



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0010812
(43) 공개일자 2020년01월31일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01B 5/14 (2006.01) C08J 5/18 (2006.01)
C08J 7/04 (2020.01) H01B 13/00 (2006.01)
H01B 3/30 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01B 5/14 (2013.01)
C08J 5/18 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0085350
(22) 출원일자 2018년07월23일
심사청구일자 2018년07월23일

(71) 출원인
연세대학교 산학협력단
서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대학교)
(72) 발명자
김중현
서울특별시 종로구 창의문로5나길 4-1 (부암동)
조원석
서울특별시 강서구 등촌로 163, 125동 1903호(등촌동, 등촌아이파크아파트)
(74) 대리인
(뒷면에 계속)
특허법인다나

전체 청구항 수 : 총 10 항

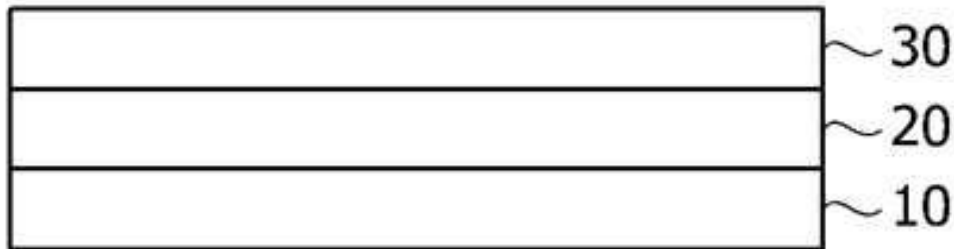
(54) 발명의 명칭 전도성 고분자층의 안정성을 향상시키기 위한 보호층을 포함하는 복합소재 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 전도성 고분자층의 안정성을 향상시키기 위한 보호층을 포함하는 복합소재에 관한 것이다. 본 발명에 따른 복합소재는, 전도성 고분자층에 보호층을 포함하더라도 전도성 고분자의 투명도와 유연성을 유지할 수 있고, 소수성, 내수성, 및 내열성을 개선시킬 수 있으며, 표면 경도 또한 향상시킬 수 있어, 화학적·물리적으로 안정화 될 수 있다.

대표도 - 도1

100



(52) CPC특허분류

C08J 7/042 (2013.01)

H01B 13/0016 (2013.01)

H01B 13/0036 (2013.01)

H01B 3/30 (2013.01)

(72) 발명자

이진근

서울특별시 성북구 장월로1길 28, 115동 2106호(상월곡동, 동아에코빌아파트)

김영노

경기도 안양시 동안구 관평로138번길 12, 102동 102호(평촌동, 초원성원아파트)

조한결

경기도 시흥시 은행로 108, 303동 1102호(은행동, 벽산아파트)

이흥주

서울특별시 송파구 백제고분로18길 4-24, 501호(잠실동)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2018058909

부처명 과학기술정보통신부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 나노·소재기술개발

연구과제명 유기 투명전극용 고전도성 고분자 나노입자 제조 및 공정 원천기술 연구

기 여 율 1/2

주관기관 연세대학교 산학협력단

연구기간 2017.09.01 ~ 2018.04.30

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2009-0093823

부처명 과학기술정보통신부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 대학중점연구소지원사업

연구과제명 나노과학기술연구소

기 여 율 1/2

주관기관 연세대학교 산학협력단

연구기간 2009.09.01 ~ 2018.08.31

명세서

청구범위

청구항 1

기재층;

기재층의 일면 또는 양면에 형성된 전도성 고분자층; 및

기재층과 전도성 고분자층이 인접한 면의 타면에 형성된 보호층;을 포함하고,

보호층은, 실란계 물질과 고분자가 중합된 구조를 포함하는 복합소재.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

보호층은, 보호층 100 중량부에 대해 실란계 물질 70 내지 90 중량부를 포함하는 복합소재.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

고분자는, 전도성 고분자와 친수성 고분자를 포함하는 것인 복합 소재.

청구항 4

제 3 항에 있어서,

보호층은, 고분자 100 중량부에 대해 전도성 고분자 10 내지 20 중량부를 포함하는 복합소재.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

보호층은 물에 대한 접촉각이 40° 이상인 복합소재.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

복합소재는 380 내지 800 nm 파장 범위의 광에 대한 투과도가 78% 이상인 복합소재.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

복합소재는 ASTM D3363에 의거하여 측정된 연필 경도(Pencil Hardness)가 H 등급 이상인 복합소재.

청구항 8

기재층의 일면 또는 양면에 형성된 전도성 고분자층에 실란계 물질을 함유한 고분자 용액을 도포하고 열처리하여 보호층을 제조하는 단계를 포함하는 복합소재의 제조방법.

청구항 9

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 따른 복합소재를 포함하는 대전방지 및 전자파차폐용 필름.

청구항 10

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 따른 복합소재를 포함하는 프렉서블 디스플레이용 전극.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 전도성 고분자층의 안정성을 향상시키기 위한 보호층을 포함하는 복합소재 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 대표적인 전도성 고분자인 폴리(3,4-에틸렌디옥시싸이오펜)[poly(3,4-ethylenedioxythiophene; 이하 'PEDOT'] : 폴리스티렌설포네이트(Polystyrene surfonate; 이하 'PSS')는 수분산이 가능하며, 코팅 시 투명도가 높은 필름을 제공할 수 있어, 다양한 산업에서 이용되고 있다.

[0003] PEDOT:PSS층의 안정성을 향상시키기 위해, 다양한 방법이 시도되었고, 이 중에서 PEDOT:PSS 용액에 실란 계열의 물질을 혼합하여 PSS와 실란 계열 물질간의 가교 결합을 통해 형성된 박막으로부터 PEDOT:PSS층의 안정성을 개선시키는 방안이 제안되었다.

[0004] 그러나, 종래 방법을 이용할 경우, PEDOT:PSS층에 형성된 박막은 PEDOT:PSS가 지닌 고유의 전기적 특성을 저하시켜 먼 저항 대비 투과도가 감소하며, 동시에 전기 전도도가 감소하게 된다.

[0005] 따라서, PEDOT:PSS 고유의 물성을 유지하면서도, 표면을 보호하여 안정성을 개선시킬 수 있는 방법에 대한 연구 개발이 필요한 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 일본공개특허 제2014-162832호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명은 전도성 고분자층의 고유 물성을 유지하면서도 전도성 고분자층의 표면을 보호하여 안정성을 개선시킬 수 있는 복합소재를 제공하는 데에 목적이 있다.

[0008] 또한, 본 발명의 목적은 실란계 물질과 고분자의 가교 결합 및 실란계 물질과 전도성 고분자의 가교결합을 통해 형성된 보호층으로부터 표면의 소수성을 향상시킬 수 있고, 내수성과 내열성이 개선된 복합소재를 제공하는 데에 목적이 있다.

[0009] 또한, 본 발명의 목적은 보호층에 전도성 고분자를 포함함으로써 고온·고습 조건 하에서도 전도성을 유지할 수 있어, 안정성이 부여된 복합소재를 제공하는 데에 목적이 있다.

과제의 해결 수단

[0010] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 일실시에에서, 기재층; 기재층의 일면 또는 양면에 형성된 전도성 고분자층; 및 기재층과 전도성 고분자층이 인접한 면의 타면에 형성된 보호층;을 포함하고, 보호층은, 실란계 물질과 고분자가 중합된 구조를 포함하는 복합소재를 제공한다.

[0011] 또한, 본 발명은 일실시에에서, 기재층의 일면 또는 양면에 형성된 전도성 고분자층에 실란계 물질을 함유한 고분자 용액을 도포하고 열처리하여 보호층을 제조하는 단계를 포함하는 복합소재의 제조방법을 제공한다.

[0012] 또한, 본 발명은 일실시에에서, 복합소재를 포함하는 대전방지 및 전자파차폐용 필름을 제공한다.

[0013] 또한, 본 발명은 일실시에에서, 복합소재를 포함하는 프렉서블 디스플레이용 전극을 제공한다.

[0014] 또한, 본 발명은 일실시에에서, 복합소재를 포함하는 유기전계 발광다이오드를 제공한다.

발명의 효과

[0015] 본 발명에 따른 복합소재는, 전도성 고분자층에 보호층을 포함하더라도 전도성 고분자의 투명도와 유연성을 유지할 수 있고, 소수성, 내수성, 및 내열성을 개선시킬 수 있으며, 표면 경도 또한 향상시킬 수 있어, 화학적·물리적으로 안정화 될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0016] 도 1은 본 출원의 예시적인 복합소재를 나타낸 도면이다.
 도 2a 및 2b는 보호층을 설명하기 위해 나타낸 도면이다.
 도 3은 보호층 형성과정을 나타낸 도면이다.
 도 4는 본 출원의 실시예와, 비교예에 따른 복합소재의 면 저항 측정 결과를 나타낸 도면이다.
 도 5는 본 출원의 실시예와, 비교예에 따른 복합소재의 투과도 측정 결과를 나타낸 도면이다.
 도 6은 본 출원의 실시예에 따른 복합소재의 유연성 평가 결과를 나타낸 도면이다.
 도 7은 본 출원의 실시예와, 비교예에 따른 복합소재의 소수성 평가 결과를 나타낸 도면이다.
 도 8은 본 출원의 실시예와, 비교예에 따른 복합소재의 안정성 평가 결과를 나타낸 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0017] 본 발명은 다양한 변형을 가할 수 있고 여러 가지 실시예를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 상세한 설명에 상세하게 설명하고자 한다.

[0018] 그러나, 이는 본 발명을 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변형, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

[0019] 본 발명에서, "포함한다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

[0020] 또한, 본 발명에서 첨부된 도면은 설명의 편의를 위하여 확대 또는 축소하여 도시된 것으로 이해되어야 한다.

[0021] 본 발명은 전도성 고분자층의 안정성을 향상시키기 위한 보호층을 포함하는 복합소재 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

[0022] 대표적인 전도성 고분자인 PEDOT:PSS는 수분산이 가능하며, 코팅 시 투명도가 높은 전도성 고분자층을 제공할 수 있어, 다양한 산업에서 이용되고 있다.

[0023] PEDOT:PSS층의 안정성을 향상시키기 위해, 다양한 방법이 시도되었고, 이 중에서 PEDOT:PSS 용액에 실란 계열의 물질을 혼합하여 PSS와 실란 계열 물질간의 가교 결합을 통해 형성된 박막으로부터 PEDOT:PSS층의 안정성을 개선시키는 방안이 제안되었다.

[0024] 그러나, 종래 방법을 이용할 경우, PEDOT:PSS층에 형성된 박막은 PEDOT:PSS가 지닌 고유의 전기적 특성을 저하시켜 면 저항 대비 투과도가 감소하며, 동시에 전기 전도도가 감소하게 된다.

[0025] 이에, 본 발명은 전도성 고분자층의 안정성을 향상시키기 위한 보호층을 포함하는 복합소재 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

[0026] 본 발명은 전도성 고분자층의 고유 물성을 유지하면서도 전도성 고분자층의 표면을 보호하여 안정성을 개선시킬 수 있는 복합소재를 제공하는 데에 목적이 있다.

[0027] 또한, 본 발명의 목적은 실란계 물질과 고분자의 가교 결합 및 실란계 물질과 전도성 고분자의 가교결합을 통해 형성된 보호층으로부터 표면의 소수성을 향상시킬 수 있고, 내수성과 내열성이 개선된 복합소재를 제공하는 데에 목적이 있다.

[0028] 또한, 본 발명의 목적은 보호층에 전도성 고분자를 포함함으로써 고온·고습 조건 하에서도 전도성을 유지할 수

있어, 안정성이 부여된 복합소재를 제공하는 데에 목적이 있다.

[0029] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

[0030] **복합소재**

[0031] 도 1을 참조하면, 본 발명은 일실시예에서, 기재층(10); 기재층의 일면 또는 양면에 형성된 전도성 고분자층(20); 및 기재층(10)과 전도성 고분자층(20)이 인접한 면의 타면에 형성된 보호층(30);을 포함하고, 보호층(30)은, 실란계 물질과 고분자가 중합된 구조를 포함하 복합소재(100)를 제공한다.

[0032] 기재층(10)은 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET) 또는 폴리이미드(PI) 등과 같은 프렉서블한 고분자 기재 또는 유리 기재 중 어느 하나일 수 있다.

[0033] 전도성 고분자층(20)은 PEDOT:PSS를 포함할 수 있다.

[0034] PEDOT:PSS는 대표적인 전도성 고분자의 일종으로, 가시광 영역에서 투과도가 좋으며, 물에 녹아 있어 친환경적으로 용액 공정이 가능하고 계다가 안정성이 우수하다.

[0035] 보호층(30)은 평균 두께가 30 내지 70 nm일 수 있다.

[0036] 구체적으로, 보호층(30)은 평균 두께가 30 nm 미만일 경우 보호층의 효과를 기대할 수 없으며, 보호층의 평균 두께가 70 nm를 초과할 경우 물리적·화학적 안정성이 더 향상되지 않고, 필름의 투과도가 감소하게 되어 전기적 특성이 저하되는 문제가 있으므로, 보호층의 평균 두께는 30 내지 70 nm 범위 내인 것이 바람직하며, 구체적으로 보호층의 평균 두께는 평균 두께가 35 내지 65 nm, 40 내지 60 nm 또는 45 내지 55 nm일 수 있다.

[0037] 고분자는, 전도성 고분자와 친수성 고분자를 포함하는 것일 수 있다.

[0038] 본 발명의 일 실시예로서, 도 2a를 참조하면, 보호층(30)은, 실란계 물질과 전도성 고분자가 반응하여 형성된 제1복합체와, 실란계 물질과 친수성 고분자가 반응하여 형성된 제2복합체를 포함하며, 상기 실란계 물질은 졸(sol) 형태이다. 이때, 상기 졸은 평균 직경이 2 내지 3 nm일 수 있다.

[0039] 예를 들면, 보호층은, 졸 형태의 실란계 물질과 전도성 고분자와의 중합을 통해 형성된 제1복합체와, 졸 형태의 실란계 물질과 말단의 하이드록시기를 포함하는 친수성 고분자와의 중합을 통해 형성된 제2복합체를 포함하는 네트워크 형태의 하이브리드 구조를 포함한다.

[0040] 이때, 실란계 물질은 (3-글리시디알콕시프로필)트리메톡시실란[(3-Glycidyloxypropyl)trimethoxysilane; 이하 'GPTMS']이고, 친수성 고분자는 폴리스티렌설포산(Polystyrenesulfonic acid; 이하 'PSSA')이며, 전도성 고분자는 PEDOT:PSS이다.

[0041] 구체적으로, 보호층(30)에 졸 형태의 실란계 물질과 전도성 고분자가 반응하여 형성된 제1복합체를 포함함으로써 보호층(30)에 전도성을 부여하여, 고온·고습 조건에서도 보호층(30) 상부 컨택을 통해 전기가 흐를 수 있게 하며, 10^5 내지 10^7 S/cm의 우수한 전도도를 가질 수 있다.

[0042] 또한, 보호층(30)은, 보호층 100 중량부에 대해 실란계 물질 70 내지 90 중량부를 포함할 수 있고, 구체적으로 보호층 100 중량부에 대해 실란계 물질 75 내지 85 중량부를 포함할 수 있다.

[0043] 보호층(30)은, 고분자 100 중량부에 대해 전도성 고분자 10 내지 20 중량부를 포함할 수 있고, 구체적으로 고분자 100 중량부에 대해 전도성 고분자 12 내지 18 중량부 또는 14 내지 18 중량부를 포함할 수 있다.

[0044] 보호층(30)은 물에 대한 접촉각이 40° 이상일 수 있다.

[0045] 구체적으로, 보호층(30)은 소수성을 개선시킬 수 있으며, 보호층(30)은 물에 대한 접촉각이 40° 내지 50° , 42° 내지 48° 또는 44° 내지 46° 일 수 있다.

[0046] 복합소재(100)는 380 내지 800 nm 파장 범위의 광에 대한 투과도가 78% 이상일 수 있다.

[0047] 구체적으로, 복합소재(100)는 전도성 고분자층(20)에 보호층(30)이 형성되더라도 전도성 고분자층(20)이 지닌 고유의 투과도를 유지할 수 있고, 구체적으로 복합소재(100)는 380 내지 800 nm 파장 범위의 광에 대한 투과도가 78 내지 86%일 수 있다.

[0048] 복합소재(100)는 ASTM D3363에 의거하여 측정된 연필 경도(Pencil Hardness)가 H 등급 이상일 수 있다.

[0049] 구체적으로, 복합소재(100)은 GPTMS 졸과 PEDOT:PSS의 반응에 의해 형성된 제1복합체와 GPTMS 졸과 PSSA의 반응

에 의해 형성된 제2복합체를 포함하는 견고한 네트워크 구조의 보호층(30)을 포함하기 때문에, 보호층(30)을 포함하지 않는 복합소재에 비해 표면 경도를 개선시킬 수 있으며, 복합소재(100)의 표면은 H 등급 내지 6H 등급, H 등급 내지 5H 등급, H 등급 내지 4H 등급, H 등급 내지 3H 등급 또는 H 등급 내지 2H 등급의 연필 경도를 가질 수 있다.

[0050] 복합소재 제조방법

[0051] 또한, 본 발명은 일실시예에서, 기재층의 일면 또는 양면에 형성된 전도성 고분자층에 실란계 물질을 함유한 고분자 용액을 도포하고 열처리하여 보호층을 제조하는 단계를 포함하는 복합소재의 제조방법을 제공한다.

[0052] 본 출원의 제조방법의 기재층의 종류 등에 관한 사항은 본 출원의 복합소재에 관한 부분에서 설명한 것과 동일하므로, 생략하기로 한다.

[0053] 전도성 고분자층은 PEDOT:PSS를 포함할 수 있다.

[0054] PEDOT:PSS는 대표적인 전도성 고분자의 일종으로, 가시광 영역에서 투과도가 좋으며, 물에 녹아 있어 친환경적으로 용액 공정이 가능하고 게다가 안정성이 우수하다.

[0055] 실란계 물질은 (3-글리시딜옥시프로필)트리메톡시실란[(3-Glycidyloxypropyl)trimethoxysilane]일 수 있고, 상기 실란계 물질은 졸(sol) 형태이다. 이때, 상기 졸은 평균 직경이 2 내지 3 nm일 수 있다.

[0056] 기재층의 일면 또는 양면에 형성된 전도성 고분자층에 실란계 물질을 함유한 고분자 용액을 도포하고 열처리하여 보호층을 제조하는 단계에서, 열처리는 120 내지 180℃로 3 내지 10분 동안 수행할 수 있고, 구체적으로 열처리는 130 내지 160℃로 4 내지 6분 동안 수행할 수 있다.

[0057] 구체적으로, 도 3은 보호층 형성 과정을 나타낸 것으로서, 도면을 참조하면, 실란계 물질인 GPTMS를 산 조건하에서 물을 첨가하여 GPTMS 복합체(1)를 형성함과 동시에 GPTMS 복합체(1) 포함된 에폭사이드 부분에서 연속적인 개환반응(Ring open reaction)이 일어나 GPTMS 졸(2)을 얻게 된다.

[0058] 전도성 고분자층에 GPTMS 졸을 함유한 고분자 용액을 도포하고, 120 내지 180℃로 3 내지 10분 동안 열처리함으로써 표면에 수산화기를 포함하는 GPTMS 졸(2)과 전도성 고분자인 PEDOT:PSS와 반응하여 GPTMS 졸/PEDOT:PSS 복합체(3)를 포함하게 되고, 또한 GPTMS 졸(2)과 친수성 고분자인 PSSA와 반응하여 GPTMS 졸/PSSA 복합체(4)를 포함하게 된다.

[0059] 본 출원의 제조방법의 보호층의 두께, 구성 또는 물성 등에 관한 사항은 본 출원의 복합소재에 관한 부분에서 설명한 것과 동일하므로, 생략하기로 한다.

[0060] 실란계 물질을 함유한 고분자 용액은 실란계 물질, 고분자, 유기용매 및 증류수를 포함할 수 있다.

[0061] 고분자는 친수성 고분자와 전도성 고분자를 포함할 수 있고, 친수성 고분자는 폴리(에틸렌글리콜)메틸에터(Poly(ethylene glycol)methyl ether) 또는 폴리스티렌설포산(Polystyrenesulfonic acid) 중 어느 하나이고, 전도성 고분자는 PEDOT:PSS일 수 있다.

[0062] 실란계 물질을 함유한 고분자 용액은 실란계 물질과 고분자의 중량 비율이 3~6 : 1 일 수 있고, 구체적으로 중량 비율이 3.5~5.5 : 1 또는 4 내지 5 : 1 일 수 있다.

[0063] 유기용매는 에틸렌글리콜(Ethylene glycol; 이하 'EG')일 수 있다.

[0064] 구체적으로, 다양한 유기용매 중에서, EG를 사용할 경우, 다량을 사용하더라도 경제적이며, 특히 디메틸설포사이드(DMSO)에 비해 독성이 없는 장점이 있다.

[0065] 실란계 물질을 함유한 고분자 용액에 유기용매와 증류수를 포함할 경우, 실란계 물질을 함유한 고분자 용액을 전도성 고분자층에 도포하였을 때 실란계 물질을 함유한 고분자 용액의 증발 속도를 늦춰 코팅 직후의 전도성 고분자층의 표면 모폴로지(Morphology) 변화를 방지할 수 있다.

[0066] 실란계 물질을 함유한 고분자 용액은 고분자 100 중량부에 대해 전도성 고분자 10 내지 20 중량부를 포함할 수 있고, 구체적으로 고분자 100 중량부에 대해 전도성 고분자 12 내지 18 중량부 또는 14 내지 18 중량부를 포함할 수 있다.

[0067] 본 출원의 제조방법의 복합소재의 두께, 구성 또는 물성 등에 관한 사항은 본 출원의 복합소재에 관한 부분에서 설명한 것과 동일하므로, 생략하기로 한다.

[0068] 대전방지 및 전자파차폐 필름

[0069] 또한, 본 발명은 일실시예에서, 복합소재를 포함하는 대전방지 및 전자파차폐용 필름을 제공한다.

[0070] 대전방지 및 전자파차폐용 필름의 구조 및 구성요소 등은 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 공지되어 있으므로, 이하 이에 대한 자세한 설명은 생략하기로 한다.

[0071] 대전방지 및 전자파차폐용 필름의 구조 및 구성요소에 대해서는 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 공지된 내용은 본 발명의 내용에 합체된다.

[0072] 프렉서블 디스플레이용 전극

[0073] 또한, 본 발명은 일실시예에서, 복합소재를 포함하는 프렉서블 디스플레이용 전극을 제공한다.

[0074] 프렉서블 디스플레이용 전극의 구조 및 구성요소 등은 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 공지되어 있으므로, 이하 이에 대한 자세한 설명은 생략하기로 한다.

[0075] 프렉서블 디스플레이용 전극의 구조 및 구성요소에 대해서는 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 공지된 내용은 본 발명의 내용에 합체된다.

[0076] 이하, 본 발명을 실시예 및 실험예에 의해 보다 상세히 설명한다.

[0077] 단, 하기 실시예 및 실험예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예 및 실험예에 한정되는 것은 아니다.

[0078] 제조예 1. 실란계 물질을 함유한 고분자 용액 제조

[0079] PEDOT:PSS(제품명: PH1000, 제조사: Ossila) 0.02 중량%, GPTMS(제조사: Sigma-Aldrich) 졸 0.5 중량%, PSSA(제조사: Sigma-Aldrich) 0.1 중량%, 탈이온수(DI Water) 59.38 중량%, 및 EG(제조사: Sigma-Aldrich) 40.0 중량%를 혼합하여 실란계 물질을 함유한 고분자 용액을 제조하였다.

[0080] 이때, GPTMS 졸은, 산 조건(pH= 1~2) 하에서, GPTMS 0.5 g과 물 100 ml를 첨가하여 GPTMS 졸을 합성하였다.

[0081] 제조예 2. 실란계 물질을 함유한 고분자 용액 제조

[0082] GPTMS 졸 0.5 중량%, PSSA 0.1 중량%, 탈이온수 59.40 중량%, 및 EG 40.0 중량%를 혼합한 것을 제외하고는, 상기 제조예 1과 동일한 방법으로 실란계 물질을 함유한 고분자 용액을 제조하였다.

[0083] 제조예 3. 실란계 물질을 함유한 고분자 용액 제조

[0084] PEDOT:PSS 0.01 중량%, GPTMS 졸 0.5 중량%, PSSA 0.1 중량%, 탈이온수 59.39 중량%, 및 EG 40.0 중량%를 혼합한 것을 제외하고는, 상기 제조예 1과 동일한 방법으로 실란계 물질을 함유한 고분자 용액을 제조하였다.

[0085] 제조예 4. 실란계 물질을 함유한 고분자 용액 제조

[0086] PEDOT:PSS 0.03 중량%, GPTMS 졸 0.5 중량%, PSSA 0.1 중량%, 탈이온수 59.37 중량%, 및 EG 40.0 중량%를 혼합한 것을 제외하고는, 상기 제조예 1과 동일한 방법으로 실란계 물질을 함유한 고분자 용액을 제조하였다.

[0087] 제조예 5. 실란계 물질을 함유한 고분자 용액 제조

[0088] PEDOT:PSS 0.04 중량%, GPTMS 졸 0.5 중량%, PSSA 0.1 중량%, 탈이온수 59.36 중량%, 및 EG 40.0 중량%를 혼합한 것을 제외하고는, 상기 제조예 1과 동일한 방법으로 실란계 물질을 함유한 고분자 용액을 제조하였다.

[0089] 실시예. 복합소재의 제조**[0090] 1. PEDOT:PSS층 제조****[0091] (1) PEDOT:PSS 용액 제조**

[0092] 폴리스티렌설포산(Polystyrene sulfonic acid, PSSA) 21.75 g(Mw: 75,000)을 증류수 670 g에 녹인 후 1시간 동안 교반하였다. 그런 다음, 황산철(iron sulfate) 0.086 g을 넣고 녹을 때까지 교반 시켰다. 교반 시, 1시간 동안 질소를 투입하여 용액 안으로 유입시켰다. 황산철(iron sulfate)이 다 녹으면 용액의 온도를 10℃로 낮추고, 3,4-에틸렌디옥시티오펜(3,4-ethylenedioxythiophene, EDOT) 모노머 2.610 g을 넣고, 과황산나트륨(sodium persulfate) 5.022 g을 녹인 수용액 30 g을 투입하였다. 그런 다음, 24시간 동안 중합반응을 진행 한 후, 양이온 교환수지와 음이온 교환수지가 1:1의 질량 비율로 섞인 혼합이온교환수지를 500 ml 넣어 불필요한 이온들을

제거하여, PEDOT:PSS 고분자 용액을 제조하였다.

(2) 코팅

폴리에틸렌테레프탈레이트(PET) 기재(두께: 100 μm)에 PEDOT:PSS 용액을 도포한 후 바 코터를 이용하여 코팅하고, 150℃에서 5분 동안 열처리하여 약 두께 100 nm, 면저항 100 Ω 을 가진 전도도 $10^2 \sim 10^3 \text{ S/cm}$ 에 해당하는 전도성 고분자층을 코팅하였다.

2. 보호층 제조

제조예 1에 따른 실란계 물질을 함유한 고분자 용액을 24시간 이상 충분히 교반시킨 후, 전도성 고분자층에 도포한 후 바 코터를 이용하여 코팅하고, 150℃에서 5분 동안 열처리하여 약 두께 50 nm, 10^6 S/cm 의 전도도를 갖는 보호층을 코팅하였고, 이 때 보호층은 보호층 100 중량부에 대해 GPTMS 졸 80 중량부를 포함하고, 고분자 100 중량부에 대해 PEDOT:PSS 약 17 중량부를 포함하였다.

비교예 1.

1. PEDOT:PSS 용액 제조

폴리스티렌설포산(Polystyrene sulfonic acid, PSS) 21.75 g(Mw: 75,000)을 증류수 670 g에 녹인 후 1 시간 동안 교반하였다. 그런 다음, 황산철(iron sulfate) 0.086 g을 넣고 녹을 때까지 교반 시켰다. 교반 시, 1 시간 동안 질소를 투입하여 용액 안으로 유입시켰다. 황산철(iron sulfate)이 다 녹으면 용액의 온도를 10℃로 낮추고, 3,4-에틸렌디옥시티오펜(3,4-ethylenedioxythiophene, EDOT) 모노머 2.610 g을 넣고, 과황산나트륨(sodium persulfate) 5.022 g을 녹인 수용액 30 g을 투입하였다. 그런 다음, 24 시간 동안 중합반응을 진행 한 후, 양이온 교환수지와 음이온 교환수지가 1:1로 섞인 혼합이온교환수지를 500 ml 넣어 불필요한 이온들을 제거하여, PEDOT:PSS 고분자 용액을 제조하였다.

2. 코팅

폴리에틸렌테레프탈레이트(PET) 기재(두께: 100 μm)에 PEDOT:PSS 용액을 도포한 후 바 코터를 이용하여 코팅하고, 150℃에서 5분 동안 열처리하여 약 두께 100 nm, 면저항 100 Ω 을 가진 전도도 $10^2 \sim 10^3 \text{ S/cm}$ 에 해당하는 전도성 고분자층을 코팅하였다.

비교예 2.

제조예 2에 따른 실란계 물질을 함유한 고분자 용액으로 보호층을 형성한 것을 제외하고는, 상기 실시예와 동일한 조건으로 복합소재를 제조하였고, 보호층은 보호층 100 중량부에 대해 GPTMS 졸 83 중량부를 포함하였다.

비교예 3.

제조예 3에 따른 실란계 물질을 함유한 고분자 용액으로 보호층을 형성한 것을 제외하고는, 상기 실시예와 동일한 조건으로 복합소재를 제조하였고, 보호층은 보호층 100 중량부에 대해 GPTMS 졸 82 중량부를 포함하고, 고분자 100 중량부에 대해 PEDOT:PSS 9 중량부를 포함하였다.

비교예 4.

제조예 4에 따른 실란계 물질을 함유한 고분자 용액으로 보호층을 형성한 것을 제외하고는, 상기 실시예와 동일한 조건으로 복합소재를 제조하였고, 보호층은 보호층 100 중량부에 대해 GPTMS 졸 79 중량부를 포함하고, 고분자 100 중량부에 대해 PEDOT:PSS 23 중량부를 포함하였다.

비교예 5.

제조예 5에 따른 실란계 물질을 함유한 고분자 용액으로 보호층을 형성한 것을 제외하고는, 상기 실시예와 동일한 조건으로 복합소재를 제조하였고, 보호층은 보호층 100 중량부에 대해 GPTMS 졸 78 중량부를 포함하고, 고분자 100 중량부에 대해 PEDOT:PSS 28 중량부를 포함하였다.

실험예 1. 면 저항 측정 평가

4-Point 장치(제조사: NAPSON)를 이용하여 실시예와, 비교예 1 내지 5에 따른 복합소재의 면 저항을 측정하였고, 그 결과를 도 4 및 표 1에 나타내었다.

표 1

85℃/85% After hours	25h	50h	75h	100h	125h	150h	175h	200h	225h	250h
실시예	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
비교예 1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
비교예 2	0	0	0	X	X	X	X	X	X	X
비교예 3	0	0	0	0	0	X	X	X	X	X

상기 표 1에서 0는 면 저항 측정 가능, X는 면 저항 측정 불가를 나타낸다.

도 4를 참조하면, 보호층에 첨가되는 전도성 고분자의 함량이 증가될수록 보호층이 가지는 전도성이 증가하게 되어 실시예에 이르는 함량에 이르렀을 시 반도체 수준에 해당하는 10^{-6} 이상의 전도성을 가지는 것을 확인하였고, 이를 통해 상부 전극을 통해 전기 전도가 원활히 수행될 수 있음을 확인하였다.

실험예 2. 복합소재의 투과도 및 유연성 평가

UV 장치(제조사: JASCO)를 이용하여 실시예와, 비교예 1에 따른 복합소재에 300~2800의 파장(wave length)을 투과하여 투과도를 측정하였고, 그 결과를 도 5에 나타내었다.

도 5(a)를 참조하면, 실시예와 비교예 1에 따른 복합소재는 300~450 nm의 파장 구간에서 투과율이 급격히 증가하였고, 450 nm~800 nm 구간에서는 실시예에 따른 복합소재의 투과율이 완만하게 감소된 반면(약 78%의 투과도), 비교예 1에 따른 복합소재는 투과율이 상대적으로 낮게 측정되었다(약 76%의 투과도). 이를 통해, 본 발명에 따른 복합소재는 PEDOT:PSS층에 실란계 물질을 함유한 고분자 용액으로 코팅처리 함으로써 가시광선 영역(380~800 nm)에서 투명성을 유지할 수 있음을 확인하였다.

도 5(b)를 참조하면, 실시예에 따른 복합소재는 비교예 4 및 5에 따른 복합소재 보다 투과도가 높음을 확인하였다. 제조예 4 및 5에 따른 실란계 물질을 함유한 고분자 용액은 제조예 1에 따른 실란계 물질을 함유한 고분자 용액 보다 PEDOT:PSS의 함량이 높기 때문에 용액의 색깔이 진한 청색으로 변하게 되고, 도포 후 보호층 형성 시 복합소재의 투과도가 떨어짐을 확인하였다.

도 6을 참조하면, 실란계 물질을 함유한 고분자 용액으로 코팅 처리 후에도 복합소재의 유연성이 유지될 수 있음을 확인하였다.

실험예 3. 복합소재의 소수성 평가

접촉각 측정 장치(장치명: DSA100, 제조사: KRUS)를 이용하여 실시예와, 비교예 1에 따른 복합소재 표면에 순수 액적($3 \mu\text{l}$)을 적하하고, 적하 5초 후에 있어서 접촉각을 측정하였고, 2분 후에 재차 접촉각을 측정하였으며, 그 결과를 도 7 및 표 2에 나타내었다.

표 2

	초기 접촉각	2분 후 접촉각
실시예	45°	20°
비교예 1	35°	6°

구체적으로, 실시예에 따른 복합소재 표면은 초기 접촉각이 45°로 측정되었고, 2분 후 측정된 접촉각은 20°로 나타났는 바, GPTMS 졸의 함유로 인하여 복합소재 표면에 소수성이 유지됨을 확인하였다.

반면에, 비교예 1에 따른 복합소재 표면은 초기 접촉각이 35°로 측정되어, 실시예의 복합소재에 비해 낮은 접촉각을 나타내었고, 2분 후 측정된 접촉각은 6°로 측정되어, 소수성이 유지되지 않음을 확인하였다.

실험예 4. 복합소재의 안정성 평가

안정성을 평가하기 위하여, 85±0.5℃의 온도 및 85% 상대습도 조건의 항온 항습기에 실시예와, 비교예 1에 따른 복합소재를 투입하고, 250 시간(After 250 hr) 동안 면 저항 특성과 항온 항습기에 넣기 전(Before)의 면 저항 특성을 비교 관찰하였고, 그 결과는 하기 도 8에 나타내었다.

[0127] 도 8을 참조하면, 비교예 1에 따른 복합소재 표면의 먼 저항은 시간이 경과하는 동안 급격히 증가하여 250 시간 후에는 약 55%가 상승하였음을 확인하였다.

[0128] 반면에, 실시예에 따른 복합소재 표면의 먼 저항은 시간이 경과하는 동안 서서히 증가하여 250시간 후 약 12%가 상승한 바, GPTMS 졸의 함유로 인한 가교결합구조의 형성이 수분 및 산소의 침투를 막아 화학적 안정성을 높여 전기적 특성이 유지되는 것을 확인하였다.

[0129] **실험예 5. 표면 경도 평가**

[0130] ASTM-D3363에 기재된 방법에 따라 실시예와, 비교예 1 내지 5에 따른 복합소재의 표면 경도를 측정하였다. 연필 경도 측정기(Pencil Hardness Tester)에 미쓰비시 연필(Mitsubishi pencil)을 복합소재에 접촉시킨 다음 그 위에 500 g의 추를 올려놓아 하중을 증가시킨 상태에서 50 mm/sec의 속도로 복합소재의 표면을 긁고 표면을 관찰하여 측정하였다. 측정 기준은 연필강도에 해당하는 수준에서 표면의 마모, 벗겨짐, 찢김, 긁힘의 형상이 관찰되지 않을 때를 기준으로 평가하였고, 평가 결과는 하기 표 3에 나타내었다.

표 3

[0131]		연필 강도 등급
	실시예	2H
	비교예 1	3B

[0132] 표 3을 참조하면, 제조예 1에 따른 실란계 물질을 함유한 고분자 용액으로 처리한 후 복합소재(실시예)의 표면 경도가 향상되었음을 확인하였다.

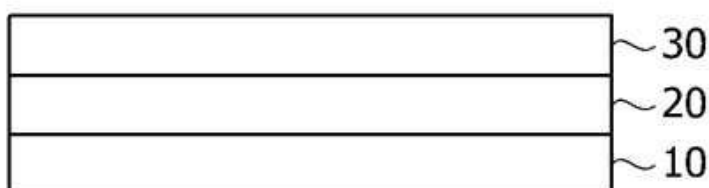
부호의 설명

- [0133]
- 1: GPTMS 복합체
 - 2: GPTMS 졸
 - 3: GPTMS 졸/PEDOT:PSS 복합체
 - 4: GPTMS 졸/PSSA 복합체
 - 10: 기재층
 - 20: 전도성 고분자층
 - 30: 보호층
 - 100: 복합소재

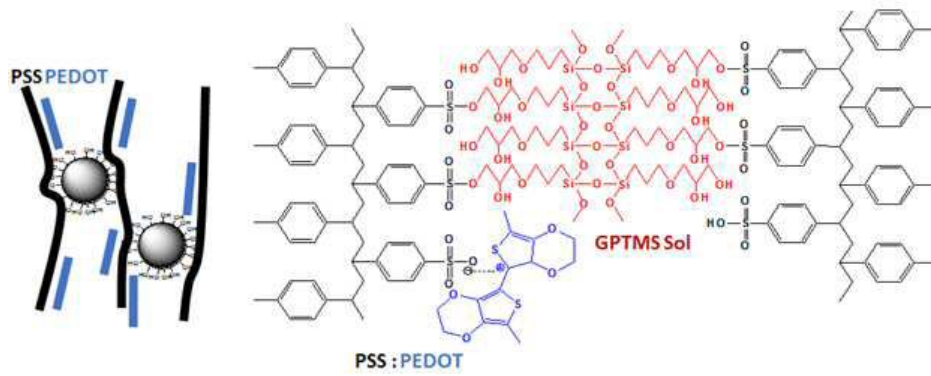
도면

도면1

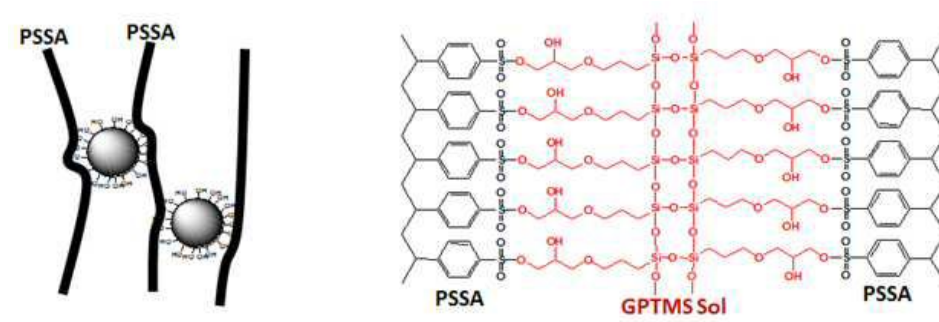
100



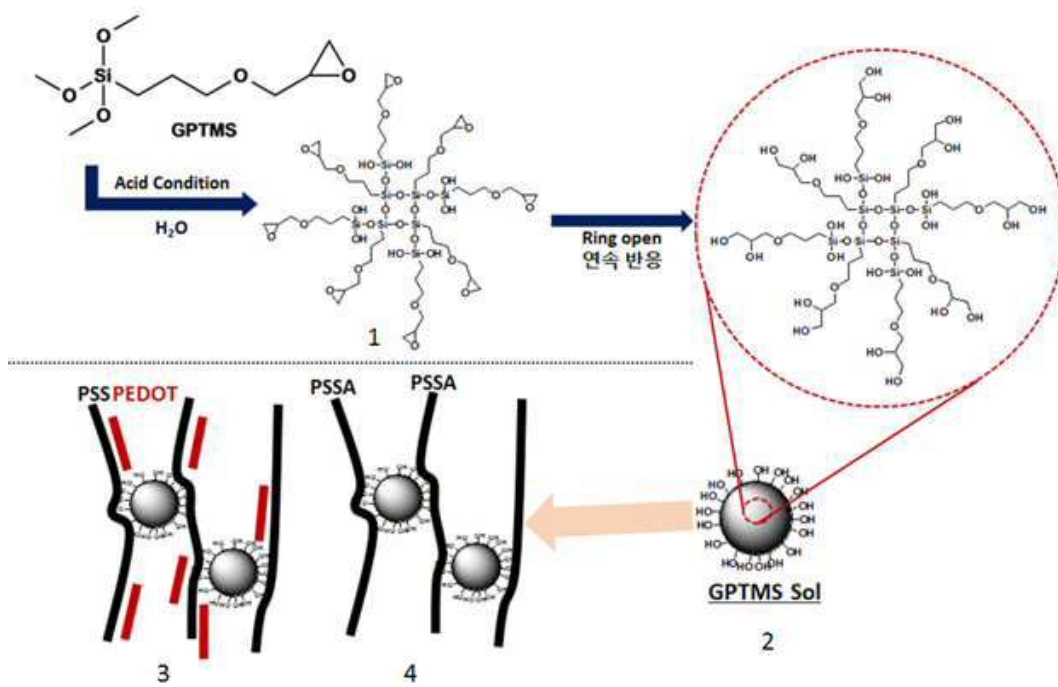
도면2a



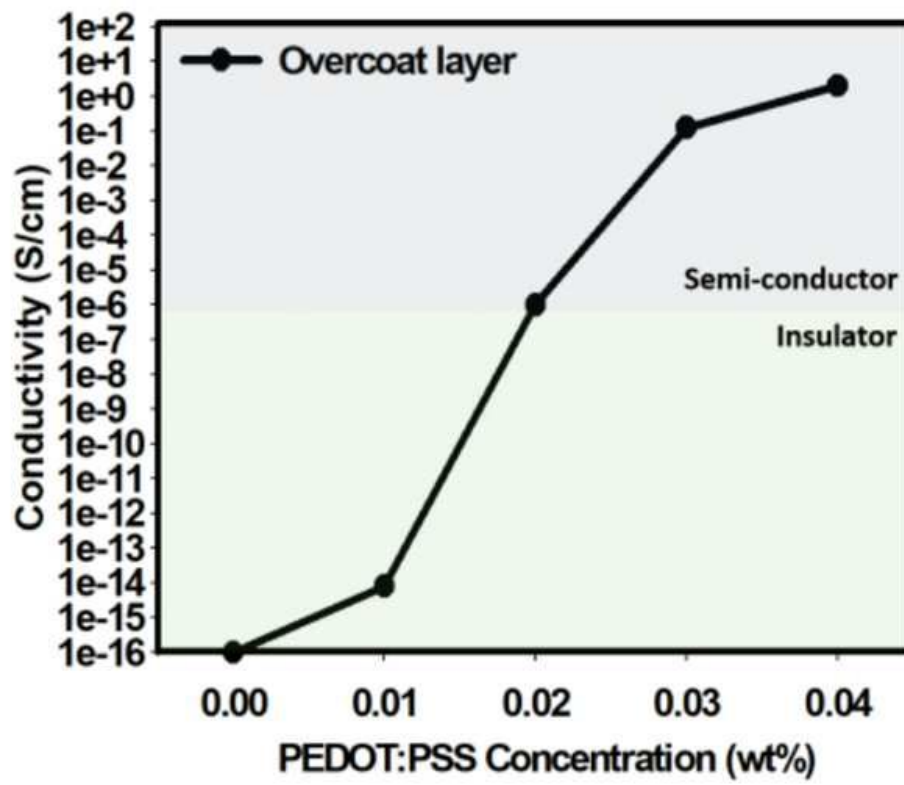
도면2b



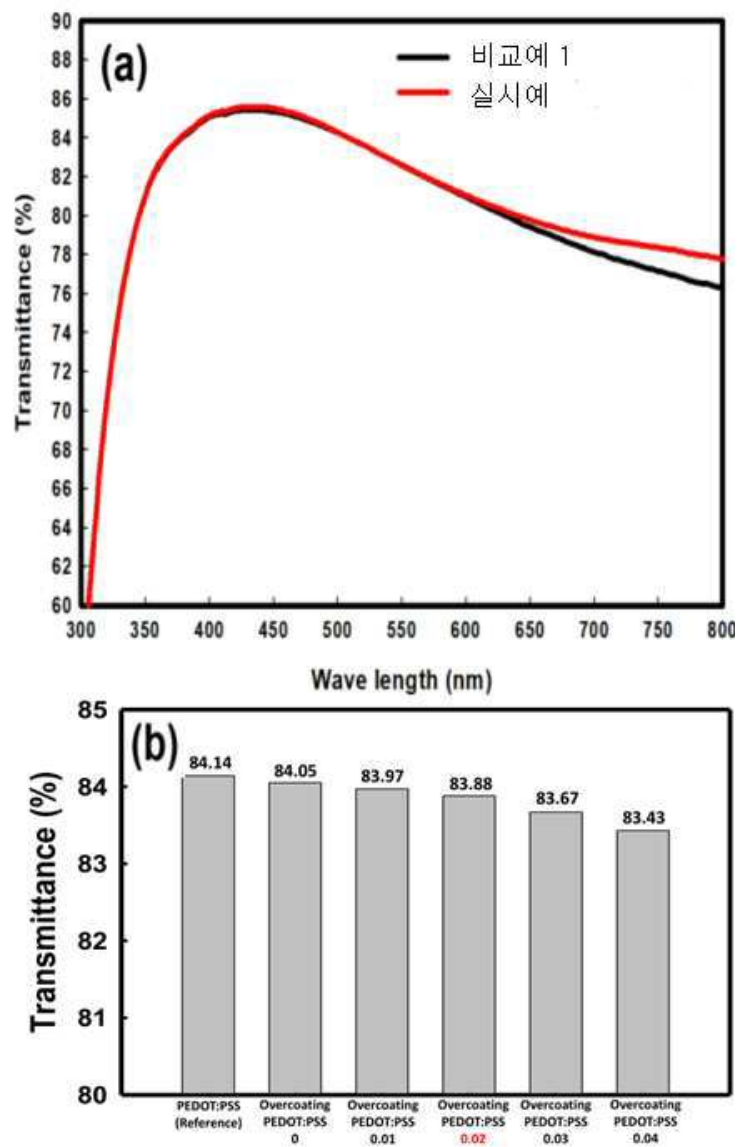
도면3



도면4



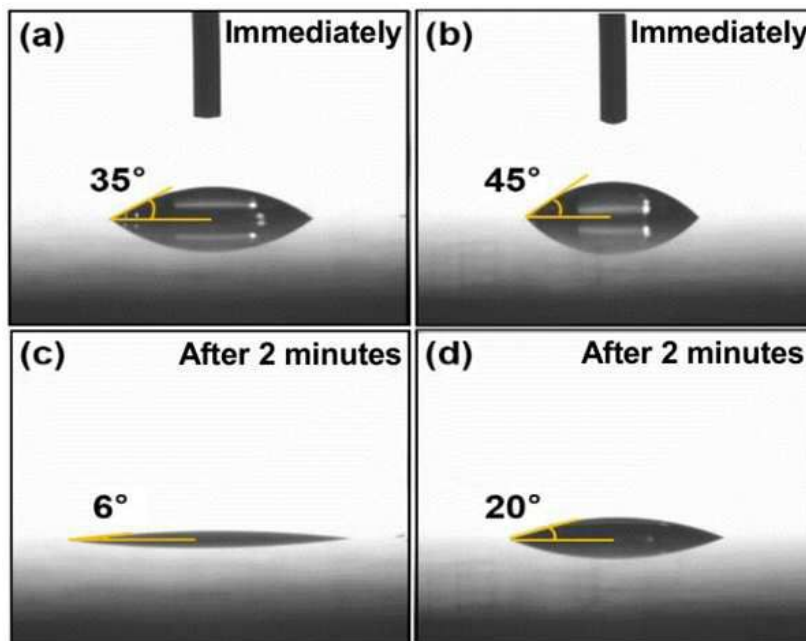
도면5



도면6



도면7



비교예 1

실시예

도면8

