



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

공 학 석 사 학 위 논 문

유기발광다이오드용 고전도성 고분자 PEDOT:PSS
투명전극의 최적화에 관한 연구



2017 2월

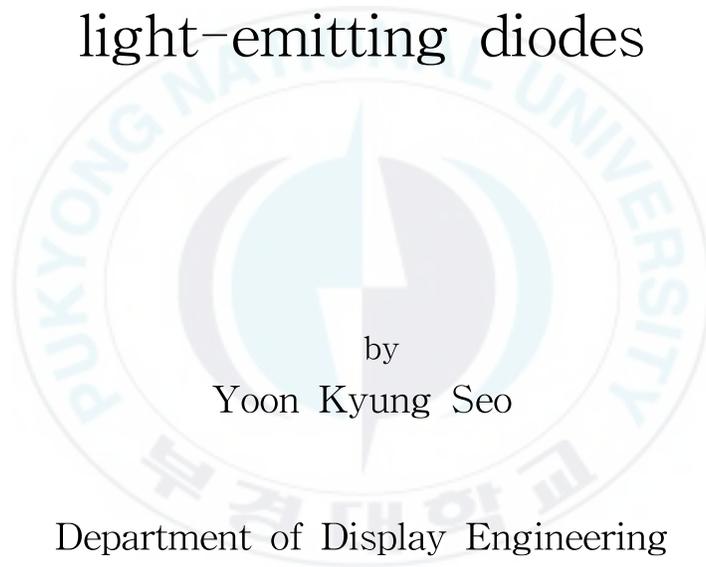
부 경 대 학 교 대 학 원

융합디스플레이공학과

서 윤 경

Thesis for the Degree of Engineering

Optimization of highly conductive PEDOT:PSS
transparent electrodes for organic
light-emitting diodes



by
Yoon Kyung Seo

Department of Display Engineering

The Graduate School

Pukyong National University

February 2017

공 학 석 사 학 위 논 문

유기발광다이오드용 고전도성 고분자 PEDOT:PSS
투명전극의 최적화에 관한 연구

지도교수 김 용 현

이 논문을 공학석사 학위논문으로 제출함.

2017년 2월

부 경 대 학 교 대 학 원

융합디스플레이공학과

서 윤 경

서윤경의 공학석사 학위논문을 인준함.

2017년 2월



위원장	이학박사	임권택	인
위원	이학박사	정연태	인
위원	이학박사	김용현	인

목차

목 차	i
표 목차	iii
그림목차	iv
Abstract	v
I. 서론	1
II. 배경이론	4
제 1절 OLED 개요	4
1-1. OLED 디스플레이 / 조명	4
1-2. OLED 구조	4
1-3. OLED의 발광 메커니즘	6
1-4. 유기 전계발광	7
1-5. 저분자와 고분자 OLED	7
제 2절 적층 구조의 OLED	9
2-1. 캐리어 주입층	10
2-2. 캐리어 수송층	10
2-3. 발광층	11
제 3절 전도성 고분자를 이용한 투명전극	13
3-1. 전도성 고분자 PEDOT:PSS	13

3-2. 2-ethoxyethanol(2ee)	15
III. 실험	18
제 1절 박막 제작	18
1-1. Solution 제조	18
1-2. 투명전극 제작	18
제 2절 OLED device 제작	20
IV. 결과 및 고찰	22
제 1절 Zonyl의 농도	22
1-1. Zonyl과 기관의 습윤성의 상관관계	22
1-2. Zonyl의 농도에 따른 면저항과 투과도	22
제 2절 2-ethoxyethanol solvent의 도핑	25
2-1. 2-ethoxyethanol solvent의 농도	25
2-2. 2-ethoxyethanol 농도에 따른 전기전도도	26
2-3. 2-ethoxyethanol 농도에 따른 면저항과 투과도	26
2-4. PEDOT:PSS _{2EE} 박막의 코팅 스피ن속도	29
제 3절 post-treatment 공정	30
3-1. Solvent 종류에 따른 post-treatment	30
3-2. Drop post-treatment의 면저항 변화	32
3-3. Drop post-treatment에 따른 스펙트럼 변화	34
3-4. Drop post-treatment AFM 변화	37
제 4절 OLED device	39
V. 결론	43
VI. 참고문헌	45

표 목차

표 1. 저분자형과 고분자형 OLED 비교	8
표 2. PEDOT:PSS에 도핑된 2-ethoxyethanol 농도에 따른 전기전도도와 투과도와 면저항	28
표 3. PEDOT:PSS _{2EE} 박막 제작 시 스핀속도에 따른 면저항과 투과도	29
표 4. PEDOT:PSS _{2EE} 박막을 post-treatment할 때, solvent 종류와 방법에 따른 면저항	31



그림 목차

그림 1. OLED의 기본 단층 구조	5
그림 2. OLED의 발광메커니즘	6
그림 3. OLED의 Multi layer 구조	9
그림 4. 적층 OLED의 에너지대 구조	12
그림 5. PEDOT:PSS와 2-ethoxyethanol의 화학적 구조	17
그림 6. 2-ethoxyethanol이 20 vol.% 도핑 된 PEDOT:PSS 박막에 첨가 된 Zonyl의 농도에 따른 면저항과 투과도	24
그림 7. PEDOT:PSS에 도핑된 2-ethoxyethanol 농도에 따른 전기전도도 와 투과도와 면저항	27
그림 8. PEDOT:PSS _{EG} 와 PEDOT:PSS _{2EE} 의 solvent post treatment 유· 무에 따른 면저항	33
그림 9. Drop post treatment 전·후 PEDOT:PSS _{2EE} 박막의 스펙트럼 · 36	
그림 10. AFM topography images	38
그림 11. OLED 효율 특성	42

Optimization of highly conductive PEDOT:PSS transparent electrodes
for organic light-emitting diodes

Yoon Kyung Seo

Department of Display Engineering, The Graduate School,
Pukyong National University

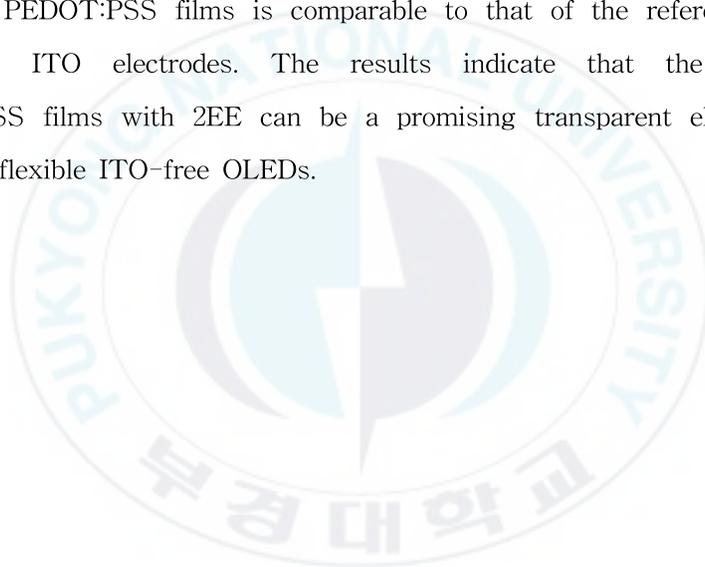
Abstract

The development of high performance electrodes is of great importance for efficient, low-cost organic optoelectronic devices such as organic solar cells and organic light-emitting diodes (OLEDs). The commonly used indium tin oxide (ITO) as a bottom electrode remarkably increases device costs due to limited indium supply and the inherent brittleness of the material, which hinders the applications in flexible devices.

Poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate) (PEDOT:PSS), a conductive polymer, is in particular regarded as a promising electrode material due to its high transmittance and conductivity, and mechanical flexibility. It is investigated that an addition of polar organic compounds with a high boiling point or various solvent post-treatment methods greatly increases the conductivity of PEDOT:PSS films.

In this work, we demonstrate high conductivity PEDOT:PSS films with 2-ethoxyethanol (2EE) which greatly improves the conductivity of PEDOT:PSS films up to 761.7 S/cm. Additionally, a solvent post-treatment

performed for the PEDOT:PSS films further enhances the conductivity of 2EE doped PEDOT:PSS films up to 940.9 S/cm. The sheet resistance of the post-treated PEDOT:PSS film greatly decreases from 162.3 ohm/sq to 116.2 ohm/sq. The optimized PEDOT:PSS shows a low transmittance of 82.3 % with a low sheet resistance of 116.2 ohm/sq, which values are sufficient for the transparent electrode in OLEDs. The optimized PEDOT:PSS films with 2EE are adopted as a bottom electrode for organic light-emitting diodes and show excellent device performance. The efficiency of the OLED with optimized PEDOT:PSS films is comparable to that of the reference OLED based on ITO electrodes. The results indicate that the optimized PEDOT:PSS films with 2EE can be a promising transparent electrode for low-cost, flexible ITO-free OLEDs.



Keyword : Transparent Electrodes, PEDOT:PSS, Conducting Polymer, OLED

I. 서론

현대 사회에서의 급속한 과학기술의 발전은 다양한 전자기기들의 첨단화를 이끌고 있다. ICT 기술이 고도화되면서 정보통신기기의 디스플레이 기술은 기존의 평면성을 벗어나 투명하고 유연하면서 잘 깨지지 않는 특성을 갖춘 고도의 기술력을 요구하며, 플렉서블 / 투명 디스플레이, 웨어러블 기기와 같이 다양한 기능을 갖춘 첨단 기기들이 빠르게 개발되고 있다. 특히 유기발광다이오드(OLED)와 유기태양전지 등과 같은 유기 광전자 소자는 가격이 저렴하고, 유연하고, 가벼우며, 생산성이 우수하기 때문에 차세대 전자 소자로 주목 받으며 많은 연구가 진행되고 있다 [1,2].

한편, 저렴하고 유연한 고성능의 유기 광전자 소자의 개발을 위해서는 우수한 특성을 가진 투명전극의 개발이 필수적이며, 투명전극은 기본적으로 높은 전기 전도도와 우수한 광투과도를 가져야 한다. 투명전극의 소재로는 ITO, SnO₂, ZnO 등의 전도성 산화물이 연구되고 있다. 이중 차세대 디스플레이 소재로 주목받는 유기 광전자 소자의 투명전극으로 가장 널리 사용되는 ITO는 In₂O₃에 SnO₂를 혼합 (In₂O₃의 결정구조에 In자리에 Sn 치환한 형태)하여 제조한 소재이다. 비교적 낮은 전기저항을 갖는 안정한 산화물로

매우 우수한 전기 전도도와 광투과도를 가지고 있기 때문에 상용 제품으로 큰 성공을 거두고 있다 [3]. 하지만, ITO는 희토류 자원이라는 한계를 가지며, 박막으로 제작될 때 고가의 제작비용과 진공 증착, 고온 열처리 공정이 필요한 단점이 있다. 또한 유연하지 못하기 때문에 구부릴 경우 투명전극에 균열이 발생해 전도도가 떨어지게 되어서 유연한 광전자 소자로의 적용이 매우 불리하며, 투과도 면에서는 가시 광선영역은 거의 통과시키지만 자외선 영역은 통과시키지 못하고 거의 흡수한다는 단점이 있다. 이러한 ITO 투명전극의 단점을 극복하여 대체하는 연구가 활발히 진행되고 있으며, 전도성 고분자(conducting polymer) [4,5], 은 나노와이어 (silver nanowire, AgNW) [6,7], 산화아연(ZnO), 카본 나노튜브 (carbon nanotube, CNT) [8,9], 그래핀(graphene) [10,11], 금속 그리드(metal grids) [12,13] 등이 차세대 대체 투명전극으로서 각광 받고 있다. 하지만, 전극 표면의 거칠기 문제(CNT, AgNW)와 균일성과 재현성 문제(CNT, 그래핀)로 인하여 유기 광전자소자로써 적용의 어려움이 보고되고 있다.

본 연구에서는 OLED 소자의 ITO 투명전극을 대체하기 위한 대체 투명전극의 개발을 목적으로 진행하였다. 이를 위해 새로운 솔벤트를 전도성 고분자에 도핑했을 때 전기 전도도에 끼치는 영향과 솔벤트를 이용하여 후처리 공정을 진행하였을 때 전도성 고분

자의 전기 전도도 및 구조적 변화에 미치는 영향에 대하여 연구하였다. 연구를 통해 얻은 투명전극의 성능을 확인하기 위한 OLED 소자는 저분자형의 적층구조로 된 소자로 제작하고, 제작된 소자의 효율 특성에 대해 알아보았다.



II. 배경이론

제 1절 OLED 개요

1-1. OLED의 디스플레이 / 조명

차세대 친환경 디스플레이로 기대를 모으고 있는 유기발광다이오드 (OLED, Organic Light Emitting Diode)는 빠른 응답속도와 뛰어난 색 재현율을 가진다. 특히, 자체발광 소자이기 때문에 backlit에서 나오는 빛을 액정 스위치로 on/off 제어하는 액정 디스플레이에 비해 명암비가 좋고 넓은 시야각과 낮은 전력소비의 장점을 가지며, 매우 얇게 제작이 가능하다. 또한 조명 측면에서도 낮은 구동전압으로 조절이 쉬워 에너지가 절약되고, 눈부심과 노이즈가 없어 색 품질이 좋다.

1-2. OLED 구조

OLED의 기본 구조는 그림 1과 같이 유기물로 된 발광층 아래는 투명전극인 양극(Anode)과 유리 기판으로 구성하고 위로는 음

극(Cathode)으로 연결된 샌드위치 구조이다. Anode의 경우 발광한 빛을 외부로 방출하기 위해 투명한 전극을 필요로 하며, 정공의 공급이 용이하고 일함수가 Cathode보다 커야하며 ITO가 대표적이다. Cathode는 전자의 주입이 쉬우며 일함수가 비교적 작은 금속 재료로 Al, MgAg, AlLi 등이 있다. 또한, 소자의 구조는 전극에서 정공이나 전자를 얼마나 효율적으로 끌어내고 발광층 쪽으로 주입하며, 그것을 발광층까지 손실 없이 수송하는가에 달려있다. 그러나 그림 1과 같은 1층의 단층 구조는 이를 만족하기 어려우며, 좀 더 효율적인 OLED 구조는 “제 2절 적층구조의 OLED”에 설명되어 있다.

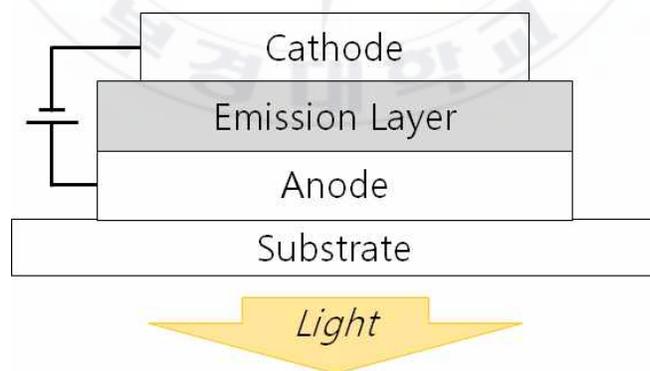


그림 1. OLED의 기본 단층 구조

1-3. OLED 발광 메커니즘

양극에 직류전압을 걸어주면 anode에서 정공주입층의 가전자대로 주입된 정공이 유기물 사이를 이동하여 정공수송층을 지나 발광층에 도달한다. 이와 동시에 cathode에서 전자가 전자주입층을 지나 발광층의 전도대로 이동하여 전자와 정공의 재결합이 일어난다. 이 때 전자·정공쌍을 만들어 exciton(여기자)을 형성하고, 그 후 exciton이 재결합하여 안정한 상태로 돌아오면서 방출된 에너지가 빛으로 변환되어 발광한다. 이것이 OLED의 발광 메커니즘이다.

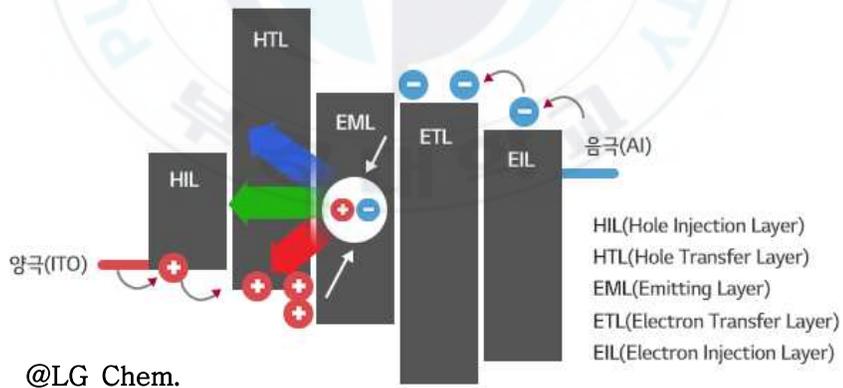


그림 2. OLED의 발광 메커니즘

1-4. 유기전계발광

OLED는 유기물 전계발광(Electroluminescence, EL)을 이용한 디스플레이로, 여기서 전계발광은 전압을 인가하여 전류를 흘릴 때 발광하는 것을 말한다. 즉, 유기 발광 소자에서 발광현상은 전극으로부터 전류를 주입하여 발광이 일어나는 캐리어 주입형으로, 전류 주입에 의해 유기 분자가 여기 상태를 형성할 경우 원래의 기저 상태(바닥상태)로 돌아오면서 방출된 에너지에 의해 특정한 파장의 빛을 발광하는 원리이다. 이 때 빛의 발광색은 사용된 유기 재료 고유의 색을 띄며, 유기 재료는 발광효율(양자효율)이 좋으며 캐리어의 이동도가 크고 우수한 계면 특성을 가져야한다.

1-5. 저분자와 고분자 OLED

OLED는 유기물의 재료에 따라 저분자형과 고분자형으로 구분이 된다. 저분자형은 진공 열 증발에 의해 층으로 만들어져 두께 및 도핑 비율의 정확한 제어가 가능하여 매우 정교하고 고효율 디스플레이에 적합하며 상용화되고 있다. 반면, 고분자형은 실내 온도에서 스핀코팅이나 프린팅 등에 의해 층으로 만들어지며 비교적 컨트롤이 어려워 재현성이 떨어지고 가용성이 필요하다.

	저분자형	고분자형
소자 구조	다층 구조 (기판/anode/HIL/HTL/ EML/ETL/cathode)	단층 구조 (기판/anode/HTL/ EML/cathode)
제조 방법	진공 증착	도포, 인쇄
재료 단가	고단가	저단가
발광 효율	다층화로 고효율 가능	단층으로 인해 저효율
특성	긴 수명, 대면적 어려움	짧은 수명, 공정 간단, 대면적 용이

표 1. 저분자형과 고분자형 OLED의 비교

제 2절 적층구조의 OLED

적층형 구조는 OLED 발광 효율의 향상을 위한 중요한 구조임이 여러 연구 결과를 통해 밝혀졌다. 특히, 발광층은 전자와 정공의 균형적인 캐리어를 가지면서 캐리어와 exciton을 가두어 두어야 한다. 이를 만족하는 효율적인 적층구조의 OLED 소자는 그림 2와 같이 유기층을 양쪽에서 전극(Cathode, Anode) 사이에 낀 샌드위치 구조이며 유기층은 전자주입층(EIL), 전자수송층(ETL), 발광층(EML), 정공수송층(HTL), 정공주입층(HIL)으로 구성되어있다.

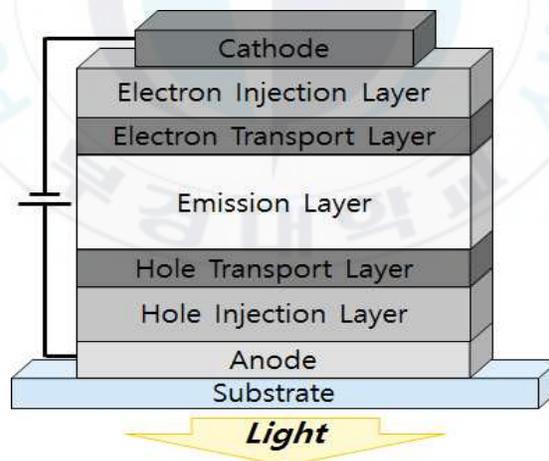


그림 3. OLED의 Multi layer 구조

2-1. 캐리어(전자·정공) 주입층

정공은 Anode에서 정공 수송층을 향해, 전자는 Cathode에서 전자 수송층을 향해 주입되며 이 현상을 캐리어 주입 현상이라 부른다. 하지만 캐리어 주입 시에 두 전극과 수송층 재료를 직접 가까이 위치시킬 경우, 전극에서의 캐리어 주입효율이 떨어지므로 전자 주입층과 정공 주입층을 넣는다. 전극에서 캐리어를 발광층 쪽으로 효율적으로 이동시키기 위해 전극과 수송층 재료 사이의 전압장벽을 Anode쪽에서는 크게, Cathode쪽에서는 작게 해야 한다. 이 전압장벽은 각각의 재료가 갖는 에너지 준위 차로 일함수(Work Function)라고 한다. 즉, 전극과 유기층 사이의 호환성을 높이기 위해서는 주입층이 필요하며 캐리어의 주입률을 높이기 위해 Anode측은 일함수가 큰 재료, Cathode측은 일함수가 작은 재료가 적합하며 가시광 영역에서 비흡수성이여야한다.

2-2. 캐리어(전자·정공) 수송층

캐리어 수송층은 캐리어를 발광층으로 원활히 이동시키는 역할과, 발광층에 유입된 캐리어가 다시 주입층으로 이동하는 것을 방지하여 exciton 형성 확률을 높여주는 역할을 한다. 또한, 캐리어를

원활하게 이동시키기 위해서는 캐리어 이동도가 커야하며, 캐리어가 발광층까지 도달하는 동안 에너지를 잃지 않게 매우 얇아야 한다.

2-3. 발광층

정공과 전자는 서로 재결합하고 소멸하며, 이 재결합에 의해 전자 에너지는 바닥 상태에서 여기 상태가 된다. 그러나 이 여기 상태는 매우 불안정하여 원래의 바닥 상태로 금방 되돌아간다. 이때 발광층에서 방출되는 에너지가 빛이 되어 발광하게 된다. 또한 캐리어 수송층은 주로 단극성을 가지고 있지만 발광층은 exciton을 형성하기 위해 양극성 성질과 강한 발광 기능을 가지며, 발광하는 양자효율이 높은 재료를 사용한다.

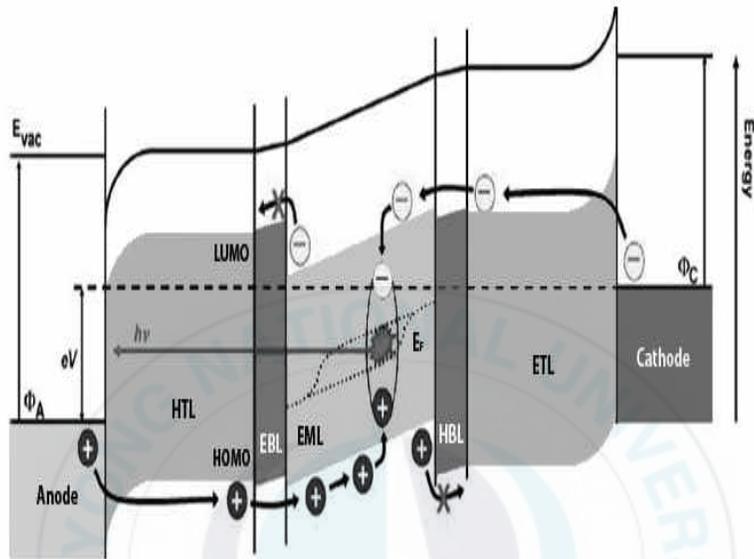


그림 4. 적층 OLED의 에너지대 구조

제 3절 전도성 고분자를 이용한 투명전극

3-1. 전도성 고분자 PEDOT:PSS

고전도성 고분자 중 가장 대표적인 물질로 잘 알려진 Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) : poly(styrenesulfonate) (PEDOT:PSS)는 높은 광투과도와 우수한 전기 전도도, 뛰어난 유연성을 가지고, 빠르고 간단한 제작 공정으로 대량생산이 가능하다. 또한 물 기반의 솔루션으로 용액 공정이 가능하며 ITO에 비해 가격 측면에서 저렴하기 때문에 대체전극으로서 큰 각광을 받고 있다.

순수한 PEDOT의 낮은 용해도는 수용성 고분자 전해질인 polystyrene sulfonate (PSS)에 의해 보완될 수 있다. PSS는 대부분의 물과 용액에서 불용성이며, PEDOT을 분산시키기 위한 전하 compensator뿐만 아니라 산화제로 작용한다. 고분자 화합물 PEDOT:PSS는 PSS를 전하균형을 맞춰주는 template으로 사용하여 3,4-ethylenedioxythiophene (EDOT)을 산화 중합하는 방법으로 제조된다. 하지만 PSS는 PEDOT:PSS 화합물에서 절연 및 전하 수송을 방해하므로 이를 해결할 방법을 필요로 한다.

순수 PEDOT:PSS (e.g. PH1000, Heraeus)일 때 일반적으로 약 1 S/cm 이하의 낮은 전기 전도도를 가지고 있다. 하지만 5.0 eV 정

도의 높은 일함수를 가지고, 유기 재료와 ITO의 박막 사이 중간층으로써 얇고 균일하게 형성할 수 있어 접착성을 향상시키고 거칠기의 영향을 제한하는데 도움을 준다. 이러한 특성은 유기 광전소자의 캐리어 주입 및 추출을 돕는 전자정공수송층으로써 광범위한 사용을 가능하게 한다.

또한 유연한 전자장치에서 독립적 투명전극으로 사용하기 위해 PEDOT:PSS에 ethylene glycol(EG), glycerol, Tetrahydrofuran(THF), dimethyl sulfoxide(DMSO)와 같은 유기 극성 용매를 첨가하여 PEDOT:PSS 박막의 전도성을 향상시킨다 [14-16]. 또한 PEDOT:PSS 박막의 전도도를 높이기 위해 염, 산, 알콜, 이온성 액체, 음이온 계면활성제와 같은 다양한 유기 용매가 연구되고 있다 [17-19]. DMSO 및 EG와 같은 고극성의 유기 용매는 양이온 PEDOT과 음이온 PSS간의 쿨롱상호작용의 감소를 일으키는 상대 이온과 전하 캐리어 사이의 강한 차폐효과에 의해 전도성이 증가하고 형태학적인 변화를 가져온다 [20,21]. 게다가 PEDOT:PSS 박막을 carboxylic, sulfuric acids, cosolvents 등으로 처리를 하면 절연성 PSS의 제거와 형태적 변화를 유도함으로써 전도성이 눈에 띄게 증가한다 [22-28]. 특히, H_2SO_4 를 이용한 강산성 처리는 PEDOT:PSS 박막의 전도성을 크게 증가시킨다 [24,29]. 그러나 강한 산성은 잠재적 건강 위험 및 안전 문제를 일

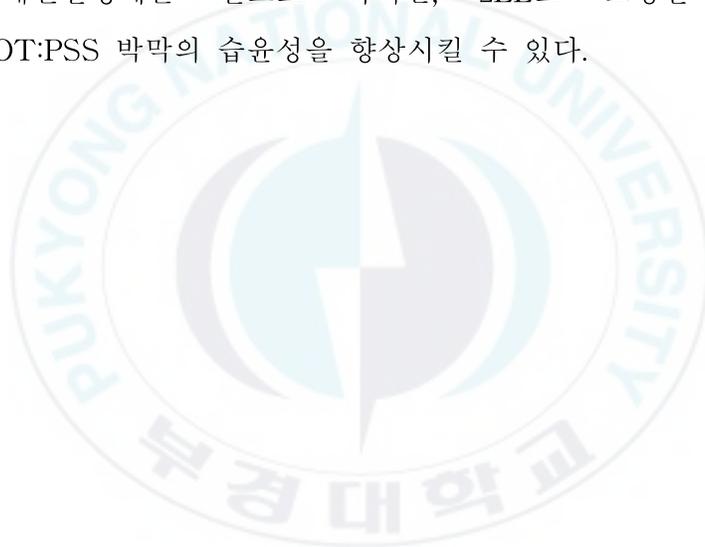
으킬 수 있으므로 강산성이 없는 처리가 전도성이 우수한 PEDOT:PSS 박막을 얻는데 더 바람직하다. 이처럼 PEDOT:PSS는 간단한 방법으로 전도성을 향상 시킬 수 있으며, 유기 광전자소자의 투명전극으로서 널리 사용되고 있다. 실제로 다양한 용매 처리에 의해 전도성이 향상된 PEDOT:PSS 전극을 사용하여 ITO 전극 기반 장치와 유사한 소자의 성능이 보고되고 있다 [15,25,30-32].

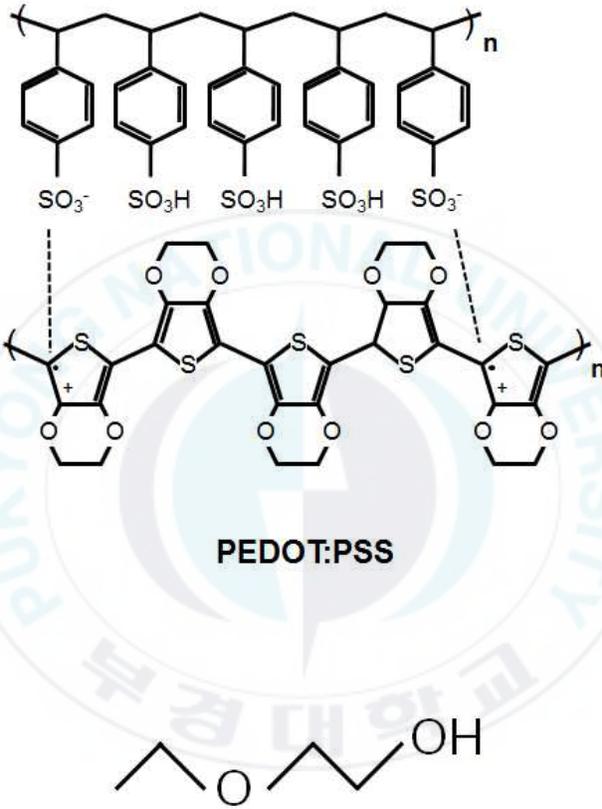
3-2. 2-ethoxyethanol (2EE)

Cellosolve 혹은 ethyl cellosolve로 잘 알려진 2-ethoxyethanol은 약 135°C의 끓는점을 가지며 ethanol, diethyl ether, cetone, ethyl acetate와 물로 혼합된 무색, 무취의 액체이다.

PEDOT:PSS의 도펀트로써 일반적으로 사용되는 용매인 DMSO와 EG처럼 높은 끓는점과 고극성을 가진 2-ethoxyethanol(2EE)은 PEDOT 고분자 체인의 전하수송 특성에 중요한 역할을 하는 강한 차폐 효과를 보여주고 PEDOT과 PSS의 혼합 형태를 유리하게 변화시켜 PEDOT:PSS 박막의 전기 전도성을 효과적으로 증가시킨다. 2EE로 도핑된

PEDOT:PSS 수용액을 스핀코팅 했을 때, 2EE는 빨리 증발하는 물보다 끓는점이 높아 오래 남아있게 된다. 이것은 절연성 PSS로부터 분리된 전도성 PEDOT 입자간 경로를 형성하기 위한 시간이 충분함을 뜻한다. 또한 EG로 도핑 된 PEDOT:PSS의 경우 EG의 끓는점이 너무 높아 스핀코팅 시에 고착화가 어려워 계면활성제를 필요로 하지만, 2EE로 도핑한 경우 PEDOT:PSS 박막의 습윤성을 향상시킬 수 있다.





2-ethoxyethanol

그림 5. PEDOT:PSS와 2-ethoxyethanol의 화학적 구조

Ⅲ. 실험

제 1절 박막 제작

1-1. Solution 제조

PEDOT:PSS (Clevios PH1000, Heraeus, Germany) 용액은 유기 용매인 ethylene glycol 또는 2-ethoxyethanol과 혼합하였다. 일부 PEDOT:PSS 박막의 습윤성을 향상시키기 위하여 불소계면활성제인 Zonyl-FS300 (0.02 ~ 0.6 vol.%)과 함께 도핑 시켰다.

OLED 소자의 투명전극을 제작하기 위한 solution 중 PEDOT:PSS_{EG}는 EG 6 vol.%와 Zonyl 0.2 vol.%로 혼합하였고, PEDOT:PSS_{2EE}는 20 vol.%로 혼합하여 실험하였다.

1-2. 투명전극 제작

유리 기판을 10분 동안 UV/ozone으로 전-처리한 후, 그 위에 용액을 30초 동안 다양한 속도로 스핀코팅 하였다. 이어서, 박막을

120℃의 핫 플레이트에서 15분 동안 대기 중에서 건조시켰다.

용액 후처리 공정은 drop 방법과 dip 방법을 실행하였다. drop 방법은 PEDOT:PSS 박막의 표면 위에 용액을 떨어뜨린 후, 후처리된 샘플을 15분 동안 120℃에서 어닐링 시켰다. dip 방법은 PEDOT:PSS 박막을 15분 동안 용액에 담군 후 꺼내어 30초 동안 1500 rpm으로 스핀코팅한 후, 10분 동안 120℃에서 어닐링 시켰다.

박막의 면저항은 소스미터 (Keithley 2401)를 이용하여 van der Pauw 방법으로 측정하였다. 투과도는 분광광도계 (Optizen POP)로 측정하고, 박막의 투과율 값은 유리 기판을 포함한 값이다. 박막의 두께는 표면단차 측정기 (Alphastep 500, Tencor)를 이용하였고, 원자력현미경 (AFM) 이미지는 tapping mode (Icon-PT, Bruker)로 얻었다.

제 2절 OLED device 제작

White OLED는 약 10^{-8} mbar의 고진공 챔버에서 열 증착에 의해 제작 되었다. 여기서 ITO 또는 다양한 종류의 PEDOT:PSS 전극은 소자의 bottom 전극으로 사용되었으며, PEDOT:PSS 전극은 면도날로 주의하여 패터닝되었다. 이 소자의 구조는 다음과 같다 (아래에서 위로): bottom 전극으로써 ITO 또는 PEDOT:PSS 박막 / 10 nm

1,4,5,8,9,11-hexaazatriphenylene hexacarbonitrile (HAT-CN) / 50 nm N,N'-di(naphthalene-1-yl)N,N'-diphenyl-benzidine (NPB) / 10 nm

HAT-CN / 50 nm NPB / 10 nm HAT-CN / 40 nm NPB / (전체 HTL 두께: 170 nm) / 10 nm 4,4',4"-tris(N-carbazolyl)-triphenylamine

(TCTA) / 5 nm 4,4',4"-tris(N-carbazolyl)-triphenylamine (TCTA) :

Iridium(III)bis(4,6-difluorophenyl)-pyridinato-N,C2')picolate (FIrpic) (7 wt.%) / 0.5 nm TCTA : iridium (III)Bis(2-methyl dibenzo[f,h]-

quinoxaline) (acetylacetonate) (Ir(MDQ)₂(acac)) (5 wt.%) / 0.5

nm

TCTA : tris (2-phenylpyridine)iridium ($\text{Ir}(\text{ppy})_3$) (7 wt.%) / 5 nm 2,6-bis(3-(carbazol-9-yl)phenyl) pyridine (26DCzPPy) : FI rpic (10 wt.%) / 50 nm 1,3-bis(3,5-dipyrid-3-yl-phenyl)benzene (BmPyPB) / 1nm LiF / 100 nm Al. 소자의 활성 영역은 $2 \times 2 \text{ mm}^2$ 이고, 모든 소자는 열 증착 후 바로 커버 글라스로 캡슐화 하였다 .

전류-전압-휘도 특성과 전계발광 스펙트럼은 소스미터 (Keithley 238)와 각도 측정 장비를 갖춘 분광복사기 (Minolta CS-2000)로 측정하였다 [33].

IV. 결과 및 고찰

제 1절 Zonyl의 농도

1-1. Zonyl과 기판 습윤성의 상관관계

EG가 도핑 된 PEDOT:PSS의 경우 유리 기판과의 습윤성이 떨어져 코팅이 잘 되지 않는다. 이를 보완하기 위하여 표면장력을 감소시켜 습윤성을 높여주는 Zonyl을 추가로 함께 섞는다. 그러나 2-ethoxyethanol의 경우 우수한 습윤성을 가지므로 계면활성제인 Zonyl을 필요로 하지 않는다.

1-2. Zonyl의 농도에 따른 면저항과 투과도

그림 6은 2-ethoxyethanol이 20 vol.% 도핑 된 PEDOT:PSS 박막에 첨가된 Zonyl의 농도에 따른 면저항과 투과도를 보여준다. 2-ethoxyethanol의 농도가 20 vol.%인 PEDOT:PSS 박막을 제작할 때 Zonyl의 농도를 0.0~0.6 vol.%로 달리하여 1000 rpm의 스

편속도로 코팅하여 실험하였다. 그 결과 Zonyl의 농도가 0.02 %일 때 면저항은 194.6ohm/sq이고, 투과도는 85.9 %이다. Zonyl의 농도를 0.05 %로 증가했을 때 면저항이 166.5ohm/sq로 감소하였다. 또한, Zonyl이 0.05 %로 도핑 되었을 때 면저항이 감소했을 뿐만 아니라 가시광 영역(400~800 nm)에서 투과도도 85.9 %로 증가하였다. 그러나 Zonyl을 0.05 %를 초과하여 0.1 %보다 높게 도핑하였을 경우, Zonyl이 소량 도핑 된 PEDOT:PSS 박막과 비교하여 면저항과 투과도 모두 저하되며, Zonyl의 농도가 더 높아질수록 면저항과 투과도가 서서히 증가한다.

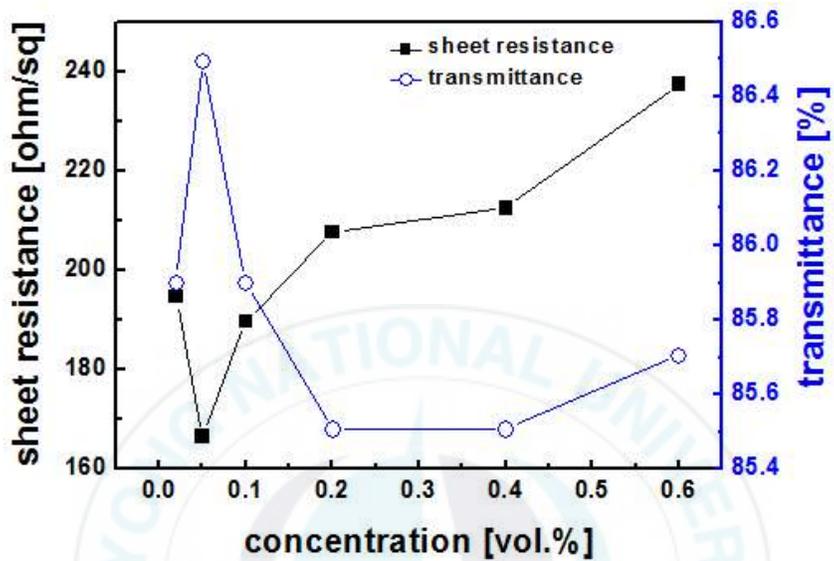


그림 6. 2-ethoxyethanol이 20 vol.% 도핑 된 PEDOT:PSS 박막에 첨가된 Zonyl의 농도에 따른 면저항과 투과도

제 2절 2-ethoxyethanol solvent의 도핑

2-1. 2-ethoxyethanol solvent의 농도

박막은 1500 rpm의 스피ن속도에서 Zonyl 없이 2-ethoxyethanol로 도핑된 PEDOT:PSS로 제작하였고, PEDOT:PSS 박막에 2-ethoxyethanol 용액을 첨가한 후 전기적·광학적 특성의 효과를 조사하였다. 그림 7은 PEDOT:PSS에 도핑된 2-ethoxyethanol solvent 농도에 따른 전기전도도와 투과도와 면저항을 보여주며, PEDOT:PSS 박막에 극성인 2-ethoxyethanol을 0~40 vol.%로 첨가하였다. 이전에 보고되었던 용액인 EG 혹은 DMSO로 도핑된 고전도성 PEDOT:PSS 박막의 농도는 일반적으로 10 wt.% 또는 vol.% 보다 낮았다. 이 연구에서 사용된 2-ethoxyethanol로 도핑된 PEDOT:PSS 박막은 최대 농도에 도달하기 위해서 기존의 EG 혹은 DMSO로 도핑된 PEDOT:PSS 박막보다 더 높은 도펀트 농도가 필요했다.

2-2. 2-ethoxyethanol 농도에 따른 전기전도도

2-ethoxyethanol로 도핑 된 PEDOT:PSS 박막의 전기전도도는 2-ethoxyethanol의 농도가 20 vol.%까지 증가할 때 함께 증가하였다. 하지만, 20 vol.%를 초과하였을 때는 solvent 농도가 증가함에 따라 전도도는 감소하였다. 결과적으로, 도핑 되지 않은 초기 PEDOT:PSS 박막의 전도도가 1 S/cm에서 2-ethoxyethanol로 20 vol.% 도핑 후 761.7 S/cm로 상당히 증가하였다.

2-3. 2-ethoxyethanol 농도에 따른 면저항과 투과도

그림 7에서 PEDOT:PSS에 2-ethoxyethanol의 농도가 20 vol.%로 도핑 되었을 때 290.1 ohm/sq로 제일 낮은 면저항을 보여주며, 용액의 농도에 따라 면저항과 전기전도도는 거의 반대로 작용하는 것을 보여준다. 2-ethoxyethanol의 PEDOT:PSS 박막의 투과도는 약 87-88%로, 솔벤트 도핑 농도에 대하여 명확한 변화를 보여주지 않는다.

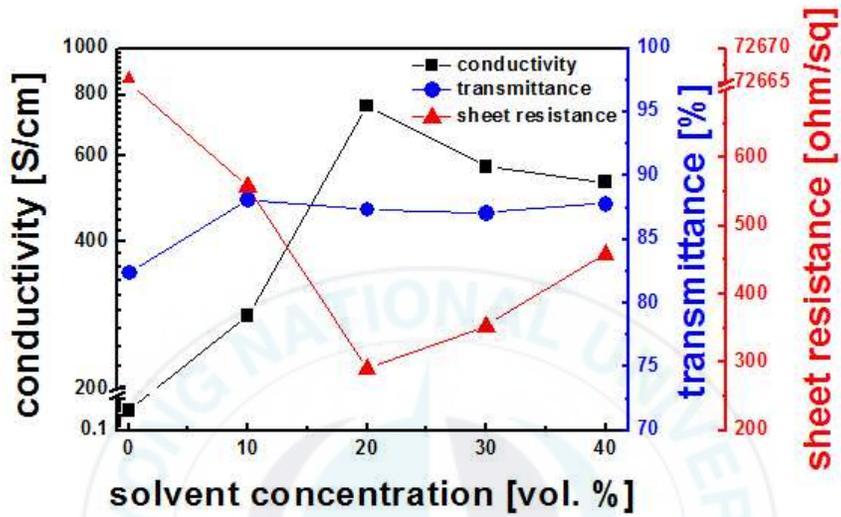


그림 7. PEDOT:PSS에 도핑 된 2-ethoxyethanol 농도에 따른 전기전도도와 투과도와 면저항

	0 vol.%	10 vol.%	20 vol.%	30 vol.%	40 vol.%
면저항 [ohm/sq]	72665.1	557.1	290.1	353.1	457.9
투과도 [%]	82.4	88.1	87.3	87.0	87.8
전도도 [S/cm]	1.9	282.6	761.7	571.3	531.3

표 2. PEDOT:PSS에 도핑 된 2-ethoxyethanol 농도에 따른 전기전도도와 투과도와 면저항 값

2-4. PEDOT:PSS_{2EE} 박막의 코팅 스피드 속도

박막 제작 시 스피드 속도를 달리하여 그에 따른 전기적·광학적 특성의 차이를 확인하였다. 박막은 Zonyl 없이 20 vol.%의 2-ethoxyethanol로 도핑 된 PEDOT:PSS로 제작하였다.

표 3은 PEDOT:PSS_{2EE} 박막 제작 시 스피드 속도에 따른 면저항과 투과도 값을 보여주며, 스피드 속도가 증가할수록 면저항과 투과도가 함께 증가하는 것을 확인할 수 있다. 이러한 결과를 토대로 스피드 속도를 조절하여 면저항을 선택적으로 정할 수 있다.

	700 rpm	900 rpm	1000 rpm	1100 rpm	1500 rpm
면저항 [ohm/sq]	134.0	195.9	205.3	224.2	285.7
투과도 [%]	75.7	82.8	83.6	86.3	87.0

표 3. PEDOT:PSS_{2EE} 박막 제작 시 스피드 속도에 따른 면저항과 투과도 값

제 3절 post-treatment 공정

3-1. Solvent 종류에 따른 post-treatment

앞선 실험을 통해 찾은 최적의 농도 (20 vol.%)로 도핑 된 PEDOT:PSS_{2EE} 박막의 전도성을 더 향상시키기 위해 다양한 solvent를 이용하여 post-treatment를 실행하였다. 이 때 PEDOT:PSS_{2EE} 박막은 1500 rpm의 스피ن속도로 제작하였다.

표 4는 solvent 종류와 방법을 달리하여 PEDOT:PSS_{2EE} 박막의 post-treatment를 수행하였을 때의 면저항 변화를 보여준다. EG와 DMI solvent를 이용하여 drop 방법으로 treatment를 한 경우는 solvent가 증발하지 않아 spinning 과정이 더 필요했으며, methanol로 drop-treatment한 경우 면저항이 제일 많이 감소하였다. 반면, EG treatment와 methanol drop-treatment를 제외하고는 모두 면저항이 증가하였다. 이러한 결과는 2-ethoxyethanol과 다른 solvent와의 작용 때문이라 생각된다. 하지만 methanol처럼 treatment 방법에 따라 차이가 나는 것은 좀 더 연구가 필요할 것 같다.

		treatment 전	treatment 후	차이
EG	drop	255.921	199.202	-56.7
	dip	286.9	251.4	-35.5
DMI	drop	304.1	268.158	+293.8
	dip	342.8	430.5	+87.7
2EE	drop	282.8	486.5	+203.7
	dip	316.8	346.9	+30.1
methanol	drop	357.2	277.2	-80.0
	dip	322.0	341.7	+19.7

표 4. PEDOT:PSS_{2EE} 박막을 post-treatment할 때, solvent 종류와 방법에 따른 면저항 값

3-2. Drop post-treatment의 면저항 변화

PEDOT:PSS_{2EE} 박막을 methanol을 이용하여 drop방법으로 post-treatment를 수행하였다. 이 실험은 reference인 PEDOT:PSS_{EG} 박막과 PEDOT:PSS_{2EE} 박막의 면저항을 비슷하게 맞추기 위해 스피ن속도를 조절하였다 (PEDOT:PSS_{EG}: 1500 rpm, PEDOT:PSS_{2EE}: 900 rpm).

그림 8은 PEDOT:PSS_{EG}와 PEDOT:PSS_{2EE} 박막에 methanol drop post treatment를 실행 했을 때, 면저항에 나타나는 결과를 보여준다. treatment를 하지 않은 PEDOT:PSS_{EG}와 PEDOT:PSS_{2EE} 박막의 면저항 값은 각각 155.4 ohm/sq와 162.3 ohm/sq였다. 하지만, solvent post treatment에 의해 PEDOT:PSS_{EG}는 투과도 81.2 %에 R_{sh} 125.1 ohm/sq, PEDOT:PSS_{2EE}는 투과도 82.3 %에 R_{sh} 116.2 ohm/sq로 이전에 비해 면저항이 크게 감소하였다. 또한 PEDOT:PSS_{2EE} 박막의 전기전도도는 552.2 S/cm에서 treatment 처리된 후 940.9 S/cm로 증가하였다. 향상된 전기적 특성은 solvent post treatment로 인해 절연성 PSS가 감소되었기 때문이다. PEDOT:PSS 화합물에서, PSS는 대부분의 용매에 불용성인 PEDOT을 물에 분산시키기 위한 전하 컴펜세이터와 템플릿 중합체로서 작용한다. 하지만 PSS는 절연성으로 PEDOT:PSS의 전하 수

송을 방해하며, 이것은 PEDOT:PSS 박막의 전도도를 저하시킨다. 즉, post treatment를 통한 PSS의 감소 및 분리는 PEDOT:PSS 박막에서 PEDOT grain간의 더 나은 접촉 특성을 형성하고 우수한 전자 이동 경로가 형성되어 고전도성 박막을 가능하게 한다.

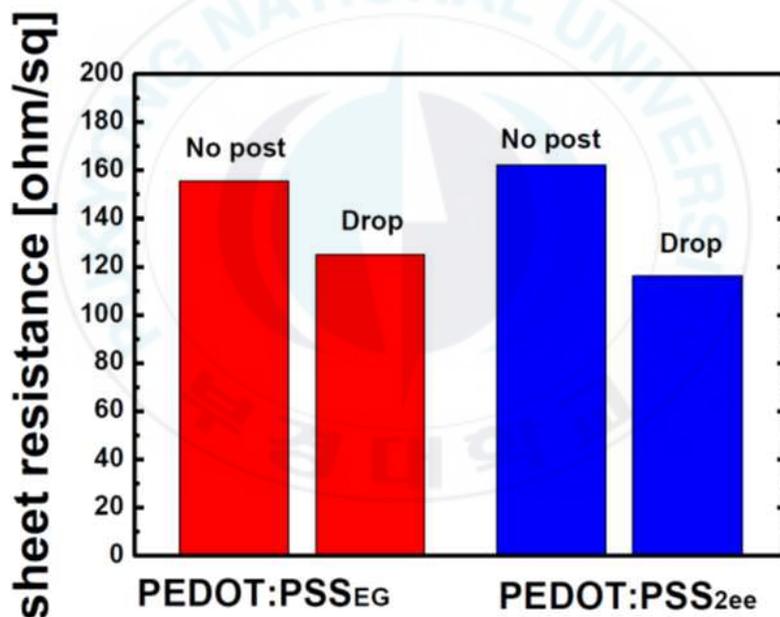
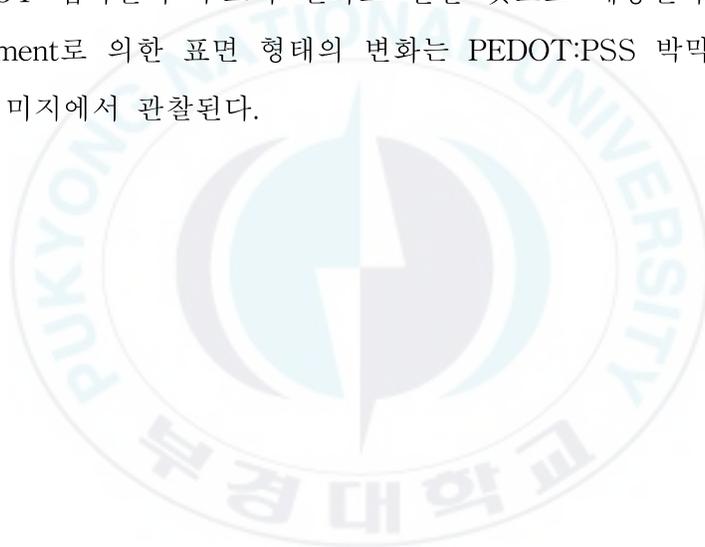


그림 8. PEDOT:PSS_{EG}와 PEDOT:PSS_{2EE} 박막의 solvent drop-post treatment 유·무에 따른 면저항

3-3. Drop post-treatment에 따른 스펙트럼 변화

PSS의 방향족 고리는 PEDOT:PSS 박막에서 약 255 nm 파장에서 강한 흡수 피크를 발생시키므로, UV 흡수 특성을 통해 PEDOT:PSS 박막에서 PSS가 추출되는 현상을 확인할 수 있다. 그림 9a는 solvent post treatment 유무에 따른 절연성 PSS의 추출을 관찰하기 위한, PEDOT:PSS_{2EE} 박막의 UV 흡수 스펙트럼이다. post treatment의 결과로 PEDOT:PSS_{2EE}는 약 225 nm 파장에서 상대적으로 낮은 흡수 피크를 보여주며, 이는 PEDOT:PSS 박막에서 PSS의 일정량이 감소했음을 나타낸다. 결과적으로 절연성 PSS가 줄어들고 이로 인해 전도성 PEDOT 입자끼리 접촉을 형성하게 되므로, solvent post treatment 이후 전기전도도가 향상되는 것으로 판단된다. PEDOT:PSS_{2EE} 박막의 X선 광전자 분광법(XPS) 스펙트럼은 그림 9b에서 보여준다. 약 167eV의 결합 에너지에서 S2p 피크는 PSS의 황(sulfur, S) 원자로부터 발생한 것이며, 163.4eV와 164.5eV의 피크는 PEDOT의 황 원자 때문에 발생한 것이다. PEDOT:PSS 박막에서 PEDOT에 대한 PSS의 계산된 표면 비는 post treatment로 인하여 1.92:1에서 1.61:1의 비율로 감소한다. 이것은 PEDOT:PSS 박막으로부터 PSS의 제거를 나타낸다. 그림 9c는 PEDOT:PSS_{2EE} 박막의 라

만 스펙트럼을 보여준다. 라만 스펙트럼에서 post treatment 유무에 따른 명확한 차이가 관찰되지 않았으며, 이는 PEDOT:PSS 박막의 화학적 상태에 대해 post treatment로 인한 영향을 거의 받지 않는 것을 시사한다. post treatment된 PEDOT:PSS 박막의 전도성 향상은 주로 절연성 PSS의 제거와 PEDOT 입자간의 구조적 변화로 인한 것으로 예상된다. post treatment로 의한 표면 형태의 변화는 PEDOT:PSS 박막의 위상 이미지에서 관찰된다.



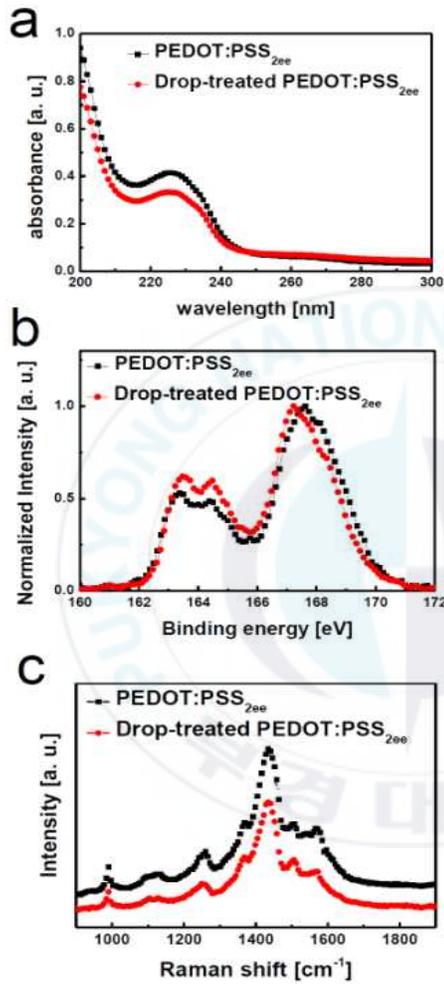


그림 9. a) UV 흡수 스펙트럼, b) S2p 피크에 대한 XPS, c) solvent post treatment 전·후 PEDOT:PSS_{2EE} 박막의 라만 스펙트럼.

3-4. Drop post-treatment의 AFM 변화

그림 10은 PEDOT:PSS_{EG}, PEDOT:PSS_{2EE}, post treatment된 PEDOT:PSS_{2EE} 박막의 AFM 사진을 보여준다. PEDOT:PSS_{EG}과 PEDOT:PSS_{2EE} 박막은 표면에 수십 나노미터의 작은 구형을 가지며, 서로 유사한 형태를 나타낸다. 반면, post treatment된 PEDOT:PSS_{2EE} 박막은 구형 모양의 입자는 보이지 않고 불규칙한 얼룩 모양이 관찰되며 입자의 크기가 더 작아지는 것을 보여준다.

PEDOT:PSS_{EG}와 PEDOT:PSS_{2EE}, post treatment된 PEDOT:PSS_{2EE} 박막의 root-mean-square(RMS) 거칠기 값은 각각 1.99nm, 2.69nm, 2.57nm이다. 이러한 거칠기 값은 PEDOT:PSS 박막이 유기 소자의 투명 전극으로 적용될 때, 장치의 누설전류를 발생시키지 않을 정도의 범위이다. 박막의 거친 표면은 높은 누설전류를 초래하고 유기 소자의 효율을 쉽게 저하시키므로 투명 전극의 표면 거칠기를 제어하는 것은 매우 중요하다. post treatment된 것과 안된 PEDOT:PSS_{2EE} 박막의 phase image는 각각 그림 6d와 그림 6f에 나타나있다. post treatment된 PEDOT:PSS_{2EE} 박막에서 전도성 PEDOT 입자(밝은 위상)가 더 크게 뾰은 네트워크가 관찰되며, 이것은 post treatment로 인해 절연성 PSS의 제거되어 더 나은 전도성

PEDOT 입자간의 네트워크의 형성을 의미한다.

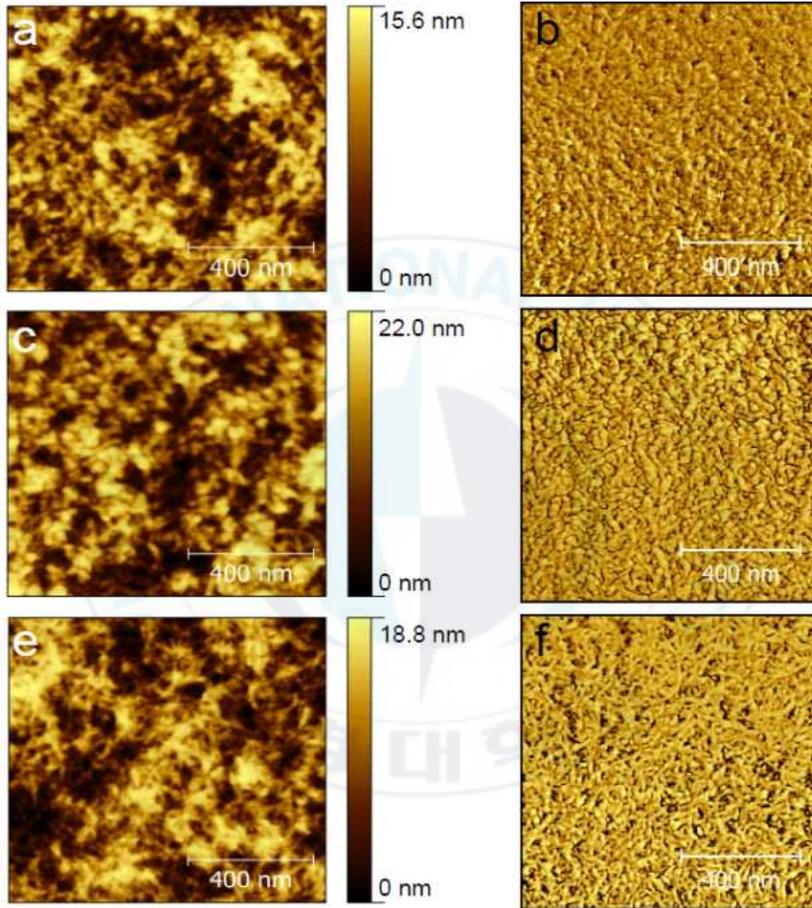


그림 10. AFM topography images(왼쪽)와 phase images(오른쪽) ($1 \times 1 \mu\text{m}^2$).

a, b) PEDOT:PSS_{EG}, c, d) PEDOT:PSS_{2EE}, e, f) post treatment된 PEDOT:PSS_{2EE} 박막

제 4절 OLED device

post treatment된 고전도성 PEDOT:PSS 박막의 전극 성능을 파악하기 위해 red, green, blue 발광층으로 이루어져 조절되는 white OLED는 그림 11a와 같이 만들어졌다. white OLED는 네 종류의 투명 전극으로 제작되었으며, 각 소자는 OLED_X로 표시되어있다. 여기서 X는 소자에 사용된 투명 전극의 종류를 나타낸다.

ITO, PEDOT:PSS_{EG}, PEDOT:PSS_{2EE}, post treatment된 PEDOT:PSS_{2EE} 박막의 R_{sh} 는 각각 24.2 ohm/sq, 155.4 ohm/sq, 162.3 ohm/sq, 116.2 ohm/sq이며, 소자에 사용된 모든 투명 전극의 투과도는 약 81~82 %의 범위이다. 소자의 current density-voltage-luminance($J-V-L$) 특성은 그림 11b에서 보여준다. EG로 도핑된 PEDOT:PSS 박막으로 제작된 OLED_PEDOT:PSS_{EG}의 과한 절연성 PSS는 낮은 전하 주입과 수송에 크게 작용한다. 이러한 복합된 효과 때문에 OLED_PEDOT:PSS_{EG}는 reference 소자인 OLED_ITO와 비교하여 훨씬 낮은 전류 밀도와 휘도, 높은 turn-on 전압을 보여준다. 일반적으로 사용되는 EG 투명 전극의 성능은 예상보다 좋지 않으며, OLED의 더 우수한 효율을 달성하기 위해 전도성 PEDOT 네트워크를 형성하기 위해 많은 노력이 필요하다.

그림 7b는 OLED_PEDOT:PSS_{EG}, OLED_ITO, OLED_PEDOT:PSS_{2EE}, OLED_post-treated PEDOT:PSS_{2EE}에 대해 우수한 전류-전압 특성과 높은 휘도를 보여준다. 이것은 전극과 홀 이동층 (HLT) 사이의 안정한 ohmic contact을 나타내며, 네 종류의 소자는 거의 동일한 turn-on 전압을 가진다. 그림 11c는 OLED의 전력 효율을, 그림 11d는 외부 양자 효율(EQE)을 보여준다. OLED_PEDOT:PSS_{EG}의 불안정한 전류 주입/수송 특성뿐 아니라 높은 구동 전압은 예상한대로 다른 소자들보다 눈에 띄게 낮은 EQE와 전력 효율을 가져온다. 2-ethoxyethanol로 만든 소자는 OLED_PEDOT:PSS_{EG}보다 훨씬 높은 전력 효율을 가지고, OLED_ITO와 비교하여 효과적으로 감소한 구동 전압을 가진다. OLED_post-treated PEDOT:PSS_{2EE}은 1000 cd/m²에서 26.0 lm/W의 전력 효율을 나타내며, 이 값은 reference 소자인 OLED_ITO (전력 효율: 26.9 lm/W)와 비슷하다. post treatment된 PEDOT:PSS_{2EE} 전극은 ITO 전극보다 높은 면저항에도 불구하고 뛰어난 전하 수송 특성으로 인해 비교할 만한 소자의 성능을 가능하게 한다. 또한, OLED_post-treated PEDOT:PSS_{2EE}의 전력 효율은 용액 후처리 공정을 함에 따라 PEDOT:PSS 박막의 전도성 PEDOT 네트워크의 유리한 형성으로 인해 OLED_PEDOT:PSS_{2EE} (전력 효율: 1000 cd/m²에서 17.9 lm/W)

보다 훨씬 높게 관찰되었다. 그림 11e는 동일한 전류 밀도에서 white OLED의 정규화된 electroluminescence(EL) 스펙트럼을 보여주며, blue light에서 특별한 차이가 관찰된다. ITO OLED는 PEDOT:PSS로 만든 OLED와 비교했을 때 blue light에서 높은 EL 강도를 보여준다. 이러한 이유는 투명 전극의 종류에 따라 소자는 다른 micro-cavity 효과를 나타내기 때문이다. PEDOT:PSS 전극은 약 1.5의 낮은 굴절률 때문에 높은 굴절률을 가지는 ITO OLED 소자와 비교했을 때, PEDOT:PSS OLED 소자는 일반적으로 약한 micro-cavity 효과를 가진다.

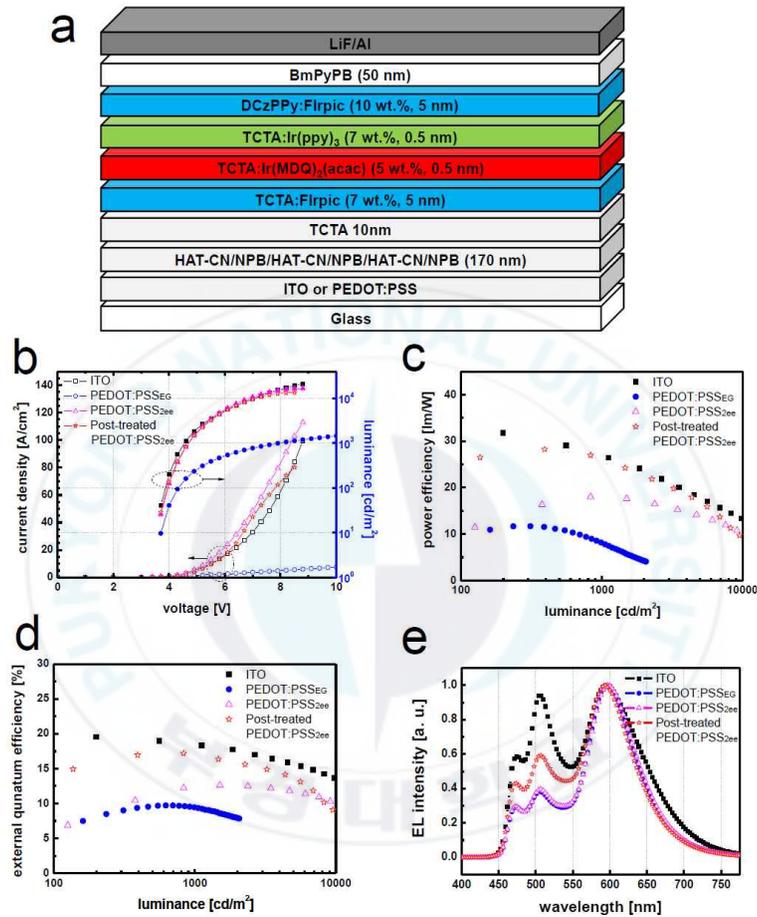


그림 11. a) OLED 제작 구조, b) J - V - L 곡선, c) power efficiency, d) external quantum efficiency, e) ITO와 PEDOT:PSS_{EG}, PEDOT:PSS_{2EE}, post treatment된 PEDOT:PSS_{2EE} 전극의 white OLED electroluminescence 스펙트럼

V. 결 론

본 연구에서는 전도성 고분자 PEDOT : PSS의 전기전도도를 높이기 위해 새로운 용액인 2-ethoxyethanol을 이용한 솔벤트 도핑 공정과 중성 용액으로 post treatment 공정을 실시하였고 그에 따른 전기적, 구조적 변화를 관찰하였다.

2-ethoxyethanol로 도핑 된 PEDOT:PSS 박막의 전기전도도는 농도별로 도핑을 함에 따라 1 S/cm에서 781 S/cm까지 증가하였으며 20 vol.%일 때 가장 높았고, 일반적으로 사용되는 EG로 도핑 된 박막과 유사한 결과를 나타냈다. 최적의 농도로 도핑 된 PEDOT:PSS_{2EE} 박막은 methanol을 사용한 drop-treatment 공정을 통해 면저항은 크게 감소하였고, PEDOT:PSS_{2EE} 박막의 전기전도도는 더욱 향상되어 966 S/cm에 도달하였다. 이는 post-treatment 공정을 함에 따라 부도체인 PSS 물질이 빠져나가게 되고, 전도성 PEDOT 입자의 접촉 면적이 증가하여 전기전도도가 향상하는 것을 알게 해준다. 또한, 2-ethoxyethanol로 도핑 된 PEDOT:PSS 박막은 white OLED에 완벽하게 적용되었다. post-treatment된 PEDOT:PSS_{2EE}는 전도성 PEDOT 입자의 접촉 특성이 개선되어, 이 박막으로 제작된 OLED는 PEDOT:PSS_{EG}, PEDOT:PSS_{2EE} 박막과 비교하여 소자의 효율이 향상된 것을 보여

준다. 게다가, post-treatment로 최적화된 PEDOT:PSS_{2EE} 투명 전극으로 만든 OLED는 ITO reference OLED와 비슷한 효율을 나타냈다. 즉, 본 연구에서 개발된 새로운 도펀트 2-ethoxyethanol 과 post treatment 공정을 바탕으로 제작된 높은 전도도의 PEDOT:PSS 투명 전극은 저가형, 플렉서블 OLED의 구현을 가능하게 한다.



VI. 참고문헌

- [1] S. Reineke, F. Lindner, G. Schwartz, N. Seidler, K. Walzer, B. Lüssem, K. Leo, White organic light-emitting diodes with fluorescent tube efficiency, *Nature*. 459 (2009) 234 - 238.
- [2] S. Reineke, M. Thomschke, B. Lüssem, K. Leo, White organic light-emitting diodes: Status and perspective, *Rev. Mod. Phys.* 85 (2013) 1245 - 1293.
- [3] K. Ellmer, Past achievements and future challenges in the development of optically transparent electrodes, *Nat. Photonics*. 6 (2012) 809 - 817.
- [4] S. Kirchmeyer, K. Reuter, Scientific importance, properties and growing applications of poly(3,4-ethylenedioxythiophene), *J. Mater. Chem.* 15 (2005) 2077.
- [5] B.L. Groenendaal, F. Jonas, D. Freitag, H. Pielartzik, J.R. Reynolds, PEDOT and its derivatives; Past, Present, and Future, *Adv. Mater.* 7 (2000) 481 - 494.

- [6] W. Gaynor, S. Hofmann, M.G. Christoforo, C. Sachse, S. Mehra, A. Salleo, M.D. McGehee, M.C. Gather, B. Lüssem, L. Müller-Meskamp, P. Peumans, K. Leo, Color in the Corners: ITO-Free White OLEDs with Angular Color Stability, *Adv. Mater.* 25 (2013) 4006 - 4013.
- [7] J.-Y. Lee, S.T. Connor, Y. Cui, P. Peumans, Solution-processed metal nanowire mesh transparent electrodes., *Nano Lett.* 8 (2008) 689 - 92.
- [8] M. Zhang, S. Fang, A.A. Zakhidov, S.B. Lee, A.E. Aliev, C.D. Williams, K.R. Atkinson, R.H. Baughman, Strong, transparent, multifunctional, carbon nanotube sheets., *Science.* 309 (2005) 1215 - 9.
- [9] M.W. Rowell, M. a. Topinka, M.D. McGehee, H.-J. Prall, G. Dennler, N.S. Sariciftci, L. Hu, G. Gruner, Organic solar cells with carbon nanotube network electrodes, *Appl. Phys. Lett.* 88 (2006) 233506.
- [10] Y. Wang, X. Chen, Y. Zhong, F. Zhu, K.P. Loh, Large area, continuous, few-layered graphene as anodes

- in organic photovoltaic devices, *Appl. Phys. Lett.* 95 (2009) 063302.
- [11] J. Wu, H. a. Becerril, Z. Bao, Z. Liu, Y. Chen, P. Peumans, Organic solar cells with solution-processed graphene transparent electrodes, *Appl. Phys. Lett.* 92 (2008) 263302.
- [12] Y.H. Kim, L. Müller-Meskamp, K. Leo, Ultratransparent Polymer/Semitransparent Silver Grid Hybrid Electrodes for Small-Molecule Organic Solar Cells, *Adv. Energy Mater.* 5 (2015) 1401822.
- [13] Y.H. Kim, S. Schubert, R. Timmreck, L. Müller-Meskamp, K. Leo, Collecting the Electrons on n-Doped Fullerene C 60 Transparent Conductors for All-Vacuum-Deposited Small-Molecule Organic Solar Cells, *Adv. Energy Mater.* 3 (2013) 1551 - 1556.
- [14] A. Colsmann, F. Stenzel, G. Balthasar, H. Do, U. Lemmer, Plasma patterning of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene):Poly(styrenesulfonate) anodes for efficient polymer solar cells, *Thin Solid Films.* 517 (2009) 1750 - 1752.

- [15] J.H. Kim, C.W. Joo, J. Lee, Y.K. Seo, J.W. Han, J.Y. Oh, J.S. Kim, S. Yu, J.H. Lee, J.-I. Lee, C. Yun, B.H. Choi, Y.H. Kim, Highly Conductive PEDOT:PSS Films with 1,3-Dimethyl-2-Imidazolidinone as Transparent Electrodes for Organic Light-Emitting Diodes, *Macromol. Rapid Commun.* 37 (2016) 1427 - 1433.
- [16] K. Fehse, K. Walzer, K. Leo, W. Lövenich, A. Elschner, Highly Conductive Polymer Anodes as Replacements for Inorganic Materials in High-Efficiency Organic Light-Emitting Diodes, *Adv. Mater.* 19 (2007) 441 - 444.
- [17] Y. Xia, J. Ouyang, PEDOT:PSS films with significantly enhanced conductivities induced by preferential solvation with cosolvents and their application in polymer photovoltaic cells, *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 4927.
- [18] C. Badre, L. Marquant, A.M. Alsayed, L. a. Hough, Highly Conductive Poly(3,4-ethylenedioxythiophene):Poly(styrenesulfonate) Films Using 1-Ethyl-3-

methylimidazolium Tetracyanoborate Ionic Liquid, *Adv. Funct. Mater.* 22 (2012) 2723 - 2727.

- [19] B. Fan, X. Mei, J. Ouyang, Significant Conductivity Enhancement of Conductive Poly(3,4-ethylenedioxythiophene):Poly(styrenesulfonate) Films by Adding Anionic Surfactants into Polymer Solution, *Macromolecules*. 41 (2008) 5971 - 5973.
- [20] J. Ouyang, Q. Xu, C.-W. Chu, Y. Yang, G. Li, J. Shinar, On the mechanism of conductivity enhancement in poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrene sulfonate) film through solvent treatment, *Polymer (Guildf)*. 45 (2004) 8443 - 8450.
- [21] X. Crispin, F.L.E. Jakobsson, A. Crispin, P.C.M. Grim, P. Andersson, A. Volodin, C. Van Haesendonck, M. Van Der Auweraer, W.R. Salaneck, M. Berggren, The Origin of the High Conductivity of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) – Poly(styrenesulfonate) (PEDOT – PSS) Plastic Electrodes, *Chem. Mater.* 18 (2006) 4354 - 4360.

- [22] Y. Xia, K. Sun, J. Ouyang, Highly conductive poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrene sulfonate) films treated with an amphiphilic fluoro compound as the transparent electrode of polymer solar cells, *Energy Environ. Sci.* 5 (2012) 5325.
- [23] Y. Xia, J. Ouyang, Significant conductivity enhancement of conductive poly(3,4-ethylenedioxythiophene): poly(styrenesulfonate) films through a treatment with organic carboxylic acids and inorganic acids., *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2 (2010) 474 - 83.
- [24] Y. Xia, K. Sun, J. Ouyang, Solution-Processed Metallic Conducting Polymer Films as Transparent Electrode of Optoelectronic Devices, *Adv. Mater.* 24 (2012) 2436 - 2440.
- [25] Y.H. Kim, C. Sachse, M.L. Machala, C. May, L. Müller-Meskamp, K. Leo, Highly Conductive PEDOT:PSS Electrode with Optimized Solvent and Thermal Post-Treatment for ITO-Free Organic Solar Cells, *Adv. Funct. Mater.* 21 (2011) 1076 - 1081.

- [26] M. Cai, T. Xiao, R. Liu, Y. Chen, R. Shinar, J. Shinar, Indium-tin-oxide-free tris(8-hydroxyquinoline) Al organic light-emitting diodes with 80% enhanced power efficiency, *Appl. Phys. Lett.* 99 (2011) 153303.
- [27] J. Tong, S. Xiong, Y. Zhou, L. Mao, X. Min, Z. Li, F. Jiang, W. Meng, F. Qin, T. Liu, R. Ge, C. Fuentes-Hernandez, B. Kippelen, Y. Zhou, Flexible all-solution-processed all-plastic multijunction solar cells for powering electronic devices, *Mater. Horiz.* 3 (2016) 452 - 459.
- [28] Z. Li, F. Qin, T. Liu, R. Ge, W. Meng, J. Tong, S. Xiong, Y. Zhou, Optical properties and conductivity of PEDOT:PSS films treated by polyethylenimine solution for organic solar cells, *Org. Electron.* 21 (2015) 144 - 148.
- [29] N. Kim, S. Kee, S.H. Lee, B.H. Lee, Y.H. Kahng, Y.-R. Jo, B.-J. Kim, K. Lee, Highly Conductive PEDOT:PSS Nanofibrils Induced by Solution-Processed Crystallization, *Adv. Mater.* 26 (2014) 2268 - 2272.
- [30] Y.H. Kim, C. Sachse, M. Hermenau, K. Fehse, M. Riede, L. Müller-Meskamp, K. Leo, Improved efficiency

and lifetime in small molecule organic solar cells with optimized conductive polymer electrodes, *Appl. Phys. Lett.* 99 (2011) 113305.

- [31] Y.H. Kim, J. Lee, W.M. Kim, C. Fuchs, S. Hofmann, H.-W. Chang, M.C. Gather, L. Müller-Meskamp, K. Leo, We Want Our Photons Back: Simple Nanostructures for White Organic Light-Emitting Diode Outcoupling, *Adv. Funct. Mater.* 24 (2014) 2553 - 2559.
- [32] Y.H. Kim, J. Lee, S. Hofmann, M.C. Gather, L. Müller-Meskamp, K. Leo, Achieving High Efficiency and Improved Stability in ITO-Free Transparent Organic Light-Emitting Diodes with Conductive Polymer Electrodes, *Adv. Funct. Mater.* 23 (2013) 3763 - 3769.
- [33] J. Lee, W.J. Sung, C.W. Joo, H. Cho, N. Cho, G.-W. Lee, D. Hwang, J. Lee, Simplified Bilayer White Phosphorescent Organic Light-Emitting Diodes, *ETRI J.* 38 (2016) 260 - 264.