

동시-기상중합법을 이용한 Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)(PEDOT)-TiO₂ 하이브리드 박막 제조

고영수 · 한용현 · 임진형[†]

공주대학교 천안공과대학 신소재공학부

(2014년 2월 7일 접수, 2014년 2월 28일 수정, 2014년 3월 3일 채택)

Preparation of PEDOT-TiO₂ Composite Thin Film by Using Simultaneous Vapor Phase Polymerization

Young Soo Ko, Yong-Hyeon Han, and Jin-Heong Yim[†]

Division of Advanced Materials Engineering, Kongju National University, Budeadong 275, Chungnam 330-717, Korea
(Received February 7, 2014; Revised February 28, 2014; Accepted March 3, 2014)

초록: 반도체 특성을 가지는 금속산화물이 포함된 poly(3,4-ethylenedioxythiophene)(PEDOT)-TiO₂ 하이브리드 전도성 박막을 동시-기상중합법을 이용하여 성공적으로 제조하였다. PEDOT-TiO₂ 박막은 PEDOT 박막에 비하여 내스크래치성, 연필경도와 같은 기계적 물성과 전기/광학적 특성을 향상시킬 수 있었다. 동시-기상중합으로 제조된 하이브리드 박막은 FTS 산화제에 의한 졸-겔 반응으로 물리화학적으로 안정한 가교구조의 TiO₂ 층이 균일하게 형성되어 PEDOT 박막 자체의 전기/광학적 손실을 수반하지 않고 기계적 물성을 높일 수 있었다. 동시-기상중합을 통하여 제조된 하이브리드 박막은 PEDOT 박막에 비하여 평탄한 표면구조를 가졌으며, 이로 인하여 상대적으로 높은 전기전도도를 가진다.

Abstract: PEDOT-TiO₂ hybrid conductive thin film including semiconductive metal oxide was successfully prepared via simultaneous vapor phase polymerization (VPP). The mechanical properties such as pencil hardness and anti-scratch property as well as optoelectrical properties of PEDOT-TiO₂ hybrid thin film could be improved as compared with pristine PEDOT thin film. Physicochemically stable crosslinked TiO₂ layer derived from a sol-gel process by FTS was generated in the PEDOT thin film layer by simultaneous VPP, resulting in improving mechanical properties of the hybrid thin films without any deterioration of their original optoelectrical properties. PEDOT-TiO₂ hybrid thin film showed better electrical conductivity as compared with PEDOT film. It might be due to the fact that the surface morphology of hybrid thin film prepared by simultaneous VPP showed smoother than that of pristine PEDOT thin film.

Keywords: PEDOT, TiO₂, vapor phase polymerization, sol-gel process, composite thin film.

서 론

요오드로 도핑된 polyacetylene이 높은 전도도를 가진다고 보고된 이후,¹ polythiophene, polypyrrole, polyaniline과 같은 다양한 전도성 고분자 연구가 활발히 이루어져 오고 있다. 전도성 고분자들은 밴드갭 특성상 가시광선 영역의 빛을 흡수하기 때문에 대부분 검은 색이거나 검푸른 색을 나타내고 있어, 광학적인 투명성이 필요한 소재로의 응용에는 한계가 있었다.^{2,3} 티오펜 링의 3,4번 위치가 ethylenedioxy기로 치환되어 있는 3,4-ethylenedioxythiophene(EDOT)을 중합하여 제조

된 poly(3,4-ethylenedioxy thiophene) (PEDOT)은 치환기의 전자공여효과에 의해 상대적으로 낮은 밴드갭($E=1.6-1.7$ eV)을 갖고 있어 고분자 흡수밴드가 적외선 영역(760~780 nm)에 존재한다. 따라서 PEDOT는 가시광선 영역에서 투명하고, 도핑되었을 경우 다른 전도성 고분자에 비해 높은 전기 전도도와 더불어 환경에 안정한 장점이 있어 상업적으로 가장 상용화된 전도성 고분자이다.⁴ 높은 전도도와 균일한 표면 특성을 가지는 PEDOT 박막의 제조를 위하여 기상중합(vapor phase polymerization; VPP) 방법이 알려져 있다.⁵⁻¹⁰ VPP는 산화제를 기질 위에 코팅한 뒤 전도성 단량체를 기상으로 노출시켜 *in-situ*로 전도성 고분자 박막을 형성시키는 방법이다. VPP는 poly(ethylene terephthalate)(PET), polyimide, glass 그리고 silicon 등과 같은 다양한 평탄한 소재뿐만 아니라 다

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: jhyim@kongju.ac.kr

양한 미세구조체(sphere,¹¹ fiber,⁷ nanoporous carbon,¹² woven fabrics¹³ 등)에 대한 전도성 박막의 형성이 가능하여 전도성 고분자의 응용분야를 확대시킬 수 있다. PEDOT는 electrochromic windows,¹⁴ 유기태양전지의 전극,^{15,16} 연료감응태양전지와^{17,18} organic light emitting devices의^{19,20} 정공주입층, 바이오 센서²¹ 등에 적용이 연구되어오고 있다.

PEDOT의 여러 가지 디바이스 적용을 위한 광전기적 특성 조절과 안정성·신뢰성을 위해서는 전도성 층의 밴드갭의 조절과²² 기계적 물성 향상이²³⁻²⁵ 중요하다. 최근 본 연구그룹은 산화제를 코팅한 기질 위에 실리콘 알콕사이드와 EDOT를 공증발(co-vaporization)시키는 “동시-기상중합법”을 이용하여 기계적 물성이 향상된 PEDOT-실리콘 산화물(실리카; SiO₂, Q type 또는 실세스퀴옥산; SSQ; RSiO_{1.5}, T type) 복합 박막 제조를 보고한 바 있다.^{26,27} PET 기질 위에 산화제 용액을 코팅시킨 후 EDOT와 amino-propyl triethoxysilane 또는 tetraorthosilicate(TEOS)를 공-증발하여 VPP시켜 기계적 물성이 향상된 PEDOT-ASSQ²⁶ 및 PEDOT-SiO₂²⁷ 하이브리드 박막을 제조하였다. 특히 PEDOT-SiO₂ 박막은 같은 조건에서 제조된 PEDOT보다 물리화학적 특성이 안정할 뿐만 아니라 표면평탄화 효과로 전기전도도가 우수하였다.²⁷

본 연구에서는 EDOT와 titanium(IV)ethoxide(TEOTi)를 동시-기상중합법에 적용하여 PEDOT-TiO₂ 하이브리드 박막을 제조하고자 하였다. TiO₂의 경우 절연체인 실리콘계 금속산화물과는 달리 밴드갭 에너지가 약 3.2 eV(흡수파장; ~380 nm)를 가지는 반도체 금속산화물이다. TiO₂와 같은 반도체 산화물에 적당한 파장을 갖는 빛을 조사하면, 전자(e⁻)가 여기되어 전도대(conduction band)로 이동하고 정공(h⁺)이 생성되어 가전자대(valence band)로 이동하는데 이 성질을 이용하여 연료감응형 태양전지나^{28,29} 광촉매로^{30,31} 널리 활용되고 있다. PEDOT-TiO₂ 박막은 가교화된 금속 산화물의 존재로 기계적 물성이 우수할 뿐만 아니라 분자수준에서의 PEDOT과 TiO₂의 적절한 혼성을 통하여 밴드갭의 조절을 기대할 수 있다. 본 논문은 VPP를 이용한 PEDOT-TiO₂ 하이브리드 박막 제조를 위한 최초의 시도로서 여러 가지 전기적/광학/물리화학적 특성 관점에서 TEOTi의 함량, 산화제 함량에 따른 효과를 살펴보았다. 또한 scanning electron microscopy-energy dispersive spectroscopy(SEM-EDS), atomic force microscope (AFM)을 이용하여 PEDOT-TiO₂ 복합 박막의 Ti원자 존재여부와 표면 모폴로지 특성을 분석하였다.

실 험

시약 & 재료. PEDOT의 제조에 사용된 단량체는 EDOT (Aldrich), TiO₂ 제조에 사용된 단량체는 titanium(IV)ethoxide (Aldrich), 그리고 산화제/도판트로는 Fe(III)-toluenesulfonate (FTS; Aldrich)를 정제 없이 사용하였다. 용매로 사용한 1-

butanol은 JUNSEI사의 시약을 정제 없이 사용하였다. PEDOT 박막의 기판으로는 정사각형의 (5 cm×5 cm) PET 필름을 사용하였다.

PEDOT-TiO₂ 복합막 제조. FTS의 고형분 함량을 10~40 wt% 범위에서 조절하고 1-butanol 용제에 상온에서 10분간 교반하여 산화물 용액을 제조하였다. FTS 용액을 PET 필름 위에서 10초 동안 300 rpm 그리고 바로 30초 동안 500 rpm으로 2 단계를 통해 스핀코팅하였다. 산화제가 코팅된 필름은 100 °C 오븐에서 60분 동안 건조되었고 그 후 기상중합 반응기 안으로 이동되었다. 기상중합 반응기의 내부는 500 mL/min 유량 속도의 질소로 채워졌으며 내부 온도는 80 °C로 맞춰졌다. 적절한 비율의 EDOT와 TEOTi 혼합 단량체 용액은 반응기 하단의 페트리디시에 담았다. 산화제가 코팅된 PET 필름에 상기 혼합 단량체를 공-증발시켜 기상으로 30분간 노출하였다. VPP된 PET 필름을 증류수로 3회 세척하여 미반응된 산화제와 단량체를 완전히 제거하고 상온에서 건조하였다.

분석. 전도성 박막의 표면저항은 100 g의 load와 반지름이 100 μm인 tip을 사용하여 4-probe point conductivity meter (AiT)을 사용해 측정하였다. 필름의 투과도와 흡광도는 UV-Vis spectroscopy(Optizen 2120 UV plus, MECASYS)를 사용하여 400~800 nm 범위에서 측정되었다. ASTM D3363을³² 따라 연필경도를 측정하였고, 내스크래치성은 3090 sclerometer hardness tester(elcoeter[®])를 사용해 측정하였다. Field emission scanning electron microscope(FE-SEM, MIRA LMH, TESCAN, voltage of 50 kV)과 energy-dispersive spectroscopy(EDS)를 사용하여 PEDOT-TiO₂ 복합 박막의 모폴로지, 두께와 조성을 분석하였다. PEDOT-TiO₂ 복합 박막의 표면 모폴로지는 tapping mode의 silicon tip을 사용해 atomic force microscopy(AFM, Nanoscope IV, Digital Instruments)을 이용하여 측정하였다.

결과 및 토론

전도성 복합 박막의 전기전도도, 밴드갭, 표면 모폴로지, 표면 접촉각 특성을 조절하기 위하여 두 종류의 유기 단량체(EDOT/3-hexylthiophene,²² EDOT/pyrrole³³)의 동시 공증발을 이용한 유기전도성 혼성박막에 관한 연구가 있었다. 상기 VPP는 유기 단량체의 중합 반응메커니즘이 산화 커플링 반응으로 기존의 방식과 동일하다. 최근에 본 그룹에서 제시한 PEDOT-ASSQ²⁶ 및 PEDOT-SiO₂²⁷ 하이브리드 박막 제조는 산화제가 EDOT의 산화 커플링 반응과 알콕시 실란의 졸-겔 반응을 동시에 유도하는 것으로 전술한 유기 전도성 혼성 박막제조와는 차별화가 된다. FTS는 강한 산성을 가지는 산화제로 알콕시 실란의 졸-겔 반응을 촉진하는 산 촉매의 역할을 한다는 것이 보고되었다.²⁶ PET 기질 위에 피착된 FTS는 EDOT의 산화-커플링 반응과 알콕시 실란의 축합반응을 동

시에 유도하여 분자수준에서의 PEDOT과 실리콘산화물이 균일하게 블렌드된 박막을 형성할 수 있다. 더욱이 제조된 PEDOT-실리콘 산화물 복합 박막은 PEDOT에 비하여 기계적 물성을 대폭 증대시킬 수 있었다. TiO₂의 경우 절연체인 실리콘계 금속산화물과는 달리 반도체 산화물이기 때문에 제조된 전도성 혼성 박막의 물성 향상과 함께 광전기적 특성도 조절이 가능할 것으로 예상하였다. Table 1은 EDOT과 TEOTi의 함량에 따른 생성 PEDOT-TiO₂ 하이브리드 박막의 표면저항과 기계적 물성을 살펴보았다. 단량체 혼합물에서 TEOTi 함량이 50%까지 증가할수록 연필경도와 내스크래치 특성의 증가를 보였다. 이는 실리콘 알콕사이드를 단량체를 사용하였을 때와 마찬가지로 PEDOT-TiO₂ 하이브리드 박막에서 가교된 금속산화물 네트워크가 형성되었기 때문이라고 생각된다.^{26,27} 한편, TEOTi 함량이 증가할수록 혼성 박막의 투과도는 증가하였으며 표면저항은 감소하였다. 이는 기준에 보고한 PEDOT-SiO₂²⁷ 하이브리드 박막의 결과와 일치하였다.

Table 1. Effect of TEOTi Content in the Monomer Mixture on the Various Properties of PEDOT-TiO₂ Hybrid Thin Films^a

TEOTi content (%)	Surface resistance (kΩ·sq ⁻¹)	Transparency (%) ^b	Pencil hardness (H) ^c	Applied force for scratch (N) ^d
0	2.18	51.0	1	0.1
20	2.61	50.0	1	0.1
40	1.17	51.0	2	0.3
50	0.81	53.3	3	0.3
70	0.61	58.5	3	0.3
90	0.46	62.0	3	0.3

^aFTS concentration = 20 wt%. ^bMeasurement was carried out using UV-Vis at 550 nm. ^cPencil hardness was measured by a pencil hardness tester (ASTM D3363). ^dScratch resistance was measured by a 3090 sclerometer hardness tester (elcoeter[®]).

TEOTi 함량을 70%로 고정하고 FTS의 함량을 조절하여 다양한 PEDOT-TiO₂ 하이브리드 박막을 제조하고 이를 같은 조건에서 제조된 PEDOT 박막과 비교하였다(Table 2). FTS 함량이 바뀌어도 PEDOT-TiO₂ 하이브리드 박막의 전기전도도, 투과도 특성이 PEDOT 박막에 비하여 우수하였다. FTS 함량이 증가할수록 생성되는 박막의 두께는 증가하는 경향을 보였다.

이것은 PET 기질에 코팅된 FTS의 양이 증가되기 때문에 산화 커플링 반응과 졸-겔 반응이 더욱 많이 일어나기 때문이다. 특히 같은 FTS 함량에서 PEDOT-TiO₂ 하이브리드 박막의 두께가 PEDOT 박막에 비하여 컸다. 이것은 FTS에 의한 TEOTi의 졸-겔 반응이 EDOT의 산화 커플링 반응과 함께 효과적으로 일어난다는 것을 의미한다.

Figure 1에서 FTS 함량에 따른 PEDOT-TiO₂ 하이브리드

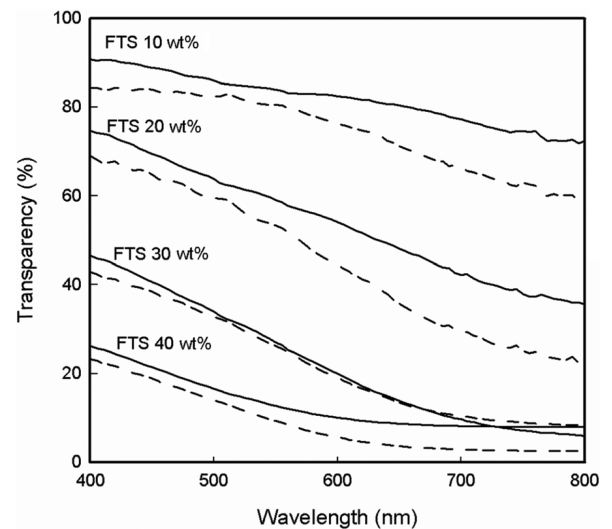


Figure 1. UV-Vis spectra of PEDOT based film prepared by VPP with various FTS contents on the PET substrate. PEDOT-TiO₂ hybrid film prepared with 70% of TEOTi content in the monomer mixture (—), PEDOT pristine film (- -).

Table 2. Conductivity and Transparency of PEDOT-Based Films as a Function of Oxidant Content on the PET Substrate

FTS content (Wt%)	TEOTi content (%)	Thickness (nm)	Surface resistance (kΩ·sq ⁻¹)	Conductivity ^a (S/cm)	Transparency ^b (%)
10	0	46.6	3.13	68.6	80.5
	70	92.8	1.52	70.9	83.9
20	0	100.9	2.06	48.1	53.3
	70	245.5	0.51	79.9	59.0
30	0	213.0	0.63	74.5	26.2
	70	499.4	0.17	117.8	27.0
40	0	375.3	0.32	83.3	9.3
	70	524.2	0.14	136.3	12.7

^aCalculated according to $\sigma = 1/(SR \times t)$, where SR is the surface resistance and t is the film thickness (cm). ^bMeasurement was carried out using UV-Vis at 550 nm.

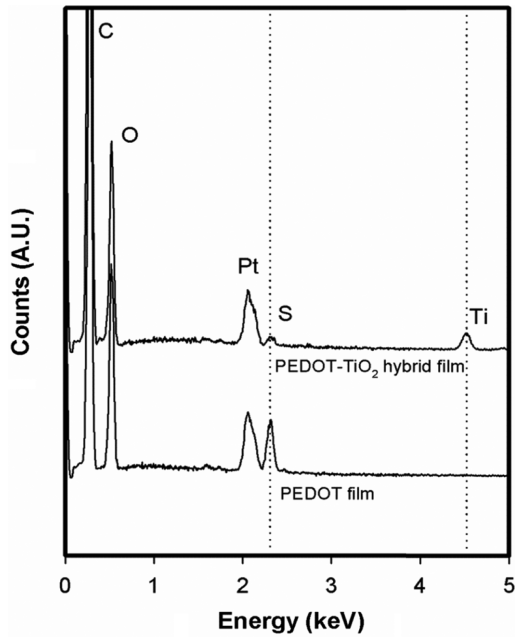


Figure 2. Comparison of EDS spectrum for PEDOT-TiO₂ hybrid film prepared with 70% of TEOTi content in the monomer mixture and PEDOT pristine film.

박막과 PEDOT 박막의 UV-Vis 스펙트럼을 나타내었다. 모든 FTS 함량에서 PEDOT-TiO₂ 하이브리드 박막의 투과도가 PEDOT 박막에 비하여 높았다. 이는 가시광선 영역에서 빛을 흡수하지 않는 TiO₂ 층이 하이브리드 박막 내부에 형성되었기 때문이라고 판단된다.

Figure 2는 PEDOT-TiO₂ 하이브리드 및 PEDOT 박막의 energy dispersive spectrum(EDS) 분석결과를 나타내었다. 탄소(C), 산소(O), 플라티늄(Pt), 황(S), 티타늄(Si) 원소의 피크는 각각 0.27, 0.52, 2.00, 2.30, 및 4.5 keV에서 관찰하였다. 플라티늄 원소의 존재는 SEM-EDS 측정을 위한 박막의 시료 준비단계에서 시행하는 Pt 코팅 때문에 생성된 것이다. PEDOT-TiO₂ 하이브리드 박막의 EDS 스펙트럼에서 S와 Ti 원소를 명확히 확인하여 하이브리드 박막 내에 PEDOT과 TiO₂ 층이 공존한다는 것을 알 수 있다. PEDOT-TiO₂ 하이브리드 박막 내의 S와 Ti은 각각 0.15, 0.81 at% 존재하였다.

PEDOT-TiO₂ 하이브리드 및 PEDOT 박막의 SEM 분석을 하여 표면과 단면의 모폴로지를 관찰하였다(Figure 3). FTS를 20 및 40 wt%를 사용한 경우, 모두 PEDOT에 비하여 PEDOT-TiO₂ 하이브리드 박막이 더 평탄함을 정성적으로 확인할 수 있다. 이것은 기존에 보고된 PEDOT-ASSQ 하이브리드 박막과 PEDOT 박막의 표면 평탄도 비교결과와도 일치한다.²⁶ 한편, 같은 함량의 산화제를 사용하더라도 PEDOT-TiO₂ 하이브리드 박막의 두께가 PEDOT 박막에 비하여 두꺼워진다. 전술하였듯이 FTS가 EDOT의 산화 커플링 반응과 함께 TEOTi의 졸-겔 반응을 효과적으로 촉진한다는 것을 알

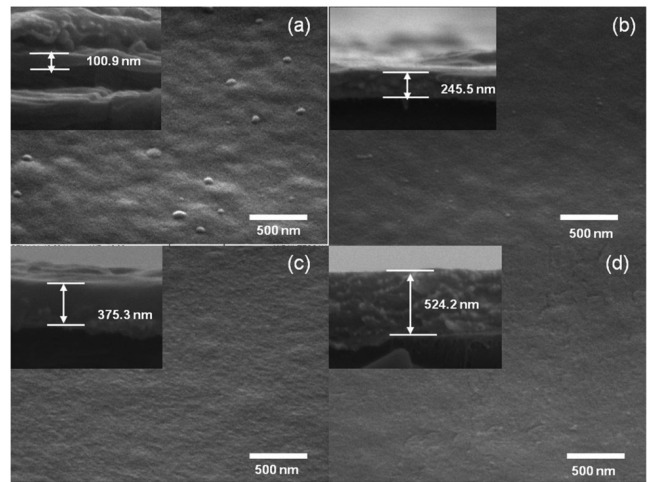


Figure 3. FE-SEM images of various PEDOT based films, PEDOT pristine film prepared with (a) FTS 20 wt%; (c) FTS 40 wt%; PEDOT-TiO₂ hybrid film using 70% of TEOTi content in the monomer mixture with (b) FTS 20 wt%; (d) FTS 40 wt%.

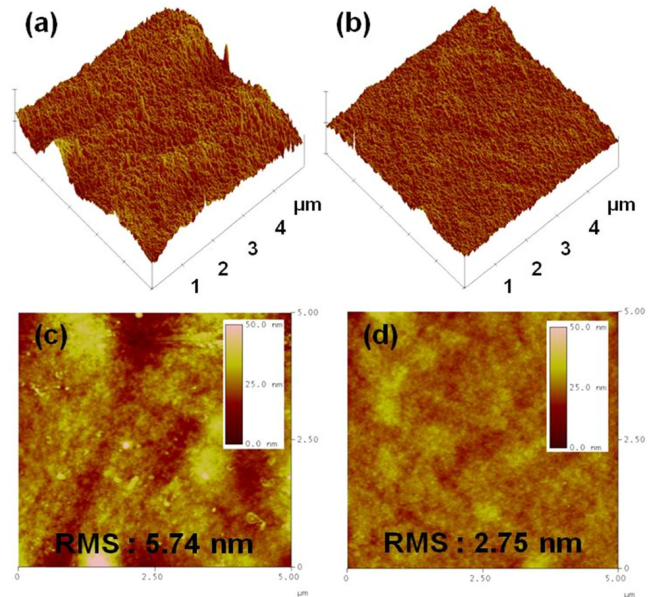


Figure 4. AFM images and RMS roughness values of various PEDOT based films, (a,c) PEDOT pristine film, (b,d) PEDOT-TiO₂ hybrid film prepared 70% of TEOTi content in the monomer mixture.

수 있다.

정량적인 표면 거칠기의 비교를 위하여 PEDOT-TiO₂ 하이브리드 및 PEDOT 박막의 AFM 분석을 하였다(Figure 4). 박막 표면의 RMS roughness 값으로부터 생성되어지는 PEDOT와 PEDOT-TiO₂ 혼성입자의 상대적인 크기를 간접적으로 유추할 수 있다.³⁴

PEDOT 박막은 전형적인 입자 응집형 박막(granular film

structure) 형상을 보여주고 있으며 분산된 핀홀(pinhole)들이 발견된다. 하지만, PEDOT-TiO₂ 하이브리드 박막은 이러한 핀홀이 발견되지 않는다. 이는 TiO₂ 성분이 PEDOT 입자간에 형성되는 핀홀들을 채워주는 역할을 하기 때문이라고 생각된다. 정량적인 표면 RMS roughness 값도 PEDOT-TiO₂ 하이브리드 박막(2.75 nm)이 PEDOT 박막(5.74 nm)에 비하여 약 2 배정도 감소하였다. Table 2에서 보여준 PEDOT-TiO₂ 하이브리드 박막의 PEDOT 박막에 대한 전도도 향상은 전도성 혼성입자크기의 감소에 따른 결과라고 판단된다.

결 론

기계적 물성(연필경도, 내스크래치 특성), 투과도 및 전기 전도도가 향상된 PEDOT-TiO₂ 하이브리드 박막을 FTS가 코팅된 PET 기질 위에서 EDOT과 TEOT의 동시-기상중합법을 이용하여 성공적으로 제조하였다. TEOT가 70% 포함된 단량체 혼합물을 사용하여 제조한 PEDOT-TiO₂ 하이브리드 박막은 연필경도가 3 H, 내스크래치 특성이 0.3 N을 보였다. PEDOT-TiO₂ 하이브리드 박막은 PEDOT 박막보다 전도성 입자의 크기 감소로 인하여 평탄한 표면을 가지게 되고, 이로 부터 상대적으로 높은 전도도를 가졌다. 30 wt% 이상의 FTS 용액이 코팅된 PET 기질을 사용하여 100 S/cm의 전기 전도도를 가지는 PEDOT-TiO₂ 하이브리드 박막을 얻을 수 있었다.

감사의 글: 이 논문은 2011년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 기초연구사업 지원을 받아 수행된 것임(No. 2011-0021218).

참 고 문 헌

- C. K. Ching, C. R. Fincher, Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau, and A. G. MacDiarmid, *Phys. Rev. Lett.*, **39**, 1098 (1977).
- A. O. Patil, A. J. Heeger, and F. Wudl, *Chem. Rev.*, **88**, 183 (1988).
- J.-I. Jin, *Polymer(Korea)*, **12**, 301 (1988).
- L. B. Groenendaal, F. Jonas, D. Freitag, H. Pielartzik, and J. R. Reynolds, *Adv. Mater.*, **12**, 481 (2000).
- J. Kim, E. Kim, Y. Won, H. Lee, and K. Suh, *Synth. Met.*, **139**, 485 (2003).
- B. Winther-Jensen, D. W. Breiby, and K. West, *Synth. Met.*, **152**, 1 (2005).
- J. P. Lock, S. G. Im, and K. K. Gleason, *Macromolecules*, **39**, 5326 (2006).
- M. Fabretto, M. Muller, C. Hall, P. Murphy, R. D. Short, and H. J. Griesser, *Polymer*, **51**, 1737 (2010).
- J. S. Choi, K. Y. Cho, and J.-H. Yim, *Eur. Polym. J.*, **46**, 389 (2010).
- Y.-H. Han and J.-H. Yim, *Polymer(Korea)*, **34**, 450 (2010).
- J. Jang and B. Lim, *Angew. Chem.*, **115**, 5758 (2003).
- M. Choi, B. Lim, and J. Jang, *Macromol. Res.*, **16**, 200 (2008).
- S. G. Im and K. K. Gleason, *Macromolecules*, **40**, 6552 (2007).
- D. M. Welsh, A. Kumar, E. W. Meijer, and J. R. Reynolds, *Adv. Mater.*, **11**, 1379 (1999).
- A. Gadisa, K. Tvingstedt S. Admassie, L. Lindell, X. Crispin, M. R. Andersson, W. R. Salaneck, and O. Inganäs, *Synth. Met.*, **156**, 1102 (2006).
- Y. H. Kim, C. Sachse, M. L. Machala, C. May, L. Müller-Meskamp, and K. Leo, *Adv. Funct. Mater.*, **21**, 1076 (2011).
- Y. Saito, T. Kitamura, Y. Wada, and S. Yanagida, *Synth. Met.*, **131**, 185 (2002).
- K. S. Lee, J. H. Yun, Y.-H. Han, J.-H. Yim, N.-G. Park, K. Y. Cho, and J. H. Park, *J. Mater. Chem.*, **21**, 15193 (2011).
- D. Wakizaka, T. Fushimi, H. Ohkita, and S. Ito, *Polymer*, **45**, 8561 (2004).
- T.-W. Lee and Y. Chung, *Adv. Funct. Mater.*, **18**, 2246 (2008).
- P.-C. Nien, J.-Y. Wang, P.-Y. Chen, L.-C. Chen, and K.-C. Ho, *Bioresour. Technol.*, **101**, 5480 (2010).
- K.-S. Jang, D. O. Kim, J.-H. Lee, S.-C. Hong, T.-W. Lee, Y. Lee, and J.-D. Nam, *Org. Electron.*, **11**, 1668 (2010).
- Y. Wei, J.-M. Yeh, D. Jin, X. Jia, and J. Wang, *Chem. Mater.*, **7**, 969 (1995).
- G. V. A. Aben and M. J. M. Somers, U.S. Patent 6,404,120 B1 (2002).
- M.-R. Nam and J.-H. Yim, *Polymer(Korea)*, **36**, 599 (2012).
- Y.-H. Han, J. Travas-Sejdic, B. Wright, and J.-H. Yim, *Macromol. Chem. Phys.*, **212**, 521 (2011).
- J.-H. Yim, *Compos. Sci. Tech.*, **86**, 45 (2013).
- M. Grätzel, *Nature*, **414**, 338 (2001).
- B. Li, L. Wang, B. Kang, P. Wang, and Y. Qiu, *Sol. Energ. Mat. Sol. C*, **90**, 549 (2006).
- S. G. Kumar and L. G. Devi, *J. Phys. Chem. A*, **115**, 13211 (2011).
- C. McCullagh, J. M. C. Robertson, D. W. Bahnemann, and P. K. J. Robertson, *Res. Chem. Intermed.*, **33**, 359 (2007).
- ASTM D3363-05, Standard Test Method for Film Hardness by Pencil Test (2011).
- D. O. Kim, P.-C. Lee, S.-J. Kang, K. Jang, J.-H. Lee, M. H. Cho, and J.-D. Nam, *Thin Solid Films*, **517**, 4156 (2009).
- Y.-H. Ha, N. Nikolov, S. K. Pollack, J. Mastrangelo, B. D. Martin, and R. Shashidhar, *Adv. Funct. Mater.*, **14**, 615 (2004).