

프린팅 가능한 전도성 고분자 유기전극

㉞ 디피아이솔루션스 이종우

전도성 고분자 재료는 고분자 주쇄를 따라 넓게 펼쳐진 π 공역계와 전자가 비편재화된 구조를 갖는 특이한 유형의 고분자이다. 일반적으로 π 공역 형태가 고분자 골격에 존재하면 도핑에 의해 전자 밀도가 비편재화되며 이것으로부터 전기전도가 일어날 수 있게 된다. 1976년에 전도성 폴리아세틸렌 필름에 할로겐 원소들을 도핑하여 전기전도도를 급격하게 증가시켜 금속의 전도도에 가까운 5000 S/cm를 나타낼 수 있음이 보고된 이후로 전도성 고분자에 대한 본격적인 연구가 시작되어 폴리파라페닐렌, 폴리피롤, 폴리티오펜, 폴리아닐린 등 많은 다른 유형의 전도성 고분자들이 개발되어왔다.

그러나 대부분의 전도성 고분자가 용해도가 낮고 공정이 까다로울 뿐만 아니라 에너지 밴드갭이 3eV이하로 반도체적인 성질을 나타내고 있으며 400nm이상 가시광선 파장대의 빛을 흡수하기 때문에 근본적으로 색을 띄고 있다. 따라서 투과도를 높이기 위하여 박막으로 코팅할 경우 표면 저항이 높아져서 실제 유기전극으로의 응용이 제한되고 있는 실정이다.

전도성 고분자의 용해도를 높이기 위하여 알킬기를 사슬에 도입하는 연구가 활발히 진행되어 왔으나 이는 도핑상태에 영향을 미치게 되어 전도특성을 유지하면서 용해도를 향상시키는데 어려움을 겪어 왔다. 1980년대 후반에 독일의 Ormecon에서는 폴리아닐린을 도핑하여 전도성 나노입자로 제조하고 유기 용매에 분산시켜 공정 특성을 향상시킨 제품을 개발하였으며, Ormecon이라는 상품명으로 시판하고 있으며 이는 전도도가 15~25S/cm이고 입자크기가 100nm이하인 나노입자 용매 분산체이다.

필란드의 Panipol에서도 폴리아닐린 나노분산액을 제조하여 용도에 맞는 조성을 개발하여 공급하고 있어 전도성 고분자를 이용한 전극 개발이 다시 활기를 띄게 되었으나 폴리아닐린계 전도성 분산액은 옅은 녹색을 띄는 단점이 있다.

또한 독일의 바이엘에서는 폴리티오펜 유도체를 이용한 나노입자를 수용액내에서 제조하여 Baytron P라는 상품명으로 판매하고 있다. Baytron P는 분자량 200,000의 폴리스티렌술포산(PSS- polystyrene sulfonate) 겔에 티오펜 5~10개가

중합된 PEDOT (poly(3,4-ethylenedioxythiophene))가 3.5 Å간격으로 분포되어 있는 10nm 크기의 일차 입자가 수용액상에 분산되어 있는 제품으로서 수용액상에서는 약 50nm정도로 입자가 swelling되어 있다. 가공성과 안정성이 우수하지만 코팅 시 전도도는 1S/cm정도로 전극 재료로 이용하기 위해서는 필름의 전도성을 높이는 연구가 필요하며, 수분산액이기 때문에 내습성이 나쁜 단점이 있어 이를 개선하는 노력이 필요하다.

PEDOT을 전자소자에 코팅하기 위하여 유기용매에 대한 용해도를 높이고자 TDA research에서는 PEDOT과 PEG의 블록공중합체를 다양한 형태로 합성하여 ClO₄등으로 도핑한 후 Aedotron™, Oligotron™이라는 상품명으로 2004년부터 판매를 시작하였으며, nitromethane, propylene carbonate등의 용매에 쉽게 용해되지만 0.3S/cm정도의 비교적 낮은 전도특성을 나타내고 있다.

이들 상용화된 전도성 고분자 분산액을 이용하여 투명한 플라스틱 기판위에 코팅한 유기투명전극 제품은 독일의 Agfa에서 2000년에 Orgacon™이라는 상품명으로 처음 판매를 시작하였는데, 투과율 80%에 면저항 300Ω/□를 나타내고 있으나 필름이 Haze하고 면저항 균일성등이 부족한 단점으로 인해 아직 본격적으로 디스플레이 소자에 적용되지 못하고 있다. 일본은 Nagase Chemtex등 몇몇 기업에서 전도성 고분자 투명전극 필름을 개발하고 있으며, Nagase에서는 Denatron™이라는 투과율 80%에 면저항 600Ω/□인 투명전극을 개발하여 IDW03에서 선보였다. 현재 전세계적으로 개발되어있는 전도성 고분자 투명전극은 투과도 대비 전도도가 낮아 LCD, EL등 본격적인 디스플레이에는 적용하기 어려우며, 터치패널 용도로는 적용할 수 있으나 전도특성의 균일성, 내구성등의 부족으로 제품에 적용된 예가 없는 상태이다. 최근에는 일본의 후지 전자에서 전도성 고분자 전극 필름을 탑재한 터치패널 시제품을 개발하여 전시 발표하고 있으며, 필립스 전자등에서 전도성 고분자 투명전극을 꾸준히 연구하고 있다.

국내에서는 순천대, 명지대, 고려대등에서 전도성 고분자의 합성 및 응용연구를 진행하고 있으며, (주)디피아이솔루션스에서는 폴리티오펜계 나노입자 수분산액을 이용하여 도핑상태뿐만 아니라 코팅된 나노입자의 형태학을 조절함으로써 입자간의 접촉 저항을 감소시키는 방식으로 PEDOT의 전도도를 100~1000배가량 향상시켰으며, 자체 투과율이 88%인 PET필름을 기판으로 roll-to-roll 코팅하였을 때 기판을 포함한 투과율이 80%이고 면저항이 200Ω/□인 PriMet™필름을 개발하여 터치패널 및 EL램프, PDLC 및 전자종이용 투명전극으로 적용하기 위한 개발을 진행중에 있다.

전도성 고분자 투명전극은 투과도 대비 전도도 및 내구성을 향상시킴으로써 물성 및 가격 우위에 의해 기존의 ITO 필름 시장을 대체해 나갈 것으로 기대된다. 또한 프린팅 방식을 개발하게 되면 기존의 평판디스플레이용 전극 재료를 대체할 수도 있다. 잉크젯과 같은 프린팅 방식으로 전극을 구성하기 위해서는 전도성 고분자

액의 점도를 수 cP 정도로 낮추거나 수십 cP의 액을 프린트 할 수 있는 프린트 헤드를 개발하여야 한다. 또한 잉크젯 헤드를 부식시키지 않도록 적절한 pH를 맞춰주어야 한다. 이 과정에서 용액의 조성이 바뀌기 때문에 높은 전도도를 유지하기가 어려운 것이 전도성 고분자 프린팅의 가장 큰 문제점이다. 아그파와 영국의 Plastic logics 등에서는 수년전부터 전도성 고분자를 이용한 인쇄기법을 연구해 오고 있으며, 원천 기술을 확보하기 위해서는 국내에서도 과감한 투자가 필요한 시점이다.¹

본 자료에서는 잉크젯 프린팅 방식으로 전도성 고분자 소재를 프린팅하여 전자 소자의 전극을 구성함에 있어 해상도를 높이기 위한 최신 연구동향을 소개하고자 한다.

1. 전도성 고분자의 산화를 이용한 패터닝²

PEDOT:PSS 시스템의 경우 잉크젯팅에 의해 산화제를 프린팅함으로써 전극의 표면저항을 조절할 수 있다. 산화제로는 sodium hypochlorite나 hydrogen peroxide를 사용할 수 있는데, sodium hypochlorite의 경우에는 산화력이 강하기 때문에 쉽게 금속을 부식시키며 프린팅후 건조시 결정화가 진행될 수 있기 때문에 세척을 해야 하는 문제점이 있다. Sodium hypochlorite의 경우에는 2% 용액을 이용하는 경우에도 잉크 카트리지의 메탈 부분의 부식을 걱정해야 하지만, hydrogen peroxide의 경우에는 50% 용액도 잉크 카트리지의 금속을 부식시키지 않는다.

또한 프린팅되는 hydrogen peroxide의 양을 조절함으로써 그림 1 과 같이 전극의 면저항을 체계적으로 변화시킬 수 있기 때문에 디스플레이 전극으로 이용할 경우 그레이 스케일을 쉽게 구현할 수 있는 장점이 있다. 잉크젯 프린팅은 유기전극이 코팅된 PET 기판을 사용하였으며, Lexmark 데스크탑의 블랙카트리지에 50% hydrogen peroxide 잉크를 담아 프린팅한 결과이다.

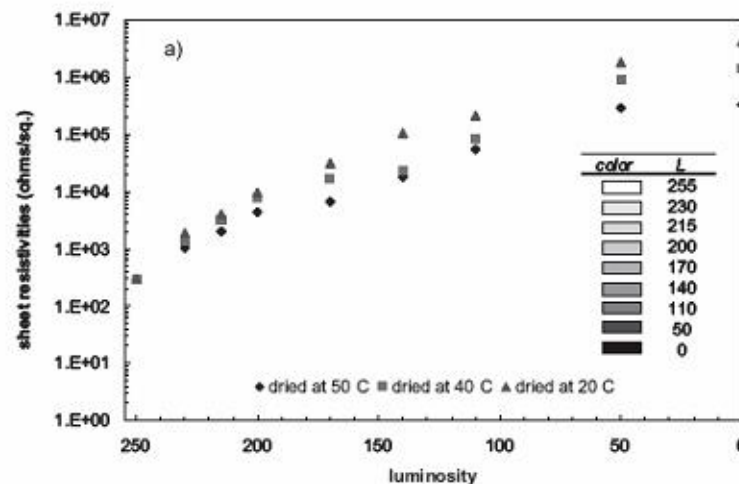


그림 1. L값(프로그램상의 그레이 스케일)에 따른 전극의 면저항 변화

Hydrogen peroxide 처리된 PEDOT:PSS의 면저항이 감소하는 원인은 다음 그림 2와 같다. 그림 2의 (A)와 같은 구조를 갖는 PEDOT은 Hydrogen peroxide에 의해 변형되어 에스터 링크를 갖는 sulfone구조(B)를 갖게 되며, 이에 따라 공액 구조에 변화가 일어나서 전기적 특성이 감소하는 것으로 판단되어진다.

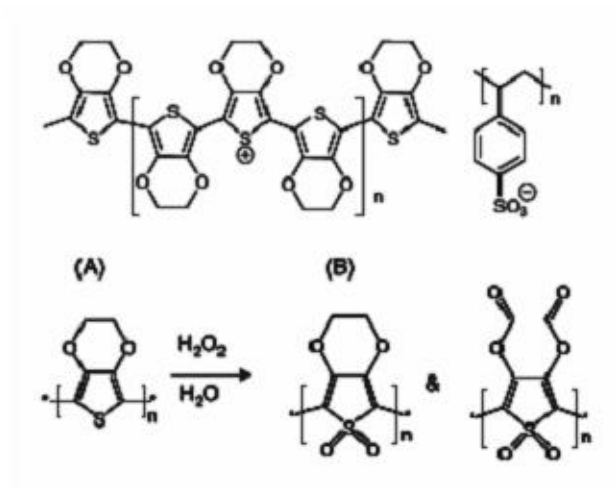


그림 2. 산화된 PEDOT:PSS의 화학 구조

2. Bubble jet을 이용한 전도성 고분자의 프린팅³

Bubble jet의 일반적인 원리는 다음 그림 3.과 같다.

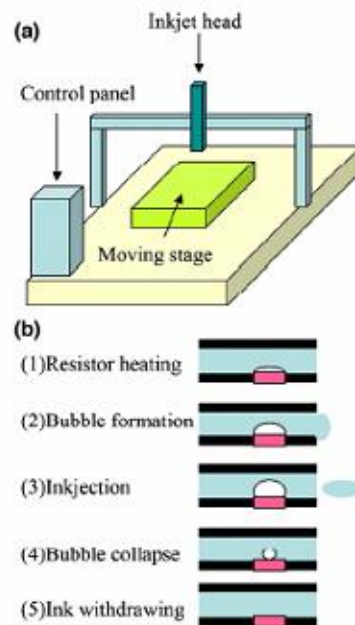


그림 3. 버블젯의 원리

사용된 잉크는 아그파의 EL-3020을 PEDOT:물:IPA 5:10:2의 비율로 희석하여 점도를 6.7cP로 맞추어서 제팅 특성을 최적화하였다. 잉크젯 프린팅과 스핀 코팅 등 공정 변수를 달리할 경우의 전극의 전기적 특성과 PLED 소자의 특성을 비교해 본 결과, 잉크젯 프린팅의 경우 전극의 면저항이 1 order 낮았으며, 소자의 발광특성은 유사하였다.

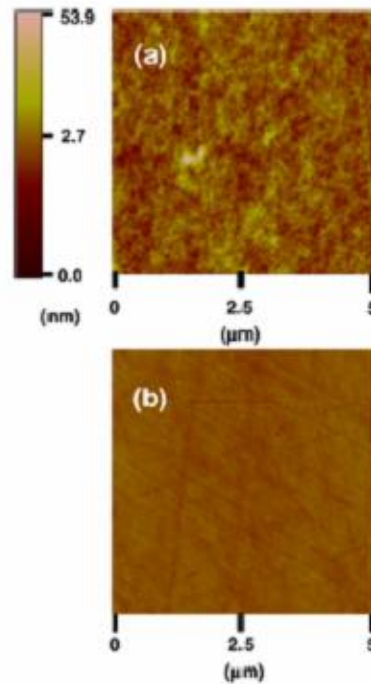


그림 4. 잉크젯 프린팅(a)과 스핀코팅(b)시의 형태학

그림 4에서와 같이 잉크젯 프린팅시에는 표면 roughness가 높고 전도성 고분자 간의 응집현상이 일부 나타나며, 이러한 응집은 공액길이를 증가시켜 전극의 면저항을 증가시킨다. 이는 그림 5.와 같이 work function의 변화를 야기시키고 있다.

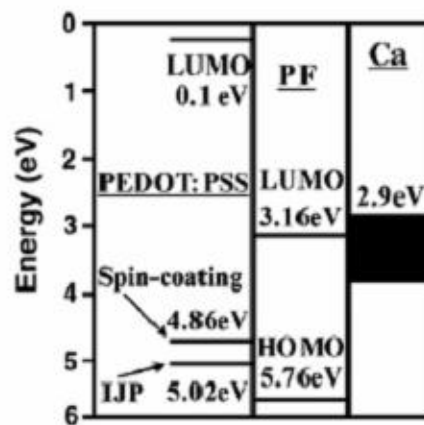


그림 5. 잉크젯 프린팅과 스핀코팅시 일함수

PLED 소자의 광특성은 전극의 표면 균일도와 전기적 특성에 의해 결정되는 데, 잉크젯 프린팅은 스핀 코팅에 비해 표면이 거칠어서 광특성이 낮아질 요소를 가지고 있지만, polyfluorene층과의 일함수 차이가 작고 면저항이 낮아서 결과적으로는 유사한 발광특성을 나타내고 있다.

이 결과는 유기전극의 경우 공정 변수를 조절할 경우 전극의 형태뿐만 아니라 전극의 전기적 특성까지 변화함을 나타내는 것으로 고전도성을 구현하기 위해서는 재료 뿐만 아니라 공정의 개발이 진행되어야 한다.

3. 참고 문헌

- 1) 이종무외, "Flexible Display용 유기투명전극 필름", 물리학과 첨단기술, 제 14권 7,8호 (2005)
- 2) Y.yoshioka, G.E. Jabbour, "Inkjet printing of oxidants for patterning of nanometer-thick conducting polymer electrodes", Adv.Mat.,18, 1307 (2006)
- 3) W.Y Chou et.al., "Polymer light emitting diodes with thermal inkjet printed poly(3,4-ethylene dioxythiophene):polystyrenesulfonate as transparent anode", Thin Solid Films, 515, 3718 (2007)