



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0041036
(43) 공개일자 2016년04월15일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01B 1/12 (2006.01) C03C 25/62 (2006.01)
C03C 25/70 (2006.01) H01B 3/30 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01B 1/127 (2013.01)
C03C 25/6293 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-0040086(분할)
(22) 출원일자 2016년04월01일
심사청구일자 없음
(62) 원출원 특허 10-2014-0059636
원출원일자 2014년05월19일
심사청구일자 2014년05월19일

(71) 출원인
(주)플렉솔루션
경기도 용인시 기흥구 흥덕중안로 120, 2003(영덕동, 20층)
(72) 발명자
이정원
서울 송파구 올림픽로 99, 120동 802호 (잠실동, 잠실엘스아파트)
김성수
대전 서구 도안북로 136, 105동 1103호 (도안동, 파렌하이트)
최상일
충남 보령시 구시7길 15-6
(74) 대리인
특허법인 명장

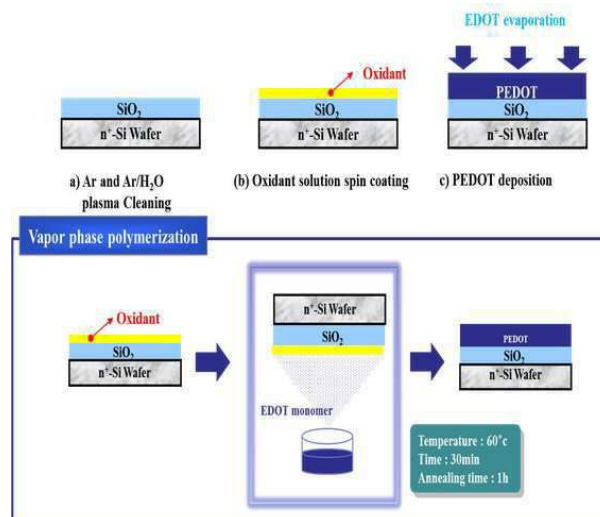
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 약염기 (DUDO) 를 이용한 고전도도의 PEDOT 박막 제작 방법 및 그것을 포함하는 전자소자

(57) 요약

본 발명은 FeCl_3 및 DUDO(폴리우레탄 디올 용액)를 포함하는 산화제로 이루어진 산화제 층을 포함하는 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)(PEDOT) 박막을 제공하며, 또한 a) 기판을 세척 및 표면 개질하는 단계; b) 상기 기판 상에 FeCl_3 및 DUDO(폴리우레탄 디올 용액)를 포함하는 산화제로 산화제 층을 형성하는 단계; c) 상기 산화제 층 위에 PEDOT 박막을 증착하는 단계; 및 d) 상기 c) 단계에서 PEDOT 박막이 증착된 상기 기판을 어닐링하는 단계를 포함하는 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)(PEDOT) 박막 제조 방법을 제공한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C03C 25/70 (2013.01)

H01B 3/302 (2013.01)

C03C 2218/116 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)(PEDOT) 박막에 있어서,
FeCl₃ 및 DUDO(폴리우레탄 디올 용액)를 포함하는 산화제로 이루어진 산화제 층을 포함하는 PEDOT 박막.

청구항 2

제 1 항에 있어서,
상기 산화제는 상기 FeCl₃의 농도가 3 중량%인 PEDOT 박막.

청구항 3

제 1 항에 있어서,
상기 산화제는 상기 DUDO의 함유량이 3 중량%의 FeCl₃ 1 몰을 기준으로 1 내지 0.125 몰인 PEDOT 박막.

청구항 4

제 1 항에 있어서,
상기 산화제에 사용되는 용매는 부탄올인 PEDOT 박막.

청구항 5

폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)(PEDOT) 박막 제조 방법에 있어서,
a) 기판을 세척 및 표면 개질하는 단계;
b) 상기 기판 상에 FeCl₃ 및 DUDO(폴리우레탄 디올 용액)를 포함하는 산화제로 산화제 층을 형성하는 단계;
c) 상기 산화제 층 위에 PEDOT 박막을 증착하는 단계; 및
d) 상기 c) 단계에서 PEDOT 박막이 증착된 상기 기판을 어닐링하는 단계를 포함하는 PEDOT 박막 제조 방법.

청구항 6

제 5 항에 있어서,
상기 산화제 층은 상기 산화제를 스핀 코팅하여 형성되는 PEDOT 박막 제조 방법.

청구항 7

제 5 항에 있어서,
상기 c) 단계는 EDOT 단량체를 증기상 중합하여 PEDOT 박막을 형성하는 PEDOT 박막 제조 방법.

청구항 8

제 5 항에 있어서,
상기 세척 및 표면 개질 단계는 Ar 플라즈마 및 Ar/H₂O 플라즈마 처리를 통하여 실행하는 PEDOT 박막 제조 방법.

청구항 9

제 5 항에 있어서,

상기 산화제는 상기 FeCl_3 의 농도가 3 중량%인 PEDOT 박막 제조 방법.

청구항 10

제 5 항에 있어서,

상기 산화제는 상기 DUDO의 함유량이 3 중량%의 FeCl_3 1 물을 기준으로 1 내지 0.125 몰인 PEDOT 박막.

청구항 11

제 5 항에 있어서,

상기 산화제에 사용되는 용매는 부탄올인 PEDOT 박막.

청구항 12

제 5 항 내지 제 11 항 중 어느 하나의 방법으로 생성된 PEDOT 박막을 포함하는 전자소자.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 약염기(DUDO)를 이용한 PEDOT 박막의 제작 방법 및 이를 포함하는 전자소자에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 전기적, 화학적 합성이 용이하고, 대기 중 안정성과 다양한 유기 용매에 가공성을 갖는 전도성 고분자에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 전도성 고분자 재료가 전자기기의 전극소재, 특히 디스플레이용 투명전극으로 상용화되기 위해서는 가시광선 영역에서의 투과율은 최소 85% 이상, 전기 전도도는 $\sim 10^4 \text{ S/cm}$ 정도의 값을 가져야 한다. 폴리티오펜의 유도체인 PEDOT[폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)]으로 다른 전도성 고분자에 비해 높은 전기적 특성, 가시광선 영역에서의 90% 이상의 높은 투과율, 낮은 광학적 밴드 갭 에너지(1.5 eV 내지 1.7 eV) 및 전기화학적으로 안정적인 특성이 있다. 이러한 특성 때문에 PEDOT은 현재 OLED의 HTL(Hole Transport layer), OTFT의 소스-드레인 전극 및 ITO전극의 대체 재료로 적용하기 위하여 활발히 연구되고 있다.

[0003] 현재 널리 사용되는 PEDOT 물질은 불용성을 개선하고자 폴리(스티렌 술폰산) 염(Salt)을 도핑한 PEDOT:PSS로 1980년 독일의 Bayer사에서 최초로 개발되었다. PEDOT:PSS는 기존의 PEDOT과 달리 수용액에 잘 용해되므로 용액공정을 통해 박막을 용이하게 제작할 수 있다는 장점이 있다. 그러나 PEDOT:PSS 박막의 전기 전도도는 최대 약 1000 S/cm를 넘지 않아 ITO 전극의 본격적인 대체 재료로서 많이 부족한 전기적 특성을 나타내고 있다.

[0004] 고전도도의 PEDOT 박막의 합성 방법은 약염기를 사용하여 산화제의 산도를 조절하여 합성하는 것과, 산화제의 불균일 핵생성에 의한 PEDOT의 나노결정 성장을 억제하고 밀리미터 크기의 결정성장을 촉진하여 박막의 성장 형상을 변화시키며, 전도도를 향상시키는 방법이 있다. 이중 널리 사용되는 PEDOT의 전기 전도도 향상 방법은 약염기를 첨가 중합과정에서 발생하는 부가반응을 억제 PEDOT의 전기적 특성을 향상하는 방법이다.

[0005] 그러나 일반적으로 사용되는 약염기는 피리딘(pyridine)으로 피리딘은 독성물질로 인체해 유해하기 때문에 상업용으로 사용하기에는 많은 제약이 따른다.

[0006] 그럼에도, 일부 연구그룹에서 피리딘을 산화제인 Fe(III)(PTS)_3 첨가 PEDOT 박막의 합성에 이용 1000 S/cm 이상의 전기적 특성을 갖는 PEDOT 박막을 합성하였다. 그러나, Fe(III)(PTS)_3 는 균일하고 투명한 박막을 제조하는데 있어 용이하지만 중합속도가 상대적으로 많이 느리며 40 중량% 농도의 상대적으로 매우 많은 Fe(III)(PTS)_3 산화제를 중합에 사용해야 한다는 단점이 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명은 Fe(III)(PTS)_3 의 느린 중합 속도와 과량의 산화제 사용의 단점을 보완하고 Fe(III)Cl_3 를 PEDOT 중합용 산화제로 사용 시, 지나치게 빠른 중합속도 및 부반응으로 야기되는 박막의 공극 생성을 억제하여, 산화제의 균

일한 도포 및 이로 인한 박막의 균일한 성장을 유도하는 것을 목적으로 한다.

[0008] 이러한 이유 때문에 본 연구에서는 Fe(III)Tosylate의 느린 중합속도와 과량의 산화제 사용의 단점을 보완하기 위한 의도로 적은 양의 산화제 농도에서도 빠른 중합속도를 보이는 산화제인 Fe(III)Cl₃를 사용 PEDOT 중합용 산화제로 사용하였다. 피리딘과 같이 인체에 유해하지 않은 약염기인 DUDO(폴리우레탄 디올 용액)를 Fe(III)Cl₃와 혼합하여 지나치게 빠른 중합속도 및 부반응으로 야기되는 박막의 공극 생성을 억제하고 효율적인 이중결합을 이끄는 비율을 찾아 고전도도 특성을 갖는 PEDOT 박막을 합성하고자 하였다. PEDOT 박막의 성장 기관으로는 이산화규소 기반의 기관(Wafer, Glass, quartz 등)을 사용하였다. 이는 차세대 전자기기의 전극이나 반도체 소재로 사용하기 위함이다. PEDOT 박막의 중합은 높은 전기 전도도 특성을 갖는 박막의 합성이 가능한 기상중합법을 이용하였으며 이를 통해 기존 방법으로 제작된 PEDOT 박막보다 훨씬 높은 전도도를 보이는 개선된 막질을 갖는 초고전도도의 PEDOT 박막 합성을 시도하였다.

과제의 해결 수단

[0009] 상술한 바와 같은 목적을 달성하기 위하여 본 발명은 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)(PEDOT) 박막에 있어서, FeCl₃ 및 DUDO(Polyurethane diol solution)를 포함하는 산화제로 이루어진 산화제 층을 포함하는 PEDOT 박막을 제공한다.

[0010] 상기 산화제는 상기 FeCl₃의 농도가 3 중량%이며, 상기 DUDO의 함유량이 3 중량%의 FeCl₃ 1 몰을 기준으로 1 내지 0.125 몰인 것이 바람직하다.

[0011] 상기 산화제에 사용되는 용매는 부탄올인 것이 바람직하다.

[0012] 본 발명은 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)(PEDOT) 박막 제조 방법에 있어서, a) 기관을 세척하고 개질하는 단계; b) 상기 기관 상에 FeCl₃ 및 DUDO(폴리우레탄 디올 용액)를 포함하는 산화제로 산화제 층을 형성하는 단계; c) 상기 산화제 층 위에 PEDOT 박막을 증착하는 단계; 및 d) 상기 c) 단계에서 PEDOT 박막이 증착된 상기 기관을 어닐링하는 단계를 포함한다.

[0013] 상기 산화제 층은 상기 산화제를 스핀 코팅하여 형성되며, 상기 c) 단계는 EDOT 단량체를 증기상 중합하여 PEDOT 박막을 형성하는 것이 바람직하다.

[0014] 상기 세척 및 표면개질 단계는 Ar plasma 와 Ar/H₂O plasma 처리를 통하여 실행하는 것이 바람직하다.

[0015] 상기 산화제는 상기 FeCl₃의 농도가 3 중량%이며, 상기 DUDO의 함유량이 3 중량%의 FeCl₃ 1 몰을 기준으로 1 내지 0.125 몰인 것이 바람직하다.

[0016] 상기 산화제에 사용되는 용매는 부탄올인 것이 바람직하다.

[0017] 본 발명은 또한 상기 방법으로 형성되는 PEDOT 박막을 포함하는 전자소자를 제공한다.

발명의 효과

[0018] 개시된 기술은 다음의 효과를 가질 수 있다. 다만, 특정 실시예가 다음의 효과를 전부 포함하여야 한다거나 다음의 효과만을 포함하여야 한다는 의미는 아니므로, 개시된 기술의 권리범위는 이에 의하여 제한되는 것으로 이해되어서는 아니 될 것이다.

[0019] 일 실시예에 따른 PEDOT 박막 제조 방법은 산화제와 첨가제 간의 응집이 없이 Si 기관에 균일하게 도포할 수 있고, 기상중합을 통해 효율적으로 PEDOT 박막을 합성할 수 있다.

[0020] 일 실시예에 따라 제조된 PEDOT 박막은 기존의 산화제만을 사용한 PEDOT 박막과는 다르게 박막 내부의 기공이 적으며 비교적 평탄하고 조밀한 PEDOT 박막을 합성할 수 있다.

[0021] 또한, 일 실시예에 따라 제조된 PEDOT 박막은 첨가제의 작용으로 중합과정에서 산화제의 높은 산도 때문에 생기는 부반응을 최소화하여 효율적인 공액이중결합의 형성을 촉진했기 때문에, 막질의 개선뿐만 아니라 전기 전도도 특성이 크게 향상된다.

도면의 간단한 설명

- [0022] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 PEDOT 박막 제조 방법을 나타내며,
 도 2는 산화제의 낮은 산성도에 의해 발생하는 부가 생성물을 나타내고,
 도 3은 DUDO 첨가량 변화에 따라 합성된 PEDOT 박막의 광학 현미경 이미지를 나타낸 도면으로, a) $\text{FeCl}_3(1 \text{ 몰}): \text{DUDO}(1 \text{ 몰})$, b) $\text{FeCl}_3(1 \text{ 몰}): \text{DUDO}(0.5 \text{ 몰})$, c) $\text{FeCl}_3(1 \text{ 몰}): \text{DUDO}(0.25 \text{ 몰})$ 및 d) $\text{FeCl}_3(1 \text{ 몰}): \text{DUDO}(0.125 \text{ 몰})$ 를 나타내며,
 도 4는 PEDOT 박막의 FE-SEM 이미지로, a) FeCl_3 만을 이용하여 합성된 PEDOT 박막이고, b) $\text{FeCl}_3(1 \text{ 몰}): \text{DUDO}(0.125 \text{ 몰})$ 의 산화제를 이용하여 합성된 PEDOT 박막으로서, 표면 배율은 $\times 10000$ 단면 배율은 $\times 100000$ 이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0023] 개시된 기술에 관한 설명은 구조적 내지 기능적 설명을 위한 실시예에 불과하므로, 개시된 기술의 권리범위는 본문에 설명된 실시예에 의하여 제한되는 것으로 해석되어서는 아니 된다. 즉, 실시예는 다양한 변경이 가능하고 여러 가지 형태를 가질 수 있으므로 개시된 기술의 권리범위는 기술적 사상을 실현할 수 있는 균등물들을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.
- [0024] 한편, 본 출원에서 서술되는 용어의 의미는 다음과 같이 이해되어야 할 것이다.
- [0025] 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한 복수의 표현을 포함하는 것으로 이해되어야 하고, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 실시된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.
- [0026] 각 단계들은 문맥상 명백하게 특정 순서를 기재하지 않은 이상 명기된 순서와 다르게 일어날 수 있다. 즉, 각 단계들은 명기된 순서와 동일하게 일어날 수도 있고 실질적으로 동시에 수행될 수도 있으며 반대의 순서대로 수행될 수도 있다.
- [0027] 여기서 사용되는 모든 용어들은 다르게 정의되지 않는 한, 개시된 기술이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미가 있다. 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 용어들은 관련 기술의 문맥상 가지는 의미와 일치하는 것으로 해석되어야 하며, 본 출원에서 명백하게 정의하지 않는 한 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미를 지니는 것으로 해석될 수 없다.
- [0028] 이하, 도면을 참조하여 설명하기로 한다.
- [0029] 기존 PEDOT 박막의 제작에 사용된 산화제 용액은 단순히 용매에 산화제를 용해시켜 사용하거나 산화제의 강한 산성도 특성 때문에 야기되는 디옥산의 고리 열림(ring opening) 반응을 방지하기 위하여 약염기인 피리딘(Pyridine)을 첨가하여 효율적인 이중결합 형성을 유도했다. 그러나 이러한 방법으로 제작된 PEDOT 박막은 대부분 많은 공극이 관찰된다. 이는 불균일 성장 및 빠른 중합속도에 의해 표면이 고르지 못하며 많은 기공이 생성되어 이들이 전기 전도에 있어 저해요소로 작용, 대부분 낮은 전기 전도특성을 갖는 박막이 합성된다. 이러한 문제점을 해결하기 위하여 본 연구에서는 산화제인 Fe(III)Cl_3 에 DUDO를 첨가하여 혼합 산화제를 제조 PEDOT 중합에 이용하였다. 이로 인해 원하지 않는 부산물의 생성억제를 유도하였으며 향상된 막질 및 높은 전기 전도 특성을 나타내는 PEDOT 박막을 제작하였다. 표 1은 사용된 시약의 제원이며, 표 2는 실험에 사용된 장비의 제원이다.
- [0030] 본 발명은 Fe(III)Tosylate 의 느린 중합 속도와 과량의 산화제 사용의 단점을 보완하고 Fe(III)Cl_3 를 PEDOT 중합용 산화제로 사용 시, 지나치게 빠른 중합속도 및 부반응으로 야기되는 박막의 공극 생성 억제를 통해 금속과 같은 전기전도 특성을 갖는 전도성 고분자재료 개발을 목적으로 한다.
- [0032] 실시예
- [0033] 이하 본 발명을 실시예에 의해 설명한다. 다만 본 실시예에 의하여 본 발명의 범위가 제한되는 것은 아니다.

표 1

No	Materials	Manufactures	Molecular formula	Molecular mass	purity (%)
1	Iron() chloride hexahydrate	Aldrich Chem	$\text{Cl}_3\text{Fe6H}_2\text{O}$	270.30	97%
2	Polyurethane diol solution(DUDO)	Aldrich Chem	No data	3,20	88wt% in H_2O
3	1-Butanol	Junsel	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{OH}$	74.12	99%
4	Ethanol	J.T.Baker	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	46.07	99%
5	3,4-Ethylenedioxythiophene	Aldrich Chem	$\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2\text{S}$	142.18	97%

표 1은 본 실시예에 사용되는 시약들의 제원을 나타낸다.

표 2

No	Equipment	Model	Company
1	4-Point probe	Probe station in type	MS-tech
2	Optical microscope	BX-51	Olympus
3	Thermal Evaporator	DaDa-TG	DaDa-TG
4	Spin coster	Spin-1200D	MIDAS
5	FE-SEM	Sirion 200	FRI

표 2는 PEDOT 박막 합성 및 특성 분석에 사용된 장비의 제원을 나타낸다.

PEDOT 박막 제조

도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 PEDOT 박막 제조 방법을 나타낸다. PEDOT 박막의 합성을 위해 기판으로 Oxidized Si wafer(산화막 두께 200nm)를 사용하였다. Si Wafer의 전처리는 유무기 오염물 제거와 표면에 친수성 작용기인 히드록실 기(OH)의 도입을 위해 각각 Ar 플라즈마와 Ar/ H_2O 플라즈마를 이용하였다.

기판의 전처리과정은 다음과 같다. 기판 세척 및 표면 개질은 500 mtorr 압력이 유지되고 있는 플라즈마 진공 챔버 내부로 Ar 가스를 유입하여 Ar 플라즈마를 발생시켜 이를 이용 5분간 유무기 오염물을 제거한다. 이후 500 mtorr 압력이 유지되고 있는 플라즈마 진공 챔버 내부로 캐리어 가스인 Ar을 이용하여 70℃로 가열된 탈이온화수를 플라즈마 챔버에 유입 5 분간 32 W의 고주파 전력으로 플라즈마 처리를 통하여 기판표면에 히드록실기를 도입한다. 이 후 Ar/ H_2O 플라즈마 처리 과정 중 기판에 흡착된 과량의 물을 제거하기 위해 20 mtorr의 진공 상태에서 30분간 건조를 실시하였다.

기상중합에 사용되는 혼합 산화제 용액의 제조는 용매로 1-부탄올을 사용하였다. 산화제와 첨가제의 비율을 3 중량%의 Fe(III)Cl_3 를 1 몰(0.9g)로 기준 삼아 첨가제인 DUDO를 몰수비로 각각 1 몰, 0.5 몰, 0.25 몰 및 0.125 몰을 30g의 1-부탄올 용매에 첨가 산화제를 제작하였고, 이를 PEDOT 박막합성에 이용하였다.

산화제의 도포는 스핀-코팅(Spin-1200D, MIDAS) 방법으로 2500 rpm의 속도에서 30 초간 도포를 실시했다. 산화제 도포 후 즉시 열 증착기(DaDa-TG)의 챔버로 이동 소스 온도 60℃에서 30분간 EDOT 모노머를 기화시켜 PEDOT 박막을 합성하였다. 이후 합성된 PEDOT 박막을 210^{-5} torr의 진공 하에서 1 시간 동안 어닐링 공정(기판 온도 60℃)을 실시하였다.

또한, 합성된 PEDOT 박막을 합성에 사용된 용매인 1-부탄올을 이용 5 분간 세척을 실시한 샘플과 세척을 하지 않은 샘플을 나눠 아래와 같은 방법으로 합성된 PEDOT 박막의 특성을 분석하였다. 합성된 PEDOT 박막의 표면 형상 및 두께측정을 위하여 FE-SEM(Sirion 200, FRI)을 이용 10 kV 가속 전압 하에 5×10^{-5} mbar 진공상태에서

박막 형상을 관찰했다. 전기전도 특성 평가는 4-Point probe(Probe station in type, MS-Tech)를 이용 질소 가스 분위기에서 박막의 저항 및 전도도를 측정하였다.

[0047]

DUDO 함량에 변화에 따른 PEDOT 박막의 형상 분석

[0048]

일반적으로 기상중합법을 이용한 PEDOT 박막의 합성은 주로 산화제인 Fe(III)Cl_3 만을 에탄올이나 부탄올과 같은 용매에 용해시켜 이를 중합에 이용한다. 산화제만을 이용한 PEDOT 박막의 합성에 있어 산화제의 농도는 PEDOT의 중합 정도와 생성되는 박막의 형상 및 전기전도 특성을 크게 좌우하게 된다. 예로서, 부탄올 속에 Fe(III)Cl_3 4 중량% 이상의 산화제의 경우 용액의 낮은 산성도(pH2) 때문에 중합반응 과정에서 부반응으로 PEDOT 모노머에 존재하는 디옥산 고리의 결합을 끊어 효율적인 공액 이중결합의 생성을 방해한다고 알려져 있다. 도 2는 산화제의 낮은 산성도 의해 발생할 수 있는 부반응의 생성물로 이와 같은 부반응의 생성물은 중합과정에서 효율적인 공액이중결합의 형성을 방해하기 때문에 합성된 PEDOT 박막은 부도체와 유사할 정도의 낮은 전기 저항을 나타낸다.

[0049]

또한 산화제만을 사용 PEDOT 합성에 이용할 경우 빠른 중합속도로 인하여 합성된 PEDOT 박막은 저분자량을 가지며 다수의 기공을 갖는 박막으로 합성된다.

[0050]

이 때문에 PEDOT 박막의 합성에 있어 산화제의 적정한 비율과 약염기 첨가를 통한 산성도 조절 및 중합속도의 조절은 균일하며 좋은 전기적 특성을 갖는 PEDOT 박막의 합성에 있어 핵심적인 기술요소로 작용한다.

[0051]

이러한 중합과정에서 나타나는 부가반응물 생성을 억제하기 위하여 Fe(III)Cl_3 와 약염기인 DUDO(3 중량%의 Fe(III)Cl_3 1 몰(0.9g)을 기준 삼아 첨가제인 DUDO를 몰수비로 1 몰 내지 0.125 몰 첨가 산화제를 제작)를 산화제에 첨가 PEDOT 박막 합성에 이용하였고 DUDO 함량 변화에 따른 PEDOT 박막의 성장형상을 분석하였다. 그 결과는 도 3과 같다. 광학현미경 이미지에서 나타나는 바와 같이 약염기인 DUDO 함량변화에 따라 PEDOT 합성 형상이 크게 변화한다는 것을 관찰할 수 있다. 약염기인 DUDO의 함량이 증가함에 따라 합성된 PEDOT 박막에 미세한 결정이 다수 관찰되는 반면 DUDO 함량이 감소함에 따라 PEDOT 박막 표면에서 관찰되는 결정들의 크기가 증가하여 점차 밀리미터의 크기의 결정성 도메인이 형성 되어가는 것을 관찰할 수 있다. 이러한 결과는 약염기인 DUDO가 산화제의 산성도를 낮춰 부산물 생성을 억제할 뿐만 아니라 산화제의 산성도 조절을 통한 중합속도 조절 및 중합 억제제로 작용한 결과로 사료된다. 즉, 도 3a)의 경우는 과량 첨가된 DUDO에 의해 중합반응이 크게 억제되고, 결정성장이 매우 늦어져서 미세한 결정이 다수 생성된 것으로 보인다. 반면에, 도 3 d)의 경우는 첨가제인 DUDO의 함량이 상대적으로 많이 적어서 중합억제 작용이 크게 완화됨과 동시에 적절한 중합속도로 인하여 같은 합성 시간에도 불구하고 밀리미터 크기의 큰 결정을 형성하였다.

표 3

[0053]

No	Ratio of oxidant	Thickness of PEDOT(nm)
1	$\text{FeCl}_3(1\text{mol}) : \text{DUDO}(1\text{mol})$	27.5 nm
2	$\text{FeCl}_3(1\text{mol}) : \text{DUDO}(0.5\text{mol})$	56 nm
3	$\text{FeCl}_3(1\text{mol}) : \text{DUDO}(0.25\text{mol})$	73 nm
4	$\text{FeCl}_3(1\text{mol}) : \text{DUDO}(0.125\text{mol})$	110 nm

[0054]

표 3은 DUDO 함량 변화에 따른 PEDOT 박막의 두께 변화를 나타낸다.

[0055]

이러한 DUDO의 중합속도 억제 효과는 표 3를 보면 더욱 명확하게 알 수 있다. DUDO의 함량이 증가함에 따라 합성되는 PEDOT 박막의 두께는 점차 얇아진다. 이는 산화제에 첨가된 DUDO가 산화제의 산성도를 낮추고 이에 따른 산화제의 반응성이 감소함에 따라 중합속도가 느려져 결과적으로 PEDOT의 성장에 억제자로 작용했기 때문이다. DUDO의 첨가는 중합속도 조절 및 부반응 억제를 통해 합성되는 PEDOT 박막의 효율적인 이중결합 형성을 돕고 균일하며 조밀한 박막을 합성하는 데 큰 도움을 준다.

[0056]

이런 막질 개선 효과는 도 4의 FE-SEM 이미지를 보면 더욱 명확하게 알 수 있다. 도 4a)는 산화제만을 이용 합성된 PEDOT 박막의 표면과 단면 이미지로 표면이 매우 거칠고 박막에 다수의 기공이 쉽게 관찰된다. 반면 도

4b)의 경우는 DUDO가 0.125 몰 첨가된 산화제를 이용 합성된 PEDOT 박막으로 기공이 존재하지 않으면 산화제만을 이용 합성된 박막에 비해 표면이 비교적 균일하며 조밀한 박막이 합성되었으며 이는 DUDO가 PEDOT 박막의 막질 개선에 큰 효과가 있다는 증거가 된다.

[0058] 합성된 PEDOT 박막의 전기 전도도 분석

[0059] PEDOT 박막의 전기적 특성 평가에는 4-Point probe를 사용하여 시간에 따른 저항의 변화를 측정한 후 박막의 두께 정보를 적용하여 전도도를 환산하였다. 전도도 환산은 전도성 고분자 재료의 전도도 환산에 널리 사용되는 4-in-Line probe method를 이용하였다. 그 결과 산화제인 Fe(III)Cl_3 만을 사용하여 제작된 PEDOT 박막의 평균 전도도는 273 S/cm로 PEDOT:PSS 박막에 유사한 전기 전도 특성을 보였다. 반면 표 4의 결과에서 나타나듯 DUDO 첨가 함량 변화에 따라 합성된 PEDOT 박막의 전기적 특성이 크게 향상된 것이 관찰되었다.

표 4

[0061]

No	Ratio of oxidant	Thickness of PEDOT(nm)	Conductivity(S/cm)
1	FeCl_3	1.13um	273 S/cm
2	$\text{FeCl}_3(1\text{mol}) : \text{DUDO}(1\text{mol})$	27.5 nm	Insulator
3	$\text{FeCl}_3(1\text{mol}) : \text{DUDO}(0.5\text{mol})$	56 nm	326 S/cm
4	$\text{FeCl}_3(1\text{mol}) : \text{DUDO}(0.25\text{mol})$	73 nm	42.4 S/cm
5	$\text{FeCl}_3(1\text{mol}) : \text{DUDO}(0.125\text{mol})$	110 nm	2,460 S/cm

[0062] 표 4는 DUDO 함량 변화에 따른 PEDOT 박막의 전도도에 관한 것이다.

[0064] 특히 $\text{FeCl}_3(1 \text{ 몰}) : \text{DUDO}(0.125 \text{ 몰})$ 비율의 경우는 2,460 S/cm의 전도도 향상을 보였지만 DUDO 함량 감소 혹은 증가에 따른 전도도 변화의 일관성은 관찰되지 못했다. 이는 합성된 PEDOT의 성장형상에 기인한 것으로 사료된다.

[0065] $\text{FeCl}_3(1 \text{ 몰}) : \text{DUDO}(0.125 \text{ 몰})$ 비율의 경우는 커다란 밀리미터 크기의 결정 성장을 통한 막의 형성과 적절한 억제 반응을 통하여 박막 내에 효율적인 공액 이중결합이 형성되어 높은 전기 전도도를 보였다. 반면 그 외의 비율의 경우는 DUDO의 과도한 성장 억제로 인하여 다중의 미세 결정성장이 이루어지고 PEDOT이 균일한 막을 형성하지 못해 일관성 없는 전기 전도도 특성을 보인 것이다. 하지만 DUDO의 적정량 첨가는 합성되는 PEDOT의 막질을 향상시키며 부가 반응 억제하여 박막 내부의 효율적인 이중결합 형성을 돕고 결과적으로 고전기 전도도 특성을 갖는 PEDOT 박막 합성에 큰 도움을 주는 것으로 보인다.

[0067] 결론

[0068] 약염기(DUDO)를 첨가한 산화제를 이용 합성된 PEDOT 박막의 특성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 내릴 수 있었다.

[0069] - 산화제 첨가된 약염기인 DUDO가 산화제의 낮은 산성도를 조절한 결과 매우 빠른 중합속도를 조절하고 부반응의 억제제로 작용 균일하며 평탄한 박막을 형성하는데 큰 도움을 준다.

[0070] - DUDO의 과량 첨가는 중합반응을 과도하게 억제하고 매우 느린 속도로 중합이 이루어져 미세한 결정이 다수 생성되는 반면에 적정비[$\text{FeCl}_3(1 \text{ 몰}) : \text{DUDO}(0.125 \text{ 몰})$]의 약염기가 첨가될 경우 부산물 생성을 적당히 억제함과 동시에 적절한 중합속도로 인하여 같은 합성시간에도 불구하고 밀리미터 크기의 결정성장을 촉진하였다.

[0071] - $\text{FeCl}_3(1 \text{ 몰}) : \text{DUDO}(0.125 \text{ 몰})$ 산화제 비율에서 합성된 PEDOT 박막의 경우는 기공이 없으며 고른 표면의 박막을 형성할 뿐만 아니라 첨가된 DUDO가 부가반응을 억제하여 PEDOT 내에 효율적인 공액 이중결합 형성과 도핑을 촉진

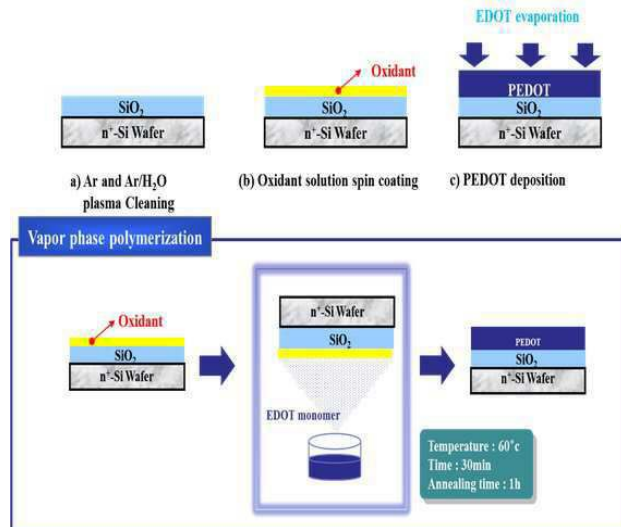
진하였고 그 결과 전기 전도 특성 향상 (2,460 S/cm)에 크게 기여하였다.

[0072]

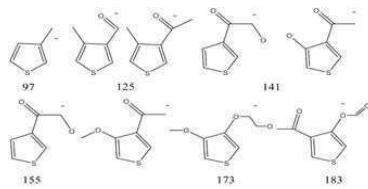
적정비의 약염기를 사용 PEDOT의 막질 및 전기적 특성을 개선하여 이를 차세대 전자소자의 부품소재로 상용화한다면 매우 큰 시장성을 확보할 수 있는 고부가가치의 산업이 될 것이다.

도면

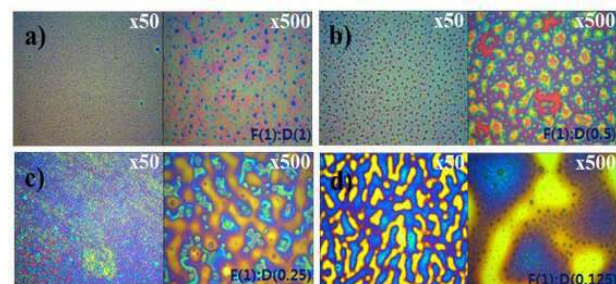
도면1



도면2



도면3



도면4

