



[요약문]

접고, 입고, 휴대할 수 있는 친환경 에너지원을 위한 다양한 나노소재 및 소자들이 개발되고 있다. 최근 들어 유기태양전지는 차세대 태양전지 중 가장 주목받고 있는 태양전지 중의 하나로 전자 기기의 보조전원에서부터 발전용까지 다양하게 개발되고 있다. 유기태양전지는 가격이 저렴하며, 다양한 나노소재를 접목해 효율을 극대화시킬 수 있는 장점이 있다. 그러나 아직까지 다른 태양전지에 비해 상대적으로 낮은 효율 및 수명 특성으로 인해 상용화가 늦어지고 있다. 본 논문에서는 이러한 유기태양전지의 단점을 극복하기 위해 개발되고 있는 유/무기 소재 및 다양한 유기태양전지 구조에 대해 고찰하고자 한다.

1. 서론

21세기는 최첨단 기술의 급속한 발전과 확산으로 이에 상응하는 사회 변화와 생활 방식의 변화를 경험하고 있으며, 사회 환경과 제품의 연계를 통한 개인에 대한 서비스의 지능화가 가속되어질 전망이다. 따라서 미래의 에너지, 전자·정보 기술은 개인의 상태와 환경 변화를 감지하여 개별적인 서비스를 제공하는 인간중심의 휴먼인터페이스 기술로 발전할 것으로 예상된다. 즉, 인간의 오감과 신체 상태 등에 따라 감응하여 능동적으로 또는 사용에 적절하고 편리한 방식으로 동작하는 새로운 기술이 요구되고 있으며, 이러한 사회적 요구에 발맞추기 위한 기술로 최근 유연성 전자 소재 및 소자화 기술에 대한 연구가 주목받고 있다. 2008년 MIT 대학은 유연성 일렉트로닉스의 한 분야인 'Stretchable Electronics'를 미래의 10대 유망 기술로 선정하기도 하였다. 이러한 차세대 유연성 전자 소자를 구현하기 위한 대표적인 핵심 소재는 유기물이 될 것이다. 유기 화합물(organic compound)은 분자 구조의 기본 골격이 탄화수소(탄소-탄소, 탄소-수소의 공유결합)로 이루어져 있는 화합물을 의미하며, 주로 생명이 있는 유기물에서 많이 발견되어 유기 화합물이라는 이름이 붙었다. 가스의 형태로 널리 사용되고 있는 메탄(CH_4)이 가장 작은 유기 화합물이다. 그리고 이러한 단분자를 연결하여 합성한 물질은 고분자(polymer)로 명명되며, 머리카락과 같은 천연 고분자와 음료를 담는데 많이 사용되고 있는 플라스틱과 같은 합성 고분자가 대표적인 고분자 물질이다. 그러나 이러한 고분자 물질은 전기가 흐르지 않는 것으로 알려져 있었는데, 1970년 후반에 A. J. Heeger 교수와 A. G. MacDiarmid 교수 연구팀에서 일본의 H. Shirakawa 교수가 합성한 폴리아세틸렌(polyacetylene) 필름에 할로젠 원소들을 도핑(doping)하여 전기 전도도가 급격히 증가하는 부도체-금속 상전이 현상을 발견한 이후 유기 재료는 새로운 전기 전자 물질로서 많은 연구를 촉발시키며 지금까지 비약적인 발전을 거듭해 왔다.(그림 1)

특히 최근 30여 년간 금속 및 반도체적 성질을 가지는 고분자는 합성 방법의 다양함, 성형의 용이함, 경량성, 저렴한 생산비, 높은 생산성 등의 이점이 부각되면서 많은 새로운 물질의 개발과 이를 이용한 응용 연구가 활발히 진행되어 유기 태양전지(OPV, Organic Photovoltaics), 유기 디스플레이(OLED, Organic Light Emitting Diode), 유기 박막 트랜지스터(OTFT, Organic Thin Film Transistor), 유기 센서(OS, Organic Sensor), 광 검출기(Photodetector), 전자기 차폐(Electro Magnetic Shielding), 유기 투명전극(Organic Transparent Conducting Electrode)등 수많은 응용분야에서 괄목할 만한 성과를 이끌어 내고 있다(그림 2). 특히 OLED는 현재 상용화되고 있으며 스마트폰의 보급과 더불어 시장성을 인정받고 있다.

그러나 아직까지 모든 소재가 유기물로 이루어져 있는 소자는 구현되지 못하고 있으며, 구현이 가능하다 하여도



Alan J. Heeger Alan G. MacDiarmid Hideki Shirakawa

그림 1. 전도성 고분자를 개발한 2000년 노벨화학상 수상자들

내구성, 수분 안정성 등 소재 및 소자 분야에서 해결해야 할 기술적 문제들이 많이 존재하고 있다. 따라서 최근에는 유기물을 기본 물질로 채택하고, 무기물 및 금속과 혼합한 하이브리드 소재 및 소자가 주로 개발되고 있다. 본 논문에서는 유기물을 기반으로 제작될 수 있는 다양한 분야 중에서 최근 가장 활발히 개발되고 있는 유기태양전지, 유기 발광다이오드, 유기트랜지스터, 유기 센서의 핵심 소재 및 소자 개발 현황에 대해 소개하고자 한다.

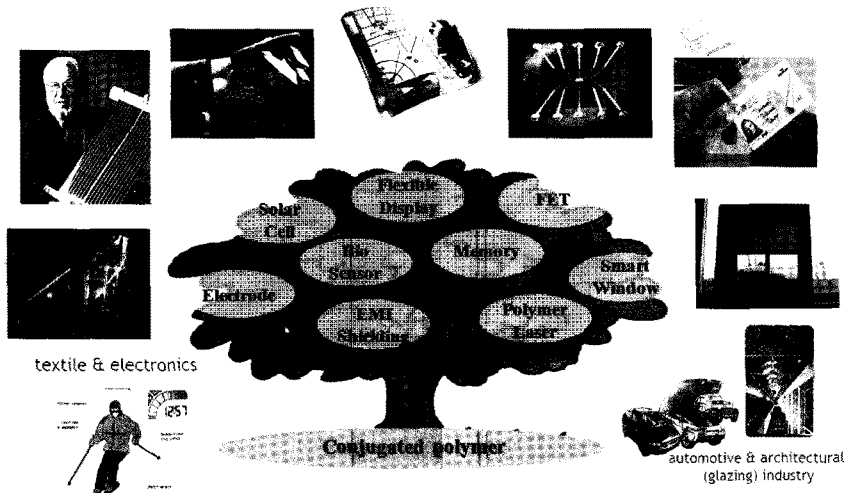


그림 2. 유기 전자 재료의 다양한 응용분야

2. 본 론

2.1 유기태양전지란(Organic Photovoltaics)?

신재생에너지는 태양에너지, 풍력에너지, 조력에너지 등 자연계에 존재하는 무한히 재생 가능하며, 소멸되는 않는 에너지를 이용하여 발전하는 것으로 이 중에서 태양에너지의 개발은 무한한 태양광과 태양열을 이용한다는 측면에서 매우 관심이 높은 분야이다. 인류 전체의 에너지 소비량은 연간 약 4×10^{20} J 정도으로써 태양에너지의 만분의 일만 전환하여 사용하면 인류 전체의 에너지 문제를 해결할 수 있다. 실제로 Caltech의 N. Lewis 교수의 발표에 의하면, 세계에서 가장 에너지 소비량이 높은 미국의 경우 연간 3.3TW의 에너지를 소비하게 되는데, 10% 에너지 변환 효율의 태양전지를 미국 전 국토 면적의 1.7%에 설치하면 전체 에너지 문제를 해결할 수 있다고 한다. 이 면적은 약

230 x 230mile² 정도로써 interstate highway의 면적 정도로 그 가능성이 적지 않다고 할 수 있다(그림 3).

하지만 실리콘 태양전지 대중화의 최대 장애요인은 경제성이다. 2009년 3월 대우증권 리서치 센터의 발표에 따르면, 일반 가정에서 3kW급의 태양전지를 설치하기 위해서는 정부 보조금을 감안하더라도 약 1,146만원이 소요되며 이를 10년간 회수하기 위해서는 월간 약 500kW 이상의 전력을 소비해야 한다. 이는 우리나라 전체 가구의 약 2.9%에 해당하며 경제성 면에서는 아직까지 많은 숙제를 남기고 있다는 것을 알 수 있다.

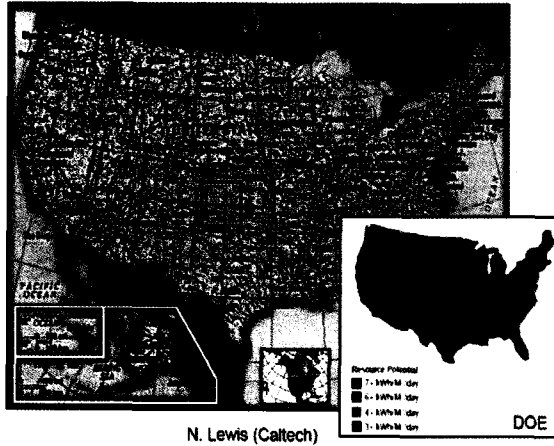


그림 3. 미국 내 전체 에너지 소비량을 대체하기 위한 태양전지 설치 면적

미국의 DOE(department of energy)에 따르면 차세대 태양전지는 박막형의 태양전지가 주를 이룰 것으로 전망했다. 박막태양전지의 제조단가는 \$0.33/Wp로 설정하였으며, 이를 위해서는 모듈효율 15%와 모듈 제조단가 \$50/m²을 달성하기 위한 소재 및 공정이 개발되어야 한다고 발표하였다. 특히 2008년 배럴당 \$100 가까운 고유가를 경험하면서 선진국뿐 아니라 개발도상국들도 앞 다퉈서 태양에너지 개발에 뛰어들고 있으며 각국은 기존의 실리콘 태양전지와 함께 a-Si 박막태양전지, CIGS 박막태양전지, CdTe 박막태양전지 등의 발전단가를 낮출 수 있는 차세대 태양전지 및 염료감응 태양전지, 유기박막태양전지 등에 대한 연구개발을 시도하고 있다. 고분자 재료는 쉽고, 빠르게 저가/대면적 공정이 가능한 장점을 가지고 있어 이를 이용한 유기태양전지는 향후 신재생 에너지 분야에서 매우 중요한 역할을 할 것으로 기대된다.

1990년대 초반부터 광활성층에 유기계 재료를 도입함으로써 새로운 개념의 차세대 태양전지 기술이 개발되었는데, 염료감응형 태양전지는 스위스 연방공대의 M. Gratzel 교수에 의해 고안된 것으로서 기존의 p-n 정전을 이용하는 태양전지와는 달리 전기화학 반응을 통해 발전을 하는 개념이며, 10%가 넘는 에너지 변환효율을 보고하고 있다. 그러나 20여년이 지난 현재까지 최고 효율은 15%를 넘지 못하고 있으며, 액체 전해질을 사용해야 하는 단점뿐 아니라 고가의 전극소재를 사용해야 한다는 문제점을 가지고 있다. 이에 반해 유기 태양전지는 현재 상용화되어 있는 OLED와 거의 유사한 소자구조를 가지고 있으며(그림 4), 상온에서 스퍼트코팅이나 인쇄 및 코팅 등의 용액공정을 통해 쉽고 간편하게 제작할 수 있는 장점이 있다. 특히 유연성 기판을 가지고 롤투롤 연속 인쇄공정을 이용하여 1m 폭의 필름에 분당 30m/s의 속도로 인쇄할 경우, 연간 0.5GW급의 태양전지의 생산이 가능하다.

NREL의 보고에 의하면, 12% 효율의 실리콘 태양전지는 단위면적(m²)을 생산하는데 420kWh의 에너지가 소비되어 pay back time이 4년인데 반해, 5%의 유기태양전지는 20kWh의 에너지만 소비되어 pay back time이 0.5년으로 줄어들 수 있다고 보고하고 있다. 더욱이 1GW급의 발전을 위한 실리콘 태양전지는 8,000 톤의 광활성층 재료가 소요되지만, 유기태양전지는 초박막 광활성층으로 3.4톤의 재료만이 소요된다. 이와 같이 유기 태양전지는 사회적, 경제적 중요성 및 개발 요구가 증가하고 있으며, 이를 해결하기 위해서 다양한 유기태양전지용 소재 및 셀 디자인,

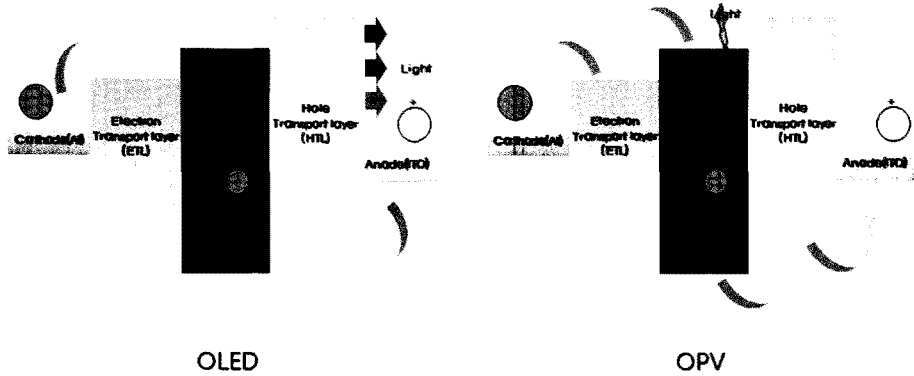


그림 4. OLED 및 OPV 디바이스 구성 및 작동 원리

장비 등이 개발되고 있다. 그러나 아직까지 벌크형 실리콘 태양전지 및 CdTe 박막형 태양전지에 비해 상대적으로 낮은 광전변환효율을 기록하고 있다. 유기 태양전지를 상용화하기 위해서는 광전변환효율이 셀 기준 약 10%까지 개선되어야 한다. 최근에 Konaka, Heliatek 등 유기태양전지 메이저 회사를 중심으로 약 9%의 효율 개선을 이루고 있다. 보다 높은 효율 개선을 위해서는 새로운 low bandgap 전자주개 재료와 LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) 준위가 개선된 전자받개 재료, BHJ (bulk-heterojunction) 모폴로지 제어기술, Tandem 소자 구현 기술 및 버퍼층 개발을 통한 계면저항 최소화 등이 필요하다. 또한 소자의 수명을 증대시키기 위해서는 광활성층 재료의 안정성을 증대하고 안정적인 모폴로지를 유지할 수 있는 재료를 개발해야 하며, 배리어 특성이 우수한 플렉시블 기판과 봉지/패시베이션 기술이 우선적으로 개발되어야 한다.

유기태양전지는 전하의 이동에 따라 크게 두 가지 구조로 제작 된다(그림 5). 그림 5의 a)와 같이 광활성 유기물층에서 생성된 전하 중 전자는 금속 전극으로 이동하고, 정공은 ITO 투명전극으로 이동하는 경우를 정구조 유기태양전지라 하고, b)와 같이 반대로 이동하는 경우는 역구조 유기태양전지라 부른다.

일반적으로 정구조 유기태양전지는 ITO 전극위에 PEDOT:PSS라는 전도성 고분자 물질을 코팅한 후 플러렌(C₆₀) 유도체인 PCBM이 섞여 있는 광활성 유기물이 코팅되고, 반대 전극에 LiF/Al이 증착되어 완성된다. PEDOT:PSS 소재는 보통 산성의 특성을 나타내는데, 소자를 완성한 후에 ITO 전극의 특성을 일부 저하시키는 단점을 유발한다. 이를 해결하기 위해 PEDOT:PSS를 중성화 하려는 연구가 진행되기도 하며 전도성을 향상시키기 위한 다양한 공정이 개발되고 있다. 한편 소자의 수명 및 효율을 향상시키기 위한 기술로 광활성 유기물 층과 Al 전극 사이에 optical spacer라는 새로운 층을 도입하고 있으며 대표적으로 TiO_x가 사용되고 있다. 이 밖에도 ITO 전극을 대체하려는 연구가 다양하게 진행되고 있다.

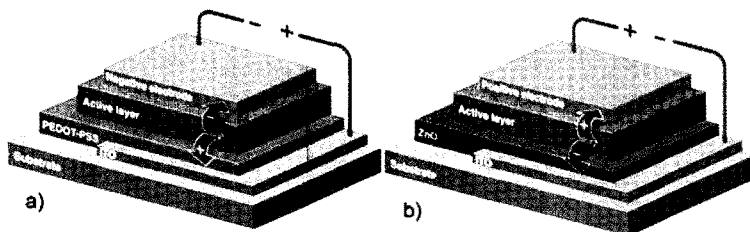


그림 5. a) 정구조 유기태양전지 (Conventional OPV) 및 b) 역구조 유기태양전지 (Inverted OPV)

2.2 유기태양전지용 유기 단분자 소재

일반적으로 유기반도체들은 낮은 유전상수와 높은 흡광계수를 가진다. 이는 박막 형태에서도 높은 흡수를 가지면서 동시에 높은 전하 이동도를 유지할 수 있음을 의미한다. 유기반도체는 분자량에 따라 단분자와 고분자로 분류되며, 전자를 얻고, 잃음에 따라 전자받개와 전자주개로 분류된다. 물질에 광자가 흡수되면 전자는 들뜬상태로 들뜨게 되고 정공과 함께 0.3-0.4 eV의 결합에너지를 가지는 엑시톤을 생성하게 된다. 생성된 엑시톤은 전자받개와 전자주개의 계면으로 이동하여 built-in electric field에 의해 자유 전하로 분리된다. 엑시톤 분리에 의해 생성된 자유 전하들은 각각의 전극으로 이동되어 수집된다. 일반적으로 사용되는 전자주개 단분자 물질들은 pentacene, tetracene, metal phthalocyanines (MePc) 등이 있다. 전자받개 물질들은 3,4,9,10-perylenetetracarboxylic bis-benzimidazole (PTCBI)과 같은 perylene 화합물과 C₆₀, C₇₀이 일반적으로 사용된다. 탄소기반의 CNTs, 그래핀, C₆₀, C₇₀들은 전자받개 소재일 뿐만 아니라 투명전극 소재로 응용될 수 있다. C₆₀는 유기태양전지에서 전자받개 및 전하수송의 역할을 수행할 수 있어 초창기 유기태양전지에 많이 활용되었다. 특히 C₇₀의 경우는 가시광 영역에서의 높은 반응성과 우수한 전자 이동도, quantum current distribution에 의해 C₆₀를 사용한 소자보다 높은 J_{sc}(단락전류), V_{oc}(개방전압), FF(곡선인자), PCE(광전변환효율) 특성을 보인다. 가장 많이 사용되는 전자받개 소재는 용해성이 좋은 [6,6]-phenyl-C-61-butyric acid methyl ester (PC₆₀BM)과 [6,6]-phenyl-C-71-butyric acid methyl ester (PC₇₀BM)이다. 유기태양전지의 효율을 향상시키기 위해서는 PCBM 보다 높은 가시광 흡수와 높은 LUMO 준위를 가지면서 유기용매에도 잘 용해되는 새로운 플러렌 유도체 개발이 요구되고 있다. 현재 다양한 형태의 C₆₀, C₇₀ 유도체들과 새로운 C₈₄ 유도체들이 합성되고 있지만 대부분 PCBM과 유사한 특성을 가지거나 좋지 않은 용해도를 가지고 있다. 2009년에 새롭게 개발된 endohedral 플러렌인 Lu₃N@C₈₀-PCBM은 PC₆₀BM보다 높은 LUMO 준위를 가지고 있다(그림 6). 이는 P3HT를 전자주개 물질로 사용한 유기태양전지에서 PC₆₀BM을 사용한 소자보다 0.26V 높은 V_{oc} 값을 보여주었다. 최근 유기용매에 대한 용해도가 좋은 새로운 C₆₀유도체인 indene-C₆₀ bisadduct (ICBA)은 PCBM보다 LUMO 준위가 0.17eV 높다. 따라서 P3HT 기반의 유기태양전지에서 V_{oc} 값을 0.84V를 얻어 효율을 5.44%로 향상시켰다.(일반적인 P3HT/PCBM을 이용한 소자의 경우 V_{oc} 0.58V, PCE 3.88%로 보고되고 있음) 이는 ICBM이 좋은 특성을 가지는 전자받개 물질로 유기태양전지에서 PCBM을 대체할 물질로 사용될 수 있음을 의미한다. 그러나 PC₇₀BM과 Lu₃N@C₈₀-PCBM의 높은 가격은 유기태양전지의 상용화에는 적합하지 않다. 유기태양전지의 상용화를 위해서는 저가격, 고효율의 새로운 단분자 물질이 개발되어야 한다. 일반적인 단분자 물질들의 구조는 다음 그림 6과 같다.

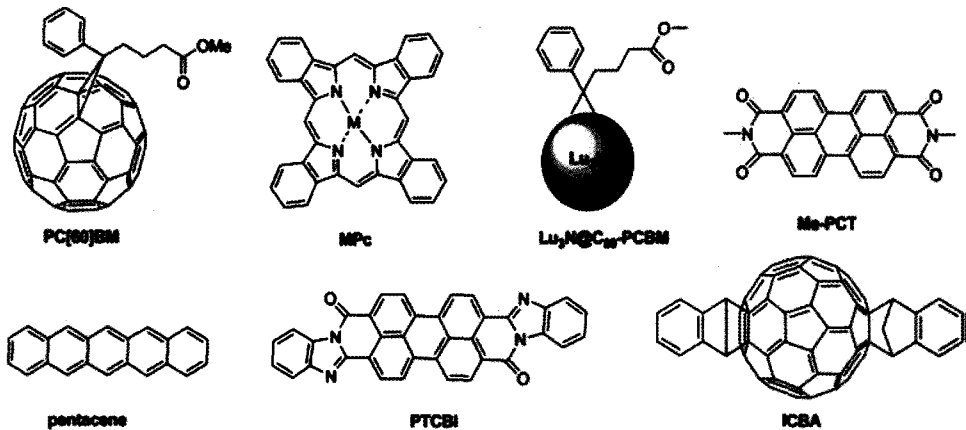


그림 6. 일반적인 단분자 물질들의 화학 구조



2.3 유기태양전지용 고분자 소재

Poly(3-hexylthiophene)은 가장 대표적인 공액 고분자(conjugate polymer) 전자주개 물질이다. 현재 가장 널리 사용되고 있으나 넓은 밴드갭과 태양광 스펙트럼의 넓은 영역 중 약 30% 이하의 약한 흡수를 가져 유기태양전지로의 적용이 제한적이다. 게다가 높은 HOMO(Highest Occupied Molecular Orbital) 준위를 가져 최대 V_{oc} 가 0.60–0.65 V로 제한된다. 따라서 넓은 태양광 스펙트럼 범위에서 보다 많은 태양광을 흡수시키기 위하여 optical 밴드갭의 narrowing down을 통해 넓은 흡수를 가질 수 있는 새로운 공액 고분자의 개발이 요구된다. 일반적인 전자주개 물질들의 화학구조는 그림 7과 같다.

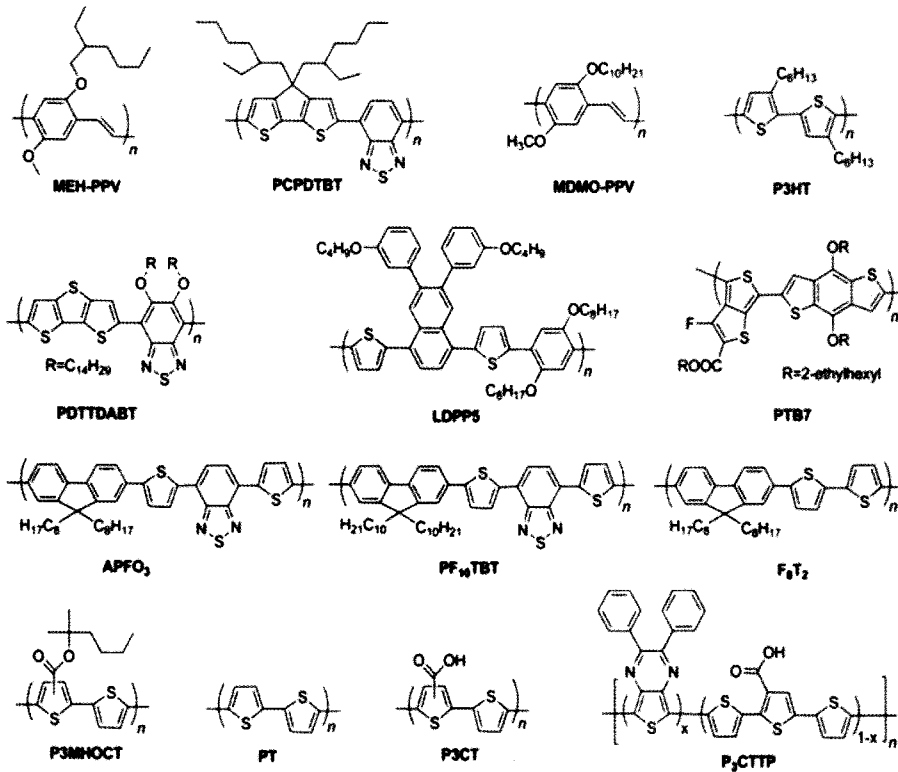


그림 7. 일반적인 전자 주개 고분자 물질들의 화학 구조

좁은 밴드갭을 가지는 공액 고분자들의 디자인 전략은 동일한 고분자 backbone에 conjugated electron-rich donor(D) unit과 conjugated electron-deficient acceptor(A) unit 을 함께 사용하는 것이다. D-A unit의 혼합은 고분자의 밴드갭을 효율적으로 감소시킬 수 있다. 밴드갭의 크기와 HOMO, LUMO 준위의 배치는 공액 고분자의 광학적, 전기적 특성을 결정하는 가장 중요한 요인이 된다. 이는 또한 유기태양전지 특성에도 중요한 영향을 미친다. 밴드갭을 줄이는 방법에는 고분자의 HOMO 준위를 올리거나 LUMO 준위를 낮추는 방법이 있고, 두 준위를 동시에 가깝게 압축시키는 방법이 있다. 그러나 전자주개의 에너지 준위 조절은 한 가지 고려사항이 있다. 일반적으로 유기태양전지의 V_{oc} 는 전자주개의 HOMO 준위와 전자받개의 LUMO 준위의 에너지 차이에 의해 결정된다. 그러므로 전자주개의 낮은 HOMO 준위는 높은 V_{oc} 를 얻는 요인이 된다. 그리고 HOMO 준위의 증가에 의한 고분자의 밴드갭 감소는 V_{oc} 를 줄이는 결과를 가져온다. 반대로 전자주개 물질의 LUMO 준위는 플러렌 유도체의 준위보다 적어도 0.3 eV 높은 값을 가져야 downhill driving force에 의해 전하의 분리와 이동이 형성될 수 있다. 이러한 경우에 LUMO 준위

의 낮춤으로 인한 고분자 물질의 밴드갭 줄임은 가시광 영역의 흡수와 전하의 이동과 관련하여 J_{sc} 의 감소를 가져온다. 따라서 새로운 물질은 J_{sc} 와 V_{oc} 가 동시에 높아질 수 있도록 디자인 되어야 한다. 일반적인 좁은 밴드갭을 가지는 고분자 물질에서 D unit은 fluorine, carbazole, thiophene과 이들의 유도체가 사용되고, A unit에는 2,1,3-benzothiadiazole 과 다른 electron-withdrawing building block이 사용된다. 유기태양전지의 효율을 향상시키기 위해서는 물질 구조, 파장별 흡수, 밴드갭, 전하의 이동도, 전자주개와 받개 사이의 상분리 등의 모든 문제를 해결해야만 얻을 수 있다.

2.4 단분자를 이용한 역구조 유기태양전지

일반적으로 사용되는 유기 단분자 물질은 전자주개로 metal phthalocyanine 과 전자받개로 C_{60} 가 있다. 정구조 단분자 유기태양전지에서는 버퍼층으로 bathocuprorine (BCP), bathophenanthroline (Bphen), 1,3,5-tris(2-N-phenylbenzimidazolyl) benzene (TPBi), and tris-8-hydroxy-quinolinato aluminum (Alq_3) 등이 엑시톤 쿼칭을 막기 위해 전자받개 물질과 cathode 전극 사이에 사용된다. Tong et al.^[11] 발표한 역구조 단분자 유기태양전지는 subphthalocyanine (SubPc)/ C_{60} 를 기반으로 하는 planar heterojunction 구조이며 2.4%의 효율을 보였다. 역구조 유기태양전지에서 V_{oc} 는 전자주개와 전자받개에 인접한 층의 work function에 의해 최적화된다. 유기태양전지에서 전극을 개선하기 위해서 사용되는 버퍼층은 소자의 특성에 중요한 역할을 하게 되는데, 이 버퍼층은 좋은 정공 이동도, 높은 투과율, 광활성층과 전극 사이의 에너지 준위가 적합해야 한다. 예를 들어 ITO/Ca/ C_{60} /CuPc/ MoO_3 /Ag 구조의 역구조 유기태양전지의 특성을 살펴보자. 이 구조에서는 버퍼층으로 Ca과 MoO_3 가 사용되었으며 이들은 광활성층의 두께 및 계면 특성과 밀접한 연관성을 가지고 있다. 우선 Ca층의 삽입은 정공의 흐름을 방해하고 전자 수집을 향상시키는 역할을 하게 되어, 결과적으로 전하 선택성을 향상시킴으로써 누설전류를 감소시켜준다. 따라서 FF 증가로 인해 전체적인 효율을 증가시킨다. 역구조 유기태양전지에 MoO_3 층을 사용하게 되면 다음과 같은 세 가지 효과를 기대할 수 있다. 첫째, MoO_3 는 큰 에너지 밴드갭 때문에(약 3.0 eV) 엑시톤 블로킹 층으로 작용하여 Ag anode 주위에서의 엑시톤 quenching을 막을 수 있다. 둘째, CuPc의 HOMO 준위와 Ag의 work function사이의 불일치 때문에 Ag anode 전극에서의 정공 수집이 비효율적이게 되는데 이를 조절해 준다. 셋째, Ag 메탈 증착 시 발생하는 CuPc 층의 손상을 막을 수 있다. 그러나 역구조 유기태양전지에서 V_{oc} 는 MoO_3 의 두께가 증가하게 되면 감소하는 경향이 있는데 이는 상대적으로 두꺼운 MoO_3 층에서는 전압손실이 증가하기 때문이다. 따라서 MoO_3 층의 삽입은 CuPc와 Ag anode 사이의 내부 접촉을 향상시킴으로써 병렬저항(Shunt resistance)의 증가와 직렬저항(Series resistance)의 감소로 인해 FF를 향상시키고 전체적인 효율을 증가시키는 효과를 가져온다.

2.5 Bulk-heterojunction 구조의 역구조 유기태양전지

반도체성 고분자들은 용액을 기반으로 하는 쉽고 간편한 스프인코팅, 프린팅 기법을 이용할 수 있어 저비용, 대면적 태양전지 개발을 위한 물질로 적합하다. 역구조 유기태양전지 구조에서 광활성층으로 사용되는 고분자 물질은 수년 동안 많은 개발이 이루어져 왔다. 역구조 유기태양전지에 관한 연구 결과물들이 2009년에서 2010년 동안 백편 이상 발표되었다.

정구조 유기태양전지에서 P3HT:PCBM을 기반으로 하는 BHJ 광활성층에서 vertical phase separation 현상이 나타났다. ITO 쪽에 PCBM-rich하고, ITO와 먼 쪽에 P3HT-rich한 상태로 형성되어 전하 이동과 전하 수집 측면에서 정구조 유기태양전지 구조는 이상적인 구조가 되지 못하게 되었다. 그 결과 전하이동과 수집, 계면의 안정성을 향상시키기 위해서 역구조 유기태양전지가 개발되었고, 이때 정구조 유기태양전지와 달리 ITO는 cathode로 적용되고 anode로 high work function(HWF) 메탈을 사용하게 되었다(그림 5). ITO와 광활성층의 계면 특성을 조절하기 위해 TiO_2 , ZnO, alkali-metal-compound인 Cs_2CO_3 와 같은 물질들이 사용되고 있으며, 이는 전자 extraction을 위해 효과적인 cathode로 작용하게 된다. 일반적으로 TiO_2 와 ZnO는 간단한 습식 방법에 의해 thin film 또는 3차원 나노구조체의 형태로 사용되고, 3차원 나노구조체는 전자주개 고분자와 나노구조체 계면에서 부가적인 heterojunction

을 형성하여 보다 많은 엑시톤 분리 및 높은 광전류 특성이 나타나게 한다. 반면에 Cs_2CO_3 는 주로 열증착법과 용액 공정 두 가지 방법에 의해 제조된다. Liao et al.의^[2] 연구 결과에 의하면 ITO 표면에 매우 얇은 Cs_2CO_3 를 스핀코팅하게 되면 ITO의 work function이 4.5eV에서 3.6eV로 감소하게 된다. 즉 Cs_2CO_3 층은 150°C 열처리 공정을 통해 낮은 work function을 가지는 cesium oxide로 분해된다. Cs_2CO_3 가 코팅된 ITO를 cathode로 이용한 역구조 유기태양전지의 효율은 열처리 후 4.2%의 효율을 보였다. 이 효율은 동일한 소재를 사용해 제작된 정구조 유기태양전지의 효율과 유사한 효율이다. 그러나 Cs_2CO_3 는 수분에 매우 민감하여 특성이 쉽게 변하는 단점이 있다. 일반적으로 ITO 전극상에 형성되는 계면층들은 전극과 인접한 광활성층의 에너지 준위를 맞추어 전하가 이동하는 동안 발생하는 ohmic loss를 줄이기 위해서 디자인된다. 최근 Kyaw et al.은^[3] BHJ P3HT:PCBM 기반의 역구조 유기태양전지에 높은 투과율을 가지는 ZnO sol-gel을 electron selective layer로, MoO_3 를 hole selective layer로 사용하여 3.09% 효율을 발표했다. Sol precursor 농도 조절을 통해 ZnO 필름의 광학적 투과율을 증가시킴으로써 J_{sc} 를 향상시켜 효율을 증가시켰다. 그리고 MoO_3 는 V_{oc} 와 FF를 향상시켰다. Chou et al.은^[4] 용액공정의 V_2O_5 를 광활성 층과 Ag 전극 사이에 이용하여 저비용, 고효율의 역구조 유기태양전지를 보여주었다. V_2O_5 층은 optical spacer로 작용하여 빛의 흡수율을 높여 J_{sc} 의 향상을 가져왔다. 진공 증착법과 비교하였을 때 용액공정을 이용한 V_2O_5 층 제작은 더욱 간편하고 효과적이다. 이 용액 공정의 V_2O_5 층은 산소와 수분에 민감하지 않고 열처리가 필요없는 장점을 가지고 있다. 또한 용액을 기반으로 하는 공정은 대용량과 프린팅 유기소자에 적용할 수 있는 장점이 있다. 일반적인 BHJ 구조의 유기태양전지는 전자주개와 전자받개 물질의 접촉 면적을 증가시켜 전하의 수집 효율을 높이기 위해 고안되었다. 그러나 넓은 접촉 면적에 의해 생성된 많은 전하들은 전극으로 연속적으로 이동하지 못하고 hopping에 의해 이동하게 되고, 결국 이동하는 과정에서 많은 양의 전자와 정공이 재결합하게 된다. 이러한 전하의 이동 과정에서 발생하는 문제를 해결하기 위해서 전하의 이동이 연속적으로 이루어질 수 있게 하는 3차원 나노구조체들이 도입되게 되었다.

Lin et al.은^[4] 필름형태가 아닌 나노와이어 형태의 ZnO를 적용한 ZnO/P3HT 기반의 소자를 제작하였으며, 특히 ZnO 나노와이어를 특정 분자(interfacial molecules)로 표면처리 하여 기존보다 효율이 향상되는 것을 증명하였다. Interfacial molecules은 광활성층과 ZnO 계면에서 발생하는 전하의 분리를 돕고, 분리된 전하의 재결합을 막아, 전

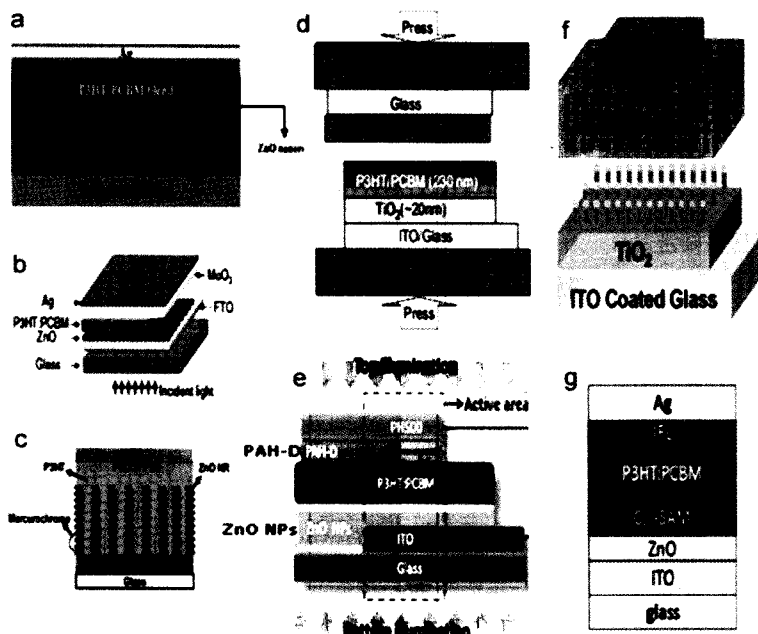


그림 8. 역구조 유기태양전지 구조

체적인 효율 향상을 가져오는 역할을 한다. 또한 Huang et al.은^[6] 유기와 무기 나노구조체 사이의 계면 특성을 향상시키기 위해 ZnO 나노와이어 표면을 플러렌으로 표면처리 하였다. 이는 플러렌층이 고분자의 self-organize와 ZnO 나노와이어 사이의 공간에 광활성층의 침투를 도와줌으로써 광흡수를 향상시켜주어 효율을 향상시킨다. 이 외에도 ZnO 나노와이어 대신 TiO₂ 나노와이어 및 다양한 나노구조체를 적용한 역구조 유기태양전지를 그림 8에 나타내었다.

최근 PCBM 기반의 N-type 물질인 [6,6]-phenyl-C61-butyric styryl Dendron ester (PCBSD)을 역구조 유기태양전지에 ITO/ZnO/PCBSD/P3HT:PCBM/PEDOT:PSS/Ag 의 구조에 적용하여 4.4%의 광전변환 특성을 기록하였으며, 봉지작업 없이도 소자 수명이 우수했다.^[6] 한편 재료연구소 연구팀은 습식 방법을 이용하여 ZnO-CNT 복합막을 ITO 기판에 코팅하여 광전변환 효율 및 수명이 동시에 향상된 역구조 유기태양전지를 개발하였다. 기존의 ZnO 박막층에 비해 CNT를 복합화 함으로써 전극의 전기전도도가 향상되었으며, 복합화 과정에서 자연적으로 발생한 거칠기 증가로 인해 유기 광활성층과의 접촉 계면이 증가하고, 결과적으로 전하 수집 능력이 향상되었다. 특히 UV에 대한 소자의 저항성이 기존 ZnO 박막을 이용한 소자 대비 약 2배 이상 증가된 것으로 나타났다(그림 9).^[7]

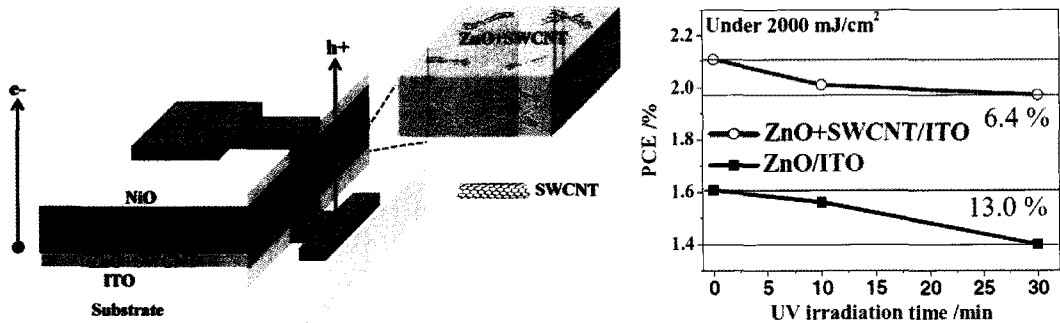


그림 9. ZnO-CNT 복합막을 이용한 역구조 유기태양전지 모식도 및 광안정성

Jo et al.은^[8] 역구조 유기태양전지에서 그래핀 필름을 cathode로 적용 가능함을 보여주었다. 그래핀은 차세대 전도성 물질로 광전자 소자에 ITO를 대체할 물질로 잠재력을 가지고 있다. 이는 낮은 면저항, 높은 광 투과율, 뛰어난 구조특성 등의 장점을 가지고 있으며, 그래핀 전극의 work function-engineering이 역구조 유기태양전지 진보에 도움을 줄 것이다.

2.6 역구조 tandem 유기태양전지

유기태양전지의 두 가지 주요 단점은 sub-band-gap 투과율과 hot charge carriers의 thermalization 효과이다. 두 효과를 동시에 피하는 방법 중 하나가 Tandem(적층) 구조를 사용하는 것이다. Tandem 유기태양전지는 bottom cell과 top cell이 완벽한 투과율을 가진 intermediate 층에 의해 연결된다. 이 intermediate 층은 sub-cell을 광학적, 전기적으로 연결시켜주며 전체적인 소자 특성에 결정적인 역할을 하게 된다. Intermediate 층으로 사용되는 물질은 TiO₂/PEDOT:PSS, Ag nanocluster, Al/Au/PEDOT:PSS, ZnO/PEDOT:PSS, Al/MoO₃, Al/TiO₂:Cs/PEDOT:PSS, MoO₃/Ag/Al/Ca등이 있고, top cell로의 optical field 분배와 전하 이동 수집을 향상시켜준다. Tandem 소자에서는 bottom cell 과 top cell은 밴드갭이 다른 두 종류의 전자주개 물질이 사용되어져서 solar spectrum상에서 보다 넓은 범위의 photon 에너지를 흡수할 수 있게 된다. Tandem cell에서 bottom cell의 광활성 층으로는 넓은 밴드갭을 가지는 물질을 사용하고, top cell에서는 좁은 밴드갭을 가지는 물질이 사용되며, intermediate 층에서 전하 이동을 맞추기 위해서 top cell과 bottom cell의 광활성층 두께는 각각 다르게 조절되는데 일반적으로 bottom cell에서의 광활성층의 두께가 top cell보다 얇다. Tandem cell에서 V_{oc}는 각각 cell의 V_{oc}의 합이므로 전체 V_{oc}는 증가하게 된다. 그러

나 J_{sc} 는 각각의 셀보다 작게 나타난다. 이는 Tandem cell에서 전류값은 작은 전류를 가지는 sub-cell의 전류 값을 가지기 때문이다. Top cell의 광흡수는 bottom cell에서 흡수되지 못한 빛을 흡수하므로 보다 낮은 intensity를 가지는 빛을 흡수하기 때문에 일반적으로 top cell은 상대적으로 조금 낮은 전류 값을 발생시키게 된다.

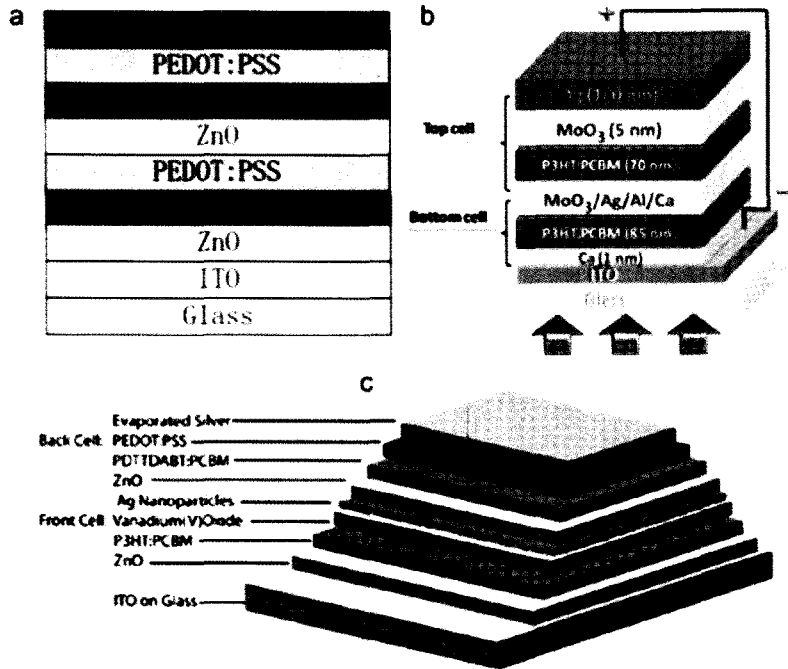


그림 10. 역구조 tandem 유기태양전지의 전형적인 소자 구조

Tandem cell의 구동원리는 다음과 같다. 첫째, top과 bottom cell에서 빛의 흡수로 엑시톤이 형성된다. 둘째, 각각의 셀에서 엑시톤이 분리된 후에 bottom cell에서 hole이 top cell에서 전자 수집되고, intermediate layer 부근에서는 재결합된다. Sun et al.이^[6] 발표한 고효율의 역구조 tandem 유기태양전지는 P3HT:PCBM을 이용한 두 개의 BHJ sub-cell로 구성되어 있고 intermediate 층으로 매우 얇은 metal 혼합 층인 MoO₃/Ag/Al/Ca으로 만들어졌다. 모든 공정이 용액을 기반으로 하는 역구조 Tandem 유기태양전지는 봉지작업 없이도 뛰어난 수명을 보여주었다. 전형적인 역구조 Tandem 유기태양전지의 구조는 그림 10과 같다. 따라서 역구조 Tandem 유기 태양전지는 유기태양전지 상용화에 문제점으로 지적되어오던 효율 및 수명 문제를 동시에 해결할 수 있는 좋은 대안이 될 수 있으며, 많은 연구 개발이 진행되고 있다.

3. 결 론

본 논문에서는 유기태양전지용 단분자 및 고분자 소재의 종류와 적용 사례에 대해 소개하고, 특히 역구조 유기태양전지의 개발 방향에 대해 논하였다. 유기태양전지용 소재는 기본적으로 저가격이 가능해야 하며, 각각의 구성 소재 사이의 에너지 준위가 잘 디자인 되어야만 고효율의 유기태양전지 제작이 가능해진다. 최근에는 유기 소재만을 이용해서는 높은 광전변환 효율 및 장수명의 유기태양전지 제작이 어렵다는 기초연구 결과가 발표되면서 무기 나노소재를 접목한 하이브리드 형태의 유기태양전지가 개발되고 있다. 특히 3차원의 나노구조체 및 역구조 Tandem cell을 이용

하여 효율 및 수명을 동시에 향상시키려는 연구가 활발히 이루어지고 있으며, 향후에는 이종 소재의 계면 특성 연구가 활발히 진행될 전망이다. 또한 뛰어난 기계적, 화학적, 전기적 특성 때문에 최근에 활발히 연구되고 있는 그래핀 소재가 유기태양전지에도 활발히 적용될 전망이다. 이는 ITO 전극을 대체하여 희소자원의 소비를 감소할 수 있을 뿐만 아니라 휴대가 가능한 유연성 유기태양전지를 개발할 수 있는 대안 소재가 될 수 있을 것으로 기대된다.

후 기

본 연구는 한국 기계연구원 부설 재료연구소 (KIMS)의 창의형 연구과제의 지원을 받아 수행되었습니다.

✻ 참고 문헌

- [1] X. Tong, B.E. Lassiter, S.R. Forrest, Inverted organic photovoltaic cells with high open-circuit voltage, *Org. Electron.* 11 705 (2010).
- [2] H.H. Liao, L.M. Chen, Z. Xu, G. Li, Y. Yang, Highly efficient inverted polymer solar cell by low temperature annealing of Cs₂CO₃ interlayer, *Appl. Phys. Lett.* 92 173303 (2008).
- [3] O. Hagemann, M. Bjerring, N.C. Nielsen, F.C. Krebs, All solution processed tandem polymer solar cells based on thermocleavable materials, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 92 1327 (2008).
- [4] C.Y. Chou, C.H. Chan, J.S. Huang, C.H. Wu, C.H. Chang, M.Y. Liu, Y.H. Lin, C.F. Lin, Improved performance of polymer/ZnO nanorod hybrid solar cells by slow drying of the photoactive layer, *IEEE PV Specialists Conference, Philadelphia*, 2205 (2009).
- [5] J.S. Huang, C.Y. Chou, C.F. Lin, Enhancing performance of organic-inorganic hybrid solar cells using a fullerene interlayer from all-solution processing, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 94 182 (2010).
- [6] C.H. Hsieh, Y.J. Cheng, P.J. Li, C.H. Chen, M. Dubosc, R.M. Liang, C.S. Hsu, Highly efficient and stable inverted polymer solar cells integrated with a cross-linked fullerene material as an interlayer, *J. Am. Chem. Soc.* 132 4887 (2010).
- [7] Won Hyun Shim, Sun-Young Park, Mi Yeong Park, Hyun Ook Seo, Kwang-Dae Kim, Young Tae Kim, Yang Do Kim, Jae-Wook Kang, Kyu Hwan Lee, Yongsoo Jeong, Young Dok Kim, Dong Chan Lim, Multifunctional SWCNT-ZnO Nanocomposites for Enhancing Performance and Stability of Organic Solar Cells, *Advanced Materials*, 23, 519 (2011).
- [8] G. Jo, S.I. Na, S.H. Oh, S. Lee, T.S. Kim, G. Wang, M. Choe, W. Park, J. Yoon, D.Y. Kim, Y.H. Kahng, T. Lee, Tuning of a graphene-electrode work function to enhance the efficiency of organic bulk heterojunction photovoltaic cells with an inverted structure, *Appl. Phys. Lett.* 97 213301 (2010).
- [9] X.W. Sun, D.W. Zhao, L. Ke, A.K.K. Kyaw, G.Q. Lo, D.L. Kwong, Inverted tandem organic solar cells with a MoO₃/Ag/Al/Ca intermedatelaye, *Appl. Phys. Lett.* 97 053303 (2010).
- [10] S.H. Park, A. Roy, S. Beaupre, S. Cho, N. Coates, J.S. Moon, D. Moses, M. Leclerc, K. Lee, A.J. Heeger, Bulk heterojunction solar cells with internal quantum efficiency approaching 100%, *Nat. Photonics* 3 297 (2009).
- [11] H. Ma, H.L. Yip, F. Huang, A.K.Y. Jen, Interface engineering for organic electronics, *Adv. Funct. Mater.* 20 1371 (2010).
- [12] H.L. Yip, S.K. Hau, N.S. Baek, H. Ma, A.K.Y. Jen, Polymer solar cells that use self-assembled-



- monolayer-modified ZnO/Metals as cathodes, *Adv. Mater.* 20 2376 (2008).
- [13] Y.Y. Lin, T.H. Chu, S.S. Li, C.H. Chuang, C.H. Chang, W.F. Su, C.P. Chang, M.W. Chu, C.W. Chen, Interfacial nanostructuring on the performance of polymer/TiO₂ nanorod bulk heterojunction solar cells, *J. Am. Chem. Soc.* 131 3644 (2009).
- [14] F.J. Zhang, F.Y. Sun, Y.Z. Shi, Z.L. Zhou, L.F. Lu, D.W. Zhao, Z. Xu, Y.S. Wang, Effect of ultra thin molybdenum trioxide layer and illumination intensity on the performance of organic photovoltaic devices, *ACS Energy Fuels* 24 3739 (2010).
- [15] C.H. Hsieh, Y.J. Cheng, P.J. Li, C.H. Chen, M. Dubosc, R.M. Liang, C.S. Hsu, Highly efficient and stable inverted polymer solar cells integrated with a cross-linked fullerene material as an interlayer, *J. Am. Chem. Soc.* 132 4887 (2010).
- [16] G. Dennler, M.C. Scharber, T. Ameri, P. Denk, K. Forberich, C. Waldauf, C.J. Brabec, Design rules for donors in bulk-heterojunction tandem solar cells-towards 15% energy conversion efficiency, *Adv. Mater.* 20 579 (2008).
- [17] J.Y. Kim, K. Lee, N.E. Coates, D. Moses, T.Q. Nguyen, M. Dante, A.J. Heeger, Efficient tandem polymer solar cells fabricated by all-solution processing, *Science* 317 222 (2007).
- [18] C.S. Kim, L.L. Tinker, B.F. DiSalle, E.D. Gomez, S. Lee, S. Bernhard, Y.L. Loo, Altering the thermodynamics of phase separation in inverted bulk hetero-junction organic solar cells, *Adv. Mater.* 21 3110 (2009).
- [19] D.W. Zhao, L. Ke, Y. Li, S.T. Tan, A.K.K. Kyaw, H.V. Demir, X.W. Sun, D.L. Carroll, G.Q. Lo, D.L. Kwong, Optimization of inverted tandem organic solar cells, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 95 921 (2011).
- [20] A. Rivaton, S. Chambon, M. Manceau, J.L. Gardette, N. Lamaitre, S. Guillerez, Light-induced degradation of the active layer of polymer-based solar cells, *Polym. Degrad. Stabil.* 95 278 (2010).



임 동 찬

· 재료연구소 융합공정연구본부 선임연구원
· 관심분야 : 유기태양전지(나노와이어, 양자점 등)
탄소소재 전극, 클러스터 나노 촉매
· E-mail : dclim@kims.re.kr



강 재 욱

· 재료연구소 융합공정연구본부 선임연구원
· 관심분야 : Flexible Electronics & Photonics OPV,
OLED
· E-mail : jwkang@kims.re.kr



박 선 영

· 재료연구소 융합공정연구본부 연구원
· 관심분야 : Organic Electronics (OPV),
습/건식 표면처리
· E-mail : sypark100@gmail.com