

## CuPc/C<sub>60</sub>을 이용한 유기 광기전 소자에서 엑시톤 억제층과 전극 변화에 따른 광기전 특성 연구

허성우, 오현석<sup>1)</sup>, 이원재<sup>2)</sup>, 이준웅<sup>1)</sup>, 김태완  
홍익대학교, 광운대학교<sup>1)</sup>, 경원대학<sup>2)</sup>

### Photovoltaic Effects of Exciton Blocking Layer and Electrodes in Organic Semiconductor CuPc/C<sub>60</sub>

S. W. Hur, H. S. Oh<sup>1)</sup>, W. J. Lee<sup>2)</sup>, J. U. Lee<sup>1)</sup>, and T. W. Kim  
Hongik University, Kwangwoon University<sup>1)</sup>, Kyungwon College<sup>2)</sup>

#### Abstract

Photovoltaic effects in CuPc/C<sub>60</sub> heterojunction structure have been studied depending on thickness of exciton blocking layer(BCP) and electrodes. Bare ITO and polymer coated electrode(PEDOT:PSS) were used as an anode, and Al, Ca/Al, Mg/Al, LiF/Al, and LiAl were used as a cathode. Photovoltaic parameters depending on BCP layer thickness from 0 to 60 nm and electrodes having different work function were measured using Keithley 236 source-measure unit and a 500W xenon lamp (ORIEL 66021). We have seen that the BCP layer thickness severely affects on the performance of photovoltaic cells.

**Key Words** : Photovoltaic effects, CuPc, ZnPc, C<sub>60</sub>, Exciton blocking layer

#### 1. 서 론

최근 에너지경제연구원이 발표한 보고서에 따르면 원유 가격이 1% 상승하면 국내 총생산(GDP)은 0.13% 하락하고, 소비자 물가는 0.04%, 이자율은 0.28% 상승하는 것으로 추정하고 있다[1]. 이와 같은 물가와 이자율의 상승은 소비와 투자를 위축시키면서 전반적인 물가 상승을 초래, 근로자들의 임금도 하락시키는 것으로 나타났다. 미국은 안보 차원에서 에너지를 다룬지 20년이 넘었으며 지난 70년대의 1차 오일쇼크 후 일본은 민·관 합동으로 에너지 절약 프로젝트를 실시, 현재 한국의 에너지 효율이 약 3배에 달하고 있다. 이렇게 선진국들은 민첩한 대처를 하고 있으며 대체 에너지원의 연구와 개발에 박차를 가하고 있다. 대체 에너지원으로 태양광 에너지는 무한, 무공해, 저가 에너지원으로 각광을 받고 있다. 차세대 low-cost 태양전지로 기대를 모으고 있는 박막형 태양전지는 신재료계, 색소 증감셀, 유기 반도체 등이 있으며 소면

적 cell의 전력 변환 효율이 수 %에서 약 10%대에 달하고 있다[2]. 그 중 유기 발광 소자(OLEDs, organic light emitting diodes)의 연구와 더불어 유기 광기전 소자(PV, photovoltaic)의 전력 변환 효율 향상을 위한 연구도 활발하게 진행되고 있다. 유기 광기전 소자 중 이종접합을 이용한 유기 광기전 소자는 1986년 Tang[3]이 CuPc/PV 물질의 n-p type의 소자를 가지고 약 1%의 변환 효율을 얻은 이후에 유기물이나 고분자를 이용한 유기 광기전 소자의 전력 변환 효율이 지속적으로 급속히 증가되고 있고[3-10], ITO/PEDOT:PSS/CuPc/C<sub>60</sub>/BCP/Al의 구조의 소자를 제작하여 최근 Peuman[6] 등이 약 3.6%의 전력 변환 효율을 보고하였다.

본 연구에서는 유기 광기전 소자에서 CuPc/C<sub>60</sub>의 이종접합(donor-acceptor heterojunction)을 이용한 소자에 엑시톤 억제층과 전극의 변화를 통하여 효율 및 광기전 특성 향상 효과를 연구하였다.

## 2. 실험

양(+) 전극으로는 삼성 코닝사의  $\sim 15\Omega/\square$ 의 표면 저항과 170nm 두께의 인듐-주석-산화물(Indium-Tin-Oxide : ITO) 기판을 다음과 같이 patterning하여 사용하였다. 폭이 5mm인 ITO 전극은 실온에서 염산(HCl)과 질산(HNO<sub>3</sub>)을 3:1의 부피비로 섞은 용액의 증기에 약 10~20분 정도 노출시켜 삭각한다. 이때 ITO와 용액과의 거리는 약 2cm이며, patterning된 ITO를 흐르는 물에 세척한다. 그 후 ITO 기판의 세척 과정은 다음과 같다. 먼저 아세톤이나 클로로포름으로 50°C에서 약 20분 정도 초음파 세척을 한 후 과산화수소수 : 암모니아수 : 1차 증류수를 부피비로 1 : 1 : 5의 비율로 섞은 용액 속에 기판을 넣고 약 80°C의 온도에서 1시간 정도 가열하고, 다시 아세톤이나 클로로포름에 기판을 넣고 50°C에서 약 20분간 초음파 세척을 한다. 그리고 마지막으로 1차 증류수에서 약 20분 정도 초음파 세척을 한 후, 질소 가스로 건조시킨다.

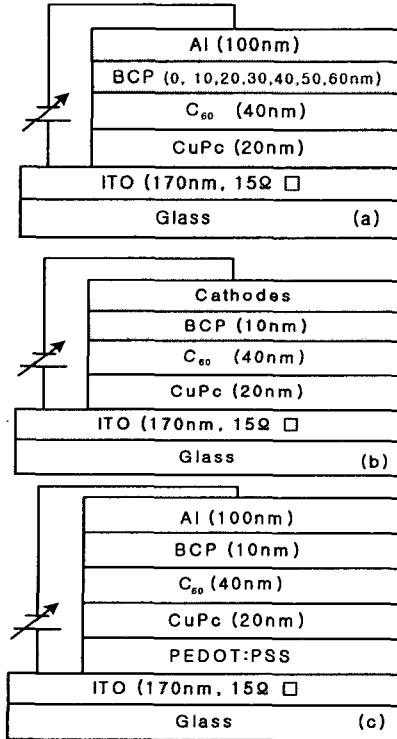


Fig. 1. Device structures to study photovoltaic characteristics (a) depending on thickness of exciton blocking layer and (b), (c) electrodes .

그림 1은 실험에 이용한 소자의 구조이다. CuPc/C<sub>60</sub>의 이중접합을 20nm:40nm의 1:2 구조를 기본으로 적용하고 이에 (a) 엑시톤 억제층으로 BCP(bathocuproine)의 두께를 가변한 소자 구조와 (b) 음전극의 물질을 가변한 경우, (c) ITO와 CuPc 사이에 PEDOT:PSS 두께를 가변한 경우의 광기전 특성을 연구하였다.

CuPc와 C<sub>60</sub>는 텅스텐 와이어를 이용하여 진공 증착을 하였으며 BCP는 quartz crucible을 이용하였다. 유기물은 0.5~1Å/s의 비율로 약 10<sup>-6</sup> torr의 압력하에서 연속적으로 열증착 하였다. 음전극은 Ca(50nm)/Al(100nm), LiF(1nm)/Al(100 nm), LiAl (100nm), Mg(50nm)/Al(100nm), Al(100 nm)으로 각각 적용하였다. PEDOT:PSS의 경우 1분 동안 2000, 4000, 6000rpm으로 스핀 코팅을 하여 90°C에서 20분간 오븐으로 건조하였으며 두께는  $\alpha$ -step으로 측정된 결과 각각 56.1±0.14nm, 41.8±0.13nm, 34.9±0.14nm이었다. 소자의 광기전 효과는 Keithley 236을 이용하여 측정하였고, 광원으로는 500W Xenon 램프(ORIEL 66021)를 이용하였다. 10, 20, 50, 65, 80, 100%의 투과율을 갖는 reflective neutral density filter(Earling)로 광원의 세기를 조절하여 소자에 광원을 조사하였다. 광원의 세기는 보정된 radiometer/photometer(IL14004)와 Si-photodiode를 이용하여 측정하였다. 모든 측정은 실온에서 이루어졌다.

## 3. 결과 및 고찰

그림 2는 ITO/CuPc 20nm/C<sub>60</sub> 40nm/BCP/Al 100nm의 구조에서 BCP(bathocuproine)의 두께를 0, 10, 20, 30, 40, 50, 60nm로 가변한 소자의 (a) 단락 전류밀도와 (b) 전력 변환 효율을 나타낸 것이다. BCP는 유기 발광 소자(OLEDs, organic light-emitting diodes)에서 낮은 HOMO(7.0eV)로 인하여 발광층 뒤에 적용하여 정공의 이동을 막아 효과적으로 재결합(recombination) 확률을 향상시키는 물질로 알려져 있다[11]. 광기전 소자에서는 엑시톤 억제층으로서 인접한 C<sub>60</sub>(acceptor) 층에서 음전극측으로 전자를 수송하는 반면에 음전극 측에서 재결합하여 더 낮은 에너지 갭에서 엑시톤을 효과적으로 억제하므로 BCP를 사용함으로써 효율이 증가하게 된다. 그림 2에서와 같이 BCP의 두께를 가변하여 실험을 한 결과 10nm에서 단락 전

류밀도와 전력 변환 효율이 최대이며 10nm의 두께를 초과하면서 단락 전류밀도와 전력 변환 효율이 지수 함수적으로 감소되는 것을 알 수 있었다. 이는 금속을 증착하면서 발생하는 BCP층의 열화로 인하여 BCP의 HOMO와 LUMO(3.5eV) 사이에 형성되는 결함 준위(defect states)가 C<sub>60</sub> 층에서 음전극으로의 전자 수송을 증가시키기 때문이다[12]. 실험을 통하여 BCP의 두께가 10nm를 초과하게 되면 금속 증착시의 열화의 영향이 적어져 C<sub>60</sub>와 BCP 사이에 이러한 결함 준위가 형성되지 않는 영역이 발생되어 C<sub>60</sub>층에서 음전극으로의 전자 이동이 감소하게 된다. 이에 따라 BCP의 두께가 두꺼워질수록 광기전 소자의 특성 또한 지수 함수적으로 감소되는 것을 알 수 있었다.

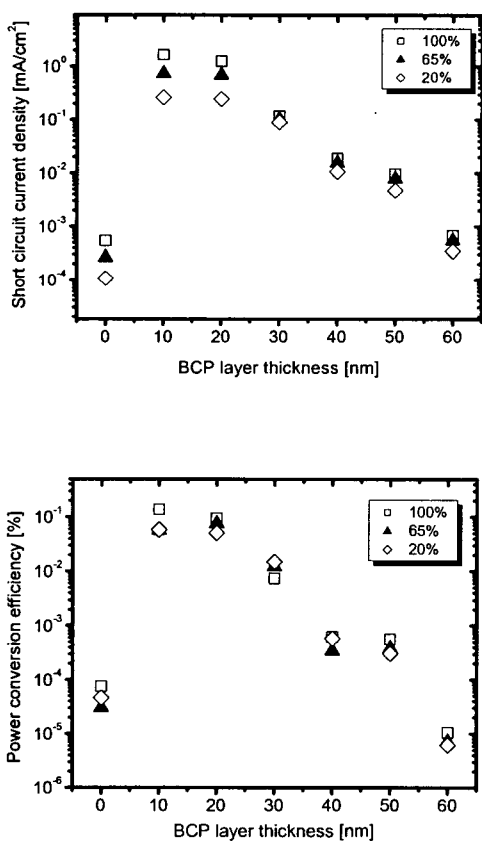


Fig. 2. (a) Short-circuit current density and (b) power conversion efficiency depending on the BCP layer thickness in ITO/CuPc 20nm/C<sub>60</sub> 40nm/BCP/Al 100nm.

그림 3은 CuPc 20nm/C<sub>60</sub> 40nm 구조에 최적화된 BCP 10nm를 적용한 소자에 음전극 물질을 Ca/Al (2.9eV), LiF/Al (3.0eV)[13], LiAl (3.1eV), Mg/Al (3.7eV), Al (4.3eV)[14]로 가변한 소자의 (a) 단락 전류밀도  $J_{sc}$ 와 (b) 전력 변환 효율  $\eta$ 을 나타낸 것이다. 음전극 물질 가변을 통하여 일함수를 변화시켜 실험한 결과, Ca/Al과 Mg/Al의 경우를 제외하고는 광원의 세기가 증가함에 따라  $J_{sc}$ 가 증가됨을 알 수 있었다. 또한 본 실험에 사용한 CuPc/C<sub>60</sub>의 광기전 소자는 음전극의 일함수 변화가 소자 특성에 미치는 영향은 BCP의 역할에 비하여 크게 민감하지 않음을 알 수 있었다[15].

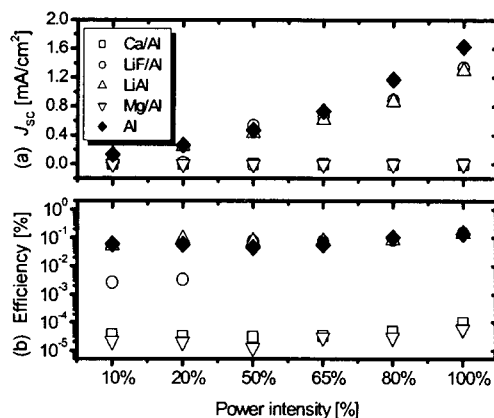


Fig. 3. (a) Short-circuit current density and (b) power conversion efficiency depending on varying cathodes in ITO/CuPc 20nm/C<sub>60</sub> 40nm/BCP 10nm/cathodes.

그림 4는 CuPc/C<sub>60</sub>의 이중접합 구조에 PEDOT:PSS의 두께에 따른 (a) 단락 전류밀도와 (b) 전력 변환 효율 특성을 나타낸 것이다. 광기전 소자에서 PEDOT:PSS 층의 두께를 가변하여 적용한 결과 4000rpm (41.8±0.13nm)의 조건으로 제작된 소자의 단락 전류밀도와 전력 변환 효율이 광원의 세기가 100%인 100mW/cm<sup>2</sup>에서 최대가 됨을 알 수 있었다. ITO 위에 PEDOT:PSS를 적용함으로써 ITO의 일함수를 4.8eV에서 5.3eV[16]로 변화되어 양전극에서 CuPc의 HOMO 준위인 5.2eV로의 전자 주입이 향상되어 보다 작은 장벽을 통해 광기전 소자의 특성이 향상됨을 알 수 있었다.

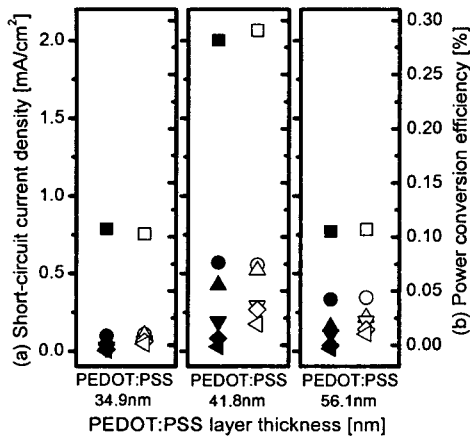


Fig. 4. (a) Short-circuit current density (solid symbols) and (b) power conversion efficiency (open symbols) depending on PEDOT:PSS layer thickness in ITO/PEDOT:PSS/CuPc 20nm/C<sub>60</sub> 40nm/BCP 10nm/Al 100nm.

#### 4. 결 론

본 실험에서는 CuPc/C<sub>60</sub>의 이중접합 구조의 광기전 소자에 엑시톤 억제층과 양전극과 음전극의 변화를 통하여 광기전 특성에 대해 연구하였다. 전극(electrodes) 중 음전극에 Ca/Al (2.9eV), LiF/Al (3.0eV), LiAl (3.1eV), Mg/Al (3.7eV), Al (4.3eV)을 각각 적용해 본 결과 음전극 층 일함수의 변화보다는 양전극(anode) 측에 PEDOT:PSS를 적용한 소자의 광기전 특성에 영향을 더욱 크게 미치는 것을 알 수 있었으며, 전극의 변화를 통한 광기전 특성 향상보다 엑시톤 억제층을 적용하는 것이 가장 큰 소자의 특성 향상 효과를 얻을 수 있음을 알 수 있었다.

#### 참고 문헌

[1] T. H. Kim, KEEI Energy focus, Vol. 1, No. 4, p. 6, 2004.  
 [2] Konagai Makoto, 진공산업저널, Vol. 2, p. 48, 2001.  
 [3] C. W. Tang, Appl. Phys. Lett., Vol. 48, p.

183, 1986.  
 [4] J. J. M. Halls, C. A. Walsh, N. C. Greenham, E. A. Marseglia, R. H. Friend, S. C. Moratti, and A. B. Holmes, Nature (London), Vol. 376, p. 498, 1995.  
 [5] P. Peumans, V. Bulovic, and S. R. Forrest, Appl. Phys. Lett., Vol. 76, p. 2650, 2000.  
 [6] P. Peumans, and S. R. Forrest, J. Appl. Phys., Vol. 79, No. 7. p. 3693, 2003.  
 [7] G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelen, F. Wudl, and A. J. Heeger, Science, Vol. 270, p. 1789, 1995.  
 [8] J. H. Schon, Ch. Kloc, E. Bucher, and B. Batlogg, Nature (London), Vol. 403, p. 408, 2000.  
 [9] J. H. Schon, Ch. Kloc, E. Bucher, and B. Batlogg, Appl. Phys. Lett., Vol. 77, p. 2473, 2000  
 [10] Holger Spanggaard, Frederick C. Krebs, Solar Energy Materials & Solar cells, Vol. 83, 2004.  
 [11] Heqing Tang, Haixing Liao, Lihua Zhu, Chemical Physics Letters 381, pp. 605-608, 2003.  
 [12] S. Heutz, P. Sullivan, B. M. Sanderson, S. M. Schultes and T. S. Jones, Solar Energy Materials and Solar Cells, Vol. 83, Issues 2-3, pp. 229-245, 2004.  
 [13] Christoph J. Brabec, Sean E. Shaheen, Christoph Winder, and N. Serdar Sariciftci, Appl. Phys. Lett., Vol. 80, No. 7, 2002.  
 [14] 김상걸, 정동희, 정택근, 이호식, 장경욱, 최명규, 홍진웅, 이준웅, 김태완, 한국전기전자재료학회 하계학술대회 논문집, Vol. 3, No. 1, p. 1038, 2002.  
 [15] Y. Hirose and A. Kahn, V. Aristov, P. Soukiassian, V. Bulovic and S. R. Forrest, Phys. Rev. B, Vol. 54, No. 19, p. 13748, 1996  
 [16] 김상걸, 이현돈, 정동희, 오현석, 홍제일, 박종욱, 김태완, 한국전기전자재료학회 춘계학술대회 논문집, Vol. 15, p. 123, 2003.