

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl. ⁸ C08F 12/30 (2006.01)	(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2006년02월01일 10-0548045 2006년01월24일
--	-------------------------------------	--

(21) 출원번호 (22) 출원일자	10-2002-0012725 2002년03월09일	(65) 공개번호 (43) 공개일자	10-2003-0015818 2003년02월25일
------------------------	--------------------------------	------------------------	--------------------------------

(30) 우선권주장 1020010049429 2001년08월17일 대한민국(KR)

(73) 특허권자 학교법인고려중앙학원
서울 성북구 안암동5가 1 의2

(72) 발명자 주진수
서울특별시중랑구목1동

 정재훈
서울특별시구로구고척2동

 김지연
제주도서귀포시법환동

 이동은
광주광역시남구방림2동

(74) 대리인 현종철

심사관 : 정훈

(54) 전도성 고분자 필름 및 그 제조방법

요약

본 발명은 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)/폴리(4-스티렌설포네이트) 고분자 및 비양성자성 극성용매를 포함하는 전도성 고분자 필름 및 그 제조방법에 관한 것으로, 본 발명에 따라 제조된 전도성 고분자 필름은 구조적인 변화없이 전기적 특성이 우수하게 향상되며, 비양성자성 극성용매의 종류에 따라 전기전도도를 다르게 제작하는 것이 가능하여 전자기 소자의 전극, 정전기 방전, 전자기파 차폐, 정공 주입전극, 부식방지 재료 등의 다양한 분야에 응용할 수 있는 우수한 효과가 있다.

대표도

도 3

색인어

PEDOT/PSS, 전도성 고분자

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 PEDOT/PSS의 도핑 메커니즘을 나타내는 개략도이다.

도 2는 비양성자성 극성용매를 사용하지 않고 제조된 PEDOT/PSS 고분자 내에 존재하는 물의 스크린 효과를 나타낸다.

도 3은 본 발명에 따라 비양성자성 극성용매를 사용하여 제조된 PEDOT/PSS 고분자 필름 내에 존재하는 물과 비양성자성 극성용매의 스크린 효과를 나타낸다.

도 4는 종래의 전도성 고분자 및 DMSO를 사용하여 제조된 전도성 고분자에 대한 원소열 분석 실험 결과를 나타낸다.

도 5은 본 발명에 의해 제조된 고분자 필름의 비양성자성 극성용매 변화에 따른 직류 전기전도도의 온도 의존성을 나타내는 그래프이다.

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 전도성 고분자 필름 및 그 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)/폴리(4-스티렌설포네이트)와 비양성자성 극성용매를 포함하는 전도성 고분자필름 및 그 제조방법에 관한 것이다.

전도성 고분자는 유기물질이면서 전기가 통한다는 장점때문에 이 고분자들의 유용성은 매우 다양하다. 최근 전도성 고분자들은 2차 전지, 정전기 방지, 스위칭 소자, 비선형 소자, 축전기, 광기록 재료, 전자기파 차폐재료 등 실생활 및 첨단산업 분야에서 응용되고 있다. 전도성 고분자가 전도성을 갖기 위해서는 도핑 과정이 필요하다. 통상적으로 이러한 과정은 비전도성 분말형태 또는 필름형태로 제작한 후, 이들을 화학적으로 도핑(doping)하거나 비전도성 분말과 도펀트(dopant)를 혼합하여 유기용매에 녹여서 전도성을 가지게 만드는 방법에 의해 이루어진다. 여러가지 전도성 고분자 중에서도 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)(poly(3,4-ethylenedioxythiophene), PEDOT)는 대기 중에서 안정하고, 다른 고분자에 비해 상온 전기전도도가 높다. 특히 PEDOT에 폴리(4-스티렌설포네이트) (poly(4-styrenesulfonate), PSS)를 도핑한 시료는 전극이나 정전방지 재료로써 코팅이 매우 균일하게 이루어지고 계면특성과 접착성이 우수하여 응용성이 더 넓다. 현재 이루어지고 있는 PEDOT 연구도 다른 고분자처럼 주로 다양한 도펀트를 사용하여 전기적 또는 화학적으로 합성하는 방법과 그 응용성에 관한 것들이 대부분이다. 도핑된 시료들은 도핑방법에 따라 전기적 특성이 다르게 나타나며, 전기화학적 방법으로 합성된 시료의 경우 전기적 특성을 향상시킬 수 있으나 화학적 합성방법보다 복잡한 시료 습득과정이 요구되어 상업적 응용면에서 문제점이 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

따라서, 본 발명이 이루고자 하는 첫 번째 기술적 과제는 PEDOT/PSS 고분자 에 비양성자성 극성용매를 포함시킴으로써 전기적 특성이 향상된 고분자 필름을 제공하는 것이다.

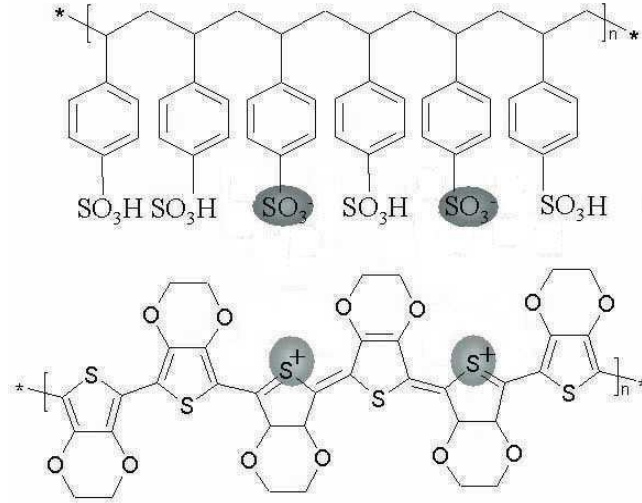
또한 본 발명이 이루고자 하는 두 번째 기술적 과제는 비양성자성 극성용매의 종류 또는 고분자필름의 건조조건을 달리하여 전기적 특성을 조절할 수 있는 고분자 필름의 제조방법을 제공하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

본 발명은 상기 첫 번째 기술적 과제를 달성하기 위하여 하기 식 1의 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)/폴리(4-스티렌설포네이트) 고분자 및; 디메틸 설펜사이드(DMSO), n,n-디메틸 포름아미드(DMF), 및 n-메틸-2-피롤리디논(NMP)으로 이루어

어진 군에서 선택되는 어느 하나비양성자성 극성용매를 포함하며, 상기 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)/폴리(4-스티렌설포네이트) 고분자 내의 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)에 있는 티오펜의 S⁺ 이온과 상기 폴리(4-스티렌설포네이트)에 있는 SO₃⁻ 이온 사이에 상기 비양성자성 극성용매 분자가 존재하는 것을 특징으로 하는 전도성 고분자 필름을 제공한다.

화학식 1



본 발명의 다른 실시예에 의하면, 상기 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜) /폴리(4-스티렌설포네이트) 고분자 용액과 비양성자성 극성용매의 부피비는 1:1 ~ 15:1인 것이 바람직하다.

삭제

본 발명은 상기 두 번째 기술적 과제를 달성하기 위하여

- (a) 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)/폴리(4-스티렌설포네이트) 고분자 용액에, 디메틸 설폭사이드(DMSO), n,n-디메틸 포름아미드(DMF), 및 n-메틸-2-피롤리디논(NMP)으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 비양성자성 극성용매를 혼합하는 단계;
- (b) 상기 혼합용액을 교반하여 균질한 용액을 얻은 후 여과하는 단계;
- (c) 상기 얻어진 용액을 평판 면에 균일하게 도포하는 단계; 및
- (d) 전기 전도도를 변화시킬 수 있도록 건조온도를 변화시키며 상기 비양성자성 극성용매를 증발시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 전도성 고분자 필름의 제조방법을 제공한다.

또한, 상기 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)/폴리(4-스티렌설포네이트) 고분자 용액과 비양성자성 극성용매의 부피비는 1:1 ~ 15:1인 것이 바람직하다.

삭제

또한, 상기 건조 온도는 50℃에서 각 비양성자성 극성용매의 끓는점 이하의 범위 내인 것이 바람직하다.

이하 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.

본 발명에 따른 전도성 고분자 필름은 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜) /폴리(4-스티렌설포네이트)(이하 PEDOT/PSS라 함) 고분자 용액에 비양성자성 극성용매를 첨가하여 제조되는 것을 특징으로 한다. 본 발명에 사용된 PEDOT/PSS시료는 Bayer AG사에서 상업적으로 입수가 가능한 Bayer P를 구입하여 사용하였으며 상기 용액은 PEDOT 0.5중량%와 도펀트인 PSS 0.8중량%, 그 외 나머지는 물로 이루어져 있다. PEDOT에 도펀트로서 PSS를 사용하는 이유는 PEDOT가 쉽게 용해되지 않기 때문에 이를 원하는 형태로 처리하기가 매우 곤란하며 따라서 그 용해성을 증가시키기 위한 것이다. 도 1에는

PEDOT/PSS의 도핑 메커니즘을 나타내었으며, PEDOT내에 있는 티오펜의 S원자가 전자를 잃고 양전하를 띠는 반면 PSS의 SO₃H가 H⁺를 내어놓고 음전하를 띠게 된다. 이 때 PEDOT에 존재하는 이중결합간의 공액에 의해 전류가 흐르게 되는 것이 전도성 고분자의 원리이다. 도 2에는 비양성자성 극성용매를 첨가하지 않고 상기 고분자 용액만을 사용하여 제조된 전도성 고분자의 PEDOT/PSS 구조를 나타내었다. 도 2에서 알 수 있는 바와 같이, 상기 PEDOT/PSS 구조 내에서 전하를 띠고 있는 SO₃⁻, S⁺ 이온 간의 상호작용때문에 공액 이중결합에 의한 전자의 흐름이 방해받게 되고 따라서 전기 전도도가 감소되게 된다. 이 때 각각의 전하를 띠고 있는 화학종을 물분자가 둘러싸게 되며, 이러한 물분자의 스크린 역할에 의해 상기 SO₃⁻이온과 S⁺이온 간의 상호작용은 약해지게 되고 전기 전도도가 상승하게 된다.

한편, 도 3에는 본 발명에 따라 비양성자성 극성용매를 첨가하여 제조된 전도성 고분자의 PEDOT/PSS 구조를 나타내었다. 상기 도 3에서 알 수 있는 바와 같이, PEDOT/PSS 구조 내에 비양성자성 극성용매가 존재하기 때문에 전도성 고분자 내에 물만 존재할 때보다 스크린 효과가 더욱 증대되며 따라서 전기 전도도가 향상될 수 있는 것이다. 이러한 스크린 효과의 증대는 물의 경우 PEDOT를 용해시키지 못하는 반면에, 본 발명에서 사용된 비양성자성 유기용매는 PSS는 물론 PEDOT 양자를 모두 용해시킬 수 있는 특성이 있기 때문에 판단된다. 즉, 건조 후에 남아 있는 상기 비양성자성 극성용매가 PEDOT를 용해시킬 수 있기 때문에 PEDOT 내에 있는 티오펜의 S⁺이온 주위를 상기 극성용매가 둘러쌀 수 있게 되어 스크린 효과가 증대되며, 또한 본 발명에서 사용된 극성용매가 PEDOT과 PSS 양자를 모두 용해시킬 수 있기 때문에 PEDOT/PSS사슬의 구조가 미시적인 영역에서 재배열되어 전하를 띠고 있는 화학종(SO₃⁻이온 및 S⁺이온)을 둘러쌀 수 있는 공간이 넓어지도록 하며, 이에 따라 기존에 존재하던 물뿐만 아니라 비양성자성 극성용매도 추가적으로 스크린 효과에 기여할 수 있게 되어 전체적으로 전기전도도가 증가되는 것이다.

도 4는 종래의 전도성 고분자 및 DMSO를 사용하여 제조된 전도성 고분자 필름에 대한 원소열 분석 실험 결과를 나타내며, 온도가 증가함에 따라 곡선의 기울기가 변하는 부분에 의해 건조된 전도성 고분자 필름 내에 여전히 물 또는 비양성자성 극성용매가 남아 있음을 확인할 수 있다.

본 발명에서 사용된 상기 비양성자성 극성용매는 디메틸 설펍사이드(DMSO), n,n-디메틸 포름아미드(DMF), 및 n-메틸-2-피롤리디논(NMP)으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나인 것이 바람직하다.

또한, 상기 PEDOT/PSS 고분자 용액과 비양성자성 극성용매의 부피비는 1:1~15:1인 것이 바람직하며, 3:1인 것이 특히 바람직하다. 만일, 1:1 미만인 경우에는 혼합용액 내에 비양성자성 극성용매의 양이 너무 과도해짐에 따라 혼합된 용액이 묽어지게 되고 고분자 필름의 형태로 제조하기에 부적당하며 15:1을 초과하는 경우에는 비양성자성 극성용매의 양이 적어서 건조 후 전기 전도도에 영향을 거의 주지 않기 때문에 바람직하지 않다.

본 발명에 의한 전도성 고분자 필름의 제조방법은

- (a) 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)/폴리(4-스티렌설포네이트) 고분자 용액에 디메틸 설펍사이드(DMSO), n,n-디메틸 포름아미드(DMF), 및 n-메틸-2-피롤리디논(NMP)으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 비양성자성 극성용매를 혼합하는 단계;
- (b) 상기 혼합용액을 교반하여 균질한 용액을 얻은 후 여과하는 단계;
- (c) 상기 얻어진 용액을 평판 면에 균일하게 도포하는 단계; 및
- (d) 전기 전도도를 변화시킬 수 있도록 건조온도를 변화시키며 상기 비양성자성 극성용매를 증발시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.

상기 건조온도는 50℃ 내지 각 비양성자성 극성용매의 끓는점 이하의 범위 내인 것이 바람직하다. 건조온도가 50℃ 미만인 때에는 건조과정에 너무 많은 시간이 걸리기 때문에 바람직하지 않으며, 극성용매의 끓는점 이상에서 건조시키는 경우에는 극성용매들이 매우 급격히 증발해버리기 때문에 전기 전도도의 증가에 기여할 수 없게되기 때문에 바람직하지 않다. DMSO의 경우 끓는점이 189℃이고, DMF의 끓는점은 153℃, NMP의 끓는점은 202℃ 이다. 건조시 각 용매의 끓는점 이하의 온도에서는 온도가 높을 수록 PEDOT의 용해도가 증가할 뿐만 아니라 극성용매의 움직임이 활발해지기 때문에 극성

용매가 PEDOT/PSS사슬 내에 더욱 균일하게 끼어들어갈 수 있으며, 따라서 이들 용매에 의한 스크린 효과가 증대되는 것으로 판단된다. 그러나 각 극성용매의 끓는점 근방에서는 극성용매들이 매우 급격히 증발해버리기 때문에 전기 전도도의 증가에 기여할 수 없게 되는 것이다.

본 발명에 의해 제조된 전도성 고분자 필름의 제조방법은 용액 주입법(solution casting), 스핀 코팅법(Spin-coating), 닥터 블레드법(doctor blade), 스프레이(spray) 분사에 의한 코팅 또는 침지(dipping)에 의한 코팅 성형단계 등 당업자에게 자명한 모든 방법이 사용될 수 있다.

이하 본 발명을 바람직한 실시예를 들어 더욱 상세히 설명하나 본 발명이 이에 의해 제한되는 것은 아니다.

실시예 1

폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)/폴리(4-스티렌설포네이트) 고분자 용액 (Baytron P, Bayer AG사 제조)와 DMSO의 부피비를 1:1로 혼합하였다. 다음으로 교반기를 사용하여 24시간 동안 교반하여 균일한 혼합용액을 얻었다. 상기 혼합용액을 여과한 후, 슬라이드 글라스에 부어 오븐에서 60°C 온도로 진공을 유지하면서 건조시켰다. 상기에서 얻어진 필름을 슬라이드 글라스에서 제거한 다음 같은 온도에서 20시간 동안 더 건조시켜 프리 스탠딩 필름을 얻었으며, 필름의 두께는 15 μ m였다.

실시예 2

폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)/폴리(4-스티렌설포네이트) 고분자 용액 (Baytron P, Bayer AG사 제조)과 DMSO의 부피비가 3:1인 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 전도성 고분자 필름을 제조하였다.

실시예 3

폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)/폴리(4-스티렌설포네이트) 고분자 용액 (Baytron P, Bayer AG사 제조)과 DMSO의 부피비가 15:1인 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 전도성 고분자 필름을 제조하였다.

실시예 4

건조온도가 50°C인 것을 제외하고는 상기 실시예 2와 동일한 방법으로 전도성 고분자 필름을 제조하였다.

실시예 5

건조온도가 100°C인 것을 제외하고는 상기 실시예 2와 동일한 방법으로 전도성 고분자 필름을 제조하였다.

실시예 6

건조온도가 150°C인 것을 제외하고는 상기 실시예 2와 동일한 방법으로 전도성 고분자 필름을 제조하였다.

실시예 7

비양성자성 극성용매가 DMF인 것을 제외하고는 상기 실시예 2와 동일한 방법으로 전도성 고분자 필름을 제조하였다.

실시예 8

건조온도가 50°C인 것을 제외하고는 상기 실시예 7과 동일한 방법으로 전도성 고분자 필름을 제조하였다.

실시예 9

건조온도가 100°C인 것을 제외하고는 상기 실시예 7과 동일한 방법으로 전도성 고분자 필름을 제조하였다.

실시예 10

삭제
 삭제
 삭제
 삭제

비양성자성 극성용매가 NMP인 것을 제외하고는 상기 실시예 2와 동일한 방법으로 전도성 고분자 필름을 제조하였다.

비교예 1

폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)/폴리(4-스티렌설포네이트) 고분자 용액만을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 전도성 고분자를 제조하였다.

시험예 1: 전도성 고분자의 상온 직류 전기전도도 측정

실시예 1~10 및 비교예 1에서 제조된 전도성 고분자 필름을 당업자에게 공지된 전기전도도 측정장치를 이용하여 상온에서 직류 전기전도도를 측정하였으며 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[표 1]

	상온 직류 전기 전도도 σ (S/cm)
실시예 1	58
실시예 2	98
실시예 3	31
실시예 4	73.3
실시예 5	124
실시예 6	69
실시예 7	52
실시예 8	48
실시예 9	73
실시예 10	48
비교예 1	0.8 ± 0.1

상기 표 1에 알 수 있듯이 사용된 극성용매 및 건조온도에 따라 전기전도도가 31 S/cm 부터 124 S/cm까지 다양하게 변화시킬 수 있었다. 동일한 극성용매를 사용하여도 전도성 고분자의 제조시 건조온도에 따라 전기전도도가 변화됨을 확인할 수 있었다.

시험예 2: 전도성 고분자 필름의 상온 직류 전기전도도의 온도 의존성 측정

실시예 2, 7, 12 및 비교예 1에서 제조된 전도성 고분자 필름에 대해서 온도를 변화시키며 직류 전기전도도의 온도 의존성을 측정하여 그 결과를 도 5에 나타내었다.

도 5에 나타난 바와 같이, PEDOT/PSS 고분자용액에 비양성자성 극성용매를 첨가하지 않은 경우의 필름은 온도가 내려감에 따라 전기전도도가 급격하게 감소하지만 본 발명에 따른 필름은 전기전도도의 초기 값도 높을 뿐만 아니라 완만한 온도 의존성을 가지기 때문에 전기전도도가 급격히 감소하지 않음을 알 수 있으며 이를 통해 본 발명에 따른 필름의 전기적 물성이 기존의 필름보다 뛰어난 것을 확인할 수 있었다.

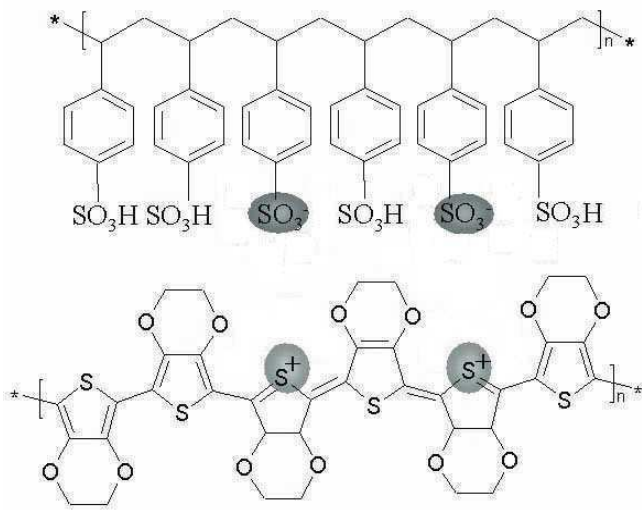
발명의 효과

상기에서 설명한 바와 같이, 본 발명에 따른 전도성 고분자 필름은 기존의 전도성 고분자보다 전기적 특성이 뛰어나며, 제조방법이 간단할 뿐만 아니라 비양성자성 극성용매에 따라 전기 전도도를 다르게 제작하는 것이 가능하므로 전자기 소자의 전극, 정전기 방전, 전자기파 차폐, 정공 주입전극, 부식방지재료 등의 다양한 분야에 응용할 수 있다는 장점이 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

하기 식 1의 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)/폴리(4-스티렌설포네이트) 고분자 및 디메틸 설펍사이드, n,n-디메틸 포름아미드, 및 n-메틸-2-피롤리디논으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 비양성자성 극성용매를 포함하며, 상기 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)/폴리(4-스티렌설포네이트) 고분자 내의 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)에 있는 티오펜의 S⁺ 이온과 상기 폴리(4-스티렌설포네이트)에 있는 SO₃⁻ 이온 사이에 상기 비양성자성 극성용매 분자가 존재하는 것을 특징으로 하는 전도성 고분자 필름.



(1)

청구항 2.

삭제

청구항 3.

제 1항에 있어서, 상기 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)/폴리(4-스티렌설포네이트) 고분자 용액과 비양성자성 극성용매의 부피비는 1:1 ~ 15:1인 것을 특징으로 하는 전도성 고분자 필름.

청구항 4.

- (a) 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)/폴리(4-스티렌설포네이트) 고분자 용액에 디메틸 설펍사이드, n,n-디메틸 포름아미드, 및 n-메틸-2-피롤리디논으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 비양성자성 극성용매를 혼합하는 단계;
- (b) 상기 혼합용액을 교반하여 균질한 용액을 얻은 후 여과하는 단계;
- (c) 상기 얻어진 용액을 평판 면에 균일하게 도포하는 단계; 및
- (d) 전기 전도도를 변화시킬 수 있도록 건조온도를 변화시키며 상기 비양성자성 극성용매를 증발시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 전도성 고분자 필름의 제조방법.

청구항 5.
삭제

청구항 6.

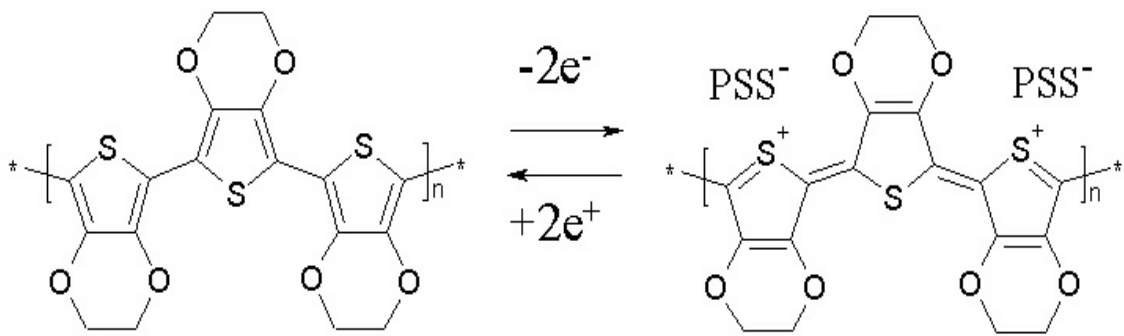
제 4항에 있어서, 상기 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)/폴리(4-스티렌설포네이트) 고분자 용액과 비양성자성 극성용매의 부피비는 1:1~15:1인 것을 특징으로 하는 전도성 고분자 필름의 제조방법.

청구항 7.

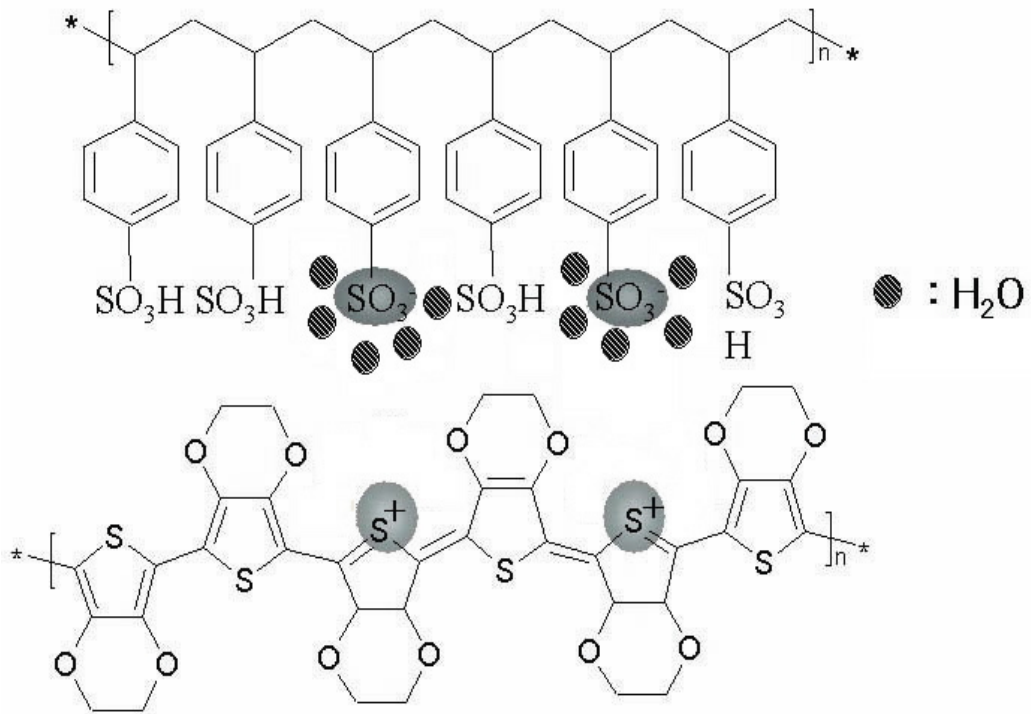
제 4항에 있어서, 상기 건조 온도는 50℃ 내지 각 비양성자성 극성용매의 끓는점 이하의 범위 내인 것을 특징으로 하는 전도성 고분자 필름의 제조방법.

도면

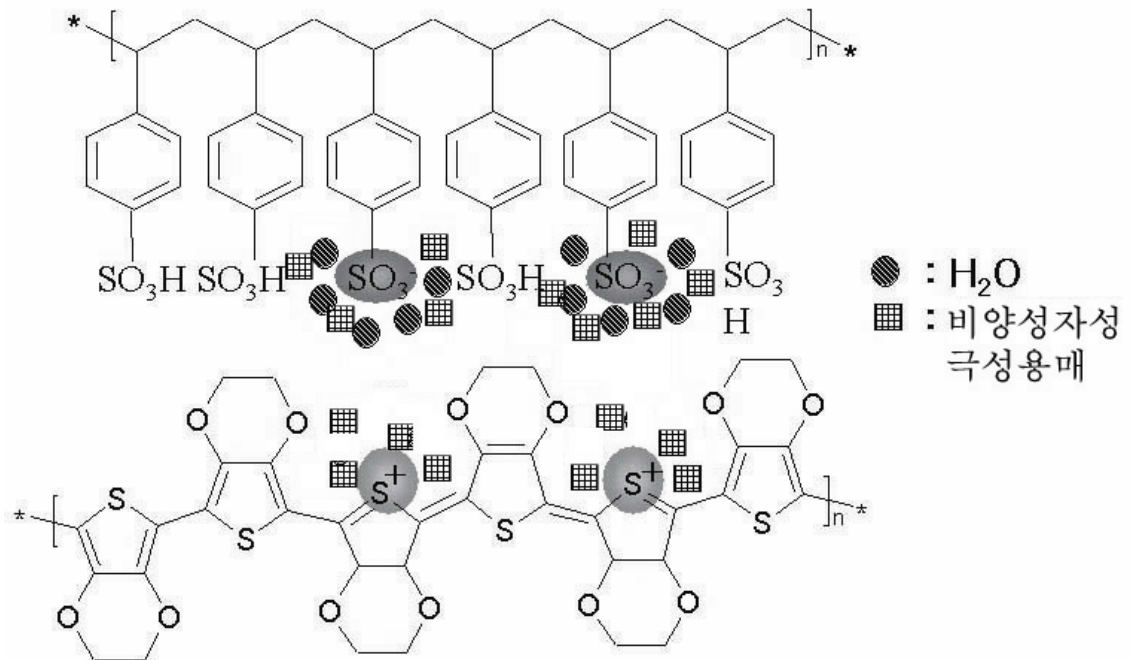
도면1



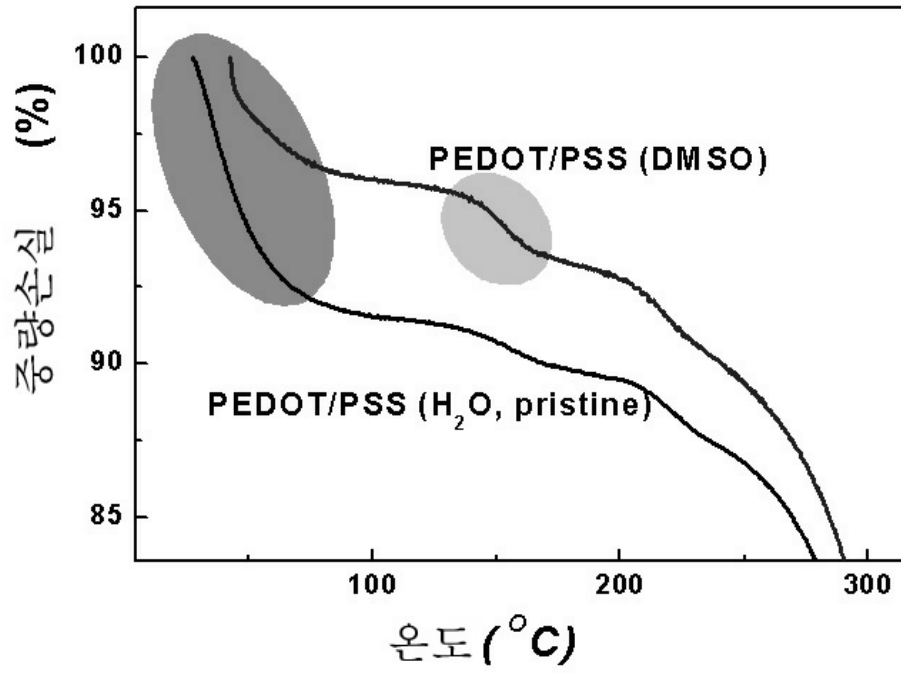
도면2



도면3



도면4



도면5

