

전도성 고분자의 전기전도도 향상 연구 및 이를 이용한 투명전극 응용

임소은 · 김소연 · 김세열 · 김선주* · 김종현[†]

연세대학교 화공생명공학과, *중앙대학교 화학신소재공학부
(2015년 9월 30일 접수, 2015년 11월 2일 심사, 2015년 11월 15일 채택)

A Study on Improving Electrical Conductivity for Conducting Polymers and their Applications to Transparent Electrodes

Soeun Im, Soyeon Kim, Seyul Kim, Felix Sunjoo Kim, and Jung Hyun Kim[†]

Department of Chemical and Biomolecular Engineering, Yonsei University, 50, Yonsei-ro, Seodaemun-Gu, Seoul 03722, Korea

*Department of Chemical Engineering and Materials Science, Chung-Ang University, 84 Heukseok-ro, Dongjak-Gu, Seoul, 06974, Korea

(Received September 30, 2015; Revised November 2, 2015; Accepted November 15, 2015)

초 록

투명 전극의 응용분야가 확대되고 시장의 규모가 커짐에 따라 기존 투명 전극 재료인 ITO (Indium Tin Oxide)를 대체할 차세대 투명전극의 개발에 관심이 집중되고 있다. 다양한 후보군 중에서도 대표적인 전도성 고분자인 PEDOT : PSS [poly(3,4-ethylenedioxythiophene) : poly(styrene sulfonate)]는 기계적 유연성을 갖고 있으면서도 소재와 공정 상의 가격 경쟁력이 크기 때문에 미래 소자 구현을 위한 투명전극 재료로 주목을 받고 있으며, 현재 PEDOT : PSS의 전기전도도 수준을 ITO나 금속의 수준으로 향상시키기 위해 다양한 화학적/물리적 처리를 통한 기능성 향상에 많은 연구가 진행 중이다. 본 총설에서는 전도성 고분자의 전기 전도도를 향상시키기 위한 다양한 공정 기술에 대한 연구 현황을 짚어보고자 한다. 대표적으로 유기용매, 이온성 액체, 계면활성제 등과 같은 첨가제와 박막에 대한 산 처리 공정, 물리적 인장을 통한 전기전도도 향상 연구를 들 수 있다. 또한 이러한 공정을 적용하여 전도성 고분자 투명 전극을 전자 및 에너지 소자에 응용한 사례도 간략히 소개하고자 한다.

Abstract

As the need for next-generation flexible electronics grows, novel materials and technologies that can replace conventional indium tin oxide (ITO) for transparent electrodes have been of great interest. Among them, a conducting polymer, especially poly(3,4-ethylenedioxythiophene) : poly(styrene sulfonate) (PEDOT : PSS) is one of the most promising candidates because it is mechanically flexible, inexpensive, and capable of being processed in solution. Currently, there are a lot of research efforts on enhancing its electrical conductivity to the level of ITO or metal electrodes through chemical and/or physical processing. In this review article, we present various additives and pre-/post-deposition processing methods for improving the electrical conductivity of PEDOT : PSS. Some of representative reports are also introduced, which demonstrated the use of conductivity-enhanced PEDOT : PSS as transparent electrodes in electronics and energy conversion.

Keywords: conducting polymer, poly(3,4-ethylenedioxythiophene) : poly(styrene sulfonate) (PEDOT : PSS), transparent electrode

1. 서 론

최근 전자 및 에너지 소자 기술의 급격한 발전과 함께 전자/전기적 특성과 기계적인 유연성을 함께 갖는 유연소자의 개발에 대한 필요성이 요구되고 있으며, 이에 따라 차세대 투명전극 개발에 대한 관심도 높아지고 있다[1]. 투명전극을 구현하기 위해서는 가시광선에 대

해 투명한 동시에 전기 전도성을 띠는 소재를 이용해야 한다. 현재 대부분의 투명전극 소재는 ITO (Indium Tin Oxide, 산화인듐주석)를 사용하고 있으나, ITO 투명전극의 경우 인듐이라는 고가의 희귀 원소가 사용되기 때문에 가격 경쟁력이 낮고 물리적 변형에 의해 생기는 결함에 의해 전극의 특성이 떨어지는 단점을 가지고 있어 미래 플렉서블 (flexible) 소자에 적용하기에는 한계가 있다. 이를 대체하기 위한 차세대 소재로서 탄소나노튜브(carbon nanotube; CNT), 그래핀(graphene), 전도성 고분자(conducting polymer) 등의 새로운 소재 및 공정 기술에 대한 개발의 필요성이 대두되고 있다[2-4]. 이 중, 특히 전도성 고분자는 가공이 쉽고 값이 저렴하며 높은 유연성을 가지기 때문에 미래형 소자의 개발을 위한 차세대 플렉서블 투명전극 소재로 각광받고 있다.

[†] Corresponding Author: Yonsei University,
Department of Chemical and Biomolecular Engineering, 50, Yonsei-ro,
Seodaemun-Gu, Seoul 03722, Korea
Tel: +82-2-2133-7633 e-mail: jayhkim@yonsei.ac.kr

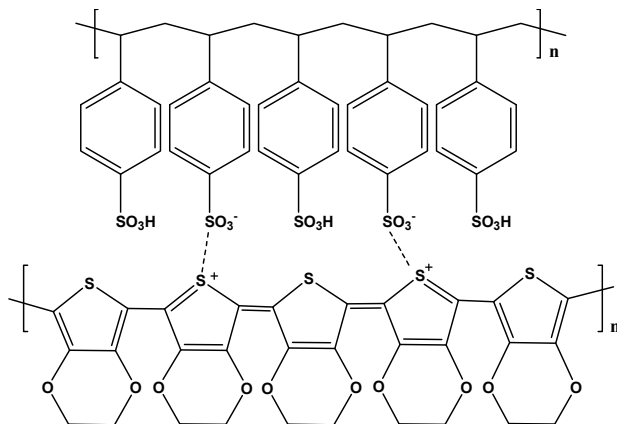


Figure 1. The chemical structure of PEDOT : PSS.

전도성 고분자란 전기 전도성을 갖는 고분자를 말하며, 고분자를 구성하는 원자들 간에 단일 결합과 이중 결합이 번갈아 반복되는 사슬 구조를 갖고 있어서 파이(π)-전자밀도의 비편재화가 일어날 수 있다. 이러한 고분자는 도핑(doping)을 통해 전하량을 제어할 수 있으며, 전하량의 증가에 의해 전기 전도도 역시 증가하게 된다. 대표적인 전도성 고분자로 폴리아세틸렌(PA), 폴리피롤(PPy), 폴리아닐린(PANI), 폴리티오펜(PT) 등이 있다. 그중에서 PEDOT : PSS (poly(3,4-ethylenedioxythiophene) : polystyrene sulfonate; Figure 1)는 우수한 내열성, 높은 전기 전도도와 투명도 및 용액공정 가능성이라는 장점들을 가지고 있으며, 이에 따라 ITO를 대체할 투명전극의 재료로 주목받고 있다.

PEDOT : PSS는 양전하(+)를 띠는 PEDOT과 음전하(-)전하를 띠는 PSS가 전하로 구성된 복합체이다. PSS 사슬에 PEDOT 사슬이 결합되어 서로 얽힌 겔 형태로 수용액상에 분산된다. PEDOT : PSS는 높은 화학 안정성을 가지며 roll-to-roll과 같은 습식 코팅 공정이 적용 가능하기 때문에 균일한 박막을 경제적으로 대량생산할 수 있다. 또한 PEDOT : PSS의 전기적 특성은 박막의 모폴로지(morphology) 또는 화학적/물리적 처리에 따라 조절 가능하다는 장점을 지닌다.

최근 들어 PEDOT : PSS의 전기 전도도를 다양한 방법으로 높이고, 이를 유기 전자 소자에 적용하는 연구가 활발히 이루어지고 있다. 이에 본 총설에서는 향후 플렉서블 투명전극으로 응용 가능한 PEDOT : PSS의 전기적 물성 향상 연구 및 응용에 대해 보다 자세히 살펴보고자 한다.

2. 전도성 향상 방법

2.1. 전도성 고분자의 도핑

도핑(doping)이란 전기적으로 활성을 갖는 소재에 특정한 원소 또는 화합물을 도입하여 전기적 특성을 제어하는 과정을 말한다. 결정성 무기 반도체에서 사용하는 용어로, 도핑을 통해 n형 또는 p형 반도체로 제어할 수 있다. 이때 도입하는 화학종을 도펀트(dopant)라 부른다. 전도성 고분자의 경우, 화학적 처리나 첨가제 도입을 통해 전기 전도도를 급격히 향상시키는 과정을 말하며, 특히 산화/환원 과정을 통해 소재가 갖고 있는 전하량을 증가시켜 전도도를 높이는 과정을 1차 도핑이라 부른다. PEDOT : PSS의 경우 PSS가 1차로 도핑된 상태를 안정화시킨다. 도핑된 전도성 고분자에 다른 종류의 비활성 첨가제를 공정상에 도입하거나 후처리 공정을 통해 이미 1차로 도핑된 소재의 전기 전도도를 더욱 향상시키는 방법도 보고되었다. 특히, 전도성 고분자에 대한 초기 연구에서는 추가적인 첨가제가 1차로 도핑된

고분자의 전도도를 더욱 향상시키는 의미에서 2차 도펀트라고 부르기도 했다. 지금은 이러한 첨가제나 후처리 공정의 효과는 고체상 모폴로지 변화와 전기가 잘 통할 수 있는 네트워크 형성, 그리고 절연성 PSS의 부분적인 제거 등으로 설명하고 있다. 이 과정에서 소재가 갖고 있는 전하이동도(charge-carrier mobility)에 영향을 주는 것으로 생각된다. 2차 첨가제는 전도성 고분자 박막을 형성할 때 역할을 하며, 이를 첨가제를 박막으로부터 제거한 후에도 향상된 물성이 유지된다.

전도성 고분자의 구조와 전자 이동 경로에 영향을 주는 이온 전해질, 즉 1차 도핑에 대한 연구는 2차 첨가제에 대한 연구와 견주어 보면 비교적 미미하다. 하지만 1차 도펀트는 PEDOT의 전기적 특성을 결정짓는 중요한 요소 중 하나이다. 현재 가장 대표적인 전도성 고분자 시스템은 PEDOT : PSS 복합체로, PEDOT이 중합되는 과정에서 PSS는 PEDOT 나노입자를 분산시키고 양전하를 띠고 있는 도핑된 PEDOT을 안정화시키는 역할을 한다. 대표적인 이온성 전해질인 PSS를 대신하여 새로운 음이온성 소재를 사용한 연구와 PSS가 아닌 다른 고분자 전해질의 공중합체를 이용한 연구도 있다. 이러한 연구에 사용된 음이온의 대표적인 예로써 tosylate (TOS)를 들 수 있다[5]. 본 총설에서는 PSS로 안정화된 PEDOT : PSS의 첨가제 및 후처리 공정에 대한 내용을 주로 다루고자 한다.

2.2. 비활성 첨가제의 예

최근 PEDOT : PSS의 전기 전도도를 향상시키기 위한 연구가 활발하게 진행되고 있으며, 그에 따라 상당히 높은 전기 전도도를 보이는 결과도 발표되고 있다. 이러한 연구는 크게 PEDOT : PSS 수용액 상에 화합물을 첨가하는 방법과 코팅된 박막을 화학적/물리적으로 처리하는 방법으로 나눌 수 있다.

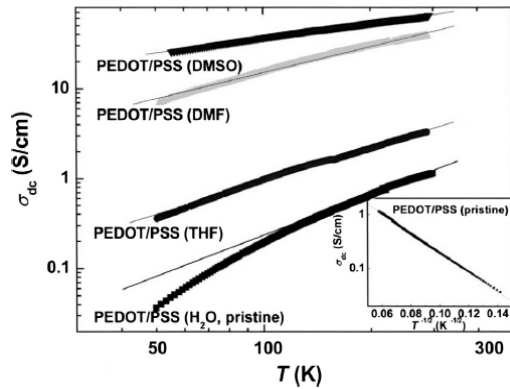
2.2.1. 극성 유기계 용매 첨가

PEDOT : PSS의 전기 전도도를 향상시키는 연구 중에서 유기용매를 첨가하는 방법이 가장 널리 알려져 있다. 극성 용매인 dimethyl sulfoxide (DMSO)나 ethylene glycol (EG)과 같은 물질을 PEDOT : PSS 수용액 상에 첨가하는 방법으로, 극성 유기용매의 종류 및 첨가량에 따라 전기 전도도 상승의 폭이 달라진다. 대표적인 연구로 주진수 교수 연구팀의 결과가 있는데, Figure 2-(a)와 같이 상용화된 PEDOT : PSS (ClevisTM P) 수용액에 DMSO, N,N-dimethyl formamide (DMF), tetrahydrofuran (THF)와 같은 용매를 첨가하였을 때 전기 전도도가 향상되었다. 특히, DMSO를 첨가한 경우($80 \pm 30 \text{ S cm}^{-1}$) 아무것도 첨가하지 않은 PEDOT : PSS ($0.8 \pm 0.1 \text{ S cm}^{-1}$)와 비교하여 약 100배의 전도도 향상을 보고했다[6].

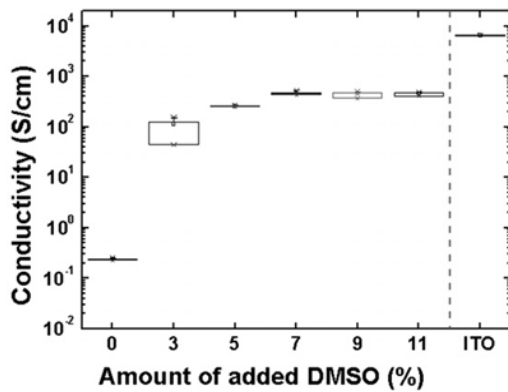
김동유 교수 연구팀은 용매의 첨가량에 따라서 전기 전도도가 달라지는 것을 보고했다. Figure 2-(b)에서 보는 바와 같이 PEDOT : PSS 수용액(ClevisTM PH 510)에 DMSO의 첨가량이 많아짐에 따라 전기 전도도의 상승폭이 커짐을 알 수 있으며, DMSO의 첨가량이 일정량을 넘게 되면 더 이상 전기 전도도의 상승이 보이지 않고 유지되는 것을 알 수 있다. PEDOT : PSS 수용액에 극성 유기계 용매를 첨가함에 따라 전기 전도도가 상승하는 것은 용매에 의해 PEDOT 구조가 코일 형태에서 선형의 형태로 변화함에 따라 고분자 내에서 전하의 이동이 더 용이해지기 때문인 것으로 생각된다[7].

2.2.2. 이온성 액체 첨가

이온성 액체(ionic liquid)는 높은 화학적 안정성과 낮은 인화성을 갖는 유/무기계 염으로 상온에서 액체상을 띠고 있어 다양한 분야에



(a)



(b)

Figure 2. (a) Temperature dependence of the conductivities of PEDOT : PSS films prepared from Clevis P aqueous solution added with various organic solvents[6] (b) Conductivity of PEDOT : PSS films prepared using different amounts of added DMSO[7].

널리 쓰이고 있다. 이온성 액체를 전도성 고분자의 특성 향상에 이용한 대표적인 연구로 Chantal Badre 교수 연구팀의 결과가 있다(Figure 3). 이온성 액체인 1-ethyl-3-methylimidazolium tetracyanoborate (EMIM TCB)를 PEDOT : PSS 수용액(Clevis™ PH 1000)에 소량 첨가함으로써 아무것도 첨가하지 않은 상태의 낮은 전도도(0.68 S cm⁻¹)에서 2084 S cm⁻¹로 전도도가 급격히 상승함을 확인했다[8].

이와 유사한 연구로 Fariborz Atabaki 연구팀은 이온성 액체인 2-methylimidazolium hydrogen sulfate를 첨가함으로써 PEDOT : PSS의 전도도를 상승시켰다. 이러한 이온성 액체를 이용한 전도도 상승은 PEDOT와 PSS 사이에서 전하 스크리닝(charge screening)에 의한 정전기적 인력의 감소로 PEDOT : PSS의 상분리(phase separation)가 유도되고, 그 결과로 전하 이동도가 증가되기 때문으로 해석하고 있다[9].

2.2.3. 계면 활성제 첨가

Jianyong Ouyang 교수의 연구팀은 PEDOT : PSS 수용액에 sodium dodecyl sulfonate (SDS), sodium p-toluenesulfonate (TsONa), dodecylbenzenesulfonic acid sodium salt와 같은 음이온성 계면활성제를 첨가하였을 때의 PEDOT : PSS 필름의 물성 변화에 대해 발표했다. Figure 4-(a)에서 보는 것과 같이, 음이온 계면활성제의 첨가에 의해 PEDOT : PSS 박막의 전도도가 상승하는 것을 알 수 있다. 특히, SDS를 첨가한 PEDOT : PSS 필름의 경우에는 최대 80 S cm⁻¹까지 약 500

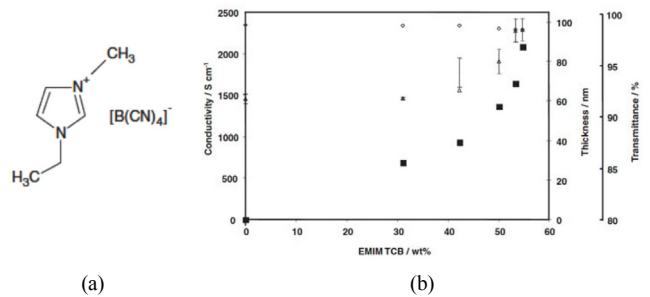
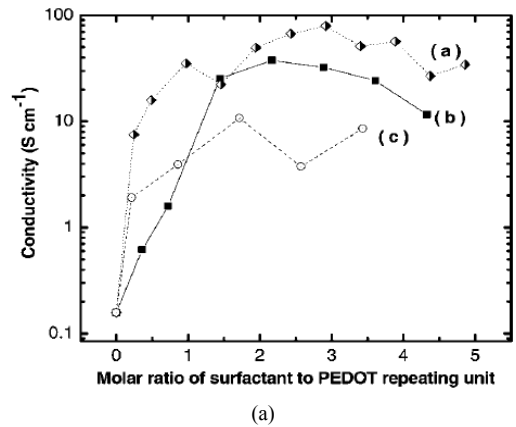
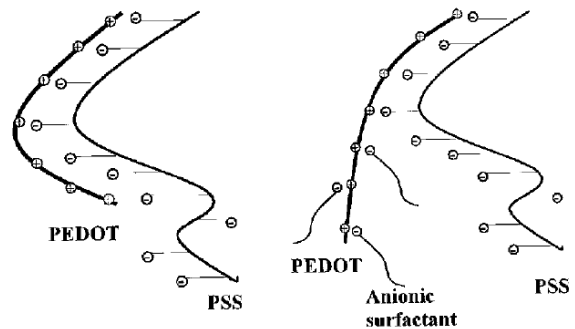


Figure 3. (a) Chemical structures of EMIM TCB (b) Conductivity (■), film thickness (△), and transmittance (◇) variations versus the concentration of EMIM TCB in solution[8].



(a)

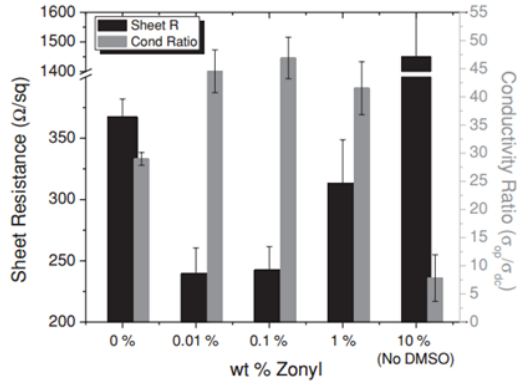


(b)

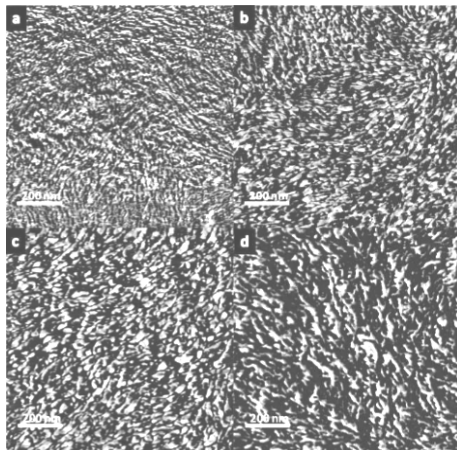
Figure 4. (a) Variations of the conductivity of the PEDOT : PSS films with the molar ratio of the anionic surfactant to the PEDOT repeating unit in PEDOT : PSS aqueous solution. The additives are a) sodium dodecyl sulfate (SDS), b) sodium tosylate and c) dodecylbenzenesulfonic acid sodium salt (b) Schematic structure of a PEDOT segment and a PSS segment in water without and with the addition of anionic surfactant[10].

배 전도도 증가를 보였다.

일반적으로 PEDOT : PSS의 PEDOT 사슬은 용액공정을 거치면서 뒤뜰러지기 때문에 PEDOT 사슬의 양전하가 쉽게 움직이지 못하고 국소적인 범위에 머물게 된다. 이러한 이유에서 PEDOT : PSS는 순수한 PEDOT으로 이루어진 박막보다 낮은 전기 전도도를 가질 것으로 생각된다. 음이온 계면활성제는 PEDOT의 counter ion으로 PSS 음이온을 대체할 수 있기 때문에, PSS에 의한 PEDOT 사슬의 뒤뜰러짐을 상쇄시킬 수 있다. 즉, 음이온 계면활성제의 첨가는 PEDOT 사슬의 형태를 변화시켜 전기 전도도의 향상을 가져올 수 있다[10].



(a)



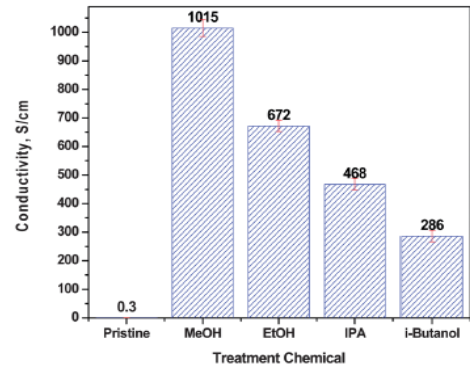
(b)

Figure 5. (a) DC to optical conductivity ratios (σ_{dc}/σ_{op}) and sheet resistance (R_s) vs Zonyl concentration (b) Phase images of PEDOT : PSS films with tapping-mode AFM. a) 0 wt%, b) 0.1 wt%, c) 1 wt%, d) 10 wt% Zonyl[11].

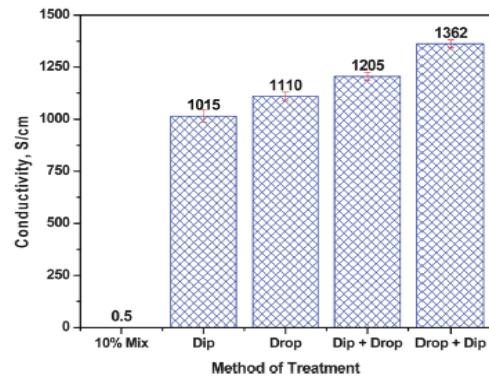
이 외에도 Zhenan Bao 교수 그룹에서는 PEDOT : PSS 수용액 (Clevios™ PH 1000)에 불소계 계면활성제인 zonyl-FS300을 첨가함으로써 PEDOT : PSS 박막의 젖음성(wetting)을 좋게함과 동시에 전기적 특성을 향상시킨 연구 결과를 발표했다. Figure 5-b에서 보는 바와 같이, zonyl의 첨가로 인해 PEDOT 그레인(grain)이 가늘고 길게 변했고, 이와 더불어서 PEDOT과 PSS의 상분리가 일어나 PEDOT 그레인 간의 연결이 향상되는 것으로 보인다. 그 결과로 Figure 5-a에서와 같이 zonyl의 첨가에 따라 전도도가 상승하는 것을 확인할 수 있다[11].

2.3. 박막 후 처리

지금까지 소개한 연구는 PEDOT : PSS 수용액에 화합물을 첨가하는 방식이었다면, 앞으로 소개하는 연구는 표면처리와 같은 후처리 공정으로 PEDOT : PSS 박막을 형성한 후에 도입한다. 박막의 표면 처리는 PEDOT : PSS 박막을 먼저 형성한 뒤, 앞서 소개된 첨가제인 극성 유기용매 또는 산 등을 이용하여 필름을 담그거나, 2차 코팅 등을 하는 방법들이 대표적이다[12]. 이 방법은 PEDOT : PSS 수용액에 첨가제를 도입하는 방식과 비교하였을 때 보다 효과적인 전도도 향상 결과를 보이며, 최종적으로 PEDOT : PSS 박막에 처리했던 도펀트를 쉽게 제거할 수 있다는 장점도 지니고 있다.



(a)



(b)

Figure 6. Conductivities of PEDOT : PSS films : (a) treated with different chemicals by the dip method. (b) Treated with methanol by different methods of treatment[10% mix - done by mixing 10% methanol in the aqueous solution of PEDOT : PSS][13].

2.3.1. 유기계 용매

PEDOT : PSS 박막의 전도도 향상에 DMSO나 EG와 같이 끓는점이 높은 용매를 첨가하는 것이 효과적이라는 많은 연구들이 발표되는 가운데, Chih-Wei Chu 교수 연구팀은 비교적 끓는점이 낮은 용매인 메탄올, 에탄올과 같은 알코올계 용매를 이용하여 전기 전도도를 향상시킬 수 있는 방법을 발표하였다. 끓는점이 낮은 용매를 사용할 경우, 효과적으로 전기 전도도를 증가시킬 수 있을 뿐만 아니라, 박막의 건조 시간도 줄일 수 있다. Figure 6에 보인 것과 같이, PEDOT : PSS 박막을 알코올계 용매에 담그거나 용매를 박막 위에 도포하는 과정을 통해 PEDOT : PSS 박막의 전기 전도도를 향상시켰다. 이는 알코올계 용매를 통해 친수성을 가진 PSS를 제거하고, 동시에 스크리닝(screening) 효과를 도입하여 전기 전도도를 향상시킨 것으로 보인다[13]. 또한 이와 유사한 연구로, 극성용매를 이용한 PSVA (polar solvent vapor annealing) 공정과 함께 박막을 용매에 담그는 공정을 복합화시킨 2-단계 용매 처리로 전기 전도도를 더 크게 향상된 연구도 발표되었다. 마찬가지로 PEDOT : PSS 박막을 형성한 후에, DMSO 증기로 150 °C에서 처리하고, 다시 박막을 DMSO에 담가 2단계에 걸쳐 처리를 할 때, PEDOT : PSS 박막의 전기 전도도가 최대 1475 S cm⁻¹까지 향상됨이 보고되었다[14]. 전도도의 향상은 증기를 처리한 시간 및 박막을 용매에 담가 놓은 시간에 비례하였다.

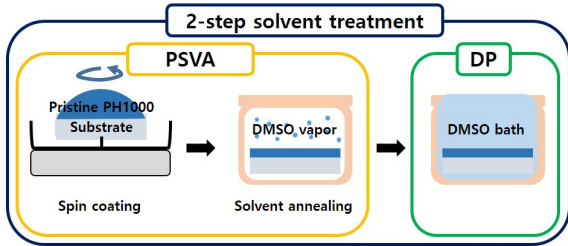


Figure 7. Schematic illustration of the polar solvent vapor annealing (PSVA) and the dipping process (DP) for the 2-step solvent treatment[14].

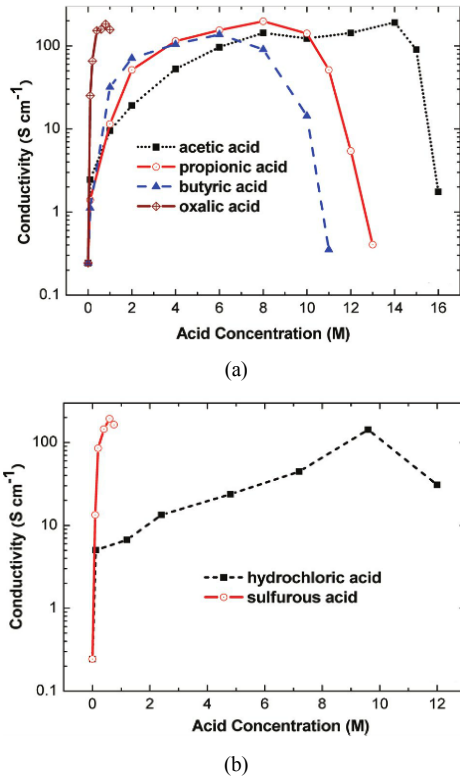


Figure 8. Conductivities of PEDOT : PSS films treated with solutions of (a) organic and (b) inorganic acids of various concentrations. The organic acids are acetic acid, propionic acid, butyric acid, and oxalic acid, and the inorganic acids are sulfurous acid and hydrochloric acid [15].

2.3.2. 산 처리

현재까지 가장 높은 전기 전도도 값이 보고된 PEDOT : PSS 박막은 황산을 이용한 표면처리 방법이다. Figure 8에 보듯이, Ouyang 교수 연구진은 Clevious™ P PEDOT : PSS 박막을 acetic acid, propionic acid와 같은 유기/무기 산으로 처리하여 전기 전도도를 0.2 S cm⁻¹에서 200 S cm⁻¹까지 약 1000배 이상 증가시켰다[15]. 또한 이 연구 발표 이후, Ouyang 연구팀은 1 M H₂SO₄를 이용하여 Clevious™ PH1000 PEDOT : PSS 박막을 160 °C에서 후처리하여 Figure 9과 같이 더 높은 전기 전도도의 향상을 보였다[16].

또한 최근에는 8 M의 methanesulfonic acid를 이용하여서도 전기 전도도를 0.3 S cm⁻¹에서 3300 S cm⁻¹까지 향상시킨 결과를 발표하였다[17]. 이러한 결과는 순수한 강산이 아닌 비교적 옅은 농도의 산을 이용하였다는 점에서 주목할만하다. 산을 이용한 PEDOT : PSS 박막

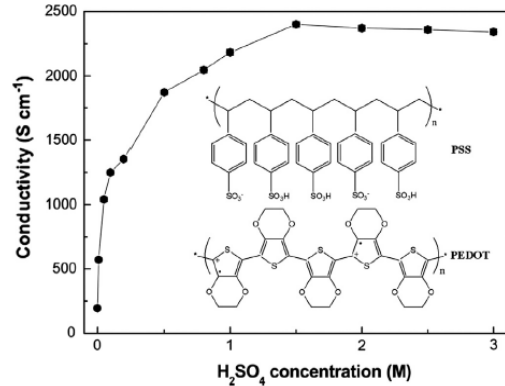


Figure 9. Conductivities of PEDOT : PSS films treated with H₂SO₄ solutions of various concentrations at 160 °C[16].

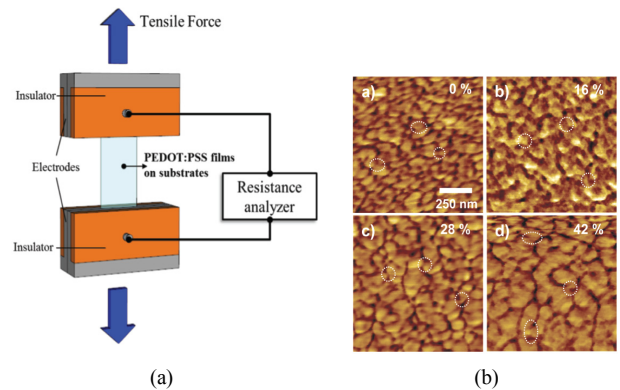


Figure 10. (a) Experimental set-up for the in situ measurement of the electrical resistance of PEDOT : PSS films during the tensile stretching of the films coated on PI or PDMS substrates (b) AFM phase images of a-d) pristine DMSO doped PEDOT : PSS films at each strain denoted in the images[19].

의 전도도 향상 연구의 대표적인 연구로는 이광희 교수팀의 연구를 들 수 있다. 이 연구에서 연구팀은 Clevious™ PH 1000 PEDOT : PSS 필름을 황산을 처리하여 현재까지 보고된 PEDOT : PSS의 최대 전기 전도도인 4380 S cm⁻¹을 얻었다. 이 값은 ITO의 전기 전도도에 육박하는 값으로, 황산이 PEDOT : PSS를 알갱이 형태에서 나노 섬유 형태로 바꿔 전도도가 향상되었다고 설명하고 있다[18]. 이러한 연구 결과는 PEDOT : PSS가 깨지기 쉬운 ITO를 대체할 투명전극 소재로써 가지고 있는 잠재력을 확인한 결과라고 할 수 있다.

2.4. 물리적 공정

다양한 도펀트를 이용한 화학적 처리에 의한 방법 이외에 물리적인 방법으로 PEDOT : PSS의 전도도를 향상시키는 연구도 진행되었다. 예를 들어 PEDOT : PSS 박막의 인장 변형을 통해 PEDOT 그레인의 크기를 성장시켜, 전기 전도도를 향상시키는 방법이 있다. 서울대 주영창, 남기태 교수와 KIST 최인석 박사 공동 연구팀은 Figure 10과 같이 PEDOT : PSS 박막을 인장 변형시켜 그에 따른 면 저항 변화와 전도도 변화에 대한 연구를 발표하였다. 먼저 균열이 없고 늘어날 수 있는 PEDOT : PSS 박막을 제작하기 위해, PEDOT : PSS 박막과 기계적 물성이 비슷한 폴리이미드(PI) 기판을 이용하여 PEDOT : PSS 박막을 제조하였으며, 아무 도핑 처리를 하지 않은 PEDOT : PSS 박막의 경

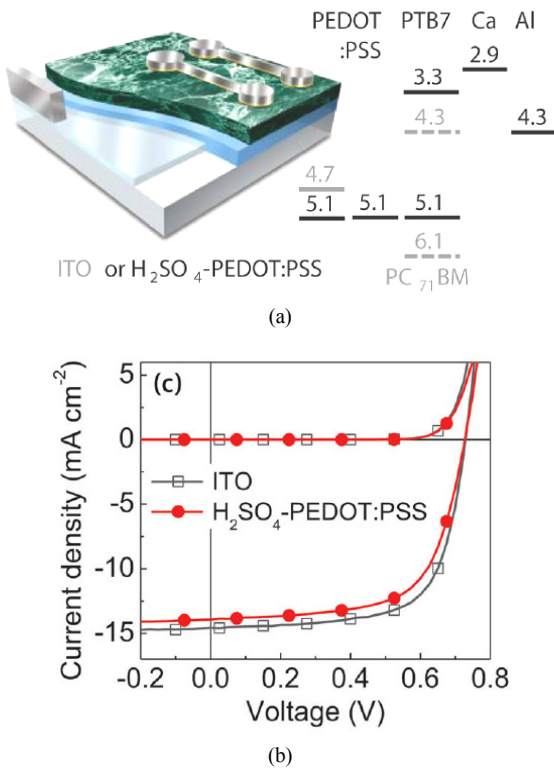


Figure 11. (a) Schematic illustrating the device structure and corresponding energy level diagram of the fabricated polymer solar cells (b) Comparison of the J-V characteristics of polymer solar cells with 100% H_2SO_4 -treated PEDOT:PSS and ITO anodes[18].

우, 인장 전후 90% 이상 저항이 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 면 저항 감소는 PEDOT:PSS 박막의 morphology 변화와 그에 따라 박막의 전기적 특성이 영향을 받은 것으로 보인다[19].

3. PEDOT:PSS를 활용한 응용소재

가시광선 영역에서 높은 투과도를 가지면서 전기가 잘 통하는 투명 전극은 차세대 디스플레이, 웨어러블 전자장비, 고성능 광전소자 등에 다양하게 이용될 수 있다. 실제 사용 가능한 응용소자를 구현하기 위해서는 높은 전기 전도도와 광학적 투과도 뿐만 아니라, 우수한 기계적 물성, 적절한 일함수(work function), 고온/고습 환경에서의 안정성과 신뢰성 등이 추가적으로 요구되고 있다. 특히, 미래 전자소자를 개발하기 위해 기존의 금속이나 ITO 박막 등으로 이루어진 전극이 구현할 수 없는 물리적 기능성과 공정상의 강점을 가진 투명전극 소재의 개발이 필요하다.

앞에서 언급했듯이 PEDOT:PSS는 비교적 높은 전기 전도도와 높은 투과도를 가지고 있다. 또한 용액 상태로 공정을 도입할 수 있으며, 저온 인쇄 공정이 가능하고 유연성이 좋기 때문에 저가 공정을 통해 대면적 소자의 제작이 가능하여 차세대 투명 전극으로 적합할 것으로 전망된다. 아직까지는 무기 재료 기반의 투명전극에 비해 비교적 낮은 소자 성능을 보이고 있기 때문에 현재 정전기 방지막이나 전자소자의 정공(hole) 주입층 등에 이용되고 있으나, 최근 들어 고전도성 PEDOT:PSS를 개발하고 전극 대체 소재로 적용하는 시도가 이루어지고 있다. 특히 전도성 고분자 기반의 투명전극은 일함수의 조절이 용이하다는 장점으로 소자 적용 가능성이 매우 크다[20-22]. 본 총설

에서는 다양한 응용 가능 분야 중에서 유기 태양 전지와 유기발광소자, 유기 트랜지스터, 터치 스크린 패널 등의 전극에 PEDOT:PSS를 이용한 대표적인 사례를 간략히 다루고자 한다.

3.1. 유기 태양전지

유기 태양전지는 기존의 무기물 기반 태양전지에 비해 유연성, 대면적화 가능성, 저가 공정의 도입 가능성 등의 장점이 있다. 이러한 유기 태양전지에 이미 PEDOT:PSS가 정공수송층으로 사용되어 효율 향상에 큰 기여를 하고 있다. 이와 더불어 PEDOT:PSS의 전기적 특성을 제어하여 유기 태양전지에서 투명전극으로 흔히 사용되는 ITO를 대체하기 위한 연구가 활발히 이루어지고 있으며, 본 총설에서는 특히 투명전극에 적용한 예를 살펴보고자 한다.

Karl Leo 교수팀의 연구진들은 앞서 이야기한 전기 전도도 향상 연구를 통해 높은 전기 전도도를 갖는 투명한 PEDOT:PSS 박막을 얻었으며, 이를 전극으로 이용하여 ITO를 대체한 유기 태양전지를 제작하였다. EG 용매를 이용하여 낮은 면저항과 높은 투과도를 갖는 PEDOT:PSS 전극을 개발했으며, 최대 $1418\ S\ cm^{-1}$ 전기 전도도를 갖는 PEDOT:PSS 박막을 유리나 PET 기판 위에 제조하여 벌크 이종 접합(bulk-heterojunction)구조의 유기 태양 전지를 제작하였다. 그 결과, 2.54%와 1.95%로 각각 우수한 전력전환 효율(PCE)을 얻었으며 열처리를 통한 PEDOT:PSS 박막의 잔류 수분 제거를 통해 태양전지 성능을 향상시켰다. 이 결과는 PEDOT:PSS 박막에 다양한 후처리를 도입하여 전기 전도도를 증가시키고, 이로부터 PEDOT:PSS가 ITO를 대체하여 유기 태양전지를 제작할 수 있는 차세대 투명 전극이 될 수 있음을 보였다고 할 수 있다[26]. 또한 우리나라에서는 최근 이광희 교수 연구진이 황산 처리를 이용한 PEDOT:PSS의 전기 전도도를 향상시키는 기술을 기반으로 ITO 전극 대신 PEDOT:PSS를 전극으로 사용하여 구부릴 수 있는 유기 태양전지를 제작한 논문을 발표하였다. 이 유기태양전지는 효율 측면에서 ITO 전극을 사용한 유기태양전지에 견주어 95% 광전 변환 효율을 나타냈다[18]. 이러한 ITO 대체 투명전극을 이용한 고효율 소자는 앞에서 언급한 전극 일함수 조절과 맞물려서 구현될 것으로 기대된다[21-25]. 소자 성능 향상과 함께 안정성과 수명 향상이 뒷받침된다면 유기 태양전지의 상용화 시기가 더욱 빨라질 것으로 예상된다[20].

3.2. 유기 발광소자

유기발광소자(OLED)는 앞서 언급한 유기 태양전지와 거의 유사한 소자 구조를 가지고 있다. 유기발광소자는 자체적으로 발광을 하기 때문에 소자를 얇게 만들 수 있고, 전기적인 효율을 높일 수 있기 때문에 이미 많은 분야에서 상용화되고 있다. 특히, 대면적 유연 디스플레이를 제작하기 위해 다양한 차세대 투명전극을 이용하는 연구가 계속 진행되고 있으며, 용액공정을 적용할 수 있는 PEDOT:PSS의 가능성 또한 매우 높다. 대표적인 연구 결과로써, 홍용택 교수 연구진이 PEDOT:PSS 필름을 ITO 전극 대신에 유기발광 소자의 전극 층으로 사용하여 유기 발광소자를 제작한 연구가 있다. 이 연구에서 연구진은 n-methyl-2-pyrrolidone (NMP)와 n-methylformamide (NMF)를 사용하여 PEDOT:PSS의 전기 전도도를 향상시킨 후에, 잉크젯 프린팅 방법으로 PEDOT:PSS 투명전극을 제작하였다. 이들이 제작한 PEDOT:PSS 전극은 높은 투과도와 일함수를 보였다. 높은 유연성을 바탕으로 접을 수 있는 이 PEDOT:PSS 전극을 적용한 OLED 소자는 최대 전류 효율(current efficiency) 9.38 cd/A 를 보였다[27]. 이러한 연구는 PEDOT:PSS 전극이 ITO 전극을 대체할 수 있으며, 유연한 디스플레이의 제작이 가능함을 보여주는 결과이다.

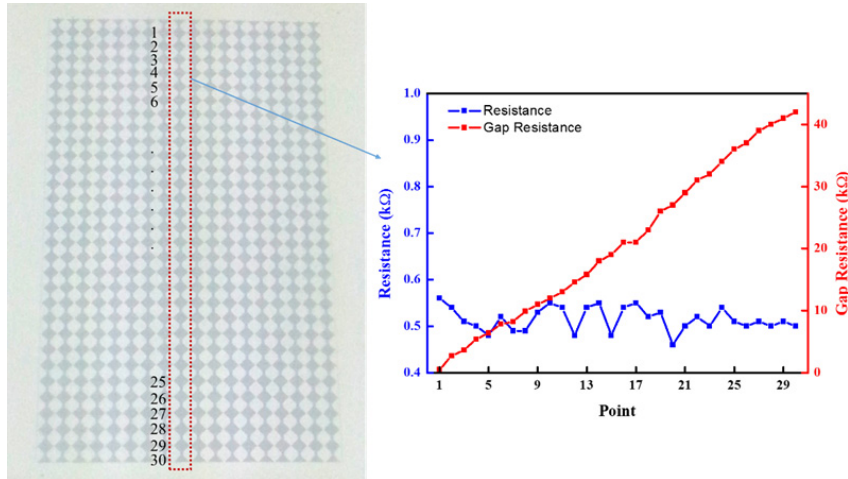


Figure 12. According to the change in length of the resistance (X axis). Forming a diamond shape inside showed a similar resistance (blue graph). Further away from the first point of diamond shape (red graph)[30].

3.3. 유기 트랜지스터

최근 급격한 디스플레이 기술의 발전과 함께 더 넓은 면적의 화면, 접을 수 있는 화면, 또는 투명하여 반대편을 볼 수 있는 화면에 대한 개발도 동시에 진행되고 있다. 투명한 디스플레이를 구현하기 위해서는 발광소자와 함께 픽셀을 구동하는 소자도 투명해야 하며, 따라서 트랜지스터의 전극 역시 투명해야 한다. 투명성뿐만 아니라, 인쇄공정이 가능하다는 점에서도 PEDOT : PSS는 트랜지스터의 전극으로 아주 매력적이다. 유기 트랜지스터에 대한 연구에서 가장 흔히 사용되는 소스(source)와 드레인(drain) 전극은 금(Au)으로 만들어지는데, 전기 전도도가 높고 접촉 저항이 낮다는 장점을 가지고 있지만 재료비와 공정가가 비싸다는 단점이 있다. 전도성 고분자인 PEDOT : PSS는 합성이 용이하고 용액공정을 적용할 수 있기 때문에 우수한 가격경쟁력을 갖고 있어 트랜지스터의 대체 전극재로 연구가 진행되고 있다. 캐번디시 연구소의 연구팀은 트랜지스터의 세 전극을 모두 PEDOT : PSS의 잉크젯 프린팅 공정으로 제작했다. 이렇게 제작된 유기 트랜지스터는 전하 이동도 $0.02 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$, 점멸비 10^5 의 우수한 특성을 나타냈다[28].

동아대 송정근 교수 연구팀은 마찬가지로 잉크젯 프린팅을 이용하여 소스/드레인 전극을 PEDOT : PSS로 사용한 유기 트랜지스터에 대한 연구를 진행하였다. 이들은 앞에서 소개된 영국 그룹의 연구와 비교하였을 때, 글리세롤이 도포된 PEDOT : PSS를 이용하여 더욱 향상된 전하 주입 효율을 갖는 트랜지스터를 제작했다[29].

3.4. 터치 스크린 패널

투명 전극은 투과도 및 전기적 물성에 따라 그에 대한 응용분야가 적용되며, 대개 면저항이 $100\sim 300 \Omega/\text{sq}$ 인 경우에 터치 스크린에 사용할 다이아몬드 패턴에서 반대 방향으로 멀어질수록 선 저항은 선형으로 크게 상승함을 확인할 수 있다. 저항값으로부터 화면의 터치 포인트에 대한 정확한 매핑이 가능한 것이다[30]. 또한 Donyau Chiang 연구진은 고체 표면에 미세한 패턴을 형성하기 위한 방법으로 레이저 드라이 에칭을 이용하여 PEDOT : PSS 박막의 패턴을 형성하였다. 정전식 터치 스크린에서 다른 패턴 영역으로부터 접촉에 의한 전기적인 영향을 막기 위해 PEDOT : PSS의 패턴 구조를 높은 해상도를 갖는 공정으로 개별적으로 형성했다[31].

4. 맺음말

PEDOT : PSS는 다양한 장점을 바탕으로 차세대 투명전극을 구현하기에 적합하며, 미래 플렉서블 유기태양전지, 유기발광소자, 터치스크린 등과 같은 응용분야에서 ITO를 대체할 소재의 후보로 큰 기대를 받고 있다. 이러한 소자 응용에 있어서 PEDOT : PSS의 투명도를 유지하는 상태에서 전기 전도도를 급속 수준으로 향상시키는 것이야말로 핵심 요구 기술이라고 할 수 있다. 현재 세계 여러 연구자들이 PEDOT : PSS의 화학적, 물리적 처리에 의해 전기 전도도 향상시키기 위한 활발한 연구를 진행하고 있다. 미래 산업의 주축을 이룰 소재/부품 분야를 주도하기 위해서는 우리나라에서도 더 많은 연구 개발을 통해 PEDOT : PSS를 비롯한 전도성 고분자의 투명도와 전기 전도도 향상에 대한 원천기술을 확보해야 하며, 동시에 이를 이용한 응용 연구를 확대해야 할 것이다. 현재보다 더 높은 전기 전도도를 달성할 소재 및 공정 기술을 확보한다면, PEDOT : PSS 박막이 기존 투명전극의 한계를 넘어 플렉서블 전자소자의 투명전극으로써 충분히 자리매김할 것으로 예상된다.

감 사

This research was supported by the Nano Material Technology Development Program through the National Research Foundation of Korea (NRF) funded by the Ministry of Science, ICT & Future Planning (MSIP, Korea)(NRF-2014M3A7B4050960, 2014M3A7B4051745 and 2014M3A7B4051749).

References

1. O. Inganäs, Organic photovoltaics: avoiding indium, *Nature Photonics*, **5**, 201-202 (2011).
2. J. E. Yoo, K. S. Lee, A. Garcia, J. Tarver, E. D. Gomez, K. Baldwin, Y. Sun, H. Meng, T.-Q. Nguyen, and Y.-L. Loo, Directly patternable, highly conducting polymers for broad applications in organic electronics, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **107**, 5712-5717 (2010).

3. R. Po, C. Carbonera, A. Bernardi, F. Tinti, and N. Camaioni, Polymer-and carbon-based electrodes for polymer solar cells: toward low-cost, continuous fabrication over large area, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **100**, 97-114 (2012).
4. K. S. Kim, Y. Zhao, H. Jang, S. Y. Lee, J. M. Kim, K. S. Kim, J.-H. Ahn, P. Kim, J.-Y. Choi, and B. H. Hong, Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes, *Nature*, **457**, 706-710 (2009).
5. L. H. Jimison, A. Hama, X. Strakosas, V. Armel, D. Khodagholy, E. Ismailova, G. G. Malliaras, B. Winther-Jensen, R. M. Owens, PEDOT: TOS with PEG: a biofunctional surface with improved electronic characteristics, *Journal of Materials Chemistry*, **22**, 19498-19505 (2012).
6. J. Kim, J. Jung, D. Lee, and J. Joo, Enhancement of electrical conductivity of poly(3, 4-ethylenedioxythiophene)/poly(4-styrenesulfonate) by a change of solvents, *Synthetic Metals*, **126**, 311-316 (2002).
7. S.-I. Na, G. Wang, S.-S. Kim, T.-W. Kim, S.-H. Oh, B.-K. Yu, T. Lee, and D.-Y. Kim, Evolution of nanomorphology and anisotropic conductivity in solvent-modified PEDOT : PSS films for polymeric anodes of polymer solar cells, *Journal of Materials Chemistry*, **19**, 9045-9053 (2009).
8. C. Badre, L. Marquant, A. M. Alsayed, and L. A. Hough, Highly conductive poly(3, 4 ethylenedioxythiophene) : poly(styrenesulfonate) films using 1-ethyl-3-methylimidazolium tetracyanoborate ionic liquid, *Advanced Functional Materials*, **22**, 2723-2727 (2012).
9. F. Atabaki, M. H. Yousefi, A. Abdolmaleki, and M. Kalvandi, poly(3, 4-ethylenedioxythiophene) : poly(Styrenesulfonic acid) (PEDOT : PSS) conductivity enhancement through addition of imidazolium-ionic liquid derivatives, *Polymer-Plastics Technology and Engineering* (2014).
10. B. Fan, X. Mei, and J. Ouyang, Significant conductivity enhancement of conductive poly(3, 4-ethylenedioxythiophene) : poly(styrenesulfonate) films by adding anionic surfactants into polymer solution, *Macromolecules*, **41**, 5971-5973 (2008).
11. M. Vosgueritchian, D. J. Lipomi, and Z. Bao, Highly conductive and transparent PEDOT : PSS films with a fluorosurfactant for stretchable and flexible transparent electrodes, *Advanced functional materials*, **22**, 421-428 (2012).
12. F. Yan, E. P. Parrott, B. S.-Y. Ung, and E. Pickwell-MacPherson, Solvent Doping of PEDOT/PSS: Effect on Terahertz Optoelectronic Properties and Utilization in Terahertz Devices, *The Journal of Physical Chemistry C*, **119**, 6813-6818 (2015).
13. D. Alemu, H.-Y. Wei, K.-C. Ho, and C.-W. Chu, Highly conductive PEDOT : PSS electrode by simple film treatment with methanol for ITO-free polymer solar cells, *Energy & environmental science*, **5**, 9662-9671 (2012).
14. J.-S. Yeo, J.-M. Yun, D.-Y. Kim, S.-S. Kim, and S.-I. Na, Successive solvent-treated PEDOT : PSS electrodes for flexible ITO-free organic photovoltaics, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **114**, 104-109 (2013).
15. Y. Xia and J. Ouyang, Significant conductivity enhancement of conductive poly(3, 4-ethylenedioxythiophene): poly(styrenesulfonate) films through a treatment with organic carboxylic acids and inorganic acids, *ACS applied materials & interfaces*, **2**, 474-483 (2010).
16. Y. Xia, K. Sun, and J. Ouyang, Solution Processed Metallic Conducting Polymer Films as Transparent Electrode of Optoelectronic Devices, *Advanced Materials*, **24**, 2436-2440 (2012).
17. J. Ouyang, Solution-processed PEDOT : PSS films with conductivities as indium tin oxide through a treatment with mild and weak organic acids, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **5**, 13082-13088 (2013).
18. N. Kim, S. Kee, S. H. Lee, B. H. Lee, Y. H. Kahng, Y. R. Jo, B. J. Kim, and K. Lee, Highly Conductive PEDOT : PSS Nanofibrils Induced by Solution Processed Crystallization, *Advanced Materials*, **26**, 2268-2272 (2014).
19. Y. Y. Lee, J. H. Lee, J. Y. Cho, N. R. Kim, D. H. Nam, I. S. Choi, K. T. Nam, and Y. C. Joo, Stretching Induced Growth of PEDOT Rich Cores: A New Mechanism for Strain Dependent Resistivity Change in PEDOT : PSS Films, *Advanced Functional Materials*, **23**, 4020-4027 (2013).
20. J. J. Lee, S. H. Lee, F. S. Kim, H. H. Choi, and J. H. Kim, Simultaneous enhancement of the efficiency and stability of organic solar cells using PEDOT : PSS grafted with a PEGME buffer layer. *Organic Electronics*, **26**, 191-199 (2015).
21. M. R. Choi, et al. Soluble Self Doped Conducting Polymer Compositions with Tunable Work Function as Hole Injection/Extraction Layers in Organic Optoelectronics, *Angewandte Chemie*, **50**, 6274-6277 (2011).
22. Y. H. Kim, et al. Multicolored Organic/Inorganic Hybrid Perovskite Light Emitting Diodes, *Advanced Materials*, **27**, 1248-1254 (2015).
23. T. W. Lee, Y. Chung, O. Kwon, and J. J. Park, Self Organized Gradient Hole Injection to Improve the Performance of Polymer Electroluminescent Devices, *Advanced Functional Materials*, **17**, 390-396 (2007).
24. T.-H. Han, et al. Extremely efficient flexible organic light-emitting diodes with modified graphene anode, *Nature Photonics*, **6**, 105-110 (2012).
25. K. G. Lim, et al. Boosting the Power Conversion Efficiency of Perovskite Solar Cells Using Self Organized Polymeric Hole Extraction Layers with High Work Function, *Advanced Materials*, **26**, 6461-6466 (2014).
26. Y. H. Kim, C. Sachse, M. L. Machala, C. May, L. Müller Meskamp, and K. Leo, Highly conductive PEDOT : PSS electrode with optimized solvent and thermal post treatment for ITO free organic solar cells, *Advanced Functional Materials*, **21**, 1076-1081 (2011).
27. J. Ha, J. Park, J. Ha, D. Kim, S. Chung, C. Lee, and Y. Hong, Selectively modulated inkjet printing of highly conductive and transparent foldable polymer electrodes for flexible polymer light-emitting diode applications, *Organic Electronics*, **19**, 147-156 (2015).
28. H. Sirringhaus, T. Kawase, R. Friend, T. Shimoda, M. Inbasekaran, W. Wu, and E. Woo, High-resolution inkjet printing of all-polymer transistor circuits, *Science*, **290**, 2123-2126 (2000).
29. M.-W. Lee, M.-Y. Lee, J.-C. Choi, J.-S. Park, and C.-K. Song, Fine patterning of glycerol-doped PEDOT : PSS on hydrophobic PVP dielectric with ink jet for source and drain electrode of OTFTs, *Organic Electronics*, **11**, 854-859 (2010).
30. M. H. Chung, Large scale patterning of flexible PEDOT : PSS electrode using photolithography process, Graduate School, Yonsei University, Seoul (2015).
31. S.-F. Tseng, W.-T. Hsiao, K.-C. Huang, and D. Chiang, Electrode patterning on PEDOT : PSS thin films by pulsed ultraviolet laser for touch panel screens, *Applied Physics A*, **112**, 41-47 (2013).