

# 광전자 소재로 적용되는 공액 고분자 전해질

## Conjugated Polyelectrolytes as Applied Optoelectronic Materials

김원준 · 진영읍 | Wonjun Kim · Yougeup Jin

Department of Industrial Chemistry, Pukyong National University, San 100,

Yongdang-Dong, Nam-Gu, Busan, 608-739, Korea

E-mail: yjin@pknu.ac.kr

### 1. 서론

이중결합과 단일결합의 반복구조를 특징으로 하는 공액 고분자(conjugated polymer, CP)를 기초로 한 유기 전자 소재들은 가시광선 영역의 파장부터 유도되는 흡수와 발광의 장점을 이용하여 최첨단 기능성 소재로서 각광받고 있다.<sup>1</sup> 유기 반도체로 사용되는 공액 고분자는 태양 전지(photovoltaic cells),<sup>2,3</sup> 발광 다이오드(light emitting diodes),<sup>4</sup> 센서(sensors),<sup>5,6</sup> 일렉트로크로믹(electrochromics),<sup>7,8</sup> FET(field-effect transistors)<sup>9,10</sup>와 같은 광전자(optoelectronics) 소자에 계속적으로 적용되고 있다.

특히 유기 발광 다이오드(OLEDs)가 산업화됨에 따라, 저가의 용액 공정의 이점을 가진 차세대 휘어지는 고분자 발광 다이오드(PLEDs)에 대한 연구가 보다 활발해질 것으로 기대되고, 이로 인해 고분자 발광 다이오드의 개발 및 산업화 역시 실현 될 가능성이 매우 높다. 뿐만 아니라, 에너지 고갈에 의한 대체 에너지 개발 분야로서, 고분자 태양전지에 관한 연구 분야가 많이 주목 받고 있기에, 최근 급속한 효율 향상으로 볼 때, 이 분야 또한 곧 산업화가 될 것으로 기대되고 있다.

이와 같은 유기 전자 재료를 소재로 한 차세대 산업에 사용되는 공액 고분자는 순차적으로 반복되는 공액 구조로 인해 중첩된 p오비탈을 가지므로 반도체적인 전기전도성을 보이며 비공액 고분자에 비해 낮은 밴드갭을 갖고 있어, 가시광선 영역대의 흡수 및 발광 특성을 갖는다. 공액 고분자들의 발광 특성은 유기 발광 다이오드에도 많이 적용되지만, DNA 검출, 단백질 검출, 효소 활성 조사, 생리 활성 물질 검출 등에도 적용될 수 있으며, 이런 수용성 환경(aqueous media)에 사용되거나, 바이오 물질과의 친화력을 높이기 위해서는 형광 공액 고분자에 양이온 혹은 음이온 그룹을 갖는 알킬 결사슬을 도입하여 수용성을 부여할 필요가 있다. 이와 같이 공액 고분자에 이온 그룹을 갖는 결사슬을 도입한 이온성 공액 고분자를 공액 고분자 전해질(conjugated polyelectrolyte, CPE)이라 지칭한다(그림 1). 공액 고분자 전해질은 바이오 센서 분야에 많이 적용되어 연구되었으며, 공액 고분자 전해질 기반의 센서는 단분자와 비교하여 증대된 형광 신호를 기대할 수 있다.<sup>11</sup> 최근 고분자 내 작용기, 친수성/소수성 특성 및 전하 밀도 등을 조절하여 공액 고분자 전해질의 형광 특성을 개선하는 등 많은 연구들이 활발히 진행

Author



김원준

2013 부경대학교 공업화학 (학사)  
2013-현재 부경대학교 공업화학 (석사과정)



진영읍

1999 부산대학교 화학과 (학사)  
2001 부산대학교 화학과 (석사)  
2004 부산대학교 화학과 (박사)  
2004-2005 UCLA, USA (Post-doc.)  
2005-2006 CPOS, UCSB, USA (Post-doc.)  
2007-2008 부산대학교 화학과 연구교수  
2009-현재 부경대학교 공업화학과 부교수

되어 수용성 공액 고분자전해질을 이용한 바이오센서 및 바이오 이미징 분야 등에 대한 응용 연구가 활발하게 진행되고 있다.<sup>12-16</sup>

이런 공액 고분자전해질들에 대한 연구가 최근에는 고분자 발광 다이오드 또는 고분자 태양전지 등의 광전자 소자 제작에도 사용된다. 공액 고분자전해질들은, 짝이온을 가지는 전하가 있는 이온 작용기를 포함하고 있고, 물이나 극성의 유기 용매에 용해도를 가질 수 있어 층간 교대의 용매 극성 차이를 이용한 방법에 의해 다층 소자 제작이 가능하다. 이러한 장점을 이용하여 공액 고분자전해질은 전자 주입층(electron injection layer, EIL), 전자 전달층(electron transport layer, ETL) 및 정공 주입층(hole transport layer, HTL)으로 사용될 수 있다. 차세대 휘어질 수 있는 소자 제작에 공액 고분자를 이용한 연구가 계속 되고 있는 가운데,<sup>17</sup> 이런 소자에 전극의 일함수(work function)와 활성층으로 사용되는 공액 고분자의 차 있는 가장 높은 분자궤도 함수(highest occupied molecular orbital, HOMO), 또는 비어 있는 가장 낮은 분자궤도 함수(lowest unoccupied molecular orbital, LUMO) 사이의 차이를 줄여 효율을 향상시키기 위해 전자 주입층, 전자 전달층 또는 정공 전달층 등이 사용되는데,<sup>18</sup> 이에 휘어지는 소자 제작에 더욱 적합한 소재라 할 수 있는 공액 고분자 전해질들이 이용될 수 있다.

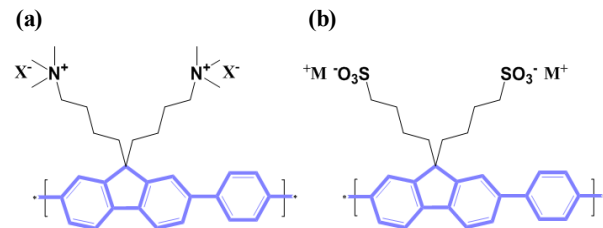


그림 1. (a) 양이온 및 (b) 음이온 공액 고분자전해질의 분자 구조 예.

또한 무기 반도체를 포함한 발광 다이오드 또는 태양전지의 소자에서 널리 사용되는 방법은 p-n 접합(p-n junction)에 의한 방법이므로, 고분자의 경우 p-n 접합의 이중층(bilayer)의 방법을 사용할 경우 p-도핑 및 n-도핑된 소재를 사용할 때 가능하지만, 독립적인 p-도핑 및 n-도핑 층을 갖는 박막 반도체 고분자의 경우 증착에 어려움이 있다.<sup>19</sup> 여기에 공액 고분자전해질을 p-형(p-type) 또는 n-형(n-type) 전도성 고분자로 응용될 수 있고, 이를 통해 p-n 접합의 다층형 휘어지는 광전자 소자 제작이 가능해지므로, 공액 고분자 전해질의 광전자 소재로서 많은 관심과 연구는 계속 커지고 있다.

이러한 관점에서 본 총설에서는 공액 고분자전해질을 유기 광전자 소재로 적용하여, 활성층 공액 고분자와 전극과의 상호작용에 의한 상관관계, 전하 및 짝이온과 소자의 전자 및 정공 전달 효율 변화, 이에 따른 효율적인 전자 소자 등과 같은 다양한 응용분야를 소개하고자 하며, 그 예로 고분자 발광 다이오드, 유기 FET, 고분자 태양전지 등에 대해 살펴보고자 한다.

## 2. 본론

### 2.1 PLED에 적용된 공액 고분자전해질

공액 고분자전해질은 유동성 이온을 갖고 있기 때문에, 이들로 인해 주입된 전하를 보상하고, 외부 바이어스에 따른 내부 전기장의 재분배를 허용할 수 있으므로, 유기 발광 다이오드에서 효과적인 전자 주입층/전달층으로 적용하기 위한 연구가 진행되고 있으며, 짝이온에 따른 전자 주입 능력의 차이를 가지는 고분자 발광 다이오드 소자들이 보고 되었다.<sup>20,21</sup> 한 예로, 그림 2의 PLED 소자는 음이온기를 가진 공액 고분자 전해질을 전자 주입층으로 도입하여 짝이온가 달라짐에 따라 전자 주입 능력이 달라지는 효과를 나타냄을 보여주고 있다. 짝이온이 금속일 때와 비금속일 때, 간단 금속이라도

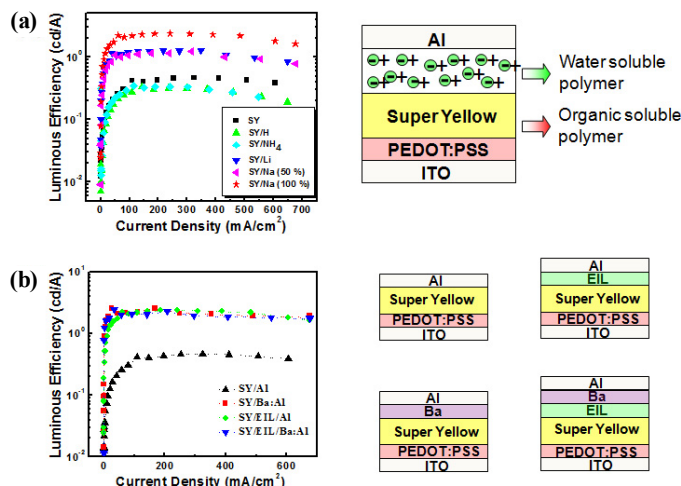


그림 2. (a) ITO/PEDOT:PSS/Emitting Layer/EIL/Al 소자의 발광층에 도입된 SY의 효율, (b) Sodium anionic PFP를 EIL층에 도입하거나 도입하지 않은 소자의 발광효율.<sup>21</sup>

그 금속의 종류에 따른 발광 효율의 차이에 따른 연구 결과는 금속 전극과 공액 고분자 전해질과의 상호작용을 통해 전자 주입에 용이한 낮은 일함수로 개선시키는 것으로 보여진다.

KAIST의 김상욱 교수팀은 n-type 산화 금속/CPE(conjugated polyelectrolyte) 하이브리드 이중층의 접합면에 대한 연구 결과를 보고하였다. 여기서 하이브리드 전달층은 정공을 효과적으로 막을 뿐 아니라, 전자 주입을 증가시켜, 광발광층 내에서 전자-정공 재결합 확률을 높여 25.8 cd/A에 이르는 EL (electroluminescence) 효율을 얻을 수 있음을 보여주었다. 폴리머성 반도체 소자에서 캐리어 주입은 일반적으로 힘들고, 따라서 낮은 배리어 컨택은 매우 중요한 요소이다. 이 방법은 일반적으로 다양한 산화 금속과 공액 고분자전해질의 조합에 적용할 수 있다. 여기서, n-type 금속 산화막/CPE 하이브리드 전달층을 가진 소자의 효율이 증가한 것은 공액 고분자전해질의 자발 편극 때문으로 분석된다. 하이브리드 전달층의 효율적인 정공-블로킹은 매우 선택적인 캐리어 전달로 이어지고, 하이브리드 수송층은 효과적인 블로킹뿐만 아니라 전자 주입을 증가시켜 전자-정공 재결합을 최적화하는데 도움을 준다. 또한, 이 연구에서 연구진은 전하 주입/수송을 최적화하고 친수성 금속 산화물 및 소수성 유기층 사이의 접촉 문제를 개선하기 위하여 다양한 금속 산화물과 공액 고분자전해질의 조합을 도입하여 확인하였다. 이 시도는 잠정적으로 다양한 유기-반도체에 기초한 소자를 위해 전하 주입과 재결합을 최적화하기 위한 새로운 방법으로 평가된다.<sup>22</sup>

핀란드의 Maria Nowakowska 교수팀은 효율적인 광유도

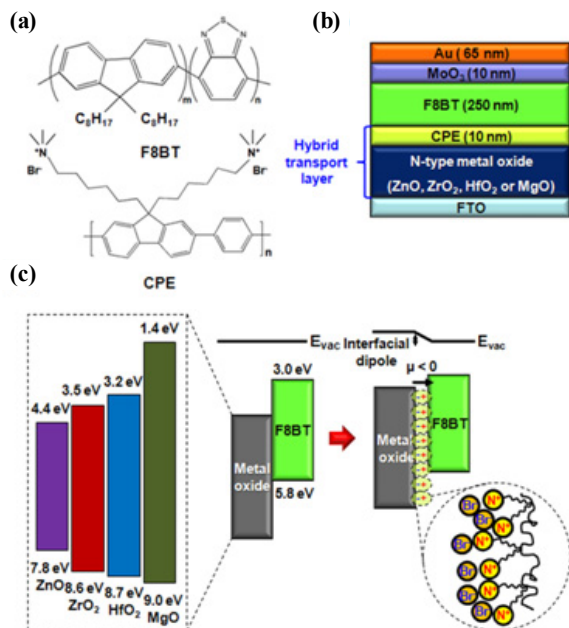


그림 3. (a) F8BT와 CPE의 화학적 구조, (b) PLEDs에 적용한 소자 구조, (c) (-)쌍극자를 도입하거나 하지 않은 n-type-metal-oxide/F8BT 구조의 에너지 다이어그램.<sup>22</sup>

전자 전달(photoinduced electron transfer, PET)을 수행하기 위해 얇은 고분자 전해질 다층막으로 전자받개 viologen 유도체를 도입하기 위한 다양한 방법을 제시하였다. 연구진이 개발한 다층막은 음이온 고분자 전해질(P3TOSNa)과 양이온성인(Ak-St-H)으로 구성되며, LBL(layer-by-layer) 방법을 사용하였고, UV-VIS 분광, 원자 힘 현미경 및 분광 타원 편광 방법을 이용하여 박막의 표면 상태 및 두께를 분석하였다. 전자 받개 BV(butyl viologen)는 가용화를 통해 Ak-St-H으로부터 형성된 소수성 도메인 안에 잘 자리를 잡는다. P3TOSNa에서 BV<sup>2+</sup>로의 광유도 전자 전달이 steady-state fluorescence spectroscopy과 time-resolved fluorescence decay 방법을 통하여 나노다층 박막 구조에서 관측되고, BV<sup>2+</sup>의 나노구획은 PET 과정을 통하여 aggregation을 감소시키고 효율을 향상시키는 것으로 연구되었다.<sup>23</sup>

공액 고분자 전해질은 PLED 분야에서 음극의 계면층에 다양하게 응용되고 있고, sulfonate sodium과 PEO(poly ethylene oxide)를 가진 음이온 공액 고분자전해질(PF<sub>PEO</sub>SO<sub>3</sub>Na) 개발이 중국의 Guoli Tu 교수팀에 의해 연구 되었다. PF<sub>PEO</sub>SO<sub>3</sub>Na은 친수성 특성을 나타내며, polyfluorene 골격은 소수성 발광 특성을 가지고 있고, PEO를 가지로 도입하여 친수성과 음극 계면의 ion migration을 분석하여 효율을 향상시키기 위한 연구를 진행하였다. 이 분자에서 PEO가 음극 계면의 ion migration에 매우 중요한 역할을 하여 소자의 특성에 큰 영향을 주는 것을 확인하였다. 소자의 성능은 PF<sub>PEO</sub>SO<sub>3</sub>Na의 두께에 따라 달라지며 0.75 mg/ml에서 11.4 cd/A를 나타냈으며, 이는 Ca/Al을 사용한 소자의 특성보다 35% 이상 향상된 결과로, 이 특성은 PF<sub>PEO</sub>SO<sub>3</sub>Na의 전자 주입 및 홀 블로킹에 의한 것이다.<sup>24</sup>

$\pi$ -비편재화된 골격과 이온성 작용기를 가진 펜던트를 가진 공액 고분자전해질은 전자주입층으로 PLED 소자에 적용된다. 공액 고분자전해질은 일함수가 높은 Al, Au 및 Ag와 같이 작용한다. 미국의 Thuc-Quyen Nguyen 교수팀은 음이온성 CPE (PF<sub>PEO</sub>CO<sub>2</sub>Na)를 개발하여 휘도 응답 시간

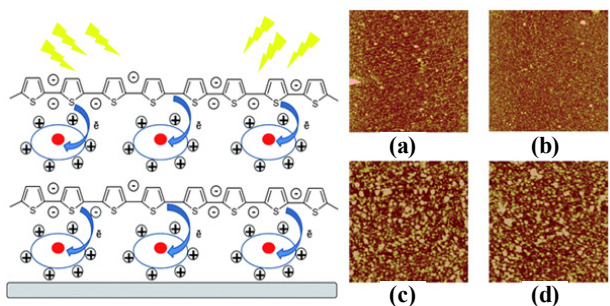


그림 4. 광유도 전자 전달 과정을 나타낸 viologen molecules(circles) 포함된 LBL film구조, Ak-St-H과 P3TOSNa 으로 구성된 다층구조 박막 one (a), two (b), four (c) and six (d)의 AFM 이미지.<sup>23</sup>

(luminance response times)이 증가하는 것을 확인하였고, AFM을 통하여 PFPEOCO<sub>2</sub>Na이 은 결정과 같은 필름의 구조를 가지고 있다는 것을 확인하였다. EIL 계면의 “locked” 이온으로 처리된 PFPEOCO<sub>2</sub>Na은 소자의 tune-on 시간이 46 s에서 200 μs으로 감소하였다. PFPEOCO<sub>2</sub>Na의 도입은 높은 일함수를 가지는 음극과 빠른 응답속도를 용액 공정 다층구조 PLED의 효율 향상을 가져왔다. 공액 고분자전해질의 주입 층에 도입으로 가능해진 응답속도의 증가는 조명의 응용뿐만 아니라 디스플레이 성능향상에도 도움이 된다.<sup>25</sup>

Triplet energy를 가진 무거운 금속 착물은 공액 고분자에서 삼중 상태를 민감하게 하는 역할을 한다. 금속 착물의 삼중 에너지는 고분자 단일 항 및 삼중 상태의 사이에 있어야 한다. 미국의 Kirk S. Schanze 교수팀은 CPE인 poly(phenyleneethynylene)(PPE)골격의 PPESO<sub>3</sub><sup>-</sup>의 삼중선 증감에 대한 연구를 하였다. PPESO<sub>3</sub><sup>-</sup>은 양이온성의 Ir(III) 착체에 감도가 좋다. PPESO<sub>3</sub><sup>-</sup>와 이온결합한 양이온성의 Ir(III) 착체는 고분자의 일중항 상태를 이끌고, 삼중항 여기 에너지를 효율적으로 back transfer를 이끌었다. 하이브리드 공액 고분자/메탈착체 시스템에 대한 연구들이 많이 진행되며, 특히, 삼중항 여기 상태에 대한 연구도 광전자 소자 분야에서 활발히 진행되고 있다.<sup>26</sup>

2.2 OPVs에 적용된 공액 고분자전해질

미국 University of Florida, Gainesville의 Reynolds 교수팀은 세계 최초로 hyperbranched 공액 고분자전해질(hyperbranched conjugated polyelectrolytes, HB-CPEs)

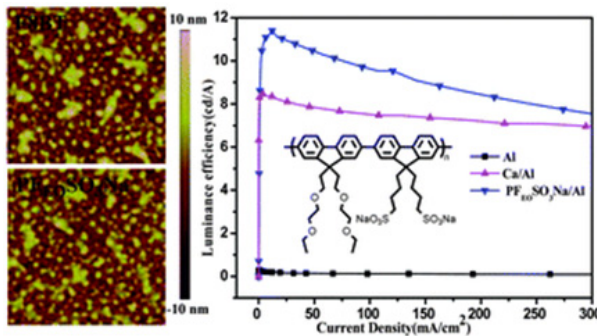


그림 5. (a) F8BT와 (b) PFPEOSO<sub>3</sub>Na의 ITO/PEDOT 위의 시료에서 AFM 이미징, 다양한 전극을 도입한 소자의 발광효율 대 전류밀도 그래프.<sup>24</sup>

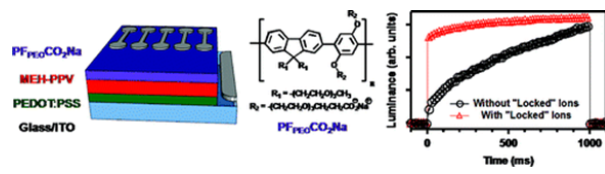


그림 6. PFPEOCO<sub>2</sub>Na을 도입한 다이오드 구조. PFPEOCO<sub>2</sub>Na의 화학적 구조. ITO/PEDOT:PSS/MEH-PPV/PFPEOCO<sub>2</sub>Na/Al 소자구조의 휘도의 시간 응답 측정 그래프.<sup>25</sup>

을 합성하였다. 이 물질은 기존의 공액 고분자전해질에 hyperbranched 고분자(hyperbranched polymers, HBPs)의 특성을 결합시켰다. HB-CPEs에서 이온성 상호작용(ionic interaction)에 의한 자가정렬(self-assembly)은 발색단(chromophore)의 농도를 증가시키므로, 하이브리드 셀 안에서 광학 밀도(optical density)와 빛 수확(light harvesting)을 향상시키고, 강화된 에너지와 전자 이동을 용이하게 만든다. 음이온성(PSO<sub>3</sub><sup>-</sup>)과 양이온성(PNMe<sub>3</sub><sup>+</sup>)을 가진 HB-CPEs의 구조의 합성은 Heck 축합중합을 기초로 한 A<sub>3</sub><sup>+</sup>B<sub>2</sub> 방식의 접근을 사용하여 수행되었고, 합성된 고분자들은 극성 유기 용매인 MeOH, DMF, DMSO 등에는 잘 녹고, 물에서는 부분적으로 녹으며, 아세톤과 THF, Chloroform에는 녹지 않는 용해도를 나타낸다. HB-CPEs의 흡수층이 적용된 나노구조의 TiO<sub>2</sub> 태양전지 셀은 단일층과 자가정렬된 이중층으로 제작되었으므로, 분자구조 내에 존재하는 conjugated thiophene과 triphenylamine vinylene 그룹은 흡수 스펙트럼을 넓혀 가시광 영역의 빛 흡수를 강화시켜주고, 그로 인해 잠재적으로 많은 양의 전하를 TiO<sub>2</sub>에 주입할 수 있고, HB-CPEs는 이중층 내부로 자가정렬 됨으로써 광학 밀도를 더 증가시킬 수 있다. 이렇게 증가된 광학 밀도는 광 산화된 고분자가 공액 고분자전해질에 의해 쉽게 감소될 수 있도록 도와주면서

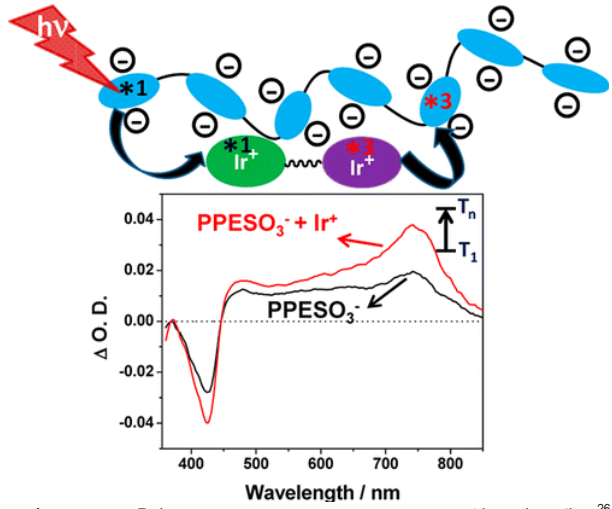


그림 7. PPESO<sub>3</sub><sup>-</sup>의 Transient absorption difference 모식도 및 그래프.<sup>26</sup>

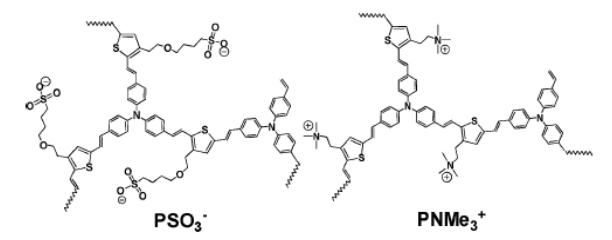


그림 8. 새롭게 합성된 음이온성(PSO<sub>3</sub><sup>-</sup>), 양이온성(PNMe<sub>3</sub><sup>+</sup>) 초분기 공액 고분자전해질(HB-CPE).<sup>27</sup>



TiO<sub>2</sub> 반개 쪽으로 효과적인 여기상태 전하이동을 가능하게 한다. PSO<sub>3</sub><sup>-</sup> 단일층과 PSO<sub>3</sub><sup>-</sup>/PNMe<sub>3</sub><sup>+</sup> 이중층으로 감응된 TiO<sub>2</sub> 셀의 입사광자의 전류변환효율(incident photon to current conversion efficiency, IPCE)과 J-V curve만을 비교하였을 때, HB-CPE 두 가지 중에서 하나만 사용한 단일층 셀은 거의 유사한 IPCE 값을 가진다. 그러나 PSO<sub>3</sub><sup>-</sup>는 PNMe<sub>3</sub><sup>+</sup>와 비교하여 높은 FF와 J<sub>sc</sub> 값을 가지기 때문에 효율이 높고, 이것은 앞선(forward) 계면의 전자 이동을 촉진하고 트랩 사이트의 수를 줄여주는 -COOH 작용기와 유사한 방법으로, sulfonate 작용기가 TiO<sub>2</sub>와 조직화 할 수 있기 때문으로 보인다. PNMe<sub>3</sub><sup>+</sup>/PSO<sub>3</sub><sup>-</sup> 이중층 셀과 달리 PSO<sub>3</sub><sup>-</sup>/PNMe<sub>3</sub><sup>+</sup> 이중층 셀에서는 PSO<sub>3</sub><sup>-</sup>가 첫번째 층이기 때문에 PSO<sub>3</sub><sup>-</sup> 단일층과 같이 적용될 수 있다. 그럼에도 불구하고, 두 가지 이중층은 모두 각각의 단일층 셀보다 증가된 발색단 밀도(chromophore density)에 의해 더 많은 빛을 흡수 할 수 있어 IPCE와 전체효율이 향상되게 된다.<sup>27</sup>

미국 UCLA의 Yang Yang 교수팀은 고분자 태양전지에 사용되는 높은 성능의 공액 고분자전해질을 간단하게 만들 수 있는 방법을 입증했다. 반대전하로 대전된 두 물질 사이의 정전기 인력(electrostatic attraction)이 공액 고분자전해질의 특성을 조절하기 때문에, 복잡한 화학적 합성에 의한 구조 조절보다 명백히 더 쉽다. 음이온 계면활성제 Sodium dodecylbenzenesulfonate(SDS)를 사용해서 양이온성 PTMAHT 공액 고분자전해질을 조절하여, PTMAHT:SDS 복합체를 형성하여 유기 용매에 용해도를 가지게 되고, PTMAHT와 SDS가 수용성 물질이지만 혼합하면 수용액에서 진한 붉은 색 침전이 형성된다. PTMAHT의 양이온 부분과 SDS의 음

이온 부분의 정전기적 인력이 발생하여, 결과적으로 비극성의 alkyl 결사슬에 의해 고분자 백분이 둘러싸이게 되기 때문에 세척을 통해 물에 녹는 염을 제거하여 진공건조를 통해 PTMAHT:SDS 복합체를 형성한다. 공액 고분자전해질: 계면활성제 복합체는 극도로 소수성인 P3HT:PCBM 필름 위에서 개선된 필름형성 특성을 보였고, PTMAHT:SDS 복합체를 음극 중간층으로 사용했을 때, P3HT:PCBM 디바이스에서 약 4% PCE를 얻어 PTMAHT:SDS 복합체 중간층은 공기중에서 디바이스 안정성을 개선할 수 있었다. 나아가 복합체가 낮은 밴드 갭 고분자 기반의 BHJ(bulk hetero junction) 시스템에서 칼슘 금속을 대체하기 위해 층간으로서 사용되는 경우 소자의 성능이 20%까지 개선되는 것을 볼 수 있었다.<sup>28</sup>

미국 University of California, Santa Barbara의 A. J. Heeger 교수팀은 8.2% 이상인 PCE(power conversion efficiency)를 갖는 고효율 유기 BHJ 태양전지가 용액 공정을 통한 물/알코올 용해성인 공액 고분자전해질(CPE) HTL을 포함할 때에 성공적으로 수행될 수 있다는 것을 설명했다. 이는 CPE-K 정공수송층(HTL)은 기존에 많이 사용해오던 PEDOT:PSS와 비교해서, 더 우수하고 균일한 전도성을 가짐을 보여준다. CPE-K의 상대적으로 높은 전기전도성은 CPE-K 백본에서 발생하는 자가도핑(self-doping)에서 기인하는데 이 메커니즘은 전기전도의 불균등을 없애도록 돕고 결과적으로는 정공 추출능력을 향상시켜 J<sub>sc</sub>를 향상시켜준다. PEDOT:PSS와 CPE-K의 PTB7:PC<sub>71</sub>BM 활성층 ATM 표면 정밀사진에서는 CPE-K와 PTB7:PC<sub>71</sub>BM 사이에 더 부드러운 인터페이스를 확인할 수 있는데, 이것은 두 계면 간의 손실을 줄여주어 그 결과 더 높은 J<sub>sc</sub>와 FF가 얻어진다. 또한 PEDOT:PSS를

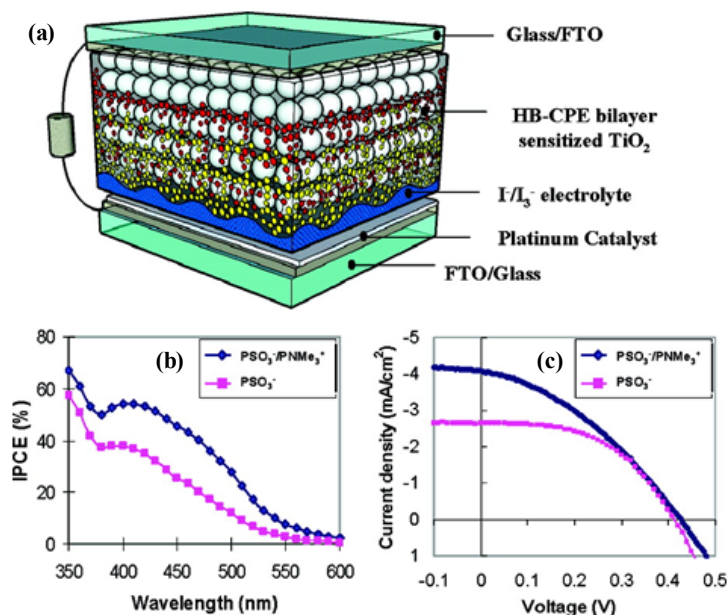


그림 9. (A) HB-CPE와 TiO<sub>2</sub> 이중구조의 태양전지 소자 구조; (B) IPCE 스펙트럼, (C) AM 1.5 조건 하에서 J-V 그래프.<sup>27</sup>

CPE-K로 대체할 때 직렬저항( $R_s$ )은  $3.2 \Omega \text{ cm}^2$ 부터  $3.0 \Omega \text{ cm}^2$ 까지 감소되는데 이 감소된  $R_s$ 는 FF 값을 향상시키고, 디바이스 성능을 향상시키고, PEDOT:PSS가 산성, 흡습성을 가지고 있어 활성층(active layer)광 전극 사이에 화학적 불안정성을 유발하는데 비해 CPE-K (pH=7.56) HTL은 중성이기에 산성인 PEDOT:PSS HTL보다 계면간의 상호작용을 최소화시켜 BHJ 디바이스의 성능을 더 우수하게 만들어준다. 더불어 CPE-K HTL은 고분자, 저분자 모두의 BHJ 시스템에서 보편적으로 적용가능하다는 장점을 가지고 있으므로, water/ alcohol에 녹는 공액 고분자전해질을 기존의 ETL로써 사용하던 것과는 대조적으로 유기 BHJ solar cell에서 HTL로써 적용하기에 충분하다는 것을 보여준다.<sup>29</sup>

최근에는 두개의 좁은 밴드갭을 가지는 공액 고분자 전해질(NBGCPes)을 디자인 하고 합성하며, 광학적, 전기적으로 분석되는 것이 보고되고 있다. 양이온성 NBGCPes가 이온성분의 중립적인 전구체 물질에 비해 흡수 스펙트럼에서 장파장 쪽으로 편향되는 현상을 보이며 분자의 전기적 에너지 레벨의 조절을 가능하게 한다. NBGCPes는 최근에 생겨난 다양한 광전자 기술중 전도성 고분자 중에 한가지로 분류되고 있고, 광학적 성질이 미세조절 가능하며, 빛에 의해 유발된 CT(charge transport)를 조정해서 다른 반도체의 금속 전극에 전하를 주입 또는 추출이 가능할 물질로써 각광받고 있으므로, NBGCPs는 BHJ 고분자 태양전지와 n-type, p-type 또는 2극성(ambipolar) FET를 제조하는데 훌륭한 재료이다. 양이온성 NBGCPs를 만들기 위해 poly[2,6-(4,4-bis-alkyl-4H-cyclopenta[2,1-b;3,4-b']dithiophene)-alt-4,7-(2,1,3-benzothiadiazole)] 도너/억셉터 뼈대를 사용하여 PCPDTBT-Br, PCPDTBT-Pyr<sup>+</sup>Br, PCPDTBT-Pyr<sup>+</sup>Blm<sub>4</sub>를 합성하고, PCPDTBT-Br, PCPDTBT-Pyr<sup>+</sup>Br, PCPDTBT-Pyr<sup>+</sup>Blm<sub>4</sub>의 용액상과 고체상의 흡수 스펙트럼을 나타낸다. 두 개의 양이온성 고분자 전해질(PCPDTBT-Br, PCPDTBT-Pyr<sup>+</sup>Br)는 용액상에서

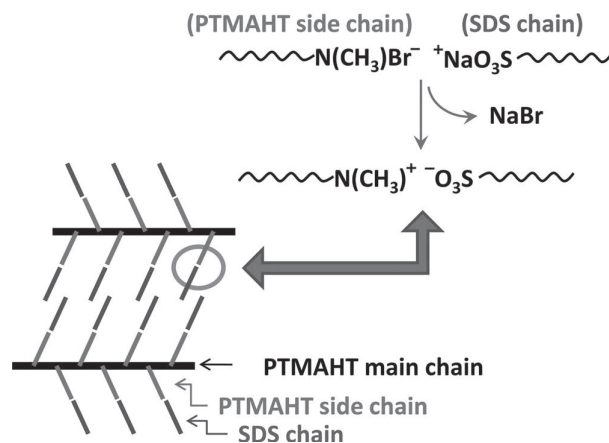


그림 10. 가정렬된 PTMAHT:SDS복합체가 형성되기 위한 정전기적 인력의 도식.<sup>28</sup>

비슷한 흡수 스펙트럼(최대 흡수 파장 705 nm, 시작 흡수 파장 865 nm)나타내고, 이는 PCPDTBT-Br 전구체의 흡수 스펙트럼(최대 흡수 파장 672 nm, 시작 흡수 파장 785 nm)보다 적색편이 된 것을 보여준다. 모든 고분자들은 용액상과 비교했을 때 필름 형태로 만든 고체상에서 적색편이 된 것을 볼 수 있다. 이것은 이온의 쿨롱 장에 의해 바닥상태의 전자 구조가 정전기적으로 변화된 것이 주된 원인이며 코일구조에 있어서의 차이점과 응집력 또한 영향을 미칠 수 있다. 이러한 관찰들을 통하여 좁은 밴드 갭을 가지는 공액 고분자 전해질(NBGCPes)이 새로운 특성들을 갖는 재료를 얻을 수 있는 새로운 가능성을 열어준다.<sup>30</sup>

또한 국내 GIST의 이광희 교수팀에서는 다양한 수의 이온성 작용기를 가지는 새로운 종류의 공액 고분자전해질을 연구하여, 유기전자 디바이스에서 공액 고분자전해질 층의 전자 주입 메커니즘(electron injection mechanism)을 증명하였다. 고분자구조의 이온성 작용기의 조절을 통해 공액 고분자전해질들의 이온성 밀도(ionic density)의 체계를 설명하였고, 공액 고분자전해질 필름 두께에 따라 디바이스에서 전자의 주입/추출 과정을 이해하는데 적용될 두가지 다른 메커니즘을 세웠다. 하나는 이온 이송 모델(ion migration model)이고 다른 하나는 분자 재배치 모델(molecular reorientation model)이다. 주어진 편향에서 이온은 이송 또는 분자 재배치에 의해 재분배된다. 두 모델의 주된 차이점은 짝이온(Br)과 alkyl 결사슬(side chain)의 이온성 작용기(N<sup>+</sup>)사이의 인력에 반대하는 짝이온의 이동이고, 전자이송모델에서, 짝이

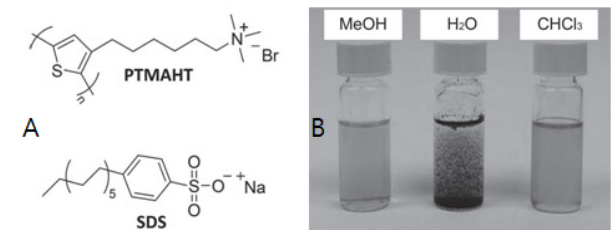


그림 11. (A) 양이온성 PTMAHT와 음이온성 SDS의 화학구조 (B) 10 mg/ml 농도의 세가지 다른 용매(MeOH, H<sub>2</sub>O, CHCl<sub>3</sub>)에서 PTMAHT:SDS 복합체의 용액 사진.<sup>28</sup>

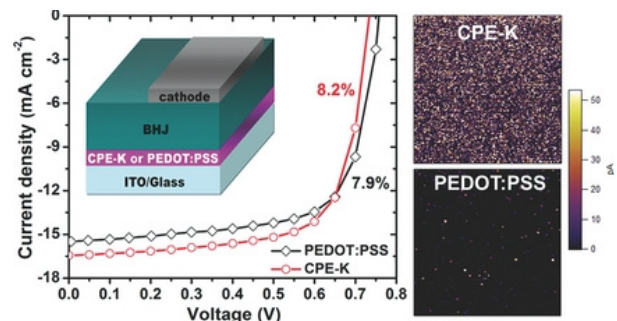


그림 12. 정공수송층으로 CPE-K를 포함하는 태양전지 디바이스 구조.<sup>29</sup>

온은 외부의(external) 에너지 때문에 각각의 전극으로 자유롭게 이동한다. 그에 반해, 분자 재배치 모델은 짝이온이 이온성 작용기에 강하게 결합되어 있기 때문에, 전극 가까이에 있는 이온성 결사슬이 주어진 에너지 하에서 재배열 된다. 대략 30 nm 두께의 공액 고분자전해질 필름을 사용한 PLED는 분자 재배치 모델을 따르고, 2 nm 두께의 공액 고분자전해질 필름을 사용한 고분자 태양전지는 계면의 쌍극자 모델이 적용된다. 이 결과는 공액 고분자전해질 백본의 분자구조를 더 정확하게 조절하고 이온성 작용기가 더 높은 효율의 공액 고분자전해질 기능층을 사용하는 유기 전자 디바이스를 개발하는데 기여할 것이라 기대된다.<sup>31</sup>

Inverted 구조의 고분자 태양전지를 만들기 위해서 ITO/PEDOT:PSS 전극의 일함수를 조절하기 위해 위치 규칙적 head-to-tail 방법으로 poly[3-(6-bromohexyl)thiophene]에 있는 alkylbromide 결사슬의 post-polymerization modification으로 인해 합성이 진행된 방법으로 양이온성 polythiophene인 P3BHT는 pryidine을 사용한 4차화 반응(quaternization)을 통해 높은 수율로 P3PHT<sup>+</sup>Br<sup>-</sup>로 합성된다. P3PHT<sup>+</sup>Br<sup>-</sup>는 물에 녹는 양이온성 polythiophene 유도체로 ITO위에 하이브리드코팅을 생성하기 위해서 음이온성 poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(p-strenesulfonate) [(PEDOT:PSS)]와의 결합을 사용한다. 두가지 방법으로 진행되는 코팅방법 중, 첫째는(PEDOT:PSS)의 콜로이드 현탁액(suspension)을 이용한 정전기적 층상자기조립법(layer-by-layer assembly)으로 대전된 표면을 가지는 기질(substrate)에서 시작하여 양이온과 음이온성 전해질용액에 교대로 노

출시켜 층상을 성장시키는 것이고, 두 번째는 ITO 위에 전기 화학적으로 준비된(PEDOT:PSS) 필름의 개질(modification)로 전극 표면을 triethoxy-2-thienylsilane의 가수분해층으로 개질된 ITO를 사용하여, 이 층은 PSSNa전극으로부터 EDOT의 전기화학적 polymerization과 핵형성을 위한 씨앗층(seed layer)으로 사용된다. P3PHT<sup>+</sup>와(ePEDOT:PSS) 사이의 강력한 정전기적 유대(association)의 결과가 주어지기 전에(ePEDOT:PSS)에서 반이중층의 형성이 된 후 P3PHT<sup>+</sup>Br<sup>-</sup>에 침지로 유사한 메커니즘을 통해 이중층 구조를 완성한다. 이와같이 코팅을 통하여 일함수가 조정된 ITO는 inverted P3HT/PCBM 고분자 태양전지에서 음극으로 사용될 수 있다. 층상자기조립법(LbL assembly)에 의해 만들어진 전극은 효과적인 뒤집어진 유기태양전지 디바이스에 적용이 가능하며, 500시간 이상의 장기적인 안정성을 나타낸다.<sup>32</sup>

용액 공정을 기반으로 BHJ된 이중 접합 고분자 태양 전지를 기반으로 한 소자 제작 방법은 저렴한 비용, 휘어지는 소자 등 상대적으로 용이한 제작 방법으로 학계와 산업계 모두에게 상당한 관심을 받고 있다. 고분자 태양전지는 효율향상을 위한 소자개발 연구에 있어서 TiO<sub>x</sub>가 optical spacer의 기능뿐만 아니라 고분자의 광산화에 의한 짧은 소자 수명 문제를 어느 정도 해결할 수 있다는 것을 보여 주었고,<sup>33</sup> TiO<sub>x</sub>를 optical spacer와 separation 층으로 사용하여 적층형(tandem) 구조 고분자 태양전지가 구현되었다.<sup>34</sup> 다른 흡수 파장대를 갖는 두 가지 공액고분자를 전면 및 후면 소자 활

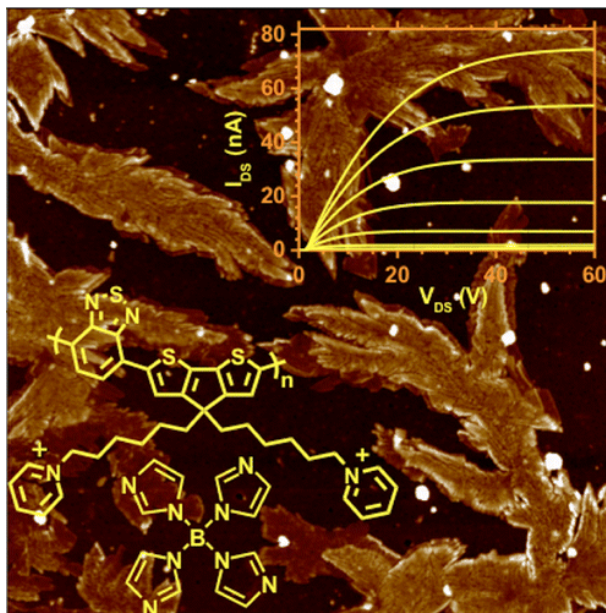


그림 13. SiO<sub>2</sub> 표면위의 CPDTBTpyr<sup>+</sup>Blm<sub>4</sub><sup>-</sup>의 Surface topographic AFM 이미지. Inner: CPDTBTpyr<sup>+</sup>Blm<sub>4</sub><sup>-</sup>의 구조와 110 °C annealing 후 FET n-type 소자의 output 특성.<sup>30</sup>

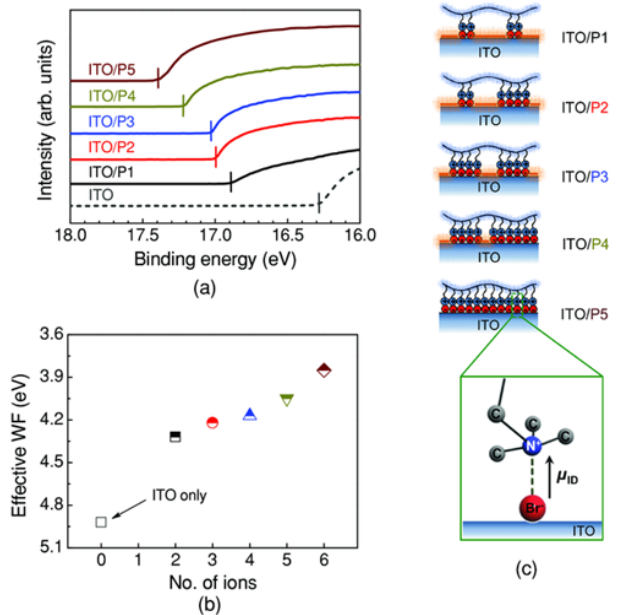


그림 14. (a) 16~18 eV 범위 내에서 CPE시리즈로 덮여있는 ITO 전극의 UV 광전자 스펙트럼, (b) 이온성 밀도(ID)의 조절에 따른 CPE로 덮여진 ITO의 효과적인 일함수 변화, (c) ID 증가(P1~P5)에 따른 ITO 표면위에서 이온성 작용기의 배열과 이온 유도된  $\mu_{10}$ 을 포함하는 ITO/CPE의 커진 시점(녹색 상자). 주황색 선은 ITO표면의 덮여있지 않은 지역을 가르킨다.<sup>31</sup>



성층으로 각각 사용하고, 이를 직렬로 연결하는 적층형 고분자 태양전지를 제작하여 효율 향상을 보고하였다. 적층형 소자는 고분자 태양전지에 많이 적용되어 계속적으로 효율 향상에 기여였으며, Heeger 교수팀에 의해 공액 전도성전해질이 적층형 구조의 전자 전달층으로 사용되어 계면 공학이 고성능 유기 적층 장치를 얻는데 중요한 역할을 한다는 것을 설명하였고, 이는 고분자 태양전지 발전에 더욱 기여할 것으로 기대된다.<sup>35</sup>

### 2.3. 공액 고분자전해질 기반의 OPVs

유기태양전지의 유기반도체 활성층은 전자 주개 물질과 전자 받개 물질로 구성된다. 공명 구조를 가진 공액 고분자들의 HOMO와 LUMO 에너지 준위는 전자 받개의 특성을 결정짓는 매우 중요한 인자로 작용한다. 전자 받개의 경우, HOMO와 LUMO 에너지 준위가 전자 주개의 HOMO와 LUMO 에너지 준위보다 크게 되고, 특히 전자 받개의 LUMO 에너지 준위가 유기태양전지의 특성에 있어 중요한 역할을 한다. 가장 널리 이용되고 있는 전자 받개는 앞에서 언급한 PCBM이고, PCBM의 화학 구조는 플러렌에 cyclopropanation을 하여 얻어진 methanofullerene 유도체이다. 많은 전자 받개 물질들이 개발되어 왔지만, 지금까지 플러렌 유도체들이 주를 이루고 있다.<sup>36</sup>

미국 MIT의 Swager 교수팀은 가역적 전기 활성, 효율적 전자 친화도 및 높은 전기 전도성을 나타내는 prindinium-phenylene 작용기를 가진 새로운 종류의 수용성 n-형 공액

고분자들을 합성과 전자 친화도의 물성에 대해 보고하였다. 이들 물질은 낮은 LUMO 에너지와, 평면적 구조 분자에서 확장된  $\pi$ -전자의 비편재화에 의해 전자 친화도가 큰 prindinium 고리가 생성된다. 이렇게 생성된 n-형 공액 고분자전해질은 p-형 고분자 물질과 고분자 이종(heterojunction) 주개/받개 이종층을 형성하여 전자 전달에 의한 형광 억제(quenching)를 보고하고 있다.<sup>37-39</sup> 대표적 p-형 공액 고분자인 poly(2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-1,4-phenylene-vinylene) (MEH-PPV)<sup>40</sup> 과 비교하였을 때 합성된 n-형 공액 고분자의 광학적 특성은 그림 18과 같다. P1 고분자( $\lambda_{em} = 485 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{ex} = 431 \text{ nm}$ )는 수용성이기에 MEH-PPV( $\lambda_{em} = 585 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{ex} = 507 \text{ nm}$ )와 이종층을 형성할 수 있고, P1 고분자의 발광 파장보다 장파장인  $\lambda_{ex} = 507 \text{ nm}$ 에서 여기 시켰을 때 p-형 공액 고분자인 MEH-PPV의 형광 억제(quenching) 현상이 나타나는 것을 보여 줌으로서 n-형 공액 고분자가 전자 받개 물질로서 응용될 수 있음을 보여준다.<sup>41</sup>

미국 University of California, Santa Barbara의 Bazan 교수팀에서는 고분자 p-n 접합의 이종층(bilayer)의 방법을 위하여, 불화 짝이온을 가진 양이온 공액 고분자전해질과 보론이 도입된 새로운 중성 고분자 물질을 도입하였다. 불화 짝이온을 가진 양이온 공액 고분자전해질을 상부층으로, 음이온 포착을 생산할 수 있는 작용기를 가진 중성 공액 고분자를 하부층으로 사용하여 영구적으로 고정된 유기 p-n 이종 접합을 달성하는 방법에 대해 보고하였다. 바이어스의 적용은 전하의 주입을 일으키고, 중성 고분자 층으로 불화 이온의 마이그레이션(migration)을 유도시키며, 이는 비가역적 공유결합을 형성시킨다. 유기 반도체의 밴드 갭보다 큰 바이어스의 적용은 전하의 주입을 일으키고, 적용된 바이어스는 또한 양극을 향해 불소의 마이그레이션(migration) 구동력을 제공함으로써 불소 이온이 PFP-BMes 층으로 침투하게 되는데, 이러한 조건은 B-F의 근접에 의한 전자 친화도, 보론 작용기의 빈 p 궤도 함수 및 비가역 형성에 의해 불화 이온이

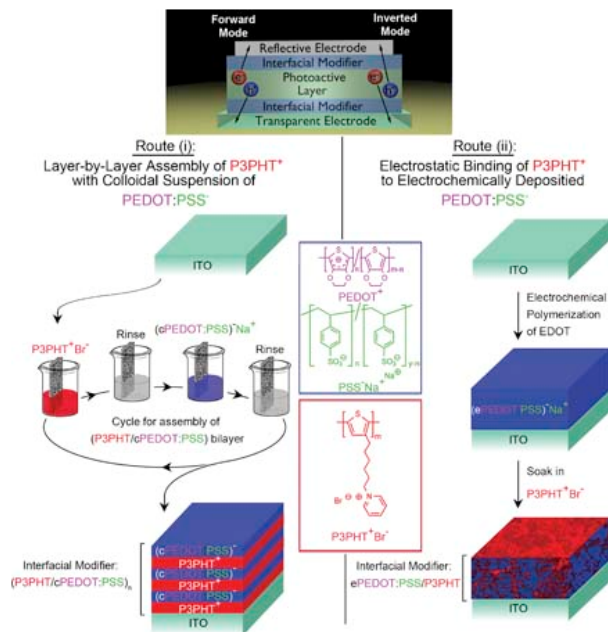


그림 15. BHJ 태양전지의 forward forward mode과 inverted mode의 메카니즘 묘사. Route (i): (cPEDOT:PSS)<sup>Na+</sup>와 P3PHT<sup>+</sup>Br<sup>-</sup>의 다층구조 도입. Route (ii): BHJ 구조 도입.<sup>32</sup>

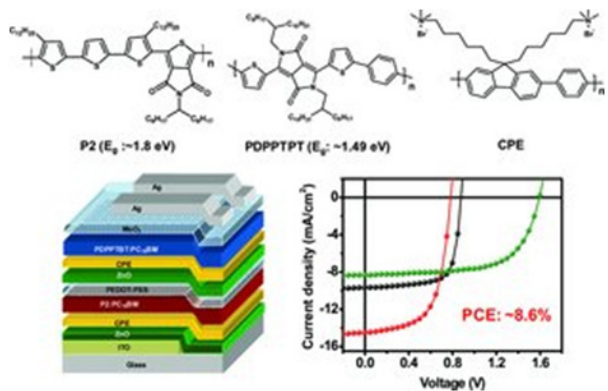


그림 16. 화합물의 구조 및 적용구조 태양전지다바이스 구조, 각각의 단층구조 및 적층구조 태양전지의 J-V 특성.<sup>35</sup>



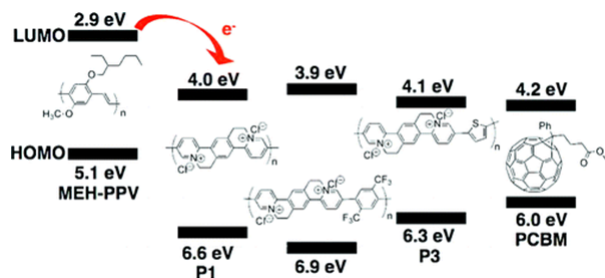


그림 17. P1, P2, P3의 화학적 구조 및 광학적, 전지적 특성.<sup>41</sup>

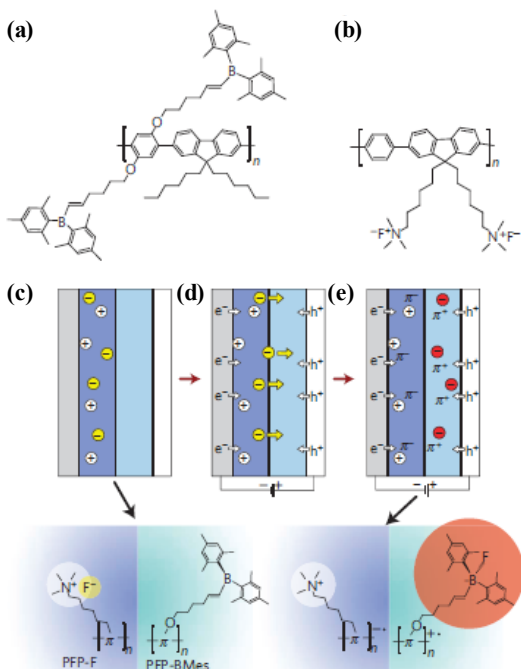


그림 18. (a) PFP-BMes, (b) PFP-F의 화학적 구조, (c-e) p-n junction 형성 메커니즘.<sup>42</sup>

친핵성 공격을 유도하여 형성된다. 최종 소자 구조는 p-n 접합의 형성을 위해 음극에 인접한 n-도핑 층과 양극에 인접한 보레이트 짝이온을 가진 p-도핑 층을 포함한다. 이 방법의 새로운 관점은 음이온 마이그레이션이 큰 거대 분자의 구조로 혼입으로 인해 원래의 층으로 돌아가는 것이 방지되어 새로운 음이온 종의 형성에 이르게 한다는 것이다. 이를 통해, 초기 전자 주입과 도핑 후에, 발광 화학전기 가동과 우수한 전류 정류를 작동하는데 지연 되지 않는 장치를 얻을 수 있다.<sup>42</sup>

### 3. 결론

지금까지 공액 고분자전해질의 흡수, 형광, 에너지 전달 등 다양한 메커니즘을 활용한 공액 고분자전해질의 EIL, EHL 및 HTL 등의 연구 동향에 대하여 살펴보았다. 공액 고분자전해질은 펜던트 이온기능과  $\pi$ -비편재화 백본에 의해 정의되고, 정전기적 상호작용에 의해 매개될 수 있는 공액 고

분자전해질의 물리적 특성을 가진 공액 고분자의 광 수확과 전하 수송 기능을 담당한다. 특히 공액 고분자전해질을 기반으로 한 소자 적용법은 짝이온을 가지는 전하가 있는 이온 작용기를 포함하고 있고, 물이나 극성의 유기 용매에 용해도를 가질 수 있어 층간 교대의 용매 극성 차이를 이용한 방법에 의해 다층 소자 제작이 가능하므로, 광전자 소재 분야의 연구가 주목 받으며 공액 고분자전해질의 활성층 공액 고분자와 전극과의 상호작용에 의한 상관관계, 전하 및 짝이온과 소자의 전자 및 정공 전달 효율 변화에 따른 효율적인 전자 전달 체계의 소자 등에 대한 다양한 응용 연구도 활발히 진행되고 있다. 이와 같이 공액 고분자전해질을 이용한 광전자 분야의 응용 연구는 차세대 디스플레이, 에너지 산업에 밀접히 관련되어 있는 매우 중요한 분야이며, 고분자 발광 다이오드, 유기 FET, 고분자 태양전지 응용 분야에 대한 가치를 향상시킴으로써 미래 성장을 주도할 수 있는 고부가가치의 핵심기술로 연결될 수 있으리라 예상된다.

### 참고문헌

1. M. T. Bernius, M. Inbasekaran, J. O'Brien, and W. Wu, *Adv. Mater.*, **12**, 1737 (2000).
2. S. Gunes, H. Neugebauer, and N. S. Sariciftci, *Chem. Rev.*, **107**, 1324 (2007).
3. B. C. Thompson and J. M. J. Frechet, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **47**, 58 (2008).
4. A. Kraft, A. C. Grimsdale, and A. B. Holmes, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **37**, 402 (1998).
5. H. A. Ho, M. Boissino, M. G. Bergeron, G. Corbeil, K. Dore, D. Doureau, and M. Leclerc, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **41**, 1548 (2002).
6. S. A. Sapp, G. A. Sotzing, and J. R. Reynolds, *Chem. Mater.*, **10**, 2101 (1998).
7. T. M. Swager, *Acc. Chem. Res.*, **31**, 201 (1998).
8. D. T. McQuade, A. E. Pullen, and T. M. Swager, *Chem. Rev.*, **100**, 2537 (2000).
9. S. Allard, M. Forster, B. Souharce, H. Thiem, and U. Scherf, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **47**, 4070 (2008).
10. A. R. Murphy and J. M. J. Frechet, *Chem. Rev.*, **107**, 1066 (2007).
11. Q. Zhou and T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 7017 (1995).
12. B. Liu and G. C. Bazan, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 1188 (2006).
13. R. R. Nayak, O. K. Nag, H. Y. Woo, S. Hwang, D. Vak, D. Korystov, Y. Jin, and H. Suh, *Current Applied Physics*, **9**, 636 (2009).
14. K. Y. Pu, Z. Fang, and B. Liu, *Adv. Funct. Mater.*, **18**, 1321 (2008).
15. M. Kang, O. K. Nag, S. Hwang, I. Kim, H. Yang, K. Kyhm, and H. Y. Woo, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **12**, 15482 (2010).

16. M. Kang, O. K. Nag, R. R. Nayak, S. Hwang, H. Suh, and H. Y. Woo, *Macromolecules*, **42**, 2708 (2009).
17. G. Gustafsson, Y. Cao, G. M. Treacy, F. Klavetter, N. Colaneri, and A. J. Heeger, *Nature*, **357**, 477 (1992).
18. M. Reufer, M. J. Walter, P. G. Lagoudakis, A. B. Hummel, J. S. Kolb, H. G. Roskos, U. Scher, and J. M. Lupton, *Nat. Mater.*, **4**, 340 (2005).
19. C. H. W. Cheng and M. C. Lonergan, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 1053610537 (2004).
20. A. Garcia, R. Yang, Y. Jin, B. Walker, and T. Q. Nguyen, *Appl. Phys. Lett.*, **91**, 153502 (2007).
21. Y. Jin, G. C. Bazan, and A. J. Heeger, *Appl. Phys. Lett.*, **93**, 123304 (2008).
22. J. S. Park, B. R. Lee, E. Jeong, H. J. Lee, J. M. Lee, J. S. Kim, J. Y. Kim, H. Y. Woo, S. O. Kim, and M. H. Song, *Appl. Phys. Lett.*, **99**, 163305 (2011).
23. M. Kopeck, T. Kruk, S. Zapotoczny, A. Laschewsky, S. Holdcroft, M. Maca, and M. Nowakowska, *J. Mater. Chem.*, **22**, 140 (2012).
24. X. Zhu, Y. Xie, X. Li, X. Qiao, L. Wang, and G. Tu, *J. Mater. Chem.*, **22**, 15490 (2012).
25. A. Garcia, R. C. Bakus, P. Zalar, C. V. Hoven, J. Z. Brzezinski, and T. Q. Nguyen, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 2492 (2011).
26. J. H. Vella, A. Parthasarathy, and K. S. Schanze, *J. Phys. Chem. A*, **117**, 7818 (2013).
27. P. Taranekar, Q. Qiao, H. Jiang, I. Ghiviriga, K. S. Schanze, and J. R. Reynolds, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 8958 (2007).
28. Y. Chang, R. Zhu, E. Richard, C. Chen, G. Li, and Y. Yang, *Adv. Funct. Mater.*, **22**, 3284 (2012).
29. H. Zhou, Y. Zhang, C. Mai, S. D. Collins, T. Q. Nguyen, G. C. Bazan, and A. J. Heeger, *Adv. Mater.*, **1** (2013).
30. Z. B. Henson, Y. Zhang, T. Q. Nguyen, J. H. Seo, and G. C. Bazan, *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 4163 (2013).
31. B. H. Lee, I. H. Jung, H. Y. Woo, H. K. Shim, G. Kim, and K. Lee, *Adv. Funct. Mater.*, **1** (2013).
32. D. A. Rider, B. J. Worfolk, K. D. Harris, A. Lalany, K. Shahbazi, M. D. Fleischauer, M. J. Brett, and J. M. Buriak, *Adv. Funct. Mater.*, **20**, 2404 (2010).
33. K. Lee, J. Y. Kim, S. H. Park, S. H. Kim, S. Cho, and A. J. Heeger, *Adv. Mater.*, **19**, 2445 (2007).
34. J. Y. Kim, K. Lee, N. E. Coates, D. Moses, T. Q. Nguyen, M. Dante, and A. J. Heeger, *Science*, **317**, 222 (2007).
35. J. Jo, J. R. Pouliot, D. Wynands, S. I. D. Collins, J. Y. Kim, T. L. Nguyen, H. Y. Woo, Y. g Sun, M. Leclerc, and A. J. Heeger, *Adv. Mater.*, **25**, 4783 (2013).
36. P. A. Troshin, H. Hoppe, A. S. Peregudov, M. Egginger, S. Shokhovets, G. Gobsch, N. S. Sariciftci, and V. F. Razumov, *ChemSusChem*, **4**, 119 (2011).
37. M. M. Alam and S. A. Jenekhe, *Chem. Mater.*, **16**, 4647 (2004).
38. N. S. Sariciftci, L. Smilowitz, A. J. Heeger, and F. Wudl, *Science*, **258**, 1474 (1992).
39. M. M. Alam and S. A. Jenekhe, *J. Phys. Chem. B*, **105**, 2479 (2001).
40. Y. Li, Y. Cao, J. Gao, D. Wang, G. Yu, and A. J. Heeger, *Synth. Met.*, **99**, 243 (1999).
41. D. Izuhara and T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 17724 (2009).
42. C. V. Hoven, H. Wang, M. Elbing, L. Garner, D. Winkelhaus, and G. C. Bazan, *Nat. Mater.*, **9**, 249 (2010).