

산학연 연구실 소개(1)

고려대학교 화학과 유기광전자재료 연구실

(Organic Optoelectronic Materials Laboratory, Korea University)

주소: 서울특별시 안암로145 고려대학교 서울캠퍼스 아산이학관 306호 (우: 02855)

전화: 02-3290-3125

E-mail: hywoo@korea.ac.kr

홈페이지: <https://www.ooml.korea.ac.kr>

연구책임자 | 우한영 교수
고려대학교 화학과 교수

1. 연구실 소개

탄화수소의 이중결합과 단일결합의 반복으로 이뤄진 유기물의 공액 구조는 p 오비탈의 중첩을 통해 π 전자의 비편재화를 유도하여 반도체적 특성을 띠게 된다. 이러한 p 오비탈의 중첩이 연장될수록 점진적으로 좁은 밴드갭을 갖게 된다. Alan J. Heeger, Alan G. MacDiarmid, Hideki Shirakawa 세 명의 교수는 1975년 폴리아세틸렌 고분자를 아이오딘(I_2)으로 도핑하면 저항이 1,000만 분의 1까지 감소한다는 사실을 발견하였다. 이를 통해 ‘전도성 고분자의 발견’이라는 공로로 2000년 노벨화학상을 수상하였다. 이 발견은 유기 반도체라는 새로운 장을 열었으며 현재까지 다양한 유기반도체 재료와 유기전자소자 개발의 발판이 되었다.

오늘날 유기반도체 재료는 단순한 탄화수소를 넘어서 질소, 황 및 산소 같은 헤테로 원자의 도입 및 측쇄의 기능화를 통해 밴드갭, 전도도, 흡수 및 발광 스펙트럼, 용해도 등을 조절할 수 있으며, 응용 분야에 따라 요구물성을 갖도록 분자구조를 제어하여 구조에 따른 기능을 더 폭 넓게 응용할 수 있다. 예를 들어, 유기반도체 재료들은 태양전지의 광활성층, 발광소자의 발광층, 전하전달층, 트랜지스터의 활성층 뿐만 아니라 최근 배터리, 커패시터, 레이저 등 다양한 분야로의 응용 가능성을 확대하고 있다. ‘유기광전자재료 연구실’은 2006년 설립된 이후, 수많은 유기반도체 재료의 디자인, 합성을 토대로 유기반도체 재료가 구조에 따라 보일 수 있는 여러 특성을 다각도로 분석하고, 다양한 유기전자소자에 응용하는 연구를 수행해왔다(그림 1).

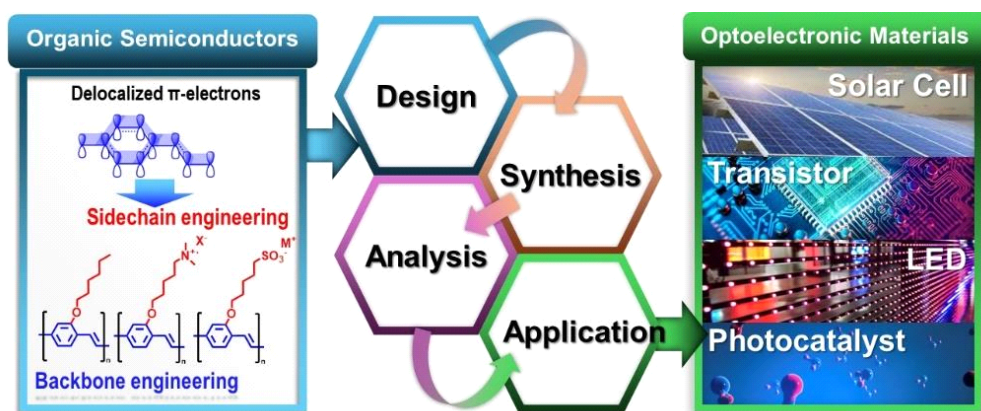


그림 1. 유기광전자재료 연구실 주요 연구분야.

2. 주요 연구 분야

2.1 유기태양전지(Organic photovoltaics, OPV) 소재 개발 및 소자 응용

OPV는 광활성층으로 이용되는 유기반도체의 태양광 흡수에 의해 엑시톤 생성 후 전자 도너 및 엑셉터 계면에서의 엑시톤 분리-전하생성 그리고 각 전극으로 이동-추출되어 전력을 생산하는 소자이다. 광활성층은 전자를 주는 도너 재료와 전자를 받는 엑셉터 재료로 구성되며, 활성층 내에서 전하분리를 강화하기 위해 도너와 엑셉터가 무작위적인 형태로 혼합돼 도너-엑셉터간 넓은 계면을 갖는 bulk heterojunction (BHJ) 형태로 제작된다. 본 연구진은 다양한 특성을 지닌 도너와 엑셉터들을 개발하고 분자구조, 광물리 특성 그리고 소자성능 간의 상관관계에 관한 연구를 진행하고 있다.

Y6 재료는 유기태양전지에서 대표적인 엑셉터 물질로, 최근 높은 광전효율을 보이는 소자들에 다수 이용됐다. 그러나 Y6의 복잡한 합성과정으로 인해 대량 생산에 제한이 있으며, Y6 분자코어에 도입된 undecyl 치환기에 의한 입체적 장애 때문에 분자간 규칙적인 정렬과 전하이동도 등 전기적 특성이 제한되는 등 신규 엑셉터 개발에 대한 필요성이 강조되고 있다. 이에 본 연구진은 새로운 엑셉터의 개발 및 기능화에 초점을 맞추어 광활성 분자를 개발하고 있다. 본 연구진이 개발한 YBO-FO/20는 합성이 Y6에 비하여 간소화되고 분자 코어에서 undecyl 알킬기가 제거된 재료이다. 이는 분자간 입체장애 감소를 유도하여 코어-코어, 말단-말단의 분자간 패킹을 향상시켰으며, 이에 따라 향상된 전자 이동도를 나타내었다(그림 2). 그 결과, YBO-FO/2F를 OPV의 엑셉터로 적용했을 때 15% 이상의 전력변환효율을 갖는 OPV 소자를 구현할 수 있었다.

2.2 유기광검출기(Organic photodetector, OPD) 소재 개발 및 소자 응용

OPD는 OPV와 비슷한 구조를 가지나, 전력 생산이 아닌 광신호를 검출하는 센서로서의 특성이 요구되며 역 바이어스에서 구동한다는 차이점이 있다. 일반적인 OPV에서는 BHJ 형태의

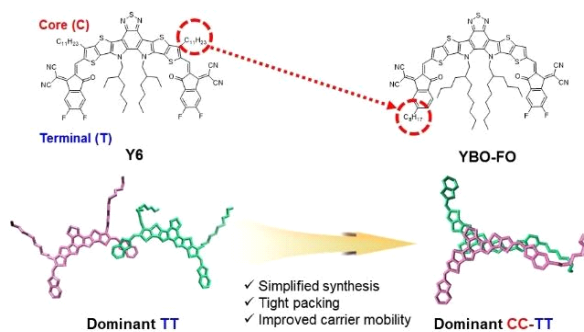


그림 2. Y6와 YBO-FO 및 Y6의 패킹 특성 차이.

광활성층이 선호되는 반면, OPD에서는 암전류를 최소화하기 위해 역 바이어스 하에서 암전류 주입을 차단하는 데에 효과적인 도너-엑셉터 이중층 구조가 유리하다. 그러나 공정에서 도너와 엑셉터를 연속으로 코팅하기 위해서는 둘 간의 용해도 반전이 필요하기 때문에 용액공정으로는 비슷한 용해도를 갖는 도너와 엑셉터의 조합을 사용할 수 없는 단점이 있다. 본 연구진은 UV에 의해 가교가능한 공액고분자 도너 재료를 개발하여 이중층 구조가 형성된 OPD를 개발하였다. 본 연구진에서 개발한 도너를 코팅한 후 광가교를 유도할 시, 내용매성의 향상으로 인해 그 위에 전자 받개 물질을 용액공정으로 도입할 수 있다. 가교가 가능한 도너를 도입한 이중층 구조의 OPD는 기존의 BHJ로 제작된 OPD 보다 월등한 성능을 보였으며, 암전류가 $10^{-10} \text{ A cm}^{-2}$ 로 줄어드는 것을 확인하였다. 본 연구진은 현재 가교가능한 OPD의 심층적인 분석을 추가 진행 중이며, 적외선 흡수, 좁은 흡수 스펙트럼 등의 특성을 갖는 유기 광활성재료들을 개발 중에 있다.

2.3 페로브스카이트 전하전달층 및 계면층 소재 개발 및 소자 응용

페로브스카이트는 ABX_3 구조를 갖는 이온성 결정구조로, 특히 2가 양이온인 B에 납 혹은 주석을, X에 할라이드를 갖는 페로브스카이트 결정은 원소의 종류 및 조성에 따라 밴드갭을 조절할 수 있다. 또한, 자외선~근적외선의 넓은 흡수 영역대에서 높은 흡광계수를 가지며, 엑시톤 분리 후 생성된 전하캐리어가 매우 긴 확산거리를 가져 태양전지 재료로 널리 연구되고 있다. 뿐만 아니라 페로브스카이트 조성 변화에 의해 발광 파장의 제어가 용이하고 좁은 발광 반치폭을 가져 최근엔 발광소자, 레이저 등의 재료로서도 다양한 응용이 시도되고 있다. 반도체 재료로서 페로브스카이트의 성능을 결정 짓는 가장 중요한 요소는 결함의 유무로, 결정성장이 완벽하지 못할 경우 트랩 에너지레벨의 형성으로 소자 성능이 저하될 수 있어 많은 연구들이 결함이 적고 더 완벽한 결정구조를 갖는 페로브스카이트 소재를 제작하는 데에 집중돼 왔다.

한편, 유기반도체 재료는 반도체 소자에서 광활성 혹은 전도층 뿐만 아니라 전하전달층으로서 응용 범위가 확대되고 있다. 특히 PEDOT:PSS, PTAA, Poly-TPD 등은 대표적인 고분자 정공수송층들로, 페로브스카이트 광활성층/발광층으로 전하를 전달 혹은 그로부터 전하를 추출하는 중요한 역할을 한다. 본 연구진은 페로브스카이트의 결정 성장을 향상시킬 수 있는 정공수송층으로 공액고분자 전해질(conjugated polyelectrolyte, CPE)를 개발하여 응용하고 있다. CPE는 이온성 작용기를 측쇄에 지닌 공액고분자로, 작용기의 선택에 따라 다양한 물성 및 효과를 보일 수 있다. 특히, 일반적인 공액고분자 재료는 소수성을 띠어 페로브스카이트를 그 위에 코팅할 시 계면에서의 낮은 친화성으로 인해 결함과 핀홀이

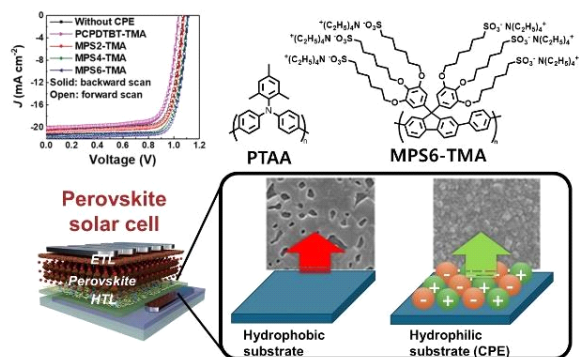


그림 3. PTAA와 CPE(MPS6-TMA)위에서 성장시킨 페로브스카이트 결정 및 태양전지 광전효율 비교.

많은 낮은 결정질의 페로브스카이트가 생성되는 반면, CPE는 이온성 작용기의 높은 극성으로 인해 페로브스카이트 태양 전지의 광활성층 밑에 존재할 시 페로브스카이트 결정성장을 상당히 개선시킬 수 있다(그림 3). 본 연구진은 PTAA 위에 계면층으로 CPE를 도입하여 페로브스카이트 결정성장과 태양전지의 성능이 상당부분 향상되는 것을 확인하였으며, 이 결과를 기반으로 새로운 CPE들을 계면층, 전하수송층, 및 첨가제로 페로브스카이트 태양전지 및 LED에 도입하여 효율 개선의 성과들을 발표하였다. 현재 양이온, 음이온, 및 쌍비터 이온 등 다양한 이온성 작용기를 지닌 새로운 CPE 재료를 개발하여 페로브스카이트 태양전지 및 LED의 이온 이동 억제, 이온캐치 등 새로운 기능을 부여하여 페로브스카이트 광전소자의 성능과 안정성을 더욱 향상시키려는 연구를 수행하고 있다.

2.4 유기 전기화학 트랜지스터(Organic electrochemical transistor, OEET) 소재 개발 및 소자 응용

OEET는 일반적인 유기 박막 트랜지스터(OTFT)와 유사하게 소스, 드레인, 게이트 전극, 유기 반도체 박막(채널)으로 구성되어 있으며, 게이트 dielectric으로 유전체 대신 전해질을 사용하는 트랜지스터로 바이오센서, 논리회로, 시냅스 모방 메모리 장치, 뉴로모픽 컴퓨팅 등 다양한 응용 분야에 적용하기 위해 연구되고 있다. OTFT가 유전체의 field-effect를 이용하는 것과는 다르게 게이트 전극에 전압이 인가되면 채널과 전해질 사이의 이온의 이동으로 인해 채널 내 유기반도체의 전기화학적 산화환원 반응을 유도한다. 이러한 전기화학적 산화환원 반응을 전기화학적 도핑(electrochemical doping) 이라고 하며, 이는 채널 물질의 전도성을 변화시킬 수 있다.

고성능의 OEET 채널에 사용되는 물질들은 높은 carrier mobility(μ) 및 volumetric capacitance(C^*)를 가지는 것이 중요하다. 예를 들어, C^* 를 높이기 위해 공액고분자 측쇄에 극성이 높은 oligoethylene glycol(OEG)를 도입하면 이온의 전달을 촉진시키고 더 많은 이온을 수용할 수 있으며, 많은

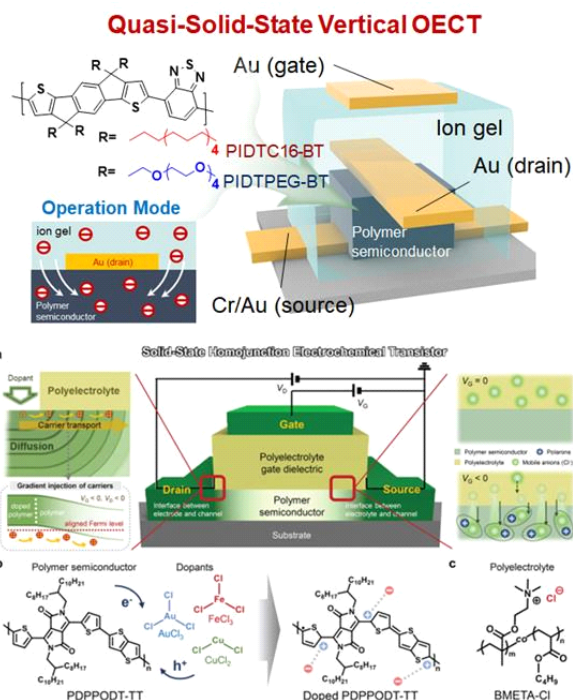


그림 4. IDT 기반 고분자를 이용한 OEET 소자 및 DPP 기반 고분자를 이용한 homojunction OEET 소자.

OEET 채널 물질 디자인 전략에 사용된다. 본 연구진은 indacenodithiophene(IDT) 기반 고분자 측쇄에 alkyl 및 OEG 결사슬을 도입한 PIDTC16-BT, PIDTPEG-BT를 합성하고, 수평구조의 OEET 소자 대신 새로운 수직구조 갖는 OEET를 제작, 채널 물질로 도입한 바 있다(그림 4).

또한 본 연구진은 diketopyrrolopyrrole(DPP) 기반 고분자인 PDPDPT-TT를 합성하고 AuCl_3 , FeCl_3 , CuCl_3 를 도펀트로 사용하여 선택적 도핑을 진행시킨 결과, AuCl_3 로 도핑 시 PDPDPT-TT의 전기 전도도가 100 S cm^{-1} 까지 향상됨을 확인하였다. 높은 전기전도도의 공액고분자로 기존의 금속 전극을 대체할 수 있어, 고분자 박막의 선택적인 도핑에 의해 반도체층과 금속 계면을 없앤 homojunction OEET를 성공적으로 구현하였다.

현재 본 연구진은 CPE의 측쇄와 짝이온을 달리하면서 전해질의 종류(이온젤 또는 수용액)에 따라 도핑 효율이 다른 CPE를 개발하였으며, 이온성 CPE의 구조와 OEET 특성의 상관관계를 연구하고 있다.

2.5 그린수소 생산 광촉매 개발

최근 탄소중립과 에너지 위기에 대처하기 위해 높은 에너지 밀도를 가지는 수소 연료를 활용하는 수소 경제 활성화에 대한 사회적 관심이 증가하고 있다. 수소연료는 연소 시 공해물질이 발생하지 않아 탄소중립에 따른 화석연료를 대체할 수 있는 가장 유력한 에너지원으로 주목받고 있지만

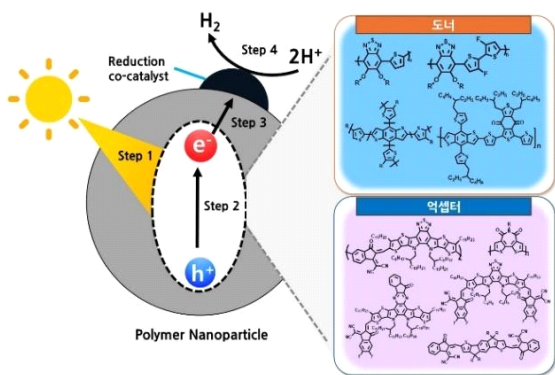


그림 5. 고분자 나노입자의 작동 메커니즘 및 응용가능한 유기반도체 재료의 구조 예시.

정작 청정 수소인 그린 수소 공급에 대한 기술은 미비한 상황이다. 태양 에너지를 이용한 물의 광분해 반응은 사용되는 1차 에너지원, 생성되는 2차 에너지원이 모두 재생에너지인 가장 친환경적인 수소생산 방법으로, 본 연구실에서는 지난 20년간 유기태양전지 연구를 통하여 개발한 다양한 전자 도너 및 억셉터 구조들을 바탕으로 태양 에너지를 이용한 청정 수소 생산 유기반도체 재료에 대한 연구를 진행하고 있다.

유기반도체 기반 나노입자 광촉매는 도너-억셉터 분자 디자인에 따라 밴드갭을 조절할 수 있어 태양광 전 파장영역을 활용하는 것이 가능하고, 높은 물 흡광 계수를 가지며, 화학적 안정성이 높아 수소 생산을 위한 광활성 재료로 각광받고 있다(그림 5). 광촉매로 사용되는 유기 반도체 재료들은 수용액상 분산 안정성 및 전하 전달 능력을 동시에 확보하는 것이 중요하다. 유기반도체 촉매에 극성이 높은 OEG 그룹을 도입하면 광촉매의 분산성이 향상되며 유기광촉매 내부로 수용액의 침투성이 더 높아져 향상된 수소 발생 효율을 기대할 수 있다. 본 연구실은 고분자 주쇄의 결정성 제어 및 OEG 사슬 도입을 통한 수용액 분산성 향상을 통해 최대 26 mmol g⁻¹

h⁻¹의 높은 수준의 수소 발생을 확인하였으며 이후 OEG 사슬뿐만 아니라 이온성 측쇄를 가지는 CPE 기반 나노 광촉매의 응용에 대한 확장 연구를 진행하고 있다. 일반적인 부도체 계면활성제에 비해 반도체 CPE층을 광촉매 표면에 도입 시 광전하의 이동이 효과적으로 제어되는 것을 기대할 수 있다. 이렇듯 본 연구실은 새로운 유기재료 개발 및 광촉매 적용 기술 연구를 통해 그린수소 생산 효율을 증대시키는 연구를 지속적으로 진행해 나가려 한다.

3. 연구실 현황 및 비전

“유기 광전자 소재 연구실”은 지난 10여 년간 다양한 종류의 유기반도체 소재를 디자인 및 개발하는 연구에 집중하였으며, 연구 결과를 기반으로 국내외 학술 논문 400여 편을 게재하였으며 최근 5년 피인용횟수 15,000여 회를 기록하는 등 활발한 연구활동을 지속하고 있다. 본 연구실에서 개발한 폭 넓은 유기반도체 재료들의 화학적 분석과, 이를 기반한 유/무기 광전 소자 응용을 위한 공학적 접근을 접목시켜 연구만을 위한 연구가 아니라 실생활에 활용될 수 있는 기술을 개발하고자 한다. 특히 소재 개발 노하우와 선행 연구 결과들을 기반으로 유/무기 태양전지, 광검출기, 트랜지스터 등 다양한 광전 소자에 유기반도체 소재를 광활성층, 전하전달층 및 첨가제로서 도입한 여러 소자를 성공적으로 구현하였다. 나아가 소재에 따른 광전 소자의 성능 비교, 원인 분석 및 메커니즘 규명 등 다양한 연구 결과들 축적하였다. 최근 본 연구진은 글로벌한 차세대 친환경 에너지 생산 및 저장 연구에 대한 요구에 부응하기 위하여 유기반도체 기반 광촉매, 광전기화학 셀 및 redox 순환 전지, 슈퍼커패시터 등 도전적인 분야로 관심분야를 확대하고 있다. 향후 해당 연구 분야의 핵심 기술을 개발하고, 앞으로도 끊임없는 노력과 혁신을 통해 연구분야에서의 선도적 역할을 이어가고자 연구실 모든 인원이 최선의 노력을 경주하고 있다.



그림 6. 유기광전자재료 연구실 단체 사진.