

# 유기 에너지 소자를 위한 고효율 분자 도핑 방안

Efficient Molecular Doping Approaches for Organic Energy Devices

김태훈 · 강기훈 | Tae Hoon Kim · Keehoon Kang

Materials Science and Engineering, Seoul National University,  
1 Gwanak-ro, Gwanak-gu, Seoul 08826, Korea  
E-mail: keeboon.kang@snu.ac.kr

## 1. 서론

도핑은 반도체의 전기적 특성을 제어할 수 있는 필수적인 개념이다. 도핑은 호스트 반도체에 외부 물질을 투입하여 자유 전자(electron) 혹은 정공(hole)을 생성시키는 과정이며, 도핑연구의 시작은 유기반도체 분야 역사의 시작과도 맞물려 있다. 1970년대 후반에 초기의 전도성 고분자(conducting polymer) 연구의 시작으로부터<sup>1</sup> 도핑을 통해 유기반도체의 전하농도(carrier concentration)를 높여 금속의 전도성까지 도달할 수 있는 ‘가공금속’(synthetic metal)을 개발하는 것은 유기전자 분야의 숙원사업 중 하나라고 볼 수 있다. 그 이후로 유기전자 분야는 유기반도체의 저에너지 용액공정, 유기반도체의 구조적 자유도를 기반으로 유기태양전지(organic photovoltaics, OPV), 유기발광다이오드(organic light emitting diode, OLED), 유기트랜지스터(organic field-effect transistor), 유기열전소자(organic thermoelectrics) 등 다양한 광전자/전자 소자 개발로 장족의 발전이 이루어져 왔고, 이 발전에는 전하 주입(charge injection), 전하 추출(charge extraction), 전하 수송(charge transport) 제어 등, 소자의 효율과 구동특성들을 조절 하는 데에 있어 분자 도핑이 적극 활용되어 연구가 진행되어 왔다.<sup>2,3</sup> 하지만, 실리콘을 포함한 기존 반도체에서 원자 치환과정을 통해 도펀트 레벨(dopant state)을 생성하는 과학적으로 정립된(well-established) 메커니즘과는 달리, 도펀트 분자를 도입하는 방식의 분자 전하이전(charge-transfer) 메커니즘, 도펀트의 최적 분자구조 및 전자구조, 도핑된 호스트 반도체의 구조적 변화, 수송현상의 변화 등 소재 디자인과 물성측면에서의 연구와, 전기전도도(electrical conductivity)와 페르미레벨(Fermi level) 준위 등, 전기적 특성을 제어하고, 최적화 시킬 수 있는 최적의 도핑 방법의 개발연구가 부족한 상황이다. 이는 기존 실리콘 반도체에서, 반도체부터 금속까지 넓은 범위의 도핑 레벨에 걸쳐 전기적 특성을 제어 가능하게 되어 CMOS 기술과 광다이오드, 태양전지 개발에 혁신을 불러온 것처럼 이미 상용화 된 OLED의 성능 향상을 포함하여, 유기반도체의 미래 상용화에 핵심 역할을 할 것으로 기대된다. 그 중에서 본 특집에서는 유기 반도체의 도핑 메커니즘, 소재 및 방법들에 대해서 다루고, 이 개념들이 어떻게 유기 열전소자와 태양전지에 적용이 되어왔는지에 대해 종합적으로 다루고자 한다. 높은 전도성을 안정적으로 유지할 수 있는 가장 효과적인 도핑 방법은 high mobility를 위해서 디자인된 유기반도체의 crystalline 구조를 유지하면서 효율적으로 도핑을 하여 자유전자 혹은 흘을 제공하는 방법이다. 이를 위해 다양한 도핑 방법들이 개발되어왔으며, 도핑을 통해 소자 성능 향상연구를 보고한 연구 결과들이 최근에 주목을 받고 있다.

Author



김태훈

2022

2022-현재

연세대학교 신소재공학과  
(학사)  
서울대학교 재료공학부  
(석박 통합과정)



강기훈

2011

2012

2017

2017-2021

2021-2022

2022-현재

Univ of Cambridge 물리학과 (학사)

Univ of Cambridge 물리학과 (석사)

Univ of Cambridge 물리학과 (박사)

서울대학교 물리천문학부  
(Post-Doc.)

연세대학교 신소재공학과 조교수

서울대학교 재료공학부 조교수

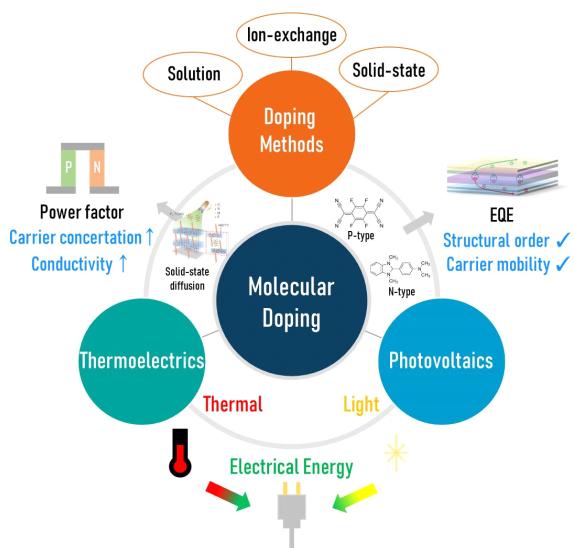


그림 1. 고효율 분자 도핑 방법을 통한 열전소자 및 태양전지소자의 에너지 변환효율 증진 전략.

## 2. 본론

### 2.1 유기반도체의 분자 도핑 메커니즘

무기반도체의 경우, 원자 형태의 valence electron의 개수가 다른 도편트가 불순물의 형태로 crystalline host matrix에 주입되어 기존 원소를 치환하면서 도핑이 진행된다 (예: B and P for Si). 주입된 불순물이 intrinsic semiconductor의 conduction band와 가까운 donor states를 생성하여 자유 전자가 생기면 n-type 도핑, valence band와 가까운 acceptor state를 통해 정공을 형성하게 되면 p-type 도핑이라고 일컫는다.

유기반도체의 도핑은 원자형태가 아닌, 분자형태의 도편트를 이용하여 도핑을 하며, 이를 분자 도핑(molecular doping)이라고 칭한다. 이는 전하이동(charge transfer) 현상에 의한 도핑 방식이며, 도편트의 전자 혹은 정공이 host 유기반도체와의 HOMO-LUMO 에너지 차이에 의해 이동하는 현상에 기반한 도핑 방식이다(그림 2). 이 도핑 과정은 크게 ion pair(IP) formation 그리고 charge-transfer complex(CTC)인 두 가지 메커니즘을 통해 일어난다고 알려져 있다.

#### 2.1.1 Ion Pair Formation

이론적으로, p-type 분자 도편트는 유기반도체의 HOMO에서 전자를 추출할 수 있을 만큼 깊은 LUMO를 가진, 즉 전자친화도(electron affinity)가 높은 분자여야 하며 n-type 분자 도편트는 유기반도체의 LUMO에 전자를 줄 수 있을 만큼 얇은 HOMO가 조성되어야 한다. Ion pair formation (IPA) 메커니즘에서는 도핑의 과정에서 분자 도편트들은

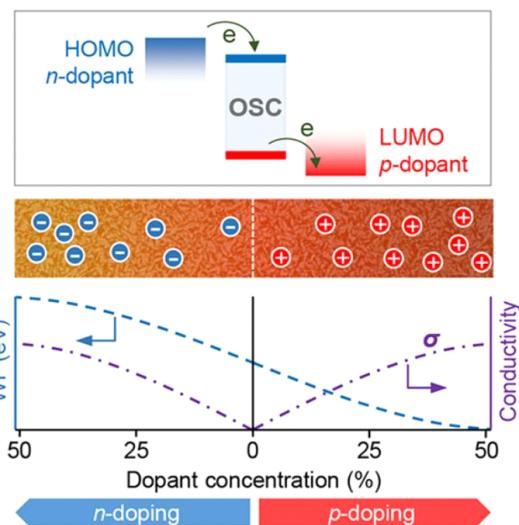


그림 2. 유기반도체의 도핑원리.<sup>4</sup>

이온화 되며 하나의 전하를 만들면서 ion pair(IP)를 형성하게 된다(그림 3a).<sup>5</sup> 하지만 이는 결론적으로 분자 도편트와 유기반도체 사이의 전기적 상호작용(electronic interaction)을 고려하지 못했다는 점에서 보완(correction)이 필요하다. 이 correction term은 ion pair 에너지로 일컫는데, 이는 전자친화도와 이온화에너지/ionization energy)를 고려하여 다음과 같이 구할 수 있다.<sup>6</sup>

$$E(\delta) = (\text{IE} - \text{EA}) \delta - k \frac{e^2}{r} \delta^2$$

$\delta$ : 전하이전 정도(degree of charge transfer),  
 $k$ : Coulomb 상수,  $e$ : 전하량,  $r$ : 전자와 정공사이의 거리,  
IE: 이온화 에너지, EA: 전자친화도

즉, 위의 ion pair 에너지를 이용하여 생성된 전하와 도편트 간의 상호작용 에너지 크기의 계산을 통해 도핑효율, 전하이동도(carrier mobility), 전기전도도를 예측할 수 있으며 유기반도체에 해당하는 최적의 도편트를 찾을 수 있다. 이는 다르게 보면, 진공상태의 고립된 분자(isolated molecule in vacuum)에서 얻어진 EA와 IE 값들만을 고려하여 유기반도체의 도핑 과정을 예측하고 분석하는 데에 적합하지 않다는 의미이기도 하다.

#### 2.1.2 Charge-Transfer Complexes(CTC)

IPA 메커니즘과는 달리, 도편트 1개 당 이동된 총 전자의 개수(degree of charge transfer)가 1보다 작을 경우 분자 도편트와 유기반도체는 ion pair가 아닌 CTC를 형성하게 된다. CTC는 IPA와는 달리 유기반도체와 분자 도편트의 frontier orbital들이 혼성화 되어 새로운 혼성 orbital들을

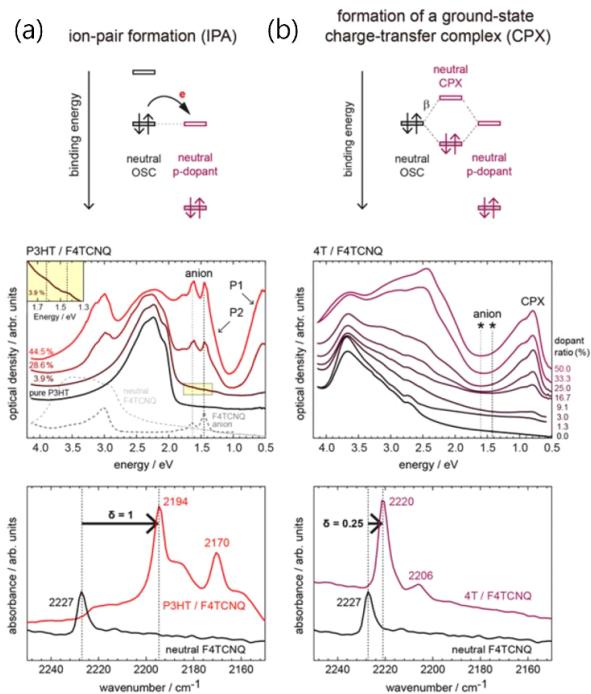


그림 3. (a) Ion pair formation(IPA) 메커니즘, (b) charge-transfer complexes(CTC) 메커니즘.<sup>6</sup>

형성하는 charge-transfer complex를 형성하는 메커니즘을 말한다(그림 3b).<sup>6</sup> 분자 오비탈(molecular orbitals)의 경우 오비탈 간의 반응을 통해 혼성(hybridization)되는 정도와 오비탈이 에너지적 분산(energetic splitting)되는 정도가 각각 오비탈의 공간적이고 에너지적인(spatial and energetic) 정도에 따라서 다르게 되며 앞서 설명한 ion pair 또한 CTC의 극한상황인 특정 경우라 볼 수 있다. CTC는 거의 모든 계면에서 생성이 되며, OPV(organic photovoltaic)의 donor/acceptor 계면, 유기/무기반도체 계면 등에서도 생성될 수 있다. CTC가 형성되었을 때는 분자 도편트에 의해 자유전하가 바로 생성되지는 않는다. CTC의 경우 이웃한 중성의 유기반도체로부터 전하를 받아 이온화를 진행해야 하기 때문에 낮은 도핑효율과, 결과적으로 도핑에 의해 얻을 수 있는 전도도는 IPA에 비교했을 때 낮은 편이다.<sup>7,8</sup>

하지만, 아직까지 ion pair와 CTC를 구분 짓는 요소들이 어떤 것들인지 정확히 파악되지 않은 상태이다.<sup>9,10</sup> 예를 들어서 integer charge transfer complex 같이(그림 4), ion pair의 형태로 존재하지만, 자유전하를 생성하기 위해서는 CTC와 같이 일정의 binding energy를 넘어서야 하는, 현재 도핑에 관련된 새로운 개념들이 도입되어 연구되고 있는 상황이다.<sup>9,10</sup>

## 2.2 분자 도편트의 종류

위와 같이 도핑에 활용될 수 있는 분자 도편트는 유기

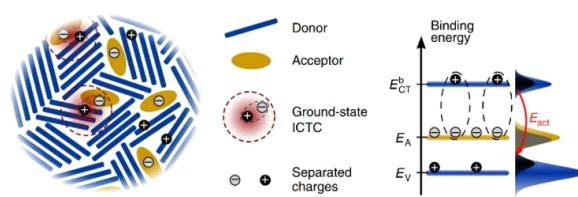


그림 4. Integer charge transfer complex(ICTC) 메커니즘.<sup>10</sup>

반도체의 공유결합을 끊지 않으면서 유기반도체에 전자를 전달하거나 전달받는 중성의 작은 분자(neutral small molecule)로 가역적인(reversible) 전하이전 반응을 하는 분자이다. p-type 분자 도편트의 경우 유기반도체로부터 전자를 받는 물질로 유기반도체의 HOMO에 있는 전자가 도편트의 LUMO로 이동해야 하며 반대로 n-type 분자 도편트의 경우 유기반도체에 전자를 주는 물질로 도편트의 HOMO에 있는 전자가 유기반도체의 LUMO로 이동해야 한다(그림 2).

### 2.2.1 p-type 분자 도편트

처음 p-type 분자 도편트로 연구가 진행된 것은 quinone 구조의 연구로 시작된다. Quinone은 전부 채워지지 않은 aromatic ring으로 인해 전자친화도가 높기에 전자를 유기반도체로부터 받는 p-type 분자 도편트로 활용하기에 적합하다. 이의 대표적인 예가 바로 TCNQ 분자이다. TCNQ는 전자를 유기반도체로부터 받는 p-type 분자 도편트로 초기에 사용되었지만, 전자친화도가 상대적으로 높지 못해서(LUMO~-4.3 eV) 도핑의 효율이 높지 못했다. 하지만, fluorination을 통해 TCNQ의 aromatic core를 electron-deficient하게 만드는 원리로 분자들의 전자친화도를 획기적으로 높일 수 있었다.<sup>11,12</sup> 예를 들어, F<sub>4</sub>TCNQ는 TCNQ의 2,3,5,6-수소들을 불소로 치환하여 전자친화도를 약 0.9 eV 정도 높인 물질로 현재까지도 가장 널리 사용되는 p-type 분자 도편트 중 하나이다.<sup>13</sup> 이의 derivative들로, F<sub>2</sub>HCNQ는 2,3,5,6-수소

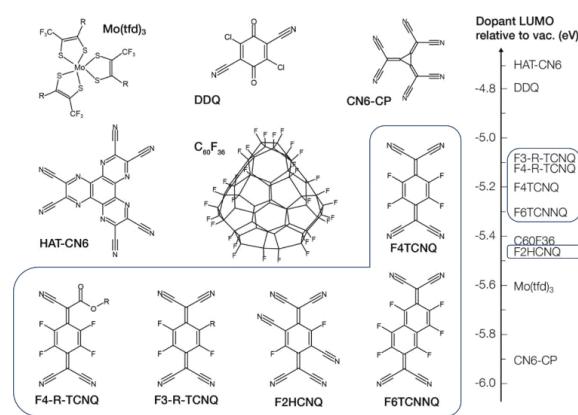


그림 5. p-type 분자 도편트들의 예시.<sup>3</sup>

들을 염소대신 질소로 치환하여  $F_4TCNQ$ 보다 전자친화도를 0.25 eV가량 더 높였고,<sup>14</sup> 도편트들의 물질 안정성을 높이기 위해  $F_4TCNQ$ 의 nitrile 그룹을 ester그룹으로 바꾼  $F_4-R-TCNQ$ 가 합성되기도 했다.<sup>15</sup> 이 외에도 전자친화도가 높은 새로운 도편트 구조들이 합성되었는데, 그 중 대표적인 예로는 평면구조의  $F_6TCNNQ$ , 2,3-dichloro-5,6-dicyanobenzoquinone(DDQ), HATCN<sub>6</sub>, CN<sub>6</sub>-CP 등, 그리고 3D구조의 C<sub>60</sub>F<sub>36</sub>, C<sub>60</sub>F<sub>48</sub>, Mo(tfd)<sub>3</sub> 등이다.

### 2.2.2 n-type 분자 도편트

n-type 분자 도편트는 유기반도체에 전자를 제공해줄 수 있어야하기 때문에 대개 HOMO가 낮은(IP가 낮은) 분자화합물을 사용한다. 아이러니하게도 위 요구사항 때문에 n-type 도핑의 가장 큰 해결해야 할 문제 중 하나는 도편트의 높은 HOMO로 인해 물질 안정성이 낮다는 점이다.<sup>16</sup> 따라서, n-type 도편트들은 p-type 도편트에 비해 안정성이 낮은 편이며, n-type 도편트들을 안정화시키려는 연구들이 활발히 진행되고 있다. 그 중 효과적으로 유기반도체에 적용되었던 예들은 다음과 같다.

Bis(cyclopentadienyl)-cobalt( II)(cobaltocene, CoCp<sub>2</sub>)는 이온화에너지가 4 eV정도인 강한 환원분자(reducing molecule)로, 도핑되는 유기반도체의 Fermi level을 약 0.5 eV가량 conduction band에 가까이 옮길 수 있는 n-type 도편트이다.<sup>17</sup> (4-(1,3-dimethyl-2,3-dihydro-1H-benzimidazol-2-yl)phenyl) dimethylamine(N-DMBI)과 DMBI-derivative 물질들은 상대적으로 높은 안정성을 확보하였으며,<sup>18</sup> benzyl viologen(BV)와 diquat(DQ)도 n-type 도편트로 흔히 사용되는 물질들이다. BV와 DQ는 최근 들어서 OPV의 성능을 개선하기 위한 하나의 방법으로 BHJ(bulk heterojunction)의 도핑에 사용되었고 이를 통해 BHJ의 morphology 개선과 더불어 trap 농도를 억제할 수 있었다.<sup>19,20</sup>

## 2.3 도핑 방법

이후로는 위 소재와 메커니즘을 기반으로 실제로 도핑이

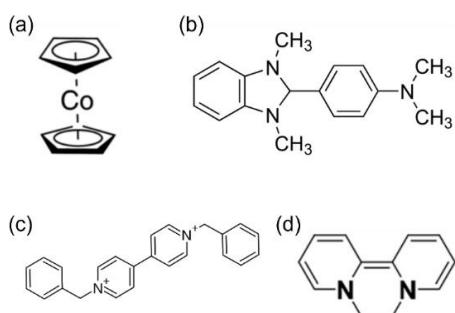


그림 6. n-type 분자 도편트들의 예시: (a) CoCp<sub>2</sub>, (b) N-DMBI, (c) Benzyl viologen, (d) Diquat.

어떻게 구현될 수 있는지에 대해서 소개하고자 한다. 도핑 방법에는 크게 co-deposition방법과 sequential deposition(solid-state, ion-exchange) 방법이 있다.

### 2.3.1 Co-deposition 방법

Co-deposition 방법은 유기반도체와 도편트를 원하는 비율로 섞어 solution의 형태로 만든 후 substrate위에 스핀 코팅이나 blade 코팅을 하는 방법이다. 이 방법의 장점은 박막 제작전에 유기반도체와 도편트간의 비율조절이 용이하다는 점이다.<sup>21</sup> 하지만 단점으로는 용해도(solubility)가 낮은 분자 도편트의 경우 용액농도에 대한 제한이 있다는 점, 그리고 대부분의 polymer들은 이온화 되면서 solubility가 줄어들게 되기에, 그로 인해 원치 않는 aggregation이 일어나는 등, 박막 품질과 형상학적으로 원치 않는 결함들이 생길 수 있다는 점이다.<sup>22</sup> 이는 실제로 도핑된 유기반도체의 전기전도도의 상한값을 제한하게 된다.

### 2.3.2 Sequential deposition 방법

Sequential deposition 방법은 유기반도체와 도편트를 섞어둔 solution을 substrate 위에 deposition하는 co-deposition 방법과는 달리 substrate 위에 유기반도체를 deposition한 후 그 위에 도편트 용액을 스핀코팅이나 drop casting을 통해 증착하며, 유기반도체 위에 올려진 도편트 용액은 질량작용(mass action)을 통해 유기반도체 내로 들어가 도핑이 이루어지는 방법이다. 위 방법은 co-deposition 방법과는 달리, 유기반도체와 도편트의 분자비율을 초기 조건으로 정확히 알 수 없기에, UV-vis-NIR 분광학법, fluorescence quenching이나 UPS등의 부가적인 방법을 이용하여 도핑 농도를 확인해야 한다는 단점이 있다. 즉, 정확히 얼마정도의 도편트 분자들이 유기반도체 박막 안으로 침투하였는지 정량적으로 알기가 힘들다.<sup>23</sup>

### 2.3.3 Solid-state diffusion 방법

Solid-state diffusion 방법은 sequential deposition 방법의 일종으로 스핀코팅으로 기판 위에 증착한 유기반도체위에 evaporation 방법을 통하여 도편트를 증착하는 방법이다. 명칭에서 알 수 있듯, 이 도핑방법은 도편트 분자가 고체상의 유기반도체 박막에서 확산현상을 통해 도핑하는 방법이다. 예시로  $F_4TCNQ$ 를 사용하여 PBTETT 박막을 solid-state diffusion 방법으로 도핑한 연구가 보고되었다.<sup>24</sup> 해당 연구를 통해 PBTETT의 정렬된 라멜라 구조를 유지하면서  $F_4TCNQ$ 를 solid-state diffusion을 통해 도핑하여 자유전자가 움직이는 것과 비슷한 coherent 전하수송 특성을 보이고 도핑율을 극대화할 수 있다는 점에서 분자 도핑에 있어 매우 효과적인 방법임을 알 수 있었으며, co-deposition 방법과 비교했을

때 약 200배 이상의 전기전도도 향상(~250 S/cm)을 보고한 바가 있다.<sup>24</sup>

### 2.3.4 Ion-Exchange 도핑 방법

Ion-exchange 도핑 방법은 분자 도핑방법과 전기화학적 도핑 방법이 합쳐진 방법으로 유기반도체와 분자 도편트의 전하이전이 일어난 후에 순차적으로 도편트 이온과 전해질에 존재하는 이온사이의 교환(ion-exchange)이 일어나는 two-step 방법이다. 위 방법은 PBT TT의 p-type 도핑 형태로 구현이 되었는데, PBT TT를 F<sub>4</sub>TCNQ로 일차적으로 도핑 시킨 후 F<sub>4</sub>TCNQ 라디칼 음이온이 ionic liquid(X<sup>+</sup>Y<sup>-</sup> 형태로 존재)를 형성하고 있는 Y<sup>-</sup>음이온으로 대체되는 방식의 메커니즘을 통해 도핑현상이 일어난다고 보고되었다(그림 7).<sup>25</sup> 이것이 결국 PBT TT 라디칼 양이온과 Y<sup>-</sup>음이온 간의 solid-state donor acceptor를 형성하게 되는 것이다. Ion-exchange 방법은 ionic liquid와 유기반도체 간의 조합에 따라 도핑 효율을 향상시킬 수 있고, 이온변환율이 100프로까지 도달 할 수 있다고 밝혀져 연구가 활발하게 진행중이다.<sup>26</sup>

### 2.3.5 Cascade 방법을 이용한 연구

Cascade 도핑 방법은 ion-exchange 방법의 일종으로 높은 도핑효율을 통해 전기전도도를 향상시킬 수 있는 방법이다.<sup>27</sup> F<sub>4</sub>TCNQ와 NOBF<sub>4</sub>를 이용하여 cascade 도핑을 규명한 최근 연구에서는 각각 도편트들은 직접 PBT TT 고분자를 도핑하는 데 에너지적으로 제한되지만, F<sub>4</sub>TCNQ과의 anion-exchange를 통해 도핑이 일어나게 되면서 중성 F<sub>4</sub>TCNQ 분자들이 다시 도핑에 관여하여 효과적인 도핑을 구현할 수 있다고 밝혀졌다. 이를 통해 해당연구에서는 610 S/cm를 상회하는 높은 전기 전도도 값을 얻을 수 있었다.

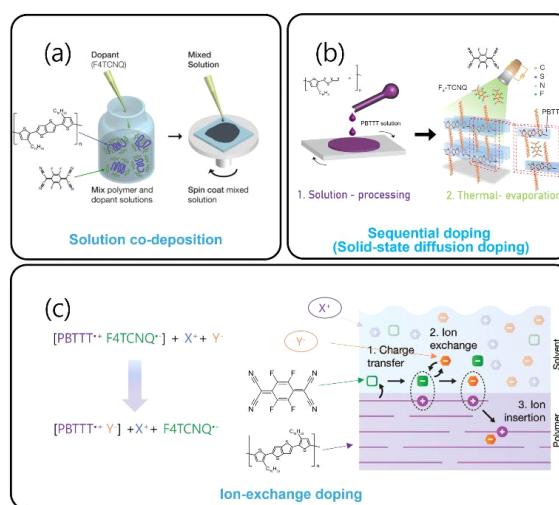


그림 7. (a) Solution co-deposition 방법, (b) sequential doping 방법, (c) ion-exchange doping 방법.<sup>26</sup>

## 2.4 도핑의 에너지 소자 적용 연구

다음으로는 위 메커니즘과 도핑연구들이 열전소자와 태양전지 등 에너지 변환 소자에서 어떻게 활용되고 있는지 소개하고자 한다.

### 2.4.1 열전소자연구(Thermoelectrics)

열에너지를 전기에너지로 변환 가능한 열전소자는 유기 반도체 도핑이 소자 application으로 적극적으로 활용되는 사용되는 많은 예시들 중 하나이다. 열전소자(thermoelectric generator, TEG)의 열에너지에서 전기에너지로의 에너지 변환율(ZT)은  $ZT = \sigma T / \kappa$ 로 수송 파라미터들의 조합으로 나타낼 수 있으며  $S$ 는 제벡 계수,  $\sigma$ 는 전기전도도,  $\kappa$ 는 열전도율,  $T$ 는 절대온도를 나타낸다. 유기반도체의 경우 전자의 열전도도 기여도가 미미하여 열전도도가 낮다는 부분에서 이점이 있고, 기계적 유연성과 값싼 공정가격, 환경 친화적이라는 장점을 바탕으로 미래의 열전소재로써 많은 연구가 진행되어 왔다.<sup>28</sup> 열전소자의 상용화적 측면에서 ZT값이 1보다 높을 때 실질적 유의성이 있다고 알려져 있으며, 상대적으로 낮은 유기열전소자의 ZT값을 올리기 위한 많은 연구들이 진행되어 왔다.<sup>29</sup> 다만 위 수송 파라미터들이 서로 연관성이 있어, 한가지의 파라미터만을 독립적으로 향상시키는 데에는 한계가 있다. 예를 들어 전기전도도를 높이게 되면 열전도도 또한 커지고(Wiedemann-Franz 법칙), 제벡 계수는 통상적으로 작아지는 등, 단순히 일차적으로 수송특성을 향상시켜 ZT값을 올리는 것은 불가능하다.<sup>30</sup> 따라서, ZT를 최적화하여 고성능 열전소자를 개발하기 위해서는, 유기반도체의  $S$ ,  $\sigma$ ,  $\kappa$ 를 효과적으로 도핑할 수 있는 유기반도체 소자의 개발,<sup>31-33</sup> 도편트 분자 및 도핑 방법의 개발이<sup>34</sup> 필수적이다. 특히, 대부분의 유기열전소재 연구들은 thermoelectric power factor,  $\sigma$ , 즉 해당소재의 최고 열에너지 변환 출력을 나타내는 값을 높이는 데에 초점을 맞춰왔다.<sup>35</sup> 그 중에서, 최근에 power factor값을 효과적으로 향상시킬 수 있는 도핑방안에 대해서 위에 언급된 도핑 방법들이 효과적으로 적용되어 왔다.

유기반도체에서의 가장 효과적인 도핑 방법은 높은 전도성을 안정적으로 유지할 수 있는 도핑 방법이다. 이를 고려하였을 때, 높은 전하 이동도를 위해 디자인 된 유기 반도체의 packing 구조를 유지하면서 효율적으로 도핑을 하여 자유전자 혹은 홀이 제공되고, 이를 제어할 수 있는 도핑방법을 개발하는 것이 중요하다. 앞서 다른 solid-state diffusion 방법은 위 사항들을 만족시킬 수 있는 도핑 방법 중 하나이다. Solid-state diffusion 도핑은 도편트의 도입으로 인한 structural disorder를 최소화하면서, PBT TT 고분자 박막의 형상학적인 구조가 유지될 수 있고, 높은 도핑효율을 통해 전도성을 최대화하여 높은 power factor의 향상으로

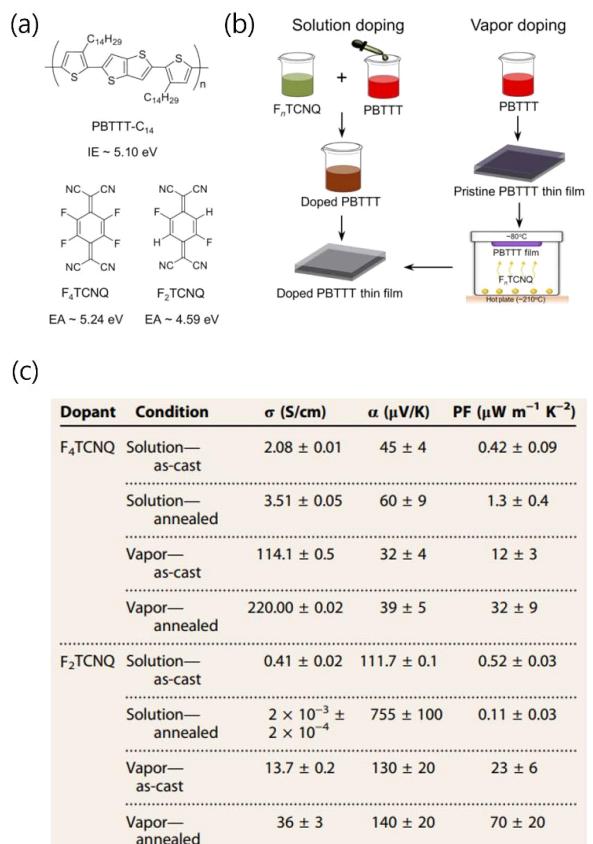


그림 8. (a) PBTTT, F<sub>n</sub>TCNQ(n=2 or 4), (b) solution 도핑방법과 solid-state 도핑방법, (c) 도펀트와 도핑방법에 따른 PBTTT film의 전기전도도( $\sigma$ ), 제벡 계수( $\alpha$ ), power factor(PF)의 비교 표.<sup>34</sup>

이어질 수 있다는 것을 밝힌 결과들이 보고가 되고 있다.<sup>34</sup> PBTTT를 F<sub>n</sub>TCNQ(n=2 or 4)로 도핑하여 각각의 power factor값이 PBTTT의 정렬구조(orientational correlation length)가 최대한 유지되기에, solid-state diffusion 도핑으로 제벡 계수는 유지하면서 전기전도도와 mobility를 향상시키는데에 solution co-deposition 도핑방법과 비교하였을 때 몇십 배 이상 향상되어, 열전소자 성능을 향상시키는 데에 매우 효과적임을 알 수 있었다(그림 8).<sup>34,35</sup>

#### 2.4.2 OPV: charge extraction

Solar cell에서는 빛 에너지에서 전기 에너지로의 전력변환율(power conversion efficiency(PCE))이 가장 주요한 소자 성능 지표이다. PCE는  $V_{oc}J_{SC}FF/P_n$ 로 나타내며, 특히  $J_{SC}$  (short-circuit current density)와 FF(fill factor)는 유기 태양전지에서 BHJ(bulk heterojunction)와 전하를 추출하는 전극 간의 전하추출 효율에 큰 영향을 받는다. 이를 향상시키기 위해 크게 유기반도체 소재의 개발,<sup>36,37</sup> 도펀트 분자 및 도핑 방법의 개발<sup>19,38-40</sup>이 주로 연구되고 있다. 이 연구들 중, 최근 들어 OPV의 한계를 돌파하기 위해 BHJ의 분자 도핑 연구가



그림 9. Cascade 도핑 방법 메커니즘의 overview.<sup>27</sup>

활발히 시도되고 있다. 여러 도핑 방법 중, solid-state diffusion 방법을 통해 BHJ의 도핑에 있어서 도핑농도가 높아질수록 형상학적으로 결함이 생기기는 문제를 structural disorder를 최소화하는 동시에 도핑효율을 올릴 수 있게 되어 전하추출 효율을 높여 PCE를 30% 이상 향상시킬 수 있었고,<sup>39</sup> OPV에서 문제가 되어왔던 상대적으로 낮은 PCE를 높일 수 있는 전략 중 하나로 주목받고 있다.

### 3. 결론

본 특집에서는 유기반도체에서의 분자도핑의 메커니즘, 분자도핑 방법, 소재 및 소자로의 응용 분야를 살펴보았다. 특히, 도펀트-반도체 호스트의 선정에 따라서 나타날 수 있는 도핑 현상의 변화와 같은 물성적 측면에서의 연구는 도핑을 최대화시킬 수 있는 유기도펀트 소재 디자인과, 유기반도체-도펀트 소재 조합의 가이드라인을 제공할 수 것이다. 이 연구들이 어떻게 구체적으로 최적 도핑 방법의 개발과, 열전소자와 유기태양전지 등 각각 다양한 목적에 알맞은 도펀트-도핑 방법의 조합, 또 전하 수송현상과 추출현상의 도핑 효과와 같은 소자물리적 메커니즘 규명연구와 시너지가 생길 때, 도핑의 잠재성을 차세대 유기반도체소자에 적극 활용할 수 있을 것이라 기대한다.

### 참고문헌

1. C. K. Chiang, C. R. Fincher Jr, Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau, and A. G. MacDiarmid, *Phys. Rev. Lett.*, **39**, 1098 (1977).
2. Y. Xu, H. Sun, A. Liu, H. Zhu, W. Li, Y. Lin, and Y. Noh, *Adv. Mater.*, **30**, 1801830 (2018).
3. I. E. Jacobs and A. J. Moule, *Adv. Mater.*, **29**, 1703063 (2017).
4. A. D. Scaccabarozzi, A. Basu, F. Aniés, J. Liu, O. Zapata-Arteaga, R. Warren, Y. Firdaus, M. I. Nugraha, Y. Lin, and M. Campoy-Quiles, *Chem. Rev.*, **122**, 4420 (2021).
5. P. Pingel and D. Neher, *Phys. Rev. B*, **87**, 115209 (2013).
6. I. Salzmann, G. Heimel, M. Oehzelt, S. Winkler, and N. Koch, *Acc. Chem. Res.*, **49**, 370 (2016).
7. H. Méndez, G. Heimel, S. Winkler, J. Frisch, A. Opitz, K. Sauer, B. Wegner, M. Oehzelt, C. Röthel, S. Duham, D. Többens, N. Koch, and I. Salzmann, *Nat. Commun.*, **6**, 1 (2015).
8. F. Ghani, A. Opitz, P. Pingel, G. Heimel, I. Salzmann, J. Frisch,

- D. Neher, A. Tsami, U. Scherf, and N. Koch, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **53**, 58 (2015).
9. I. Salzmann and G. Heimel, *J. Electron Spectrosc. Related Phenomena*, **204**, 208 (2015).
10. M. L. Tietze, J. Benduhn, P. Pahner, B. Nell, M. Schwarze, H. Kleemann, M. Krammer, K. Zojer, K. Vandewal, and K. Leo, *Nat. Commun.*, **9**, 1182 (2018).
11. D. S. Acker and W. R. Hertler, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 3370 (1962).
12. D. S. Acker, R. J. Harder, W. R. Hertler, W. Mahler, L. R. Melby, R. E. Benson, and W. E. Mochel, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 6408 (1960).
13. H. Méndez, G. Heimel, A. Opitz, K. Sauer, P. Barkowski, M. Oehzelt, J. Soeda, T. Okamoto, J. Takeya, and J. Arlin, *Angew. Chem.*, **125**, 7905 (2013).
14. G. M. Rangger, O. T. Hofmann, B. Bröker, and E. Zojer, *Synth. Met.*, **160**, 1456 (2010).
15. J. Li, G. Zhang, D. M. Holm, I. E. Jacobs, B. Yin, P. Stroeve, M. Mascal, and A. J. Moulé, *Chem. Mater.*, **27**, 5765 (2015).
16. B. Lüssem, M. Riede, and K. Leo, *Phys. Status Solidi A*, **210**, 9 (2013).
17. C. K. Chan, F. Amy, Q. Zhang, S. Barlow, S. Marder, and A. Kahn, *Chem. Phys. Lett.*, **431**, 67 (2006).
18. S. Rossbauer, C. Müller, and T. D. Anthopoulos, *Adv. Funct. Mater.*, **24**, 7116 (2014).
19. Y. Lin, M. I. Nugraha, Y. Firdaus, A. D. Scaccabarozzi, F. Anié s, A.-H. Emwas, E. Yengel, X. Zheng, J. Liu, and W. Wahyudi, *ACS Energy Lett.*, **5**, 3663 (2020).
20. Y. Lin, Y. Firdaus, M. I. Nugraha, F. Liu, S. Karuthedath, A. Emwas, W. Zhang, A. Seitkhan, M. Neophytou, and H. Faber, *Adv. Sci.*, **7**, 1903419 (2020).
21. Y. Zhang, B. de Boer, and P. W. M. Blom, *Adv. Funct. Mater.*, **19**, 1901 (2009).
22. D. T. Duong, C. Wang, E. Antono, M. F. Toney, and A. Salleo, *Org. Electron.*, **14**, 1330 (2013).
23. M. T. Fontana, D. A. Stanfield, D. T. Scholes, K. J. Winchell, S. H. Tolbert, and B. J. Schwartz, *J. Phys. Chem. C*, **123**, 22711 (2019).
24. K. Kang, S. Watanabe, K. Broch, A. Sepe, A. Brown, I. Nasrallah, M. Nikolla, Z. Fei, M. Heeney, and D. Matsumoto, *Nat. Mater.*, **15**, 896 (2016).
25. Y. Yamashita, J. Tsurumi, M. Ohno, R. Fujimoto, S. Kumagai, T. Kurosawa, T. Okamoto, J. Takeya, and S. Watanabe, *Nature*, **572**, 634 (2019).
26. I. E. Jacobs, Y. Lin, Y. Huang, X. Ren, D. Simatos, C. Chen, D. Tjhe, M. Statz, L. Lai, and P. A. Finn, *Adv. Mater.*, **34**, 2102988 (2022).
27. S. E. Yoon, J. Park, J. E. Kwon, S. Y. Lee, J. M. Han, C. Y. Go, S. Choi, K. C. Kim, H. Seo, and J. H. Kim, *Adv. Mater.*, **32**, 2005129 (2020).
28. D. M. Rowe, *CRC Handbook of Thermoelectrics*, CRC Press, 2018.
29. M. S. Dresselhaus, G. Chen, M. Y. Tang, R. G. Yang, H. Lee, D. Z. Wang, Z. F. Ren, J. Fleurial, and P. Gogna, *Adv. Mater.*, **19**, 1043 (2007).
30. G. J. Snyder and E. S. Toberer, in *Materials for Sustainable Energy: A Collection of Peer-reviewed Research and Review Articles from Nature Publishing Group*, World Scientific, 2011, pp 101-110.
31. D. Kiefer, A. Giovannitti, H. Sun, T. Biskup, A. Hofmann, M. Koopmans, C. Cendra, S. Weber, L. J. Anton Koster, and E. Olsson, *ACS Energy Lett.*, **3**, 278 (2018).
32. R. Kroon, D. Kiefer, D. Stegerer, L. Yu, M. Sommer, and C. Müller, *Adv. Mater.*, **29**, 1700930 (2017).
33. J. Liu, B. van der Zee, R. Alessandri, S. Sami, J. Dong, M. I. Nugraha, A. J. Barker, S. Rousseva, L. Qiu, X. Qiu, N. Klasen, R. C. Chiechi, D. Baran, M. Caironi, T. D. Anthopoulos, G. Portale, R. W. A. Havenith, S. J. Marrink, J. C. Hummelen, and L. J. A. Koster, *Nat. Commun.*, **11**, 5694 (2020).
34. S. N. Patel, A. M. Glaudell, K. A. Peterson, E. M. Thomas, K. A. O'Hara, E. Lim, and M. L. Chabinyc, *Sci. Adv.*, **3**, e1700434 (2017).
35. K. Kang, S. Schott, D. Venkateshvaran, K. Broch, G. Schweicher, D. Harkin, C. Jellett, C. B. Nielsen, I. McCulloch, and H. Sirringhaus, *Mater. Today Phys.*, **8**, 112 (2019).
36. Y. Lin, B. Adilbekova, Y. Firdaus, E. Yengel, H. Faber, M. Sajjad, X. Zheng, E. Yarali, A. Seitkhan, and O. M. Bakr, *Adv. Mater.*, **31**, 1902965 (2019).
37. Y. Cui, H. Yao, J. Zhang, K. Xian, T. Zhang, L. Hong, Y. Wang, Y. Xu, K. Ma, and C. An, *Adv. Mater.*, **32**, 1908205 (2020).
38. M. Zhang, L. Zhu, G. Zhou, T. Hao, C. Qiu, Z. Zhao, Q. Hu, B. W. Larson, H. Zhu, Z. Ma, Z. Tang, W. Fang, Y. Zhang, T. P. Russell, and F. Liu, *Nat. Commun.*, **12**, 309 (2021).
39. H. Yan, Y. Tang, X. Meng, T. Xiao, G. Lu, and W. Ma, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **11**, 4178 (2019).
40. H. Yan, J. Chen, K. Zhou, Y. Tang, X. Meng, X. Xu, and W. Ma, *Adv. Energy Mater.*, **8**, 1703672 (2018).