



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년08월19일

(11) 등록번호 10-2145868

(24) 등록일자 2020년08월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*C08L 101/12* (2006.01) *C08J 3/02* (2006.01)  
*C08J 5/18* (2006.01) *H01B 1/12* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2013-0100643

(22) 출원일자 2013년08월23일

심사청구일자 2018년08월23일

(65) 공개번호 10-2015-0022566

(43) 공개일자 2015년03월04일

(56) 선행기술조사문헌

KR1020080065623 A\*

KR1020080092478A

US2006076541A1

US20060047030A1

\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

주식회사 그린나노테크

서울특별시 강남구 언주로98길 32, 1105호(역삼동, K타워오피스텔)

(72) 발명자

김중현

서울 종로구 창의문로5나길 4-1, (부암동)

김정훈

서울 금천구 독산로70다길 64, (독산동)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인다나

전체 청구항 수 : 총 6 항

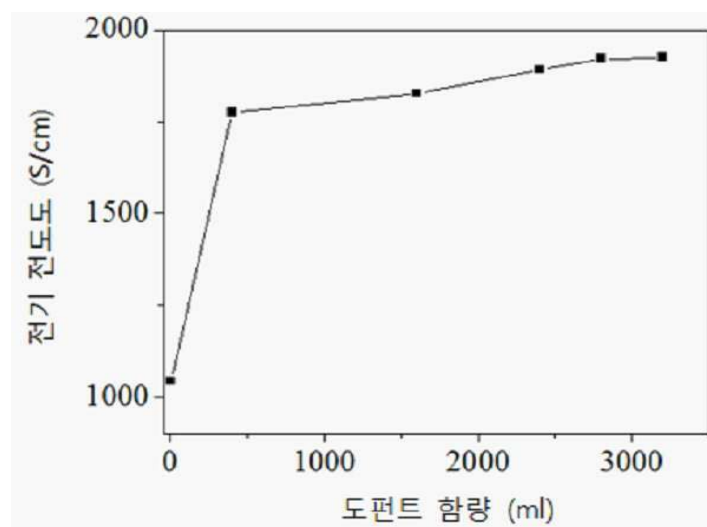
심사관 : 김재민

(54) 발명의 명칭 전도성 고분자 용액의 제조방법 및 전도성 고분자 필름

## (57) 요약

본 발명은 전도성 고분자 용액의 제조방법 및 전도성 고분자 필름에 관한 것으로, 본 발명은, 단순한 공정을 통해, 전도성 고분자 용액의 도핑율을 높일 수 있고, 상기 전도성 고분자 용액 내의 반응 후 제거되지 않은 이온, 미반응 모노머, 미반응 올리고머 및 과량의 고분자 전해질들을 제거할 수 있으며, 이를 통해, 상기 전도성 고분자를 이용하여 제조된 필름의 전기 전도도를 높일 수 있다.

## 대표도 - 도1



(72) 발명자

**이승환**

서울 구로구 개봉로3길 87, 108동 1101호 (개봉동, 개봉한진아파트)

**김소연**

서울 서대문구 연희로10길 72, 405호 (연희동, 서문빌리지)

**유도혁**

강원 원주시 무진길 11, (봉산동)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2014M3A7B4051745

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 나노소재기술개발사업

연구과제명 유기 투명전극용 고전도성 고분자 나노입자 제조 및 공정 원천기술 연구(1/5)

기 여 율 1/1

주관기관 연세대학교 산학협력단

연구기간 2014.09.01 ~ 2015.08.31

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

전도성 고분자, 이온, 이온성 고분자 전해질 및 양이온 및 음이온 이온교환수지를 포함하는 전도성 고분자 용액을 제조하고, 이온교환수지를 제거하는 제1단계;

상기 제1단계에서 얻어진 전도성 고분자 용액과, 도펀트가 용매에 용해된 도펀트 용액을 혼합한 혼합용액을 제조하는 제2단계; 및

여과막을 이용하여 상기 혼합용액을 여과하는 제3단계를 포함하고,

상기 제2단계와 제3단계는 동시에 진행되는 것을 특징으로 하는 전도성 고분자 용액의 제조방법.

#### 청구항 2

제 1 항에 있어서,

도펀트의 함량은 전도성 고분자 용액 100 중량부를 기준으로 도펀트는 0.0001 내지 30 중량부인 것을 특징으로 하는 전도성 고분자 용액의 제조방법.

#### 청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 도펀트가 용해된 용매는 물, 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran; THF), 디메틸 설펍사이드(dimethyl sulfoxide; DMSO), 아세토니트릴(acetonitrile) 및 알코올계 용매로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상인 것을 특징으로 하는 전도성 고분자 용액의 제조방법.

#### 청구항 4

제 1 항에 있어서,

제3단계는,

전도성 고분자 용액과 도펀트 용액의 혼합 후, 미반응 도펀트를 여과하여 제거하는 것을 특징으로 하는 전도성 고분자 용액의 제조방법.

#### 청구항 5

제 1 항에 있어서,

하기 수학적 1을 만족하는 전도성 고분자 용액의 제조방법:

[수학적 1]

$$M1 \leq M < M2$$

상기 수학적 1에서,

M은 여과막을 통과할 수 있는 성분의 분자량 임계치를 나타내고,

M1은 이온의 분자량을 나타내며,

M2는 도펀트가 도핑된 전도성 고분자의 분자량을 나타낸다.

#### 청구항 6

제 1 항에 있어서,

하기 수학적 2를 만족하는 전도성 고분자 용액의 제조방법:

[수학식 2]

$$0.001\% \leq (W1-W2)/W1 * 100 \leq 70\%$$

상기 수학식 2에서,

W1은 여과하는 단계를 거치기 전 용액 내에 함유된 전도성 고분자 및 용매를 제외한 성분의 함량을 나타내고,

W2는 여과하는 단계를 거친 후 용액 내에 함유된 전도성 고분자 및 용매를 제외한 성분의 함량을 나타낸다.

## 청구항 7

삭제

## 청구항 8

삭제

## 청구항 9

삭제

## 청구항 10

삭제

## 청구항 11

삭제

## 청구항 12

삭제

## 발명의 설명

### 기술 분야

[0001] 본 발명은 전도성 고분자 용액의 제조방법 및 전도성 고분자 필름에 관한 것이다.

### 배경 기술

[0002] 컴퓨터를 포함한 각종 가전기기와 통신기기가 디지털화되고 급속히 고성능화 됨에 따라 전자기기의 전극으로 사용하기 위한 투명 전도성 물질에 대한 개발이 요구되고 있다. 예를 들어, 휴대 가능한 디스플레이를 구현하기 위해서는, 디스플레이용 전극 재료는 투명하면서도 낮은 저항을 나타내야 할 뿐만 아니라, 기계적 충격에 대응할 수 있는 높은 유연성을 가져야 하고, 기기가 과열되어 고온에 노출되어도 단락되거나 면저항의 변화가 크지 않아야 한다.

[0003] 현재 디스플레이용으로 가장 많이 사용되고 있는 투명전극의 재질은 ITO(인듐-주석 산화물)이다. 하지만, 투명전극을 ITO로 형성하는 경우, 과도한 비용이 소모될 뿐만 아니라, 대면적을 구현하기 어려운 단점이 있다. 특히, 대면적으로 ITO를 코팅하면 면저항의 변화가 커서 디스플레이의 휘도 및 발광효율이 감소하는 단점을 가지고 있다. 게다가, ITO의 주원료인 인듐은 한정된 광물로, 디스플레이 시장이 확장됨에 따라 급속히 고갈되고 있다.

[0004] 이러한 ITO의 단점을 극복하기 위해서, 유연성이 뛰어나고 코팅 공정이 단순한 전도성 고분자를 이용하여 투명전극을 형성하는 연구가 진행되고 있다. 하지만, 투명전극을 전도성 고분자로 형성하는 경우, 반응 후 제거되지 않은 이온, 미반응 모노머, 미반응 올리고머 및 과량의 고분자 전해질들로 인해 전도성 고분자 필름의 저항이 높아져 전기 전도도가 낮아지는 문제점이 있다. 예를 들어, 최근 PEDOT:PSS로 형성된 투명전극의 저항을 낮추기

위해서, 제조된 PEDOT:PSS 필름을 에틸렌글리콜, DMSO, 황산 또는 이온성 전해질 등과 같은 PSS를 녹일 수 있는 용매를 이용하여 세척하는 공정이 연구되었다. 그러나, 이와 같은 방법은 공정이 복잡하여 공정시간이 오래 걸리는 단점이 있어, 실제 산업에 적용하기에는 제한적이라는 문제점이 있다.

- [0005] 또한, 투명전극을 전도성 고분자로 형성할 경우, 반응이 종결된 전도성 고분자는 최대 전도도를 낼 수 있는 도핑 상태가 아닌 상태로 반응이 종결되어 낮은 전도도를 나타내는 문제점이 있다. 이와 같은 문제점을 해결하기 위하여 최근 전고성 고분자 용액을 이용하여 필름을 형성한 후, 도펀트를 포함하는 용액에 담그어 추가 도핑을 하는 방법이 연구되어 왔으며, 이는, 공정이 복잡하고 공정 시간이 오래 걸리는 단점이 있다. 또 다른 방법으로, 전도성 고분자 용액에 도펀트를 첨가하여 전도성 고분자의 도핑률을 높일 수 있으나, 이온성 물질을 다량 함유한 PEDOT:PSS 용액에 이온 도펀트를 넣을 경우 점차 용액의 점도가 증가하고, 안정성이 떨어지며, 겔로 굳어버리는 현상이 발생하는 단점이 있다. 따라서, 기존의 방법들은 산업적으로 이용되기에 어려움이 있다.

## 선행기술문헌

### 특허문헌

- [0006] (특허문헌 0001) 한국특허공개 제2012-0077112호

### 비특허문헌

- [0007] (비특허문헌 0001) Y. Xia, K. Sun, J. Ouyang, "Solution-processed metallic conducting polymer films as transparent electrode of optoelectronic devices", Advanced Materials, 24 2436-2440, 2012)

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

- [0008] 본 발명은 전도성 고분자 용액의 제조방법 및 전기 전도도가 1200 S/cm 이상인 전도성 고분자 필름을 제공하고자 한다.

### 과제의 해결 수단

- [0009] 본 발명은 전도성 고분자 용액의 제조방법을 제공할 수 있다. 하나의 예로서,  
 [0010] 전도성 고분자, 이온, 이온성 고분자 전해질 및 도펀트를 포함하는 용액을 제조하는 단계; 및  
 [0011] 여과막을 이용하여 상기 혼합물을 여과하는 단계를 포함하는 전도성 고분자 용액의 제조방법을 제공할 수 있다.  
 [0012] 또한, 본 발명은 전도성 고분자 필름을 제공할 수 있다. 하나의 예로서,  
 [0013] 고분자 매트릭스 내에 도펀트가 분산된 구조이고,  
 [0014] 전기 전도도가 1200 S/cm 이상인 전도성 고분자 필름을 제공할 수 있다.

### 발명의 효과

- [0015] 본 발명에 따른 전도성 고분자 용액의 제조방법 및 전도성 고분자 필름에 관한 것으로, 본 발명은, 단순한 공정을 통해, 전도성 고분자 용액의 도핑율을 높일 수 있고, 상기 전도성 고분자 용액 내의 반응 후 제거되지 않은 이온, 미반응 모노머, 미반응 올리고머 및 과량의 고분자 전해질들을 제거할 수 있으며, 이를 통해, 상기 전도성 고분자를 이용하여 제조된 필름의 전기 전도도를 높일 수 있다.

## 도면의 간단한 설명

[0016] 도 1은 일 실시예에서, 전도성 고분자 용액에 혼합되는 도펀트 함량에 따른 전기 전도도를 나타내는 그래프이다.

## 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0017] 본 발명은 본 발명은 전도성 고분자 용액의 제조방법 및 전도성 고분자 필름에 관한 것이다.
- [0018] 상기 전도성 고분자 용액의 제조방법의 하나의 예로서,
- [0019] 전도성 고분자, 이온, 이온성 고분자 전해질을 포함하는 전도성 고분자 용액과, 도펀트를 혼합한 용액을 제조하는 단계; 및
- [0020] 여과막을 이용하여 상기 혼합물을 여과하는 단계를 통해 제조할 수 있다.
- [0021] 예를 들어, 전도성 고분자, 이온, 이온성 고분자 전해질 및 도펀트는 용매 내에 존재할 수 있다. 상기 용매는 증류수를 사용할 수 있다. 구체적으로, 전도성 고분자는 증류수 내에서 입자상으로 존재할 수 있다. 유기용매 대신 증류수를 용매로 사용함으로써, 환경오염을 줄일 수 있다.
- [0022] 전도성 고분자, 이온, 이온성 고분자 전해질을 포함하는 전도성 고분자 용액과, 도펀트를 혼합한 용액을 제조하는 단계에서,
- [0023] 상기 전도성 고분자는 예를 들어, 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜):폴리스티렌설포산, 폴리피롤:폴리스티렌설포산 및 폴리티오펜:폴리스티렌설포산으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1 종 이상일 수 있다. 구체적으로, 전도성 고분자로서, 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)(PEDOT), 폴리피롤(PP) 및 폴리티오펜(PT) 등을 포함할 수 있으나, 이에 한정되지 않는다. 상기 전도성 고분자는 비하전(uncharged) 또는 양이온(cationic)일 수 있다.
- [0024] 상기 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜):폴리스티렌설포산(PEDOT:PSS), 폴리피롤:폴리스티렌설포산(PP:PSS) 및 폴리티오펜:폴리스티렌설포산(PT:PSS)은 전도성 고분자 용액 100 중량부를 기준으로, 0.1 내지 10 중량부일 수 있다. 예를 들어, 전도성 고분자는 0.1 내지 8 중량부, 0.5 내지 7 중량부, 1 내지 5 중량부 또는 3 내지 8 중량부를 포함할 수 있다. 상기 전도성 고분자의 함량 범위 내에서, 적절히 조절하여 원하는 제품에 적절한 조성으로 제조하여 다양한 응용분야에서 사용할 수 있다.
- [0025] 예를 들어, 전도성 고분자는 양이온일 수 있다. 여기서 "양이온"은 주쇄(main chain) 상에 존재하는 전하에만 관련 있을 수 있다. 따라서, 상기 전도성 고분자는 양전하를 보상하기 위해 음이온이 필요할 수 있다. 상기 음이온은 이온성 고분자 전해질로부터 얻을 수 있으며, 상기 이온성 고분자 전해질의 예로서, 단량체음이온 또는 다중음이온을 포함할 수 있다.
- [0026] 상기 단량체음이온의 예로서,  $C_1$ - $C_{20}$ -알칸설포산, 지방족 퍼플루오로설포산, 지방족  $C_1$ - $C_{20}$ -카르복시산, 지방족 퍼플루오로카르복시산,  $C_1$ - $C_{20}$ -알킬기에 의하여 선택적으로 치환된 방향족 설포산 및 사이클로알칸설포산, 테트라플루오로보레이트, 헥사플루오로포스페이트, 퍼클로레이트(perchlorates), 헥사플루오로안티몬네이트, 헥사플루오로아세네이트(hexafluoroarsenates) 또는 헥사클로로안티모네이트(hexachloroantimonates)를 포함할 수 있다. 구체적으로, p-톨루엔설포산, 메탄설포산 또는 캄포설포산의 음이온들을 포함할 수 있다.
- [0027] 상기 다중음이온의 예로서, 고분자 카르복시산(예를 들면, 폴리아크릴산, 폴리메타크릴산 또는 폴리말레산)의 음이온, 고분자 설포산(예를 들면, 폴리스티렌설포산 및 폴리비닐설포산) 및 폴리(스티렌설포산-co-말레산)의 음이온들을 포함할 수 있다.
- [0028] 이를 통해, 상기 결합 구조를 형성하는 과정에서 용액 내에 양이온 및 음이온 등의 이온이 존재할 수 있다.
- [0029] 전도성 고분자, 이온, 이온성 고분자 전해질을 포함하는 전도성 고분자 용액과, 도펀트를 혼합한 용액은 고분자 결합체를 더 포함할 수 있다. 상기 고분자 결합체는 예를 들어, 고분자 유기 결합체들, 예를 들면, 폴리비닐알코올, 폴리비닐피롤리돈, 폴리염화비닐, 폴리비닐아세테이트, 폴리비닐부티레이트, 폴리아크릴산 에스테르, 폴리아크릴아마이드, 폴리메타크릴산 에스테르, 폴리메타크릴아마이드, 폴리아크릴로니트릴, 스티렌/아크릴산 에스테르, 비닐 아세테이트/아크릴산 에스테르, 에틸렌/비닐 아세테이트 공중합체(copolymer), 폴리부타디엔, 폴리이소프렌, 폴리스티렌, 폴리에테르, 폴리에스테르, 폴리카보네이트, 폴리우레탄, 폴리아마이드, 폴리이미드, 폴리설포, 멜라민-포름알데히드 수지, 에폭시 수지, 실리콘 수지 및 셀룰로오스를 포함할 수 있다.

- [0030] 전도성 고분자, 이온, 이온성 고분자 전해질을 포함하는 전도성 고분자 용액과, 도펀트를 혼합한 용액은 접착 촉진제를 더 포함할 수 있다. 상기 접착 촉진제는 예를 들어, 유기 기능성 실란(organofunctional silanes) 또는 이의 가수분해물을 포함할 수 있다. 상기 가수분해물은 예를 들면, 3-글리시딜옥시프로필트리아록시실란(3-glycidyloxypropyltrialkoxysilane), 3-아미노프로필렌-트리에톡시실란(3-aminopropyltriethoxysilane), 3-머캅토프로필트리에톡시실란(3-mercaptopropyltrimethoxysilane), 3-메타크릴옥시프로필트리에톡시실란(3-methacryloxypropyltrimethoxysilane), 비닐트리에톡시실란 및 옥틸트리에톡시 실란을 포함할 수 있다.
- [0031] 상기 전도성 고분자인 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜):폴리스티렌설향산(PEDOT:PSS), 폴리피롤:폴리스티렌설향산(PP:PSS) 및 폴리티오펜:폴리스티렌설향산(PT:PSS)은 각각 1:1 내지 1:20의 중량비로 포함될 수 있다. 예를 들어, 상기 중량비는 1:1.6, 1:2.5, 1:3, 1:5, 1:6, 1:7.5 또는 1:10의 중량비로 포함될 수 있다.
- [0032] 상기 도펀트는 특별히 한정되지 않으나, 산소 및 질소를 함유하는 유기 화합물을 포함할 수 있다. 예를 들어, 도펀트는 암모늄염 전해질, 나트륨염 전해질, 리튬염 전해질, 철염 전해질, 설향산 화합물 및 황산으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상을 포함할 수 있다.
- [0033] 상기 암모늄염 전해질은, 예를 들어, tetra-n-Bu<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub>, n-Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub>, n-Bu<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub> 및 n-Et<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub> 중 1 종 이상을 포함할 수 있다.
- [0034] 상기 나트륨염 전해질은, 예를 들어, NaPF<sub>6</sub>, NaBF<sub>4</sub> 및 NaClO<sub>4</sub> 중 1 종 이상을 포함할 수 있다.
- [0035] 상기 리튬염 전해질은, 예를 들어, LiClO<sub>4</sub>, LiPF<sub>6</sub>, LiBF<sub>4</sub>, LiN(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, LiN(SO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>, LiC(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, LiPF<sub>4</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, LiPF<sub>3</sub>(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>, LiPF<sub>3</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, LiPF<sub>3</sub>(iso-C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>)<sub>3</sub>, LiPF<sub>5</sub>(iso-C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>) 및 환상 알킬렌기를 갖는 리튬염 전해질 중 1 종 이상을 포함할 수 있다.
- [0036] 예를 들어, 상기 환상 알킬렌기를 갖는 리튬염은 (CF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NLi 및 (CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NLi 등을 포함할 수 있다.
- [0037] 상기 철염 전해질은, 예를 들어, 산화철(III) p-톨루엔설향산을 포함할 수 있다.
- [0038] 상기 설향산 화합물은, 예를 들어, 탄소수 1 내지 20을 갖는 알칸설향산, 탄소수 1 내지 20을 갖는 퍼플루오로알칸설향산, 탄소수 1 내지 20을 갖는 알킬헥실카르복시산, 탄소수 1 내지 20을 갖는 퍼플루오로알칸카르복시산, 탄소수 1 내지 20을 갖는 알킬기에 의하여 치환 또는 비치환된 방향족 설향산, 및 시클로알칸설향산(예를 들면, 캄포설향산) 중 1 종 이상을 포함할 수 있다.
- [0039] 구체적으로, 상기 설향산 화합물은, 메탄설향산, 에탄설향산, 프로판설향산, 부탄설향산, 도데칸설향산, 옥타데칸설향산, 노나데칸설향산, 트리플루오로메탄설향산, 퍼플루오로부탄설향산, 퍼플루오로옥탄설향산, 에틸헥실카르복시산, 벤젠설향산, o-톨루엔 설향산, p-톨루엔설향산, 도데실벤젠설향산, 디노닐나프탈렌설향산, 니노닐나프탈렌디설향산 및 캄포설향산 중 1 종 이상을 포함할 수 있다.
- [0040] 상기 도펀트는 단종 또는 2 종 이상의 도펀트를 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0041] 예를 들어, 상기 도펀트는 황산 및 설향산 화합물 중 단종 또는 2 종 이상을 포함할 수 있다.
- [0042] 상기 도펀트는 용매에 용해되어 혼합될 수 있다.
- [0043] 도펀트 혼합 시 사용되는 용매는 도펀트를 용해할 수 있으면서 물과 섞이는 것이라면 특별히 한정되지 않는다. 예를 들어, 용매는 물, 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran; THF), 디메틸 설향사이드(dimethyl sulfoxide; DMSO), 아세토니트릴(acetonitrile) 및 알코올계 용매로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상일 수 있다.
- [0044] 상기 여과막을 이용하여 상기 혼합물을 여과하는 단계는,
- [0045] 전도성 고분자 용액과 도펀트의 혼합 후, 미반응 도펀트를 여과하여 제거할 수 있다. 예를 들어, 상기 전도성 고분자 용액과 도펀트를 혼합하는 과정에서, 전도성 고분자 내에 도펀트가 도핑될 수 있으며, 이 때, 전도성 고분자 내에 도핑되지 못한 미반응 도펀트가 과량일 경우, 미반응 성분이 나타내는 저항으로 인해 전기 전도도가 낮아질 수 있다. 따라서, 상기 미반응 도펀트를 여과하여 제거함으로써 전기 전도도 저하를 방지할 수 있다.
- [0046] 도펀트 용액을 섞는 순서 및 방법 등을 특별히 한정하지 않으나,
- [0047] 예를 들어, 상기 전도성 고분자, 이온, 이온성 고분자 전해질을 포함하는 전도성 고분자 용액과, 도펀트를 혼합한 용액을 제조하는 단계; 및 여과막을 이용하여 상기 혼합물을 여과하는 단계는 동시에 진행될 수 있다.



- [0048] 구체적으로, 상기 전도성 고분자, 이온, 이온성 고분자 전해질을 포함하는 전도성 고분자 용액과, 도펀트를 혼합한 용액을 제조하는 단계에서,
- [0049] 도펀트는 용매에 용해되어 도펀트 용액이 혼합되고,
- [0050] 여과막을 이용하여 상기 혼합물을 여과하는 단계에서,
- [0051] 여과 용액을 이용하여 여과하며,
- [0052] 상기 도펀트 용액 및 여과 용액의 유입 속도가 동일할 수 있다.
- [0053] 이를 통해, 전도성 고분자 용액을 제조하는 공정을 단순화하며, 과량의 미반응 도펀트 생성을 방지할 수 있다.
- [0054] 본 발명에 따른 전도성 고분자 용액의 제조방법에 있어서, 하기 수학적 1을 만족할 수 있다.
- [0055] [수학적 1]
- [0056]  $M1 \leq M < M2$
- [0057] 상기 수학적 1에서,
- [0058] M은 여과막을 통과할 수 있는 성분의 분자량 임계치를 나타내고,
- [0059] M1은 이온의 분자량을 나타내며,
- [0060] M2는 도펀트가 도핑된 전도성 고분자의 분자량을 나타낸다.
- [0061] 예를 들어, 상기 수학적 1의 범위는, 전도성 고분자를 통과시키지 않으며, 그 이외의 성분 중 분자량이 가장 큰 물질을 여과할 수 있을 정도의 여과막을 의미할 수 있다. 예를 들어, 여과막은 용액 내의 이온을 통과시킬 수 있으며, 전도성 고분자와는 달리, 비교적 자유롭게 사슬이 풀어져 있는 이온성 고분자 전해질을 통과시키는 여과막일 수 있다. 하나의 예로서, 전도성 고분자의 분자량이 1,500,000 Mw이고, 이온의 분자량이 230 Mw일 경우, 여과막을 통과할 수 있는 성분의 분자량 임계치는 약 300 내지 1,400,000 범위일 수 있다. 상기 여과막은 분자량을 기준으로 나뉘어진 여과막 또는 기공 사이즈로 나뉘어진 여과막 등을 포함할 수 있으며, 전도성 고분자를 통과시키지 않는 여과막이라면 특별히 제한되지 않는다.
- [0062] 상기 여과막을 사용함으로써, 본 발명에 따른 전도성 고분자를 제외한 이온, 미반응 모노머, 미반응 올리고머 및 과량의 고분자 전해질들을 효과적으로 제거할 수 있다. 이를 통해, 불순물이 나타내는 저항을 낮추어 전도성 고분자 필름의 전기 전도도를 높일 수 있다.
- [0063] 상기 전도성 고분자, 이온, 이온성 고분자 전해질 및 도펀트를 포함하는 용액을 여과하는 방법으로서, 예를 들어, 여과 방법에 따라, 정밀여과(micro filtration), 한외여과(ultra filtration), 역삼투 또는 초여과(reverse osmosis or hyper filtration) 및 투석(dialysis) 외에 압력하에 여과가 이루어지는 진공여과(vacuum filtration)등을 포함할 수 있다. 또한, 사용되는 모듈에 따라 나선형(spiral-wound), 관상형(tubular type), 중공사형(hollow-fiber) 및 평판형(plate&frame), 모노리스형(monolith type) 등을 포함하는 여과 방법이 사용될 수 있다.
- [0064] 본 발명에 따른 전도성 고분자 용액의 제조방법에 있어서, 하기 수학적 2를 만족할 수 있다.
- [0065]  $0.001\% \leq (W1-W2)/W1 * 100 \leq 70\%$
- [0066] 상기 수학적 2에서,
- [0067] W1은 여과하는 단계를 거치기 전 용액 내에 함유된 전도성 고분자 및 용매를 제외한 성분의 함량을 나타내고,
- [0068] W2는 여과하는 단계를 거친 후 용액 내에 함유된 전도성 고분자 및 용매를 제외한 성분의 함량을 나타낸다.
- [0069] 구체적으로, 상기 수학적 2는, 본 발명에 따른 전도성 고분자 용액의 제조방법을 통해, 본 발명에 따른 전도성 고분자 용액은 기존의 여과 단계를 거치지 않은 전도성 고분자 용액과 비교하여, 0.001 내지 70%의 이온, 미반응 모노머, 미반응 올리고머 과량의 미반응 도펀트 및 과량의 고분자 전해질 함량이 감소한 것을 확인할 수 있다. 이를 통해, 용액 내에서, 이온 및 미반응 성분이 나타내는 저항을 낮추어 전기 전도도를 높일 수 있다.
- [0070] 상기 여과막을 이용하여 여과하는 단계를 1 내지 20회 반복 수행할 수 있으나, 이에 한정되지 않는다. 예를 들어, 상기 여과 단계는, 1 내지 15회, 5 내지 15회 또는 6 내지 12회 반복 수행할 수 있다. 여기서, 1회의 여과



단계는, 처리하고자 하는 전도성 고분자 용액의 50배에 해당하는 증류수 또는 증류수와 유기용매의 혼합 용매를 투입하여, 그 투입된 양만큼의 여과 용액을 얻는 것을 의미할 수 있다. 예를 들어, 여과하는 단계에서, 증류수를 도입하여 보다 효과적으로 미반응 성분을 여과할 수 있다. 상기 범위 내의 반복 수행에 있어서, 반응 후 제거되지 못한 이온, 미반응 모노머, 미반응 올리고머 및 고분자 전해질들을 효과적으로 제거할 수 있다. 구체적으로, 고분자 전해질을 효과적으로 제거할 수 있다. 추가적으로, 본 발명에 따른 전도성 고분자의 여과를 방지할 수 있다. 상기 범위를 초과할 경우, 과도한 여과 단계를 통해, 전도성 고분자를 여과시키거나 결합 입자상에 영향을 주어, 전기 전도도를 저해할 수 있다. 이때, 용매로서, 증류수를 사용하였으나, 이에 한정되지 않으며, 증류수와 유기용매의 혼합 용매를 사용할 수 있다.

- [0071] 본 발명은 전도성 고분자 필름을 포함할 수 있다. 하나의 예로서,
- [0072] 전도성 고분자 매트릭스 내에 도펀트가 도핑된 구조이고,
- [0073] 전기 전도도가 1200 S/cm 이상인 전도성 고분자 필름을 포함할 수 있다.
- [0074] 구체적으로, 전도성 고분자로 형성된 고분자 매트릭스 내에 도펀트가 분산된 구조일 수 있다.
- [0075] 예를 들어, 상기 전도성 고분자 필름의 전기 전도도는 1200 내지 1700 S/cm, 1400 내지 1700 S/cm 또는 1700 내지 1900 S/cm 범위일 수 있다. 본 발명에 따른 전도성 고분자 필름은 상기 범위 내의 전기 전도도는 낮은 면저항을 의미할 수 있다. 이를 통해, 전자 소자에 적용되었을 때, 높은 성능을 구현할 수 있다.
- [0076] 상기 도펀트 및 전도성 고분자에 대한 설명은 상기 설명한 바와 유사 내지 동일하므로, 이에 대한 설명은 생략하기로 한다.
- [0077] 이하 본 발명에 따르는 실시예 등을 통해 본 발명을 보다 상세히 설명하나, 본 발명의 범위가 하기 제시된 실시예에 의해 제한되는 것은 아니다.

[0078] **실시예 1**

- [0079] 폴리스티렌설폰산(Polystyrene sulfonic acid, PSS) 12.53 g(Mw: 75,000)을 증류수 1400 g에 녹인 후 1 시간 동안 교반하였다. 그런 다음, 황산철(iron sulfate) 0.2 g을 넣고 녹을 때까지 교반 시켰다. 교반 시, 1 시간 동안 질소를 투입하여 용액 안으로 유입시켰다. 황산철(Iron sulfate)이 다 녹으면 용액의 온도를 17℃로 낮추고, 3,4-에틸렌디옥시티오펜(3,4-ethylenedioxythiophene, EDOT) 모노머 5.014 g을 넣고, 과황산나트륨(sodium persulfate) 11.9 g을 녹인 수용액 30 g을 투입하였다. 그런 다음, 공기와의 접촉이 없도록 하고, 수 차례에 걸친 질소투입을 진행하면서, 24 시간 동안 중합반응을 진행 한 후, 양이온 교환수지와 음이온 교환수지가 1:1로 섞인 혼합이온교환수지를 500 ml 넣어 불필요한 이온들을 제거하여 전도성 고분자 용액을 제조하였다. 그런 다음, 이온교환수지를 제거한 후, 상기 전도성 고분자 용액에 도펀트로서 0.05 중량%의 황산 수용액을 100 ml를 혼합한 후 교반하였다. 그런 다음, 용액을 100 nm 기공을 갖는 멤브레인 막을 이용하여 한의 여과방법으로 여과하였으며, 이 때, 증류수를 연속적으로 투입하여 여과하였다. 이를 통해, PEDOT:PSS 고분자 입자 이외의 성분을 제거하였다. 그 결과, 여과막을 통해 여과된 용액은 pH 4 이하의 산성 용액으로, 산 물질인 PSS를 포함하는 용액인 것을 확인할 수 있었다. 여과된 용액을 1.3 % 농도의 용액으로 준비한 후 이 용액의 무게대비 5%의 DMSO용액을 넣고 충분히 섞어준 다음 바코팅을 이용하여 코팅하고 150℃에서 30 분 건조시켜 전도성 고분자 필름을 제조하였다.

[0080] **실시예 2**

- [0081] 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 제조하되, 도펀트를 500 ml로 함량을 달리하여 혼합하여 전도성 고분자 필름을 제조하였다.

[0082] **실시예 3**

- [0083] 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 제조하되, 도펀트를 3000 ml로 함량을 달리하여 혼합하여 전도성 고분자 필름을 제조하였다.
- [0084] **실시예 4**
- [0085] 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 제조하되, 도펀트를 3000 ml로 함량을 달리하고, 도펀트 유입 및 증류수를 이용한 여과를 동시에 동일하게 진행하여 전도성 고분자 필름을 제조하였다.
- [0086] **실시예 5**
- [0087] 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 제조하되, 도펀트로서 p-톨루엔설폰산 3000 ml를 혼합하며 전도성 고분자 필름을 제조하였다.
- [0088] **실시예 6**
- [0089] 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 제조하되, 도펀트로서 p-톨루엔설폰산 3000 ml를 혼합하고, 도펀트 유입 및 증류수를 이용한 여과를 동시에 동일하게 진행하여 전도성 고분자 필름을 제조하였다.
- [0090] **실시예 7**
- [0091] 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 제조하되, 전도성 고분자 용액으로서, Heraeus社의 CLEVIOS PH1000 용액을 사용하여 전도성 고분자 필름을 제조하였다.
- [0092] **실시예 8**
- [0093] 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 제조하되, 전도성 고분자 용액으로서, Heraeus社의 CLEVIOS PH1000 용액을 사용하고, 도펀트를 500 ml로 함량을 달리하여 혼합하여 전도성 고분자 필름을 제조하였다.
- [0094] **실시예 9**
- [0095] 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 제조하되, 전도성 고분자 용액으로서, Heraeus社의 CLEVIOS PH1000 용액을 사용하고, 도펀트를 3000 ml로 함량을 달리하여 혼합하여 전도성 고분자 필름을 제조하였다.
- [0096] 상기 실시예 7 내지 9를 통해 제조된 전도성 고분자 필름을 이용하여 전기 전도도 측정 실험을 수행하였다. 이는 도 1에 나타내었다.
- [0097] **실시예 10**
- [0098] 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 제조하되, 전도성 고분자 용액으로서, Heraeus社의 CLEVIOS PH1000 용액을 사용하고, 도펀트를 3000 ml로 함량을 달리하고, 도펀트 유입 및 증류수를 이용한 여과를 동시에 동일하게 진행하여 전도성 고분자 필름을 제조하였다.
- [0099] **실시예 11**
- [0100] 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 제조하되, 전도성 고분자 용액으로서, Heraeus社의 CLEVIOS PH1000 용액을 사용하고, 도펀트로서 p-톨루엔설폰산 3000 ml를 혼합하여 전도성 고분자 필름을 제조하였다.
- [0101] **실시예 12**

[0102] 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 제조하되, 전도성 고분자 용액으로서, Heraeus社의 CLEVIOS PH1000 용액을 사용하고, 도펀트로서 p-톨루엔설폰산 3000 ml를 혼합하며, 도펀트 유입 및 증류수를 이용한 여과를 동시에 동일하게 진행하여 전도성 고분자 필름을 제조하였다.

[0103] **비교예 1**

[0104] 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 제조하되, 도펀트의 혼합 단계 및 여과막을 통한 여과 단계를 거치지 않고 전도성 고분자 필름을 제조하였다.

[0105] **비교예 2**

[0106] 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 제조하되, 도펀트를 혼합하지 않고 전도성 고분자 필름을 제조하였다.

[0107] **비교예 3**

[0108] 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 제조하되, 전도성 고분자 용액으로서, Heraeus社의 CLEVIOS PH1000 용액을 사용하고, 도펀트의 혼합 단계 및 여과막을 통한 여과 단계를 거치지 않고 전도성 고분자 필름을 제조하였다.

[0109] **비교예 4**

[0110] 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 제조하되, 전도성 고분자 용액으로서, Heraeus社의 CLEVIOS PH1000 용액을 사용하고, 도펀트의 혼합 단계를 거치지 않고 전도성 고분자 필름을 제조하였다.

[0111] **실험예**

[0112] 상기 실시예 5 내지 12 및 비교예 1 내지 4에서 제조한 전도성 고분자 필름에 대하여 전기 전도도 측정 실험을 하였다. 그 결과는 하기 표 1에 나타내었다.

**표 1**

	전기 전도도 (S/cm)
실시예 1	670
실시예 2	879
실시예 3	1340
실시예 4	1450
실시예 5	1568
실시예 6	1587
실시예 7	1514
실시예 8	1790
실시예 9	1927
실시예 10	1932
실시예 11	1934
실시예 12	1945
비교예 1	435
비교예 2	560
비교예 3	780
비교예 4	1120

[0114] 상기 표 1을 보면, 본 발명에 따른 실시예 1 내지 12에서 제조된 전도성 고분자 필름은, 동일 조건에서 도펀트의 혼합 단계 내지 여과막을 통한 여과 단계를 거치지 않은 비교예에서 제조된 전도성 고분자 필름과 비교하였을 때, 보다 높은 수치를 나타내는 것을 확인할 수 있었다.

도면

도면1

