



등록특허 10-2229867



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년03월19일

(11) 등록번호 10-2229867

(24) 등록일자 2021년03월15일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01B 1/12 (2006.01) C08F 212/08 (2006.01)

C08F 212/14 (2006.01) C08F 220/22 (2006.01)

H01B 13/00 (2006.01) H01L 51/00 (2006.01)

H01L 51/42 (2006.01)

(52) CPC특허분류

H01B 1/127 (2013.01)

C08F 212/08 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2020-0007945

(22) 출원일자 2020년01월21일

심사청구일자 2020년01월21일

(56) 선행기술조사문헌

JP2011032382 A

JP5954798 B2

KR101759823 B1

KR1020060120378 A

(73) 특허권자

연세대학교 산학협력단

서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대학교)

(72) 발명자

김중현

서울특별시 종로구 창의문로5나길 4-1 (부암동)

임소은

광주광역시 서구 월드컵4강로 137, 106동 609호  
(쌍촌동, 일신아파트)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인다나

전체 청구항 수 : 총 13 항

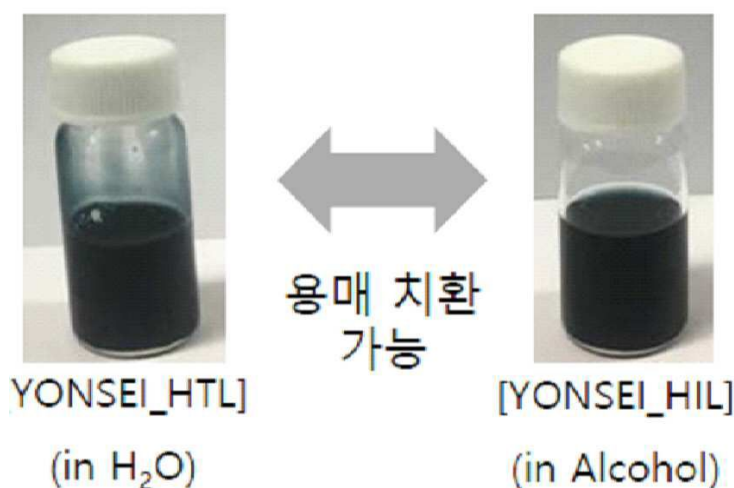
심사관 : 조현주

(54) 발명의 명칭 용매 치환이 가능한 높은 일함수 및 투명도를 가지는 전도성 고분자 용액 및 이의 제조방법

## (57) 요약

본 발명은 용매의 치환이 가능하며 높은 일함수 및 투명도를 가지는 전도성 고분자 용액에 관한 것이다. 기존의 높은 일함수 및 투명도를 가지는 전도성 고분자는 수계 타입에 한정되어 있는 경우가 많으나, 본 발명에 따른 전도성 고분자는 높은 일함수 및 투명도를 가지면서 용매 치환이 가능하다는 장점을 가진다. 따라서, 다양한 용매 기반의 전도성 고분자를 제조할 수 있으며, 여러 소자에 유연하게 적용 가능하다.

대표도 - 도2



(52) CPC특허분류

*C08F 212/20* (2020.02)  
*C08F 212/30* (2020.02)  
*C08F 220/22* (2013.01)  
*H01B 13/0026* (2013.01)  
*H01L 51/0037* (2013.01)  
*H01L 51/42* (2013.01)

**김영노**

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

(72) 발명자

**이흥주**

서울특별시 송파구 백제고분로18길 4-24, 501호 (잠실동)

**박찬일**

서울특별시 광진구 독성로24길 48, 101호 (자양동)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1415163834
부처명	산업통상자원부
과제관리(전문)기관명	한국산업기술평가관리원
연구사업명	산업기술혁신사업
연구과제명	[RCMS]한진화학주식회사/유기전자소재 기반 UV/IR 차단 및 투과율 35% 가변 기술을
갖는 에너지 절감형 대면적	스마트 필름 개발(2/4)
기 여 율	1/2
과제수행기관명	연세대학교 산학협력단
연구기간	2019.04.01 ~ 2019.12.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	2019055660
부처명	교육부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	기초연구기반구축사업
연구과제명	(후속)나노과학기술연구소(1/3,1단계)(2019.6.1~2025.2.28)
기 여 율	1/2
과제수행기관명	연세대학교 산학협력단
연구기간	2019.06.01 ~ 2020.02.29

---

## 명세서

### 청구범위

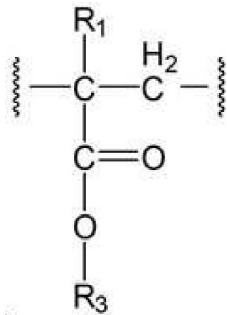
#### 청구항 1

폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜):폴리스티렌술폰 공중합체를 포함하는 전도성 고분자; 및

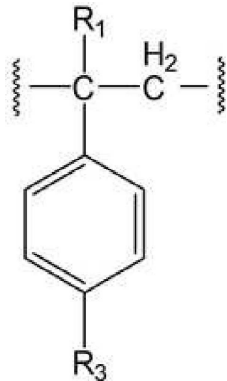
용매를 포함하고,

상기 폴리스티렌술폰 공중합체는 하기 화학식 1로 표현되는 반복단위 및 화학식 2로 표현되는 반복단위로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상과 하기 화학식 3으로 표현되는 반복단위를 포함하는 전도성 고분자 용액:

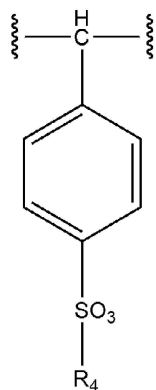
[화학식 1]



[화학식 2]



[화학식 3]



상기 화학식 1 내지 3에서,

R<sub>1</sub>은 수소 또는 탄소수 1 내지 4의 알킬기이고,

R<sub>3</sub>는 불소(F) 또는 하나 이상의 불소로 치환된 탄소수 1 내지 6의 알킬기이며,

R<sub>4</sub>는 폴리에틸렌글리콜계 고분자이다.

## 청구항 2

제 1 항에 있어서,

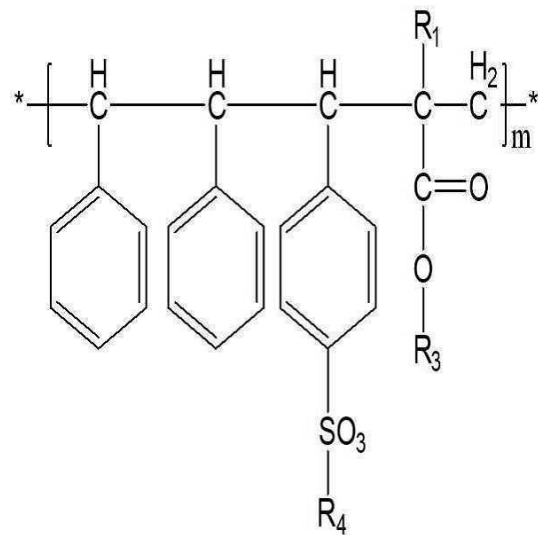
동결건조된 전도성 고분자를 포함하는 것인 전도성 고분자 용액.

## 청구항 3

제 1 항에 있어서,

폴리스티렌술폰 공중합체는 하기 화학식 4로 표현되는 반복단위를 포함하는 것인 전도성 고분자 용액:

[화학식 4]



상기 화학식 4에서,

R<sub>1</sub>은 수소 또는 탄소수 1 내지 4의 알킬기이고,

R<sub>3</sub>는 불소(F) 또는 하나 이상의 불소로 치환된 탄소수 1 내지 6의 알킬기이며,

R<sub>4</sub>은 폴리에틸렌글리콜계 고분자이고,

m은 100 내지 500의 정수이다.

## 청구항 4

제 1 항에 있어서,

용매는 수계 용매 또는 알코올계 용매인 것인 전도성 고분자 용액.

## 청구항 5

제 4 항에 있어서,

알코올계 용매는 메탄올, 에탄올, 이소-프로판올, 부탄올, 펜탄올 및 헥산올로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상을 포함하는 것인 전도성 고분자 용액.

#### 청구항 6

비닐벤젠술폰산염 및 불소계 화합물을 반응시키는 단계;

상기 단계에서 제조된 반응물을 폴리에틸렌글리콜계 고분자와 반응시켜 폴리스티렌설펜 공중합체를 제조하는 단계;

상기 단계에서 제조된 폴리스티렌설펜 공중합체와 3,4-에틸렌디옥시티오펜(EDOT)을 혼합하여 전도성 고분자를 제조하는 단계;

상기 단계에서 제조된 전도성 고분자를 동결건조하는 단계; 및

상기 단계에서 동결건조된 전도성 고분자를 용매에 재분산시키는 단계를 포함하는 전도성 고분자 용액의 제조 방법.

#### 청구항 7

제 6 항에 있어서,

불소계 화합물은 플루오로스티렌, 트리플루오로메틸스티렌, 트리플로오로에틸 메타아크릴레이트, 테트라플루오로프로필 메타아크릴레이트, 펜타플루오로프로필 메타아크릴레이트 및 헵타플루오로부틸 메타아크릴레이트로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상을 포함하는 것인 전도성 고분자 용액의 제조 방법

#### 청구항 8

제 6 항에 있어서,

폴리에틸렌글리콜 고분자는 폴리(에틸렌 글리콜), 폴리(에틸렌 글리콜)메틸 에터 및 폴리(에틸렌 글리콜)메타아크릴레이트로부터 선택된 하나 이상을 포함하는 것인 전도성 고분자 용액의 제조 방법.

#### 청구항 9

제 6 항에 있어서,

동결건조는 1 내지 30 mTorr의 압력, -80 내지 -20℃의 온도 및 10 내지 72 h/100 mL의 시간에서 수행되는 것인 전도성 고분자 용액의 제조방법.

#### 청구항 10

제 6 항에 있어서,

용매는 수계 용매 또는 알코올계 용매인 것인 고분자 용액의 제조 방법.

#### 청구항 11

제 6 항에 있어서,

동결건조된 전도성 고분자의 함량은 용매 100 중량부 대비 0.1 내지 10 중량부인 것인 고분자 용액의 제조 방법.

## 청구항 12

제 6 항에 따른 제조 방법에 의해 제조된 전도성 고분자 용액을 기재에 도포하는 것을 포함하는 전도성 박막의 제조 방법.

## 청구항 13

제 12 항에 있어서,

기재는 ITO 또는 유리 기판인 것인 박막의 제조 방법.

## 발명의 설명

### 기술 분야

[0001] 본 발명은 용매 치환이 가능하면서 높은 일함수 및 투명도를 가지는 전도성 고분자 용액 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.

### 배경 기술

[0003] 세계적으로 화석에너지의 고갈로 대체 에너지에 대한 관심이 크게 증폭되고 있다. 이 중에 태양전지는 가장 주목받는 기술 중에 하나이다. 특히, 유기태양전지는 제작공정의 비용이 낮고, 투명하며 유연한 기판에 적용이 가능하므로 무기태양전지가 사용될 수 없는 시장을 중심으로 그 가능성을 확장해 나가고 있다. 이에 따라 유기태양전지의 효율, 수명 등과 관련해서 이를 해결하기 위한 다양한 연구가 진행되고 있다.

[0004] 유기태양전지는 기본적으로 박막형 구조로 이루어진다. 양극으로 사용되는 투명 전도막 물질은 ITO(Indium tin oxide)이고, 음극은 알루미늄(Al)과 같이 낮은 일 함수를 갖는 금속이 사용된다. 두 전극 사이에 광활성층은 도너(donor) 물질인 poly(3-hexylthiophene)(P3HT)와 액셉터(acceptor) 물질인 (6,6) phenyl-C61-butyric acid methyl ester(PCBM)으로 구성되며, 이 도너(donor) 물질과 액셉터(acceptor) 물질을 혼합한 용액을 주로 스핀 코팅(spin coating)하는 방법으로 적층 한다.

[0005] 일반적으로 유기 태양전지에 빛이 입사되면 도너(donor) 물질에서 전자-정공 쌍이 형성되며, 이 전자-정공 쌍은 물질의 계면에서 분리되어 정공은 애노드(anode) 쪽으로, 전자는 캐소드(cathode) 쪽으로 분리되어 전류가 발생 한다.

[0006] 유기태양전지에 사용되고 있는 전도성 고분자 박막인 PEDOT:PSS는 투명하고 전도성 및 정공 전도도가 우수하여 정공 전도층으로 사용되고 있다. 하지만 PEDOT:PSS는 정공 전도도가 낮아, 무기 산화물 박막에 비하여 상대적으로 낮은 전도도를 나타내며, 산성을 띠기 때문에 ITO(Indium tin oxide) 손상을 초래할 수 있다. 또한 PEDOT:PSS 박막은 산소(oxygen)나 수분에 대한 민감도가 매우 커서 유기태양전지의 수명을 단축할 우려가 있다. 또한, PEDOT:PSS 고분자는 수계에서 제조되므로 알코올 등의 다른 용매에서의 사용에 제한을 가지며, 높은 온도에서 박막을 제조해야하는 문제점을 가진다.

[0007] 이에 따라, 기존의 PEDOT:PSS를 대체할 수 있는, 투명하고 전도성이 우수하며, 저온공정 및 수분 안정성이 좋아 용액 공정이 가능한 여러 산화물 반도체를 새로운 정공 전도층으로 사용하고자 하는 연구가 활발히 진행되고 있다.

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

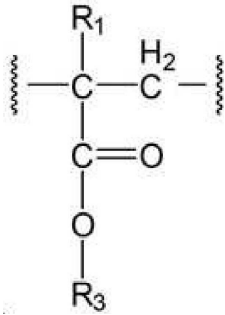
[0009] 본 발명에서는 전술한 문제점을 해결하기 위하여, 용매 치환이 가능하면서 높은 일함수 및 투명도를 가지는 전도성 고분자 용액 및 이의 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

### 과제의 해결 수단

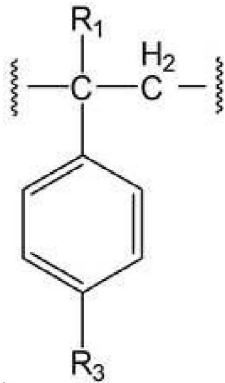
[0011] 본 발명은 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜):폴리스티렌술폰 공중합체를 포함하는 전도성 고분자; 및  
 [0012] 용매를 포함하고,

[0013] 상기 폴리스티렌술폰 공중합체는 하기 화학식 1로 표현되는 반복단위 및 화학식 2로 표현되는 반복단위로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상과 하기 화학식 3으로 표현되는 반복단위를 포함하는 전도성 고분자 용액을 제공한다.

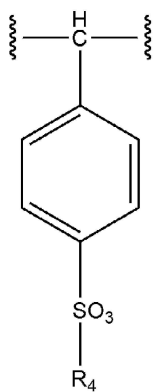
[0015] [화학식 1]



[0016] [화학식 2]



[0019] [화학식 3]



[0022] 상기 화학식 1 내지 3에서,  
 [0024] R<sub>1</sub>은 수소 또는 탄소수 1 내지 4의 알킬기이고,  
 [0025] R<sub>3</sub>는 불소(F) 또는 하나 이상의 불소로 치환된 탄소수 1 내지 6의 알킬기이며,  
 [0026] R<sub>4</sub>은 폴리에틸렌글리콜계 고분자이다.

[0029] 본 발명은 또한, 비닐벤젠술폰산염 및 불소계 화합물을 반응시키는 단계;  
 [0030] 상기 단계에서 제조된 반응물을 폴리에틸렌글리콜계 고분자와 반응시켜 폴리스티렌술폰 공중합체를 제조하는 단

계;

- [0031] 상기 단계에서 제조된 폴리스티렌술폰 공중합체와 3,4-에틸렌디옥시티오펜(EDOT)을 혼합하여 전도성 고분자를 제조하는 단계;
- [0032] 상기 단계에서 제조된 전도성 고분자를 동결건조하는 단계; 및
- [0033] 상기 단계에서 동결건조된 전도성 고분자를 용매에 재분산시키는 단계를 포함하는 전도성 고분자 용액의 제조 방법을 제공한다.
- [0035] 본 발명은 또한, 전술한 제조 방법에 의해 제조된 전도성 고분자 용액을 기재에 도포하는 것을 포함하는 전도성 박막의 제조 방법을 제공한다.
- [0037] 본 발명은 또한, 전술한 전도성 박막의 제조 방법을 통해 제조된 전도성 박막을 제공한다.

### 발명의 효과

- [0039] 본 발명에서는 용매 치환이 가능하며 높은 일함수 및 투명도를 가지는 전도성 고분자 용액을 제조할 수 있다.
- [0040] 기존의 높은 일함수 및 투명도를 가지는 전도성 고분자는 수계 타입에 한정되어 있는 경우가 많으나, 본 발명에 따른 전도성 고분자는 높은 일함수 및 투명도를 가지면서 용매 치환이 가능하다는 장점을 가진다. 따라서, 다양한 용매 기반의 전도성 고분자를 제조할 수 있으며, 여러 소자에 유연하게 적용 가능하다.

### 도면의 간단한 설명

- [0042] 도 1은 본 발명의 일례에 따른 유기태양전지의 구조를 나타내는 모식도이다.
- 도 2는 본 발명의 일례에 따라 제조된 전도성 고분자의 용매 치환을 나타내는 사진이다.
- 도 3은 본 발명의 일례에 따라 제조된 전도성 고분자 박막의 일함수 측정 결과를 나타낸다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0043] 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 실시예를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 상세한 설명에 상세하게 설명하고자 한다.
- [0044] 그러나, 이는 본 발명을 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.
- [0046] 본 발명은 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜):폴리스티렌술폰 공중합체를 포함하는 전도성 고분자; 및 용매를 포함하는 전도성 고분자 용액에 관한 것이다.
- [0047] 본 발명의 실시예에서는 수계에서 전도성 고분자를 제조하고, 상기 전도성 고분자를 동결건조한 후 용매에 재분산시키는 방법으로 용매 치환을 수행하였다. 그리고 이를 통해, 전도성 고분자가 물 이외의 다른 유기 용매에서도 용이하게 분산하며 다양한 유기 용매 기반의 전도성 고분자를 제조할 수 있음을 확인하였다. 또한, 전도성 고분자 용액으로 박막을 제조하여, 상기 박막이 높은 일함수 및 높은 투명도를 가짐을 확인하였다.
- [0049] 이하, 본 발명에 따른 전도성 고분자 용액을 보다 상세하게 설명한다.
- [0050] 본 발명에 따른 전도성 고분자 용액은 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜):폴리스티렌술폰 공중합체를 포함하는 전도성 고분자; 및 용매를 포함한다.
- [0051] 본 발명에서 전도성 고분자는 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜):폴리스티렌술폰 공중합체의 구조를 가진다.
- [0052] 일 구체예에서, 전도성 고분자는 동결건조된 전도성 고분자일 수 있다.
- [0053] 일 구체예에서, 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)(poly(3,4-ethylenedioxythiophene), PEDOT)는 전도성 고분자로서, 전도성을 나타내는 고분자 화합물이다. 상기 PEDOT는 고분자의 특징인 제조가 용이하고 가공이 용이한 점을 유지하면서도 전도성을 나타내므로 유연기판에 적용이 가능하며, 유연소자에 적용될 수 있다.
- [0054] 상기 PEDOT는 고분자산이 도핑된 형태로 사용될 수 있다. 종래에는 상기 고분자산으로 폴리스티렌술폰산(PSS)이 사용되나, 본 발명에서는 폴리스티렌술폰산이 개질된 폴리스티렌술폰 공중합체를 사용한다.
- [0055] 일 구체예에서, 폴리스티렌술폰 공중합체는 폴리스티렌술폰산(PSS)의 기본 주쇄(chain)에 불소기(-F)를 함유하

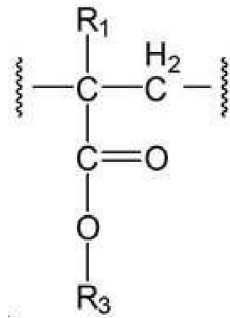


는 화합물이 공중합된 반복단위를 포함할 수 있다. 본 발명의 폴리스티렌술폰 공중합체는 폴리스티렌술폰산(PSS)과 대비하여 증가된 일함수를 가질 수 있다.

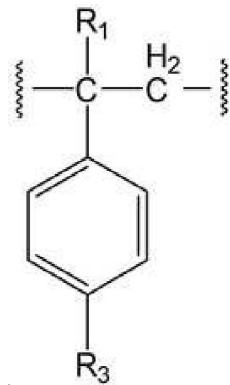
[0056] 또한, 일 구체예에서, 폴리스티렌술폰 공중합체는 폴리스티렌술폰산(PSS)의 기본 주쇄(chain)에 폴리에틸렌글리콜 고분자가 그래프트 공중합된 반복단위를 포함할 수 있다. 본 발명의 폴리스티렌술폰 공중합체는 폴리스티렌술폰산(PSS)과 대비하여 향상된 유연성을 가질 수 있으며, 용매 치환을 가능하게 할 수 있다.

[0057] 일 구체예에서, 폴리스티렌술폰 공중합체는 폴리스티렌술폰산 반복단위를 포함하며, 또한, 하기 화학식 1로 표현되는 반복단위 및 화학식 2로 표현되는 반복단위로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 반복단위를 포함할 수 있다.

[0059] [화학식 1]



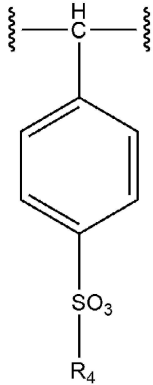
[0060] [화학식 2]



[0062] 상기 화학식 1 및 2에서, R<sub>1</sub>은 수소 또는 탄소수 1 내지 4의 알킬기일 수 있다. R<sub>3</sub>는 불소(F) 또는 하나 이상의 불소로 치환된 탄소수 1 내지 6의 알킬기, 또는 하나 이상의 불소로 치환된 탄소수 3 내지 6의 알킬기일 수 있다. 상기 폴리스티렌술폰 공중합체는 화학식 1 및/또는 2로 표현되는 반복단위의 몰 비율에 따라 일함수 값을 조절할 수 있다.

[0065] 또한, 일 구체예에서, 폴리스티렌술폰 공중합체는 폴리스티렌술폰산 반복단위를 포함하며, 또한, 하기 화학식 3으로 표현되는 반복단위를 포함할 수 있다.

[0067] [화학식 3]

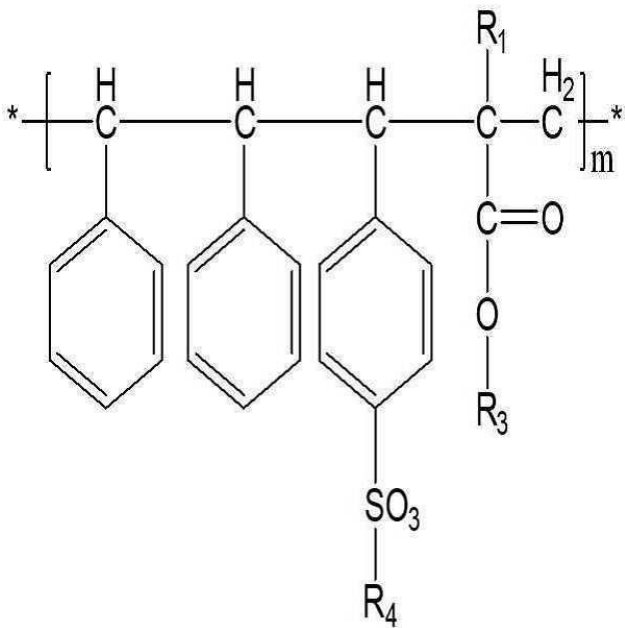


[0068]

[0070] 상기 화학식 3에서  $\text{R}_4$ 는 폴리에틸렌글리콜계 고분자일 수 있다. 이때,  $\text{R}_4$ 는 폴리에틸렌 글리콜, 폴리(에틸렌글리콜) 메틸에테르 또는 폴리(에틸렌글리콜) 메타아크릴레이트의 폴리에틸렌글리콜계 고분자가 치환된 형태일 수 있다.

[0071] 또한, 일 구체예에서, 폴리스티렌술폰 공중합체는 하기 화학식 4로 표현되는 반복단위를 포함할 수 있다.

[0073] [화학식 4]



[0074]

[0076] 상기 화학식 4에서,

[0077]  $\text{R}_1$ 은 수소 또는 탄소수 1 내지 4의 알킬기일 수 있고,  $\text{R}_3$ 는 불소(F) 또는 하나 이상의 불소로 치환된 탄소수 1 내지 6의 알킬기, 또는 하나 이상의 불소로 치환된 탄소수 3 내지 6의 알킬기일 수 있다. 또한,  $\text{R}_4$ 는 폴리에틸렌글리콜계 고분자일 수 있으며,  $m$ 은 100 내지 500의 정수일 수 있다.

[0078] 일 구체예에서,  $m$ 은 100 내지 450, 100 내지 400, 100 내지 350, 100 내지 300, 100 내지 250, 100 내지 200, 100 내지 150, 200 내지 500, 200 내지 450, 200 내지 400, 200 내지 350, 200 내지 300, 200 내지 250, 300 내지 500, 300 내지 450, 300 내지 400, 300 내지 350 또는 400 내지 500의 정수일 수 있다.

[0079] 본 발명에서 전도성 고분자 중 폴리스티렌술폰 공중합체는 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)(PEDOT) 1몰 대비 0.5 내지 2.0의 몰 비율을 가질 수 있다. 구체적으로, 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)(PEDOT) 1 몰 대비 폴리스티렌술폰 공중합체의 몰 비율은 0.5 내지 2.0, 0.5 내지 1.5, 0.5 내지 1.0, 0.75 내지 2.0, 0.75 내지 1.5, 0.75 내지 1.0, 1.0 내지 2.0, 1.0 내지 1.5 또는 1.5 내지 2.0일 수 있다.

- [0080] 본 발명의 전도성 고분자 용액은 전술한 전도성 고분자와 함께 용매를 포함한다.
- [0081] 상기 용매는 수계 용매 또는 알코올계 용매일 수 있다. 상기 수계 용매는 물일 수 있으며, 알코올계 용매는 메탄올, 에탄올, 이소-프로판올, 부탄올, 펜탄올 및 헥산올로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상일 수 있다.
- [0082] 본 발명의 전도성 고분자 용액에서 상기 전도성 고분자는 용매의 종류에 제한 없이, 전술한 용매 내에서 안정적으로 분산될 수 있다.
- [0084] 또한, 본 발명은 전술한 전도성 고분자 용액의 제조 방법에 관한 것이다.
- [0085] 본 발명의 전도성 고분자 용액은 동결건조된 전도성 고분자를 용매에 분산시켜 제조할 수 있으며, 구체적으로, 상기 고분자 용액은 (S1) 비닐벤젠술포산염 및 불소계 화합물을 반응시키는 단계;
- [0086] (S2) 상기 단계에서 제조된 반응물을 폴리에틸렌글리콜계 고분자와 반응시켜 폴리스티렌설펜 공중합체를 제조하는 단계;
- [0087] (S3) 상기 단계에서 제조된 폴리스티렌설펜 공중합체와 3,4-에틸렌디옥시티오펜(EDOT)을 혼합하여 전도성 고분자를 제조하는 단계;
- [0088] (S4) 상기 단계에서 제조된 전도성 고분자를 동결건조하는 단계; 및
- [0089] (S5) 상기 단계에서 동결건조된 전도성 고분자를 용매에 재분산시키는 단계를 통해 제조될 수 있다.
- [0090] 본 발명에서는 비닐벤젠술포산염과 불소계 화합물을 반응시켜 반응물(공중합체)을 제조하고, 상기 반응물에 폴리에틸렌글리콜 고분자를 그래프트 공중합시켜 폴리스티렌설펜 공중합체를 제조할 수 있다. 상기 제조된 폴리스티렌설펜 공중합체는 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜(poly(3,4-ethyldioxythiophene), PEDOT)의 단량체인 3,4-에틸렌디옥시티오펜(EDOT)과 중합을 진행함으로써 전도성 고분자를 제조할 수 있다. 상기 방법을 통해 전도성 고분자의 일함수를 조절할 수 있으며, 연신성 또는 유연성을 향상시킬 수 있다. 또한, 상기 제조된 전도성 고분자는 수계에서 제조된 수계 기반의 전도성 고분자이므로, 동결건조를 통한 용매 치환을 통해 물을 제외한 유기 용매 기반의 전도성 고분자로 제조할 수 있다.
- [0091] 본 발명에 단계 (S1)은 비닐벤젠술포산염 및 불소계 화합물을 반응시키는 단계이다.
- [0092] 일 구체예에서, 비닐벤젠술포산염은 비닐벤젠술포산 나트륨, 비닐벤젠술포산 칼륨, 비닐벤젠술포산 암모늄 및 비닐벤젠술포산 알킬아민염으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상일 수 있다.
- [0093] 일 구체예에서, 불소계 화합물은 불소를 포함하는 화합물로서, 구체적으로, 플루오로스티렌, 트리플루오로메틸스티렌, 트리플루오로에틸 메타아크릴레이트, 테트라플루오로프로필 메타아크릴레이트, 펜타플루오로프로필 메타아크릴레이트 및 헵타플루오로부틸 메타아크릴레이트로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상을 포함할 수 있다. 본 발명의 실시예에서는 불소계 화합물로 2,2,3,3-테트라플루오로프로필 메타아크릴레이트를 사용할 수 있으며, 제조되는 공중합체를 P(SS-co-TFPMA)로 표현할 수 있다.
- [0094] 상기 불소계 화합물의 함량은 비닐벤젠술포산염 100 중량부를 기준으로 1 중량부 내지 30 중량부, 1 중량부 내지 30 중량부, 1 중량부 내지 25 중량부, 1 중량부 내지 20 중량부, 5 중량부 내지 30 중량부, 5 중량부 내지 25 중량부, 5 중량부 내지 20 중량부, 10 중량부 내지 30 중량부, 10 중량부 내지 25 중량부 또는 10 중량부 내지 20 중량부일 수 있다.
- [0095] 본 발명에서 단계 (S2)는 상기 단계 (S1)에서 제조된 반응물을 폴리에틸렌글리콜계 고분자와 반응시켜 폴리스티렌설펜 공중합체를 제조하는 단계이다.
- [0096] 상기 단계에서는 (S1)의 반응물, 즉, 비닐벤젠술포산염 및 불소계 화합물의 공중합체에 폴리에틸렌글리콜 고분자를 그래프트 공중합할 수 있다.
- [0097] 일 구체예에서, 폴리에틸렌글리콜 고분자는 폴리(에틸렌 글리콜), 폴리(에틸렌 글리콜)메틸 에터 및 폴리(에틸렌 글리콜)메타아크릴레이트로부터 선택된 하나 이상을 포함할 수 있다.
- [0098] 본 발명의 실시예에서는 불소계 화합물로 2,2,3,3-테트라플루오로프로필 메타아크릴레이트를, 폴리에틸렌글리콜 고분자로 폴리(에틸렌 글리콜)메타아크릴레이트를 사용할 수 있으며, 제조되는 폴리스티렌설펜 공중합체를 P(SS-co-TFPMA)-g-PEGMA로 표현할 수 있다.

- [0099] 일 구체예에서, 폴리에틸렌글리콜계 고분자의 함량은 (S1)에서 제조된 비닐벤젠술포산염 및 불소계 화합물의 공중합체 100 중량부를 기준으로 1 중량부 내지 20 중량부, 1 중량부 내지 20 중량부, 1 중량부 내지 15 중량부, 5 중량부 내지 20 중량부, 5 중량부 내지 15 중량부 또는 10 중량부 내지 15 중량부일 수 있다.
- [0100] 일 구체예에서, 폴리에틸렌글리콜 고분자는 산 도펀트와 혼합한 혼합물로서 사용할 수 있다. 상기 산 도펀트는 술포산염을 가지는 것이라면 특별히 제한되지는 않는다. 예를 들어, 산 도펀트는 황산, 아황산(Sulfurous acid), 메탄술포산(Methansulfonic acid) 또는 트리플루오르메탄술포산(Trifluoromethansulfonic acid), 벤젠술포산(Benzenesulfonic acid)을 사용할 수 있다. 상기 산 도펀트를 사용하여 일함수 및 연신 특성이 향상된 전도성 고분자를 제조할 수 있다.
- [0101] 본 발명에서 단계 (S3)은 단계 (S2)에서 제조된 폴리스티렌설펜 공중합체와 3,4-에틸렌디옥시티오펜(EDOT)을 혼합하여 전도성 고분자를 제조하는 단계이다.
- [0102] 일 구체예에서, 폴리스티렌설펜 공중합체의 함량은 3,4-에틸렌디옥시티오펜(EDOT) 단량체 100 중량부를 기준으로 200 내지 800 중량부, 200 중량부 내지 600 중량부, 200 중량부 내지 600 중량부, 200 중량부 내지 400 중량부, 200 중량부 내지 300 중량부, 250 중량부 내지 500 중량부, 250 중량부 내지 400 중량부, 250 중량부 내지 300 중량부, 300 중량부 내지 500 중량부, 400 내지 600 중량부, 300 중량부 내지 400 중량부, 350 중량부 내지 500 중량부, 450 내지 600 중량부, 350 중량부 내지 400 중량부, 400 내지 600 중량부 또는 500 중량부 내지 600 중량부일 수 있다.
- [0103] 본 발명에서 단계 (S4)는 상기 단계 (S3)에서 제조된 전도성 고분자를 동결건조하는 단계이다.
- [0104] 전술한 단계들, 즉 (S1) 내지 (S3)는 수계 용매를 베이스로 하므로, 상기 동결건조를 통해 용매 치환이 이루어지도록 할 수 있다.
- [0105] 일 구체예에서, 동결건조는 1 내지 30 mTorr, 또는 5 내지 mTorr의 압력, -80 내지 -20℃, 또는 -50 내지 -40℃의 온도 및 10 내지 72 h/100 mL, 또는 20 내지 30 h/100 mL의 시간에서 수행될 수 있다.
- [0106] 본 발명에서 단계 (S5)는 단계 (S4)에서 동결건조된 전도성 고분자를 용매에 재분산시키는 단계이다.
- [0107] 이때, 용매는 수계 용매 또는 알코올계 용매일 수 있다.
- [0108] 또한, 동결건조된 전도성 고분자의 함량은 용매 100 중량부 대비 0.1 내지 10 중량부 또는 0.5 내지 2 중량부일 수 있다.
- [0110] 또한, 본 발명은 전술한 제조 방법에 의해 제조된 전도성 고분자 용액을 기재에 도포하는 것을 포함하는 전도성 박막의 제조 방법에 관한 것이다.
- [0111] 본 발명에 따른 전도성 박막은 높은 일함수를 가지며, 또한, 우수한 연신성 및 유연성을 가질 수 있다.
- [0112] 일 구체예에서, 기재는 ITO 또는 유리 기판일 수 있다.
- [0113] 일 구체예에서, 박막의 제조는 기재에 전도성 고분자 용액을 200 내지 1000 rpm으로 스핀 코팅하여 제조할 수 있으며, 코팅 후, 100 내지 150℃에서 열처리할 수 있다.
- [0115] 또한, 본 발명은 전술한 제조 방법에 의해 제조된 전도성 고분자 박막에 관한 것이다.
- [0116] 일 구체예에서, 전도성 박막은 5.0eV 내지 6.5eV의 일함수를 가질 수 있으며, 또는, 5.0eV 내지 6.2eV; 5.1eV 내지 6.0eV; 5.2eV 내지 5.9 eV; 5.1eV 내지 5.4eV; 5.5eV 내지 5.8eV; 또는 5.1eV 내지 5.7eV의 일함수를 가질 수 있다.
- [0117] 또한, 본 발명은 전술한 전도성 박막을 포함하는 유기 광전 소자에 관한 것이다.
- [0118] 본 발명에 따른 유기 광전 소자는 일함수가 조절된 전도성 박막을 포함하므로, 우수한 에너지 전환 효율을 가지는 이점이 있다. 여기서, 상기 유기 광전 소자는 빛 에너지를 전기 에너지로 전환시키거나 전기 에너지를 빛 에너지로 전환하는 소자로서, OLED 등의 유기발광소자나 유기태양전지, 유기트랜지스터 등일 수 있다. 상기 유기 광전 소자는 유기태양전지일 수 있다.
- [0119] 본 발명에서 도 1은 본 발명에 따른 전도성 박막을 포함하는 유기발광소자의 구조를 나타내는 단면도이다.
- [0120] 도 1에 나타난 바와 같이, 유기발광소자는 기재(Glass Substate), 양극(Anode), 정공주입층(Hole Injection Layer), 정공수송층(Hole Transport Layer), 발광층(Emission Layer), 전자수송층(Electron Transport Layer)

및 음극(Cathode)을 포함할 수 있다.

- [0121] 상기 유기발광소자의 양극 및 음극 간에 전압을 인가하면, 양극으로부터 주입된 정공은 정공주입층 및 정공수송층을 경유하여 발광층으로 이동하고, 음극으로부터 주입된 전자는 전자수송층을 경유하여 발광층으로 이동한다. 상기 정공 및 전자와 같은 캐리어들은 발광층에서 재결합하여 엑시톤(exiton)을 생성하는데, 이 엑시톤이 여기 상태에서 기저상태로 변하면서 광이 생성된다.
- [0122] 양극 하부에는 기재가 위치할 수 있다. 상기 기재는 투명 기재일 수 있으며, 구체적으로, 투명 유리(glass) 기판이나 폴리에틸렌 테레프탈레이트(polyethylene terephthalate, PET), 폴리에틸렌 나프탈레이트(polyethylene naphthalate, PEN), 폴리프로필렌(polypropylene, PP), 폴리아미드(polyamide, PI), 트리아세틸 셀룰로오스(triacetyl cellulose, TAC) 등의 투명 수지 기판일 수 있다.
- [0123] 양극은 기재 상에 형성된다. 상기 양극은 후술하는 음극과 비교하여 일함수가 작은 물질로 구성될 수 있다. 구체적으로, 상기 양극으로 전기 전도성과 투명성을 동시에 구현할 수 있는 인듐-주석 산화물(indium-tin oxide, ITO), 불소가 도핑된 주석 산화물(Fluorine doped tin oxide, FTO), ZnO-(Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 또는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 등을 사용할 수 있다.
- [0124] 정공주입층(HIL)은 양극 상에 형성된다. 상기 종공주입층은 스핀 코팅 방법 등의 종래 공지된 방법으로 형성될 수 있다. 상기 정공주입층은 공지된 정공 주입 재료를 이용하여 형성할 수 있으며, 본 발명에서는 전도성 고분자를 사용하여 정공주입층(HIL)을 형성할 수 있다. 종래의 전도성 고분자 기반의 정공주입층은 알코올계 용매 등의 유기용매 내에서 형성이 어렵다는 단점을 가진다. 본 발명에서는 전도성 고분자를 유기용매에 재분산하는 방법을 통해, 알코올계 용매 등의 유기용매를 기반으로 한 전도성 고분자 용액을 제조할 수 있으며, 상기 용액을 통해 HIL 층을 용이하게 형성할 수 있다.
- [0125] 정공수송층(HTL)은 정공주입층 상에 형성된다. 상기 정공수송층은 스핀 코팅 방법 등의 종래 공지된 방법으로 형성될 수 있다. 상기 정공수송층은 공지된 정공 수송 재료를 이용하여 형성할 수 있으며, 본 발명의 전도성 고분자를 사용하여 형성할 수 있다.
- [0126] 발광층은 정공수송층 상에 형성될 수 있다. 상기 발광층은 진공증착법, 스핀코팅법, 캐스트법, LB법 등과 같은 공지된 다양한 방법을 통해 형성될 수 있다. 상기 발광층은 통상의(예를 들면, 추가적인 표면 처리 등이 수행되지 않은) 인듐주석산화물의 일함수보다 0.3eV 이상의 큰 이온화 포텐셜을 가질 수 있다. 상기 발광층은, 단일 발광 재료로 이루어질 수 있으며, 호스트 및 도펀트를 포함할 수도 있다.
- [0127] 전자수송층(ETL)은 발광층 상에 형성된다. 상기 전자수송층은 주로 전자를 끌어당기는 화학 성분이 포함된 재료로 구성되는데, 이를 위해 높은 전자 이동도가 요구되며 원활한 전자 수송을 통하여 발광층으로 전자를 안정적으로 공급할 수 있다. 상기 전자수송층의 재료로는 통상적으로 사용되는 물질을 사용할 수 있으며, 구체적으로, TSP01 (diphenyl-4-triphenylsilylphenylphosphine oxide), TPBI (1,3,5-tris(N-phenylbenzimidazole-2-yl)benzene); Alq<sub>3</sub> (Tris(8-hydroxyquinolinato)aluminum); BCP (2,9-dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline); PBD (2-(4-biphenyl)-5-(4-tert-butyl)-1,3,4-oxadiazole), TAZ (3-(4-biphenyl)-4-phenyl-5-(4-tert-butyl)-1,2,4-triazole), OXD-7 (1,3-bis[2-(4-tert-butylphenyl)-1,3,4-oxadiazole-5-yl]benzene)과 같은 아졸 화합물; phenylquinoxaline; TmPyPB (3,3'-[5'-(3-(3-Pyridinyl)phenyl)] [1,1':3',1''-terphenyl]-3,3''-diyl] bispyridine) 등을 사용할 수 있다. 바람직하게 TSP01, TPBi 또는 Alq<sub>3</sub>를 사용할 수 있다.
- [0128] 음극은 전자수송층 상에 형성된다. 상기 음극은 금속을 함유하는 전극일 수 있다. 구체적으로, 상기 음극은 금(Au), 은(Ag), 마그네슘(Mg), 알루미늄(Al), 구리(Cu) 등으로 구성되거나, 또는 알루미늄/칼슘 합금, 알루미늄/리튬 합금, 알루미늄/불화리튬 합금, 알루미늄/불화바륨 합금, 마그네슘/은 합금 등의 금속 합금으로 구성될 수 있다.
- [0131] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시한다. 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 본 발명의 범주 및 기술사상 범위 내에서 다양한 변경 및 수정이 가능함은 당업자에게 있어서 명백한 것이며, 이러한 변경 및 수정이 첨부된 특허청구범위에 속하는 것도 당연한 것이다.
- [0133] **실시예**
- [0134] **제조예 1. 전도성 고분자 제조**
- [0135] 소듐 4-비닐벤젠설포네이트(Sodium 4-vinylbenzenesulfonate, NaSS) 모노머 6 g을 증류수 100 g에 녹이고 불활성 가스 주입하에서 1 시간 동안 임펠러를 이용하여 교반하였다. 2,2,3,3-테트라플루오로프로필 메타아크릴레이

트(2,2,3,3-tetrafluoropropyl methacrylate)를 1.2 g으로 혼합하여 혼합액을 제조하였다. 그 후 반응기에 과황산염(persulfate) 개시제를 넣고 개시했고, 24 시간 동안 반응시켜 공중합체를 제조하였다.

[0136] 제조한 공중합체 100 g을 증류수 100 g, 폴리(에틸렌글리콜) 메타아크릴레이트 11g(황산 6g 포함)과 함께 80℃에서 12 시간 동안 임펠러를 이용하여 교반하여 폴리에틸렌계 고분자가 그래프트 공중합된 폴리스티렌설폰 공중합체를 제조하였다.

[0137] 그 다음, 상기 제조한 폴리스티렌설폰 공중합체 용액을 3,4-에틸렌디옥시티오펜(EDOT, 이하 "EDOT"이라 함) 단량체 5 g 대비 30 g으로 혼합하고, 증류수 600 g과 황산철(iron sulfate)와 함께 질소가스의 주입 하에서 2시간 동안 임펠러를 이용하여 교반하였다. 용액의 온도를 10℃으로 낮추고 EDOT 단량체 5 g을 녹인 수용액 15 g을 투입하였다. EDOT 단량체와 과황산나트륨이 모두 투입된 직후부터 24시간 동안 중합반응을 진행하여 전도성 고분자 용액을 제조하였다.

### [0139] 제조예 2. 전도성 고분자 용액의 용매치환

[0140] 제조예 1에서 제조한 전도성 고분자 용액을 -20 내지 0℃로 냉동하였다. 상기 냉동된 용액을 동결건조기를 이용하여 5 내지 20 mTorr의 압력, -50 내지 -40℃의 온도 및 24 h/100 mL의 시간으로 동결건조하였다.

[0141] 상기 동결건조된 고체시료를 알코올(Isopropyl alcohol)에 고형분 함량 0.5 내지 2 중량%의 비율로 재분산시켜 전도성 고분자 용액을 제조하였다.

[0142]

[0143] 본 발명에서 도 2는 제조예 1 및 제조예 2에서 제조된 전도성 고분자 용액의 사진을 나타낸다. 구체적으로, 왼쪽 사진은 제조예 1에서 제조된 전도성 고분자 용액으로 이때의 용매는 수계 용매이다. 또한, 오른쪽 사진은 제조예 2에서 제조된 알코올로 용매 치환된 전도성 고분자 용액의 사진이다.

[0144] 상기 도 2에 나타난 바와 같이, 본 발명에 의해 제조되는 전도성 고분자는 물의 수계 용매뿐만 아니라, 알코올 등의 유기용매에서도 분산이 가능한 것을 확인할 수 있다.

### [0146] 제조예 3. 전도성 박막 제조

[0147] 제조예 1 또는 제조예 2에서 제조된 전도성 고분자 용액을 ITO 막에 200 내지 1000 rpm으로 스핀코팅(Spin coating)하고 100 내지 150℃에서 1 내지 5 분 동안 열처리(annealing)하여 전도성 박막을 제조하였다.

[0148] 이하, 제조예 1의 전도성 고분자 용액으로 제조된 전도성 박막을 ITO YONSEI\_HTL이라 표현하고, 제조예 2의 전도성 고분자 용액으로 제조된 전도성 박막을 ITO YONSEI\_HIL이라 표현한다.

### [0150] 실험예 1. 물성 평가

[0151] 얻어진 전도성 고분자 박막의 일함수, 박막의 두께 및 박막의 투과율 등을 측정하였다.

[0152] 구체적으로, 일함수는 자외선 광전자 분광분석(Ultraviolet photoelectron spectroscopy, UPS)를 이용하여 측정하였다.

[0153] 또한, 박막의 두께는 Surface profiler (DextakXT)를 이용하여 측정하였고, 전기전도도는 두께와 4-point probe를 이용하여 측정한 면저항을 결합하여 측정하였다. 투과율은 colormeter 및 UV-Vis-NIR spectra 550 nm에서의 수치를 이용하여 측정하였다.

[0155] 그 결과를 하기 표 1 및 도 3에 나타내었다.

표 1

Sample	Solid contents (%)	Work Function (eV)	Transmittance (%) (기재 포함)	Conductivity (S/cm)	Thickness (nm)	Resistance (ohm/sq)
YONSEI_HTL	1.0 ~ 1.5 %	4.6 ~ 5.1	86 ~ 87	10 <sup>-1</sup> ~ 10 <sup>-2</sup>	80	10 <sup>6</sup> ~ 10 <sup>7</sup>
YONSEI_HIL	1.0 ~ 1.5 %	4.6 ~ 5.1	89 ~ 90	10 <sup>-1</sup> ~ 10 <sup>-2</sup>	80	10 <sup>6</sup> ~ 10 <sup>7</sup>

[0157]

[0159] 상기 표 1 및 도 3에 나타난 바와 같이, 본 발명의 전도성 고분자인 PEDOT:P(SS-co-TFPMA)-g-PEGMA는 수계 용



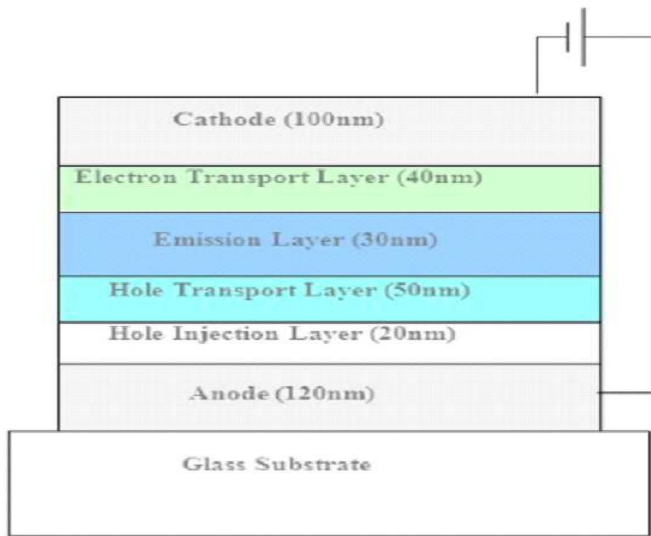
매뿐만 아니라 알코올계 용매에서도 용이하게 분산 가능하며, 이를 통해 수계 용매 및 알코올계 용매 기반 전도성 박막을 제조할 수 있음을 확인할 수 있다.

[0160] 특히, 알코올계 용매를 사용함에도 100 nm의 두께에서 4 내지 10% 이상의 높은 투과율을 보이는데, 이는 기존의 PEDOT:PSS가 10 내지 40 nm의 두께에서 70-85%의 투과율을 가지는 것과 비교하여 매우 높은 투과율을 가지는 것이다.

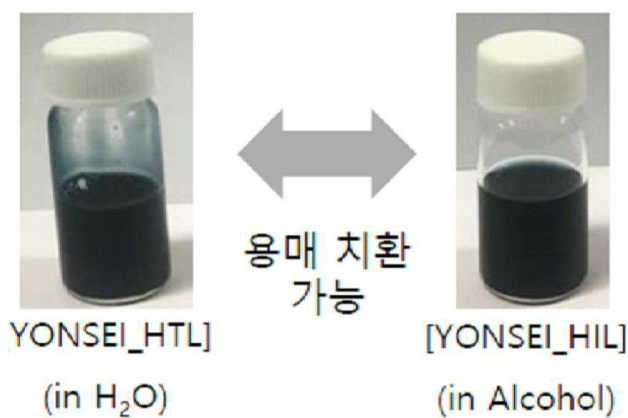
[0161] 또한, 용매치환 전 수계 타입 용매를 사용했을 경우 5.21의 높은 일함수를 가지며, 알코올계 용매로 용매치환한 후에도 5.11로 수계 타입 용매와 비슷한 일함수 값을 가지는 것을 확인할 수 있다. 이는 기존의 PEDOT:PSS의 일함수(Ref Max 4.33) 대비 매우 높은 수치이다.

## 도면

### 도면1



### 도면2



도면3

