

Review

유기광전자소자의 전기적 성능 향상을 위한 첨가제의 최적화

장두호 · 김대환 · 이지은 · 박영돈[†]

인천대학교 에너지화학공학과

(2022년 4월 29일 접수, 2022년 6월 9일 수정, 2022년 6월 9일 채택)

Optimization of Additives for Improving the Electrical Performance in Organic Optoelectronic Devices

Duho Jang, Dae Hwan Kim, Ji Eun Lee, and Yeong Don Park[†]

Department of Energy and Chemical Engineering, Incheon National University, Incheon 22012, Korea

(Received April 29, 2022; Revised June 9, 2022; Accepted June 9, 2022)

초록: 유기광전자소자는 유기반도체 박막이 용액공정에 의해 대면적으로 제작이 가능해 무기전자소자와 비교하여 제조 비용측면에서 장점을 지니며, 유기분자의 유연한 특성으로 인해 가볍고 유연한 전자소자를 구현할 수 있어 웨어러블 기기에 적합하다. 하지만 무기반도체 기반의 전자소자에 비해 낮은 전하이동 특성과 낮은 안정성이 유기전자소자의 상용화에 장애물이 되고 있다. 많은 연구자들이 유기광전자소자의 성능향상을 위해서 결정성, 모폴로지, 분자배향이 최적화된 자기조립 박막을 개발하고 있다. 본 논문에서는 유기광전자소자의 활성층으로 이용되는 전도성 고분자의 자기조립을 유도하는 다양한 첨가제에 대해서 살펴보고, 첨가제의 용해도 계수가 전도성 고분자의 자기조립에 미치는 영향과 이에 따른 소자특성과의 상관관계를 살펴보고자 한다.

Abstract: Since organic semiconductor thin films can be fabricated in a large area by a solution process, the organic optoelectronic devices have many advantages in terms of manufacturing costs compared to inorganic electronic devices and light and flexible electronic devices can be implemented, which is suitable for wearable devices due to the soft characteristics of organic molecules. However slow charge transport characteristics and low stability, compared to inorganic semiconductor-based electronic devices, are challenges to the commercialization of organic electronic devices. Many researchers are developing a self-assembled thin film optimized for crystallinity, morphology, and molecular orientation to improve the performance of organic optoelectronic devices. Herein we examine various additives that can induce self-assembly of a conducting polymer used as an active layer in organic optoelectronic devices and examines the effect of additives' solubility parameter on the self-assembly behavior of conducting polymer and their correlation with the device performance.

Keywords: solubility parameter, additive, conducting polymer, organic field-effect transistor, organic photovoltaics.

서 론

전도성 고분자는 용액공정으로 박막제조가 가능하기 때문에 공정단가가 낮을 뿐 아니라, 유연하게 휘고, 가볍고, 분자 구조 제어가 가능하다는 유기고분자 본연의 물성으로 인하여 무기반도체를 대체할 수 있는 차세대 전자소재로 주목받고 있다.¹⁻⁵ 전도성 고분자 박막은 유기센서, 유기태양전지, 유기 트랜지스터 등 다양한 광전자소자의 활성층으로 사용될 수 있는데, 고분자 체인 간 약한 van der Waals 인력으로 결합

되어 있어 분자 규칙도가 떨어지고 이로 인해 주로 호핑 메커니즘을 통해 체인 간 전하이동이 발생한다(Figure 1).^{6,7} 이러한 전하의 호핑 메커니즘에 의해 전도성 고분자 박막의 전기적 성능이 저하되고, 이를 개선하고자 전도성 고분자의 결정성을 높이려는 연구가 다양하게 시도되고 있다.^{8,9} 전도성 고분자 박막에서 전하의 이동을 극대화시키기 위해서는 체인 간 거리가 짧고 분자의 공액길이가 증가하여야 함으로 박막 내에 결정이 크거나 많이 형성되어야 한다.

이를 위해 코팅방법,¹⁰⁻¹⁴ 후처리 공정,¹⁵⁻¹⁸ 용매선택¹⁹⁻²² 등 다양한 분야에서 연구가 진행되고 있으며, 이를 통해 보다 높은 전하이동도를 가진 유기트랜지스터와 고효율의 유기태양 전지가 보고되고 있다(Figure 2). 최근에는 유기광전자소자의 소자 특성을 향상시키기 위해 고분자 용액에 첨가제를 도입

[†]To whom correspondence should be addressed.
ydpark@inu.ac.kr, ORCID[®] 0000-0002-1615-689X
©2022 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

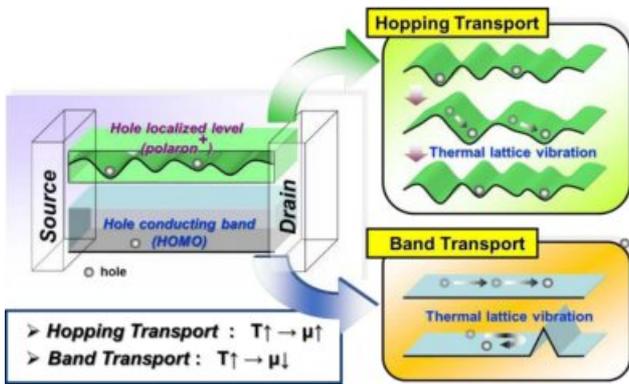


Figure 1. Schematic illustration of charge transport mechanism in crystalline conjugated polymer thin film.

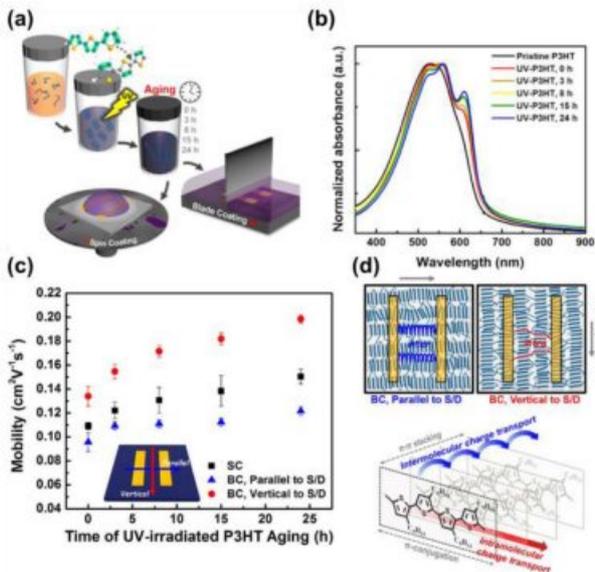


Figure 2. (a) A schematic illustration of the blade-coating; (b) Normalized UV-vis absorption spectra of pristine and aged UV-P3HT thin films; (c) Average mobilities of in parallel and vertical directions; (d) Schematic diagram of blade-coated films. Reproduced with permission from Ref. 11, P. H. Chu *et al.*, *ACS Chem. Mater.*, **2016**, *28*, 9099-9109. © 2016, American Chemical Society.

하여 고분자 활성층의 결정성을 효과적으로 향상시키는 연구가 활발히 진행되고 있다.²³⁻²⁸ 고분자 박막 제조 시 첨가제를 도입하는 방법은 활성층을 이루는 전도성 고분자의 자기조립을 손쉽게 유도할 수 있어 추가적인 후처리 공정없이 일차원의 고분자 체인들의 분자 규칙도 어긋남을 최소화해 유기광전자소자의 성능 향상을 기대할 수 있다.

본 논문에서는 전도성 고분자의 자기조립을 유도하기 위하여 전도성 고분자, 주용매, 첨가제 용매 간의 상관관계를 정량, 정성적으로 고려한 용해도 계수의 최적의 선택에 대해서 알아보려고 한다. 용해도 계수 값에 따라 첨가제를 비용매, 양용매로 나누고, 용해도 계수 각각의 세부항목 값을 고려하

여 고분자의 자기조립에 미치는 효과를 체계적으로 분석하였다. 또한 첨가제에 따른 전도성 고분자 박막의 분자규칙도 향상과 그에 따른 유기광전자소자 성능 변화에 대해서 상관관계를 살펴보았다.

용해도 계수

고분자 박막의 자기조립을 유도하기 위해서는 주용매의 선택뿐만 아니라 주용매와 첨가제 용매 간의 상호인력 관계를 정량, 정성적으로 고려해야 한다. 고분자 체인과 용매의 상호인력에 관해서 정량, 정성적으로 가장 잘 파악할 수 있는 물성 값은 용해도 계수이다. 용해도 계수는 특정 고분자를 용해시킬 수 있는 용매를 선택하는데 있어서 매우 중요하며 우선적으로 고려해야 할 요소이다. 용매와 용질이 서로 비슷한 용해도 계수 값을 가진다는 것은 용매가 용질을 잘 용해시킬 수 있다는 열역학적 특성을 의미한다. 최초로 용해도를 정량화한 Hildebrand의 용해도 계수는 분자들 사이의 분산력 (dispersion force)만을 고려하여 실제 현상과 일치하지 않은 경우가 많았다. 대부분의 경우에 용매와 용질을 구성하는 분자사이에서 응집에너지는 분산력 뿐만 아니라 수소결합 (hydrogen bonding force)과 극성(polar force)의 영향도 동시에 작용한다. 이런 경우는 전체 응집에너지를 세 종류의 상호작용 인자들을 동시에 고려한 Hansen solubility parameter (HSP, δ)로 표현하여 사용하는 것이 실제 현상과 더 잘 맞는다. δ 는 대표적인 용해도 계수로 재료의 다양한 물성을 측정하여 수치화 한 값으로, 이를 이용하면 물질 간의 혼합 또는 분리가 일어나는지를 예측할 수 있다.²⁹⁻³⁴ δ 는 아래식에서 보는 바와 같이 용매의 분산력(δ_D), 분자간 인력(극성, δ_P), 수소결합(δ_H) 이 세가지 힘에 의해 결정된다.

$$\delta_i^2 = (\delta_D)^2 + (\delta_P)^2 + (\delta_H)^2 \quad (1)$$

세가지 힘을 각각 측정해서 얻은 δ_i 값이 분자간에 서로 비슷할 때 혼합 또는 용해가 쉽게 일어난다고 알려져 있다. 고분자와 용매 사이의 δ_i 값 차이가 작을수록 상호인력이 강해져 혼합이 잘 이루어지고, 고분자 체인 주변을 용매분자가 둘러싸기 때문에 체인간 거리가 멀어져 용매에 잘 녹아 든다.³⁵ δ_i 값 차이가 작은 이 용매를 양용매라 하고, 반대로 고분자와 용매 간의 δ_i 값 차이가 크면 상호 물성이 달라 고분자는 용매에 잘 녹지 않으므로 이를 비용매라 한다. 하지만 전체적인 용해도 계수 값이 유사할 지라도 극성 강도나 수소결합과 같이 특정 힘에 의한 용해도 계수의 구성성분들이 달라질 경우에도 실제 용해도는 달라질 수 있다.

Elsa Reichmanis 연구팀은 용매와 용질 사이의 δ_i 값 차이를 비교하였을 뿐 아니라 relative energy difference (RED) 값을 이용하여 용매를 선정하여 실험결과를 예측하였다(Figure 3).³⁶ $RED = (R_d/R_0)$ 로 나타내며 R_d 는 고분자와 용매 사이의 δ_i

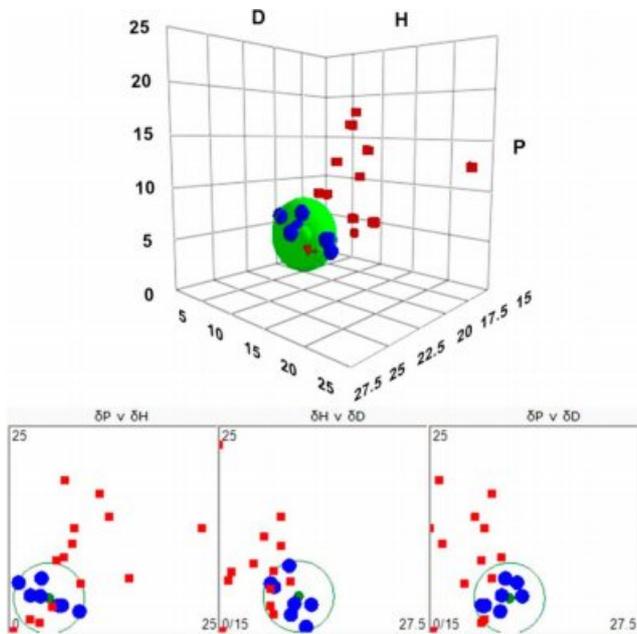


Figure 3. Hansen solubility parameter diagrams for P3HT and selected solvents. Solvents in blue are considered to be good solvents for P3HT while solvents in red are poor solvents. Reproduced with permission from Ref. 36, M. C. Chang *et al.*, *ACS Nano*, **2013**, *7*, 5402-5413. © 2013, American Chemical Society.

차이를, R_0 는 Hansen sphere의 반경의 의미를 나타낸다.

$$R_a^2 = 4(\delta_{D1} - \delta_{D2})^2 + (\delta_{H1} - \delta_{H2})^2 + (\delta_{P1} - \delta_{P2})^2 \quad (2)$$

R_a 는 위 식을 통해 정의되는데, 첨자 1과 2는 각각 용질과 용매를 가리키며, RED 값이 1보다 작을 경우에 용해가 일어나고, RED 값이 1인 경우에는 부분적으로 용해가 가능하며, RED 값이 1보다 클 경우에는 상분리가 일어나게 된다. 해당 연구에서는 RED 값이 1보다 작은 poly(3-hexylthiophene) (P3HT)을 양용매인 chloroform(CF)에 우선 용해시킨 후, 비용매인 acetone(ACT)을 소량 첨가하였다. P3HT 용액의 주용매인 CF에 ACT를 첨가했을 때 RED 값이 1보다 크게 되고, C-H와 O의 수소결합으로 두 용매 사이의 강한 상호작용을 일으켜 비용매 효과로 P3HT의 자기조립이 유도되었다.

비용매 첨가제를 이용한 유기광전자소자의 전기적 특성 향상

용해는 고체, 액체 또는 기체 상태의 분자 사이로 용매가 침투 및 확산하면서 묻혀 있던 각각의 분자들이 용매를 흡수하며 팽윤하여 액체화되는 현상으로 고분자 체인과 용매 분자간 상호작용이 약하면 용매의 확산 및 침투가 줄어들면서 고분자 체인 간의 뭉침이 발생한다. 용액공정으로 박막을 제조하기 위해서는 양용매를 이용해 고분자를 우선적으로 용해시켜야 하는데, 이 경우 양용매와 고분자 체인간 상호작용이

강해 고분자 체인은 용액 상에서 랜덤코일 형태를 형성한다. 이때 고분자 용액에 비용매를 첨가하면 용매와 고분자 체인 간의 상호작용이 약화되고, 고분자 체인 사이의 인력을 유도해 용액 상에서 결정을 형성하기 때문에 이 용액을 기판 위에 코팅하면 높은 결정성의 고분자 박막을 제작할 수 있다. 유기광전자소자 내 전하 이동을 원활하게 하기 위해 비용매를 고분자 용액에 첨가해 박막의 결정성을 증가시킨 연구들에 대해 살펴보고자 한다.

비용매 첨가에 의한 유기트랜지스터의 이동도 증가. 조길원 교수 연구팀은 고분자 용액에 다양한 종류의 비용매를 각각 다른 농도로 첨가해 고분자 박막의 결정성 및 전하이동도 변화를 분석했다.³⁷ 해당 연구는 P3HT를 양용매인 CF에 용해시킨 후 용액에 5가지의 비용매를 여러가지 농도로 각각 첨가하고 스피닝하여 박막을 제조하였다. 첨가된 5가지 용매는 hexane($\delta_t=14.90$), ethyl alcohol(EtOH, $\delta_t=26.52$), dimethylformamide(DMF, $\delta_t=24.86$), acetonitrile(ACN, $\delta_t=24.39$), ACT($\delta_t=19.94$)이다. Hexane은 고분자의 주쇄는 용해시키지 못하지만, 알킬 결가지는 용해시킬 수 있는 한계성 용매이며 나머지는 모두 비용매이다. P3HT/CF 용액에 비용매를 첨가한 뒤 P3HT 체인의 결정성이 향상되었지만 비용매의 종류에 따라 P3HT 체인의 결정을 유도하는데 필요한 비용매의 양은 상이했다. 한계성 용매인 hexane의 경우 140 v/v% 이상 많은 양이 첨가되었을 시 고분자 박막의 결정성이 증가하였으며, 용해도 계수의 차이가 큰 ACN의 경우에는 10 v/v% 이하의 소량 첨가만으로 고분자 박막의 결정성이 향상되었다. ACN의 첨가 후 (100) 피크의 세기가 크게 증가해 결정성의 향상을 확인했고, 동시에 (010) 피크가 감소해 edge-on 구조로 분자의 배향이 바뀌는 것을 확인하였다. P3HT 고분자 사슬의 $\pi-\pi$ 적층을 통해 edge-on으로 배향이 최적화되면서 전하 이동도가 크게 증가하였다.

비용매 첨가에 의한 유기태양전지의 광전변환효율 증가. Thomas P. Russell 연구팀은 poly[2,6-(4,4-bis(2-ethylhexyl)-4H-cyclopenta[2,1-b;3,4-b']-dithiophene)-alt-4,7-(2,1,3-benzothiadiazole)(PCPDTB)와 phenyl-C61-butyric acid methyl ester(PC₆₁BM)을 사용해 박막을 제조하고 용매 첨가제를 사용해 결정성 및 광전변환효율 변화를 분석하였다.³⁸ 주용매로는 양용매인 chloro-benzene(CB, $\delta_t=19.58$), 용매 첨가제로는 1,8-diiodooctane(DIO, $\delta_t=18.81$), octanedithiol(ODT, $\delta_t=19.57$), and dichlorooctane(DCO, $\delta_t=20.80$) 세 가지 물질을 사용하였다. Grazing-incidence x-ray diffraction(GIXD) 결과 첨가제를 넣지 않은 PCPDTBT 박막의 경우 약한 out-of-plane (100) 피크가 관찰되었지만, 첨가제를 사용하였을 경우 세 가지 모두 out-of-plane (100) 피크가 증가하는 것이 관찰되었다. 이러한 경향은 PCPDTBT:PC₆₁BM 혼합 박막에서도 확인할 수 있었으며 이 중에서도 DIO를 첨가제로 사용한 박막이 가장 큰 결정을 지니며, 4.62%의 가장 높은 효율을 보였다. DIO

는 선택성 용매로 PCPDTBT에 대해서는 비용매이지만, PC₇₁BM에 대해서는 양용매이며 주용매인 CB 보다 낮은 증기압을 가져 느린 증발속도를 보인다. 따라서 주용매보다 높은 비점을 가진 선택적 비용매 첨가제를 사용함으로써 PCPDTBT 고분자의 배향과 결정성이 크게 향상되었고 이로 인해 우수한 광전변환효율을 나타내었다.

양용매 첨가제를 이용한 유기광전자소자의 소자특성 향상

앞서 살펴본 비용매 첨가제는 용액 상에서 효과적으로 고분자의 자기조직을 유도할 수 있지만, 많은 양의 비용매를 첨가하면 용해도가 급격히 낮아져 용액 내 침전이 발생하고 박막의 불균일성을 유발할 수 있어 세밀한 농도 조절이 요구된다. 균일한 박막을 제작하기 위해서는 양용매를 주용매로 사용해야 하며 양용매의 비점이 높을수록 증발 속도가 느려져 전도성 고분자 체인간의 자기조직되는 시간이 늘어나 높은 결정성의 박막이 제조된다. 그렇지만, 높은 비점의 양용매를 주용매로 사용할 때에는 용매와 기판의 표면 에너지 차가 발생하게 되고, 소수성 기판에 코팅했을 때에는 dewetting 현상이 발생하게 된다. 이를 극복하기 위해서 비점이 낮은 양용매를 주용매로 사용하고 높은 비점을 지닌 양용매를 소량 첨가해 균일하며 고결정성을 지닌 박막을 제작할 수 있다. 높은 비점의 양용매를 첨가하면 박막 건조 시 첨가제가 오래 머무르게 되고, 자기조직 유도 시간을 증가시켜 박막의 결정성이 향상된다. 낮은 비점의 양용매를 주용매로 사용하고 비점이 높은 양용매 첨가제를 사용해 균일하면서도 높은 결정성의 고분자 박막을 제작하는 연구를 소개한다.

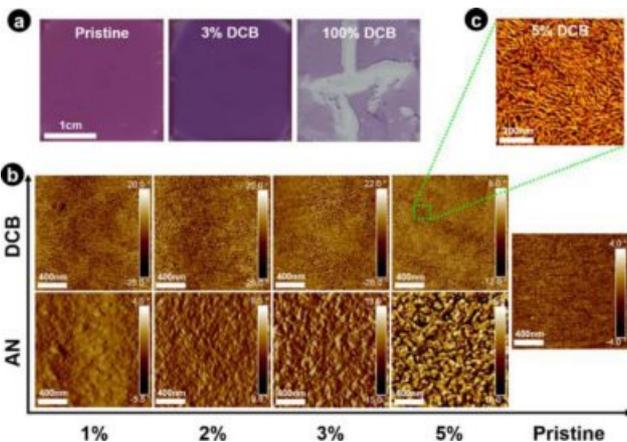


Figure 4. (a) Photographs; (b) AFM phase images of 96% RR P3HT films obtained by spin-coating CF solutions containing different DCB ratios; (c) Magnified AFM image of the 96% RR P3HT film obtained from a CF/DCB-5 vol% solution. Reproduced with permission from Ref. 39, J. W. Jeong *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2018**, 10, 18131-18140. © 2018, American Chemical Society.

양용매 첨가제를 이용한 유기트랜지스터의 전하이동도 증가. 장민철 교수 연구팀은 낮은 비점의 주용매인 CF에 P3HT를 먼저 용해시키고, 각각 다른 δ_t 값과 비점을 지닌 용매를 여러 농도로 첨가해 높은 결정성의 고분자 박막을 제조하였다(Figure 4).³⁹ 해당 연구에서는 용매 첨가제의 종류와 비점에 따른 영향을 확인하기 위해 ACN($\delta_t=24.39$), trichlorobenzene (TCB, $\delta_t=21.31$), CB($\delta_t=19.58$), dichlorobenzene(DCB, $\delta_t=20.47$)을 사용하였고, 용매 첨가제의 δ_t 값을 비교해 보면 ACN은 비용매, 나머지 세 용매는 양용매에 속한다. 각 첨가제를 사용하여 고분자 박막을 제조했을 때, 비용매인 ACN을 첨가한 결과 마이크로 사이즈의 결정을 지니며 5 v/v% 이상의 농도를 첨가하자 침전이 발생하였다. 이에 반해 양용매인 DCB를 첨가한 경우, 나노 섬유 구조가 뚜렷해지며 결정성이 증가함을 보였다. 양용매 첨가제의 비점 차이에 의한 증발 시간 증가에 따라 결정성의 변화를 알아보기 위해 비점이 다른 세 용매 TCB(214 °C) > DCB(180 °C) > CB(130 °C)를 첨가한 결과 비점이 높을수록 결정성의 증가가 나타났다. 높은 비점을 가진 양용매 첨가제는 고분자 박막 제조 시 건조 시간을 느리게 하며, 길어진 건조시간 동안 박막 상에서 P3HT 나노와이어를 형성해 높은 결정성을 나타내었다. 해당 연구에서는 비점이 더 높은 양용매 첨가제의 경우에 유기 트랜지스터 소자의 성능이 향상되었고, 그 중에서도 TCB가 5% 첨가된 소자에서 기존의 소자 대비 5배 이상 우수한 전하이동도를 나타내었다.

양용매 첨가제를 이용한 유기태양전지에서 광전변환효율 증가. 양창덕 교수 연구팀에서는 poly[2,3-bis-(3-octyloxy-phenyl)quinoxaline-5,8-diyl-alt-thio-phenylene-2,5-diyl](TQ1): PC₇₁BM 기반 태양전지에 용매 DCB($\delta_t=20.47$)에 ODT($\delta_t=19.57$), DIO($\delta_t=18.81$), diphenylether(DPE, $\delta_t=20.09$), 1-chloronaphthalene(CN, $\delta_t=20.64$)과 같이 δ_t 값이 비슷한 양용매 첨가제를 사용하여 유기태양전지를 제작하였다.⁴⁰ 첨가제를 넣지 않은 소자는 3.61%의 낮은 광전변환효율을 보였지만 양용매 첨가제인 CN을 5% 첨가한 소자는 최대 7.08%라는 높은 광전변환효율에 도달할 수 있었다. CN은 TQ1와 PC₇₁BM의 혼합성을 높여 상분리를 줄이고 균일한 표면을 유도해 풀러렌 네트워크를 형성하였다. 작은 도메인으로 인한 계면의 증가는 전하 분리를 효과적으로 유도하고 전하 캐리어를 증가시켜 광전변환 효율 향상에 도움을 주었다. CN이 첨가되지 않은 경우 큰 규모의 상분리를 관찰할 수 있으며 반대로 CN을 첨가할 경우 풀러렌의 응집은 사라지고 나노 섬유 네트워크를 형성하는 모습을 보였다.

용해도 계수 최적화에 대한 유기광전자소자의 전기적 특성 향상

앞에서 살펴보았듯이 유기광전자소자 성능 향상을 위해서

다양한 첨가제를 사용한 연구들이 보고되고 있다. 대부분의 연구는 양용매인 주용매에 단순히 소량의 양용매 혹은 비용매를 첨가해 실험을 진행해 왔으며, 용매 첨가제의 효과에 대해 체계적이고 상세한 설명은 이루어 지지 못했다. 용매 첨가제의 효과를 최대화하기 위해서는 주용매와 용매 첨가제 사이의 δ_i 값 차이의 정량적인 수치를 계산하여야 하는 것은 물론, δ_i 각각의 세부항목 값을 고려해야 첨가제의 효과를 극대화할 수 있다.

박영돈 교수 연구팀은 비용매 첨가제와 주용매 사이의 δ_i 값 차이에 따른 전도성고분자의 결정성장 메커니즘을 보고하였다.^{41,42} 양용매인 CF($\delta=18.95$) 용액에 용해되어 있는 P3HT에 ethylene glycol(EG, $\delta_i=32.95$), ACN($\delta_i=24.39$), deionized water(DI, $\delta_i=47.8$), dimethyl sulfoxide(DMSO, $\delta_i=26.7$) 4가지의 비용매를 첨가해 자기조립 거동을 분석하였다. P3HT/CF 용액에 EG, ACN, DI, DMSO를 첨가하였을 때 DMSO과 ACN는 상대적으로 혼합이 잘 이루어지는 반면 EG, DI는 섞이지 않은 상분리 상태로 존재했다. 4가지 용매는 전부 비용매이지만 ACN과 DMSO는 주용매인 CF와의 δ_i 차이가 비교적 작아 용매 간 혼합이 잘 일어났고, 이로 인해서 비용매 효과가 극대화되어 용액상의 고분자의 자기조립이 유도되었다. 하지만 EG와 DI는 주용매인 CF와 δ_i 의 차이가 크기 때문에 용매 간 혼합이 일어나지 않은 채 상분리 되어, 비용매로 인한 고분자의 자기조립이 유도되지 않았다. 비용매 효과를 극대화하기 위해서는 주용매와 첨가제의 δ_i 차이가 너무 크면 안된다는 것을 보여주었다.

비록 전체 δ_i 값이 비슷한 값을 가졌더라도 세부적인 항목인 수소결합의 세기 또는 분자간 극성도에 따라 첨가제의 효과가 다르게 나타난다. 앞서 살펴본 바와 같이 용매 첨가제의 효과를 최대화하려면 일반적으로 첨가제와 주용매 사이의 δ_i 값 차이가 중요하다. 하지만 극성 첨가제를 사용할 시에는 전체적인 δ_i 값 보다는 δ_H 또는 δ_P 항목을 우선적으로 고려해

야 한다. CF에 용해된 P3HT 용액에 methyl alcohol(MeOH, $\delta_i=29.41$), EtOH($\delta_i=26.52$), propyl alcohol(PrOH, $\delta_i=24.60$), butyl alcohol(BuOH, $\delta_i=23.20$) 4종류의 알코올 비용매를 첨가하여 고분자의 자기조립 현상에 대해 분석하였다.⁴³

각각의 용매를 살펴보면, 주용매와 비용매의 δ_i 차이는 CF와 BuOH사이에서 4.25로 가장 작고, CF와 MeOH 사이에서 가장 큰 10.46의 차이를 나타냈지만 MeOH 첨가제를 사용했을 때 가장 높은 결정성이 관측되었다(Figure 5). 이러한 이유는 MeOH는 다른 알코올 첨가제와 비교하여 $\delta_P=12.3 \text{ MPa}^{1/2}$ 의 가장 큰 극성 계수를 갖기 때문에 극성 주용매인 CF와 더 강한 상호작용을 하여 비용매 효과가 극대화되고 용액 상에서 P3HT의 자기조립이 가장 크게 유도되었다.

그렇지만 고분자 박막을 제조할 때에는 MeOH의 낮은 비점으로 인해서 비용매 첨가제의 증발이 우선적으로 일어나기 때문에 비점이 더 높은 BuOH이 박막에 더 오래남아 가장 높은 결정성의 박막이 제조되었다. 첨가제 선택 시 전체적인 δ_i 값은 물론 δ_i 에서 각각의 세부항목의 크기도 중요하며 박막 제조 시에는 첨가제의 비점도 큰 영향을 미칠 수 있음을 고려해야 한다.

결론 및 전망

본 논문에서는 첨가제를 사용하여 용액 상에서 전도성 고분자의 자기조립 거동을 유도하고, 이를 통해 박막 상에서 결정성장을 유도해 유기광전자소자의 성능을 향상시킨 연구들에 대해 살펴보았다. 고분자 용액에 비용매 첨가제를 사용하면 용액 내에서 고분자의 자기조립을 유도해, 박막 제작 시 분자배향 및 모폴로지가 최적화되었다. 또한 주용매에 비해 높은 비점을 지닌 양용매를 첨가한 고분자 용액은 박막 제작 시 용매의 증발 속도가 느려져 균일하고 결정성이 높은 박막이 제작되었다. 해당 방법으로 제작된 유기광전자소자들은 자기조립된 박막의 분자배향과 모폴로지, 결정성 최적화로 인해 소자 효율 및 전하 이동도가 크게 증가했다.

주용매와 첨가제의 용해도 계수 차이가 작을수록 용매 간 혼합성이 좋아 용매 첨가제의 효과를 극대화시킬 수 있었고, 극성 용매 첨가제를 사용하는 경우에는 극성 요소 δ_P 가 δ_i 값 차이보다 고분자의 자기조립에 더 큰 영향을 주는 것을 알 수 있었다. 용액공정을 통해 고분자 박막을 제작할 때 용해도 계수를 최우선적으로 고려해야 하며, 최적의 첨가제와 주용매를 선정하면 자기조립이 극대화된 고분자 박막을 제작할 수 있고, 이는 유기광전자소자의 전하이동 향상에 기여할 것으로 기대된다.

감사의 글: 이 성과는 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구입니다 (No. NRF-2021R1F1A1049086).

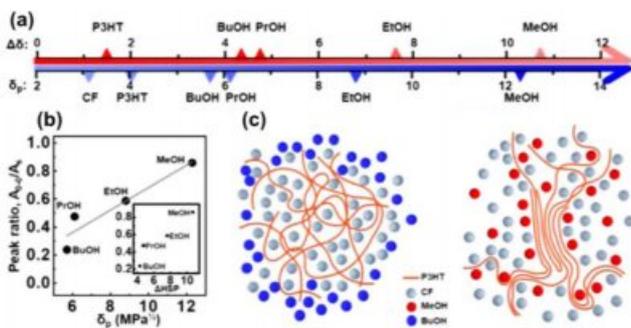


Figure 5. (a) HSP differences $\Delta\delta$ and polarity parameters δ_p ($\text{MPa}^{1/2}$); (b) Peak ratio A_{0-0}/A_5 of the P3HT solution vs polarity parameter δ_p of additives. Inset data show the peak ratio A_{0-0}/A_5 by HSP difference; (c) Schematic of polymer aggregation in solvent mixtures CF:BuOH and CF:MeOH. Reproduced with permission from Ref. 43, E. H. Kwon *et al.*, *ACS Appl. Polym. Mater.*, **2020**, 2, 2980-2986. © 2020, American Chemical Society.

이해상충: 저자들은 이해상충이 없음을 선언합니다.

참 고 문 헌

- Kim, S. J.; Kim, H. J.; Ahn, J. T.; Hwang, D. K.; Ju, H. S.; Park, M. C.; Yang, H. C.; Kim, S. H.; Jang, H. W.; Lim, J. A. A New Architecture for Fibrous Organic Transistors Based on a Double-Stranded Assembly of Electrode Microfibers for Electronic Textile Applications. *Adv. Mater.* **2019**, *31*, 1900564.
- Sirringhaus, H. 25th Anniversary Article: Organic Field-Effect Transistors: The Path Beyond Amorphous Silicon. *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 1319-1335.
- Tang, X.; Kwon, H. J.; Hong, J. S.; Ye, H.; Wang, R.; Yun, D. J.; Park, C. E.; Jeong, Y. J.; Lee, H. S.; Kim, S. H. Direct Printing of Asymmetric Electrodes for Improving Charge Injection/Extraction in Organic Electronics. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, *12*, 33999-34010.
- Chen, H.; Zhang, W.; Li, M.; He, G.; Guo, X. Interface Engineering in Organic Field-Effect Transistors: Principles, Applications, and Perspectives. *Chem. Rev.* **2020**, *120*, 2879-2949.
- Mizukami, M.; Oku, S.; Cho, S. I.; Tatetsu, M.; Abiko, M.; Mamada, M.; Sakanoue, T.; Suzuri, Y.; Kido, J.; Tokito, S. A Solution-Processed Organic Thin-Film Transistor Tackplane for Flexible Multiphoton Emission Organic Light-Emitting Diode Displays. *IEEE Electron Device Lett.* **2015**, *36*, 841-843.
- Yamashita, Y.; Tsurumi, J.; Hinkel, F.; Okada, Y.; Soeda, J.; Zajaczkowski, W.; Baumgarten, M.; Pisula, W.; Matsui, H.; Müllen, K.; Takeya, J. Transition Between Band and Hopping Transport in Polymer Field-Effect Transistors. *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 8169-8173.
- Konezny, S. J.; Bussac, M. N.; Zuppiroli, L. Hopping and Trapping Mechanisms in Organic Field-Effect Transistors. *Phys. Rev. B* **2010**, *81*, 045313.
- Atahan-Evrenk, Ş.; Aspuru-guzik, A. Prediction and Theoretical Characterization of p-type Organic Semiconductor Crystals for Field-Effect Transistor Applications. In *Prediction and Calculation of Crystal Structures*; Atahan-Evrenk, S., Aspuru-guzik, A., Eds.; Springer: Cham, 2014; pp 95-138.
- Park, Y. D.; Lim, J. A.; Lee, H. S.; Cho, K. W. Interface Engineering in Organic Transistors. *Mater. Today* **2007**, *10*, 46-54.
- Katz, H. E. Recent Advances in Semiconductor Performance and Printing Processes for Organic Transistor-Based Electronics. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4748-4756.
- Chu, P. H.; Kleinhenz, N.; Persson, N.; McBride, M.; Hernandez, J. L.; Fu, B.; Zhang, G.; Reichmanis, E. Toward Precision Control of Nanofiber Orientation in Conjugated Polymer Thin Films: Impact on Charge Transport. *Chem. Mater.* **2016**, *28*, 9099-9109.
- Xu, C.; He, P.; Liu, J.; Cui, A.; Dong, H.; Zhen, Y.; Chen, W.; Hu, W. A General Method for Growing Two-Dimensional Crystals of Organic Semiconductors by "Solution Epitaxy". *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 9671-9675.
- Kim, J. M.; Hassinen, T.; Lee, W. H.; Ko, S. L. Fully Solution-Processed Organic Thin-Film Transistors by Consecutive Roll-to-Roll Gravure Printing. *Org. Electron.* **2017**, *42*, 361-366.
- Lee, J. I.; Park, Y. D. Improving Molecular Structure in Polythiophene Thin Films by Solvent Dipping Post-Treatment. *Mater. Chem. Phys.* **2020**, *247*, 122878.
- Facchetti, A. π -Conjugated Polymers for Organic Electronics and Photovoltaic Cell Applications. *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 733-758.
- Oh, J. D.; Seo, H. S.; Kim, D. K.; Shin, E. S.; Choi, J. H. Device Characteristics of Perylene-Based Transistors and Inverters Prepared with Hydroxyl-Free Polymer-Modified Gate Dielectrics and Thermal Post-Treatment. *Org. Electron.* **2012**, *13*, 2192-2200.
- Park, H. Y.; Yang, H. C.; Choi, S. K.; Jang, S. Y. Efficient Solvent-Assisted Post-Treatment for Molecular Rearrangement of Sprayed Polymer Field-Effect Transistors. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2012**, *4*, 214-221.
- Yang, F.; Wang, X.; Fan, H.; Tang, Y.; Yang, J.; Yu, J. S. Effect of In Situ Annealing Treatment on the Mobility and Morphology of TIPS-Pentacene-Based Organic Field-Effect Transistors. *Nanoscale Res. Lett.* **2017**, *12*, 503.
- Sanda, S.; Nagase, T.; Kobayashi, T.; Takimiya, K.; Sadamitsu, Y.; Naito, H. High-Performance Ddidodecylbenzothienobenzothiophene-Based Top-Gate Organic Transistors Processed by Spin Coating Using Binary Solvent Mixtures. *Org. Electron.* **2018**, *58*, 306-312.
- Hwang, D. K.; Fuentes-Hernandez, C.; Berrigan, J. D.; Fang, Y.; Kim, J. B.; Potscavage, W. J.; Cheun, H. S.; Sandhage, K. H.; Kippelen, B. Solvent and Polymer Matrix Effects on TIPS-Pentacene/Polymer Blend Organic Field-Effect Transistors. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 5531-5537.
- Di, C. A.; Lu, K.; Zhang, L.; Liu, Y.; Guo, Y.; Sun, X.; Wen, Y.; Yu, Gui.; Zhu, D. Solvent-Assisted Re-Annealing of Polymer Films for Solution-Processable Organic Field-Effect Transistors. *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 1273-1277.
- Dickey, K. C.; Anthony, J. E.; Loo, Y. L. Improving Organic Thin-Film Transistor Performance through Solvent-Vapor Annealing of Solution-Processable Triethylsilylethynyl Anthradithiophene. *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 1721-1726.
- Kwon, E. H.; Jang, Y. J.; Kim, G. W.; Kim, M.; Park, Y. D. Highly Crystalline and Uniform Conjugated Polymer Thin Films by a Water-Based Biphasic Dip-Coating Technique Minimizing the Use of Halogenated Solvents for Transistor Applications. *RSC Adv.* **2019**, *9*, 6356-6362.
- Liao, H. C.; Ho, C. C.; Chang, C. Y.; Jao, M. H.; Darling, S. B.; Su, W. F. Additives for Morphology Control in High-Efficiency Organic Solar Cells. *Mater. Today* **2013**, *16*, 326-336.
- Chae, G. J.; Jeong, S. H.; Baek, J. H.; Walker, B.; Song, C. K.; Seo, J. H. Improved Performance in TIPS-Pentacene Field Effect Transistors Using Solvent Additives. *J. Mater. Chem. C* **2013**, *1*, 4216-4221.
- An, T. K.; Kang, I.; Yun, H. J.; Cha, H. J.; Hwang, J. H.; Park, S. N.; Kim, J. Y.; Kim, Y. J.; Chung, D. S.; Kwon, S. K.; Kim,

- Y. H.; Park, C. E. Solvent Additive to Achieve Highly Ordered Nanostructural Semicrystalline DPP Copolymers: Toward a High Charge Carrier Mobility. *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 7003-7009.
27. McDowell, C.; Abdelsamie, M.; Toney, M. F.; Bazan, G. C. Solvent Additives: Key Morphology-Directing Agents for Solution-Processed Organic Solar Cells. *Adv. Mater.* **2018**, *30*, 1707114.
28. Graham, K. R.; Wieruszewski, P. M.; Stalder, R.; Hartel, M. J.; Mei, J.; So, F.; Reynolds, J. R. Improved Performance of Molecular Bulk-Heterojunction Photovoltaic Cells through Predictable Selection of Solvent Additives. *Adv. Funct. Mater.* **2012**, *22*, 4801-4813.
29. Süß, S.; Sobisch, T.; Peukert, W.; Lerche, D.; Segets, D. Determination of Hansen Parameters for Particles: A Standardized Routine Based on Analytical Centrifugation. *Adv. Powder Technol.* **2018**, *29*, 1550-1561.
30. Machui, F.; Abbott, S.; Waller, D.; Koppe, M.; Brabec, C. J. Determination of Solubility Parameters for Organic Semiconductor Formulations. *Macromol. Chem. Phys.* **2011**, *212*, 2159-2165.
31. Hansen, C. M. *Hansen Solubility Parameters: a User's Handbook*; CRC press: Boca Raton, 2007.
32. Hansen, C. M.; Smith, A. L. Using Hansen Solubility Parameters to Correlate Solubility of C60 Fullerene in Organic Solvents and in Polymers. *Carbon* **2004**, *42*, 1591-1597.
33. Kim, N. K.; Shin, E. S.; Noh, Y. Y.; Kim, D. Y. A Selection Rule of Solvent for Highly Aligned Diketopyrrolopyrrole-Based Conjugated Polymer Film for High Performance Organic Field-Effect Transistors. *Org. Electron.* **2018**, *55*, 6-14.
34. Lee, Y. C.; Ho, D. G.; Valentini, F.; Earmme, T.; Marrocchi, A.; Vaccaro, L.; Kim, C. G. Improving the Charge Transport Performance of Solution-Processed Organic Field-Effect Transistors Using Green Solvent Additives. *J. Mater. Chem C* **2021**, *9*, 16506-16515.
35. Emerson, J. A.; Toolan, D. T. W.; Howse, J. R.; Furst, E. M.; Epps III, T. H. Determination of Solvent-Polymer and Polymer-Polymer Flory-Huggins Interaction Parameters for Poly(3-hexylthiophene) via Solvent Vapor Swelling. *Macromolecules* **2013**, *46*, 6533-6540.
36. Chang, M. C.; Choi, D. S.; Fu, B. Y.; Reichmanis, E. Solvent Based Hydrogen Bonding: Impact on Poly(3-hexylthiophene) Nanoscale Morphology and Charge Transport Characteristics. *ACS nano* **2013**, *7*, 5402-5413.
37. Park, Y. D.; Lee, H. S.; Choi, Y. J.; Kwak, D. H.; Cho, J. H.; Lee, S. H.; Cho, K. W. Solubility-Induced Ordered Polythiophene Precursors for High-Performance Organic Thin-Film Transistors. *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 1200-1206.
38. G, Y.; Wang, C.; Russell, T. P. Multi-Length-Scale Morphologies in PCPDTBT /PCBM Bulk-Heterojunction Solar Cells. *Adv. Energy Mater.* **2012**, *2*, 683-690.
39. Jeong, J. W.; Jo, G. L.; Choi, S. L.; Kim, Y. A.; Yoon, H. S.; Ryu, S. W.; Jung, J. H.; Chang, M. C. Solvent Additive-Assisted Anisotropic Assembly and Enhanced Charge Transport of π -Conjugated Polymer Thin Films. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10*, 18131-18140.
40. Kim, Y. H.; Rim, H. Y.; Kim, J. Y.; Yang, C. D. High-Efficiency Polymer Solar Cells with a Cost-Effective Quinoxaline Polymer Through Nanoscale Morphology Control Induced by Practical Processing Additives. *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6*, 1909-1916.
41. Kim, G. W.; Jang, Y. J.; Kim, M.; Park, Y. D. Floating-Non-Solvent Method for Inducing the Formation of Highly Crystalline Conjugated Polymer Nanofibrils in the Solution State for High-Performance Organic Transistors. *J. Mater. Chem. C* **2018**, *6*, 8353-8359.
42. Jeon, G. G.; Lee, M. J.; Nam, J. W.; Park, W. G.; Yang, M. Y.; Choi, J. H.; Yoon, D. K.; Lee, E. J.; Kim, B. S.; Kim, J. H. Simple Solvent Engineering for High-Mobility and Thermally Robust Conjugated Polymer Nanowire Field-Effect Transistors. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10*, 29824-29830.
43. Kwon, E. H.; Kim, G. W.; Kim, M.; Park, Y. D. Effect of Alcohol Polarity on the Aggregation and Film-Forming Behaviors of Poly(3-hexylthiophene). *ACS Appl. Polym. Mater.* **2020**, *2*, 2980-2986.

출판자 공지사항: 한국고분자화학회는 게재된 논문 및 기관 소속의 관할권 주장과 관련하여 중립을 유지합니다.