

## P3HT/PCBM계 유기태양전지

김 희주<sup>1)</sup>, 소 원욱<sup>2)</sup>, 문 상진<sup>3)</sup>

### Organic Photovoltaic Cells Based On P3HT/PCBM Composites

Heejoo Kim, Won Wook So, Sang-Jin Moon

Key words : organic photovoltaic cell, bulk heterojunctin, P3HT, PCBM

Abstract : 반도체성 고분자인 poly(3-hexylthiophene) (P3HT)과 C<sub>60</sub> 유도체인 PCBM의 복합재를 이용하여 유기태양전지를 제작하였다. 열처리 온도를 중심으로 다양한 제조조건 하에서의 태양전지 특성을 조사하였다. 열처리 온도를 높임에 따라, P3HT/PCBM 복합재 박막은 뚜렷한 색변화와 함께 가시광 영역에서의 광흡수가 증가됨이 관찰되었고, 소자 성능도 크게 향상되었다. 결과적으로, 본 P3HT/PCBM bulk 이종접합형 구조의 유기 태양전지는 최적화된 제조 조건에서 2.8%의 에너지 전환 효율을 나타내었다(100mW/cm<sup>2</sup>, 백색광).

#### Nomenclature

- J<sub>sc</sub> : short circuit current, mA/cm<sup>2</sup>
- V<sub>oc</sub> : open circuit voltage, V
- PV : photovoltaic
- BHJ : bulk heterojunction
- ITO : indium tin oxide

#### 1. 서론

반도체 고분자/풀러린(C<sub>60</sub>)을 이용한 유기 태양전지는 고분자 특유의 장점인 가공성, 유연성, 경량성으로 인하여 새로운 형태의 저가형 태양전지로 제시되면서 학계 및 산업계에서 많은 관심을 받아왔다<sup>(1)</sup>. 최근 들어 3~4% 정도의 에너지 전환 효율을 얻음으로써 과거에 비해 비약적인 효율의 향상을 이루었지만, 산업화를 위해서는 개선해야 할 여지가 많이 남아있다<sup>(2)</sup>. 그 중에서도 우선적으로 해결해야 할 과제는, 유기 태양전지의 낮은 광전류 값이다. 한 예로서, 그 동안 본 전지의 전자주계 물질로 많이 사용되어 온 고분자 물질인

poly(para-phenylenevinylene) 유도체는 밴드갭이 2.1 ~ 2.4 eV 정도로서 태양광의 모든 스펙트럼을 흡수하기에는 너무 넓은 밴드갭을 가지고 있고 전도도 또한 썩 양호하지 않아 높은 광전류 값을 나타내기에는 한계를 보일 수 밖에 없었다. 따라서, 이런 부분이 보완된 신구의 재료는 큰 관심의 대상이 되고 있으며, 앞으로도 계속 개발되어야 할 필요성이 있다. 이런 관점에서 최근에 많이 연구되고 있는 polythiophene 계열의 물질은 상대적으로 좁은 밴드갭과 우수한 상용성으로 본 유기 태양전지의 한 좋은 재료가 되고 있다<sup>(2)</sup>.

본 연구의 Poly(3-hexylthiophene) (P3HT)은 고분자 field effect transistor의 재료로 많이 사용되고 있는 물질로 밴드갭이 1.9eV 정도이다. 무엇보다도, 우수한 광안정성과 높은 전자 이동도 (mobility)는 광전자 소자의 재료로 큰 강점이 되고 있다<sup>(3)</sup>. 특히, 0.1cm<sup>2</sup>V<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup> 정도의 높은 전자 이동도는 고성능의 유기 태양전지 제작에 좋은 재료가 될수 있음을 말해주고 있다<sup>(4)</sup>. 일반적으로 P3HT는 lamella 구조를 이루고 있는데, 이러한 구조는 강한 interchain interaction을 유도시켜 분자 내의 결정성을 증가시킨다. 고분자 박막 내에서의 결정성의 향상은 전자의 이동도를 증가시키므로, P3HT의 구조 조절이 이 물질을 이용한 전자 소자의 성능 개선에 관건이라고 할 수 있다<sup>(5)</sup>.

일반적으로, P3HT의 결정 구조는 용매의 선택, 열처리, 외부에서 가하는 전기장에 의해 조절이 가능하다. 최근에는 P3HT의 이러한 장점을 이용하여 열처리 등의 후처리 방법을 통해 유기 태양전지의 성능개선이 이루어지고 있는데, 현재 이에 대한 명확한 최적화 조건 및 물성에 대한 규명이 정확하게 이루어지고 있지 않다<sup>(2)</sup>.

본 연구에서는 P3HT와 가용성 풀러린인

1) 주저자  
E-mail : heejook@kriect.re.kr  
Tel : (042)860-7535 Fax : (042)860-7868

2) 저자2의 소속  
E-mail : wwso@kriect.re.kr  
Tel : (042)860-7534 Fax : (042)860-7868

3) 책임저자  
E-mail : moonsj@kriect.re.kr  
Tel : (042)860-7517 Fax : (042)860-7868

[6,6]-phenyl C<sub>61</sub>-butyric acid methyl ester (PCBM)을 이용하여 유기 태양전지를 제작하였고, 다양한 온도에서 열처리를 하여 소자의 특성을 조사하였다. 열처리를 통해 P3HT/PCBM 복합재 박막은 뚜렷한 색변화와 가시광 영역에서의 광흡수의 증가가 관찰되었으며, 소자구조에서도 뚜렷한 성능의 향상을 확인할 수 있었다.

## 2. 실험 방법

본 실험에서는 poly(3-hexyl thiophene) (RR-P3HT)를 전자 주게로 [6,6]-phenyl C<sub>61</sub>-butyric acid methyl ester (PCBM)을 전자 받게로 사용하였다. 두 물질을 녹이는 유기용매로는 chlorobenzene (CB)을 선택하였다.

흡수 스펙트럼을 측정하기 위하여, 잘 세척된 fused silica 기판위에 준비된 복합재 용액을 스펀코팅법으로 박막을 제조하였고, UV-Vis spectro-photometer (Perkin-Elmer lambda 20)를 이용하여 1100 ~ 200 nm 영역에서의 광흡수를 측정하였다.

유기태양전지를 제작하기 위하여 투명전극인 indium-tin-oxide (ITO)가 코팅된 유리 기판위에 우선 전도성 고분자인 poly(3,4-ethylene dioxy thiophene)-polystyrene sulphonic acid (PEDOT:PSS)를 buffer layer로 코팅하였다. P3HT/PCBM 복합재 용액은 PEDOT:PSS 층 위에 스펀 코팅 방법으로 막을 형성하고 마지막으로 Al을 진공증착법으로 증착하여 음극으로 삼았다. 박막의 열처리는 hot plate를 이용하여 온도를 바꿔가며 수행하였다. 태양전지 특성은 Keithley 236 source-measure unit을 이용하여 측정하였고, 광원은 Xe-arc lamp (100mW/cm<sup>2</sup>, 백색광)를 사용하였다.

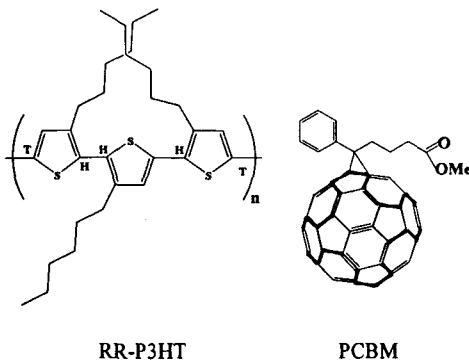


Fig. 1 RR-P3HT와 PCBM의 화학적 구조

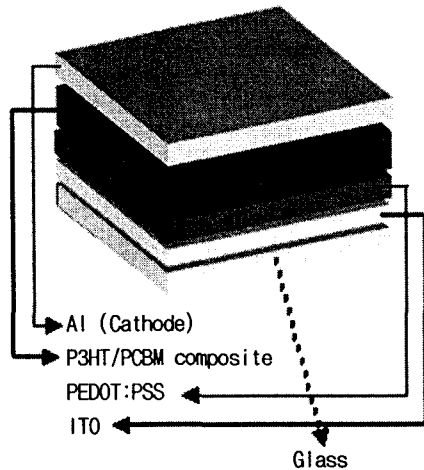


Fig. 2. 유기 태양전지의 소자 구조

## 3. 결과 및 논의

### 3.1 열처리에 따른 P3HT/PCBM 박막의 광학적 특성 변화

그림 3은 열처리 온도에 따른 P3HT/PCBM (1:1) 복합재 박막의 흡수스펙트럼을 나타낸 것이다. 열처리를 하지 않은 박막은 450 ~ 520nm 근처에서 PCBM에 의한 흡수 peak이 두드러지게 보이고 있으며, 520 ~ 620 nm에서 shoulder로 보이는 P3HT의 π-π\* peak은 상대적으로 약하게 관찰되고 있다. 하지만, 열처리를 하게 되면, 600nm 근처에서 보이는 P3HT의 peak이 두드러지게 증가하였고, spectrum이 전체적으로 적색편이(red-shift)되는 현상이 보였다.

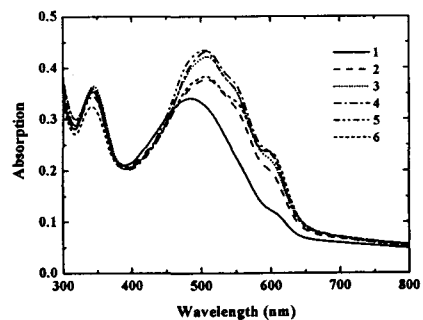


Fig. 3 다양한 열처리 온도에 따른 P3HT/PCBM 복합재 박막의 광흡수 스펙트럼

일반적으로, 열처리에 따른 P3HT의 색변화는 P3HT의 thermochromism으로 이해되어지고 있다<sup>(6)</sup>. 즉 열처리 과정에서 P3HT는 planar rod-like

conformation에서 coil-like conformation으로 phase change가 일어난다. 이러한 변화 결과, optical spectrum의 청색편이(blue-shift) 현상이 관찰되었는데, 본 실험에서 관찰된 적색편이 현상과는 정확히 일치하지 아니하였다.

앞서 언급했던 것과 같이, P3HT의 lamella 구조는 강한 interchain interaction을 유도한다. 이러한 interchain interaction의 결과는  $\pi$ - $\pi^*$  band의 overlap을 유도시키고, band width를 크게하여 결과적으로  $\pi$ - $\pi^*$  밴드갭을 감소시켜 흡수 스펙트럼에서 적색편이를 유도한다. 그러므로, P3HT/PCBM 복합재의 열처리 과정에서 P3HT의 interchain interaction이 강화되고, 또한 열처리 과정 중에서 부드러워진 P3HT chain 사이로 PCBM이 침투하여 색변화를 일으킨 것으로 볼 수 있다.

이러한 경향은 열처리 온도가 올라갈수록 확연하게 보이지만, 어느 정도 이상에서는 오히려  $\pi$ - $\pi^*$  peak이 청색 편이를 일으키고 전체적으로 흡수 세기도 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 이것은 열처리 온도가 올라 갈수록 PCBM이 뭉쳐서 P3HT의  $\pi$ - $\pi^*$  overlap이 감소한 것으로 볼 수 있다. 따라서, P3HT/PCBM 복합재 박막의 열처리는 흡수 스펙트럼의 적색편이를 유도하고, 가시광 영역에서의 흡수를 증가시킬 수 있는 좋은 수단임을 확인할 수 있었다.

### 3.2 열처리에 따른 P3HT/PCBM 복합재 유기 태양전지의 성능 변화

그림 4는 열처리 조건에 따른 P3HT/PCBM (1:1) 복합재 유기 태양전지의 특성을 나타내고 있다. 앞의 열처리 온도에 따른 흡수 스펙트럼의 변화를 참고로 하여, 열처리를 하지 않은 소자와 아주 고온(180°C)에서 열처리를 한 소자, 그리고, 이 사이의 적정 온도에서 열처리를 한 소자를 준비하였다.

Fig 4 (a)와 (b)에서 알 수 있듯이, 열처리를 한 소자와 고온에서 열처리를 한 소자는 상대적으로 낮은 단락전류와 fill factor를 가짐을 알 수 있다. 열처리를 하지 않은 복합재 박막과 고온에서 열처리를 한 소자는 가시광 영역에서 흡수가 상대적으로 작으므로 (Fig 3) 낮은 단락 전류는 예상할 수 있는 결과이다. 개방전압과 fill factor는 일반적으로 고분자 박막의 morphology와 유기물/금속 전극 사이의 상호작용에 많은 의존을 보이는 것으로 알려져 있다<sup>(7)</sup>. 개방전압 근처에서의 J-V curve를 보면, 열처리를 하지 않은 소자는 열처리를 한 소자들과 비교해서 주입되는 전류의 크기가 작으므로 전하 주입이 상대적으로 원활하지 않은 것으로 보인다. 따라서, 높은 직렬 저항을 가지는 것으로 예측되며 낮은 값의 fill factor를 유도한다. 하지만, 고온에서 열처리를 한 소자의 경우에는 열처리를 하지 않은 소자와 비교할 때 상대적으로 전하의 주입은 잘 되는 것으로 보이므로 다른 관점에서 해석되어야 할 것으로 생각된다.

열처리에 따른 P3HT/PCBM 박막에 대한 AFM 분석에 따르면, 열처리를 하지 않은 소자의 경우,

P3HT와 PCBM의 aggregation state가 많이 관찰된다<sup>(6)</sup>. 하지만, 열처리 온도가 올라갈수록, P3HT 내에 PCBM이 균일하게 분산되는 것으로 보고되고 있다. 따라서, 최적화 조건에서는 P3HT와 PCBM의 균일하게 분산되어 흡수 스펙트럼의 적색 편이 및 흡수의 세기 증가를 유도한다. 그리고, 열처리에 의해서 P3HT의 결정화가 증가하므로 박막 내에서는 전자의 이동도가 향상되어 광전류의 증가에 기여하게 된다. 또한, Fig 4,에서 알 수 있듯이 열처리된 소자는 개방전압 근처에서 두드러진 직렬 저항의 감소를 보이고 있다. 이러한 결과는 열처리 과정에서 A1과 고분자 박막 사이의 접합이 강화되어 전하의 주입이 용이하게 된 것으로 여겨진다.

Table 1 PV parameters

	$J_{sc}$	$V_{oc}$	FF	PCE
RT	2.12	0.50	0.32	0.34
Optimum	8.35	0.61	0.55	2.78
180°C	2.71	0.42	0.26	0.30

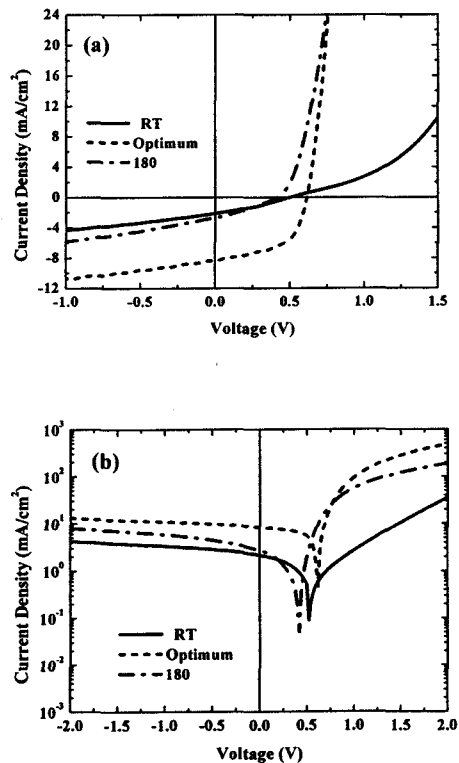


Fig. 4 다양한 열처리 조건에 따른 P3HT/PCBM 복합재 유기 태양전지의 특성 변화

또한 너무 고온에서 열처리된 소자의 경우도 현저한 소자의 성능 저하를 보여주고 있다. P3HT의

differential scanning calorimetry (DSC) 실험에 따르면, P3HT는 226°C 근처에서 녹는점을 나타내고 있다<sup>(6)</sup>. 따라서, 열처리 온도가 과도하게 올라가는 경우, P3HT chain의 이동이 매우 심해지고, 이로 인해 P3HT 내에 있는 PCBM의 이동 역시 매우 활발해지면서 자기들끼리의 aggregation이 촉진되는 것으로 추측된다. 비록, 열처리를 통하여 Al과 유기물 사이의 접촉은 강화되었지만, 이러한 aggregation state들은 열처리를 하지 않은 경우와 비슷한 나쁜 결과를 가져오는 것으로 생각된다.

#### 4. Conclusion

본 실험에서는 P3HT/PCBM 복합재 태양전지의 성능을 향상시키기 위하여, 다양한 조건에서 열처리를 하여 소자의 특성 및 광학적 특성을 조사하였다. 열처리의 결과, P3HT의 강한 chain-chain interaction과 P3HT내로 PCBM의 고른 분산이 일어났으며, 그 결과 복합재 박막의 흡수 스펙트럼의 적색 편이 및 가시광 영역에서의 흡수의 세기가 증가하였다. 최적화된 조건에서 열처리된 유기 태양전지는 열처리되지 않은 소자와 비교해서 8배 이상의 성능향상을 보였으며, 결과적으로 2.8%의 에너지 전환효율을 얻었다 (100mW/cm<sup>2</sup>, 백색광). 이러한 효율의 향상은 열처리를 통한 가시광 영역에서의 흡수의 증가와 P3HT의 결정성의 증가를 통한 전하의 이동도 증가 및 Al과 고분자 박막사이의 접촉 저항의 감소로 인한 것으로 여겨진다.

#### References

- [1] Brabe CJ, Sariciftci NS, Hummelene JC, Adv. Funct. Mater. Plastic solar cells, 2001; 11, 15-26.
- [2] Padinger F, Rittberger RS, Sariciftci NS, Effects of postproduction treatment on plastic solar cells, adv. Funct. Mater. 2003; 13, 1-4.
- [3] Zen A, Pflaum J, Hirschmann S, Zhuang W, Jaiser F, Asawapirom U, Rabe JP, Scherf U, Neher D, Effect of molecular weight and annealing of poly(3-hexylthiophene)s on the performance of organic field-effect transistors, Adv. Funct. Mater. 2004;14, 757-764.
- [4] Bao Z, Dodabalapur A, Lovinger AJ, Soluble and processable regioregular poly(3-hexyl thiophene) for thin film field-effect transistor applications with high mobility, Appl. Phys. Lett. 1996;69,4108-4110.
- [5] Sirringhaus H, Brown PJ, Friend RH, Nielsen MM, Bechgaard K, Langeveld-Voss BMW, Spiering AJH, Janssen RAJ, Meijer EW, Herwig P, de Leeuw DM, Two-dimensional charge transport in solid-organized, high-mobility conjugated polymers, Nature,

1999; 401,685-688.

- [6] Salaneck WR, Inganax O, Nilsson B, Nilsson JO, Sjogren B, Osterholm JE, Bredas JL, Svensson S, Thermo-chromism in poly(3-hexylthiophene) in the solid state: A spectroscopic study of temperature-dependent conformational defects, J. Chem. Phys. 1988;89;4613-4619.
- [7] Liu J, Shi Y, Yang Y, Solvation-induced morphology effects on the performance of polymer-based photovoltaic devices, Adv. Funct. Mater. 2001;11, 1-5.
- [8] Kim H, Moon SJ, Enhancement of device efficiency of poly(3-hexylthiophene)/methanofullerene bulk heterojunction photovoltaic cells by heat-treatment, (unpublished data).