creative commons
COMMONS DEED

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

dCollection

[UCI]I804:21031-200000294233

공 학 석 사 학 위 논 문

반결정 고분자 반도체와 비정질 고분자 반도체의 물리적, 화학적 도핑 효율 및 그에 따른 전하 이동 특성 비교

2020년 2월

부 경 대 학 교 대 학 원

NT융합광전자시스템공학과

오 승 훈

공 학 석 사 학 위 논 문

반결정 고분자 반도체와 비정질 고분자 반도체의 물리적, 화학적 도핑 효율 및 그에 따른 전하 이동 특성 비교

지도교수 이 지 열

이 논문을 공학석사 학위논문으로 제출함.

2020년 2월

부 경 대 학 교 대학원

NT융합광전자시스템공학과

오 승 훈

오승훈의 공학석사 학위논문을 인준함.

2020년 2월 22일

주 심 공학박사 백 강 준 (인)

위 원 공학박사 유 영 문 (인)

위 원 공학박사 이 지 열 (인)

목 차

목 차 I

List of Figures III

Abstract V

I. 서 론 1

II. 이 론 4

1. Organic Field-Effect Transistor 4

2. Organic Semiconductor Materials 5

3. Doping in Conjugated Polymer 8

III. 실험 및 측정 12

1. 실험 재료 12

가. PBTTT-C_{14}, PDPP2T-TT-OD 12

나. P(VDF-HFP), [EMI][TFSA], PEDOT:PSS 14

다. F4-TCNQ 16

라. PMMA 17

2. 실험 방법 18

가. Sonication 18

나. Spin-coating & Annealing 19

다. Physical Doping 20

라. Chemical Doping 23

3. 측정 방법 24

가. Vacuum Probe Station 24

나. UV-Visible Spectroscopy 26

Ⅳ. 실험결과 27

1. Chemical Doping with Electrolyte 27

2. Physical Doping with F4-TCNQ Molecular 29

가. Electrical property 29

나. Low temperature experiment 31

다. UV-Visible Spectroscopy 36

Ⅴ. 요 약 39

참고문헌 41

PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY 부경대학교

List of Figures

Figure 1. sp^2 hybridization orbital of carbon atoms 5

Figure 2. 대포적인 유기 단분자 반도체 물질 6

Figure 3. 대표적인 유기 고분자 반도체 물질 ..... **오류! 책갈피가 정의되어 있지 않습니다.**

Figure 4. Energy level scheme as obtained from UPS and XPS for the contact between ITO and ZnPC 8

Figure 5. Conductivity of (a) F4-TCNQ-doped P3HT and (b) Phosphorus-doped silicon 9

Figure 6. 공액 고분자 도핑에서의 (a) 산화(P-type), (b) 환원(N-type) 과정 10

Figure 7. Molecular Structure of (a) PDPP2T-TT-OD, (b) PBTTT-C_{14} 13

Figure 8. Molecular structure of P(VDF-HFP), [EMI][TFSA] 15

Figure 9. Molecular structure of PEDOT:PSS 15

Figure 10. Molecular structure of F4-TCNQ 16

Figure 11. Molecular structure of Poly(metyl methacrylate) (PMMA) 17

Figure 12. Sonicator 18

Figure 13. (a) Spin-coater, (b) Hot plate 19

Figure 14. Vapor Doping process 20

Figure 15. Thermal Evaporator 22

Figure 16. (a) Vacuum Probe Station. (b) Keithly 2365 source meter. (c) Keithly 236 source-measure unit. 25

Figure 17. UV-Visible Spectroscopy 26

Figure 18. IDVG characteristic data of (a) PDPP2T-TT-OD and (b) PBTTT-C_{14}, IGVG characteristic data of (c) PDPP2T-TT-OD and (d) PBTTT-C_{14}, Carrier concentration by sweeping rate data of (e) PDPP2T-TT-OD and (f) PBTTT-C_{14} 28

Figure 19. Transfer curve of (a) PDPP2T-TT-OD and (b) PBTTT-C_{14} 30

Figure 20. Hole mobility of (a) PDPP2T-TT-OD and (b) PBTTT-C_{14} 30

Figure 21. Conductivity of (a) PDPP2T-TT-OD and (b) PBTTT-C_{14} 30

Figure 22. Temperature dependence of thermo-electrical properties in PDPP2T-TT-OD 32

Figure 23.Temperature dependence of thermos-electrical properties in PBTTT-C14 33

Figure 24. Activation Energy of PDPP2T-TT-OD 34

Figure 25. Activation Energy of PBTTT-C_{14} 35

Figure 26. UV-Visible spectroscopic data of PDPP2T-TT-OD 37

Figure 27. UV-Visible spectroscopic data of PBTTT-C_{14} 38

PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY
부경대학교

Comparison of Physical and Chemical Doping Efficiency and Charge Transport Characteristics between Semi-crystalline and Amorphous Polymer Semiconductors

Seung Hoon Oh

Department of Nanotechnology Fusion Optoelectronic Systems Engineering,

The Graduate School, Pukyong National University

Abstract

OFET has made great progress in the last 40 years since it was first introduced in 1983 by F. Ebisawa of NHK Research in Japan. In particular, recently reported Diketopyrrolopyrrole (DPP) based amorphous Donor-Acceptor type polymer semiconductors have a field effect mobility of above 10 $cm^2V^{-1}s^{-1}$ when it used as an active layer of OFET. However, there are major technologies that required to develop the performance of OFETs. The most fundamental and important technology is the doping techniques of organic semiconductors. In conventional semiconductor technology, doping refers to the intentional introduction of impurity or dopant into the intrinsic semiconductor or semiconductor thin film. By inserting such impurities, the physical properties of the semiconductor can be intentionally modified, thereby controlling the behavior of the charges in the semiconductor and the electrical conductivity of the intrinsic material.

In this thesis, the electrical properties of high crystallined Poly(2,5-bis(3-tetradecylthiophen-2yl)thieno(3,2-b)thiophene) (PBTTT-C14) and Poly[2,5-(2-octyldodecyl)-3,6-diketopyrrolopyrrole-alt-5,5-(2,5-di(thien-2-yl)thieno [3,2-

b]thiophene)] (PDPP2T-TT-OD), a DPP-based DA copolymer with relatively low crystallinity were examined according to chemical doping method using ion-gel composed of ionic liquid and polymer and physical doping using F4-TCNQ via vapor phase doping. For this purpose, each semiconducting polymer was dissolved in a solvent to form a thin film through spin coating, and then the electrochemical transistor with 1-Ethyl-3-methylimidazolium bis (trifluoromethylsulfonyl) imide ([EMI] [TFSA])-based ion-gel and OFETs employing F4-TCNQ molecule doped semiconducting films as an active channel were fabricated. The electrical properties of the transistor devices according to the type of polymer semiconductor and each doping method were analyzed. As a result, PDPP2T-TT-OD showed higher doping efficiency in chemical doping using ion-gel, and PBTTT-C14 showed higher doping efficiency in physical doping using F4-TCNQ.

I. 서 론

최근 모바일 전자기기의 사용이 점차 증가함에 따라, 이동성을 극대화하기 위해 stretchable 하거나 flexible한 전자 소자에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다. 유기물 반도체는 기존의 무기물 반도체와 달리 기계적으로 유연하기 때문에, 유기물 반도체는 stretchable 하거나 flexible한 전자 소자를 제작하는데 유리하다. 또한, 무기물 반도체에 비해 유기물 반도체는 용액화가 용이하여 인쇄 공정을 통해 저렴한 비용으로 대면적 박막을 형성할 수 있는 장점이 있다. 유기물 반도체를 이용한 전자 소자로는 대표적으로 유기물 태양전지 (Organic Photovoltaic Cell, OPV), 유기발광다이오드 (Organic Light Emitting Diode, OLED), 그리고 유기 전계효과 트랜지스터 (Organic Field-Effect Transistor, OFET)를 들 수 있는데, 이 가운데 OFET은 일반적으로 유연 전자기기의 스위칭 소자로 사용되며, 동시에 유기물 반도체의 물리적 특성을 평가하는 플랫폼 소자로도 사용될 수 있다.

OFET는 1983년 일본 NHK 연구소의 F. Ebisawa 등에 의해 처음 소개된 이후 지난 40여년간 많은 발전을 이루었다. 특히, 최근 보고된 Diketopyrrolopyrrole (DPP) 기반의 비정질 Donor-Acceptor 형 고분자 반도체의 경우, OFET의 활성층으로 사용하였을 때 약 10.5 $cm^2\ V^{-1}s^{-1}$)의 전계효과 이동도를 갖는 것으로 알려졌다. 그러나, 보다 더 향상된 OFET을 제작하기 위해 개발해야 하는 주요한 기술들이 남아있는데, 그 중에서 가장 근본적이면서 중요한 기술은 유기 반도체의 도핑 기술이다. 통상의 반도체 기술에서, 도핑은 집적 회로의 고유 반도체 또는 반도체 박막에 불순물 (Impurity or Dopant)를 의도적으로 넣는 것을 뜻한다. 이러한 불순물의 삽입을 통해 반도체의 물리적 성질은 의도적으로 변형이 가능하며, 이를 통해 반도체 내의 전자의 거동 특성 및 고유 물질의 전기 전도도 등을 제어할 수 있다. 기존의 무기물 반도체에서 도핑의 원리는 1950년 미국의 물리학자 존 로버트 우드야드 (John Robert Woodyard)에 의해 기술되었다. 그러

나, 유기물 반도체에서의 이러한 도핑 과정에 대한 명확한 원리는 여전히 밝혀지지 않았다. 이는 유기물 반도체의 도핑 과정에 참여하는 Dopant 및 반도체 물질 모두가 복잡한 분자로 구성되었고, 도핑 과정 역시 아직 충분히 이해되지 않은 다양한 효과에 의해 영향을 받기 때문으로 여겨진다.

유기물 반도체는 여러 가지 방식으로 도핑 될 수 있는데, 본 논문에서는 OFET를 이용하여 물리적 도핑에서의 Ion-pair(IP) 형식과 화학적 도핑에서 이루어 질 수 있는 Charge Transfer Complex(CTC) 형식의 도핑을 이끌어 내고자 연구를 진행했다. 따라서 ionic liquid와 고분자로 구성된 ion-gel을 이용한 backbone 산화 방식의 Chemical Doping과, F4-TCNQ 분자를 이용하여 증기상 도핑하는 Physical Doping을 사용하여, 도핑 방식에 따라 결정성을 갖는 Thiophene계열의 Poly(2,5-bis(3-tetradecylthiophen-2yl)thieno(3,2-b)thiophene) (PBTTT-C_{14})와 상대적으로 결정성이 낮은 DPP 기반의 D-A 공중합체인 Poly[2,5-(2-octyldodecyl)-3,6-diketopyrrolopyrrole-alt-5,5-(2,5-di(thien-2-yl)thieno [3,2-b]thiophene)] (PDPP2T-TT-OD)에 어떤 전기적 특성 변화가 생기는지에 대해 살펴보았다. 이를 위해, 각각의 고분자를 용매에 녹여 용액화하고 스핀 코팅을 통해 박막으로 형성한 뒤, 각각 1-Ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl) imide, ([EMI][TFSA]) 기반 ion-gel을 이용한 전기화학 트랜지스터와 F4-TCNQ molecule를 기체상으로 증착하여 도핑한 박막을 활성층으로 하는 OFET으로 만들었을 때, 소자의 전기적 특성이 고분자 반도체의 유형과 각 도핑 방식에 따라 어떻게 진행되었는지를 분석해보았다. 그 결과 Ion-gel을 이용한 Chemical Doping에선 PDPP2T-TT-OD가 더 높은 도핑 효율을 보였고, F4-TCNQ를 이용한 Physical Doping에선 PBTTT-C_{14}가 더 높은 도핑 효율을 보였다. 특히, Ion-gel 전해질을 이용한 Chemical Doping된 소자의 전기적 특성을 확인했을 때, PDPP2T-TT-OD 박막은 히스테리시스가 증가함을 보였는데, 이를 통해 de-doping 현상이 억제되고 있음을 확인할 수 있었으며, 또한

sweeping rate에 따른 도핑 농도를 확인했을 때에는, sweeping rate가 증가할수록 전류의 양이 증가하는 모습을 보여줌으로써 음전하가 amorphous한 구조에서 더 쉬운 이동을 할 수 있던 것으로 보아 공중합체를 .통하여 양이온을 비편재화 하려는 energetic penalty가 PDPP2T-TT-OD에 존재함을 알 수 있었다. 한편, F4-TCNQ 분자를 이용한 Physical Doping을 했을 때의 전기적 특성을 확인했을 때에는, 도핑 농도가 증가할수록 PDPP2T-TT-OD의 전하이동도는 점점 감소하는 모습을 보인 반면, PBTTT-C_{14}는 이동도가 눈에 띄게 상승하는 모습을 보였으며, de-doping 현상도 일어나지 않아 게이트 전압에 따라 스위치가 점멸되지 않고 항상 일정 이상의 ON current를 유지하였다. 또한 UV-Visible spectroscopy 결과에서도 F4-TCNQ의 도핑 농도의 증가에 따른 변화가 PBTTT-C_{14}에선 doping 시간에 따른 도핑의 진행이 뚜렷하게 감지되었으나, PDPP2T-TT-OD에서는 시간에 따라 거의 변화하지 않았으며 이는 고분자 사슬을 통한 양이온의 비편재화가 PBTTT-C_{14}에서만 효과적으로 작용했기 때문으로 판단된다.

II. 이 론

1. Organic Field-Effect Transistor

유기 전계 효과 트랜지스터(Organic Field Effect Transistor, OFET)는 기판 위의 활성층을 단분자, 또는 고분자 등의 유기반도체로 제작하여 만든 트랜지스터 소자를 의미한다. 여기서 유기 반도체는 공액 구조를 가지고 있는데, 공액 구조 내에서 분자간의 전자궤도가 중첩을 형성함으로써 전하가 흐를 수 있다. 기본적으로 기판(Substrate)을 기반으로 하여 소스(Source)/드레인(Drain) 전극, 활성층(Active layer), 절연층(Dielectric), 게이트(Gate) 전극으로 이루어져 있는데, 이 요소들의 구조 순서에 따라 여러가지 형식의 트랜지스터를 제작할 수 있다. 기판 위의 활성층을 기준으로 하여 게이트 전극과 절연층이 위를 향하면 Top Gate, 소스/드레인 전극이 아래를 향하면 Bottom Contact라 칭하는데 이러한 구조를 Staggered 구조라 한다. 또한 Staggered 구조를 반전 시킨 Bottom Gate-Top Contact 형태의 Inverted Staggered 구조를 사용하기도 한다. 그리고 활성층을 기준으로 하여 위로 소스/드레인 전극, 절연층, 게이트 전극 순으로 제작한 Top Gate-Top Contact 형식의 Coplanar 구조를 가지기도 하며, 이를 반전시킨 형태인 Bottom Gate-Bottom Contact 형식의 Inverted Coplanar 구조의 트랜지스터를 만들기도 한다. 유기 전계 효과 트랜지스터는 활성층으로 사용된 유기 반도체의 게이트 전극과 드레인 전극에 음(-) 전압 혹은 양(+) 전압을 가해주었을 때 전위차로 인해 전하가 소스 전극에서 드레인 전극으로 이동한다.

2. Organic Semiconductor Materials

유기 반도체는 분자 내에 공액 구조가 존재하여 전하가 유도되거나 주입될 때, 주어진 조건에 따라 전하 이동이 가능한 유기 물질이다. 탄소 (C)와 수소 (H)를 기반으로 구성된 유기물이 반도체 성질을 가질 수 있는 것은 분자 내에 탄소들 간의 결합이 단일결합과 이중결합이 교대로 있는 공액 (conjugated) 구조를 가지기 때문이다. 탄소 원자들은 에너지를 안정시키기 위해 2s, 2px, 2py 오비탈의 혼성화가 일어나 sp2 혼성 오비탈을 형성하여 120° 로 평행을 이루며, 2pz 오비탈은 수직한 방향으로 존재하게 된다. 두 개 이상의 탄소 원자가 결합을 하면 서로 오비탈을 공유하여 결합을 하게 되고, sp2 오비탈은 σ 결합을 형성한다. 그리고 2pz 오비탈은 π 결합을 형성한다. 탄소 원자의 오비탈에 관한 도식을 Figure 1에 나타냈다.

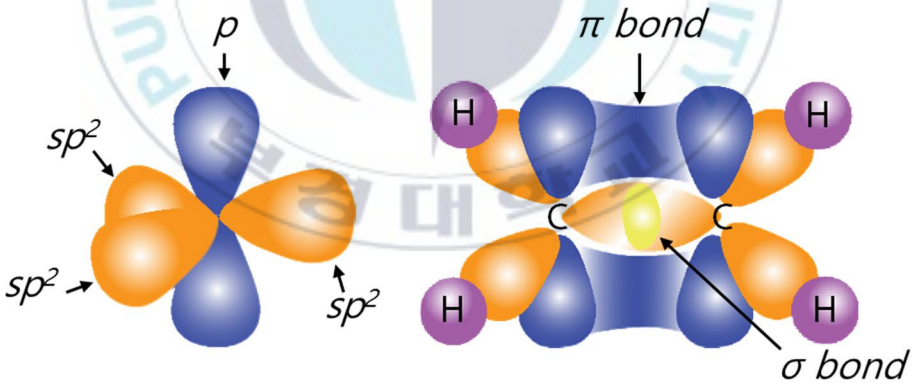


Figure 1. sp^2 hybridization orbital of carbon atoms

유기 반도체는 비교적 짧은 단위체로 이루어져 분자량이 작은 단분자 유기 반도체 (Figure 2)와 단위체가 반복되어 커다란 분자량을 갖는 고분자 반도체(Figure 3)로 나뉜다. 보통 단분자 유기 반도체의 경우, 진공 증착을 통해 박막을 형성하는 반면, 고분자

반도체는 주쇄의 측면에 붙어 있는 곁가지로 인해 일정 농도이하에선 용매에 용해되기 때문에, 스핀 코팅과 같은 용액 공정을 통해 박막을 형성할 수 있다. 따라서, 비교적 공정 비용이 저렴한 인쇄공정으로 대면적의 고분자 반도체 박막의 형성과 패터닝이 가능하여, 인쇄전자에 적용할 수 있다는 장점이 있다. 한편, 유기 반도체는 반도체 내에 유도되는 전하의 성질에 따라, 정공이 다수 운반자인 것을 p-type 물질, 전자가 다수 운반자인 것을 n-type 물질, 그리고 두 가지 특성을 모두 가진 것을 ambipolar 물질로 구분할 수 있다.

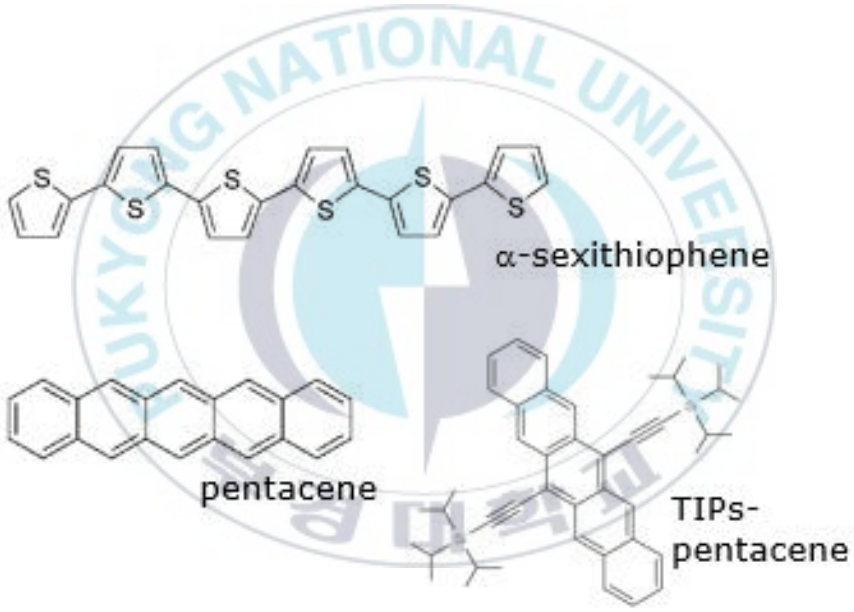


Figure 2. 대포적인 유기 단분자 반도체 물질

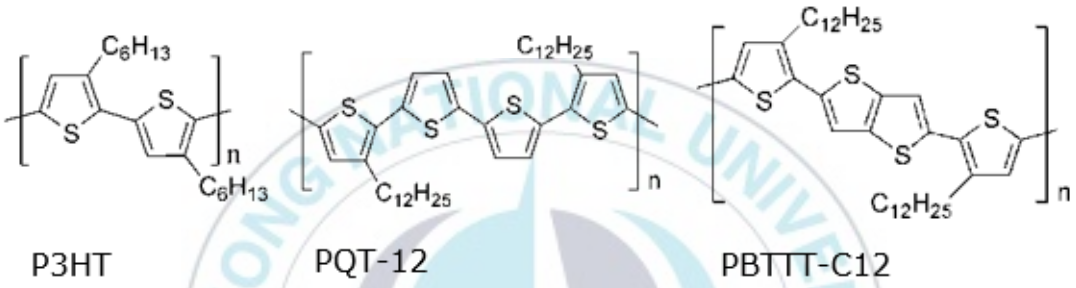


Figure 3. 대표적인 유기 고분자 반도체 물질

3. Doping in Conjugated Polymer

고분자 반도체 박막에 도핑을 하게 되면 전기적 특성을 조절할 수 있게 된다. 하지만 Disorder로 인하여 전기 전도도가 제한되기 때문에 이를 해결하기 위하여 고분자의 구조적 질서 향상과 높은 이동도를 얻어내는 것이 중요하다. Neutral Molecular Dopant를 이용한 도핑은 유기반도체와 Dopant 간에 순수한 전기적 반응을 갖고 2차적인 화학반응을 일으키지 않는다. 이는 무기 반도체의 Atomic doping과 유사한데, Fermi energy를 조절하거나 공핍층을 감소시키는 특징을 가지고 있다. **Figure 4**는 ITO 기판과 ZnPc를 이용한 무기반도체 소자의 에너지 레벨을 나타낸 데이터이다. 도핑이 되기전 ZnPc의 페르미 에너지는 약 0.79eV 였으나, F4-TCNQ가 도핑 되면서 페르미 에너지가 0.23eV로 이동하여 HOMO level과 가까운 위치에 자리 잡게된다. 또한 공핍층의 두께도 15nm 에서 5nm 미만으로 좁혀진 것을 확인 할 수 있다.

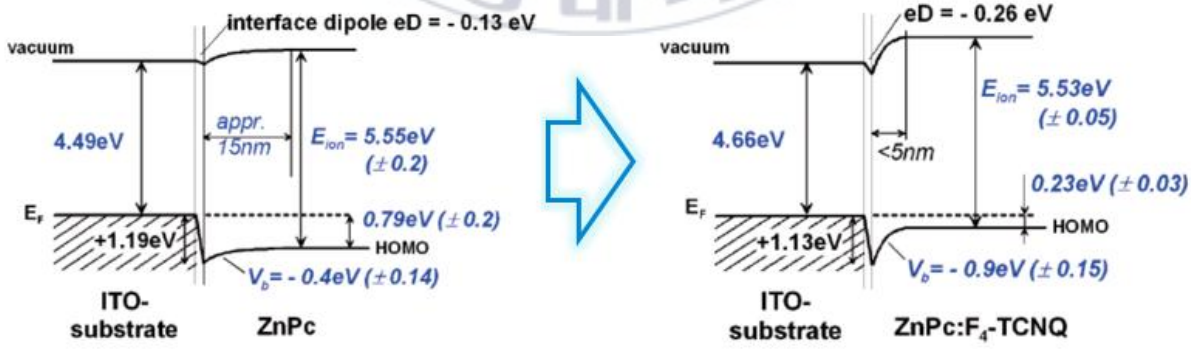


Figure 4. Energy level scheme as obtained from UPS and XPS for the contact between ITO and ZnPC

무기물 반도체의 Atomic doping과 다른점도 존재한다. Figure 5에서 고분자 반도체인 poly(3-hexylthiophene) (P3HT)를 F4-TCNQ를 이용해서 도핑했을 때 전도도의 값이 초기에는 감소하는 모습을 보이다 일정 구간을 넘기게 되면 도핑에 의해 전도도가 급격히 상승하는 모습을 보인다. 이렇게 이온화된 불순물의 산란에 의한 이동도 감소를 보이며 전도도는 상승하는 모습은 이상적인 무기물 반도체에서는 일어나지 않는다.

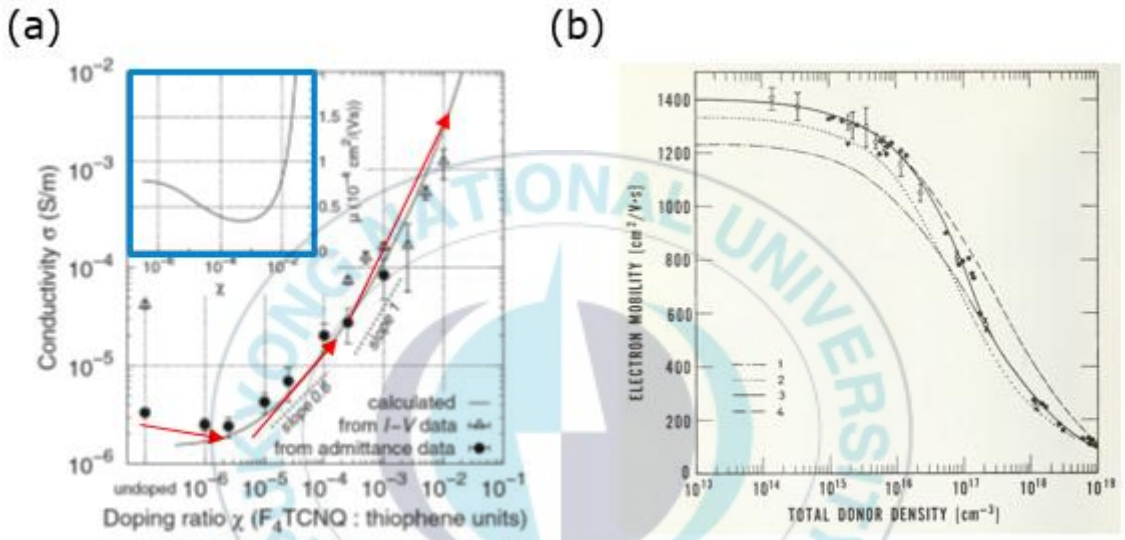


Figure 5. Conductivity of (a) F4-TCNQ-doped P3HT and (b) Phosphorus-doped silicon

대부분의 polythiophene들은 TCNQ와 같은 도펀트로 도핑되었을 때 각각의 도펀트들이 완전히 이온화 되고 유기반도체 내에서 하나의 자유전자를 생성하여 Ion-pair를 형성한다. 한편, 일반적인 단일 중합 고분자는 F4-TCNQ와 같은 p-type 도펀트에 의하여 이온화되지만 D-A 공중합체는 편재화된 CTC를 형성한다는 차이점을 가진다. 공액구조의 고분자에서 도핑은 산화환원 반응을 의미하는데 만약 전하이동의 정도가 1보다 작게되면 도펀트와 유기반도체는 ion-pair를 형성하기 보다 Charge Transfer Complex (CTC)를 형성하게 된다. N-Type 특성을 가진 고분자는 환원, P-Type 특성을 가진 고분자는 산화하는 방식으로 전자소자에 높은 양의 charge carrier를 주입하는

방식으로 도핑이 이루어 진다. Figure 6을 통해 공액 고분자의 산화 환원 과정을 도식화 하였다. P-type 고분자는 중성의 밴드구조에서 산화에 의해 라디칼 양이온을 얻고 positive polaron과 bipolaron 순으로 변화하고 N-type 고분자는 환원반응에 의하여 라디칼 음이온을 얻고 negative polaron과 bipolaron 순으로 변화하게 되면서 역 이온들이 필요해진다.

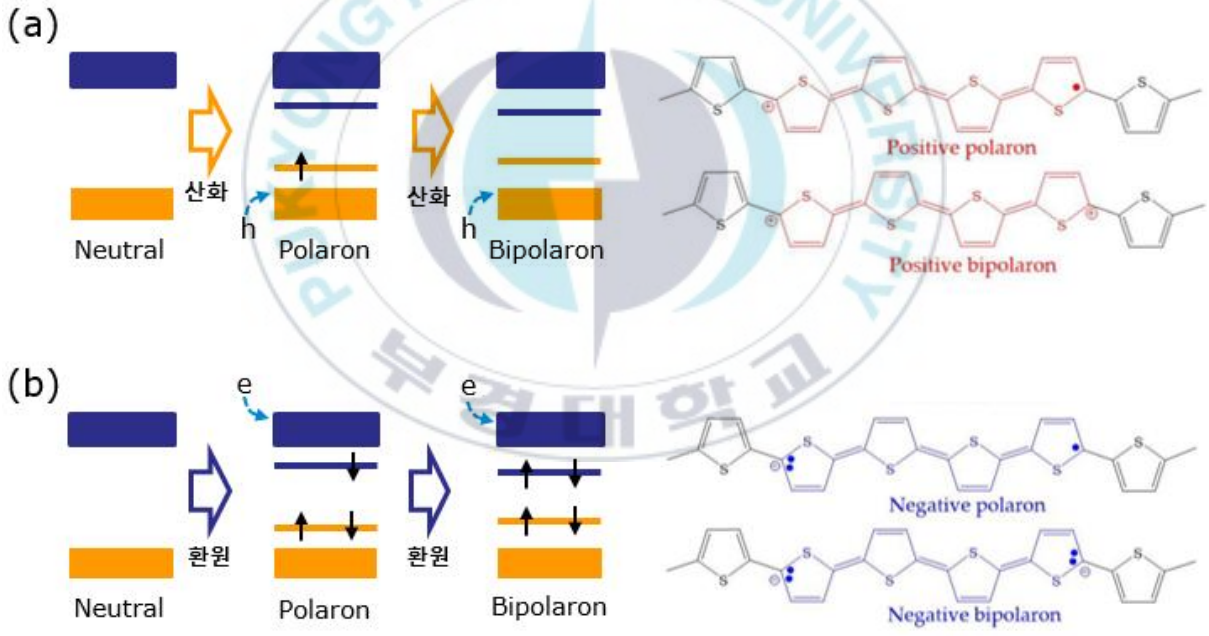


Figure 6. 공액 고분자 도핑에서의 (a) 산화(P-type), (b) 환원(N-type) 과정

따라서 p-type doping을 하기 위해서 전자받개(electron acceptor)의 산화작용, n-type doping을 하기 위해 전자주개(electron donor)의 환원 작용이 필요하다. Electrolyte와 같은 물질과 고분자 반도체를 사용하여 OFET를 제작하면 고분자 반도체와 electrolyte의 계면으로 ion들이 통과하게 되는데, 이때 침투한 ion에 의해 반도체 내에 축적된 전하(hole)들은 역 이온의 확산으로 인하여 산화 환원 작용 후의 전도성 고분자의 균형이 맞춰지게 된다. 이러한 역 이온들은 확산으로 인해 도핑된 전도성 고분자를 중성화시키는 역할을 한다.

PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY
부경대학교

III.실험 및 측정

1. 실험 재료

가. PBTTT-C_{14}, PDPP2T-TT-OD

초창기 고분자 기반의 OFET 연구에서는 비교적 높은 결정성을 갖는 P3HT 와 PBTTT-C_{14}등과 같은 thiophene 기반의 고분자가 상대적으로 높은 이동도를 보이며 많은 관심을 끌었다. 그러나, 최근 몇 년간 전자주개와 전자받개가 교대로 들어가있는 형태인 D-A형 반도체성 고분자가 월등히 더 높은 이동도를 갖는 다는 사실이 보고되면서 OFET의 주요 재료로 D-A형 반도체성 고분자가 많은 각광을 받고 있다. D-A형 반도체성 고분자가 연구자들의 많은 관심을 끄는 이유는 단순히 이들이 thiophene 기반의 결정성 고분자보다 더 높은 이동도를 갖는다는 사실보다는 이들이 상대적으로 전하 이동에 불리한 비정질상 비율이 높음에도 불구하고 높은 이동도를 갖는다는 것과 n-type과 p-type 전하를 모두 유도할 수 있는 Ambipolar 특성을 가지고 있기 때문이다.

본 실험에서는 OFET의 활성층 형성을 위하여 thiophene 계열의 poly(2,5-bis(3-alkylthiophen-2yl)thieno(3,2-b) thiophene) (PBTTT-C_{14})와 대표적인 D-A형 반도체성 고분자중의 하나인 poly(diketopyrrolopyrrole-2,5-di-2-thienylthieno[3,2-b]thiophene) (PDPP2T-TT-OD)를 사용하였다. PBTTT-C_{14}는 1.2-Dichlorobenzene을 사용하여 solution화 하였고, PDPP2T-TT-OD는 Chloroform을 사용하여 모두 (10mg/1ml) 1wt% 비율로 반도체 잉크를 제조하였다. **Figure 7**는 위 두 고분자 물질의 분자구조를 보여준다.

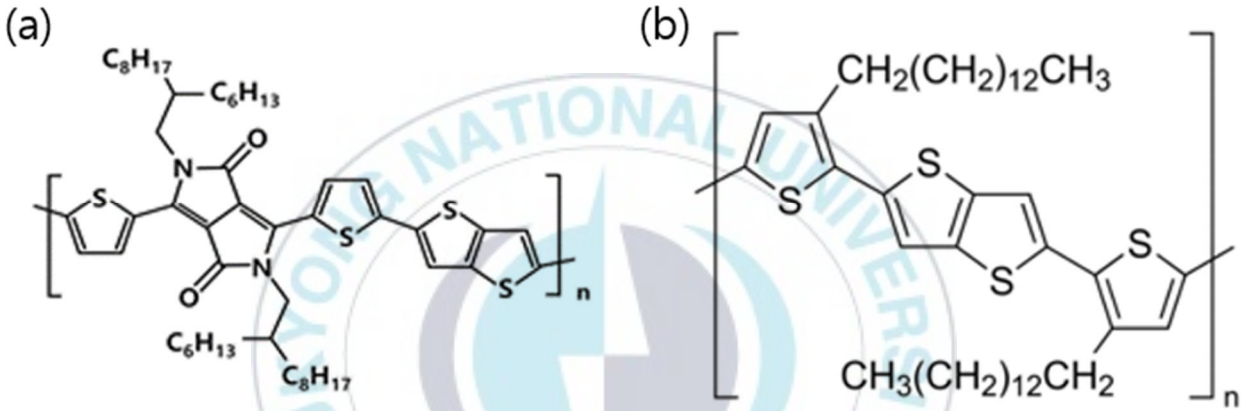


Figure 7. Molecular Structure of (a) PDPP2T-TT-OD, (b) PBTTT-C_{14}

나. P(VDF-HFP), [EMI][TFSA], PEDOT:PSS

본 실험에서 Chemical Doping을 하기 위하여 P(VDF-HFP)와 [EMI][TFSA]를 사용하여 'Cut and Stick' 형식의 Ion Gel을 형성하였다. P(VDF-HFP)는 높은 인장 강도를 가진 물질로써 낮은 몰 질량을 가진 음이온과 양이온으로 구성된 고유전율을 가진 게이트 절연체인 Ionic liquid, [EMI][TFSA]와 함께 사용하여 반도체 layer 위에 겹쳐 맞붙일 수 있다. [EMI][TFSA]는 게이트 절연체로 사용되면 반도체의 캐리어 농도를 모듈레이트 할 수 있다는 특징을 가지고 있다. 또한 PEDOT:PSS는 ITO와 비견되는 수준의 전도도를 가진 전도성 고분자로써 유기발광소자의 투명전극 소재로 이용되곤 한다. 본 논문에서는 고유전율을 갖는 gate-dielectric인 Ion-gel과 solution process로 제작된 polymer semiconductor를 사용하여 electrolyte-gated transistor를 제작하였다. Gel-OTFT는 구동하기 위한 두 가지의 기본 매커니즘을 갖는다. 이론적으로 Electrolyte의 이온들이 semiconductor에 침투할 수 있는 여부에 따라 나뉘는데, 먼저, gate/electrolyte 사이와 semiconductor/electrolyte 사이의 계면에 각각 electrical double layer가 생성되면서 semiconductor에 축적된 캐리어와 electrolyte의 상반된 charged ion들이 상호작용 하여 ionic network를 형성하는 Electrostatic Doping이 있다. 반면 또 다른 double layer를 생성하지 않고 ion들이 semiconductor/electrolyte의 계면을 지나 semiconductor에 침투하는 것을 Chemical doping이라 한다. 이때 ion들이 침투함에 따라 semiconductor에 축적된 charge들은 counter-ion의 확산에 의해 균형이 맞춰지게 되는데, 이렇게 gelled-electrolyte 속의 ion들이 게이트 전압에 의해 고분자 막을 도핑하게 된다. Figure 8, 9에서 본 실험에 사용된 물질의 분자구조를 나타내었다.

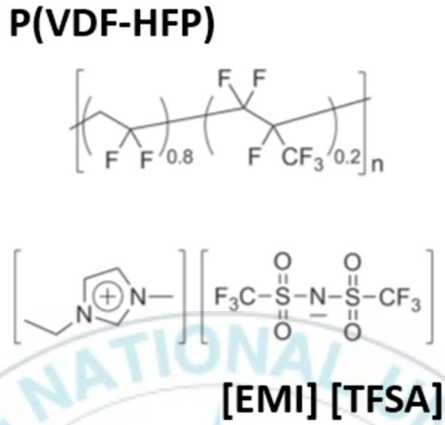


Figure 8. Molecular structure of P(VDF-HFP), [EMI][TFSA]

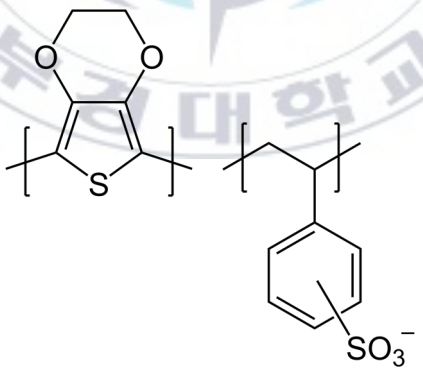


Figure 9. Molecular structure of PEDOT:PSS

다. F4-TCNQ

유기물 고분자 반도체 박막에 molecular doping을 하기 위하여 p-type 도펀트인 2,3,5,6-Tetrafluoro-tetracyanoquinodimethane(F4-TCNQ)를 사용했다. F4-TCNQ는 유기 박막의 열전효과를 향상시켜주기 때문에 전공 전용 소자 및 유기 정공 수송층(HTL)을 가진 전계 효과 트랜지스터의 도펀트로 쓰인다. 아래 Figure 10에서 분자구조를 나타내었다.

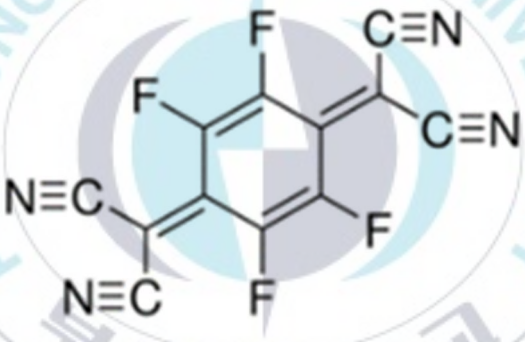


Figure 10. Molecular structure of F4-TCNQ

라. PMMA

본 연구에서는 유기 전계 효과 트랜지스터의 유기 절연층으로 Poly(methyl methacrylate) (PMMA)를 사용했다. PMMA(Figure 11)는 투명성, 내후성 등의 특성을 가지고 있으며 전자소자와 같은 반도체 분야뿐만 아니라 예술, 의료기술 등 다양한 분야에서 사용되고 있다. PMMA는 전자를 구속시키는 trapping group이 적기 때문에 유기 전계 효과 트랜지스터의 절연층으로 사용하게 되면 양극성 전하이동을 확인 할 수 있는 재료로 알려져 있다. 본 실험에 사용하기 위하여 240,000Mw의 PMMA를 800mg/1ml 비율로 Butyl Acetate를 통해 solution화 하여 사용하였다.

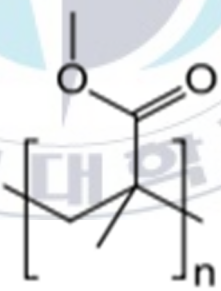


Figure 11. Molecular structure of Poly(metyl methacrylate) (PMMA)

2. 실험 방법

가. Sonication

실험에 사용될 기판 표면을 정밀하게 세척하기 위하여 초음파세척을 사용한다. 표면에 눈에 보이지 않는 먼지나 불순물이 남아 있을 경우, 소자를 제작 한 뒤 성능에 영향을 끼칠 우려가 있기 때문에 초음파의 강력한 힘으로 기판을 세척해야 한다. 본 연구에서는 비 접촉 세정이 가능한 기기를 이용하여 기판을 세척하였다. Figure 12은 본 연구에 사용된 초음파 세척기이다. 세척시 Acetone 용액과 IPA용액이 담긴 비이커에 glass 기판을 넣은 후 각각 10분씩 초음파 세척을 진행하였다.

Figure 12. Sonicator

나. Spin-coating & Annealing

Spin-coating이란 용액상태의 고분자반도체 혹은 절연체 등을 진공으로 고정된 상태의 기판 위에 도포 한 뒤, 고속으로 회전시켜 용액을 퍼뜨리며 용매가 증발하는 방식으로 박막을 형성하는 방법이다. 세척이 끝난 유리기판을 spin-coater위에 올린 후 vacuum으로 고정시킨 후 1wt%로 용액화한 PBTTT-C_{14}와 PDPP2T-TT-OD를 인젝터를 사용하여 도포하고 3000rpm으로 60 초간 회전시켰다. 그 후 핫플레이트를 이용해 180℃의 온도로 60분간 annealing 함으로써 solution을 증발시키고 활성층 박막을 형성하였다. **Figure 13**은 실험에 사용되었던 spin-coater와 hot plate를 보여주는 사진이다. Physical Doping 과 Chemical Doping 모두 동일한 조건에서 실시했으나, Physical Doping 은 120 초간 3000rpm으로 회전도포 하고 60분간 curing 하는 조건으로 절연층을 형성했다.

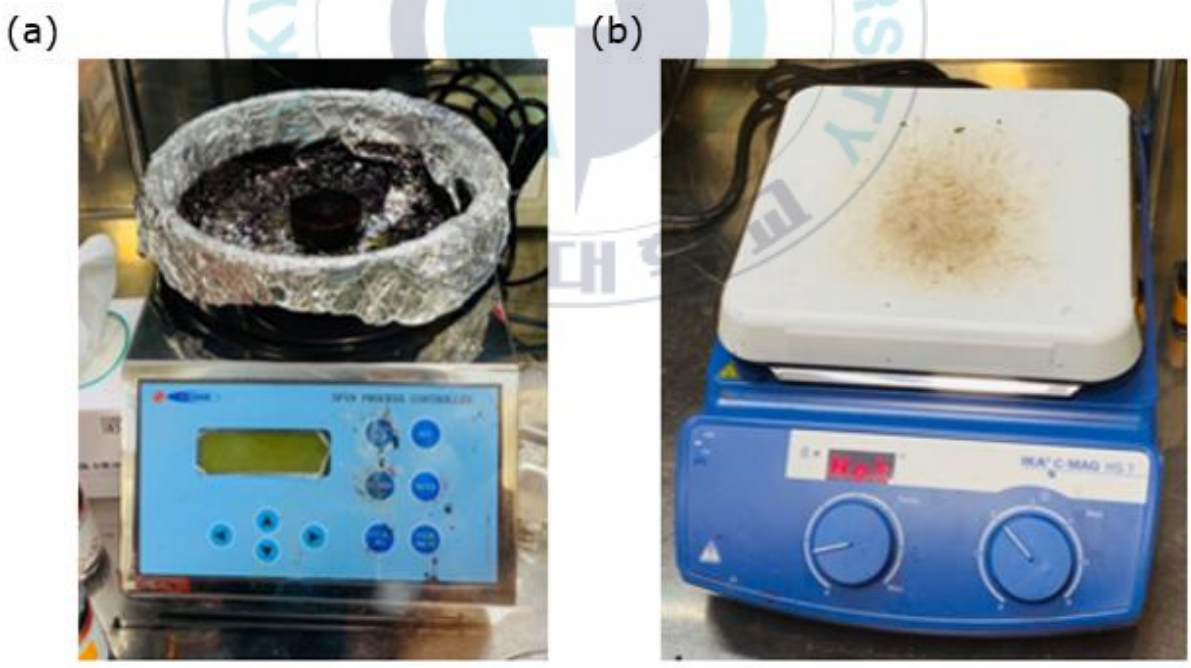


Figure 13. (a) Spin-coater, (b) Hot plate

다. Physical Doping

PBTTT-C_{14}와 PDPP2T-TT-OD 용액을 spin-coating 하고 난 후 Annealing 과정이 끝난 기판을 임의로 제작한 doping chamber에 부착하고, 소량 덜어낸 F4-TCNQ 파우더를 220℃로 가열하였다. Dopant의 양을 조절하기 위해 시간에 따라서 고분자 박막을 기화된 F4-TCNQ에 노출시켰다. 이 과정에서 dopant들은 semiconducting polymer 박막에 도핑되어 고분자 사슬에 양이온 비편재화를 통한 전하이동을 활성화 하게된다. 도핑 시간은 1분, 2분, 3분, 5분으로 조절하였으며 각 concentration 시간에 따른 전기적 특성을 측정하였다. 아래 Figure 14을 통해 물리적 도핑 과정을 도식화했다.

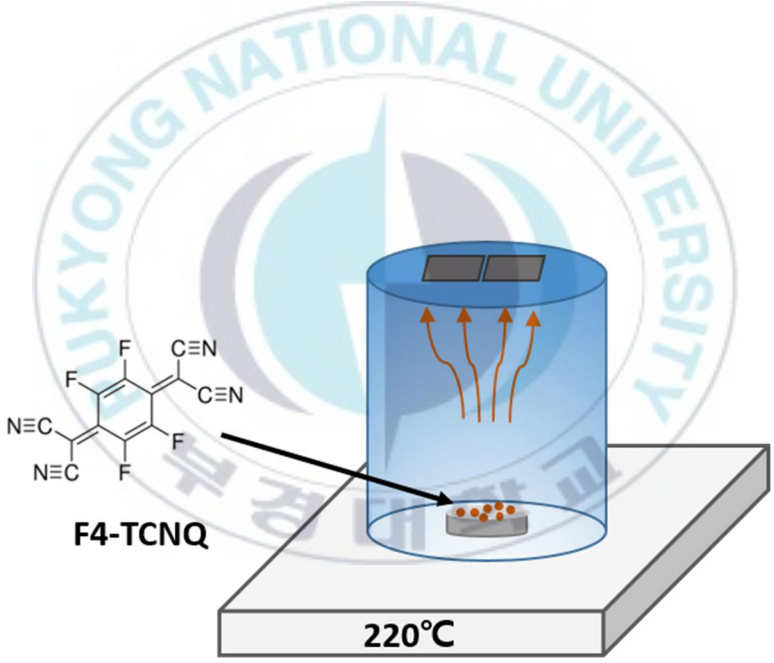


Figure 14. Vapor Doping process

F4-TCNQ의 Vaporization이 끝난 후 PMMA를 Butyl Acetate와 800mg/1ml 비율로 혼합하여 solution화 하여 120초간 3000rpm의 속도로 회전도포 하여 절연층을 형성하였다. 전극을 형성하기 위하여 열 증착법(Thermal Evaporation)을 사용하였다. 열 증착법은 열 증착기를 이용해 전류를 가하여 생성된 열을 이용해 금이나 은을 녹이고 증발 시켜 전극을 형성할 수 있는 방법이다. 먼저 Vacuum Chamber를 열고 금속을 텅스텐 보트위에 올린다. 기판에 전극이 형성될 수 있도록 용도에 알맞은 새도우 마스크를 씌워주고 Zig에 올린 후에 Chamber를 닫고, 증착을 하기 위하여 Chamber 내부 압력을 10^{-8} Torr로 낮추어준다. 전류로 인해 열이 충분히 가해진 금속은 증발되면서 새도우 마스크의 음각 부분으로 증착되는데 이때 전류의 세기에 따라 전극의 Thickness가 좌우된다. 먼저, Staggered 구조로 OFET를 제작하기 위하여 sonication이 끝난 glass를 금(Au)을 이용해 1.0 nm/s의 속도로 40nm 증착하여 소스/드레인 전극을 형성하였고, 고분자 박막 annealing과 PMMA의 curing을 완료한 샘플을 은(Ag)를 이용해 2.5nm/s의 속도로 40nm 만큼 증착하여 게이트 전극을 형성하였다. 실험에 사용된 열 증착기는 Figure 15에 나타내었다.

Figure 15. Thermal Evaporator

라. Chemical Doping

소자를 제작하기 위하여 기판으로 사용될 Glass를 Physical Doping 소자 제작방법과 동일하게 Acetone과 IPA에서 각각 10분씩 Sonicator를 이용하여 초음파 세척을 진행하였다. 그 후 N_2가스를 기판표면에 blowing하여 불순물을 제거하고 Source/Drain 전극을 형성하기 위하여 thermal evaporator를 이용해 Au를 저진공 상태에서 열 증착하였다. 증착이 끝난 기판은 1wt%로 제작된 PBTTT-C_{14}와 PDPP2T-TT-OD를 글러브 박스 내에서 60초 동안 3000rpm의 속도로 회전도포하고 Hot plate 위에서 180℃에서 1시간동안 annealing하여 활성층을 형성했다. 활성층 위에는 ion-gel을 형성하였는데, P(VDF-HFP)와 [EMI][TFSA]를 acetone과 (1:4:7 wt%)비율로 혼합 후 회전도포하여 24시간 동안 70℃의 온도 하의 vacuum oven에 보관하였다. 24시간 후 ion-gel 박막 위에 PEDOT:PSS 용액을 gate 전극으로 사용하기 위해 도포하여 완성된 ion-gel 층을 기판에 붙이는 형식으로 소자 제작을 완료하였다.

3. 측정 방법

가. Vacuum Probe Station

Vacuum probe station은 공기 중에 있는 산소와 수분에 의하여 유기반도체 소자가 영향을 받지 않을 수 있도록 디바이스의 전기적인 특성을 진공상태에서 측정 할 수 있는 장비인 Probe Station이다. **Figure 16**에서 본 실험에 이용한 장비를 나타내었다. Probe Station은 Keithley 236 source measure unit 과 Keithley 2635 source meter와 연결되어 있고 이 기기를 통하여 OFET 소자의 전기적 특성을 Transfer Curve, Output Curve 값을 얻어낼 수 있다. Probe Station에는 Gate, Source, Drain 전극에 접지 시킬 수 있는 3개의 Probe Tip이 있어 소자의 전극에 알맞게 전압을 인가하여 측정을 진행한다. Neutral Molecular인 F4-TCNQ를 사용한 도핑을 하였기 때문에 PBTTT-C_{14}와 PDPP2T-TT-OD를 측정할 때 Transfer Curve를 얻기 위하여 V_G 범위를 +10V ~ -60V로 1V 간격으로 인가하였다. 그리고 V_D는 -40V로 고정하여 I_D의 값을 측정하였다. F4-TCNQ는 hole mobility를 증가시켜주는 dopant이기 때문에 Output Curve를 측정할 때 V_D를 +3V ~ -60V 범위로 -1V씩 인가하였고, V_G는 0V에서 -60V까지 -1V 간격으로 인가하였다. 또한 온도변화에 따른 전기적 특성을 확인 하기 위해 본 장비를 사용하였는데, 180K의 저온에서 20K 단위로 온도를 상승시키며 최종적으로 300K이 되는 시점까지 드레인 전압을 -40V로 고정한 채 게이트 전압을 +10V ~ -40V로 1V 간격으로 인가 하여 전기적 특성을 측정하였다.

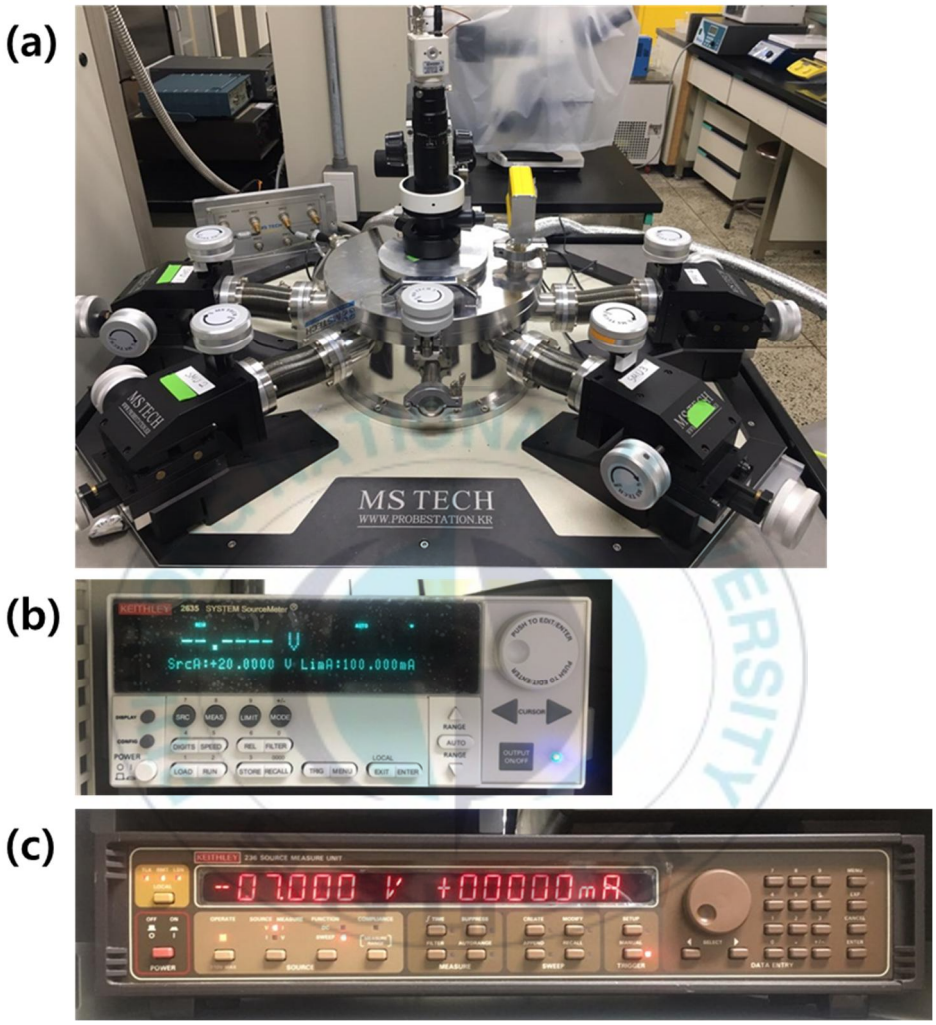


Figure 16. (a) Vacuum Probe Station. (b) Keithly 2365 source meter. (c) Keithly 236 source-measure unit.

나. UV-Visible Spectroscopy

UV-Visible Spectroscopy는 자외선의 일부분이나 가시 스펙트럼 영역에서 얻을 수 있는 흡수분광법과 반사분광법을 측정할 수 있는 기기이다. 유기 화합물은 가시광선이나 자외선의 광자를 흡수하여 유기화합물의 외각전자의 에너지를 고준위로 밀어 올리게 되는데, 들뜬 상태의 전자가 비교적 에너지준위가 낮은 들뜬 상태 혹은 바닥 상태로 떨어지며 기존에 흡수 되어있던 에너지가 광의 상태로 방출되게 된다. 본 실험에서는 자외광을 유기화합물에 조사하고 그 흡수의 정도 및 파장과의 관계를 파악하여 물질을 분석하는 흡수분광법을 토대로 PBTTT-C_{14}와 PDPP2T-TT-OD 고분자가 F4-TCNQ molecular doping 시간에 따라서 밴드갭 에너지에 어떠한 변화가 생기는지 알아보기 위하여 UV-Visible Spectroscopy 장비를 이용하여 파장에 따른 흡수율 데이터를 측정하였다. 고분자 박막은 본 실험에 사용된 glass 기판 위에 형성하여 도핑 농도에 따라 분류한 후 분석하였다. 측정을 위하여 Figure 17에 나타낸 장비를 사용하였다

Figure 17. UV-Visible Spectroscopy

IV. 실험결과

1. Chemical Doping with Electrolyte

Figure 18은 Electrolyte를 이용한 chemical doping으로 제작한 디바이스의 전기적 특성을 측정한 데이터이다. 드레인 전압을 −0.1V 로 고정하고 8mV/s의 속도부터 62~73mV/s까지의 sweeping rate 구간에서 구동되었다. **Figure 18(a)** PDPP2T−TT−OD의 경우 I_D−V_G 특성을 확인했을 때 sweeping rate의 증가에 따라 on/off ratio가 줄어드는 모습을 보였다. 반면 **Figure 18(b)** PBTTT−C_{14}는 sweeping rate가 증가했음에도 10^3 정도의 높은 on/off ratio를 가졌다. **Figure 18(c), Figure 18(d)** 그래프에서 화학적 도핑의 증가에 따른 IGVG 특성에서의 히스테리시스의 변화를 나타내었는데, 이전의 IDVG 특성에서 나타난 낮은 on/off ratio에도 불구하고 **Figure 18(c)**, PDPP2T−TT−OD의 히스테리시스가 sweeping rate가 상승하면서 눈에 띄게 증가하는 모습을 보였다. 이를 통해 de−doping현상없이 도핑이 잘 이루어 졌음을 확인했다. 하지만 **Figure 18(d)**, PBTTT−C_{14}의 경우 히스테리시스의 변화량이 상대적으로 미미하게 나타난 것을 확인했다. 또한 **Figure 18(e)**와 **Figure 18(f)**에서 sweeping rate에 따른 캐리어 농도 증가를 분석하였다. **Figure 18(f)**, PBTTT−C_{14}는 0.75 X 10^{21}carriers/cm^3에서 시작하여 sweeping rate가 빨라짐에 따라 최대 0.8 X 10^{21}carriers/cm^3까지 밖에 오르지 않았지만, **Figure 18(e)**에서 PDPP2T−TT−OD는 1.33 X 10^{21}carriers/cm^3에서 시작하여 결과적으로 약 3.0 X 10^{21}carriers/cm^3까지 크게 증가한 것을 확인했다. PDPP2T−TT−OD와 PBTTT−C_{14}를 Gelled−electrolyte를 사용해 화학적 도핑을 하였을 때, 도핑의 증가에 따른 히스테리시스, 캐리어 농도 변화에 가장 큰 영향을 받은 고분자 반도체는 비정질형 고분자인 PDPP2T−TT−OD임을 알 수 있었다.

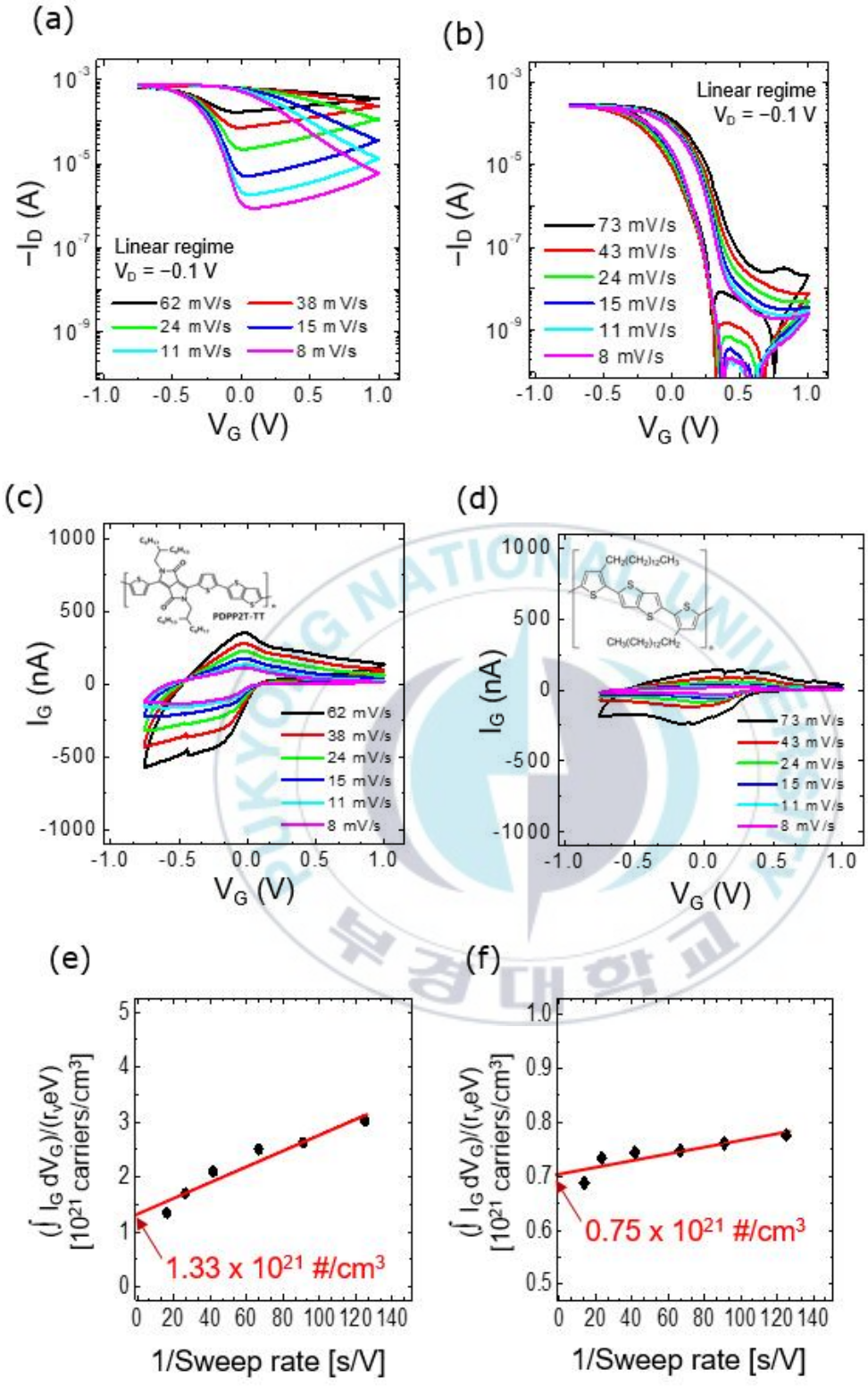


Figure 18. IDVG characteristic data of (a) PDPP2T-TT-OD and (b) PBTTT-C_{14}, IGVG characteristic data of (c) PDPP2T-TT-OD and (d) PBTTT-C_{14}, Carrier concentration by sweeping rate data of (e) PDPP2T-TT-OD and (f) PBTTT-C_{14}

2. Physical Doping with F4-TCNQ Molecular

가. Electrical property

Staggered 구조로 만들어진 OFET 소자의 활성층에 Neutral Molecular 인 F4-TCNQ를 고온의 Hot plate에서 1분, 2분, 3분, 5분으로 Vaporization 하여 물리적 도핑을 하였다. **Figure 19(a)**는 PDPP2T-TT-OD의 도핑 시간 별 전기적 특성변화를 나타낸 그래프이다. 비정질형 고분자 반도체인 PDPP2T-TT-OD는 ambipolar 성질을 띈 고분자인데, p-type 성질을 가진 F4-TCNQ가 첨가되면서 점점 p-type 특성을 보이는 듯 그래프가 오른쪽으로 이동하는 모습을 띄었으나 **Figure 20(a)**에서 Hole mobility는 도핑이 될수록 감소하는 모습을 보였다. 반면 **Figure 19(b)**에서 PBTTT-C_{14}는 F4-TCNQ가 도핑되었을 때 상대적으로 높은 전류값을 가졌다. 이는 de-doping 현상이 일어나지 않고 off-current 없이 모든 전류가 charge로 인가되었음을 의미한다. **Figure 20(b)**에서 hole mobility 또한 도핑시간에 따라 높게 증가하였기 때문에 Physical Doping을 하였을 때 반결정성 고분자인 PBTTT-C_{14}가 더 큰 영향을 받았음을 확인할 수 있었다. 그리고 도핑으로 인하여 전극에 많은 양의 charge가 주입되었으므로 게이트 전압이 변하였음에도 불구하고 이상적인 전달곡선을 나타내기 보다 전하량이 증가하는 모습을 보였다. **Figure 21**에서도 마찬가지로 전도도의 수치는 PDPP2T-TT-OD가 활성층으로 사용되었을 땐 감소하는 모습을 보였으나, PBTTT-C_{14}는 도핑이 증가되면서 급격하게 상승하는 곡선을 확인할 수 있었다.

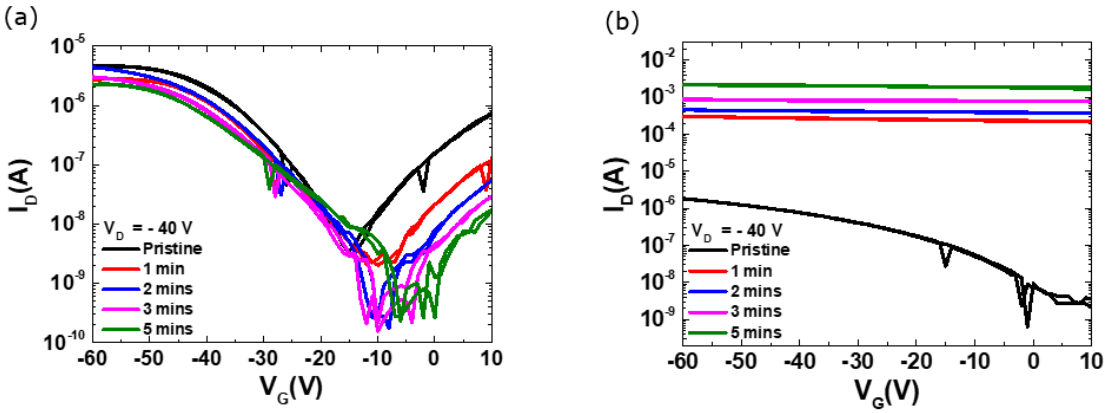


Figure 19. Transfer curve of (a) PDPP2T-TT-OD and (b) PBTTT-C_{14}

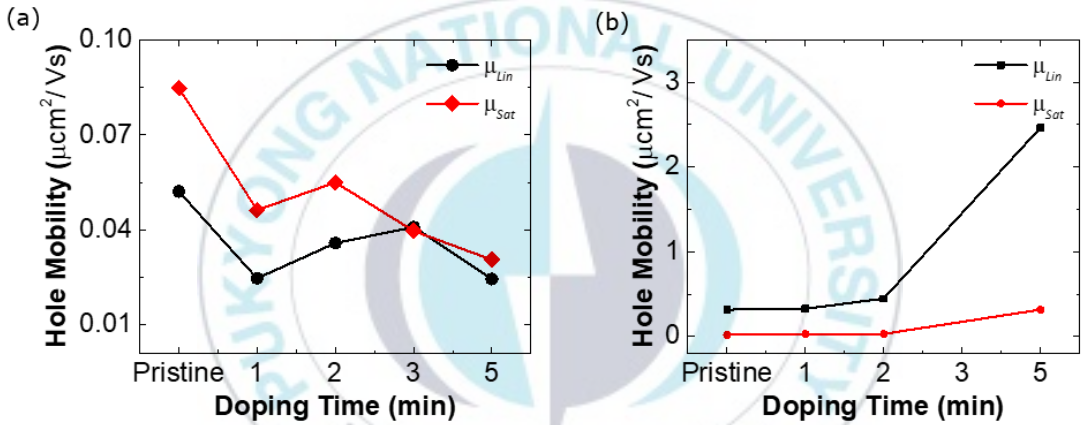


Figure 20. Hole mobility of (a) PDPP2T-TT-OD and (b) PBTTT-C_{14}

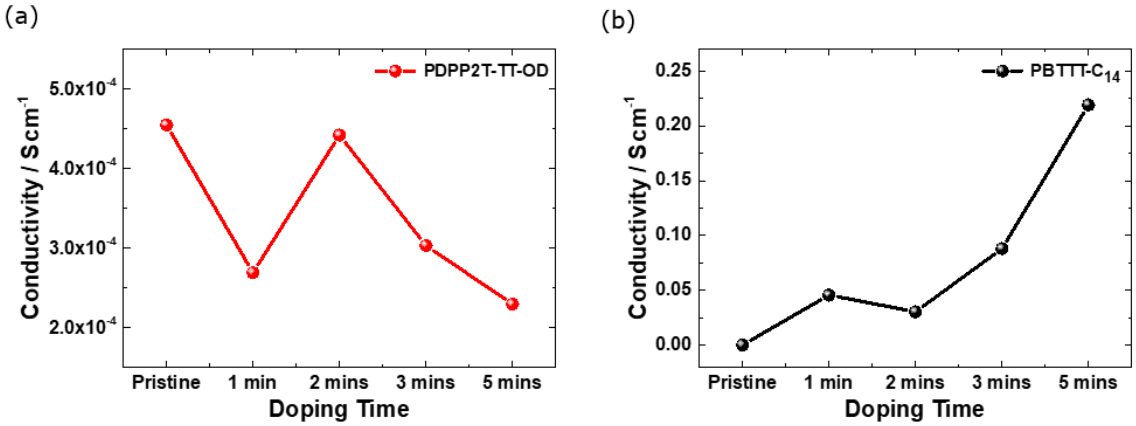


Figure 21. Conductivity of (a) PDPP2T-TT-OD and (b) PBTTT-C_{14}

나. Low temperature experiment

Figure 22 및 **Figure 23**은 Physical Doping과 같이 Impurity를 첨가하였을 때 온도 변화에 따라 전기적 특성 곡선이 어떻게 변화할지 알아보기 위한 온도실험 데이터이다. 각 도핑시간 별로 180K에서부터 300K까지 온도를 설정하였고, Gate Voltage는 −40V ~ 10V, Drain Voltage는 −40V로 고정하여 온도실험을 진행하였다. 온도실험 데이터를 바탕으로 각 도핑 시간별 소자의 정공 이동도를 통하여 활성화 에너지(activation energy)를 계산하였다. **Figure 24**와 **Figure 25**에서 활성화 에너지를 도표화하여 나타내었다. **Figure 24**는 PDPP2T−TT−OD의 활성화 에너지 변화를 나타내었는데, 소자의 불안정함 때문인지 경향성 있는 변화는 나타나지 않았으나 도핑이 되지 않았을 때와 도핑이 진행되고 난 후의 활성화 에너지 변화 차이는 확연하게 나타났다. 하지만 PBTTT−C_{14}의 활성화 에너지 데이터인 **Figure 25**에선 도핑농도 증가에 따라 활성화 에너지가 점점 감소하다가 5분이 도핑된 상태에 도달했을 때 그래프가 반전되는 모습을 보이며 metallic transport의 형태를 보였다.

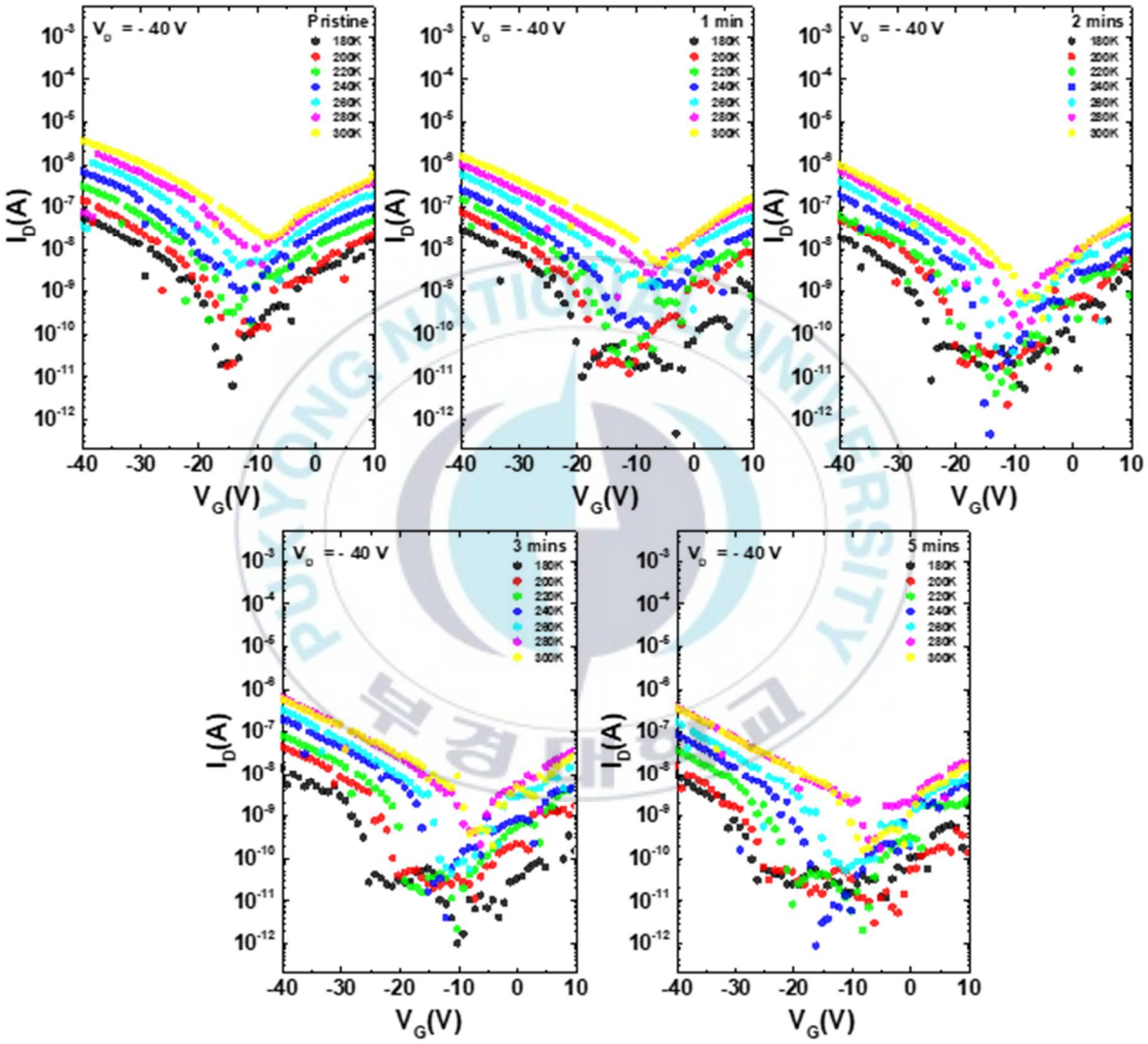


Figure 22. Temperature dependence of thermo-electrical properties in PDPP2T-TT-OD

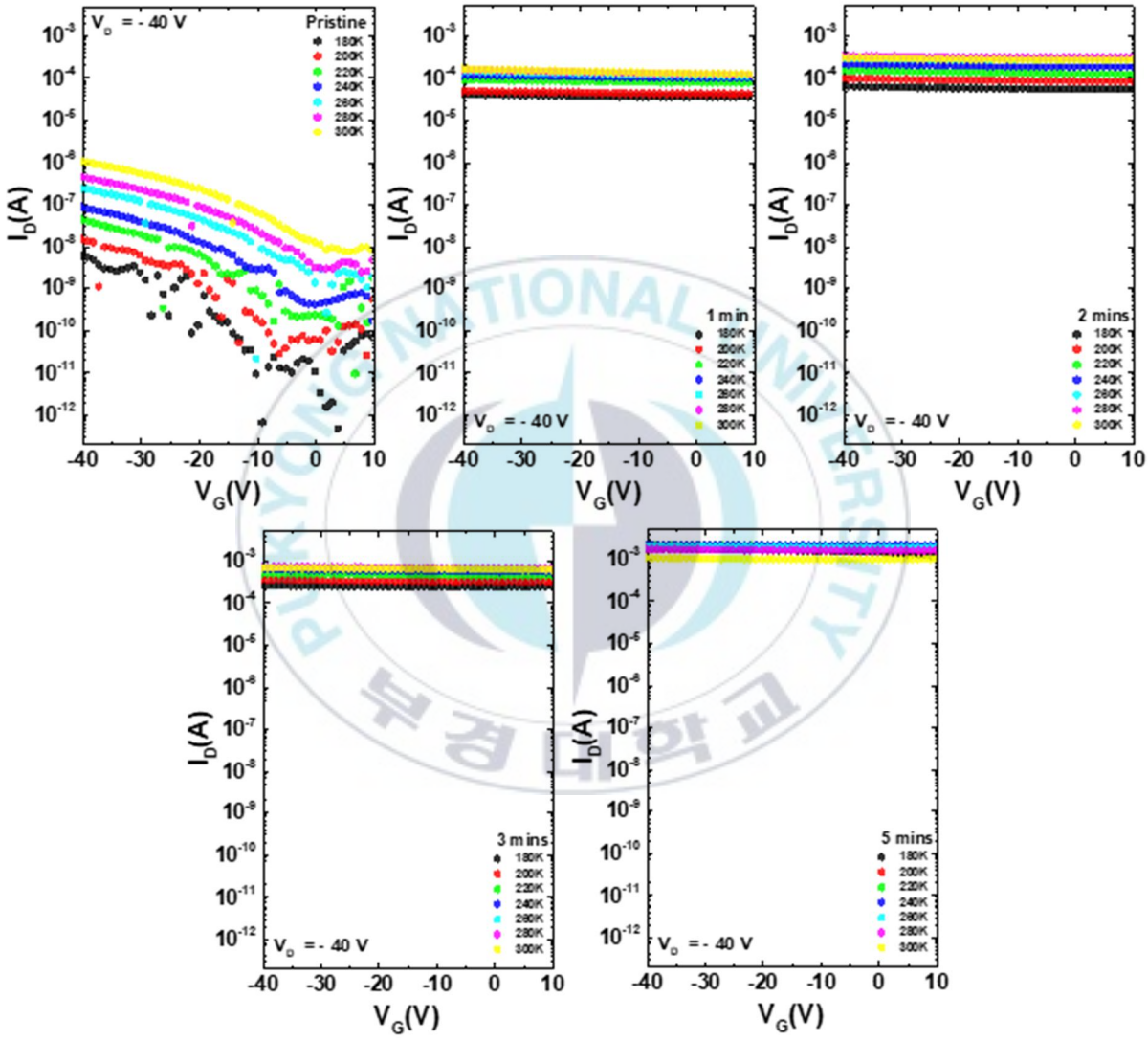


Figure 23.Temperature dependence of thermos-electrical properties in PBTTT-C14

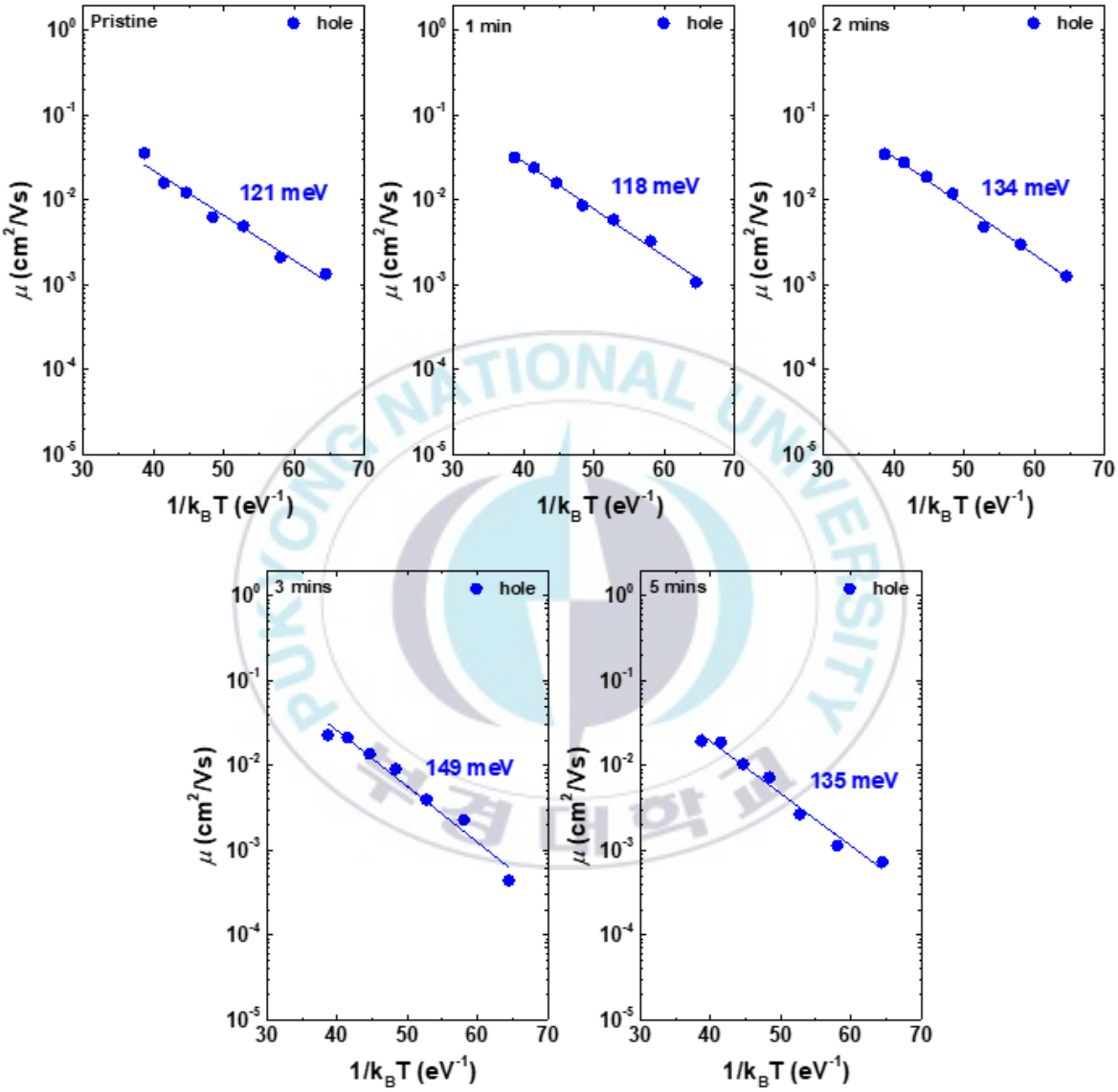


Figure 24. Activation Energy of PDPP2T-TT-OD

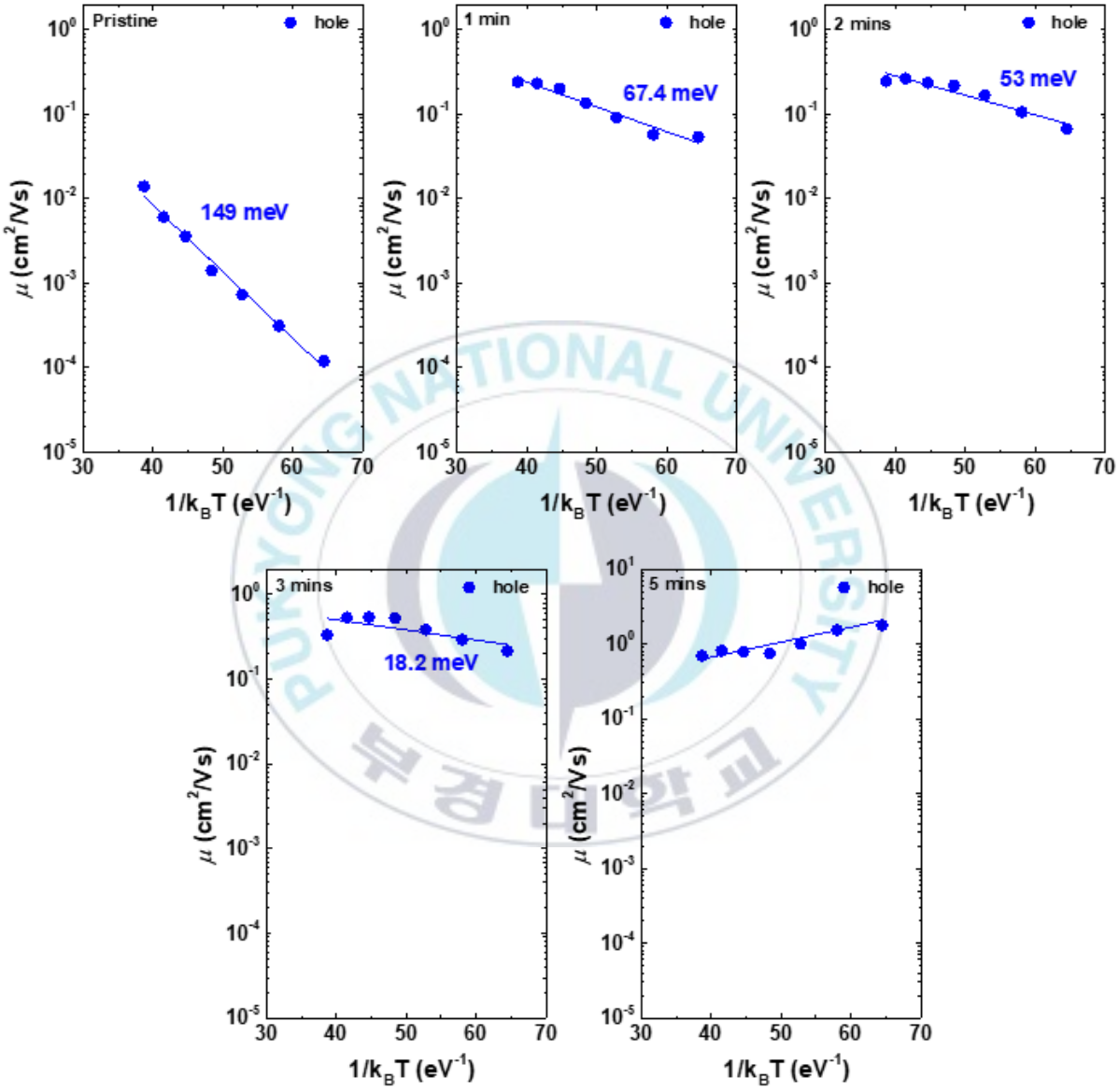
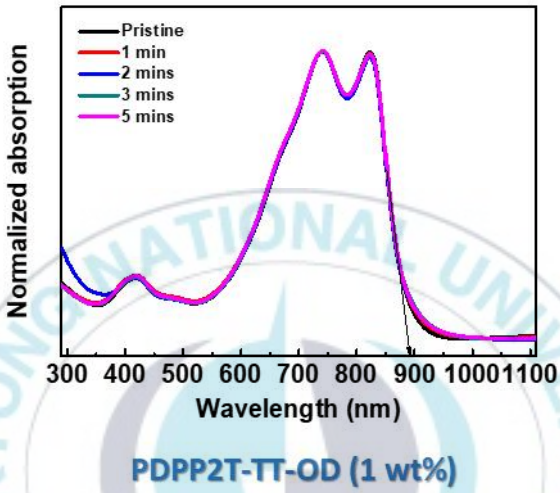


Figure 25. Activation Energy of PBTTT-C_{14}

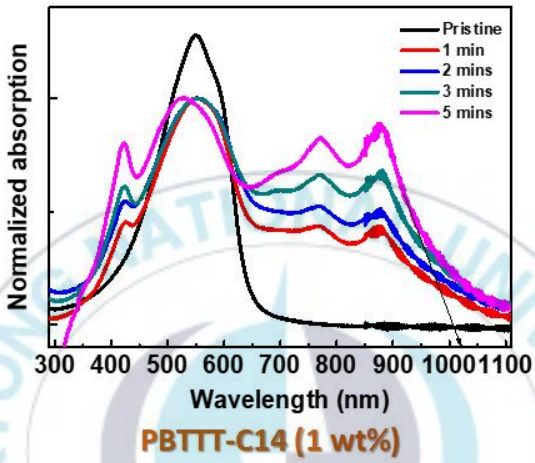
다. UV-Visible Spectroscopy

불순물을 첨가하여 도핑을 했을 때 나타나는 특성 중 하나로 페르미 레벨의 변화를 예로 들 수 있는데, 물리적 도핑으로 F4-TCNQ를 도핑했을 때 300nm에서 1100nm까지의 파장에서 흡수율 변화를 확인하여 각 고분자의 광학적 특성을 알아보았다. **Figure. 26**과 **Figure. 27**는 UV-Visible spectroscopy를 이용해 absorption을 측정한 그래프이다. **Figure. 26**에서 PDPP2T-TT는 도핑 시간이 증가하여도 peak의 변화가 나타나지 않았다. 아래 표에서 각 도핑 시간별 파장의 범위, 밴드갭 에너지량을 나타내었는데, $\lambda_{max, abs}$의 값은 741nm의 영역, $\lambda_{max, edge}$의 값은 892nm의 영역에서 하나의 peak로 고정되어 있는 것을 확인했다. 밴드갭 에너지 값은 도핑이 진행되었음에도 불구하고 모든 영역에서 Pristine 상태에서 확인된 값인 1.39eV로 도핑시간에 따른 밴드갭 에너지 변화를 보이지 않았다. 하지만 **Figure. 27**에서 PBTTT-C_{14}는 도핑시간에 따라 흡수율 peak가 900nm 파장대에서 경향성 있게 상승하였는데 이를 통해 밴드갭 에너지의 변화를 알 수 있었다. Pristine 상태에선 $\lambda_{max, abs}$값이 551nm로써 peak가 하나인 것을 보였지만, 도핑이 진행되면서 877nm 범위에서 새로운 peak가 생긴 것을 확인 할 수 있었다. 또한 $\lambda_{max, edge}$값이 823nm에서 새로운 peak로 인해 1044nm의 파장 영역까지 변화했으며 이로 인해 밴드갭 에너지는 1.89eV에서 1.19eV까지 감소하였다.



Polymers	Pristine	1 min	2 mins	3 mins	5 mins
$\lambda_{max,\ abs}$ (nm)	741	741	741	741	740
$\lambda_{max,\ edge}$ (nm)	892	892	892	892	892
E_g^{opt} (eV)	**1.39**	**1.39**	**1.39**	**1.39**	**1.39**

Figure 26. UV-Visible spectroscopic data of PDPP2T-TT-OD



Polymers	Pristine	1 min	2 mins	3 mins	5 mins
$\lambda_{max, abs}$ (nm)	551	553 / 877	553 / 877	553 / 878	524 / 878
$\lambda_{max, edge}$ (nm)	823	1044	1044	1041	1022
E_g^{opt} (eV)	**1.89**	**1.18**	**1.18**	**1.19**	**1.21**

Figure 27. UV-Visible spectroscopic data of PBTTT-C_{14}

V. 요 약

본 논문의 연구에서는 단일중합체인 PBTTT-C_{14} 및 D-A 공중합체인 PDPP2T-TT-OD를 고분자 활성층으로 사용하여 [EMI][TSFI]와 P(VDF-HFP) 기반의 Ion-gel을 이용한 Electrolyte-gated transistor를 제작하여 화학적 도핑을 유도하고, Neutral molecular dopant인 F4-TCNQ를 이용한 OFET 소자를 제작하여 물리적 도핑의 효과를 확인하였다. 두 도핑과정에서 사용된 유기 고분자들은 용액공정인 Spin-coating 방법을 통해 회전 도포되었고 용매를 hot-plate 위에서 증발시켜 박막을 형성하였다. 유기 고분자를 Spin-coating 공정으로 박막을 형성할 때 원심력에 의해 얇은 막을 가지게 되며 박막 표면은 결정 구조 혹은 비정질형 구조를 띄게 된다. 본 실험에서 직접 관찰 하지는 못했지만, 지금까지 유기 고분자 반도체에 대한 연구들을 바탕으로 단일중합체인 PBTTT-C_{14}는 결정성을 띄는 분자구조를 갖고, D-A 공중합체인 PDPP2T-TT-OD의 경우 무질서도가 높은 비정질형 고분자라고 알려져있다. 따라서 두 가지의 도핑 방식에 따라서 소자를 제작했을 때 서로 다른 구조로 설계된 유기 전계효과 트랜지스터의 전기적 특성이 활성층에 사용된 고분자의 결정 구조에 따라 어떤 차이를 보이는지에 대한 연구를 진행했다. 화학적 도핑의 경우 유전율이 높은 Ion-gel을 사용하여 소자를 제작하였는데, 먼저 캐리어 농도를 측정하기 위해서 sweeping rate에 따른 IDVG 데이터를 분석 한 후에 IGVG curve로 추출하여 게이트 전압에 따른 도핑 농도를 나타내었다. IGVG 데이터에서 단일중합체인 PBTTT-C_{14}는 sweeping rate가 증가했음에도 불구하고 히스테리시스의 변화를 나타내지 못했다. 하지만 비정질형 고분자인 D-A 공중합체 PDPP2T-TT-OD는 히스테리시스의 변화가 눈에 띄게 나타났으며 상대적으로 높은 캐리어 농도값을 가졌다. 물리적 도핑의 경우 단일중합체인 PBTTT-C_{14}에서 높은 도핑효과를 보였다. 물리적 도핑에 사용된 Neutral Molecular Dopant인 F4-TCNQ는 강한 전자-받개형 물질로써 대부분의 유기 반도체의 HOMO

level 부근인 약 −5.2eV 정도의 LUMO level을 갖고 있다. F4−TCNQ가 vaporization 되어 활성층의 표면에 침투하면서 고분자 사슬에 영향을 주게되며 각 고분자의 Donor 영역 혹은 Acceptor 영역에 전하이동을 활성화 시킨다. 하지만 F4−TCNQ는 p−type 성질을 강하게 띄는 도펀트이기 때문에 물리적 도핑시 Acceptor 영역에서는 Charge Transfer가 활성화 되기 힘들지만, Donor 영역에서는 Charge Transfer가 효과적으로 발생했다. 단일중합체는 p−type성질이 강한 도너 영역의 연속체로써 도펀트로 이혼화 되어 높은 이동도와 전도도를 가질 수 있게끔 전하 이동이 활성화 될 수 있었지만, D−A 공중합체의 경우 도너 영역과 억셉터 영역이 같이 반복적으로 존재하기 때문에 F4−TCNQ 도펀트가 억셉터 영역에 침투하면서 전하이동을 활성화 하는데 장애물 역할을 하였다고 보인다. 또한 온도 실험에 의한 활성화 에너지 데이터를 통해서 확인 한 결과, 도핑의 농도가 증가하게 되면서 유기반도체의 전기적 특성변화가 metal의 전기적 특성 변화와 유사하게 나타난 것을 확인했다. UV−Visible spectroscopy를 이용하여 밴드갭 에너지 변화도 확인해 보았으나, D−A 공중합체는 도핑 농도 증가에 따른 밴드갭 에너지 변화를 확인하지 못했다. 하지만 단일중합체의 경우 새로운 파장이 형성되며 peak값 또한 도핑의 단계별로 나타났고, 밴드갭 에너지 값 또한 감소했음을 알 수 있었다. 결과적으로 고분자 반도체와 electrolyte간의 화학적 특징보단 고분자 자체의 구조적 요인이 도핑 효과에 있어서 좀 더 큰 영향력을 가졌을 것이라고 생각한다.

참고문헌

[1] F. Ebisawa, T. Kurokawa, and S. Nara, *Journal of Applied Physics* **54**, 3255 (1983).

[2] J. Li, Y. Zhao, H. S. Tan, Y. Guo, C.-A. Di , G. Yu , Y. Liu , M. Lin , S. H. Lim , Y. Zhou , H. Su and B. S. Ong , *Sci. Rep.*, **2** , 754 (2012).

[3] J. Blockwitz *et al. Org. Electron.* **2001**, *2*, 97

[4] Y. Li, P. Sonar, L. Murphy and W. Hong, *Energy Environ. Sci.*, **6**, 1684-1710 (2013).

[5] P. Pingel, D. Neher, *Phys. Rev. B* **2013**, *87*, 115209

[6] S. S. Li, Semiconductor Measurement Technology, NBS Special Publication, **1977**, 400-33

[7] Keun Hyung Lee, Moon Sung Kang, Sipei Zhang, Yuanyan Gu, Timothy P. Lodge, and C. Daniel Frisbie. "Cut and Stick" Rubbery Ion Gels as High Capacitance Gate Dielectrics. *Adv. Mater.* **2012** 24, 4457-4462

[8] Jiyoul Lee. Extraction of high charge density of states in electrolyte-gated polymer thin-film transistor with temperature-dependent measurement. *Applied Physics Letters* **108**, 203302 (2016)

[9] Jiyoul Lee, Boeun Cho, Jong Won Chung, and Moon Sung Kang. Reduction and transition in thermal activation for change transport through electrolyte-gated polythiophene thin films with high densities. *Appl. Phys. Lett.* **103**, 163302 (2013)

[10] Jiyoul Lee, Loren G. Kaake, Jeong Ho Cho, X.-Y. Zhu, Timothy P. Lodge, and C. Daniel Frisbie. Ion gel-gated polymer thin-film transistors: operation mechanism and characterization of gate dielectric capacitance, switching speed, and stability. *J. Phys. Chem. C* **2009**, 113, 8972-8981

[11] Chaun Liu, Kairong Huang, Won-Tae Park, Minmin Li, Tengzhou Yang, Xuying Liu, Lijuan Liang, Takeo Minari and Yong-Young Noh. A unified understanding of charge transport in organic semiconductors: the importance of attenuated delocalization for the carriers. *Mater. Horiz.*, 2017, **4**, 608

[12] Keehoon Kang, Shun Watanabe, Katharina Broch, Alessandro Sepe, Adam Brown, Iyad Nasrallah, Mark Nikolka, Zhuping Fei, Martin Heeney, Daisuke Matsumoto, Kazuhiro Marumoto, Hisaaki Tanaka, Shin-ichi Kuroda and Henning Sirringhaus. 2D coherent charge transport in highly ordered conducting polymers doped by solid state diffusion. *Nature Materials*. **15** (2016)

[13] Zhi Qiang Gao, Bao Xiu Mi, Gui Zhen Xu, Yi Qian Wan, Meng Lian Gong, Kok Wai Cheah and Chin H. Chen. An organic p-type dopant with high thermal stability for an organic semiconductor. *Chem. Commun.*, **2008**, 117-119

[14] Ingo Salzmann, Georg Heimel, Martin Oehzelt, Stefanie Winkler, Norbert Koch.

Molecular electrical doping of organic semiconductors: fundamental mechanisms and emerging dopant design rules. *Acc.Chem.Res.*2016, 49, 370−378

[15] Henry Mendez, Georg Heimel, Stefanie Winkler, Johannes Frisch, Andreas Opitz, Katrein Sauer, Berthold Wegner, Martin Oehzelt, Christian Rothel, Steffen Duhm, Danial Tobbens, Norbert Koch & Ingo Salzmann. Charge−transfer crystallites as molecular electrical dopants. *Nat. Commun*. 6:8560

[16] Ian E. Jacobs and Adam J. Moulé. Controlling molecular doping in organic semiconductors. *Adv. Mater*. 2017, 29, 1703063

[17] Ian E. Jacobs, Erik W. Aasen, Julia L. Oliveira, Tayane N. Fonseca, John D. Roehling, Jun Li, Gwangwu Zhang, Mattew P. Augustine, Mark Mascal and Adam J. Moulé. Comparison of solution−mixed and sequentially processed P3HT:F4TCNQ films: effect of doping−induced aggregation on film morphology. *J. Mater. Chem. C*, 2016, **4**, 3454

[18] Daniele Di Nuzzo, Claudio Fontanesi, Rebecca Jones, Sybille Allard, Ines Dumsch, Ullrich Scherf, Elizabeth von Hauff, Stefan Schumacher & Enrico Da Como. How intermolecular geometrical disorder affects the molecular doping of donor−acceptor copolymers. *Nat. Commun*. 6:6460

[19] Furitsu Suzuki, Shosei Kubo, Tatsuya Fukushima & Hironori Kaji. Effects of structural and energetic disorders on charge transports in crystal and amorphous organic layer. *Scientific Reports* (2018) 8:5203

[20] Yu Yamashita, Junto Tsurumi, Masahiro Ohno, Ryo Fujimoto, Shohei Kumagai, Tadanori Kurosawa, Toshihiro Okamoto, Jun Takeya & Shun Watanabe. Efficient molecular doping of polymeric semiconductors driven by anion exchange. *Nature* **572**, 634–638(2019)

[21] Eunhee Lim, Kelly A. Peterson, Gregory M. Su, and Michael L. Chabinyc. Thermoelectric properties of poly(3-hexylthiophene) (P3HT) doped with 2,3,5,6-Tetrafluoro-7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane (F_4TCNQ) by vapor-phase infiltration. *Chem, Mater*. **2018**, 30, 998-1010

[22] Elayne M. Thomas, Bhooshan C. Popere, Haiyu Fang, Michael L. Chabinyc, Rachel A. Segalman. Role of disorder induced by doping on the thermoelectric properties of semiconducting polymer. *Chem. Mater*. 2018, **30**, 2965-2972

[23] Philipp Stadler. Isotropic metallic transport in conducting polymers. *Synthetic Metals* **254** (2019) 106-113

[24] C. Francis, D. Fazzi, S. B. Grimm, F. Paulus, S. Beck, S. Hillebrandt, A. Pucci and J. Zaumseil. Raman spectroscopy and microscopy of electrochemically and chemically doped high-mobility semiconducting polymers. *J. Mater. Chem. C*, 2017, 5, 6176