따라 이온성 젤의 화학적 및 전기화학적 특성이 향상된다. 이와 같은 상분리는 본 발명의 제조방법 중 용매를 제거하는 단계에서 이루어진다. 본 발명에 따른 제조방법에서 사용되는 비닐계 호모폴리머는 용매가 제거되는 과정에서 이온성 액체 내에서 일부는 결정화되고 일부는 비정질 상태로 남아있게 되어, 최종적으로 제조되는 이온성 젤 내에는 결정질 부분과 비정질 부분의 분리된 상이 존재하게 된다.
- [0086] 본 발명의 제조방법에 따르면, 기존과 같이 코폴리머를 사용하지 않고도 물리 가교된 이온성 젤을 제조할 수 있게 되어, 적절한 폴리머 조합을 얻기 위하여 및 적절한 비율을 도출하기 위하여 반복적 실험을 할 필요가 없는 장점이 있다.
- [0088] 또한, 본 발명은 본 발명에 따른 물리 가교된 이온성 젤을 포함하는 전해질을 제공한다. 본 발명에 따른 이온성 젤을 전해질로 사용하는 경우, 비닐계 호모폴리머 호스트에 의하여 이온성 젤의 물리적 특성이 향상되고, 결정질과 비정질의 분리된 상을 포함하는 이온성 젤의 특성에 의하여 전기화학적 특성이 향상되어, 전해질로서 우수한 장점을 갖는다.
- [0090] 나아가, 본 발명은 본 발명에 따른 전해질을 포함하는 박막 트랜지스터를 제공한다. 본 발명에 따른 전해질은 물리적 특성이 우수하고, 나아가 이온 전도도 및 정전용량 등 전기화학적 특성이 우수하여, 이를 포함하는 본 발명에 따른 박막 트랜지스터는 전기적 특성이 크게 개선되는 장점이 있다.

- [0092] 이하 본 발명을 실시예 및 실험예를 통하여 보다 구체적으로 설명한다. 그러나, 이하의 실시예 및 실험예에서 개시하고 있는 사항들은 본 발명의 구체적 설명을 위한 것일 뿐, 본 발명의 권리범위가 이하의 실시예 및 실험예 관련 기재 사항에 의하여 한정되는 것은 아니다.
- [0094] <실시예 1>
- [0095] 이온성 젤의 제조 1
- [0096] PVDF 고분자($M_n=107000$, $M_w=275000$)는 Sigma-Aldrich 사에서 구입했고, [EMI][TFSI](high purity)는 Merck사에서 구입하여 사용하였다. PVDF 고분자와 [EMI][TFSI]를 순서대로 50 °C에서 2 시간동안 아세톤(Sigma-Aldrich사)에 용해시켜 전구체 용액을 제조하였다. 고분자, [EMI][TFSI], 및 용매의 중량비는 1:4:7이었다. 전구체 용액을 스핀코팅하여 용매를 제거하고 박막 이온 젤을 제조하였다. 스핀코팅으로 형성된 이온 젤의 두께는 약 12 μm 였다. 제조된 이온성 젤의 사진을 도 2(a)에 나타내었다.
- [0098] <실시예 2>
- [0099] 이온성 젤의 제조 2
- [0100] 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 전구체 용액을 제조하고, 용매 캐스팅법에 의하여 이온 젤을 제조하였다. 최종 이온 젤의 두께는 약 400 μm 였다. 제조된 이온성 젤의 사진을 도 2(b)에 나타내었다.
- [0102] <실시예 3>
- [0103] 이온 젤을 이용한 박막 트랜지스터의 제조
- [0104] Invar 36 스텐실 마스크를 이용하여 열증착에 의하여 소스 컨택과 드레인 컨택이 SiO_2 기판 상에 패터닝되었다. 이때 소스와 드레인 컨택은 3 nm Cr과 37 nm Au를 순차적으로 증착하여 형성하였고, 채널의 길이와 폭은 각각 100 μm 및 1000 μm 였다. 이와 같이 패터닝된 기판은 5분씩 아세톤, 이소프로필 알콜, 및 메틸 알콜 내에서 순서대로 초음파처리되었고, 메틸 알콜로 세척된 후, 질소 가스로 건조되었다. P3HT/클로로폼 용액(3mg/mL)을 2000 rpm으로 60 초 동안 스핀코팅하여 P3HT 반도체 채널을 형성하였다. 상기 실시예 1에서 제조된 이온성 젤을 레이저 블레이드로 절단한 후 P3HT 반도체 상에 트위저를 이용하여 적층하였다. 상기 이온성 젤 상에 PEDOT:PSS를 도입하여 게이트 컨택을 형성하였다. PEDOT:PSS의 전기 전도성을 향상시키기 위하여 PEDOT:PSS 용액에 에틸렌 글리콜(10 wt%)이 추가되었다. 제조된 박막 트랜지스터의 개념도를 도 9에 나타내었다.
- [0106] <실험예 1>
- [0107] 이온성 젤의 모폴로지 및 열적 특성 분석
- [0108] 본 발명에 따라 제조된 이온성 젤의 모폴로지 및 열적 특성을 확인하기 위하여 다음과 같은 실험을 수행하였다. 이하의 실험 결과에 대한 분석은 하나의 예시적인 분석일 뿐, 반드시 이에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 청구하는 권리범위가 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0109] 본 발명의 실시예 1의 이온성 젤, PVDF 고분자, [EMI][TFSI]에 대하여 Scanning electron microscope(SEM), Fourier transform infrared spectroscopy(FTIR), 및 Differential scanning calorimetry(DSC)와 Thermogravimetric analysis(TGA)를 이용하여 측정하였고, 실시예 2의 이온성 젤, PVDF 고분자에 대하여 X-ray diffraction(XRD) 측정을 수행하였다.
- [0111] 구체적으로, 실시예 1의 이온성 젤을 NeoScope JCM-5000 (JEOL) SEM으로 분석하였고, 실시예 1의 이온성 젤, PVDF 고분자, [EMI][TFSI]를 VERTEX 80 V (Bruker) FTIR로 분석하였고, 실시예 1의 이온성 젤, PVDF 고분자, [EMI][TFSI]에 대하여 램프속도 10 °C/min에서 - 70 내지 200 °C의 온도범위에서 JADE DSC(PerkinElmer)를 이

용하여 2차 가열 및 냉각에 의하여 DSC 데이터를 얻었고, 실시예 2의 이온성 젤 및 PVDF 고분자를 DMAX-2500 (Rigaku) XRD로 분석하였다. 실시예 1의 이온성젤, PVDF 고분자, [EMI][TFSI]에 대한 TGA 곡선은 질소 분위기에서 10 °C/min의 가열속도로 25 내지 800 °C의 온도범위에서 TGA Q50(TA Instrument)로 기록되었다.

[0113] 상기 실험에 따른 SEM 사진을 도 3에, FTIR 그래프를 도 4에, DSC 그래프를 도 5에, XRD 그래프를 도 6에 나타내었다.

[0115] 도 3을 통하여 수많은 상분리된 PVDF 결정 도메인을 확인할 수 있다.

[0117] 도 4를 보면, 호모 폴리머 이온성 젤 내의 PVDF 결정상 존재를 확인할 수 있다. 아세톤으로부터 캐스팅된 순수 PVDF 고분자는 α -상 PVDF 크리스탈에 대응되는 762 및 974 cm^{-1} 에서의 IR 밴드를 보여준다. 이온성 액체를 추가함에 따라, 이와 같은 α 피크는 억제되고, 840 및 1279 cm^{-1} 에서의 새로운 피크가 나타나고, 이를 통하여 β -상 PVDF 결정이 형성되는 것을 확인할 수 있다. [EMI][TFSI]에서 유래한 IR 피크인 740, 1053, 1134 및 1348 cm^{-1} 피크도 확인된다.

[0119] 도 5의 그래프를 보면, PVDF 고분자가 이온성 젤 내에서 결정화된다는 것을 보여주고 있다. 이온성 젤의 그래프는 약 -10 및 125 °C에서 복수의 흡열피크를 보여주고 있고, 이는 각각 [EMI][TFSI]와 PVDF 결정이 용융전이된다는 것을 보여주고 있는 것이다. DSC 곡선 상의 [EMI][TFSI] 용융 피크는 용융염의 구조적 정렬을 의미할 수 있다. 이온성 젤 내의 PVDF 용융 피크는 약해지고 넓어지고 있으며, 이는 순수 PVDF와 비교하여 낮은 정도의 결정화와 평균 결정 크기의 감소를 의미한다. PVDF 용융 엔탈피(13.4 J/g)에 기초하여 계산된 이온성 젤의 결정화도는 12.8 %이다. 이와 같은 낮은 수준의 젤 결정화도를 통하여 도 3의 SEM 이미지에서 보이는 상분리된 도메인이 상당한 수준의 비정질 고분자 체인을 포함하고 있다는 것을 예상할 수 있다.

[0121] 도 6에 따르면, PVDF 고분자의 경우, α -상 결정의 (100), (110), (021), (200), 및 (002)/(131) 평면을 각각 나타내는 $2\theta=18.44^\circ$, 20.24° , 26.86° , 36.00° , 및 38.68° 에서의 상대적으로 강한 회절피크를 확인할 수 있다. PVDF 이온성 젤의 피크를 보면, PVDF 고분자를 다량의 이온성 액체와 혼합함에 따라, 회절 피크가 더 넓어지고 약해지고 있는 것을 확인할 수 있다. 20.06° 및 약 39° 에서의 넓은 피크는 각각 β -상 PVDF 결정의 (010)/(110)/(200) 및 (120)/(011) 평면을 나타내는 것일 수 있다. 또한, 12.46° (d 스페이싱 7.10 Å)에서 새로운 피크를 확인할 수 있다. 이는 [EMI][TFSI]의 액상 구조에서 비롯되었거나, 또는 β -상 결정의 (100) 평면에 해당하는 것일 수 있다.

[0123] 상기 실험 결과들에 따르면, 본 발명에 따른 이온성 젤 내에 네트워크의 정선으로 기능하는 상분리된 PVDF 결정이 존재함을 알 수 있다.

[0125] <실험예 2>

[0126] 이온성 젤의 전기적 및 물리적 특성 분석

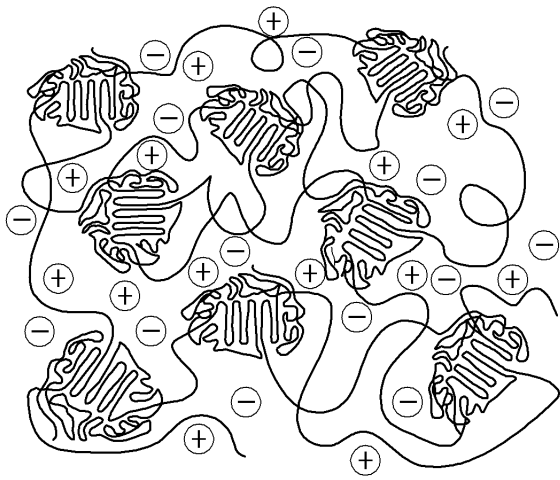
[0127] 본 발명의 실시예 1에 따라 제조된 이온성 젤의 정전용량 및 이온 전도도를 상온에서 10 mV의 AC 진폭으로 1 내지 10^6 Hz의 주파수로 AUTOLAB 전기화학 임피던스 스펙트로스코프(Echem-Technology)를 사용하여 측정하였다. 측정을 위하여 Au/실시예 1에 따른 이온성 젤/PEDOT:PSS로 이루어진 샌드위치형 장치를 구성하였다. 비정전용량은 $C'=-1/2\pi fAZ''$ 의 식에 따라 계산되었다(여기서, f는 주파수이고, A는 전극의 면적, Z''는 임피던스의 허수부이다.). 이온성 젤의 전기 전도도(σ)는 $\sigma=1/Z'A$ (여기서, l은 이온성 젤의 두께이고, A는 전극의 면적이고, Z'는 임피던스의 실수부이다.)의 식을 사용하여 고주파에서 플레투 Z'으로부터 계산되었다. 실험 결과는

도 7에 나타내었다.

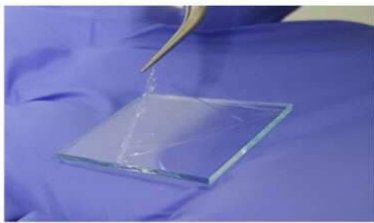
- [0129] 또한, 실시예 1에서 제조된 이온성 젤에 대하여 6 mm/min의 일정한 연장속도에서 Instron 5569 만능 테스트기를 사용하여 인장특성을 측정하였다. 실험 결과는 도 8에 나타내었다.
- [0131] 도 7에 따르면, 본 발명에 따른 이온성 젤의 비정전용량은 1 Hz에서 $25 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ 이고, 100 kHz에서 $1 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ 를 초과하는 것을 알 수 있다. 고주파 플레투에서 벌크 저항으로부터 계산된 본 발명에 따른 이온성 젤의 상온 이온 전도도는 $2.9 \pm 0.7 \text{ mS}/\text{cm}$ 였다.
- [0133] 도 8에 따르면, 본 발명에 따른 이온성 젤의 평균 탄성 모듈러스는 $3.9 \pm 0.7 \text{ MPa}$ 임을 알 수 있다. 이와 같은 모듈러스는 이온 전도도가 $1 \text{ mS}/\text{cm}$ 를 초과하는 이온 전도성 고체 고분자 전해질 중 최고로 높다.
- [0135] <실험예 3>
- [0136] 박막 트랜지스터의 전기적 특성 분석
- [0137] 본 발명에 따른 실시예 3의 박막 트랜지스터의 전기적 특성을 확인하기 위하여 이하와 같은 실험을 수행하였다.
- [0139] 본 발명의 실시예 3에 의하여 제조된 박막 트랜지스터의 전류-전압(I-V) 곡선은 정상 조건에서 Keithley 4200 SCS/F 반도체 파라미터 분석기와 연결된 MS-Tech 프로브 스테이션으로 측정되었고, 그 결과를 도 10에 나타내었다. 이때 전압 스위프 속도(voltage sweeping rate)는 $17 \text{ mV}/\text{s}$ 였다.
- [0141] 도 10(a)는 서로 다른 V_G 에 대한 본 발명에 따른 트랜지스터의 아웃풋 곡선(I_D - V_D)을 보여준다. 여기서, I_D 는 드레인 전류, V_D 는 드레인 전압, V_G 는 게이트 전압을 의미한다. 도 10(a)에 따르면, V_G 가 증가함에 따라 I_D 가 증가하는 것을 알 수 있다. 이를 통하여, 게이트 바이어스를 증가시킴에 따라 본 발명에 따른 이온성 젤이 반도체 층에서 적절히 홀 캐리어의 축적을 달성하고 있음을 알 수 있다.
- [0143] 도 10(b)는 본 발명의 실시예 3에 따른 트랜지스터의 트랜스퍼 특성(I_D - V_G)을 보여준다. 채널 전류 I_D 는 -0.1 V 의 일정한 V_D 에서 $17 \text{ mV}/\text{s}$ 의 스위프 속도로 0.7 V 내지 -0.5 V 사이의 범위에서 V_G 를 적용하여 측정되었다. 장치는 1 V 미만의 매우 낮은 전압에서 완전히 켜다가 껐고, 약 10^5 정도의 높은 온/오프 전류 비를 보여주었다. 도 10(b)에서 $81 \text{ mV}/\text{dec}$ 의 작은 문턱전압 이하에서의 기울기 $SS(SS=dV_G/d(\log_{10}I_D))$ 는 트랜지스터가 적절한 스위칭 퍼포먼스를 나타내고 있다는 것을 보여준다. 리니어 영역에서의 홀 캐리어 모빌리티(μ)는 $\mu = (L/W)(I_D/epV_D)$ 의 식으로 계산될 수 있고, 본 발명에 따른 트랜지스터의 측정된 평균 홀 캐리어 모빌리티는 $2.9 \pm 0.82 \text{ cm}^2/(\text{Vs})$ 였다.
- [0145] 도 10(c)에 따르면, 세츄레이션 영역에서 수집된 $I_D^{1/2}$ 는 적용된 V_G 에 대하여 적절히 정의된 선형 관계를 보여주고 있음을 알 수 있다. 이와 같은 결과를 통하여 본 발명에 따른 트랜지스터가 적절한 장치 성능을 보여주고 있음을 알 수 있고, 따라서 본 발명에 따른 호모 폴리머 이온성 젤이 전해질 게이팅 실험에서 고용량 게이트 유전체로서 효과적이라는 것을 알 수 있다.

도면

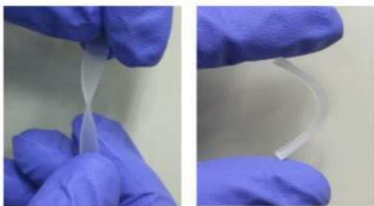
도면1



도면2

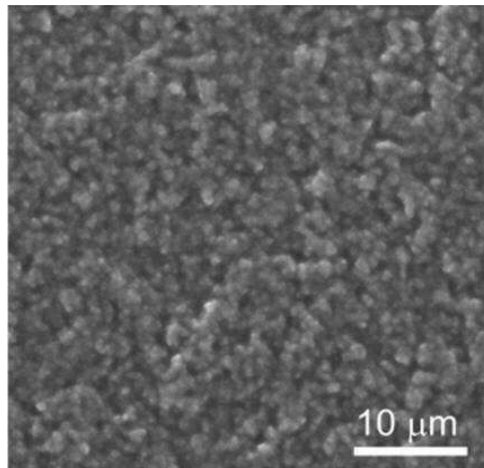


(a)

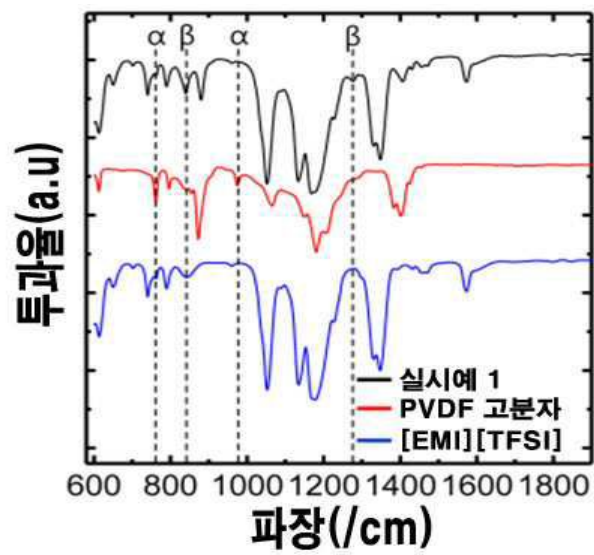


(b)

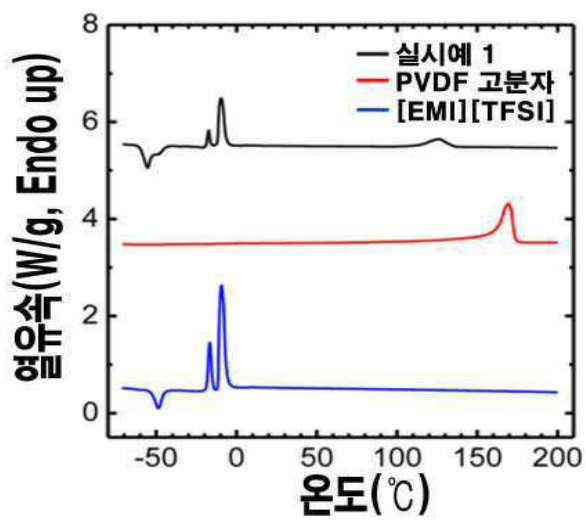
도면3



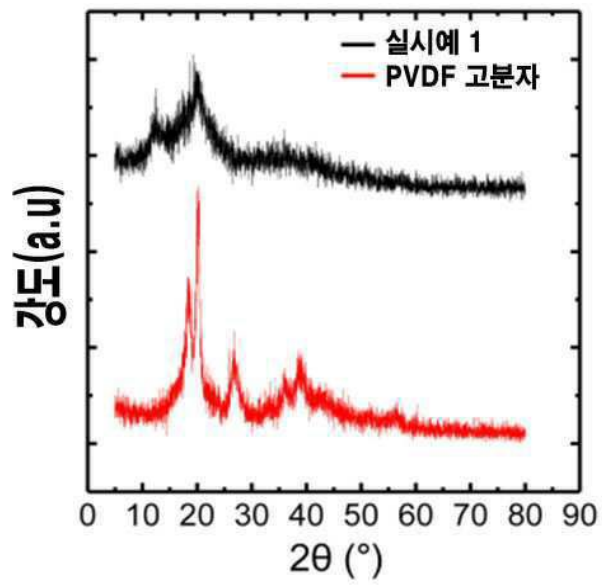
도면4



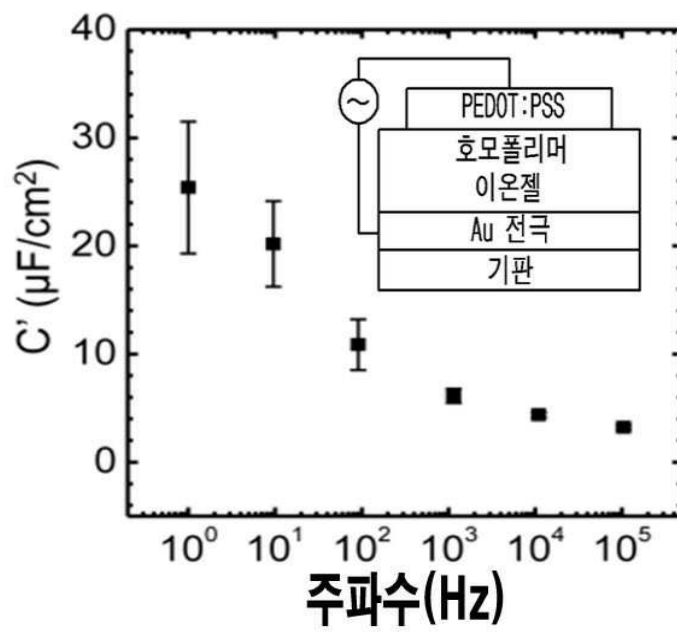
도면5



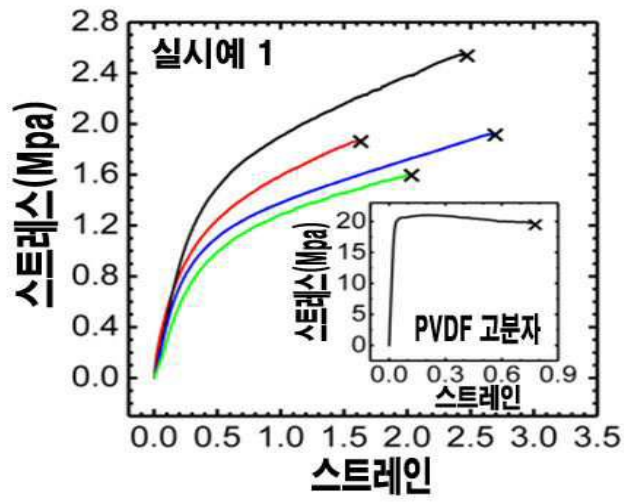
도면6



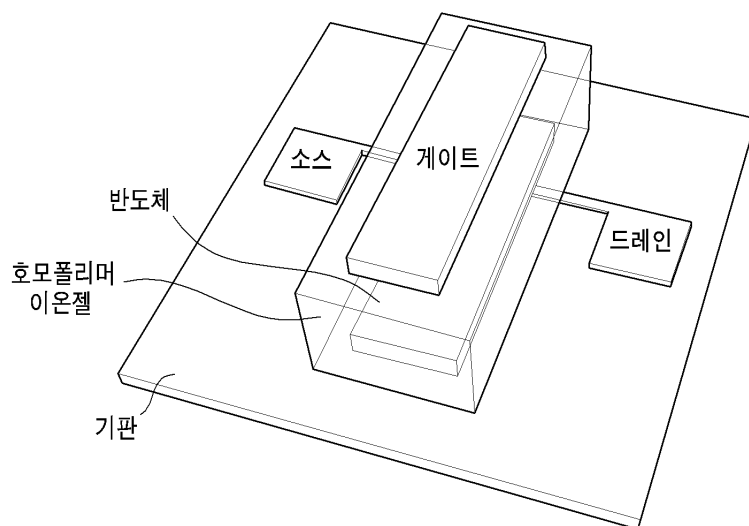
도면7



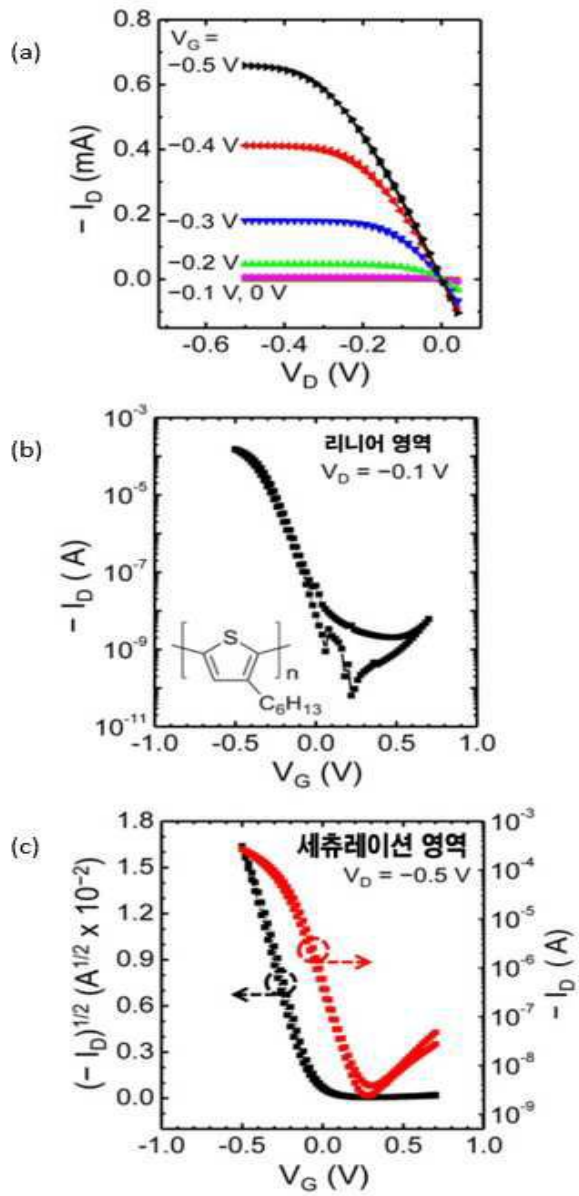
도면8



도면9



도면10



도면11

