

전도성 폴리아닐린을 이용한 유기박막 투명전극의 제조 및 특성

오선주 · 이의진^{††} · 윤종진 · 정명조 · 이석현[†] · 이상호^{††,*} · 차은희^{†††} · 이재관^{†††,*}

(주)엘파니, [†]아주대학교 응용화학생명공학부

^{††}한국생산기술연구원 융복합연구본부, ^{†††}호서대학교 융합기술연구소

(2010년 7월 14일 2010년 접수: 2010년 7월 29일 채택)

Preparation and Characterization of Organic Thin-Film Transparent Electrode using Conducting Polyaniline

Sun Joo Oh, Ue Jin Lee^{††}, Jong Jin Yoon, Myung Jo Jung, Suck Hyun Lee^{††},
Sang Ho Lee^{†††,*}, E.H.Cha^{†††}, and Jae Kwan Lee^{†††,*}

ELPANI CO., Ltd., Gyeonggi, 445-842, Korea

[†]Applied Chemistry and Biological Engineering, Ajou University, Gyeonggi, 443-749, Korea

^{††}Fusion Technology R&D Division, Korea Institute of Industrial Technology, Gyeonggi, 426-173, Korea

^{†††}Research Center for Convergence Technology, Hoseo University, Chungnam, 336-795, Korea

(Received July 14, 2010 : Accepted July 29, 2010)

초 록

전도성 폴리아닐린을 합성하여 용액 공정을 적용한 유기박막 투명전극을 제조, 그 특성을 조사하였다. 용액에 분산된 폴리아닐린을 스핀코팅하여 얻어진 박막 전극은 200 nm의 두께에서 $380 \Omega/\square$ 의 면저항을 보였고, 450 nm 이상의 파장에서 85% 이상의 균일한 광투과성을 나타내었다. 전극의 130°C 이상의 온도변화에서는 비교적 높은 저항변화율이 관찰되었다.

Abstract : The highly conductive polyaniline was synthesized and investigated on the properties of its thin film electrode fabricated by solution process. The transmittance and sheet resistance of the polyaniline thin film of 200 nm thickness were observed in 85% in absorption range above 450 nm and $380 \Omega/\square$, respectively. The sheet resistance of the polyaniline was largely varied above 130°C annealing temperature.

Keywords : Transparent conducting electrode, Polyaniline, Solution processing

1. 서 론

최근 들어 많은 관심을 받고 있는 염료감응 태양전지 및 폴리머 태양전지와 같은 유기 박막형 태양전지 기술의 급속한 발전을 통해, 투명하고 유연하며 다양한 색구현이 가능해지면서 기존의 실리콘 기반의 무기 태양전지가 구현하기 어려운 새로운 응용이 가능하게 되었다. 또한 이

러한 유기 박막형 태양전지는 깨지지 않는 물질(예를 들면 강화유리, 플라스틱 기판) 위에 박막형태로 태양전지를 실현시킬 수 있어 기존의 실리콘 태양전지의 단점을 보완할 수 있고, 사용 재료비의 절감이 가능해 경제적으로 만들 수 있는 장점을 가지고 있다.¹⁻⁵⁾ 그러나 아직까지 이러한 유기 박막형 태양전지에서 투명기판 전극으로 ITO (tin-doped indium oxide)나 FTO (fluorine-doped tin oxide)와 같은 무기 반도체 박막 투명전극들이 주로 적용되고 있다. 하지만, 무기 반도체 박막 투명전극들은 그

*E-mail: sholee7@kitech.re.kr(S.H. Lee)
J. K. Lee (jkleee@hoseo.edu)

제조에 있어 박막 증착 반응이 고진공하에서 전압인가 주파수 스퍼터링 방식 또는 고온에서 일어나는 CVD (chemical vapor deposition) 반응을 기반으로 하는 것이 주류를 이루고 있어 양질의 박막을 형성시키기 위해서는 일반적으로 고가의 장치와 가혹한 환경이 필요하며, 이에 따라 기반 소재가 열에 견디는 소재이어야 하고 또 충격에도 강해야 하므로 값비싼 재료가 될 수 밖에 없어 또 다른 경제성 문제를 유발시키는 단점을 가지고 있다.⁶⁻⁹⁾ 또한 일반적으로 톨투를 같은 인쇄 공정을 통해 대량생산을 하기 위해서 유연한 기판을 사용해야 하며, 이를 위해서는 투명 전극의 유연성이 뛰어나야 하는데 ITO는 결정성 무기박막이므로 휨이나 구부림 등의 스트레스를 받게 되면 크랙이 발생하여 전도특성이 낮아지게 된다. 더불어 ITO를 이용한 전극 성막 공정에서 기판에 가해지는 온도가 높으므로 내열성이 뛰어난, 고가의 기판이 사용되어야 한다. 때문에, ITO와 같은 무기물 투명전극을 대체하기 위한 연구가 많은 관심을 받아 왔으며, 유기물을 이용한 전극재료들의 무기물에 비해 가지고 있는 원천적인 능력을 즉, 유기물의 우수한 유연성, 가벼움, 저비용 생산, 환경친화성이라는 대표적인 장점들로 인해, 이에 대한 연구개발들이 지속적으로 진행되어 오고 있다.¹⁰⁾

최근에 절대온도 0°C로 온도가 내려감에 따라 저항이 감소하는 순금속성 유기고분자 재료가 발표되었으며, 폴리아닐린이 800 Scm⁻¹이라는 놀라운 전도도를 갖는 것으로 보고되고 있다.¹¹⁾ Fig. 1은 alternating ring heteroatom backbone 을 가지는 폴리아닐린의 구조를 보여준다. 고분자 골격에 proton과 전자들의 수에 따라 폴리아닐린의 base form은 일반적으로 평균산화상태에 따라 구분되고, 평균산화상태는 (1-y) 산화된 repeat unit의 수 (imine nitroge atoms)로 주어진다. 여기서 y는 0부터 1까지 연속적으로 변할 수 있다. y=0의 경우 전부 oxidized form인 pernigraniline base가 얻어지고 y=1의 경우 완전하게 reduced form인 leucoemeraldine base가 된다. Emeraldine oxidation state (y = 0.5)는 reduced group과 oxidized group이 교대로 구성이 된다. 이러한 폴리아닐린은 그 구조의 양성자 산도 평에 따라 전기 전도도의 증가, 자기적 성질의 변화를 보여주게 된다.¹²⁾

우리는 이러한 폴리아닐린의 높은 전도특성을 이용해, 무기 전극재료들을 대체하는 새로운 시도들을 진행하였고, 본 연구에서는 전도성 폴리아닐린을 이용하여 용액

공정을 적용한 유기박막 투명전극을 제조하여 그 특성을 조사해 보았다.

2. 실험방법

중합에 쓰이는 35% HCl solution, 암모니아수 (NH₄OH)와 황산 (H₂SO₄)은 SAMCHUN 95% 사용하였고 chloroform은 Burdick and Jackson 사의 HPLC급을 사용하였다. 또한 반응에 사용된 시약인 Aniline, Ammonium persulfate는 Aldrich 사의 것을 사용하였다.

도판트 (1S)-(+)-10-camphorsulfonic acid, AMPSA (2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid)는 Aldrich사의 것을 사용하였고 Poly(4-styrenesulfonic acid) (PSSA)는 Aldrich사의 18 wt% in water Poly(4-styrenesulfonic acid) Mw 75,000인 것을 4일간 동결 건조하여 얻은 가루 상태를 사용하였다. DBSA (dodecylbenzenesulfonic acid)는 70 wt%로 isopropanol에 있는 상태를 그대로 사용하였다. 그리고 Particle Size Analysis 분석을 위해 사용한 용매 2-propanol, toluene, 2-Butoxy ethanol은 Aldrich사의 제품을 사용하였다. Water는 3차로 정제된 것을 사용하였다.

화합물의 구조 확인에 사용된 IR은 Thermoscientific의 Nicolet 6700을, UV는 Jasco V-570을 사용하였으며, NMR은 Varian Mercury plus 400을 사용하였다. Spin coating film제조에는 Headway research Inc.의 spin coater를 사용하였다. 고분자의 점도 측정은 Cannon사의 1B M97 Ubbelohde 점도계를 사용하였다. 열적 분석에 쓰인 TGA는 TA instrument사의 Q50 모델을 사용하였다.

10 L 이중 자켓 반응조에 냉각 순환기를 설치하여 일정하게 온도를 고정시킨다. 반응조에 적당한 농도의 HCl 용액과 클로로포름을 넣고 온도평형이 될 때까지 교반한다. 원하는 온도에 도달하면 아닐린 0.1 mol을 설정온도에서 약 30분간 분산시킨다. 안정화가 되면 이중 자켓 dropping funnel을 이용하여 ammonium persulfate 0.025 mol을 HCl 용액에 녹여 3시간 동안 dropping한다. 반응용액은 점차 단량체의 색인 핑크색에서 푸른색 용액으로 바뀌고 3 시간 후면 진한 갈색으로 바뀐다. 모든 시약을 넣은 후 12시간 후에 2 µm 거름종이에 ES (Emeraldine Salt) 상태의 공중합 된 폴리아닐린을 걸러낸다. 메탄올과 증류수를 번갈아 가며 색상이 나오지 않을 때까지 세척 후 vacuum oven으로 말린다. 이렇게 한 ES 상태의 가루를 취하여 암모니아수 수용액에 24시간 동안 교반을 시키면서 EB (Emeraldine Base) 상태로 바꾼다. 여과하여 50°C로 고정된 진공오븐에서 24시간 이상 건조시켜 짙은 갈색의 아닐린 폴리머를 얻었다.(수율 18%내외)¹³⁾

본 실험에 사용한 폴리아닐린은 위의 합성된 EB를 사용하였으며, 용제로 사용 되어지는 톨루엔은 알드리치에서

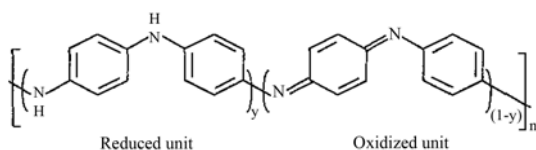


Fig. 1. Structure of polyaniline.

구매하여 정제 없이 사용하였다. 도판트는 DBSA를 알드리치에 구매하여 정제 없이 사용하였다.

분산장비로는 엔씨텍에서 제조한 바스켓JS-LAB MILL을 사용하였고, NETZSCH(독일)에서 제조한 비드밀 MINI CER을 사용하였고, 송원 시스템에서 제조한 MICROFLUIDIZER M-110EH-30을 사용하였고, Sonics & Material (미국)에서 제조한 Vibra Cell ULTRA SONIC을 사용하였다.

폴리아닐린 전극 특성 평가는 PET FILM에 #5 바코터로 코팅한 후 60°C/30 min 건조 후 · MITSUBISHI CHEMICAL에서 제조한 Loresta EP(Measuring range 10^{-2} ~106 Ω)을 사용하여 Surface resistance(Ω/\square)을 측정하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 1-N-메틸-2-피롤리디논(1-N-methyl-2-pyrrolidinone, NMP)에 합성된 EB 2% 용액의 UV-vis-NIR 스펙트럼을 보여주고 있다. 폴리아닐린은 그 시료의 산화상태에 따라 UV-Vis 상의 피크가 민감하게

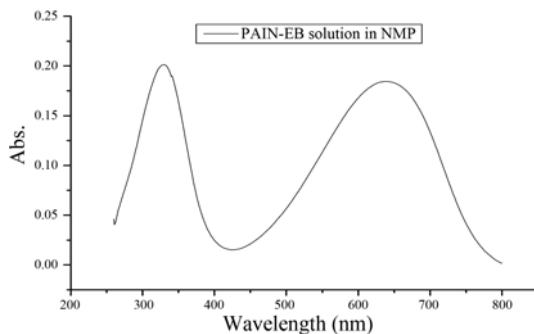


Fig. 2. UV-vis-NIR spectrum of the as-synthesized PANI-EB solution in NMP.

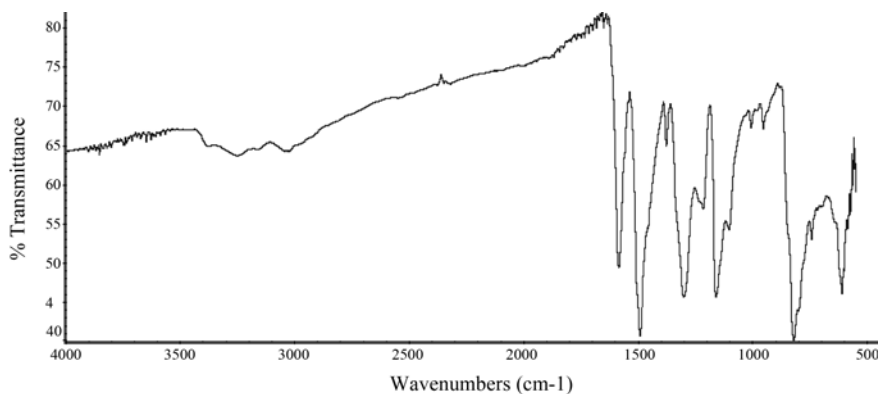


Fig. 3. FT-IR spectrum of the as-synthesized PANI-EB powder.

작용한다. Polyaniline (PANI) bases는 PANi 기본 골격에 proton과 전자들의 수에 따라 폴리아닐린의 base form이 leucoemeraldine (LB), emeraldine (EB), pernigraniline (PB)의 세 가지로 나뉜다. LB는 모두 환원된 상태, EB는 절반만 산화된 상태, PB는 모두 산화된 상태이다. 이 산화상태는 leucoemeraldine에서 pernigraniline까지 산화제의 첨가나 환원제의 첨가로 계속적으로 다양하게 변하게 된다. 실제 PANI의 산화상태의 interconversion은 UV-vis optical absorption spectroscopy로 관찰이 가능하다.¹⁴⁻¹⁵⁾ 폴리아닐린에 환원제가 첨가가 되면 UV-vis에서 328 nm의 흡수피크는 늘어나면서 635 nm의 피크는 줄어드는 것이 관찰된다. 이는 폴리아닐린을 산화시켜서 전자를 뜯뜨게 하므로서 도핑효과가 일어나는 것과 연관된다. 기존에 일반 폴리아닐린의 경우 328 nm의 피크에 비해 635 nm 부근의 흡수피크가 현저히 낮은 경향을 보인다. 본 실험 방법으로 합성된 폴리아닐린의 경우, 전도도가 향상되면서 UV-vis에서도 328 nm의 흡수피크에 비해 635 nm의 흡수피크가 점점 늘어났음을 확인할 수 있었다.

Fig. 3은 KBr powder diffuse reflectance method를 이용하여 합성된 PANI-EB분말의 FT-IR 스펙트럼을 보여준다. PANI-EB는 FT-IR상의 1,590 cm^{-1} 흡수피크를 통해 EB의 선형도 및 산화도를 알 수 있다. 이는 파라위치에 양쪽으로 치환된 벤젠의 normal mode로부터 생기는 LEB의 흡수피크에 추가로 퀴노이드 성분이 있음으로 인해 생기는 벤조이드 성분의 symmetry breaking mode가 1,590 cm^{-1} 에 보여진다. 폴리아닐린이 LEB에서 EB로 그리고 PN으로 산화될 때, 1,590 cm^{-1} 의 흡수피크가 증가됨으로 폴리아닐린의 구조를 유추할 수 있다. PANI-EB는 827, 1150, 1320, 1501, 그리고 1591 cm^{-1} 에서 강한 흡수를 나타낸다. FT-IR 스펙트럼은 산화상태에 민감하게 보여진다. 파라(para)위치에 양쪽으로 치환된 벤젠의 normal mode로부터 생기는 LEB의 흡수피크에 추가로 퀴노이드 성분(quinoid ring)이 있음으로 인해 생기는 벤조이드 성

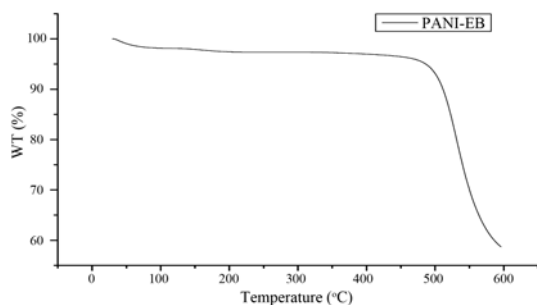


Fig. 4. TGA of the as-synthesized PANI-EB powder.

분(benzenoid ring)의 symmetry breaking mode가 1590 cm^{-1} 에 보여진다.¹⁶⁾ 폴리아닐린이 LEB에서 EB로 그리고 PN으로 산화될 때, 1590 cm^{-1} 의 피크의 흡수 강도에서 증가가 관찰된다.

Fig. 4는 질소분위기에서 합성된 폴리아닐린의 열질량 분석 (TGA)를 보여준다. 폴리아닐린 분말은 400°C 까지 어떤 분해도 관찰되지 않는다. 도핑 된 폴리아닐린 에머랄딘 염(PANI-ES)에 대해서는 도판트는 일반적으로 $100\sim 200^\circ\text{C}$ 범위의 온도에서 시료로부터 떨어진다. 그렇지 않을 경우는 폴리포스포릭 산(polyphosphoric acid)을 사용할 때이다.

위와 같이 합성된 폴리아닐린 에머랄딘 염을 산도핑 과정을 통해 전도성 폴리아닐린을 제조하고, 이를 톨루엔 용액상에 분산한 후 스핀코팅 방법을 통해 박막전극을 제조하였다. Fig. 5는 합성된 폴리아닐린(EB BASE) 분말과 형성된 박막전극의 SEM 표면분석 이미지를 보여준다.

Fig. 5에서 보여진 폴리아닐린(EB BASE)은 긴 섬유구조의 형태를 나타내고 있음을 볼 수 있다. 평균구조의 폴리아닐린의 구조적 특징으로 인한, 분자간 강한 $\pi-\pi$ 상호작용을 통한 높은 결정성을 보여주는 것으로 이해될 수 있다. 이러한 폴리아닐린 (EB BASE) 구조는 분산과 정에서 in-situ로 도핑공정을 적용하게 되며, 다양한 도핑, 분산 공정 조건의 최적화를 통해 얻어진 폴리아닐린 용액을 스핀 코팅하여 형성된 박막의 표면 morphology는 Fig. 5b에서 관찰된다. Fig. 5b에서 구형의 평균 50 nm 입자 사이즈를 나타내는 도핑된 폴리아닐린이 균일한 배열을 통해 박막 morphology를 구성하고 있음을 볼 수 있다. 형성된 박막의 두께는 스핀코팅 속도에 따라 조절될 수 있으며, 본 연구에 적용된 박막 두께는 평균 400 nm 로 측정되었다.

이렇게 형성된 폴리아닐린 박막 전극의 빛의 투과율과 온도에 따른 저항 변화 실험을 진행하였다. Fig. 6은 폴리아닐린 박막과 ITO의 파장별 투과율을 보여준다. 550 nm 파장에서 폴리아닐린(두께 200 nm)은 85%, ITO(두께 150 nm)는 90%의 투과율이 측정되었다. 전 파장 영역에서

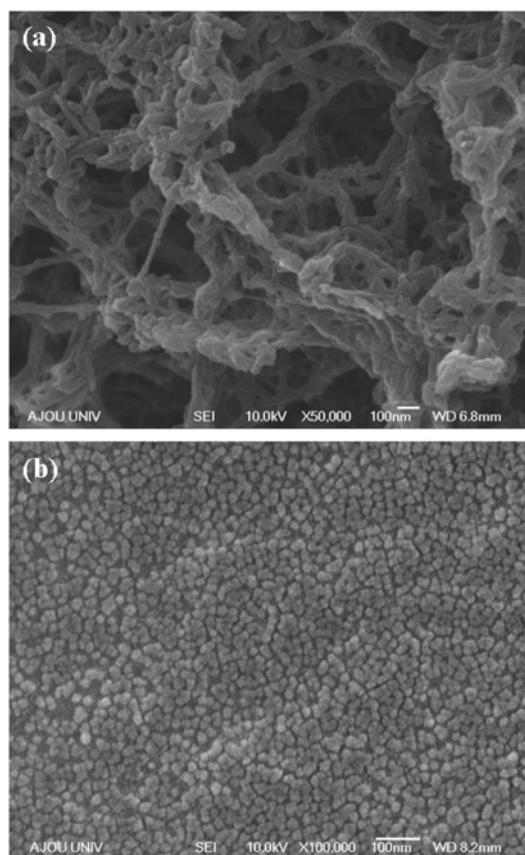


Fig. 5. SEM image of as-synthesized polyaniline-eb powder (a) and conducting polyaniline thin film electrode (b).

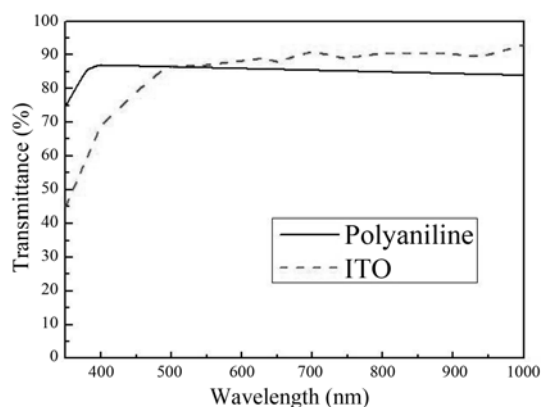


Fig. 6. Transparency of conducting polyaniline thin film electrode.

ITO 전극과 비교될 수 있는 우수한 광투과 특성을 나타내고 있고, 85%의 매우 균일한 전파장 투과 스펙트럼을 보여주고 있다. 또한 400 nm 이하의 파장에서는 ITO 전극

Table 1. Surface resistances of conducting polyaniline thin film electrode after annealing process

Annealing Temperature (°C)	Initial Resistance (Ω/\square)	After 10min Annealing (Ω/\square)	Rate of Change (%)
100	380	449	18.3
110	381	454	19.2
120	383	464	21.2
130	382	477	24.8
140	380	592	55.8

의 투과율에 비해 높은 투과율을 나타내었다. 투과율을 높이기 위해서는 더 얇은 박막으로 코팅하여 해결할 수 있지만, 이는 오히려 박막의 면저항이 높아지는 문제점이 야기되어, 응용분야에 다른 최적의 박막두께에 대한 적용이 필요하게 된다.

일반적으로 유기 박막형 태양전지 디바이스의 열처리 공정은 몰폴로지의 변화를 일으켜 광전 변환 효율 특성을 향상시켜왔다. 하지만 유기물 박막전극의 온도변화에 따른 저항변화를 보이기 때문에, 위에서 형성된 박막전극의 디바이스 적용을 위한 온도 안정성을 조사하였다. Table 1에서 열처리 변화에 따른 폴리아닐린 박막전극의 저항 특성을 나타내었다. 열처리전의 폴리아닐린 박막전극의 면저항은 $380\Omega/\text{m}^2$ 으로 ITO 전극에 비해 상대적으로 높은 값을 보여주고 있지만, 기존의 PEDOT : PSS (polyethylenedioxythiophene : polystyrene sulfonic acid) 기반의 유기박막전극에 비해 상당히 우수한 특성을 보여주고 있다.

Table 1에서 온도가 증가함에 따라 면저항도 증가함을 볼 수 있었고 특히 130°C 이상에서 저항의 변화 폭이 커짐을 알 수 있었다. 일반적인 태양전지 디바이스의 열 적 안정성 조건은 100°C 미만에서 조사되며, 폴리아닐린 박막전극의 저항 변화는 이러한 온도 범위에서 비교적 안정적인 특성을 보임을 확인 할 수 있다. 하지만, P3HT/PCBM 기반의 유기 박막형 태양전지 디바이스의 광전 변화효율 특성이 개선되는 온도가 140°C 임을 고려한다면, 폴리아닐린 박막전극의 저항변화율은 다소 높은 값을 보여주고 있음을 알 수 있다.

4. 결 론

지금까지 기존의 ITO, FTO와 같은 무기물 투명전극을 대체하기 위한 새로운 노력으로, 전도성 고분자인 폴리아닐린의 용액 공정을 통한 투명 박막전극을 제조하였고, 전극 특성을 조사하였다. ITO 전극과 비교해 우수한 광 투과 성능을 보여주었고, 비교적 낮은 유기박막 전극저항

을 보여줌으로써 그 활용가능성을 높일 수 있었다. 하지만, 기존 무기물 박막전극을 대체하기 위해서는 보다 높은 전극 특성 개선이 요구 되어 지며, 향후 면저항을 더욱 낮추고, 투과율을 향상하기 위해 다양한 도핑 공정 및 용액 분산 공정의 더 많은 개선과 열 적 안정성을 증가시키기 위한 연구가 진행 중에 있다.

감사의 글

이 논문은 중소기업기술개발지원사업의 “플렉서블 태양전지용 저저항 나노유기재료 개발”(2009.05.01~2011.04.30) 연구의 지원으로 수행되었고, 한국 연구재단 기초 연구 사업 313-2007-2-C00359 지원으로 수행 되었음.

참고문헌

1. T. Markvart and L. Castaner, “*Solar Cell: materials, manufacture and operation*”, Elsevier (2005).
2. M. Grätzel, ‘Dye-sensitized solar cell’ *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.*, **4**, 145 (2003).
3. S. Gunes, H. Neugebauer, and N. S. Sariciftci, ‘Conjugated polymer-based organic solar cells’ *Chem. Rev.*, **107**, 1324 (2007).
4. B. O'Regan and M. Grätzel, ‘A low-cost, high efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO_2 film’ *Nature*, **353**, 737 (1991).
5. G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelen, F. Wudl, and A. J. Heeger, ‘Polymer photovoltaic cells: enhanced efficiencies via a network of internal donor-acceptor heterojunction’ *Science*, **270**, 1789 (1995).
6. P. K. Song, H. Akao, M. Kamei, Y. Shigesato, and I. Yasui, ‘Preparation and Crystallization of Tin-doped and Undoped Amorphous Indium Oxide Films Deposited by Sputtering’ *Jpn. J. Appl. Phys.*, **38**, 5224 (1999).
7. S. K. Hau, H. L. Yip, J. Zou, and A. K. Y. Jen, ‘Indium tin oxide-free semi-transparent inverted polymer solar cells using conducting polymer as both bottom and top electrodes’ *Org. Electron.*, **10**, 1401 (2009).
8. Z. B. Zhou, R. Q. Cui, Q. J. Pang, Y. D. Wang, F. Y. Meng, T. T. Sun, Z. M. Ding, and X. B. Yu, ‘Preparation of indium tin oxide films and doped tin oxide films by an ultrasonic spray CVD process’ *Appl. Surf. Sci.*, **172**, 245 (2001).
9. T. H. Fanga and W. J. Chang, ‘Effect of freon flow rate on tin oxide thin films deposited by chemical vapor deposition’ *Appl. Surf. Sci.*, **220**, 175 (2003).
10. Y. F. Lim, S. Lee, D. J. Herman, M. T. Lloyd, J. E. Anthony, and G.G. Malliaras, ‘Spray-deposited poly(3,4-ethylenedioxythiophene): poly(styrenesulfonate) top electrode for organic solar cells’ *Appl. Phys. Lett.*, **93**, 193301 (2008).
11. K. Lee, S. Cho, S. H. Park, A. J. Heeger, C. W. Lee, and

- S. H. Lee, 'Metallic transport in polyaniline' *Nature*, **441**, 65 (2006).
12. J. C. Chiang and A. G. MacDiarmid, 'Polyaniline: protonic acid doping of the emeraldine form to the metallic regime' *Syn. Metals* **13**, 193 (1986).
13. S. -H. Lee, D. -H. Lee, K. Lee, and C. W. Lee, 'High-Performance Polyaniline Prepared via Polymerization in a Self-Stabilized Dispersion' *Adv. Funct. Mater.*, **15**, 1495 (2004).
14. M. Higuchi, D. Imoda, and T. Hirao, 'Redox behavior of polyaniline-transition metal complexes in solution' *Macromolecules*, **29**, 8277 (1996).
15. J. E. de Albuquerque, L. H. C. Mattoso, R. M. Faria, J. G. Masters, and A. G. MacDiarmid, 'Study of the interconversion of polyaniline oxidation states by optical absorption spectroscopy' *Syn. Metals*, **146**, 1 (2004).
16. J. Tang, X. Jing, B. Wang, and F. Wang, 'Infrared spectra of soluble polyaniline' *Syn. Metals* **24**, 232 (1988).