

솔벤트 도핑과 후처리 공정에 따른 전도성 고분자 PEDOT:PSS의 특성 변화

김진희 · 서윤경 · 한주원 · 오지윤 · 김용현[†]

부경대학교 융합디스플레이공학과
(2015년 2월 6일 접수, 2015년 3월 17일 심사, 2015년 3월 26일 채택)

Effect of Solvent Doping and Post-Treatment on the Characteristics of PEDOT:PSS Conducting Polymer

Jin Hee Kim, Yoon Kyung Seo, Joo Won Han, Ji Yoon Oh, and Yong Hyun Kim[†]

Department of Display Engineering, Pukyong National University, 45 Yongso-ro, Nam-gu, Busan 608-737, Korea
(Received February 6, 2015; Revised March 17, 2015; Accepted March 26, 2015)

초 록

전도성 고분자인 poly(3,4-ethylenedioxythiophene): poly(styrenesulfonate) (PEDOT:PSS)는 우수한 전기 전도도와 광투과도, 유연성을 가지고 있기 때문에 유기태양전지와 유기발광소자의 투명전극으로서 많은 각광을 받고 있다. PEDOT:PSS의 전기 전도도는 솔벤트를 도핑함에 따라 큰 폭으로 증가한다는 사실은 잘 알려져 있다. 본 연구에서는 다양한 솔벤트의 도핑과 솔벤트 후처리 공정에 따른 PEDOT:PSS 박막의 전기 전도도와 구조적 특성 변화를 연구하였다. 솔벤트 도핑으로 PEDOT:PSS의 전도도는 884 S/cm까지 증가하였고, 후처리 공정을 통해서 1131 S/cm의 전도도 값을 얻을 수 있었다. 이러한 전도도의 증가는 PSS 물질이 빠져나가거나 구조적인 재배열에 따른 전도성 PEDOT 입자의 접촉 면적이 증가함에 따른 것으로 사료되고, 광학적인 방법으로 PSS의 추출을 관찰하였다. 솔벤트 후처리 공정은 PEDOT:PSS 박막의 전도도를 향상하는 매우 효과적인 방법으로 확인되었고, 저가형 플렉서블 유기전자소자의 투명전극으로써의 사용이 적합할 것으로 예상된다.

Abstract

Poly(3,4-ethylenedioxythiophene): poly(styrenesulfonate) (PEDOT:PSS) has attracted a great deal of attention as a transparent conductive material for organic solar cells or organic light-emitting diodes due to its high electrical conductivity, optical transparency, and excellent mechanical flexibility. It is well known that a solvent doping for PEDOT:PSS thin-films significantly increases the conductivity of films. In this paper, the effect of various kinds of solvent doping and post-treatment on the electrical and structural properties of PEDOT:PSS thin-films is investigated. The solvent doping greatly increases the conductivity of PEDOT:PSS thin-films up to 884 S/cm. A further enhancement of the conductivity of PEDOT:PSS thin-films is achieved by the solvent post-treatment which raises the conductivity up to 1131 S/cm. The enhancement is mainly caused by the depletion of insulating PSS and forming conducting PEDOT-rich granular networks. Strong optical absorption peaks at the wavelength of 225 nm of PEDOT:PSS thin-films indicate the depletion of insulating PSS by post-treatment. We believe that the solvent post-treatment is a promising method to achieve highly conductive transparent PEDOT:PSS thin-films for applications in efficient, low-cost and flexible organic devices.

Keywords: PEDOT:PSS, conducting polymer, organic semiconductor, transparent conducting material

1. 서 론

차세대 전자 소자로 각광받고 있는 유기전자소자는 플렉서블하고 가벼우며, 저가의 고속 생산이 가능하기 때문에 많은 연구가 진행되고 있다. 특히 차세대 디스플레이, 조명으로 각광받고 있는 유기 발광

다이오드(OLED)와 차세대 신재생 에너지소스로 연구되고 있는 유기 태양전지는 가볍고 휴대가 용이하고 유연할 수 있다는 장점을 가지고 있다. 이러한 유기발광전자소자들은 공통적으로 빛을 투과시키는 투명 전극을 필요로 하고 있다. 따라서, 고성능의 플렉서블 유기전자소자를 구현하기 위해서는 가시광 영역에서 높은 광투과도를 가지고, 높은 전기 전도도를 가지는 동시에 우수한 유연성을 가지는 투명전극의 개발이 필수적이다.

현재 플렉서블 유기전자소자의 투명전극으로 가장 널리 쓰이는 재료는 인듐주석산화물(indium tin oxide, ITO)이다. ITO 투명전극은 매우 우수한 광투과도와 전기 전도도를 가지고 있고, 성숙된 생산기술을 바탕으로 상용 투명전극으로서 큰 성공을 거두었다. 하지만, ITO

[†] Corresponding Author: Pukyong National University,
Department of Display Engineering, 45 Yongso-ro, Nam-gu, Busan 608-737,
Korea
Tel: +82-51-629-6418 e-mail: yhkim113@pknu.ac.kr

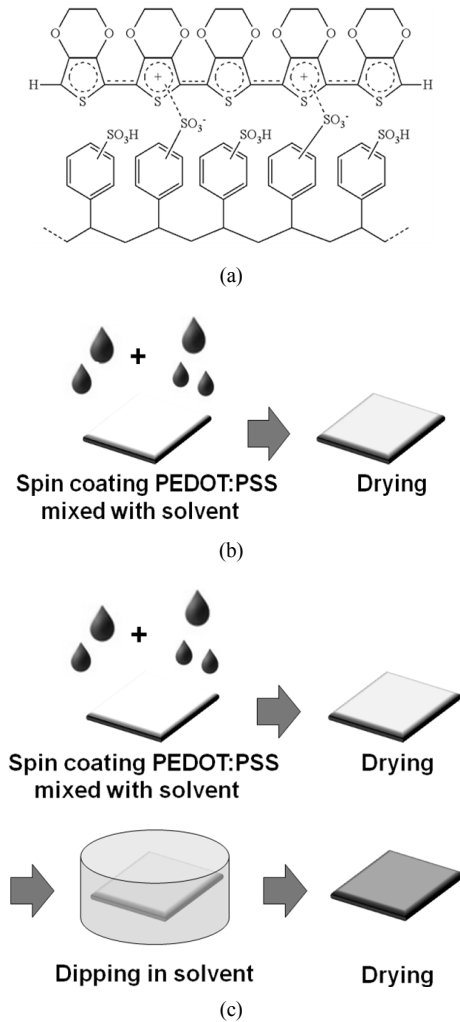


Figure 1. (a) Chemical structure of PEDOT:PSS, schematic of the process for (b) a solvent doping and (c) a solvent post-treatment for PEDOT:PSS films.

의 높은 가격은 전자소자의 제품 가격을 크게 상승시켜서 저가의 플렉서블한 유기전자소자의 구현을 어렵게 만든다. 또한, ITO 투명전극은 유연성이 크게 떨어져서 기판의 굽힘 상태에서 크랙이 형성되어 전기 전도도가 크게 저하되는 단점을 가지고 있기 때문에 플렉서블 소자에 적합하지 않다.

따라서, 플렉서블 전자소자용 투명전극을 위해서 높은 전기 전도도, 광 투과도 및 우수한 유연성을 가진 물질의 개발이 필요하며, 산화아연(ZnO), 고전도성 고분자, 은 나노와이어, 그래핀, 탄소나노튜브, 금속 박막, 고전도성 고분자/금속 그리드 등이 ITO 대체 투명전극으로서 연구되고 있다[1,2]. 하지만, ITO에 비해서 전기 전도도와 광 투과도가 낮으며, 표면의 거칠기 문제(AgNW, CNT) 또는 균일성, 재현성 문제(CNT, 그래핀)로 인해 유기전자소자에 적용이 어려운 문제가 보고되고 있다. Poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate) (PEDOT:PSS)는 고전도성 고분자 중 가장 대표적인 물질로서, 전기 전도도와 광투과도가 우수하고, 뛰어난 유연성을 가지고 있다. 또한 ITO에 비해서 가격이 저렴하고 용액공정이 가능하기 때문에, ITO의 대체전극으로서 큰 각광을 받고 있다[3,4].

PEDOT:PSS는 polystyrene sulfonate (PSS)를 전하균형을 맞추주는 template으로 사용해서 3,4-ethylenedioxythiophene (EDOT)을 산화 중합하는 방법으로 제조된다. 일반적인 순수 PEDOT:PSS는 1 S/cm 이하의 낮은 전기 전도도를 가지고 있지만, 5.0 eV 정도의 높은 일함수 때문에, 유기전자소자의 홀 주입/추출을 돕는 홀이동층으로 널리 사용되고 있다[3,4]. PEDOT:PSS에 극성 용매인 ethylene glycol, glycerol, dimethyl sulfoxide를 첨가하면 PEDOT:PSS의 전기 전도도는 400~900 S/cm 이상으로 크게 증가한다. 따라서 이러한 높은 전기 전도도를 가진 PEDOT:PSS는 유기전자소자의 투명전극으로서 사용되고 있고, 실제로 ITO 투명전극에 버금가는 소자의 특성이 보고되고 있다[5-7].

본 연구에서는 polyhydroxy, sulfoxide 또는 amide 계열의 다양한 솔벤트를 PEDOT:PSS에 도핑했을 시 전기 전도도에 미치는 영향과 솔벤트를 이용한 PEDOT:PSS의 후처리 공정이 PEDOT:PSS의 전기 전도도 및 구조적 변화에 끼치는 영향에 대해서 연구하였다. 솔벤트 도핑과 후처리 공정은 PEDOT:PSS 박막 내에서 부도체인 PSS 물질의 추출을 이끌어 내고, 전도성 PEDOT 입자의 우수한 접촉 특성이 이뤄져서 전기 전도도가 증가한다는 것을 관찰할 수 있었다.

2. 실험

Dimethylformamide (DMF), N-Methyl-2-pyrrolidone (NMP), glycerol, ethylene glycol (EG), dimethyl sulfoxide (DMSO), DMSO와 EG가 1:1 부피 비율로 혼합(DMSO/EG)된 솔벤트들이 PEDOT:PSS (PH1000, Heraeus)의 도핑 솔벤트로 사용되었다. Figure 1 (a)는 PEDOT:PSS의 분자 구조를 보여 주고 있다. PEDOT:PSS 용액을 산소 플라즈마로 처리한 유리 기판 위에 2500 또는 5000 rpm의 속도로 30 s 스핀코팅 하였다. 코팅된 PEDOT:PSS 샘플을 대기에서 120 °C의 온도로 15 min간 열처리하였다. PEDOT:PSS의 솔벤트 도핑 공정은 Figure 1 (b)에 나타나 있다. 솔벤트 후처리 공정은 건조된 PEDOT:PSS 박막을 솔벤트 용액에 담근 후 빼내는 Dipping 방법으로 진행되었으며, 5 min의 Dipping 과정 후 대기에서 120 °C의 온도로 15 min의 열처리 과정을 거쳤다. 솔벤트 후처리 공정은 Figure 1 (c)에 보여진다. PEDOT:PSS의 면저항은 four point probe로 측정하였으며, 광 투과도는 자외선-가시광선 분광광도계(UV-Vis Spectrophotometer, Perkin Ellmer, Lambda 35)를 통해 측정하였다. 박막의 두께는 surface profiler를 통해 측정하였으며, 박막의 표면 형상 및 거칠기 정보는 atomic force microscopy (AFM, AIST-NT Combiscope)을 이용해 측정하였다. PEDOT:PSS 박막의 전기 전도도는 최소 5개 이상의 샘플을 측정할 결과를 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

Figure 2는 도핑용 솔벤트의 종류 및 농도가 PEDOT:PSS 박막의 전기 전도도에 미치는 영향을 보여준다. DMF, NMP, glycerol, EG, DMSO, DMSO/EG 솔벤트들이 PEDOT:PSS의 도핑 솔벤트로 사용되었다. 솔벤트를 도핑하지 않은 순수 PEDOT:PSS의 전기 전도도는 1 S/cm 정도로 매우 낮다. 반면에 솔벤트를 PEDOT:PSS 용액에 도핑한 박막의 경우, 전기 전도도가 급격히 증가하는 것을 알 수 있다. 이러한 전기 전도도의 증가는 PEDOT:PSS 박막의 열처리 시 솔벤트가 증발하면서 야기되는 박막의 구조 변화에 의한 것으로 알려져 있다[8]. 박막의 구조가 변형되면서 전도성 PEDOT 입자끼리의 접촉이 잘 이뤄지게 되어서 PEDOT 입자로 구성된 이동 통로를 통해 전하가

Table 1. Solvents for Post-Treatment and Observed Electrical Conductivity of Post-Treated PEDOT : PSS Films Reported in literature

PEDOT : PSS 솔루션	후처리 공정 솔벤트	전기 전도도	문헌
PH1000 (Clevios)	EG	1131 S/cm	본 연구
PH1000 (Clevios)	EG	1418 S/cm	[7]
PH1000 (Clevios)	Methanol	1362 S/cm	[9]
PH1000 (Clevios)	H ₂ SO ₄	2400 S/cm	[10]
PH1000 (Clevios)	H ₂ SO ₄	4380 S/cm	[11]

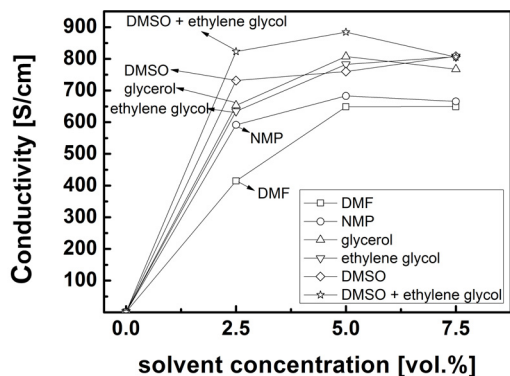


Figure 2. The conductivity of PEDOT : PSS films with various kinds of solvent doping as a function of solvent concentration.

잘 흐를 수 있으며 전기 전도도의 증가가 이뤄지게 된다. 반면 솔벤트를 도핑하지 않은 순수 PEDOT : PSS의 경우 전도성이 없는 PSS 물질이 전도성 PEDOT 입자를 둘러 싸고 있기 때문에, 1 S/cm 정도의 매우 낮은 전기 전도도를 가지고 있다. PEDOT : PSS의 솔벤트로 가장 널리 사용되는 DMSO와 EG는 7.5 vol%의 농도에서 각각 807, 809 S/cm의 최고 전도도를 보여준다. DMSO/EG 혼합 솔벤트의 경우 DMSO와 EG보다 높은 전도도를 나타내었고, 5.0 vol%에서 884 S/cm의 최고 전도도를 나타낸다. Glycerol 역시 DMSO와 EG와 비슷한 전기 전도도를 나타내었고, 5.0 vol%의 농도에서 808 S/cm의 최고 전도도를 보여준다. 반면 NMP와 DMF와 같은 amide계열의 솔벤트는 다른 솔벤트들에 비해 각각 683, 649 S/cm의 다소 낮은 전도도를 보여준다.

솔벤트 후처리 공정이 PEDOT : PSS의 전기 전도도에 미치는 영향에 대해서 관찰해 보자. Figure 3 (a)는 전기 전도도가 약 1 S/cm인 순수 PEDOT : PSS 박막에 다양한 솔벤트를 이용해서 후처리 공정을 했을 때의 전기 전도도를 나타내고 있다. 낮은 전기 전도도를 가진 순수 PEDOT : PSS 박막도 후처리 공정을 거치게 되면 전도도의 급격한 증가가 일어남을 볼 수 있으며, PEDOT : PSS 솔루션에 솔벤트를 도핑했을 때보다 더 높은 전도도가 관찰되었다. Glycerol, EG, DMSO, DMSO/EG 솔벤트들을 이용하여 후처리 공정을 행한 PEDOT : PSS 박막의 전기 전도도의 평균값은 각각 997, 989, 999, 1075 S/cm로 관찰되었다. 반면에, NMP와 DMF 솔벤트로 후처리 공정을 한 PEDOT : PSS 박막의 경우 다른 솔벤트들에 비해서 각각 371, 625 S/cm의 낮은 전도도를 보여준다. 솔벤트 후처리 공정은 PEDOT : PSS 박막에서 부도체인 PSS 물질을 추출시키고 그로 인한 전도성 PEDOT 입자의 우수한 접촉으로 인해 PEDOT : PSS 박막의 전기 전도도는 증가하게 된다[7]. 솔벤트 후처리 공정으로 PEDOT : PSS 박막의 전기 전도도를 증가시

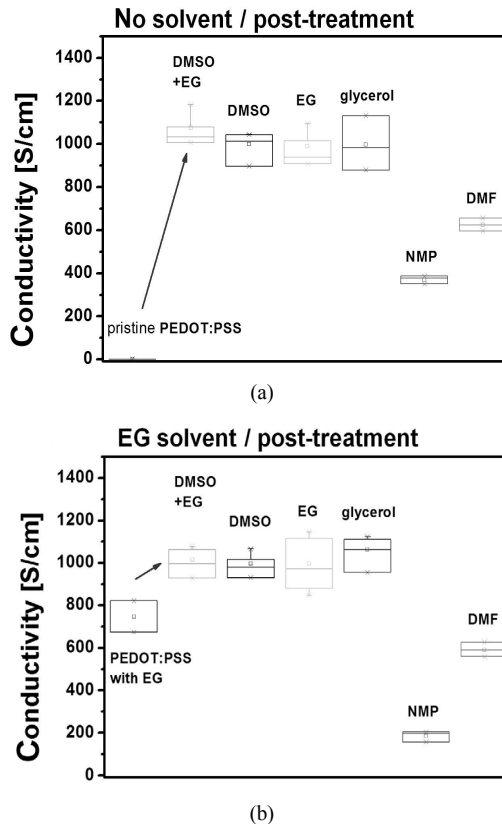


Figure 3. The conductivity of various kinds of solvent post-treated PEDOT : PSS films (a) without a solvent doping, and (b) doped with 6 vol% EG before the post-treatment.

킨 연구들 중 대표적인 결과들을 Table 1에 나타내었다.

Figure 3 (b)는 EG 솔벤트를 도핑해서 747 S/cm 정도의 이미 높은 전기 전도도를 가진 PEDOT : PSS 박막을 추가로 솔벤트 후처리한 결과를 보여주며, 솔벤트 도핑을 안한 순수 PEDOT : PSS 박막의 후처리 결과와 거의 비슷한 전기 전도도가 관찰되었다. 이는 후처리 공정을 하기 전의 PEDOT : PSS 박막의 전기 전도도는 후처리 공정의 결과에 큰 영향을 끼치지 않는다는 것을 나타낸다. 최고 전기 전도도는 EG 솔벤트로 후처리 공정을 한 샘플에서 관찰되었으며, 1131 S/cm의 값을 보여 준다. 즉, 후처리 공정을 통한 전기 전도도 향상 방법은 솔벤트 도핑 방법보다 더 효과적인 것을 알 수가 있다.

Figure 4는 솔벤트 도핑 또는 후처리 공정을 행한 PEDOT : PSS 박막의 phase image를 AFM으로 측정할 결과를 보여 준다. Phase image에서의 밝은 색의 영역은 전도성 PEDOT 이 많은 입자를 나타내며, 검정색 영역은 부도체인 PSS 물질이 많은 입자를 나타낸다[7]. 솔벤트 도핑 및 후처리 공정을 모두 하지 않은 샘플(Figure 4 (a)), EG 솔벤트 도핑만 행해지고, 후처리 공정을 하지 않은 샘플(Figure 4 (b)), EG 솔벤트 도핑 없이 후처리 공정만 행해진 샘플(Figure 4 (c)), 후처리 공정과 함께 EG 솔벤트 도핑도 행해진 샘플(Figure 4 (b))들은 확연한 구조적 변화를 보여 주고 있다. 우선 솔벤트 도핑 및 후처리 공정을 하지 않은 순수 PEDOT : PSS 박막은 전도성 PEDOT 입자가 뚜렷하게 형성되지 않고 PEDOT 입자의 접촉이 단절되어 있는 것을 알 수가 있다(Figure 4 (a)). 반면에 후처리 공정 없이 EG 솔벤트 도핑이 행해진 샘플의 경우, PEDOT 입자의 접촉이 잘 이뤄진 것을 알 수가

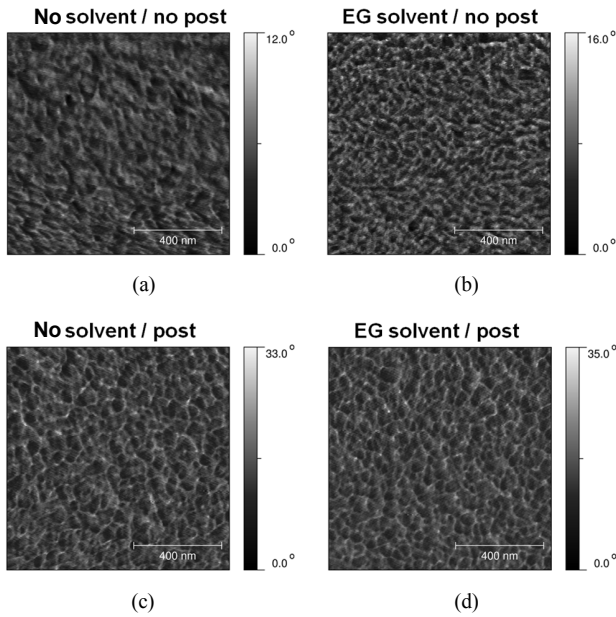


Figure 4. AFM phase images. (a) pure PEDOT : PSS film, (b) 6 vol% EG doped PEDOT : PSS film without a solvent post-treatment, (c) post-treated PEDOT : PSS film without a solvent doping, and (d) post-treated PEDOT : PSS doped with 6 Vol% EG.

있다(Figure 4 (b)). 이는 솔벤트 도핑을 함으로써, PEDOT 입자의 접촉 특성이 우수해짐에 따라 낮은 전기 전도도의 순수 PEDOT : PSS 박막의 전기 전도도가 크게 증가하는 것을 뒷받침해준다. 한편 후처리 공정을 한 PEDOT : PSS 박막의 경우 앞의 두 경우와 다른 구조를 보여주고 있는데, PEDOT 입자가 작고 휘어진 모양에서(Figure 4 (a)), 길게 연결이 잘된 모양으로 변화된 것이 관찰되었다(Figure 4 (c, d)). 이는 후처리 공정을 행함으로써, 부도체인 PSS 물질이 추출되며, PEDOT 입자의 구조적 연결이 잘 되는 결과를 불러온 것으로 사료된다. 따라서, 전도성 PEDOT 입자의 접촉 면적이 증가함에 따라 전하가 이동할 수 있는 통로가 잘 형성되어서 전기 전도도가 크게 증가하는 것을 알 수 있다[7].

Figure 5는 여러 종류의 PEDOT : PSS 박막의 단과장 영역에서의 광흡수도를 보여준다. PEDOT : PSS의 PSS는 phenyl 그룹을 가지고 있기 때문에, 225 nm의 파장에서 강한 광흡수를 가진다. 순수 PEDOT : PSS 박막의 경우 225 nm 파장에서 가장 큰 광흡수도를 보여주고 있고, 후처리 공정을 행한 PEDOT : PSS 박막들은 순수 PEDOT : PSS 박막에 비해서 낮은 광흡수도를 가진다. 후처리 공정을 함에 따라서 PSS 물질의 추출이 이뤄졌다는 것을 잘 뒷받침 해주는 결과이며, 후처리 공정은 PSS를 효과적으로 추출해서 PEDOT : PSS 박막의 전기 전도도를 크게 향상하는 매우 효율적인 방법임을 알 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 전도성 고분자 PEDOT : PSS의 전기 전도도를 높이기 위해 다양한 솔벤트 도핑 공정과 후처리 공정을 실시하였고 그에 따른 전기적, 구조적 특성 변화를 관찰하였다. PEDOT : PSS의 전기 전도도는 솔벤트 도핑을 함에 따라 1 S/cm에서 884 S/cm까지 증가하였다. PEDOT : PSS의 후처리 공정은 전기 전도도를 더욱 증가시켜서, 1131 S/cm의 최고값을 기록하였다. 후처리 공정을 함에 따라 부도체

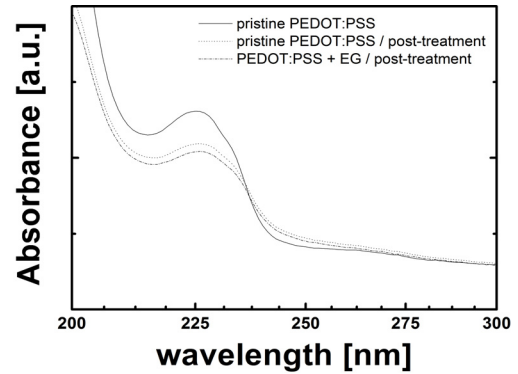


Figure 5. The absorbance spectra of (a) a pristine PEDOT : PSS film, (b) a post-treated PEDOT : PSS film without a solvent doping, and (c) a post-treated PEDOT : PSS doped with 6 Vol% EG.

인 PSS 물질이 PEDOT : PSS 박막 밖으로 빠져나가게 되고, 전도성 PEDOT 입자의 접촉 면적이 증가해서 전기 전도도가 크게 증가하는 것을 알 수가 있었다. 또한, 후처리 공정을 한 PEDOT : PSS 박막들은 단과장영역에서 낮은 광흡수도를 가지며, 이는 PSS 물질의 추출이 잘 이뤄졌다는 것을 나타낸다. 이러한 결과들을 종합해 볼 때, 최적화된 솔벤트 도핑과 후처리 공정은 PEDOT : PSS의 전기 전도도를 크게 증가시키는 방법으로써 효과적으로 사용될 것으로 예상된다.

감 사

이 논문은 부경대학교 자율창의학술연구비(2014년)에 의하여 연구되었음.

References

1. C. J. M. Emmott, A. Urbina, and J. Nelson, Environmental and economic assessment of ITO-free electrodes for organic solar cells, *Sol. Energ. Mat. Sol. C.*, **97**, 14-21 (2012).
2. K. Ellmer, Past achievements and future challenges in the development of optically transparent electrodes, *Nat. Photon.*, **6**, 809-817 (2012).
3. S. Kirchmeyer and K. Reuter, Scientific importance, properties and growing applications of poly (3, 4-ethylenedioxythiophene), *J. Mater. Chem.*, **15**, 2077-2088 (2005).
4. L. Groenendaal, F. Jonas, D. Freitag, H. Pielartzik, and J. R. Reynolds, Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) and Its Derivatives: Past, Present, and Future, *Adv. Mater.*, **12**, 481-494 (2000).
5. Y. H. Kim, J. Lee, S. Hofmann, M. C. Gather, L. Müller-Meskamp, and K. Leo, Achieving high efficiency and improved stability in ITO-free transparent organic light-emitting diodes with conductive polymer electrodes, *Adv. Funct. Mater.*, **23**, 3763-3769 (2013).
6. Y. H. Kim, C. Sachse, M. Hermenau, K. Fehse, M. Riede, L. Müller-Meskamp, and K. Leo, Improved efficiency and lifetime in small molecule organic solar cells with optimized conductive polymer electrodes, *Appl. Phys. Lett.*, **99**, 113305 (2011).
7. 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, *Adv. Funct. Mater.*, **21**, 1076-1081 (2011).

8. X. Crispin, F. Jakobsson, A. Crispin, P. Grim, P. Andersson, A. Volodin, C. Van Haesendonck, M. Van der Auweraer, W. Salaneck, and M. Berggren, The origin of the high conductivity of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-Poly(styrenesulfonate) (PEDOT-PSS) plastic electrodes, *Chem. Mater.*, **18**, 4354-4360 (2006).
9. 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 Environ. Sci.*, **5**, 9662-9671 (2012).
10. Y. Xia, K. Sun, and J. Ouyang, Solution-processed metallic conducting polymer films as transparent electrode of optoelectronic devices, *Adv. Mater.*, **24**, 2436-2440(2012).
11. 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, *Adv. Mater.*, **26**, 2268-2272 (2014).