

고분자 태양전지용 플러렌 유도체

한국화학연구원

신 원석¹⁾, 황 용목²⁾, 윤 성철³⁾, 이 창진⁴⁾, 문 상진⁵⁾

Fullerene derivatives for Polymer Bulk-heterojunction Solar Cells Won Suk Shin, Yong Mook Hwang, Heejoo Kim, Sung Cheol Yoon, Chang Jin Lee, Sang-Jin Moon

Key words : Organic Photovoltaic Cell (유기태양전지), Bulk-heterojunction (벌크 이종접합), C₇₀-PCBM, P3HT

Abstract : 현재까지 P3HT:C₆₀-PCBM계는 고분자 유기태양전지에서 가장 좋은 효율을 보여주고 있다. 그러나 보다 고효율의 소자 제작을 위해 신재료에 대한 연구들이 활발히 진행되고 있으며, 본 연구에서는 C₆₀-PCBM 대신 C₇₀-PCBM을 합성하여 소자를 제작하였다. C₇₀-PCBM은 C₆₀-PCBM에 비하여 가시광선 영역에서 상대적으로 높은 광흡수율을 보여 주었으며, 이것은 광전류의 향상을 가져왔다. 소자제작의 주요 변수로 P3HT:C₇₀-PCBM 광활성층의 처리 조건, 즉, 용매, 조성비, 열처리 조건, 광활성층의 두께 등을 조절하였는데, buffer층(LiF 층) 등이 도입되지 않은 간단한 제작조건 하에서도 본 C₇₀-PCBM계는 C₆₀-PCBM계에 버금가는 3.5% (AM 1.5G, 100 mW/cm² 조건) 이상의 효율을 나타내었다.

subscrip

J_{sc} : short circuit current, mA/cm²
V_{oc} : open circuit voltage, V
FF: fill factor
PCE: power conversion efficiency
PV : photovoltaic
BHJ : bulk heterojunction
ITO : indium tin oxide

층간의 계면 접촉을 향상시킬 것 등 2차적인 소자 제작 측면의 최적화에도 더 많은 노력을 기울여야 한다.⁽²⁾

그러나 보다 더 근본적인 문제는 상기의 물성을 효과적으로 유도할 수 있는 신재료의 개발이며, 보다 넓은 영역의 빛을 수확할 수 있는 광활성 물질의 개발과 채택은 에너지 전환 효율을 높이는 데에 일차적인 필요조건이다. 전자 받개로서 활성층을 구성하고 있는 C₆₀의 경우, 그 대칭적인 구조에 기인한 광학적으로 금지된 에너지

1. 서론

최근 공액계 고분자와 플러렌 유도체의 혼합물을 이용하는 고분자 태양전지는 용액공정에 의해 쉽고 값싸게 제작할 수 있다는 점 때문에 많은 관심을 끌고 있다.⁽¹⁾ 그러나 고분자 태양전지의 에너지 전환 효율 (PCE)은 아직 상업적으로 적용하기에는 충분치 않다. 고분자 태양전지의 에너지 전환 효율을 높이기 위해서는 광활성층이 더 효과적으로 빛을 수확하고 전하분리를 용이하게 할 것, 전하의 이동도를 높일 것, 전극과 광활성

-
- 1) 주저자: 한국화학연구원
E-mail : shinws@kriict.re.kr
Tel : (042)860-7106 Fax : (042)860-7868
 - 2) 저자2: 한국화학연구원
E-mail : hwang@kriict.re.kr
Tel : (042)860-7535 Fax : (042)860-7868
 - 3) 저자3: 한국화학연구원
E-mail : yoonsch@kriict.re.kr
Tel : (042)860-7203 Fax : (042)860-7200
 - 4) 저자4: 한국화학연구원
E-mail : cjlee@kriict.re.kr
Tel : (042)860-7208 Fax : (042)860-7200
 - 5) 책임저자: 한국화학연구원
E-mail : moonsj@kriict.re.kr
Tel : (042)860-7517 Fax : (042)860-7590

전위 때문에 낮은 에너지 영역에서 약한 흡수를 보여준다.⁽³⁾ 따라서 덜 대칭적인 C₇₀의 경우 낮은 에너지 영역에서 광학적으로 금지된 에너지전위가 허용되어 낮은 에너지영역에서의 빛의 수확이 증대된다.⁽⁴⁾

본 연구에서는 반도체성 고분자와 가용성인 C₇₀ 플러렌 유도체를 이용하여 태양전지를 제작하였다. 소자 제작 조건을 최적화하기 위해 용매, 활성층의 조성비, 활성층의 두께를 조절하였고, P3HT:C₆₀-PCBM 소자와 비교하였다.

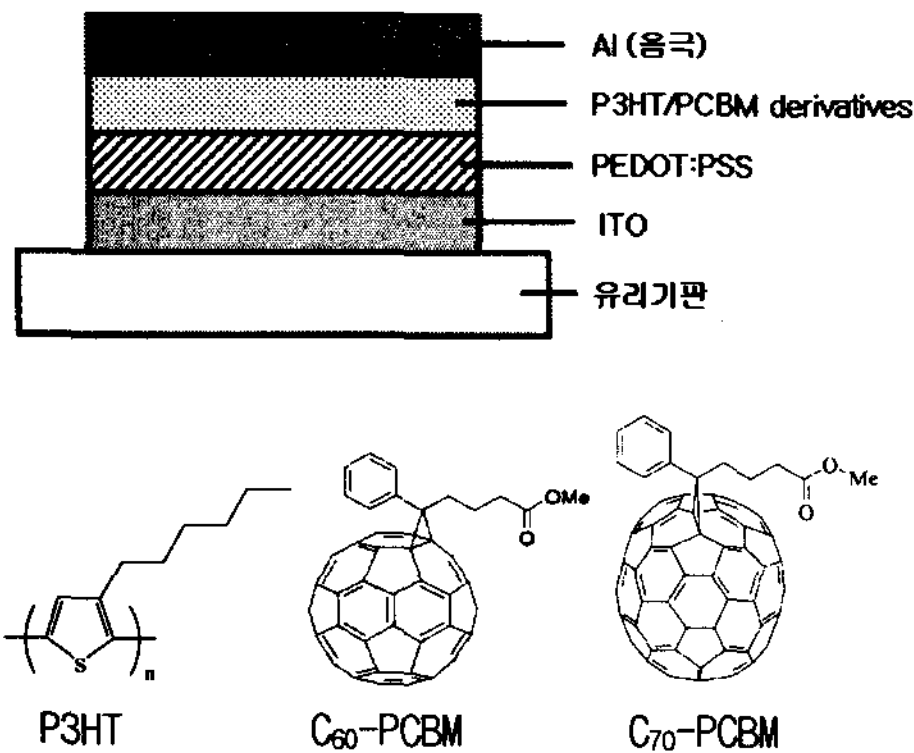


Fig. 1 유기태양전지 소자의 구조 및 P3HT와 C₆₀-PCBM, C₇₀-PCBM의 화학적 구조

2. 실험방법

전자 주개인 poly(3-hexylthiophene) (P3HT)는 Reike Metal Ltd에서 구매하였고, 전자 받게인 [6,6]-phenyl C₇₁-butyric acid methyl ester (C₇₀-PCBM)는 기존 문헌의 방법대로 합성하였으며,⁽⁴⁾ C₆₀-PCBM의 경우는 American Dye Source로부터 구매하였다.

1:1 무게비의 P3HT:C₇₀-PCBM 용액은 클로로폼 (CF), 클로로벤젠 (CB), 1,2-dichlorobenzene (ODCB) 중에서 선택했고, 농도는 0.5-2 wt% 사이였다. PCBM의 흡수 스펙트럼을 측정하기 위하여, 잘 세척된 fused silica 기판 위에 준비된 용액을 스프인코팅법으로 박막을 제조하였다.

고분자 태양전지로는 ITO/PEDOT:PSS/광활성층/Al의 일반적인 샌드위치 구조의 소자를 제작하였다.

Indium-tin-oxide (ITO)가 코팅된 유리 기판은 세제, 탈이온 증류수, 아세톤, 이소프로필 알콜에서 순차적으로 초음파 세척한 뒤, buffer layer로 poly(3,4-ethylene dioxythiophene):polystyrene sulphonic acid (PEDOT:PSS)를 60 nm 코팅하였다. 광활성층을 스프인코팅한 후, 5

x 10⁻⁶ torr 이하의 진공도에서 Al 음극을 100 nm 이상 증착하였다. 이렇게 제작된 소자는 150 °C에서 10-30 분간 열처리 하였다.

제작된 태양전지 소자의 전류-전압 특성은 Keithley 236 source-measure unit과 1000W Orel 태양광 모의실험 장치를 사용하여 AM 1.5G, 100 mW/cm² 조건에서 측정하였다.

3. 결과 및 논의

3.1 C₇₀-PCBM과 C₆₀-PCBM의 광학적 특성 비교

그림 2는 C₇₀-PCBM과 C₆₀-PCBM의 흡수 스펙트럼을 보여주는데, 예측한 바와 같이 C₇₀-PCBM의 경우 400 ~ 700 nm 영역의 가시광선에서의 흡수가 눈에 띄게 증가한다. 이것으로부터 C₇₀-PCBM가 C₆₀-PCBM에 비하여 태양광 흡수의 관점에서 더 좋은 후보 물질임을 알 수 있다.

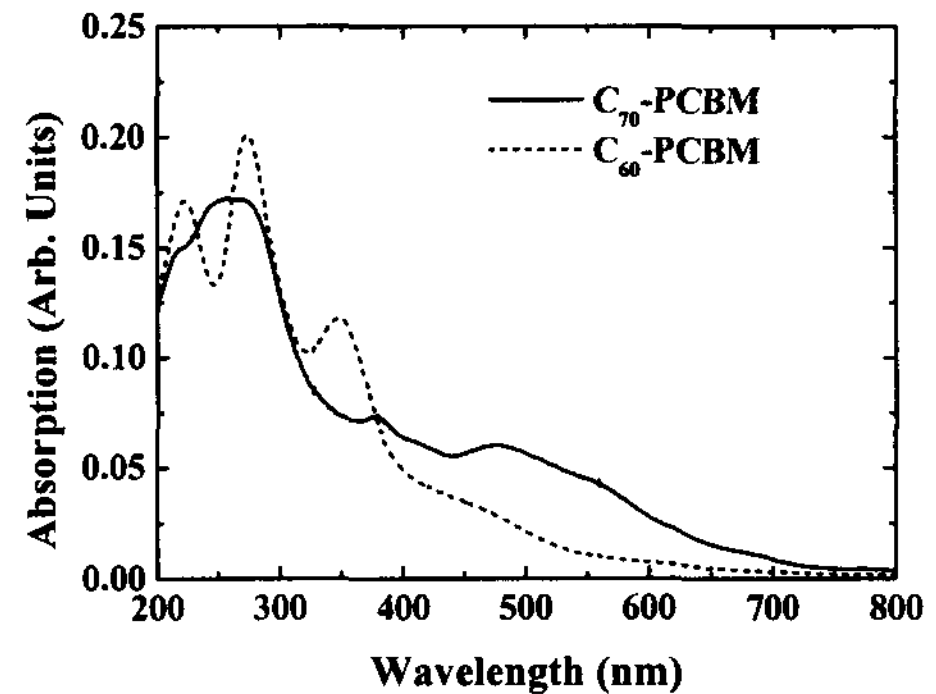


Fig. 2 C₆₀-PCBM, C₇₀-PCBM의 흡광 스펙트럼 비교

3.2 태양전지 특성 비교

그림 3은 CF, CB, ODCB를 용매로 사용하여 제작한 P3HT:C₇₀-PCBM 소자를 AM 1.5G 조건에서 측정한 전류-전압 특성을 보여준다. 속이 빈 심벌은 공기중에서 활성층을 올리고, Al 음극 증착 후 150 °C에서 10분간 열처리를 한 소자이다. DCB를 용매로 쓴 경우에는 Voc와 Jsc가 낮고 FF도 좋지 않아 전체적으로 낮은 효율을 보여주는데 반하여, CB를 용매로 사용한 경우에 가장 좋은 효율을 보여준다. 공기중에서 열처리할 경우 10분이 넘어서면 오히려 효율이 급격히 줄어들었다.

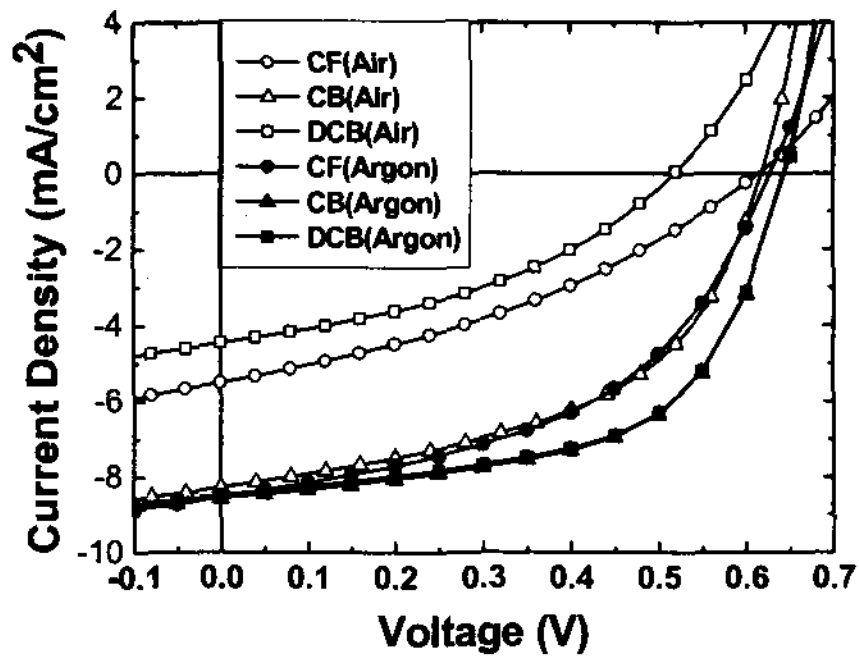


Fig. 3 소자 제작시의 용매와 분위기에 따른 P3HT:C₇₀-PCBM 소자의 전류-전압 특성

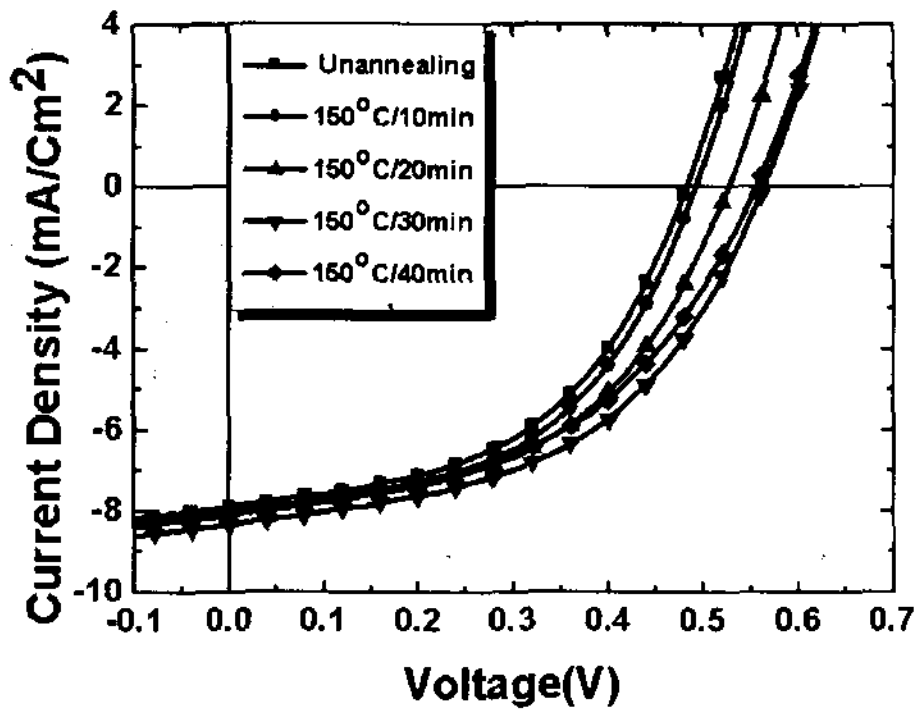


Fig. 4 열처리 시간에 따른 P3HT:C₇₀-PCBM 소자의 전류-전압 특성

따라서 공기중에서 열처리를 할 경우, 열처리를 통하여 활성층 성분의 결정성이 증대되고 음극 금속 계면과의 접합성이 증대되는 긍정적인 측면보다 공기 중의 산소에 의하여 음극 혹은 활성층의 파괴가 동반되는 부정적인 작용이 우세한 것을 반증하여 보여주는 것이랄 수 있다. 속이 채워진 심벌의 경우 아르곤 분위기에서 활성층을 도입하고 또한 음극 증착 후 30분 열처리를 통해 제작한 소자이다. 그림 4에서는 DCB 용매를 사용하여 열처리 시간에 따라 소자의 전류-전압 특성의 변화를 보여주는데, 열처리 시간을 30분 까지 늘려줌으로써 Voc와 Jsc가 모두 증가하고 있으며, 30분이 넘어서면 오히려 조금씩 줄어들었다. 아르곤 분위기에서 제작한 소자의 경우 공기 중에서 제작한 소자들에 비하여 전체적으로 효율이 증가하였다. P3HT:C₇₀-PCBM 소자가 이와 같이 용매에 영향을 받는 이유는 P3HT와 C₇₀-PCBM의 각 용매에 따른 용해도의 차이에 기인하는 것이라고 생각된다. 실제로 P3HT나 C₇₀-PCBM와 같은 용질이 코팅하는 동안에 용해도의 차이로 인하여 응결되는 정도의 차이에 의하여 도메인 크기가 달라지고 이것은 고분자 태양전지의 특성에 영향을 미친다고 알려져 있으며, 우리가 수행한 조건에서는 CB과 DCB이 CF에 비하여서는 좋은 특성을 나타내었으나, 두 용매가

비슷한 특성을 나타내었으므로 두 용매 모두에 대하여 활성층의 조성비와 활성층의 두께에 관한 실험을 실시하였다.

Table 1은 CB, DCB 두 용매를 사용하고 활성층으로 쓰인 P3HT와 C₇₀-PCBM의 비율을 바꾸어가며 최적의 활성층 비율을 찾기 위한 시도를 보여준다. 결과는 CB과 DCB 모두 P3HT:C₇₀-PCBM = 1:1의 비율에서 각각 3.17%, 3.12%의 최고의 효율을 얻었다. P3HT:C₇₀-PCBM의 비율이 1:1.0을 넘어서서 1:1.2가 되는 순간 전류밀도와 FF가 급속히 떨어지는데 그 이유는 C₇₀-PCBM의 양이 많아져서 P3HT가 결정성을 유지하는데 방해가 되어 홀의 이동을 방해하였거나 혹은 C₇₀-PCBM가 그 높은 상대농도로 인하여 너무 큰 크기로 결정화되어 계면 접촉이 불량하기 때문이라고 추측 된다.

Table 2는 CB, DCB 두 용매에서의 P3HT:C₇₀-PCBM 소자의 활성층 두께에 따른 Jsc, Voc, FF와 에너지 전환 효율의 변화를 나타낸 것이다. CB와 DCB 두 가지 용매 모두 100 nm 두께에서 최고 효율을 보여주고 있으며, 그때의 소자 특성을 보면 DB는 Jsc = 9.14 mA/cm², Voc = 0.66 V, FF = 0.59, PCE = 3.55%이며,

Table 1 P3HT와 C₇₀-PCBM 비율에 따른 효율

소자	용매	P3HT:C ₇₀ -PCBM 비율	Jsc (mA/cm ²)	Voc (V)	FF	PCE (%)
1	CB	1:0.6	8.27	0.63	0.56	2.92
2	CB	1:0.7	8.35	0.63	0.57	3.01
3	CB	1:0.8	8.45	0.63	0.57	3.06
4	CB	1:1.0	8.57	0.64	0.58	3.17
5	CB	1:1.2	8.01	0.62	0.55	2.72
6	DCB	1:0.6	8.19	0.63	0.57	2.95
7	DCB	1:0.7	8.14	0.64	0.58	3.03
8	DCB	1:0.8	8.66	0.63	0.57	3.12
9	DCB	1:1.0	8.49	0.64	0.58	3.15
10	DCB	1:1.2	7.51	0.64	0.55	2.62

Table 2 소자 두께에 따른 효율

소자	용매	소자 두께 (nm)	Jsc (mA/cm ²)	Voc (V)	FF	PCE (%)
1	CB	80	9.09	0.66	0.59	3.51
2	CB	100	9.14	0.66	0.59	3.55
3	CB	120	9.07	0.64	0.58	3.39
4	CB	130	9.24	0.63	0.56	3.28
5	CB	140	8.99	0.63	0.56	3.17
6	DCB	80	8.80	0.64	0.57	3.19
7	DCB	100	9.72	0.64	0.55	3.40
8	DCB	120	8.65	0.63	0.53	2.90
9	DCB	140	8.07	0.61	0.51	2.51

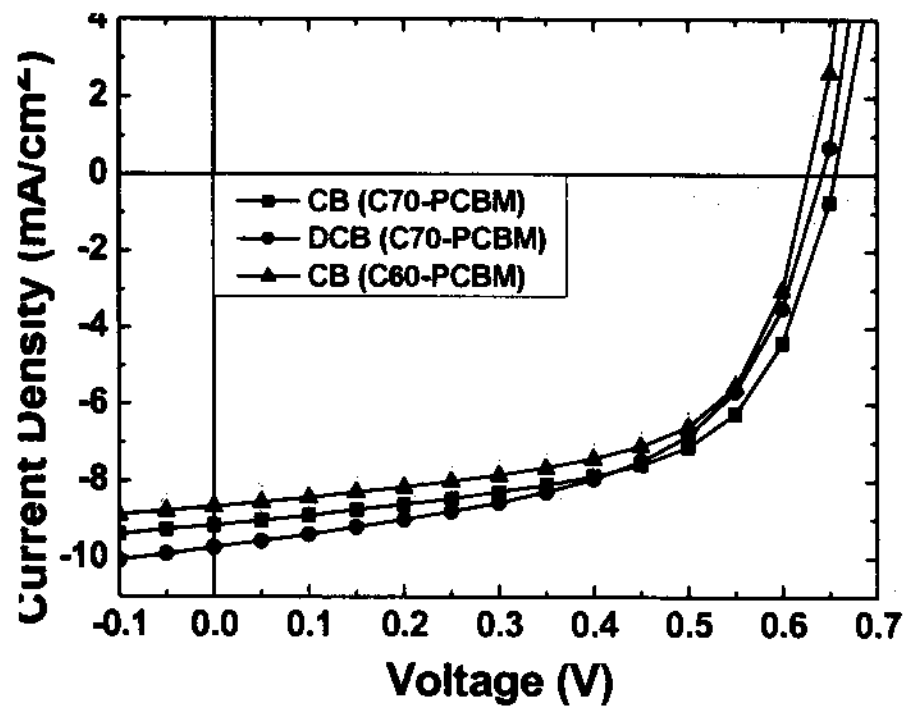


Fig. 5 P3HT:C₇₀-PCBM 소자와 P3HT:C₆₀-PCBM 소자의 전류-전압 특성 비교

DCB의 경우는 $J_{sc} = 9.72 \text{ mA/cm}^2$, $V_{oc} = 0.64 \text{ V}$, $FF = 0.55$, $PCE = 3.40\%$ 였다. 두 용매의 경우 모두 소자가 100 nm 보다 두꺼워짐에 따라 V_{oc} 와 FF 가 줄어드는 경향을 보인다. DCB의 경우가 최고 효율을 보인 100 nm 두께에서 J_{sc} 가 9.72 mA/cm^2 로 CB의 9.14 mA/cm^2 에 비하여 크게 나타나고 있으나, FF 는 0.55로 DCB의 0.59에 비하여 낮다. 이러한 경향은 DCB를 용매로 사용하는 경우, DCB의 높은 비점 때문에 활성층 도입시 용매가 서서히 증발하기 때문에 활성층을 구성하고 있는 물질인 P3HT와 C₇₀-PCBM의 결정성이 증대되어 전하의 이동이 더욱 용이하게 되어 J_{sc} 의 값이 증대하게 된다. 그러나 이렇게 생성된 활성층의 큰 도메인은 활성층의 모폴로지가 균일하지 않게 하여 FF 를 낮춘다고 생각된다.

그림 5는 비슷한 조건에서 제작한 P3HT:C₆₀-PCBM 소자와의 전류-전압 특성을 비교한 것인데, P3HT:C₆₀-PCBM 소자는 $J_{sc} = 8.66 \text{ mA/cm}^2$, $V_{oc} = 0.63 \text{ V}$, $FF = 0.60$, $PCE = 3.28\%$ 으로, P3HT:C₇₀-PCBM 소자의 경우가 P3HT:C₆₀-PCBM 소자에 비하여 J_{sc} 가 향상되었음을 알 수 있다. 그림에서도 DCB를 사용한 것이 FF 는 낮지만 J_{sc} 가 좋음을 확연하게 구분할 수 있다. 그림 6는 P3HT:C₇₀-PCBM 소자의 광전류 양자효율을 보여준다.

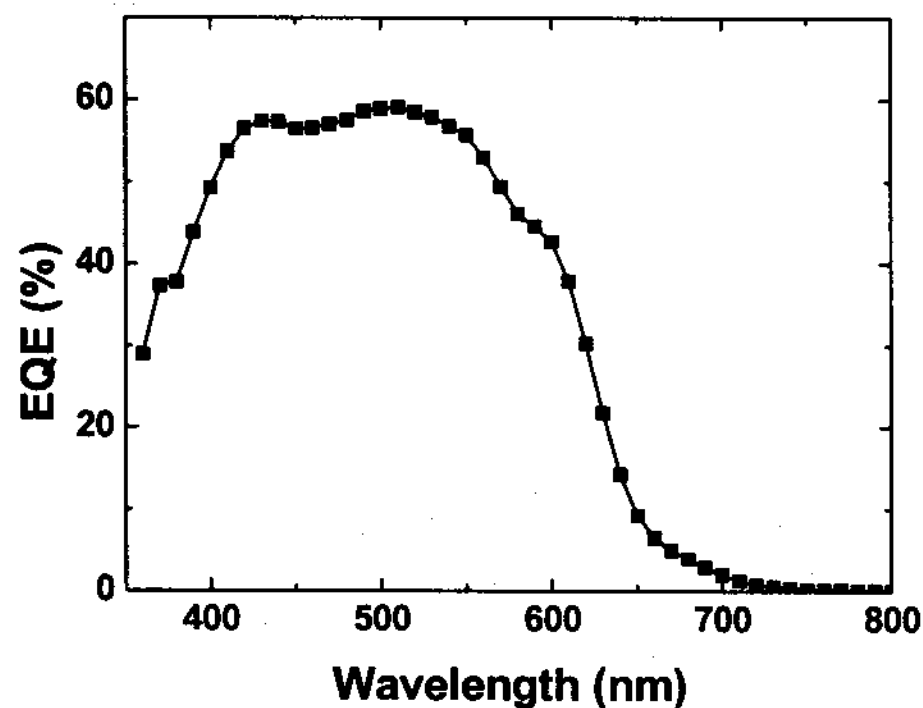


Fig. 6 P3HT:C₇₀-PCBM 소자의 광전류 양자효율

4. 결론

P3HT와 C₇₀-PCBM을 활성층으로하는 고분자 태양전지 소자를 제작하였고, 소자의 효율을 향상시키기 위하여 소자제작 분위기, 용매의 종류, 활성층의 조성, 활성층의 두께 등을 조절하였다. 그 결과 CB를 용매로 사용하고, 활성층 도입과 열처리시 불활성 기체 분위기에서 처리하며, 활성층인 P3HT:C₇₀-PCBM의 비율이 1:1, 활성층의 두께가 100 nm 부근에서 가장 좋은 특성을 나타내었다. 본 소자는 비슷한 조건에서 제작된 P3HT:C₆₀-PCBM 소자에 비하여 효율이 못하지 않은데, C₇₀의 가시광선 영역에서의 흡광도 증가도 한 몫을 한 것으로 생각된다. 어느 정도 최적화된 조건에서 제작한 본 P3HT:C₇₀-PCBM 소자는 AM 1.5G 조건에서 3.5% 이상의 에너지 변환 효율을 나타내었다.

References

- [1] (a) Brabec CJ, Hauch JA, Schilinsky P, Waldauf C, Production Aspects of Organic Photovoltaics and Their Impact on the Commercialization of Devices, MRS Bulletin, 2005; 30, 50; (b) Schilinsky P, Waldauf C, Brabec CJ, Performance Analysis of Printed Bulk Heterojunction Solar Cells, Adv. Funct. Mater., 2006; 16, 1669-1672.
- [2] Brabec CJ, Organic photovoltaics: technology and market, Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 2004; 83, 273.
- [3] Smilowitz L, Sariciftci NS, Wu R, Gettinger C, Heeger AJ, Wudl F, Photoexcitation spectroscopy of conducting-polymer-C60 composites: Photoinduced electron transfer, Phys. Rev. B, 1993; 47, 13835.
- [4] Wienk MM, Kroon JM, Verhees WJH, Knol J, Hummelen JC, van Hal PA, Janssen RAJ, Efficient Methano[70]fullerene/MDMO-PPV Bulk Heterojunction Photovoltaic Cells, Angew. Chem., 2003; 115, 3493.
- [5] Schilinsky P, Asawapiron U, Scherf U, Biele M, Brabec CJ, Influence of the Molecular Weight of Poly(3-hexylthiophene) on the Performance of Bulk Heterojunction Solar Cells, Chem. Mater. 2005; 17, 2175.
- [6] Hoppe H, Arnold, Meissner ND, Sariciftci NS, Modeling of optical absorption in conjugated polymer/fullerene bulk-heterojunction plastic solar cells, Thin Solid Films, 2004; 451/452, 589.