

Nanoimprinting 방법으로 제작된 나노 기공 TiO₂를 이용한 복합 유기 태양전지의 특성 분석

백운혁*, 윤태식*, 이현호**, 김용상***

명지대학교 나노공학과*, 명지대학교 화학공학과**, 명지대학교 전기공학과***

Hybrid Inverted Organic Solar Cells Using Nanoimprinted TiO₂

Woon-Hyuk Baek*, Tae-Sik Yoon*, Hyun Ho Lee**, Yong-Sang Kim***

Dept. of Nano Science & Eng.*, Dept. of Chemical Eng.**, Dept. of Electrical Eng.***, Myongji University

Abstract - TiO₂의 계면적을 넓힘으로써 태양전지의 특성을 향상시키기 위해 정렬도가 높은 나노 기공 (nanopore, NP) 이산화티타늄 (TiO₂)을 이용하여 복합 태양전지를 제작하였다. Polymethyl methacrylate (PMMA)를 사용한 nanoimprinting lithography (NIL) 기술을 이용하여 NP TiO₂를 제작하였으며, 광활성층으로는 poly(3-hexylthiophene) (P3HT)와 [6,6]-phenyl C₆₁ butyric acid methyl ester (PCBM)을 사용하였다. NP TiO₂를 이용한 태양전지의 전력변환효율이 1.49%로 표면이 고른 소자의 효율인 1.18%에 비해 26% 가량 증가하였다. 이와 같은 효율 향상의 원인은 TiO₂와 광활성층의 계면이 증가되어 전하의 생성과 분리가 용이해졌기 때문인 것으로 사료된다.

1. 서 론

Poly(3-hexylthiophene) (P3HT)와 [6,6]-phenyl C₆₁ butyric acid methyl ester (PCBM)에 기반을 둔 이종접합 태양전지는 가볍고, 가격이 싸며, 제작비용이 적고, 대면적을 단순한 제작공정을 이용하여 생산가능하다는 장점 때문에 신재생에너지원으로 각광받고 있다. 최근의 활발한 연구들을 통해 이와 같은 구조의 단일 태양전지 소자에서 전력 변환 효율이 5% 이상의 결과를 얻어내고 있다. 그러나 안정성과 관련된 유기물의 단점들 또한 보고되고 있는데 예를 들어, poly(phenylene vinylene) (PPV)는 광활성층에 존재하는 산소가 빛에 의해 산화되어 소자가 열화되는 현상이 보고되었다. 하지만 P3HT의 경우 이러한 문제는 심각하지 않아 대기 중에서 안정한 태양전지 제작이 가능하다고 알려져 있으며, 이들 중 poly(3,4-ethylenedioxythiophene:poly(styrene sulfonate) (PEDOT:PSS)를 버퍼층으로 사용하고 P3HT:PCBM을 광활성층으로 사용한 태양전지는 효율이 가장 높은 수치를 보이고 있다[1].

이러한 일반적인 구조의 이종접합 태양전지의 경우 양극 버퍼층인 PEDOT:PSS는 광활성층의 특성을 악화시키며, 대기 중에서도 빛을 조사하였을 경우 또는 전도성 투명막으로 흔히 사용되는 indium tin oxide (ITO)와의 반응에 의해 전기적 성질이 불안정하다고 보고되고 있다. 이러한 문제를 해결하기 위해 역 이종접합 태양전지의 구조에서 PEDOT:PSS를 대체하는 물질을 찾는 연구가 진행되고 있다. 이러한 방법 중에는 투명도가 높은 금속 산화물 (V₂O₅, MoO₃)[2], TiO₂ 나노튜브 [3], 용액공정이 가능한 TiO₂[4], ZnO[5], Cs₂CO₃[6] 등을 이용한 연구들이 있다. 그러나 이러한 역 태양전지 구조의 효율은 아직 전형적인 구조의 효율에 미치지 못한다. 일반적인 태양전지 구조의 유기-유기 계면은 빛에 의해 여기자들이 생성되거나 분리되는 특성이 역 태양전지 구조의 유기-무기 계면에 비해 더 우수하기 때문이라고 할 수 있다. 반면에 TiO₂를 이용한 역 태양전지 구조에서는 TiO₂의 높은 정공 방지 에너지 준위와 TiO₂-P3HT 계면에서의 추가적인 전하의 생성으로 인해 전자의 안정적인 확산과, 전자만을 선택적으로 운송할 수 있다는 장점이 있다. 본 논문에서는 ITO/TiO₂/P3HT:PCBM/Au 를 이용한 역 태양전지 구조에서 TiO₂의 계면을 증가시킴으로써 태양전지의 특성을 향상시켰다. 이와 같은 효율 향상의 원인은 NP TiO₂를 사용하면 표면이 고른 TiO₂에 비해 P3HT-PCBM의 계면 뿐 아니라 TiO₂-P3HT의 계면으로 인해 효율적인 전하 분리와 수집이 이루어졌기 때문인 것으로 사료된다.

2. 실험 과정

P3HT(Rieke Metals, inc)와 PCBM(Sigma-aldrich)은 공급받은 상태로 사용하였다. chlorobenzene 용액에 3% (질량 비율)의 농도로 P3HT와 PCBM을 1:1의 비율로 1시간 동안 60°C에서 섞어 주었다. TiO₂ 졸-겔 용액은 titanium (IV) ethoxide, HCl 과 isopropyl alcohol을 혼합하여 준비하였다. 본 연구진은 선행연구를 통해 2단계 양극 산화 방법을 이용하여 anodic aluminum oxide (AAO)를 제작하고 그를 이용한 NP TiO₂를 제작하는 기술을 발표하였다[7]. AAO는 지름 80 nm와 깊이 100 nm로 제작하였다. PMMA (Aldrich)는 분자량이 350 kg/mol 이며

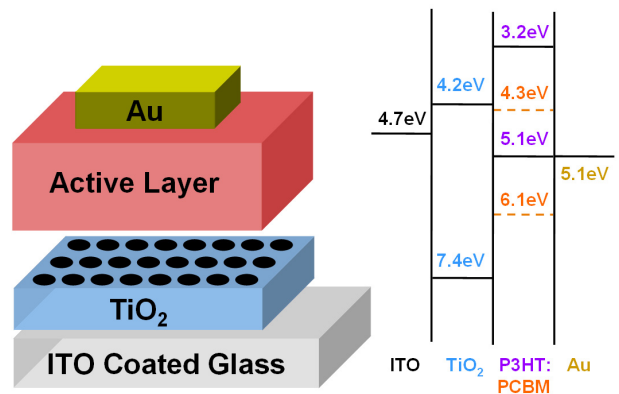
chlorobenzene을 용매로 사용한 용액을 AAO에 부은 후 용액이 다공질의 NP로 잘 스며들게 하는 동시에 PMMA를 굳히기 위해 150°C에 3시간 동안 열처리 해 주었다. 굳어진 나노기공 PMMA를 AAO로부터 분리시키기 위해 1.4% 농도의 FeCl₃/5M HCl 용액에 담가 습식 식각해 주었고, 남아있는 aluminum과 aluminum oxide는 10%의 NaOH용액에 담가 완전히 제거하였다.

ITO가 코팅된, 면저항이 15Ω인 유리 기판을 초음파 세척기를 DI water, acetone 과 isopropyl alcohol 을 이용하여 각각 15분씩 세척하였다. TiO₂ 용액을 ITO 기판위에 스핀 코팅 한 후 제작된 나노기공 PMMA 틀을 이용하여 NIL 해 주고 TiO₂의 anatase 상을 얻기 위해 500°C의 furnace에서 1시간 동안 소결하였다. 표면이 고른 TiO₂의 두께는 두께 측정 장치인 alpha-step 500을 이용하여 100 nm 임을 확인하였다. 소결한 TiO₂ 막 위에 P3HT:PCBM으로 이루어진 광활성층을 200 nm 두께로 spin-coating하고 마지막으로 100 nm 두께의 Au 전극을 evaporation 방법을 이용하여 0.1cm²의 면적을 갖도록 증착하고 150°C에서 10분 동안 열처리하였다. 태양전지와 특성을 비교하기 위해 일반적인 구조의 ITO/PEDOT/P3HT:PCBM/Au 으로 이루어진 태양전지도 모든 제조공정을 역 구조와 같게 제작하였다.

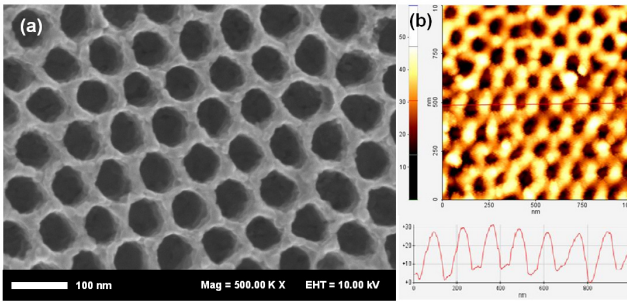
전류-전압 특성의 측정은 Keithley 236 source measurement unit 과 solar simulator (YSS-E40, Yamashita denso)를 이용하여 AM1.5G (100mW/cm²)의 조사 강도 하에서 진행하였으며 조사강도는 pyranometer (Eko MS-802)와 standard reference silicon 태양전지를 이용하여 조절하였다. 표면이 고른 TiO₂와 NP TiO₂의 표면적을 측정하기 위해 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 비표면적 측정방법을 이용한 N₂ 가스의 흡, 탈착 반응을 77K (Micromeritics, ASAP2020)에서 진행하였다. 광활성층인 P3HT:PCBM의 광흡수도를 측정하기 위해 UV/visible spectro photometer (Shimadzu UV-1601)를 이용하여 TiO₂ 위에 광활성층을 코팅 후 실험하였다. NP TiO₂의 표면은 scanning electron microscope (SEM; LEO SUPRA 55, Carl Zeiss)와 atomic force microscope (AFM; XE-100, Park Systems)의 non-contact mode를 이용하여 분석하였다.

3. 본 론

그림 1은 제작된 복합 태양전지의 구조와 energy band 구조를 나타낸 것이다. TiO₂의 전도대가 PCBM의 Highest Occupied Molecular Orbital (HOMO)와 비슷하기 때문에 광활성층에서 생성된 전자들은 TiO₂를 거쳐 ITO 전극으로 쉽게 이동할 수 있으며, TiO₂의 가전자대는 높은 정공 방지막으로써 정공의 이동을 효율적으로 억제할 수 있다.

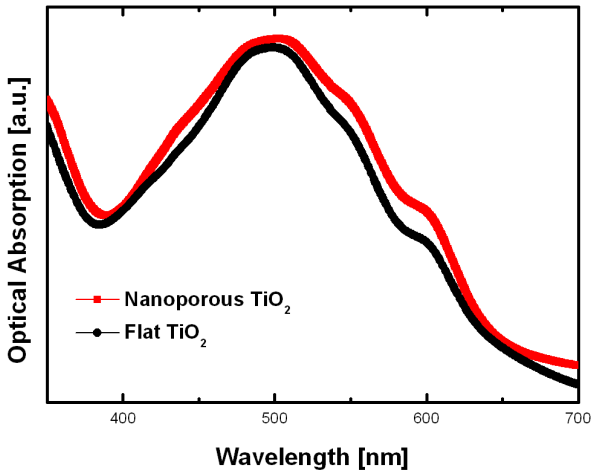


<그림1> 복합 태양전지의 구조와 energy band diagram



<그림2> NP TiO₂의 SEM (a) 과 AFM (b) image

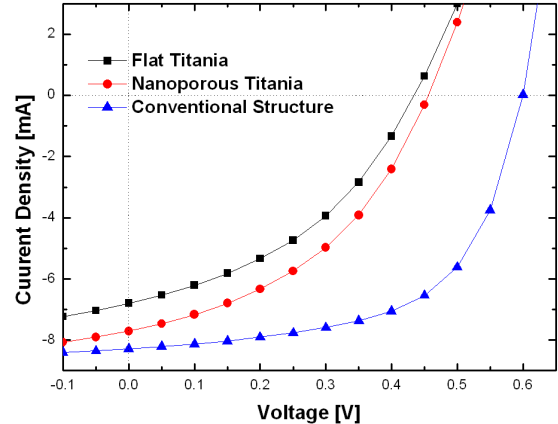
그림 2 는 NP TiO₂의 AFM 사진을 보여주고 있다. 그림으로부터 PMMA 나노기둥을 stamp로 이용한 NIL 기술로 NP TiO₂가 성공적으로 제작되었음을 알 수 있다. 스핀 코팅 후의 TiO₂는 100 nm 이며, rms 거칠기는 표면이 고른 TiO₂와 NP TiO₂의 경우가 각각 ~1 nm 와 ~10 nm 였다. BET 측정에 사용된 표본은 같은 두께로 TiO₂를 스핀 코팅 후 같은 크기로 표본을 제작하여 실험하였다. TiO₂의 나노기둥이 완벽한 원통형임을 가정한다면 표면이 완벽히 고른 TiO₂ 표면에 비해 약 60% 표면적이 증가할 것이라는 계산이 유추되었으나 BET법을 이용한 측정에서는 약 40% 가량의 표면적이 증가된 것을 확인하였다. 이러한 차이는 NP TiO₂를 얻기 위한 여러 단계의 제작 공정으로 인한 결함으로 예상된다. 이처럼 증가된 NP TiO₂의 rms 거칠기와 비표면적은 TiO₂와 광활성층 간의 계면적을 증가시켜 여기자의 생성과 분리가 효율적으로 일어날 것으로 기대된다. 완성된 NP TiO₂는 중간 틀로 제작한 AAO (지름 80 nm, 깊이 100 nm)에 비해 넓은 지름 (100 nm)과 낮은 깊이 (30~40 nm)를 가지고 있었는데 이는 높은 온도에서의 소결시에 발생하는 줄-결 용액의 기공의 측면 부피 수축에 의한 결과로 예상되며 또한 PMMA를 이용한 NIL 시에 압축에 의해 NP TiO₂의 깊이가 줄어들어 AAO 보다 얇은 깊이로 NP가 형성된 것으로 예측된다. 고분자내에서 여기자의 확산거리는 대개 4~20 nm 정도로 알려져 있기 때문에 기공의 크기가 20 nm 보다 작을 경우 전하의 분리가 효율적일 것으로 예상되지만, 반면에, 이와 같이 작은 크기의 기공 안에서는 고분자의 자기 정렬도가 저하되며, 결정도가 낮고 조밀한 구조를 얻기 어렵다는 것이 알려져 있다. 이에 비해 본 연구에서 제작된 나노구조는 100 nm 정도로 넓은 크기의 기공을 갖고 있기 때문에 광활성층을 이루는 고분자의 결정도를 방해하지 않고 P3HT와 PCBM의 상분리가 일어날 수 있는 적절한 크기라 할 수 있다.



<그림2> 표면이 고른 TiO₂와 NP TiO₂에 코팅된 광활성층의 UV/visible 광흡수도

표면이 고른 TiO₂와 NP TiO₂에 코팅된 광활성층의 UV/visible 광흡수도를 그림 3 에 나타내었다. 이를 통해 TiO₂ NP에 코팅된 광활성층이 표면이 고른 TiO₂에 코팅된 광활성층보다 약간 증가된 흡수도를 보여주며, 450~650 nm 부근에서 진동하는 그래프 형상 또한 발견할 수 있다. 유기물 내에서 이는, 고분자의 긴 사슬 길이와 높은 결정도를 뜻하는 배열이 매우 잘 되어있음을 의미한다. 그렇기 때문에 광흡수도 곡선을 통해서 NP 안에서 고분자 배열정도가 높은 광활성층을 형성되었음을 알 수 있다.

그림 4 에 나타난 전류-전압 특성 곡선을 통해 NP TiO₂를 사용한 소자가 표면이 고른 TiO₂를 사용한 소자에 비해 단락전류밀도 (J_{sc})와 변환 효율이 각각 6.8 에서 7.7 mA/cm² 로 1.19에서 1.49 % 로 확연히 증가되었음을 알 수 있다. 또한 빛 조사상태에서 외부전압이 1V 부근일 때에 측정된 전류-전압 곡선으로부터 계산된 직렬저항(R_s)은 13.5에서 10.6 Ω cm² 로 NP TiO₂를 사용함으로써 감소하였다. 반면 개방전압 (V_{oc})과 FF는 약간만 증가됨을 볼 수 있는데 이는 NP TiO₂를 사용함으로써 효율적인 전하 생성과 분리가 이루어졌고 전하가 NP TiO₂로 이동함으로써 직렬저항이 감소되었기 때문인 것으로 사료된다.



<그림4> 표면이 고른 TiO₂, NP TiO₂를 사용한 태양전지와 일반적인 구조를 갖는 태양전지의 전류-전압 특성

일반적인 구조를 갖는 태양전지의 특성과 비교하기 위해 PEDOT:PSS를 버퍼층으로, Al을 전극으로 사용한 태양전지를 ITO / PEDOT:PSS / P3HT:PCBM / Al 의 구조로 제작하였다. 일반적인 구조의 태양전지에 비해 TiO₂를 이용한 역구조의 태양전지는 유사한 단락전류밀도를 보여주지만 개방전압과 FF는 그에 확연히 미치지 못함을 알 수 있다. 역 태양전지구조에 대해 발표한 한 연구진은 이러한 문제를 해결하기 위해서는 열증착 방법으로 금속 산화물 박막을 광활성층과 상면 전극 간에 사용하는 구조를 소개하였다[8]. 이를 통해 일반적인 구조의 태양전지와 유사한 개방전압과 FF는 재료들 간의 energy band 구조를 변경함으로써 역 태양전지 구조에서도 얻을 수 있으리라 생각된다.

4. 결 론

본 연구에서는 정렬된 나노구조의 TiO₂를 PMMA 나노기둥을 이용한 NIL 방법으로 제작하였으며, 이를 이용하여 역구조의 복합 유기 태양전지 또한 제작하여 특성을 분석하였다. P3HT가 NP 안에서 결정화될 수 있도록 하기 위해 비교적 넓은 크기의 기공을 이용하였으며, NP를 이용한 TiO₂로 제작한 태양전지에서도 결정도가 높은 광활성층을 얻을 수 있었다. NP TiO₂를 이용하여 제작된 태양전지는 더 많은 광전류를 생산하여 표면이 고른 TiO₂를 이용한 태양전지에 비해 26% 가량 전력변환효율이 증가하였으며, 이는 TiO₂-P3HT의 계면을 증가시킴으로써 전하들의 생성과 분리가 효율적으로 이루어졌고 직렬저항이 감소하였기 때문인 것으로 사료된다.

[참 고 문 헌]

[1]W. Ma, C. Yang, X. Gong, K. Lee, A. J. Heeger, Adv. Funct. Mater. 15, 1617, 2005.
 [2]V. Shrotriya, G. Li, Y. Yao, C. Chu, Y. Yang, Appl. Phys. Lett. 88, 073508, 2006.
 [3]G. K. Mor, K. Shankar, M. Paulose, O. K. Varghse, C. A. Grimes, Appl. Phys. Lett. 91, 152111, 2007.
 [4]C. Waldauf, M. Morana, P. Denk, P. Schilinsky, K. Coakley, S. A. Choulis, C. J. Brabec, Appl. Phys. Lett. 89, 233517, 2006.
 [5]M. S. White, D. C. Olson, S. E. Shaheen, N. Kopidakis, D. S. Ginley, Appl. Phys. Lett. 89, 143517, 2006.
 [6]H. Liao, L. Chen, Z. Xu, G. Li, Y. Yang, Appl. Phys. Lett. 92, 173303, 2008
 [7]H.-J. Her, J.-M. Kim, C. J. Kang, Y.-S. Kim. J. Nanosci. Nanotechnol. 8, 4808, 2008.
 [8]G. Li, C. W. Chu, V. Shrotriya, J. Huang, Y. Yang, solar cells, Appl. Phys. Lett. 88, 253503, 2006.