



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년04월29일  
(11) 등록번호 10-2245645  
(24) 등록일자 2021년04월22일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
H01B 13/00 (2006.01) H01B 1/12 (2006.01)  
H01B 5/14 (2006.01)  
(21) 출원번호 10-2014-0115955  
(22) 출원일자 2014년09월02일  
심사청구일자 2019년08월23일  
(65) 공개번호 10-2016-0027654  
(43) 공개일자 2016년03월10일  
(56) 선행기술조사문헌  
Teen-Hang Meen et. al., The Effects of Dilute Sulfuric Acid on Sheet Resistance and Transmittance in PEDOT:PSS Films, Int. Jour. of Photoenergy 1부.\*  
Yijie Xia et. al., Solution-Processed Metallic Conducting Polymer Films as Transparent Electrode of Optoelectronic Devices, Advanced Materials 2012, 24, 2436-2440 1부.\*  
KR1020120011479 A  
KR1020120077112 A  
\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자  
광주과학기술원  
광주광역시 북구 첨단과기로 123 (오룡동)  
(72) 발명자  
이광희  
광주광역시 북구 첨단과기로 123(오룡동) 광주과학기술원 신소재공학과  
이성호  
광주광역시 북구 첨단과기로 123(오룡동) 광주과학기술원 차세대에너지연구소  
(뒷면에 계속)  
(74) 대리인  
특허법인이상

전체 청구항 수 : 총 3 항

심사관 : 이별섭

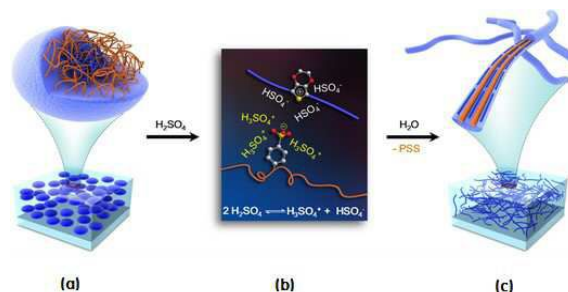
(54) 발명의 명칭 PEDOT:PSS 기반 전극 및 그의 제조방법

(57) 요약

기재 상에 형성된 PEDOT:PSS 박막을 준비하는 단계; 황산 또는 황산유도체를 75 내지 100 부피%로 함유하는 용액으로 상기 박막을 처리하는 단계; 상기 용액으로부터 상기 박막을 분리하여 세척하는 단계; 및 상기 세척된 박막을 60 내지 160℃의 온도에서 건조하는 단계를 포함하는, PEDOT:PSS 기반 전극의 제조방법, 그에 의해 제조되는 PEDOT:PSS 기반 전극, 및 상기 전극을 채용한 유기전자소자가 제공된다.

본 발명에 따르면, 가공성, 경량성, 유연성, 단순한 코팅 공정, 낮은 생산가 등의 전도성 고분자의 장점을 가짐과 동시에 ITO를 대체할 만한 전기적 특성을 실현할 수 있는 PEDOT:PSS 기반 전극, 그의 제조방법, 및 상기 전극을 채용한 유기전자소자를 제공할 수 있다.

대표도 - 도2a



(72) 발명자

**김나라**

광주광역시 북구 첨단과기로 123(오룡동) 광주과학기술원 신소재공학과

**기세영**

광주광역시 북구 첨단과기로 123(오룡동) 광주과학기술원 나노바이오재료전자공학과

---

**명세서**

**청구범위**

**청구항 1**

기재; 및

상기 기재 상에 형성된 PEDOT:PSS 박막 형태의 전극을 포함하며,

상기 PEDOT:PSS 박막은 상기 기재 상에 형성된 PEDOT:PSS 박막을 준비하고, 황산 또는 황산유도체를 75 내지 100 부피%로 함유하는 용액으로 상온 하에서 상기 박막을 처리한 후, 상기 용액으로부터 상기 박막을 분리하여 세척하는 과정에 의해 제조됨으로써,

상기 PEDOT:PSS 박막은 PSS에 대한 PEDOT의 몰비율이 1.6 내지 2.0이고, 결정도가 40% 이상인 것인, PEDOT:PSS 기반 전극.

**청구항 2**

기재;

상기 기재 상에 형성된 PEDOT:PSS 박막 형태의 제1 전극;

상기 제1 전극 상에 위치하는 광활성층; 및

상기 광활성층 상에 위치하는 제2 전극을 포함하며,

상기 PEDOT:PSS 박막은 상기 기재 상에 형성된 PEDOT:PSS 박막을 준비하고, 황산 또는 황산유도체를 75 내지 100 부피%로 함유하는 용액으로 상온 하에서 상기 박막을 처리한 후, 상기 용액으로부터 상기 박막을 분리하여 세척하는 과정에 의해 제조됨으로써,

상기 PEDOT:PSS 박막은 PSS에 대한 PEDOT의 몰비율이 1.6 내지 2.0이고, 결정도가 40% 이상인, PEDOT:PSS 기반 전극을 채용한 유기전자소자.

**청구항 3**

제 2항에 있어서,

상기 광활성층은 발광층(light emitting layer) 또는 광전변환층(photoelectric conversion layer)인 것인, PEDOT:PSS 기반 전극을 채용한 유기전자소자.

**청구항 4**

삭제

**청구항 5**

삭제

**청구항 6**

삭제

**청구항 7**

삭제

**청구항 8**

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 PEDOT:PSS 기반 전극 및 그의 제조방법에 관한 것이다. 보다 상세하게는, 전기전도도가 향상된 PEDOT:PSS 기반의 전극 및 그의 제조방법, 그리고 이를 채용한 유기전자소자에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 휘어지는 플라스틱 전자소자는 가볍고 유연하여 미래의 유비쿼터스 시대에 유용하게 이용될 수 있는 과학기술의 집합체이다. 이러한 전자 소자의 개발에 있어서 가장 중요한 요소 중의 하나는 플라스틱 투명전극의 개발이다. 투명전극은 LCD, PDP, OLED 등의 평판 디스플레이, 터치스크린, 박막 태양전지에 다양하게 활용되고 있다.

[0003] 현재 사용되고 있는 가장 대표적인 투명전극은 우수한 광학적, 전기적 성능을 나타내는 인듐 주석 산화물 (ITO)이다. 하지만 ITO는 깨지기 쉬운 특성 때문에 차세대 휘어지는 소자 분야에서 사용되기 어려울 뿐만 아니라 고온의 증착 공정을 사용하기 때문에 인쇄 공정을 활용하여 고성능의 투명전극을 제작하는데 한계가 있어왔다. 또한 ITO의 주원료인 인듐의 매장량 한계와 이에 따른 가격 상승으로 새로운 투명전극의 개발이 절실한 상황이다.

[0004] ITO를 대체하기 위한 투명전극으로 카본나노튜브, 그래핀, 은나노 와이어, 금속산화물 등에 대한 많은 연구가 진행되었지만 지금까지 개발된 플라스틱 투명전극은 현저하게 전도도가 낮기 때문에 이에 대한 극복이 시급한 실정이다.

[0005] ITO를 대체하기 위한 또 다른 투명전극으로서 전도성 고분자는 유기물로 이루어져 일반적인 플라스틱의 장점인 가공성, 경량성, 유연성, 단순한 코팅 공정, 낮은 생산가 등을 갖는 동시에 금속처럼 전기가 통하는 물질이며 가시광 영역에서 투과도가 높기 때문에 ITO 대체 물질로 각광을 받고 있다. 또한, 유기물로 구성된 기존의 대체 물질 역시 ITO에 버금가는 전기전도도를 얻기 위해서는 반드시 고가(高價)의 복잡한 증착공정이 필요하지만, 전도성 고분자는 적은 용액 공정이 가능하다는 장점을 가지고 있다.

[0006] 그러나, ITO를 전도성 고분자로 대체하는데 있어 전도성 고분자의 상대적으로 낮은 전기전도도가 문제되었다.

[0007] 대표적인 전도성 고분자의 일종으로 피닷:피에스에스 (PEDOT:PSS, poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate))는 전도성 플라스틱 물질 중에서 전도도가 높고, 가시광 영역에서 투과도가 좋으며, 물에 녹아 있어 친환경적으로 용액 공정이 가능하고 게다가 안정성이 우수하여 가장 널리 사용되고 있는 물질 중의 하나이다(도 1). 그러나 투명전극으로 사용하기에는 전도도가 1 S/cm으로 매우 낮으며, 이는 ITO (>5,000 S/cm)와 비교하여 터무니없는 수치이다.

[0008] 지난 수십여 년 간 PEDOT:PSS의 광학적, 전기적 특성에 대한 많은 연구가 진행되어 왔고, 여러 유기용매나 계면활성제, 산 처리를 통해 전도도를 개선하려는 시도가 있었다. 최근 발표된 비특허문헌 1에 의하면, 1.0 M의 황

산(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) 용액을 PEDOT:PSS 박막에 떨어뜨려 전기전도도 3,065 S/cm 를 얻었다는 보고가 있다. 하지만 전도도 향상에 대한 구체적인 메커니즘 및 최적의 제조방법을 제시하지 못하고 있을 뿐만 아니라 ITO를 대체할 만한 전기적 특성을 실현하지 못하여 실질적인 상용화에 한계가 있다.

[0009] 따라서, 전도성 고분자의 전도도 향상을 위한 최적의 제조방법을 제시함으로써 ITO를 대체할 만한 전기적 특성을 실현하는 투명전극 개발이 필요하다.

**선행기술문헌**

**비특허문헌**

[0010] (비특허문헌 0001) Yijie Xia, Kuan Sun, and Jianyong Ouyang, Solution-Processed Metallic Conducting Polymer Films as Transparent Electrode of Optoelectronic Devices, Advanced Materials 2012, 24, 2436-2440

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0011] 본 발명의 일 측면은 가공성, 경량성, 유연성, 단순한 코팅 공정, 낮은 생산가 등의 장점을 가진 동시에 ITO를 대체할 만한 전기적 특성을 실현할 수 있는 PEDOT:PSS 기반 전극, 그의 제조방법, 및 상기 전극을 채용한 유기전자소자를 제시하고자 한다.

[0012] 그러나, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

**과제의 해결 수단**

[0013] 상기와 같은 목적을 달성하기 위하여, 본 발명의 일 측면은, 기재 상에 형성된 PEDOT:PSS 박막을 준비하는 단계; 황산 또는 황산유도체를 75 내지 100 부피%로 함유하는 용액으로 상기 박막을 처리하는 단계; 상기 용액으로부터 상기 박막을 분리하여 세척하는 단계; 및 상기 세척된 박막을 60 내지 160℃의 온도에서 건조하는 단계를 포함하는, PEDOT:PSS 기반 전극의 제조방법을 제공한다.

[0014] 본 발명의 다른 측면은, 기재; 및 상기 기재 상에 형성된 PEDOT:PSS 박막 형태의 전극을 포함하며, 상기 PEDOT:PSS 박막은 상기 기재 상에 형성된 PEDOT:PSS 박막을 준비하고, 황산 또는 황산유도체를 75 내지 100 부피%로 함유하는 용액으로 상온 하에서 상기 박막을 처리한 후, 상기 용액으로부터 상기 박막을 분리하여 세척하는 과정에 의해 제조됨으로써, 상기 PEDOT:PSS 박막은 PSS에 대한 PEDOT의 몰비율이 1.6 내지 2.0이고, 결정도가 40% 이상인 것인, PEDOT:PSS 기반 전극을 제공한다.

[0015] 본 발명의 또 다른 측면은, 기재; 상기 기재 상에 형성된 PEDOT:PSS 박막 형태의 제1 전극; 상기 제1 전극 상에 위치하는 광활성층; 및 상기 광활성층 상에 위치하는 제2 전극을 포함하며, 상기 PEDOT:PSS 박막은 상기 기재 상에 형성된 PEDOT:PSS 박막을 준비하고, 황산 또는 황산유도체를 75 내지 100 부피%로 함유하는 용액으로 상온 하에서 상기 박막을 처리한 후, 상기 용액으로부터 상기 박막을 분리하여 세척하는 과정에 의해 제조됨으로써, 상기 PEDOT:PSS 박막은 PSS에 대한 PEDOT의 몰비율이 1.6 내지 2.0이고, 결정도가 40% 이상인, PEDOT:PSS 기반 전극을 채용한 유기전자소자를 제공한다.

**발명의 효과**

[0016] 본 발명에 의하면, 가공성, 경량성, 유연성, 단순한 코팅 공정, 낮은 생산가 등의 전도성 고분자의 장점을 가짐과 동시에 ITO를 대체할 만한 전기적 특성을 실현할 수 있는 PEDOT:PSS 기반 전극, 그의 제조방법, 및 상기 전극을 채용한 유기전자소자를 제공할 수 있다.

**도면의 간단한 설명**

- [0017] 도 1은 PEDOT:PSS의 화학구조를 도시한 그림이다.
- 도 2a는 고농도의 황산처리를 통한 PEDOT:PSS 구조의 재정렬과 그에 따른 전도도 향상 메커니즘을 설명하는 모식도이다.
- 도 2b는 본 발명의 일 실시예에 따른 PEDOT:PSS 박막에 황산으로 후처리하는 방법을 나타낸 그림이다.
- 도 3은 황산의 농도를 달리한 경우(a) 및 건조 온도를 달리한 경우(b)에 대한 PEDOT:PSS의 전기전도도의 변화를 나타낸 그래프이다.
- 도 4는 황산의 농도를 달리한 경우의 X-선 구조 분석 결과(a) 및 결정성 PEDOT:PSS의 분자 패킹 구조(b)를 나타내는 그림이다.
- 도 5는 다양한 농도의 황산을 처리한 PEDOT:PSS 박막의 BF(Bright Field)-TEM 이미지 및 HAADF-STEM 이미지가 다.
- 도 6은 PEDOT:PSS 처리를 위한 다양한 용매의 구조식(a), 다양한 온도에서 이들 용매 각각으로 처리한 PEDOT:PSS의 면저항값(b), 및 이들 용매 각각으로 처리한 PEDOT:PSS의 전도도값(b)을 나타낸 결과이다.
- 도 7은 다양한 농도의 황산을 처리한 PEDOT:PSS 박막의 흡수 스펙트럼(a), 몰비율(molar ratio)(b), 전하밀도(c), 결정도(d) 및 전하이동도(e)의 변화를 나타낸 결과이다.
- 도 8은 본 발명의 일 실시예에 따른 PEDOT:PSS 기반 전극의 광투과도 대비 면저항(a), 및 광투과도 대비 파장(b)의 관계를 나타낸 그래프이다.
- 도 9는 본 발명의 일 실시예에 따른 PEDOT:PSS 기반 전극 및 ITO를 전극으로 채용한 태양전지의 성능비교(a) 및 전류밀도 대비 전압의 관계를 나타낸 그래프(b)이다.
- 도 10(a)은 본 발명의 일 실시예에 따른 PEDOT:PSS 기반 전극 및 ITO를 전극으로 채용한 발광소자의 구조이다.
- 도 10(b)은 본 발명의 일 실시예에 따른 PEDOT:PSS 기반 전극 및 ITO를 전극으로 채용한 발광소자의 성능비교 결과이다.
- 도 11은 본 발명의 일 실시예에 따른 유기전자소자를 나타낸 개략도이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0018] 아래에서는 첨부한 도면을 참조하여 본원이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본원의 실시예를 상세히 설명한다. 그러나 본원은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다. 그리고 도면에서 본원을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였다.
- [0019] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부재가 다른 부재 “상에” 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 부재가 다른 부재에 접해 있는 경우뿐 아니라 두 부재 사이에 또 다른 부재가 존재하는 경우도 포함한다.
- [0020] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 “포함”한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다. 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 “약”, “실질적으로”, “대략” 등은 언급된 의미에 고유한 제조 및 물질 허용오차가 제시될 때 그 수치에서 또는 그 수치에 근접한 의미로 사용되고, 본원의 이해를 돕기 위해 정확하거나 절대적인 수치가 언급된 개시 내용을 비양심적인 침해자가 부당하게 이용하는 것을 방지하기 위해 사용된다. 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 “~(하는) 단계” 또는 “~의 단계”는 “~ 를 위한 단계”를 의미하지 않는다.
- [0021] 본원 명세서 전체에서, 마쿠시 형식의 표현에 포함된 “이들의 조합”의 용어는 마쿠시 형식의 표현에 기재된 구

성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 혼합 또는 조합을 의미하는 것으로서, 상기 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것을 의미한다.

- [0022] 본 명세서에서 "구성된다" 또는 "포함한다" 등의 용어는 명세서 상에 기재된 여러 구성 요소들, 또는 여러 단계들을 반드시 모두 포함하는 것으로 해석되지 않아야 하며, 그 중 일부 구성 요소들 또는 일부 단계들은 포함되지 않을 수도 있고, 또는 추가적인 구성 요소 또는 단계들을 더 포함할 수 있는 것으로 해석되어야 한다.
- [0023] 본 명세서에서 황산 또는 황산유도체의 농도를 나타내는 "%"는 특별한 언급이 없는 한 "vol%" 또는 "부피%"로 이해할 수 있다.
- [0024] 본 발명은 전도성 고분자의 일종인 PEDOT:PSS(poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate))를 황산 또는 황산유도체로 후처리함으로써 종래 전도성 고분자의 단점으로 지적되어왔던 낮은 전기전도도 등의 전기적 특성을 획기적으로 향상시켜 ITO를 대체할 수 있는 전극으로 활용하는 기술에 관한 것이다. 황산 또는 황산유도체로 후처리하는 과정은 도 2b에 간략히 도시하였다.
- [0025] 먼저, 기재 상에 형성된 PEDOT:PSS 박막을 준비한다.
- [0026] 폴리티오펜계 전도성 고분자인 폴리에틸렌디옥시티오펜(PEDOT, poly(3,4-ethylenedioxythiophene))은  $10^3 \sim 10^6$  S/cm의 우수한 전기전도도를 갖으나, 물에 녹지 않아 가공성이 떨어지는 문제점이 있었다. 이에 도펀트로 음이온성을 지닌 폴리스티렌술포네이트(PSS, poly(styrenesulfonate))를 도입하여, PEDOT/PSS의 복합체로서 물에서 안정된 분산체로 존재할 수 있고, 열적 안정성이 매우 우수하도록 하였다. 또한, PEDOT이 물에 최적 분산성을 유지하기 위하여 PEDOT 및 PSS 고형분 농도가 1.0중량% ~ 1.5중량% 범위로 조정되어 있다. 상기 PEDOT은 추가로 물, 알콜 또는 유전상수가 큰 용매와 잘 혼합되므로 상기 용매와 희석하여 쉽게 코팅할 수 있으며, 코팅막을 형성하였을 때도 기타 전도성 고분자인 폴리아닐린계, 폴리피롤계 등과 비교해 우수한 투명도를 나타낸다.
- [0027] 한편, PEDOT:PSS를 기재 상에 형성함에 있어, 건식공정 또는 습식공정을 이용할 수 있다. 건식공정으로는 스퍼터링(Sputtering), 증착(Evaporation) 등이 있으며, 습식공정으로는 딥 코팅(Dip coating), 스프인 코팅(Spin coating), 롤 코팅(Roll coating), 스프레이 코팅(Spray coating) 등이 있다. 다만, 물, 알코올류, 아세토니트릴 등의 용매에 혼합된 PEDOT:PSS를 기재 상에 코팅하는 습식공정에 의하는 것이 인쇄성, 제조 단가 및 저온 공정 가능성 측면에서 바람직하다.
- [0028] 상기 PEDOT:PSS 박막의 두께는 30nm(광투과도 94% 및 면저항 80 Ω/sq) 내지 105nm(광투과도 83% 및 면저항 26 Ω/sq)인 것이 면저항을 줄일 수 있다는 측면에서 유리하다.
- [0029] 상기 기재는 유리, 석영, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 SiC로 이루어지는 그룹에서 선택되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 바람직하게는 후술하는 고농도의 산성 조건에서도 부식의 염려가 없는 유리 등이 좋다.
- [0030] 앞서 준비된 PEDOT:PSS 박막을 황산 또는 황산유도체를 75 내지 100 부피%로 함유하는 용액으로 처리한다. 상기 용액에서 황산 또는 황산유도체 이외의 성분은 물, 알코올류, 아세토니트릴 또는 이들의 2종 이상의 혼합물일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 박막을 상기 용액으로 처리하는 방법은 상기 박막을 상기 용액에 노출시키기 위한 것으로서, 분사, 도포, 침지 등의 방법을 사용할 수 있으나, 침지하는 방법이 공정의 간편성 및 반응의 효율 극대화 측면에서 바람직하다. (이하에서는 처리 방법으로 '침지'에 국한하여 발명을 기술하고자 한다.)
- [0031] 상기 황산 또는 황산유도체로는 -SO<sub>3</sub><sup>-</sup> 또는 -SO<sub>3</sub>H를 포함하는 화합물을 들 수 있으나, 이에 한정하는 것은 아니다. PEDOT:PSS 내에 존재하는 PSS 부분에는 -SO<sub>3</sub><sup>-</sup> 또는 -SO<sub>3</sub>H가 포함되어 있는데, 비슷한 관능기를 가진 황산 또

는 황산유도체가 포함된 용매를 사용하면 PEDOT:PSS와의 상호작용이 좋을 것으로 사료된다. 구체적으로 상기 황산 또는 황산유도체는, 메탄술폰산(Methansulfonic acid), 트리플루오르메탄술폰산(Trifluoromethansulfonic acid), 황산(술폰산; Sulfuric acid), 과염소산(Perchloric acid), 벤젠술폰산(Benzenesulfonic acid), 파라톨루엔술폰산(p-Toluenesulfonic acid), 4-에틸벤젠술폰산(4-Ethylbenzenesulfonic acid), 4-술폰프탈산(4-Sulfophthalic acid), 파라크실렌-2-술폰산수화물(p-Xylene-2-sulfonic acid hydrate), 5-아미노-1-나프탈렌술폰산(5-Amino-1-naphthalenesulfonic acid), 8-아미노-2-나프탈렌술폰산(8-Amino-2-naphthalenesulfonic acid), 4-아미노-2-나프탈렌술폰산(4-amino-2-naphthalenesulfonic acid), 타우린(Taurine), 1,4-부탄디술폰산(1,4-Butanedisulfonic acid), 아황산(Sulfurous acid), 비스트리플루오르메탄술폰아미드(Bis(trifluoromethane)sulfonamide) 및 이들의 2종 이상의 혼합물로 이루어지는 군에서 선택되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 다만, 설명의 편의를 위하여, 본 명세서에서는 대표적으로 황산을 사용하여 반응 메커니즘을 설명하고자 한다.

[0032] 도 2a를 참조하면, 고농도의 황산(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)은 자동 양성자 교환(autoprotolysis) 작용을 수행함으로써 두 개의 황산(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) 분자는 다음과 같이 두 개의 이온을 생성한다.



[0034] PEDOT:PSS의 경우, 분자간 인력에 의해 전기전도도를 띄는 PEDOT 고분자 주변에 음이온성 PSS가 존재하게 된다. 이러한 PSS는 PEDOT의 스택킹(stackings)을 방지하여 용매에 대한 분산성을 향상시키는 역할을 한다. 그러나 낮은 전기전도도의 PSS가 PEDOT 주변에 비전도 분자 사슬을 형성함으로써, 전극의 전기전도도가 전체적으로 저하되는 문제점이 발생할 수 있다. 본 발명에서 초고농도의 황산 또는 황산유도체를 포함한 용액으로 후처리하는 경우, 음이온성 HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>가 PEDOT 주변에 둘러싸게 되고 양이온성 H<sub>3</sub>SO<sub>4</sub><sup>+</sup>가 PSS 주변에 둘러싸게 되어, PEDOT과 PSS 간의 분자간의 인력(inter-molecular force)이 약화되어 "전하가 분리된 전이상태 (charge separated transition state)"를 유도한다.

[0035] 즉, 초고농도의 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>으로 PEDOT:PSS를 처리하면 상기 두 이온은 양으로 하전된 PEDOT과 음으로 하전된 PSS의 분리된 상태를 안정화시킨다. 이렇게 되면 PEDOT의 강한 π-π 적층형 결합과 백본(backbone)의 강성(rigidity)으로 인하여 치밀한 PEDOT 네트워크가 만들어지게 되고, 무정형의 PEDOT:PSS 알갱이들이 결정성의 나노섬유(nanofibril) 구조로 형성되면서 결정 및 형태 구조에 있어서 상당한 변화가 뒤따른다. 결국 결정성의 PEDOT:PSS 나노섬유(nanofibril)로 구조적 재정렬이 발생한다.

[0036] 상기 PEDOT:PSS 박막을 침지하는 시간은 황산 또는 황산유도체의 종류 및 농도에 따라 달라질 수 있으나, 후술하는 표 1을 참조하면, 100 부피%의 황산의 경우는 1 분 ~ 1000분으로 침지시간을 달리하여도 제조된 PEDOT:PSS 박막의 성능에 있어서 큰 변화가 없이 양호한 전도도를 보여주었다. 따라서, 1 분 이상이면 반응에 충분할 것으로 사료된다. 또한, 본 연구자들이 확인한 바에 의하면, 1 주일 동안 침지하여도 PEDOT의 구조 변화가 발생하지 않았고, 전기전도도에도 아무런 영향이 없었으므로, 상한은 정하지 않는 것으로 한다.

[0037] 그 외의 황산유도체 용액이나, 농도를 달리한 경우에 있어서도, 적정한 침지 시간이 달라질 수도 있으나, 침지 시간이 너무 짧으면 PSS가 탈리되기에 시간이 부족하고 재현성도 떨어질 우려가 있다.

[0038] 또한, 황산 또는 황산유도체의 농도는 비교적 초고농도로 사용하는 것이 바람직하다. 75 내지 100 부피%로 함유하는 황산 또는 황산유도체의 수용액을 사용하여 제조한 전극의 전기적 특성이 비교적 양호하게 나타났다. 보다 바람직하게는 80 내지 100 부피%로 황산 또는 황산유도체를 함유하는 용액을 사용하는 것이 좋다. 가장 바람직하게는 100 부피%의 황산, 즉, 물 등의 용매가 함유되지 않은 순수한 황산을 사용하여 제조한 전극의 전기적 특성이 가장 우수하게 나타났다. 참고로, 상기 농도를 몰(M)로 계산하면 황산 70 부피%일 때 13.1M, 황산 75부피%



일 때 14.1M, 황산 80 부피%일 때 15.0 M 그리고 황산 100 부피%일때 18.8 M 이다.

- [0039] 상기 침지 과정에서, PEDOT:PSS로부터 탈리된 과량의 분리된(uncoupled) PSS와 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 또는 그의 유도체는 기재 및 PEDOT:PSS 박막의 표면에 부착되어 있을 수 있는데, 충분한 양의 세척제로 세척하여 제거할 수 있다. 상기 세척제는 물일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니며, 그 중에서도 탈이온수를 사용하는 것이 바람직하다. 한편, PEDOT:PSS 구조 유지에 필요한 최소량의 PSS는 PEDOT에 재편성되어 상대이온으로 작용한다.
- [0040] PEDOT는 전도성의 물질이나, PSS는 비전도성의 물질이므로 PEDOT:PSS의 구조 유지에 필요한 최소한의 PSS만을 남김으로써 전기전도도의 향상을 꾀할 수 있는 것으로 사료된다.
- [0041] 황산을 처리하기 전의 PEDOT:PSS 복합체의 PEDOT:PSS의 몰비율이 약 1:2.0 정도이었다면, 75 내지 100 부피%의 황산 처리 및 세척 후의 PEDOT:PSS의 몰비율은 약 1.6 내지 2.0:1 정도로 변하여, PSS의 비율이 극히 낮아졌음을 확인하였다. 이러한 PEDOT:PSS의 몰비율의 상승은 전하밀도 상승으로 연결됨을 예상할 수 있다. 본 연구 결과에 따르면, 가장 최적으로 전기적 특성을 보여주는 경우의 PEDOT:PSS의 몰비율은 대략 2.0:1로 확인되었다.
- [0042] 또한, 황산을 처리하기 전의 PEDOT:PSS 복합체의 PEDOT:PSS의 결정도가 약 15% 정도이었다면, 75 내지 100 부피%의 황산 처리 및 세척 후의 PEDOT:PSS의 결정도는 40% 이상으로 변하여, PSS의 비율이 극히 낮아짐에 따라 결정도의 상승이 이루어졌음을 확인하였다. 이러한 PEDOT:PSS의 결정도의 상승은 전하의 운동성 상승으로 연결됨을 예상할 수 있다. (도 7)
- [0043] 전기전도도 관점에서 상기 결정도는 40% 이상이 좋으며, 바람직하게는 46% 이상, 보다 바람직하게는 48% 이상, 가장 바람직하게는 50% 이상이 선호된다. 다만, 상기 결정도는 높을수록 좋으므로 특별히 상한은 정하지 않는다.
- [0044] 상기 세척된 박막을 60 내지 160℃의 온도에서 건조한다.
- [0045] 상기 PEDOT:PSS 조성물이 코팅된 기재를 열풍건조, 진공건조 또는 자외선(IR)건조함으로써, 기재에 고정된 형상의 전극이 형성된다.
- [0046] PEDOT:PSS로부터 PSS가 탈리된 자리에 황산 또는 황산유도체, 물이 존재할 수 있는데, 지나치게 고온에서 건조시키면 PEDOT이 결정으로 형성되기 전에 이러한 액상의 물질이 증발해버린다는 문제가 있고, 지나치게 낮은 온도에서 건조시키면 액상의 물질이 PEDOT 사이에 존재하여 π-π 상호작용을 저해하는 것으로 사료되나, 낮은 온도에서도 건조 시간을 10분 이상으로 충분히 길게 하면 이러한 문제를 줄일 수 있을 것이다.
- [0047] 도 11은 본 발명의 일 실시예에 따른 유기전자소자(100)를 나타낸 개략도이다.
- [0048] 도 11을 참조하면, 기관(110) 상에 제1 전극(120), 정공수송층(130), 광활성층(140), 전자수송층(150) 및 제2 전극(160)을 차례로 형성할 수 있다. 여기서, 상기 정공수송층(130) 및 전자수송층(150)은 생략될 수 있다. 더구나, 본 발명의 PEDOT:PSS를 애노드로 사용하는 경우에는 기존의 ITO 전극에서 정공수송층으로 기능하던 PEDOT:PSS를 별도로 구비할 필요가 없다는 장점이 있다.
- [0049] 상기 기관(110)은 유기전자소자를 지지하기 위해 사용되는 것으로 유리, 석영, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 SiC 등에서 선택된 광투과성 무기물 기관일 수 있으나, 이에 한정하지 않으며, 본 발명에서 고농도의 강산을 사용한다는 점에서 부식의 염려가 없는 소재를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0050] 상기 제1 전극(120)은 본 발명에서 제조된 PEDOT:PSS 박막 형태의 광투과 전극일 수 있다. 이는 통상의 ITO(Indium Tin Oxide)막을 대체하는 구성요소이다.

- [0051] 상기 정공수송층(130)은 외부 회로를 통해 공급받은 정공을 상기 제1 전극(120)으로부터 상기 광활성층(140)으로 용이하게 수송하거나(유기발광소자인 경우), 상기 광활성층(140)에서 발생한 정공을 상기 제1 전극(120)으로 용이하게 수송하는(유기태양전지인 경우) 역할을 수행할 수 있다. 이와 더불어, 상기 정공수송층(130)은 상기 제1 전극(120)의 표면 거칠기를 완화시키는 완충층의 역할을 수행할 수 있다. 또한, 상기 정공수송층(130)의 LUMO(Lowest Unoccupied Molecular Orbital) 준위는 광활성층(140)의 LUMO 준위보다 높아 전자가 광활성층(140)으로부터 제1 전극(120)으로 유입되는 것을 막는 전자저지층으로서의 역할을 수행할 수도 있다.
- [0052] 이러한 정공수송층(130)은 유기 태양전지의 경우 폴리(스티렌설포네이트)(poly(styrenesulfonate, 이하, PSS) 및 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)(poly(3,4-ethylenedioxy-thiophene, 이하, PEDOT)의 혼합물이 사용될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0053] 유기발광소자의 정공수송층(130)은 트리페닐린, 페릴린, 피렌, 테트라센, 안트라센 계열, NPD 계열, TPD 계열 및 광전도성 고분자 중에서 선택된 하나 이상을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0054] 상기 광활성층(140)은 발광층(light emitting layer) 또는 광전변환층(photoelectric conversion layer)일 수 있다. 여기서, 발광층이란 외부에서 공급받은 전자와 정공의 결합에 의해 빛을 생성하는 층을 말하며, 광전변환층이란 외부에서 공급받은 빛에 의해 전자-정공쌍(exciton, 여기자)의 생성 및 각각의 전하로의 분리가 일어나는 층을 말한다. 상기 광활성층(140)을 발광층 또는 광전변환층으로 구성하는 경우, 상기 유기전자소자(100)는 각각 유기발광소자(organic light emitting device) 또는 유기태양전지(organic solar cell)로 제조할 수 있다.
- [0055] 상기 발광층 및 상기 광전변환층의 재료는 특별히 제한되지 않으며, 다양한 고분자 또는 저분자계 유기물을 사용할 수 있다.
- [0056] 예를 들어, 상기 발광층의 재료는 폴리아닐린(polyaniline)계, 폴리피롤(polypyrrole)계, 폴리아세틸렌(polyacetylene)계, 폴리에틸렌다이옥실티오펜(poly(3,4-ethylenedioxythiophene), PEDOT)계, 폴리페닐렌비닐렌(polyphenylenevinylene, PPV)계, 폴리플루오렌(polyfluorene)계, 폴리파라페닐렌(polyparaphenylene, PPP)계, 폴리알킬티오펜(polyalkylthiophene)계, 폴리피리딘(polypyridine, PPy)계, 폴리비닐카바졸(polyvinylcarbazole)계 또는 이들의 공중합체 중에서 선택되거나, 적절한 호스트/도판트계 물질로부터 선택될 수 있다.
- [0057] 예를 들어, 상기 광전변환층의 전자 주개 물질의 재료로는 폴리티오펜(polythiophene)계, 폴리플루오렌(polyfluorene)계, 폴리아닐린(polyaniline)계, 폴리카바졸(polycarbazole)계, 폴리비닐카바졸(polyvinylcarbazole)계, 폴리페닐렌(polyphenylene)계, 폴리페닐비닐렌(polyphenylvinylene)계, 폴리실란(polysilane)계, 폴리이소티아나프타넨(polyisothianaphthanene)계, 폴리티아졸(polythiazole)계, 폴리벤조티아졸(polybenzothiazole)계, 폴리티오펜옥사이드(polythiopheneoxide)계, 또는 이들의 공중합체일 수 있다. 일 예로서, 상기 전자 주개 물질은 상기 폴리티오펜계의 한 종류인 폴리(3-헥실티오펜)(poly(3-hexylthiophene), P3HT)이거나, 상기 고분자들의 공중합체인 PCPDTBT(poly [2,6-(4,4-bis-(2-ethylhexyl)-4H-cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophene)-alt-4,7-(2,1,3-benzothiadiazole)], PCDTBT(poly[N-9'-heptadecanyl-2,7-carbazolealt-5,5-(4',7'-di-2-thienyl-2',1',3'-benzothiadiazole)]) 또는 PFDTBT(poly(2,7-(9-(2'-ethylhexyl)-9-hexyl-fluorene)-alt-5,5-(4',7'-di-2-thienyl-2',1',3'-benzothiadiazole)))일 수 있다. 또한, 예를 들어, 상기 광전변환층의 전자 받개 물질은 C<sub>60</sub> 내지 C<sub>84</sub>의 풀러렌(fullerene) 또는 그 유도체, 페릴렌(perylene), 고분자 또는 양자점(quantum dot)일 수 있다. 상기 풀러렌 유도체는 PCBM, 일 예로서, PCBM(C<sub>60</sub>)([6,6]-phenyl-C<sub>61</sub>-butyric acid methyl ester) 또는 PCBM(C<sub>70</sub>)([6,6]-phenyl-C<sub>71</sub>-butyric acid methyl ester)일 수 있다.
- [0058] 상기 전자수송층(150)은 외부 회로를 통해 공급받은 전자를 상기 제2 전극(160)으로부터 상기 광활성층(140)으로 용이하게 수송하거나(유기발광소자인 경우), 상기 광활성층(140)에서 발생한 전자를 상기 제2 전극(160)으로 용이하게 수송하는(유기태양전지인 경우) 역할을 할 수 있다. 이와 더불어, 상기 전자수송층(150)은 상기 광활성층(140)에서 발생한 정공이 상기 제2 전극(150)으로 유입되는 것을 막는 정공저지층으로서의 역할을 수행할

수도 있다. 이러한 전자수송층(150)은 일 예로, 티타늄 산화물층일 수 있다. 상기 티타늄 산화물층은 산소나 수증기 등이 상기 광활성층(140)에 침투함으로써 인하여 소자의 열화(degradation)를 방지할 수 있고, 상기 광활성층(140)에 도입되는 광량을 증대시키기 위한 광학 스페이서(optical spacer)로서의 역할과 함께 유기전자소자의 수명을 증대시켜 주는 수명증대층의 역할도 수행할 수 있다. 상기 티타늄 산화물층은 졸-겔법을 사용하여 형성될 수 있다.

[0059] 상기 제2 전극(160)은 상기 제1 전극(120)에 비해 일함수가 작은 전극으로서, 금속 또는 전도성 고분자 전극일 수 있다. 일 예로서, 상기 제2 전극(160)은 Li, Mg, Ca, Ba, Al, Cu, Ag, Au, W, Ni, Zn, Ti, Zr, Hf, Cd, Pd, Cs 및 이들의 합금 중에서 선택되는 어느 하나의 금속 전극일 수 있다. 상기 제2 전극(160)이 금속 전극인 경우 열기상증착, 전자빔증착, 스퍼터링 또는 화학적 증착에 의해 형성하거나, 금속을 포함한 전극 형성용 페이스트를 도포한 후 열처리하여 형성할 수 있다. 하지만 이에 한정되는 것은 아니다.

[0060] 이하, 실시예를 통해 본 발명을 상세히 설명한다. 다만, 하기 실시예는 본 발명을 보다 상세히 설명하기 위한 예일 뿐, 본 발명의 권리범위를 제한하지는 않는다.

[0061] **[실시예]**

[0062] **제조예1: PEDOT:PSS 박막의 제조**

[0063] PEDOT:PSS (Clevios PH1000)을 친수성 실린지 필터(0.45 $\mu$ m)로 여과하여 큰 사이즈의 입자를 제거하였다. 여액을 2 $\times$ 2cm<sup>2</sup>의 유리 또는 구멍난 질화규소 지지 TEM 기체에 스핀-캐스트하고 120 $^{\circ}$ C에서 15 분간 건조하여 PEDOT:PSS 박막을 다수 개 형성하였다.

[0064] 후처리를 위하여, 상온 하에서, 상기 PEDOT:PSS 박막(<100 nm)을 황산(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)(Duksan Pure Chemicals, >95%)의 농도(10~100 vol%)를 달리한 황산용액에 대하여 침지 시간(1~1000분)을 달리하면서 각각 침지하였다.

[0065] 그리고 나서, 상기 박막을 탈이온수로 충분히 세척한 후 잔류하는 물기를 제거하기 위하여 다양한 온도(60~120) $^{\circ}$ C에서 10 분 이상 건조하였다.

[0066] 선명한 XRD 패턴을 얻기 위하여, 상술한 바와 동일한 프로세스에 따라 실리콘 기체 위에 여과된 PEDOT:PSS 용액을 드롭 캐스팅(drop casting)하여 PEDOT:PSS 박막(>10 $\mu$ m)을 제조하였다. 그러나, 상세한 공정 조건은 다음과 같이 조정하였다: 침지 시간은 3 시간으로 증가시켰고, 건조 조건은 60~80 $^{\circ}$ C에서 1 시간 동안 건조 후, 120 $^{\circ}$ C에서 30 분 동안 건조하여 본 발명의 PEDOT:PSS 박막을 얻었다.

[0067] 또한, 후처리 용액으로서 황산 이외의 황산유도체 용액, 즉, 트리플루오르메탄술포산(CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H) (Sigma-Aldrich Chemical Co., 98%), 파라톨루엔술포산, 비스트리플루오르메탄술포나이드, 벤젠술포산, 4-술포프탈산 용액에 대해서도 PEDOT:PSS 박막을 각각 10 분 이상 침지하고, 나머지는 조건은 동일하게 하여 PEDOT:PSS 박막을 얻었다.

[0068] **분석예1: PEDOT:PSS 박막의 특성 분석**

[0069] 제조예1에서 제조한 PEDOT:PSS 박막의 특성 분석은 다음과 같은 방법을 사용하였다.

[0070] 먼저 저항은 4분 탐침법(four-point probe method)에 의하여 측정하였다. Keithley 2400 Source Meter unit을 사용하여 전류를 인가하였고, HP 34401A multimeter을 사용하여 전압 강하를 측정하였다. 박막 두께는 Surfcoorder ET-3000 profilometer (Kosaka Laboratory Ltd.)를 사용하여 측정하였다. XRD 패턴은 Rigaku D/max-2500 diffractometer를 사용하여 얻었고, TEM 이미지는 Tecnai G<sup>2</sup> F30 S-Twin microscope를 사용하여 얻었으며, 흡수 스펙트럼은 Perkin-Elmer Lambda 750 UV/Vis/NIR spectrophotometer를 사용하여 얻었다. 이러한 데이터를 토대로 하여, 각 제조조건 별로 얻어진 PEDOT:PSS 박막의 PSS에 대한 PEDOT의 몰비, 결정도, 전도도를 하기 표 1에 정리하였다. 다만 하나의 샘플 No.에 기재된 데이터는 동일한 조건에서 제조된 샘플들에 대한 측정치의 평균값을 의미할 수 있으므로, 실제 측정 데이터는 하기 표 1의 데이터에서 오차 범위  $\pm$ 5% 내에 존재할 수 있다. 가

령 PSS에 대한 PEDOT의 몰비 1.9는 약 2.0를 의미할 수도 있다.

표 1

[0071]

샘플 No.	황산비율 (vol%)	처리온도 (°C)	처리시간 (분)	PSS에 대한 PEDOT의 몰비	결정도 (%)	전도도 (S/cm) (평균값)
1	pristine	120	10	0.53	15	1.13
2	10	120	10	0.59	16	70
3	20	120	10	0.65	18	117
4	30	120	10	0.62	20	320
5	40	120	10	0.59	22	730
6	50	120	10	0.56	24	1150
7	60	120	10	0.78	29	1420
8	70	120	10	1.3	36	1890
9	72.5	120	10	1.4	38	2030
10	75	120	10	1.6	40	2400
11	77.5	120	10	1.7	44	2500
12	80	120	10	1.8	46	3700
13	90	120	10	1.9	48	4000
14	100	120	10	1.9	51	4200
15	100	60	10	1.9	49	4010
16	100	80	10	1.9	47	3800
17	100	100	10	1.9	48	4050
18	100	140	10	1.9	47	3800
19	100	160	10	1.9	45	3400
20	100	120	1	1.9	51	4200
21	100	120	2	1.9	51	4200
22	100	120	3	1.9	51	4200
23	100	120	5	1.9	51	4200
24	100	120	8	1.9	51	4200
25	100	120	10	1.9	51	4200
26	100	120	12	1.9	51	4200
27	100	120	20	1.9	51	4200
28	100	120	30	1.9	51	4200
29	100	120	100	1.9	51	4200
30	100	120	1000	1.9	51	4200

[0072]

PEDOT:PSS 박막을 다양한 농도의 황산 및 황산 유도체로 처리하여 나타나는 전기적 성질의 변화와 구조적 변화를 관찰하였다(도 3 및 도 4).

[0073]

전도도는 처리 용매의 농도가 증가함에 따라 증가하였는데(표 1의 샘플 No. 1~14), 황산의 농도가 60% 이하에서는 1,500 S/cm 미만의 전기전도도를 보여주다가 75%에서는 2400 S/cm, 80%에서는 3,700 S/cm, 100%에서는 4,380 S/cm (측정치 최대값)의 전기전도도를 보여주었다(표 1 및 도 3(a)). 황산 농도 75~80% 구간대에서 전도도가 급격히 증가하였는데, 이러한 전기전도도의 급격한 증가는 황산의 농도 80% 이상에서는 현저한 구조적 변화가 일어났음을 의미한다.

[0074]

처리 용매를 달리하여 전도도를 관찰한 결과, 농도를 100%으로 처리하였을 때 최고 전도도 (황산(1): 4,380 S/cm (측정치 최대값); 트리플루오르메탄술폰산(2): 3,600 S/cm; 파라톨루엔술폰산(3): 2,160 S/cm; 비스트리플루오르메탄술폰이미드(4): 2,300 S/cm; 벤젠술폰산(5): 1,980 S/cm; 4-술폰프탈산(6): 2,420 S/cm)를 나타내었다(도 6(c)).

[0075]

황산 뿐만 아니라 술폰산 작용기를 가지는 황산유도체 역시 PEDOT:PSS의 면저항을 낮추고 전기 전도도를 향상시키는 것을 확인하였다(도 6(b)).

- [0076] 전기전도도는 건조 온도에 따라서도 달라지는데(표 1의 샘플 No. 14~19), 처리온도가 60~160℃의 구간에서 전도도 3,800 S/cm 이상의 양호한 결과를 보여주었다. 또한, 도 3(b)를 참조하면, 110℃ 및 120℃에서 건조한 경우 4,000 S/cm 이상의 전기전도도를 보여주었다. 120℃에서 건조한 경우 가장 좋은 전기전도도를 보여주었으나, 그보다 낮거나 높은 온도에서 건조한 경우는 전기전도도가 떨어졌다. 이는 PEDOT:PSS로부터 PSS가 탈리된 자리에 황산 또는 황산유도체, 물이 존재할 수 있는데, 지나치게 고온에서 건조시키면 PEDOT이 결정으로 형성되기 전에 이러한 액상의 물질이 증발해버린다는 문제가 있고, 지나치게 낮은 온도에서 건조시키면 액상의 물질이 PEDOT 사이에 존재하여  $\pi$ - $\pi$  상호작용을 저해하는 것으로 사료된다.
- [0077] 처리 용매(ex. 황산)의 처리시간에 따른 전기전도도의 변화를 관찰하였으나(표 1의 샘플 No. 20~30), 100% 황산을 용매로 사용한 경우 전도도의 변화는 관찰되지 않았으며, 재현성 또한 큰 변화가 없었다. 따라서, 용매의 처리 시간이 전도도 증가에 결정적인 역할을 하지는 않는 것으로 판단된다.
- [0078] 도 4(a)는 다양한 농도의 황산으로 처리한 PEDOT:PSS 박막의 XRD 패턴을 나타낸다. 황산을 처리하지 않은(Pristine) 경우, 상기 XRD 패턴은 4개의 특징적 피크들을 나타내었다:  $2\theta=3.8^\circ$  ( $d=23\text{\AA}$ ),  $6.6^\circ$  ( $d=13.4\text{\AA}$ ),  $17.7^\circ$  ( $d=5.0\text{\AA}$ ),  $25.6^\circ$  ( $d=3.5\text{\AA}$ )
- [0079]  $2\theta=3.8^\circ$  및  $6.6^\circ$  은 각각 PEDOT과 PSS의 두 개의 분리된 라멜라 적층 거리  $d(100)$ 에 해당하고,  $2\theta=17.7^\circ$  및  $25.6^\circ$  은 각각 PSS의 amorphous halo와 PEDOT 간의 거리를  $d(010)$ 에 해당한다(도 4(b)).
- [0080] 처리한 황산의 농도가 증가함에 따라 XRD 패턴의 모양도 점차적으로 변화하였다. 20% 및 50%의 황산으로 처리한 경우  $2\theta=3.8^\circ$  및  $6.6^\circ$  의 피크는 약  $0.4^\circ$  낮은 쪽으로 이동하였고 XRD 데이터 상의 강도는 증가하였다. 이는 라멜라 적층 간격이 증가하였고 결정도도 향상되었음을 의미한다.
- [0081] 그러나, 전기전도도의 데이터와 일관되게, 80%의 황산을 처리한 경우 현저한 변화가 관찰되었는데,  $2\theta=4.4^\circ$  및  $6.2^\circ$  ( $d_{(100)}$ )와  $2\theta=9.2^\circ$  및  $13.3^\circ$  ( $d_{(200)}$ )에서 강한 피크가 관찰되었다. 그리고, 100%의 황산으로 처리한 경우,  $2\theta=6.2^\circ$  와  $2\theta=13.3^\circ$  에서 강한 피크를 보여주었다. PEDOT 간의 거리를 나타내는 (010) 흡수 피크는 처리 황산의 농도가 증가할수록 감소하여 PEDOT 간의 적층 결합이 증가한 것으로 이해되며, (100) 면의 흡수 피크가 증가한 것으로 보아 결정성이 크게 향상된 것을 알 수 있다. 이러한 결과를 통해 PEDOT:PSS는 황산의 농도가 증가함에 따라 결정성이 증가하고, PEDOT과 PSS의 두 개의 구별된 라멜라 적층 결합을 선호한다는 것을 알 수 있다.
- [0082] 처리한 황산의 농도에 따른 PEDOT:PSS의 구조적 변화 과정을 밝히기 위하여, BF(Bright Field)-TEM 이미지 및 HAADF-STEM(High-Angle Annular Dark-Field Scanning Transmission Electron Microscope) 이미지를 관찰하였다(도 5).
- [0083] 황산을 처리하지 않은(Pristine) 샘플에서는 알갱이(grains) 구조에서 하얀 PEDOT:PSS 덩어리를 관찰할 수 있고, 20% 및 50%의 황산 처리 샘플에서는 공간적으로 조밀한 상태의 다소 팽창된 알갱이들이 지배적으로 관찰되었으며, 황산의 농도가 80% 이상으로 증가함에 따라 알갱이 구조에서 나노섬유(nanofibril) 형태로 급격한 형태적 전환이 일어남을 관찰할 수 있다. 100% 황산으로 처리한 샘플은 나노섬유의 폭이 대략 10~15nm임을 보여주었다.
- [0084] 이는 황산의 강산성이 PEDOT:PSS 복합체의 재구성을 유도하여 결정성의 나노섬유를 형성함으로써 우수한 PEDOT 망(network)을 형성하였음을 의미한다.
- [0085] 황산의 처리는 또한, PEDOT:PSS 박막의 조성 변화를 가져왔으며, 이는 흡수 스펙트럼을 관찰함으로써 확인할 수 있었다.
- [0086] 도 7(a)을 참조하면, UV 영역의 강한 흡수 피크는 PSS의 페닐기의 영향에 따른 것이고, 가시광 및 IR 영역에서의 넓은 흡수 밴드는 PEDOT의 자유 전자와 관련이 있다. 80%의 황산으로 처리한 결과, UV 영역의 두 개의 강한

흡수 피크가 현저하게 감소하였으나, 더 낮은 에너지(<3.0 eV)에서는 흡수 특성에 변화가 없었다. 이러한 결과는 PEDOT:PSS에 고농도의 황산을 처리하면, PEDOT에는 영향을 주지 않고 PSS 만 선택적으로 제거하는 것을 의미한다. 이는, 황산의 농도가 증가할수록 상술한 바와 같이 "전하가 분리된 전이상태 (charge separated transition state)가 유도되어 PEDOT:PSS로부터 PSS가 분리되어 나온 것으로 짐작할 수 있다. 100%의 황산으로 처리하였을 때 70% 이상의 PSS가 제거되었다.

[0087] 이러한 PSS 함량의 변화는 PSS에 대한 PEDOT의 몰비의 증가(도 7(a))에 따른 전하 밀도( $n$ )의 증가(도 7(c))로 이어졌다. 황산을 처리하지 않은(Pristine) 샘플의 PSS에 대한 PEDOT의 몰비( $R_H$ )는 PEDOT/PSS = 1/1.9 (약 1/2.5 중량비(w/w)에 해당함.)였으나, 100% 황산으로 처리한 샘플의 PSS에 대한 PEDOT의 몰비( $R_H$ )는 대략 PEDOT/PSS = 1/0.5 (약 1/0.7 중량비(w/w)에 해당함.)였다.

[0088] 표 1을 참조하면, 75%의 황산으로 처리한 경우 PSS에 대한 PEDOT의 몰비가 1.6, 80%의 황산으로 처리한 경우 PSS에 대한 PEDOT의 몰비가 1.8, 100%의 황산으로 처리한 경우 PSS에 대한 PEDOT의 몰비가 1.9(약 2.0)로 나타났다.

[0089] PSS 함량의 변화는 또한, 결정도( $X_c$ )의 향상(표 1의 샘플 No. 1~14, 도 7(d))에 따른 전하 이동도( $\mu$ )의 증가(도 7(d))로 이어졌다. 따라서, PEDOT:PSS의 결정성 증가와 같은 구조적 변화는 전기전도도 증가에도 영향을 미친 것으로 사료된다.

[0090] 표 1을 참조하면, 75%의 황산으로 처리한 경우 결정도가 40%, 80%의 황산으로 처리한 경우 결정도가 46%, 100%의 황산으로 처리한 경우 결정도가 51%로 나타났다.

[0091] 이와 같이 제조된 PEDOT:PSS 박막의 전극으로서의 성능을 평가하기 위하여 성능지수(figure of merit)을 구하여 보았다.

[0092] 성능지수( $\sigma_{dc}/\sigma_{op}$ )는 다음의 식을 통해서 구할 수 있다.

$$\%T(\lambda) = \left(1 + \frac{Z_0}{2R_s} \frac{\sigma_{op}(\lambda)}{\sigma_{dc}}\right)^{-2} \times 100$$

[0093]

[0094] 여기서  $Z_0$ 는 상수이고, 파장( $\lambda$ ) 550 nm를 기준으로 한 투과도(%T)와 면저항( $R_s$ )을 대입하면 성능지수

( $\sigma_{dc}/\sigma_{op}$ )를 계산할 수 있다. 도 8a를 참조하면, 황산 처리한 PEDOT:PSS의 다양한 박막두께에서 얻은 면저항 대 투과도 결과를 사각 점으로 나타내었고, 이로부터 위의 식을 피팅하여 곡선으로 나타내었으며 평균 성능지수=72.2를 얻을 수 있었다. 이 수치는 현재까지 보고된 전도성 고분자 박막의 성능지수 중 가장 높은 값에 해당한다. 참고로, %T=90%에서 면저항( $R_s$ )은 46.1  $\Omega$ /sq이었다.

[0095] **제조예2: 폴리머 태양전지의 제조**

[0096] 100% 황산( $H_2SO_4$ )-처리 PEDOT:PSS 박막(샘플 No. 14)을 애노드로 사용하여 glass/anode/PEDOT:PSS(30 nm)/PTB7:PC<sub>71</sub>BM(90 nm)/Ca(20 nm)/Al(100 nm) 구조의 폴리머 태양전지를 제조하였다.

[0097] 비교를 위하여 ITO를 애노드로 사용하여 동일한 구조의 폴리머 태양전지를 제조하였다.

[0098] 애노드에 사용된 PEDOT:PSS와 상이한 PEDOT:PSS 수용액(Clevios P AI 4083)을 정공 수송층(HTL)로 사용하였다. 각각의 전극에 HTL을 스펀 코팅하고 140°C에서 10 분 동안 건조하였다. 그리고 나서, 3 vol%의 1,8-다이이오도 옥탄(diiodooctane)이 첨가된 클로로벤젠에 PTB7 및 PC<sub>71</sub>BM(1:1.5 by wt%)의 혼합물을 함유하는 용액을 상기

PEDOT:PSS 층 상에 스핀-캐스트하고 질소-충진 글러브 박스 내에서 70°C 온도에서 10 분동안 건조하였다. 마지막으로, 고진공 조건( $4 > 10^{-7}$  Torr) 하에서 열증착에 의하여 Ca 및 Al을 증착하였다.

[0099] **분석예2: 폴리머 태양전지의 특성 분석**

[0100] 100 vol% 황산으로 처리한 PEDOT:PSS 박막(샘플 No. 14)과 ITO를 각각 유기 박막 태양전지의 전극으로 사용했을 때의 성능 평가 결과를 하기 표 2에 정리하였다.

[0101] 개방전압( $V_{oc}$ ), 단락전류( $J_{sc}$ ), 채움계수(FF), 광전변환효율(PCE)은 모두 ITO 전극을 대체할 만한 수준으로 평가 된다.

**표 2**

Anode	$V_{oc}(V)$	$J_{sc}(mA \cdot cm^{-1})$	FF	PCE(%)
ITO	0.73	14.5	0.68	7.2
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -PEDOT:PSS	0.73	13.9	0.65	6.6

[0103] 본 발명에서 100% 황산으로 처리한 PEDOT:PSS 박막을 애노드로 사용하였을 때 면저항 46.1 Ω/sq 그리고 90% (550 nm 흡수 영역)이상의 투과도를 나타내었다. 이러한 플라스틱 전극을 이용하여 유기태양전지를 제작한 결과 ITO를 사용하였을 때와 거의 유사한 (>95%) 에너지변환 효율을 나타냄을 확인하였으며, 이로써 ITO를 대체할 수 있는 인쇄형 플라스틱 전극으로의 높은 가능성을 나타내었다(도 9).

[0104] **제조예3: 폴리머 발광소자의 제조**

[0105] 100% 황산(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)-처리 PEDOT:PSS 박막(샘플 No. 14)을 애노드로 사용하여 glass/anode/aryl-substituted poly(para-phenylene vinylene) derivative (P-PPV)(60 nm)/Ca(20 nm)/Al(100 nm)구조의 폴리머 발광소자를 제조하였다.

[0106] 비교를 위하여 ITO를 애노드로 사용하고 그 위에 PEDOT:PSS(30 nm)를 정공 수송층(HTL)으로 추가 코팅하고 나머지는 동일한 구조의 폴리머 발광소자를 제조하였다.

[0107] HTL은 스핀 코팅하고 140°C에서 10 분 동안 건조하였다.

[0108] 각각의 전극 위에 톨루엔에 녹아있는 P-PPV 용액(0.5 wt%)을 스핀-캐스트하고 질소-충진 글러브 박스 내에서 80 °C 온도에서 10 분 동안 건조하였다. 마지막으로, 고진공 조건( $4 \times 10^{-7}$  Torr) 하에서 열증착에 의하여 Ca 및 Al을 증착하였다.

[0109] **분석예3: 폴리머 발광소자의 특성 분석**

[0110] LED 구조는 PEDOT:PSS 정공 수송층을 코팅한 ITO 전극 위에 광활성층을 코팅하고 Ca, Al을 증착한 구조(비교 예), 또는 정공 수송층의 역할을 동시에 하는 100% 황산 처리한 PEDOT:PSS 전극 위에 광활성층을 코팅하고 Ca, Al을 증착한 구조(발명예)이다. 도 10a에 각 층의 에너지 준위를 간략히 나타내었다.

[0111] 황산 처리한 PEDOT:PSS 전극(PEDOT-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)은 ITO 전극에 대비하여 대등한 LED 전극 특성을 보인다(도 10b). 또한 PEDOT:PSS 전극은 ITO 전극과 달리 추가적인 정공 수송층이 필요 없다는 장점을 지니고 있다.

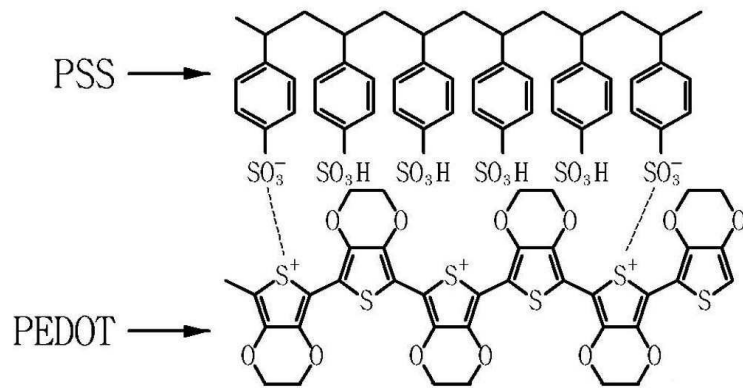
[0112] 이와 같이, 본 발명에서는 황산(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) 또는 황산유도체의 농도, 처리 온도, 및 세부적인 제조 공정 조건을 조절

함으로써, PEDOT:PSS 박막의 결정화를 유도하여 ITO를 대체할 만한 전기전도도를 실현하였고, 이는 "전하가 분리된 전이상태"를 통한 PSS의 탈리를 통해 이루어졌음을 밝혔다.

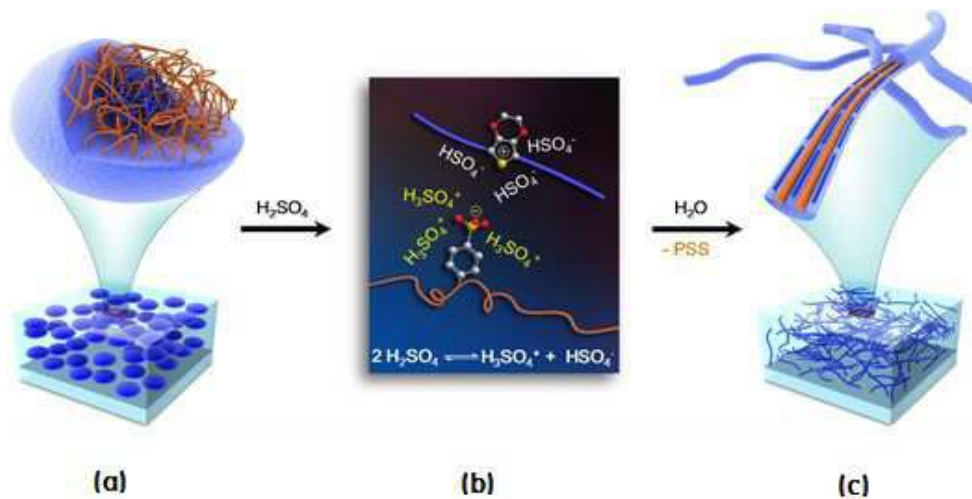
[0113] 본 발명의 PEDOT:PSS 박막은 전자 소자에 포함되어 활용될 수 있으며, 예를 들어, 전계효과 트랜지스터, 박막 트랜지스터, 광학 센서, 발광소자, 광검출기, 광자기 메모리 소자, 평면 디스플레이, 플렉서블 소자, 태양전지, EL(electroluminescence) 소자, PL(photoluminescence) 소자, CL(Cathodeluminescence) 소자, 슈퍼커패시터, 전기변색 (electrochromic) 소자 등 다양한 응용분야에 적용될 수 있다. 특히, 태양전지 및 발광소자와 같은 광 소자에서 투명전극으로 활용성이 기대된다.

도면

도면1

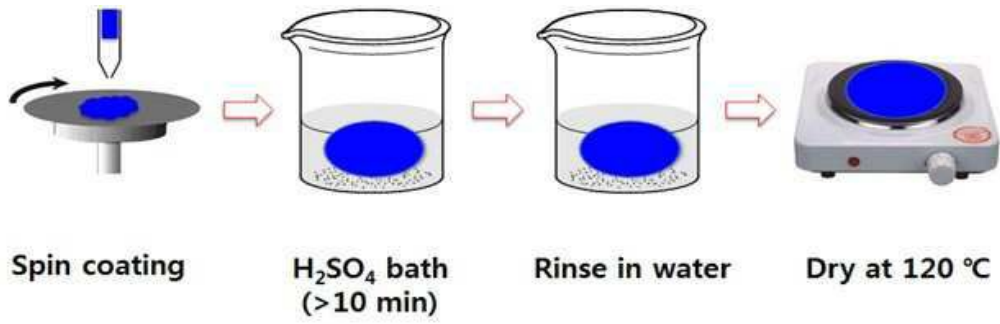


도면2a

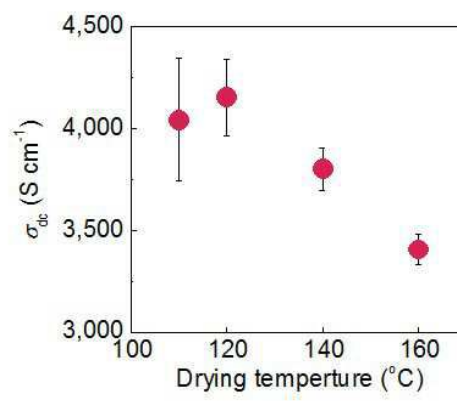
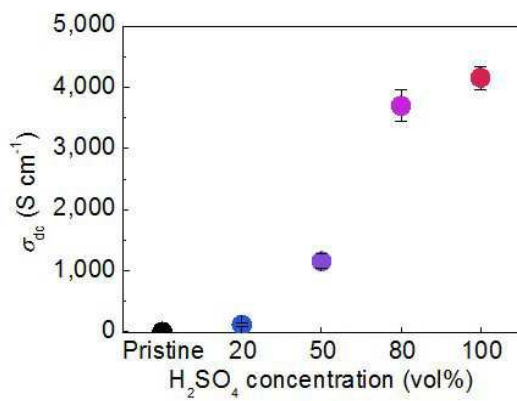




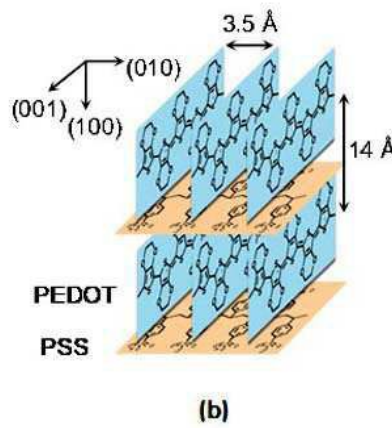
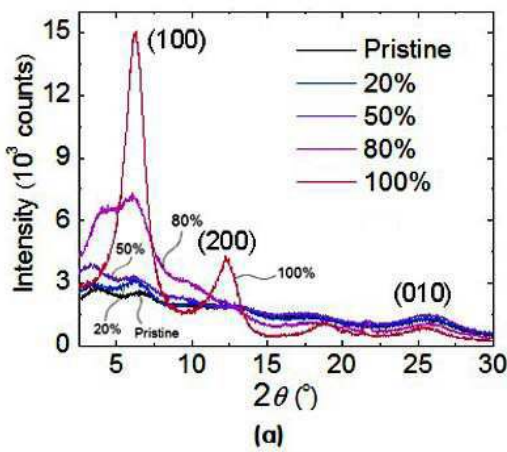
도면2b



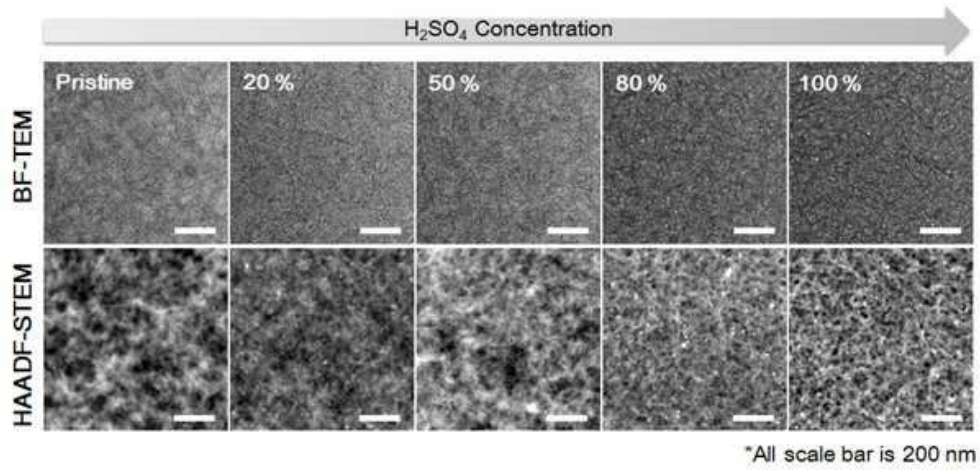
도면3



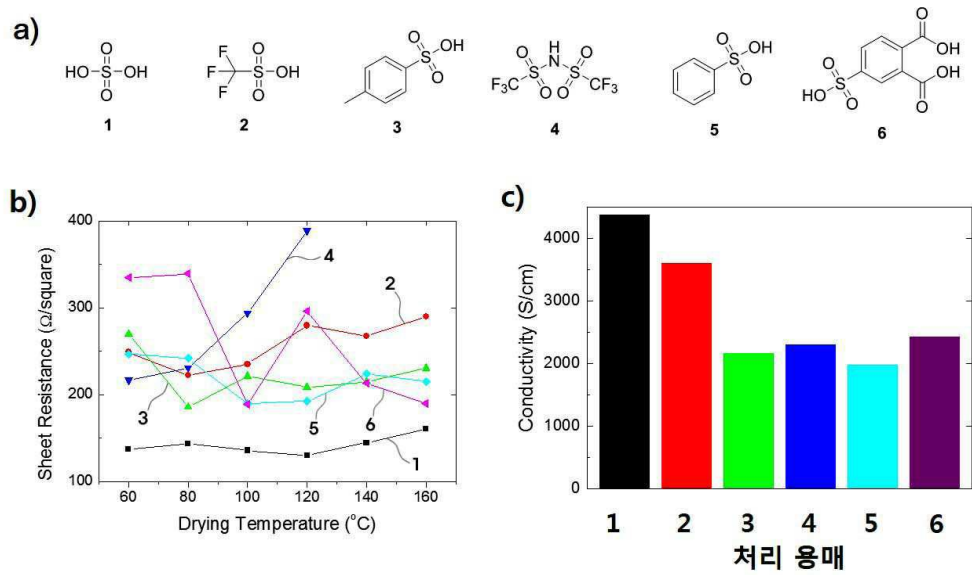
도면4



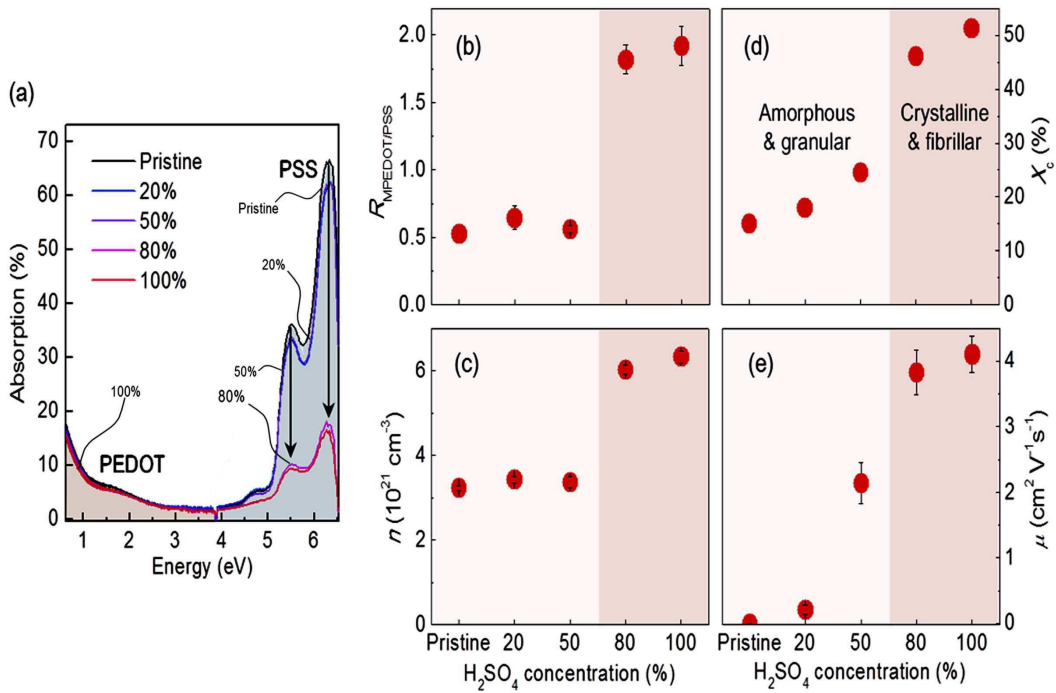
도면5



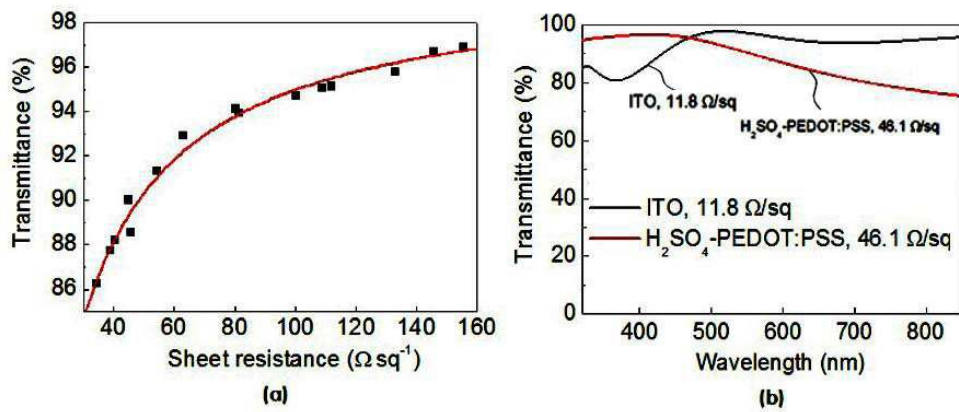
도면6



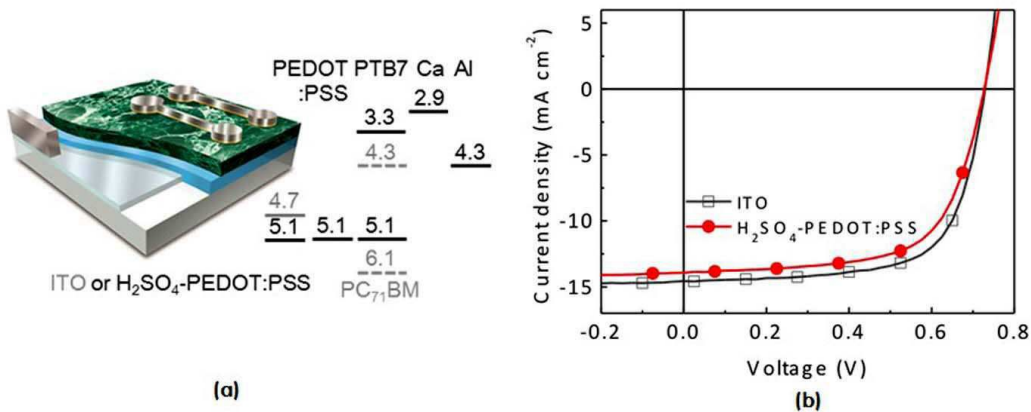
도면7



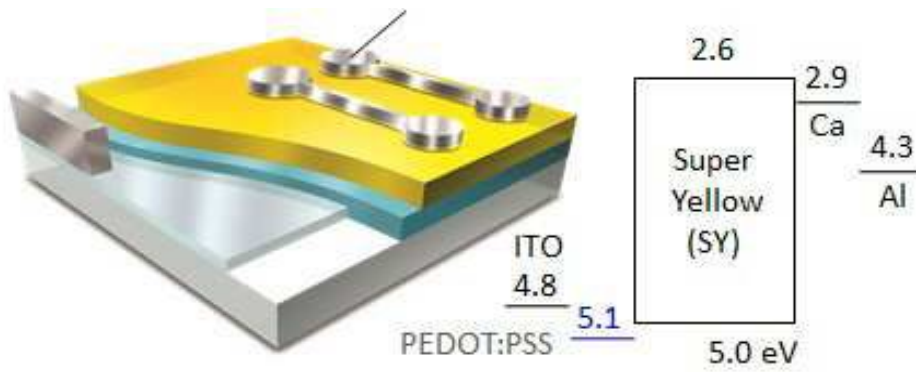
도면8



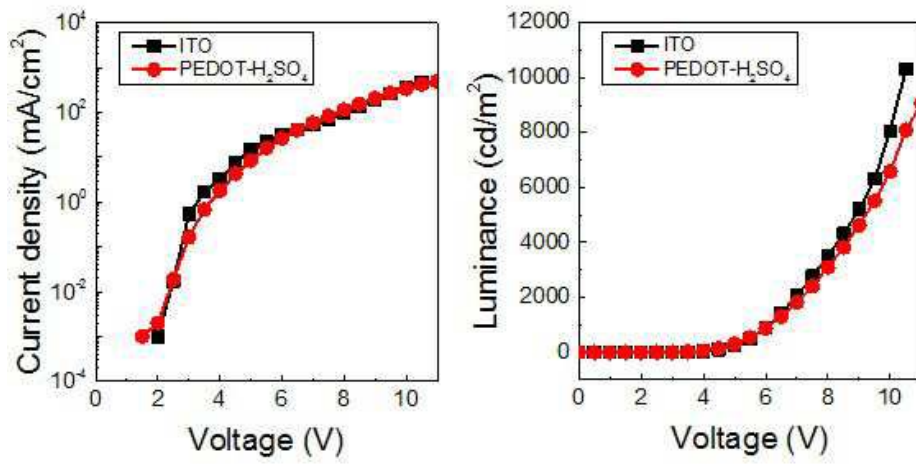
도면9



도면10a



도면10b



도면11

