

CuPc: F₄-TCNQ 정공 수송층이 도입된 p-i-n형 유기 박막 태양전지의 성능 특성 연구

박소현 · 강학수 · 나타라잔 센틸쿠마르 · 박대원 · 최영선[†]

부산대학교 화학공학과

(2008년 9월 9일 접수, 2008년 11월 18일 수정, 2008년 11월 20일 채택)

Performance Characteristics of p-i-n Type Organic Thin-film Photovoltaic Cell with CuPc: F₄-TCNQ Hole Transport Layer

Sohyun Park, Hak-Su Kang, Natarajan Senthilkumar, Dae-Won Park, and Youngson Choe[†]

Department of Chemical Engineering,

Pusan National University, Busan 609-735, Korea

(Received September 9, 2008; Revised November 18, 2008; Accepted November 20, 2008)

초록: 박막형 유기 태양전지의 성능 향상을 위하여 정공 수송층인 CuPc 층에 강한 p형 유기 반도체인 F₄-TCNQ를 도핑하여 ITO/PEDOT:PSS/CuPc: F₄-TCNQ(5wt%)/CuPc:C60(blending ratio 1:1)/C60/BCP/LiF/Al의 이중 접합 구조를 가지는 p-i-n형 유기 박막형 태양전지 소자를 진공증착 장비를 이용하여 제조한 후, 유기 태양전지의 전류 밀도-전압(J-V) 특성, 단락 전류(J_{sc}), 개방 전압(V_{oc}), 충전 인자(fill factor: FF), 에너지 전환 효율(η_e) 등을 측정하고 계산하여 성능 평가를 수행하였다. CuPc 층에 F₄-TCNQ를 도핑함으로써 에너지 흡수 스펙트럼에서 흡수 강도가 증가하였으며, F₄-TCNQ가 도핑된 CuPc박막에서 F₄-TCNQ 유기 분자의 분산성 향상, 박막의 표면 균일성, 주입 전류(injection currents) 향상 효과 등에 의해서 제조된 p-i-n형 유기 박막 태양전지의 성능이 향상되는 것으로 확인되었다. 제조된 유기 태양전지의 에너지 전환 효율(η_e)은 0.16%로 실리콘 태양전지와 비교해서 아직도 성능 향상을 위한 많은 노력이 필요함을 보여 준다.

Abstract: We have investigated the effect of strong p-type organic semiconductor F₄-TCNQ-doped CuPc hole transport layer on the performance of p-i-n type bulk heterojunction photovoltaic device with ITO/PEDOT:PSS/CuPc: F₄-TCNQ(5 wt%)/CuPc:C60(blending ratio 1:1)/C60/BCP/LiF/Al, architecture fabricated via vacuum deposition process, and have evaluated the J-V characteristics, short-circuit current(J_{sc}), open-circuit voltage(V_{oc}), fill factor(FF), and power conversion efficiency(η_e) of the device. By doping F₄-TCNQ into CuPc hole transport layer, increased absorption intensity in absorption spectra, uniform dispersion of organic molecules in the layer, surface uniformity of the layer, and enhanced injection currents improved the current photovoltaic device with power conversion efficiency(η_e) of 0.16% , which is still low value compared to silicon solar cell indicating that many efforts should be made to improve organic photovoltaic devices.

Keywords: F₄-TCNQ, p-i-n type, bulk heterojunction, photovoltaic cell, power conversion efficiency.

서 론

최근 유기 및 고분자 반도체 재료를 이용한 유기발광소자(OLED, organic light emitting diode), 고분자발광소자(PLED, polymer light emitting diode),^{1,2} 유기/고분자 태양전지(organic/polymer photovoltaic cell) 등의³⁻¹⁰ 차세대 소자들에 대한 관심이 급증하고 있으며, 이 중에서 유기/고분자 태양전지는 기존의 화석 연료 에너지를 대체할 수 있는 신재생에너지 자원 중의 하나로 인식되어 수소 에너

지와 연료전지 등과 함께 관심이 집중되고 있다.^{3-9,11,12}

현재 상용화된 태양전지의 95% 이상이 단결정 및 다결정 실리콘 태양전지이며, 효율은 15-20% 정도로 대체로 높은 편이다.¹³⁻¹⁵ 그러나, 단결정 및 다결정 실리콘 태양전지는 생산 공정이 복잡하고 원재료 확보가 갈수록 어려워져 장기적으로 가격 경쟁력을 점점 잃어가고 있는 실정이다. 따라서, 원재료의 소모가 적으며 상대적으로 공정이 간단한 박막형 태양전지에 대한 관심이 증가하고 있으며, 특히 유기 및 고분자 반도체 재료를 활용한 유기/고분자 박막형 태양전지에 대한 연구가 활발하게 이루어지고 있다.^{14,16,17}

유기 반도체를 이용하고 있는 유기 박막 태양전지는 실리콘 태양

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: choe@pusan.ac.kr

전지와 같은 원리로 작동되지만 광전 변환층의 두께가 수십 나노 미터 정도로 제조되어 에너지 변환 효율이 너무 낮아 상용화가 늦어지고 있다.^{5,6,18} 유기 박막 태양전지는 저비용으로 제조가 가능하고 박막형으로 모듈을 만들 수 있으며 유연한 구조의 태양전지(flexible solar cells)로 실용화할 수 있는 가능성을 가지고 있다.^{8,19} 현재까지 낮은 에너지 변환 효율을 개선하기 위하여 많은 연구가 행해지고 있다. 즉, 태양전지의 광기전력 효과가 일어나는 p-n형 접합 층에서 다양한 유기/고분자 재료를 사용한다든지,^{3,20-22} p-n형 접합 구조를 종래의 단순 적층형 구조에서 복합형 또는 이중 접합형 다층 구조로 전환하는 등의 연구가 이루어지고 있으며,³⁻⁹ 초기의 1% 전후의 효율이 최근 들어 5% 정도까지 점차 높아지고 있다.²³ 유기 태양전지의 p-n형 접합 구조에서 사용하는 재료는 copper phthalocyanine (CuPc), zinc phthalocyanine (ZnPc), fullerene (C60), perylene, PPV (poly (para-phenylene vinylene)), PT (polythiophene) 등이 있으며, 정공주입층 재료로 PEDOT:PSS층을 도입하는 등 최근에는 다층형의 복합 또는 이중 접합 구조를 가진 유기 태양전지가 집중적으로 연구되고 있다.^{3,5-7,24} 또한, 이러한 다층형 이중 접합 구조를 가진 유기태양전지에서 정공주입층으로 사용되는 MEH-PPV (poly (2-methoxy-5-2'-ethylhexyloxy-1,4-phenylene vinylene), MDMO-PPV (poly-2-methoxy-5-(3',7'-dimethyloctyloxy)-1,4-phenylene vinylene) 등의 고분자 재료는 적절한 열처리에 의해 분자 배향성을 부여할 수 있으며, 이것은 박막 내의 전하 이동도를 증가시켜 에너지 변환 효율 향상에도 기여하게 된다.^{4,25-30}

소자의 성능 향상을 위한 또 다른 방법으로, 이중 접합 구조 유기 태양전지에서 p형과 n형 층 사이에 혼합층 또는 블렌드층을 도입하여 이른바 하이브리드 이중 접합 구조를 가지는 p-i-n형 유기 박막 태양전지를 제조하여 에너지 변환 효율을 향상시킨 사례가 발표되고 있다.³⁻⁹ 이것은 p형과 n형 분자간의 확장된 접촉 면적으로 인하여 전자와 정공 수송을 용이하게 하여 궁극적으로 전하의 이동을 용이하게 하여 에너지 변환 효율을 증가시키는 결과를 얻는다. 이러한 구조에서 중요한 것은 나노 구조를 가지는 박막 내에서 p형 분자와 n형 분자의 분포가 공간적으로 균일하게 되어야 하고, 특히 효율적인 여기자의 확산을 위하여 분자간의 거리가 가까울수록 높은 에너지 변환 효율을 기대할 수 있다. 분자의 크기가 작은 유기 분자가 분산될 경우에 분자간의 접촉 거리가 짧은 박막 모폴로지를 기대할 수 있다.³⁻⁹

박막 내에서 분자들이 최적의 상태로 적층(molecular stacking)이 될 경우 π -전자(π^* -전자) 파동함수의 중첩 효과에 의해서 전하 이동도 증가를 기대할 수 있으며, 이것은 결과적으로 태양전지의 에너지 변환 효율을 증가시킨다.³ 이런 이유에서 박막 내에 미세 공극이 발생할 경우 전하의 이동을 방해하게 되며, 이 공극 점에서 전하가 갇히게 될 수도 있다. 균일한 박막의 모폴로지 조절이 에너지 변환 효율에 중요한 영향을 미칠 수 있다고 판단되어 각 층간의 균일한 경계면을 형성하여 층간 접촉을 원활하게 하면 전하의 이동도가 향상되는 연구 결과도 보고되고 있다.^{4,31}

한편, p-i-n형 층과 음극 사이에 여기자의 이동을 제한하는 역할을 하는 완충층을 형성하여 전하의 분리과 이동을 촉진하는 시도가 많이 보고되고 있으며, 이러한 완충층 재료 중에 대표적인 것이 BCP (bathocuprine)이며, 정공 차단층(blocking layer)이라고도 한다. 유기 분자의 도핑 개념도 유기 태양전지 제조에 적용되고 있으며,^{7,8,32-34}

p형과 n형 층 내에 분자량이 작은 유기 분자를 도핑하여 전하의 이동 저항을 저하시켜 에너지 변환 효율 향상에 기여할 수 있다는 사례가 보고되었다.^{4,31,35}

본 연구에서는, 분자 수준에서 p-n형 접합 계면이 확장된 p-i-n형 이중 접합 구조를 도입한 유기 태양전지를 제조하기 위하여 혼합층 또는 블렌드층을 반도체 유기재료/C60을 도입하였으며, 여기자 생성을 촉진하고 전하의 이동도를 향상시키기 위하여 도핑 개념이 도입된 p형 층을 제조하고, 이 p형 층 내에 분자 크기가 작은 유기 분자를 분산시켜 조밀하면서 균일한 박막 모폴로지를 얻고자 하였다. 이러한 p-i-n형 이중 접합 구조에서는 전자와 정공 수송을 원활하게 해주는 경로가 형성되어야 하는데 이를 위하여 조밀한 구조의 모폴로지 형성이 중요하다. 또한, 원활한 정공 주입 및 수송을 위하여 고분자 정공주입층을 사용하였으며, n형 층과 음극 사이에 완충층인 BCP 층을 도입하였다.

실 험

기관과 양극. 증착용 기관으로는 소다라임 유리기관에 indium-tin oxide (ITO)가 코팅된 것을 사용하였다. 본 연구에 사용된 ITO 코팅 유리는 삼성코닝에서 제작된 것으로 면 저항은 15 Ω/sq 이하이며, 미리 패터닝되어 있는 것을 사용하였다. ITO 코팅 유리의 표면 일 함수는 4.67 eV 이고, 전기저항이 매우 낮고($2 \sim 10^{-4} \Omega$ 이하), 밴드 갭은 3.3~4.3 eV이다. 또한, 400~700 nm의 가시광선영역에서의 높은 광 투과성(80~90% 이상)으로 유기 태양전지와 유기발광 다이오드의 양극 전극으로 널리 사용된다.

유기재료 및 음극. ITO 코팅 유리 위에 정공 주입층(hole injection layer)으로 사용되는 재료로는 PEDOT:PSS (poly (3,4-ethylenedioxythiophene)-poly (styrenesulfonate), Baytron-Bayer AG)를 사용하였으며, p-type 층의 호스트 물질로는 CuPc (Copper phthalocyanine, Tokyo Kasei Co., LTD)를 사용하였다. CuPc의 유리전이온도(glass transition temperature, T_g)는 240 $^{\circ}\text{C}$, 녹는점(mp)은 360 $^{\circ}\text{C}$ 이상, 분자량(M_w)은 576.078, 분자식은 $\text{C}_{32}\text{H}_{16}\text{CuN}_8$, 구조는 Figure 1에 나타내었다. 도펀트로 사용되는 F_4 -TCNQ (tetrafluoro-tetracyano-quinodimethane, Acros Organics)은 녹는점 285 $^{\circ}\text{C}$ 이상, 분자량 276.15를 가진다. N-type 층으로 사용되는 재료는 C60 (Sigma Aldrich, 99.5%)으로 녹는점 280 $^{\circ}\text{C}$ 이상, 분자량 720.64를 가진다. 소자제작에서 음극 재료로는 일 함수가 낮은

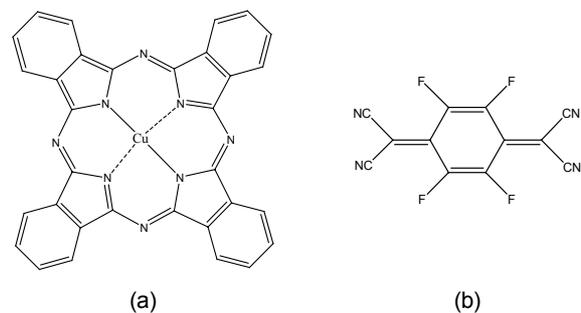


Figure 1. Chemical structure of copper phthalocyanine (CuPc) (a); tetrafluoro-tetracyano-quinodimethane (F_4 -TCNQ) (b).

편에 속하는 알루미늄(3.74 eV)을 사용하였다. 알루미늄의 녹는점은 660 °C, 승화온도는 2323 °C로 고온에서 증착이 일어난다.

박막 제조 및 모폴로지 분석. 패터닝된 ITO 코팅 유리는 용액의 접촉을 용이하게 하기 위해 Ar 상압 플라즈마로 약 15초간 표면 처리를 한다. 또한, 패터닝된 ITO 코팅 유리 위에 PEDOT:PSS 박막은 스핀 코팅에 의해서 제조된다. 스핀 코팅기는 2000 rpm에서 운전되며 5% 농도의 PEDOT:PSS 용액을 ITO 코팅 유리 위에 떨어뜨린 후 15분간 회전하게 된다. PEDOT:PSS 코팅 층은 건조기에서 8시간 동안 열처리와 건조가 함께 이루어진다. 다음 단계로, 150 W의 Ar+O₂ 상압 플라즈마로 15초간 표면 처리를 한다. 플라즈마 표면 처리에 의해서 표면 에너지가 변하게 되며 결과적으로 유기 분자와의 물리적 결합력을 강화시키게 된다.

CuPc 박막은 ULVAC VPC260 진공 증착기를 사용하여 증착되었으며, 증착기의 구성은 기본 플레이트 위에 Pyrex 재질의 종형유리(glass bell jar)를 덮어 진공 펌프 작동과 동시에 대기압에 의해 밀폐되는 구조로 되어 있다. 진공 펌프는 1.3 Pa의 압력까지 로터리 펌프(direct-drive oil sealed rotary vacuum pump, G-100D)를 사용하여 감압, 피라니 게이지(pirani vacuum gauge, GP-1000)로 확인하였으며 이후 확산펌프(oil diffusion pump, F-250)로 3.4×10^{-3} Pa 이하까지 감압, 이온화 게이지(ionization vacuum gauge, GI-TL3)로 증착기 안의 압력을 확인하였다.

증착 속도와 증착 두께는 CRTM-6000 증착 조절기에 의해 실시간으로 모니터링 하였으며 플레이트 안에 장착된 석영유리판(quartz crystal plate) 안의 Au로 인해 증착을 제어하였다. 그리고, 일반적인 열증착 장비에서 나타나는 히팅 보트의 국부적 가열로 인하여 발생하는 유기물의 불안정한 증착 속도의 문제점을 보완하기 위해 히팅 보트에 인가된 전원에 의해 전체의 증착 속도를 일정하게 유지될 때까지 CRTM-6000으로 모니터링하고, 박막 속도가 일정해진 다음 셔터를 열어 증착을 시작하였다. F₄-TCNQ를 CuPc층에 도핑하기 위해서 두 개의 히팅 보트를 준비하여 공증착을 수행하였다. 본 실험에서는, F₄-TCNQ가 도핑된 CuPc 박막을 70 nm 정도로 조절하여 그 특성을 조사하였다. CuPc 박막은 3.0×10^{-5} Pa의 압력하에서 기판과의 거리를 10 cm로 고정하여 보트에 일정한 전압을 걸어 보트에 열을 가했다. 이때의 박막은 두께 70 nm, 증착 속도는 약 1.1 Å/s였으며, CRTM-6000에 의해 실시간으로 증착 속도의 변화를 보면서 증착 층의 두께를 조절하였다.

제조된 박막의 두께를 확인하고 박막의 제조 방법에 따른 박막의 모폴로지와 토폴로지 변화를 고찰하기 위하여 주사전자현미경(SEM, scanning electron microscope, HITACHI S-4200)과 원자탐침현미경(AFM, atomic force microscopy)을 각각 사용하였다. 박막의 분자배열을 분석하기 위해 X선 회절 분석기(XRD, X-ray diffraction, X'pert PRO MRD)를 사용하였다. 주사범위는 $2\theta=1-40^\circ$, K- α (1.540598 nm) 선으로 측정되었으며, 음극은 copper (Cu)를 사용하였다.

유기 태양전지의 전기적 특성 측정. 진공 증착법으로 제조된 CuPc: F₄-TCNQ(5 wt%) 정공 수송층을 이용하여 ITO/CuPc: F₄-TCNQ/CuPc:C60(blending ratio 1:1)/C60/BCP/LiF/Al의 이중 접합 구조를 가지는 p-i-n형 유기 태양전지 소자를 제조하였다. 유기 소자는 투명전극인 ITO 위에 정공 주입층인 PEDOT:PSS, 정공 수송층인

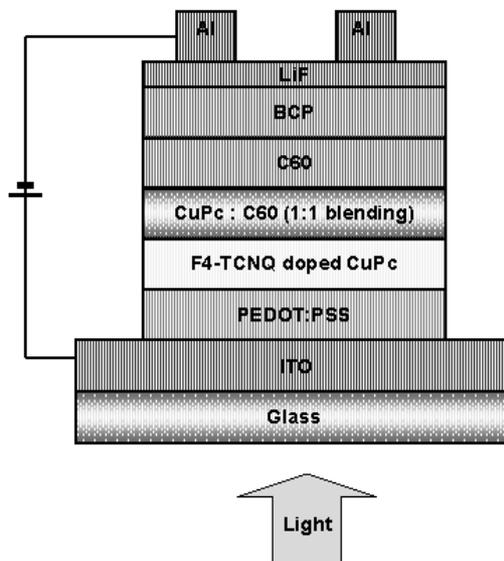


Figure 2. Configuration of multi-layered photovoltaic device.

CuPc: F₄-TCNQ 박막(70 nm), 광학 활성층인 CuPc:C60(blending ratio 1:1), 전자 수송층인 C60(70 nm), 정공 차단층인 BCP(6 nm), LiF(1 nm), Al(100 nm), 층으로 구성되었다. 유기 소자의 전기적 특성을 알아보기 위해 소자의 ITO 쪽에는 양극을 연결하고 Al 쪽에는 음극을 연결하여 전류밀도-전압 특성(current density-Voltage (J-V) characteristics)을 측정하였다. 광원으로는 제논 램프(100 mW/cm²)를 사용하였으며 ITO와 Al이 교차하는 지점(active area, 0.03 cm²)에 광원을 입사시켰다. 광전류는 전압·전류원인 Keithley 2400 Source Measure Unit를 이용하여 측정하였다. Figure 2는 전류밀도-전압 특성 측정을 위해 제작한 p-i-n형 유기 박막 태양전지의 모식도이다.

결과 및 토론

PEDOT:PSS 코팅 층의 플라즈마 표면 처리. 스핀 코팅에 의해서 제조된 PEDOT:PSS 층의 플라즈마 표면 처리 전후의 표면 변화를 관찰한 SEM 이미지를 Figure 3에 보였다. 열처리 과정을 거친 PEDOT:PSS 코팅 층은 매우 균일한 표면을 보여 주고 있으며, 상압 플라즈마 처리를 거친 후 표면이 미세하게 거칠어 졌음을 확인하였다. PEDOT:PSS 용액은 휘발성이 강하여 코팅이 이루어지는 동안 캡을 덮어 코팅이 건조되지 않도록 용매의 포화 상태를 유지하면서 PEDOT:PSS 박막 코팅을 행하였다. 또한, 적절한 열처리는 계면간의 접촉을 원활하게 하고 박막 표면의 미세 파열이나 공극 형성을 제어하는 역할을 한다.

CuPc:F₄-TCNQ 박막의 모폴로지. 플라즈마 표면 처리된 PEDOT:PSS 층 위에 진공 증착된 CuPc 박막과 CuPc: F₄-TCNQ 박막의 AFM 3차원 이미지를 Figure 4에 나타내었다. CuPc 박막의 R_{rms} 값은 4.76 nm이며, F₄-TCNQ 가 5 wt% 도핑된 CuPc:F₄-TCNQ 박막의 R_{rms} 값은 1.21로 나타났다. C60, F₄-TCNQ 등이 유기 반도체 재료에 도핑되는 경우 유기 반도체 재료의 π -결합과의 상호 작용으로 물리적인 가교 현상을 초래하여 박막의 안정성이 향상되는 효과가 있으며, 이러한 물리적인 가교 현상에 의해 분자간의 끌어 당기는 힘

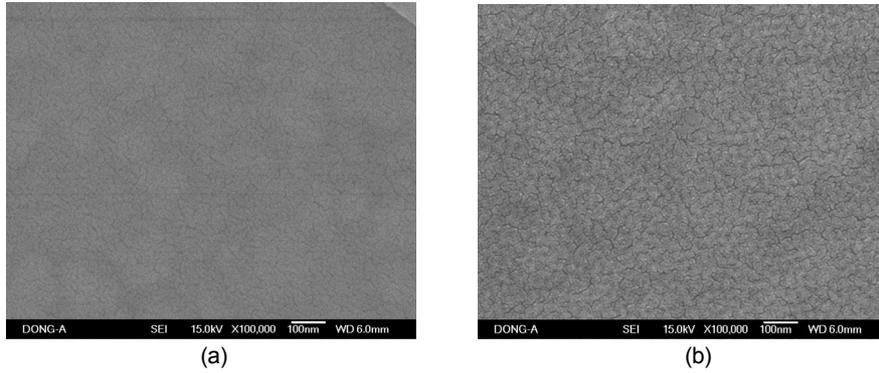


Figure 3. SEM images of PEDOT:PSS thin film before plasma treatment (a); after plasma treatment (b).

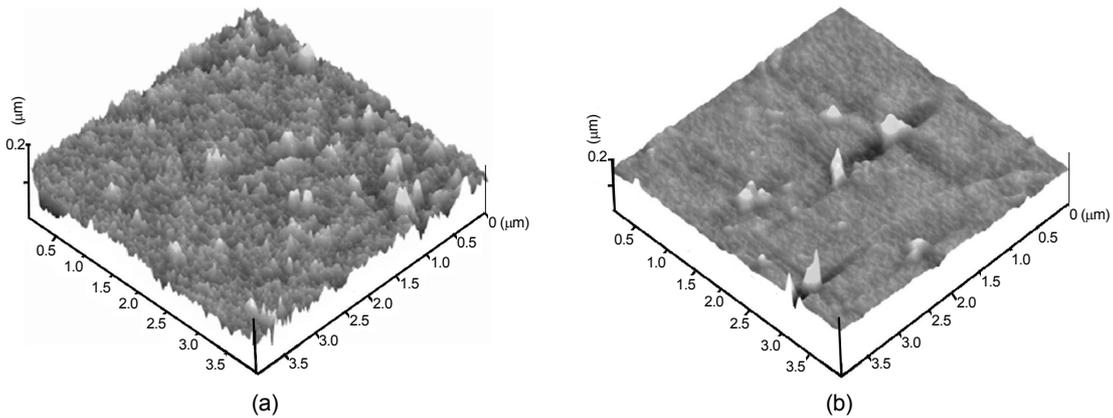


Figure 4. 3D AFM images of vacuum-deposited thin film; CuPc thin film as deposited (a); CuPc:F₄-TCNQ thin film as deposited (b).

이 증가되어 박막의 조밀도와 균일성이 향상될 것으로 기대된다.^{36,37} 이러한 도핑에 의해 박막 내에서의 전하 이동도가 향상되는 것으로 관찰되었으며, 아울러 유기 분자간의 거리를 단축시키는 결과를 가져다 준다. 이러한 현상은 p-i-n형 유기 태양전지의 혼합 층을 도입한 이중 접합 구조에서 여기자의 효율적인 확산을 유도하기 때문에 결과적으로 에너지 전환 효율에 영향을 줄 것으로 기대된다. 유기 분자의 도핑에 의해서 기대할 수 있는 또 다른 효과는, Figure 4(b)에서 나타나듯이 박막의 표면을 매우 균일하면서 조밀하게 만든다. 이러한 토폴로지 특성을 가지는 유기 박막은 태양전지 소자의 적층 구조 내에서 계면 간의 접촉을 원활하게 하는 것으로 보고되고 있다.³⁴

또한, 제조된 박막의 분자 배열성을 분석하기 위한 XRD 결과를 Figure 5에 도시하였다. XRD 분석을 위해서 특별히 800 nm의 두꺼운 박막이 제조되었다. CuPc의 경우 매우 결정성이 강하여 자연 입자 상태일 때는 β-상 결정체로 존재하며,⁵ 진공 증착으로 제조된 CuPc 박막과 CuPc:F₄-TCNQ 박막은 Figure 5(a),(b)에 보이는 바와 같이 모두 비결정성이다. 일반적으로 CuPc 박막은 시간이 흐르면서 결정성 박막으로 변하는 것으로 보고되었지만, CuPc:F₄-TCNQ 박막의 경우 도핑된 유기 분자인 F₄-TCNQ가 결정 성장의 제한 요인(limiting factor)으로 작용하여 박막의 결정성이 뚜렷하게 관찰되지 않았다.³⁵ CuPc 박막에서 국부적인 결정성은 불균일한 전하 이동을 초래하여 박막 소자의 성능 저하의 원인이 되기도 한다. 광활성층으로 사용되어진 CuPc:C60(blending ratio 1:1) 층에 대해서는 결정성이 관찰

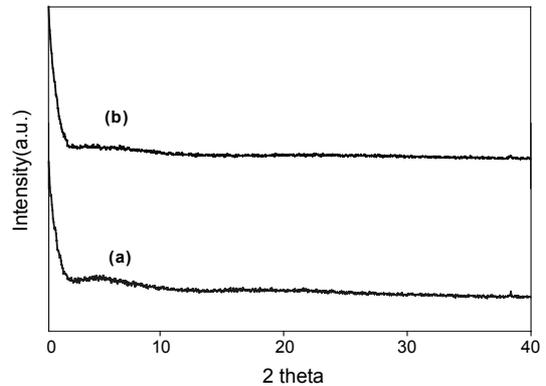


Figure 5. XRD analysis of vacuum-deposited thin film; CuPc thin film as deposited (a); CuPc:F₄-TCNQ thin film as deposited(b).

되지 않는 것으로 보고되었다.³⁸

CuPc:F₄-TCNQ 박막의 흡수 스펙트럼. CuPc와 CuPc:F₄-TCNQ 박막의 흡수 스펙트럼을 Figure 6에 나타내었다. 주요 파장에서의 광 에너지 흡수 스펙트럼에 나타나는 피크 강도를 정확하게 비교하기 위하여 박막의 두께를 70 nm로 유지하였으며, λ=500-550 nm에서의 피크 강도 값이 거의 일정하게 유지되고 있어서 다른 파장에서의 상대 변화 비교가 가능하다. CuPc의 특징적인 피크는 λ=620 nm와 λ=

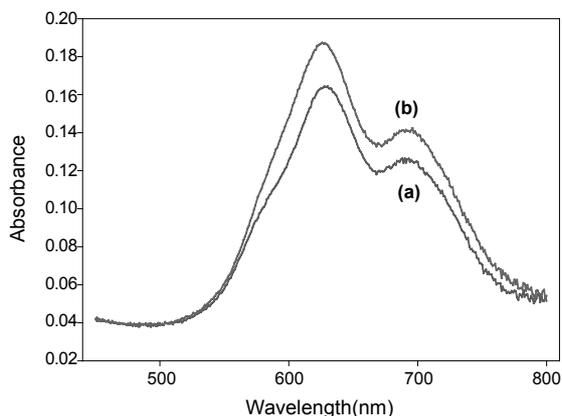


Figure 6. Absorbance spectra of thin films; CuPc thin film as deposited (a); CuPc: F₄-TCNQ thin film as deposited (b).

690 nm에서 보이며, 이들 과정에서 광에너지가 흡수되는 강도의 변화를 분석하여 도핑 물질에 대한 이들 피크 강도의 의존성을 파악할 수 있다. 전반적으로, $\lambda=620$ nm 이상의 파장 영역에서 광에너지의 흡수 강도가 증가하였으며, 이것은 광에너지의 흡수 강도가 증가하는 박막을 사용한 유기 태양전지의 에너지 전환 효율이 상대적으로 증가할 수 있음을 의미한다.³ 또 다른 해석의 가능성으로, $\lambda=620-690$ nm 영역 또는 그 이상의 영역에서 흡수 강도의 증가는 CuPc 분자들이 단분자 형태로 박막 내에 고르게 분산되어 있음을 의미한다.³ 이 파장보다 낮은 영역에서의 흡수 강도 증가는 2개 이상의 CuPc 분자가 응집되어 있을 가능성이 크다는 것을 나타내며, 본 연구에서 제작된 박막에서는 이 영역에서의 흡수 강도는 도핑 전후를 비교할 때 큰 변화가 없음을 보여 준다. 즉, 이것은 작은 분지량의 유기 분자가 도핑되면서 박막 내에 CuPc 분자가 응집된 형태로 존재할 가능성보다 분자 단위로 균일하게 분산될 가능성이 더 컸음을 의미한다. 이것은 앞의 XRD 결과와 일치하는 것으로, 도핑에 의해 제조된 박막에서 CuPc 분자의 응집체로 인한 결정성이 관찰되지 않음이 XRD 결과로 이미 확인되었다.

광전변환 특성. 유기 태양전지가 빛을 받았을 때는 광전력 효과에 의해 광전류를 측정할 수 있으며, 이때 함께 계산되는 변수로는 단락 전류(J_{sc}), 개방 전압(V_{oc}), 충전 인자(FF)와 가장 중요한 에너지 전환 효율(η_p)이 있다. 광활성층으로 사용되어진 CuPc:C60 (blending ratio 1:1) 층에 대해서는 여러 문헌에서 보고된 바와 같이, C60의 비율이 50-75 wt% 사이에서 높은 단락 전류, 충전 인자, 에너지 전환 효율에서 두드러진 향상이 관찰되었다.^{3,5} 이것은 C60의 첨가로 구조적 조밀성을 확보하면서 광여기된 전하의 이동이 획기적으로 향상되었기 때문이다. 본 연구에서의 p-i-n형 유기 태양전지는 이러한 조건을 가지는 CuPc:C60 (blending ratio 1:1) 광활성층을 도입하고, 아울러 유기 분자가 도핑된 정공 수송층의 광전기 특성 변화를 AM 1.5의 태양광에서 측정하여 고찰하였다. 또한, ITO와 p형 층 사이에 PEDOT:PSS 등과 같은 경계층을 두어 주입되는 전류를 증가시킬 수 있으며, 결과적으로 광전기 효과를 상승시키게 된다. ITO와 정공수송층 접촉 계면 특성은 전자 또는 전하 이동이 성능 향상을 저해하는 제한 요인(limiting factor)으로 작용할 수 있으며, 이 접촉 계면에서의 제한 요인을 극복하기 위해서 이 계면에 새로운 경계층 도입을 고려할 필요가 있다.⁵ 이런 제한 요인은 광활성층에도 동일하게 존재

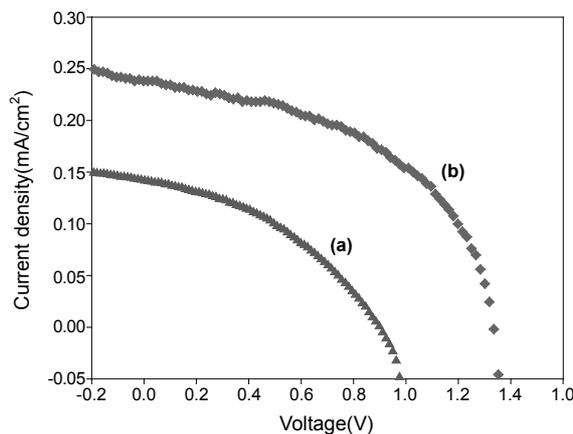


Figure 7. J-V characteristics of multi-layered photovoltaic devices; ITO/PEDOT:PSS/CuPc/CuPc:C60 (blending ratio 1:1)/C60/BCP/LiF/Al (a); ITO/CuPc:F₄-TCNQ/CuPc:C60 (blending ratio 1:1)/C60/BCP/LiF/Al (b).

하여, 이를 극복하고자 CuPc에 C60을 혼합한 복합층을 사용하게 된다. 이러한 개념들은 본 연구에서도 적용되어 PEDOT:PSS 층을 도입한 ITO/PEDOT:PSS/CuPc:F₄-TCNQ (5 wt%)/CuPc:C60 (blending ratio 1:1)/C60/BCP/LiF/Al의 이중 접합 구조를 가지는 p-i-n형 유기 박막 태양전지 소자를 제조하였다. 소자에서 정공수송층을 단독으로 사용하는 것보다 양전극으로부터 p형 층으로 정공주입 시 에너지장벽을 낮추어 보다 효과적인 정공주입이 가능하도록 ITO의 일함수 값과 비교하였을 때 에너지 장벽이 최소로 되는 PEDOT:PSS 층을 도입하였으며, 아울러 열적 안정성 측면에서 우수한 성능을 보이는 고분자 소재가 본 연구에서 의도적으로 선택되었다. 유기 태양전지의 p형 층에서 CuPc 단독으로 사용할 때와 F₄-TCNQ가 5 wt% 도핑된 CuPc:F₄-TCNQ 층을 사용할 때의 J-V (전류밀도-전압) 특성을 Figure 7에 나타내었다. 이때 사용된 정공 수송층의 두께는 70 nm로 유지하였으며, 그 이유는 두께가 얇을수록 전류 주입에 따른 저항의 감소로 전류 밀도 증가 효과를 가져오게 되므로 여러 태양전지의 성능 인자를 향상시키는 효과를 기대할 수 있기 때문이다. 유기 태양전지의 정공 수송층에 F₄-TCNQ를 도핑함으로써 CuPc:C60 층의 경우와 마찬가지로 균일한 매질을 형성할 뿐만 아니라 이로 인하여 유기 분자간의 거리가 짧아져 전하의 이동을 원활하게 하여 주입 전류 (injection current)를 상승시키는 효과가 있을 것으로 판단된다.^{3,4,6,7} 또한, F₄-TCNQ의 도핑에 의해서 표면이 보다 균일하게 되어 PEDOT:PSS 층과의 계면에서 보다 원활한 접촉이 일어날 것으로 판단된다. 결과적으로, 본 과제에서 제조되는 유기 태양전지의 정공 수송층을 CuPc 층 단독으로 사용할 경우보다 F₄-TCNQ가 5 wt% 도핑된 CuPc:F₄-TCNQ 층으로 사용할 경우에 보다 향상된 J-V (전류밀도-전압) 특성을 보여 주었다. 이것은 정공 수송층으로 F₄-TCNQ가 5 wt% 도핑된 CuPc:F₄-TCNQ 층을 사용하였을 때 주입 전류의 향상 등 언급된 복합적인 효과가 동시에 작용하여 향상된 J-V 특성을 보여 주고 있다. J-V 특성 향상은 유기 태양전지의 성능 향상으로 이어진다. 향상된 소자의 변수 값을 열거하면, 단락 전류는 0.15에서 0.25로, 개방 전압은 0.97에서 1.35로, 충전 인자는 0.54에서 0.47로, 광전 전환 효율은 0.09에서 0.16으로 향상되었다. 유기 태양전지의 V_{oc} 의 경우, 전자 받게의

Table 1. The Features of Multi-layered Photovoltaic Devices; ITO/PEDOT:PSS/CuPc/CuPc:C60(blending ratio 1:1)/C60/BCP/LiF/Al (a) and ITO/CuPc:F₄-TCNQ/CuPc:C60(blending ratio 1:1)/C60/BCP/LiF/Al (b)

	(a)	(b)
Short-circuit current (J_{sc} (mA/cm ²))	0.15	0.25
Open-circuit voltage (V_{oc} [V])	0.97	1.35
Fill Factor (FF [%])	0.54	0.47
Power conversion efficiency (η_e [%])	0.09	0.16

LUMO 준위와 전자 주계의 HOMO 준위 차이에 의하여 결정되는데, 정공 수송층인 CuPc 층에 강한 전자 받게 물질인 F₄-TCNQ를 소량 도핑하게 되면 기존 CuPc 층의 HOMO 준위의 이동을 초래하여 결과적으로 소자의 개방 전압이 향상된 것으로 판단된다.³⁹ 또한, 광전류의 증가 원인은 보다 조밀해진 모폴로지와 강한 전자 받게 물질인 F₄-TCNQ의 도핑에 의하여 전류 밀도가 증가하여 결과적으로 소자의 광전류 증가를 초래한 것으로 판단된다. 제조된 p-i-n형 유기 태양전지 소자의 성능 변수 값들을 Table 1에 정리하였다.

결 론

본 연구에서는 유기 태양전지의 성능 향상을 위하여 정공 수송층인 CuPc 층에 강한 p형 유기 반도체인 F₄-TCNQ 유기 분자를 도핑하여 ITO/PEDOT:PSS/CuPc: F₄-TCNQ(5 wt%)/CuPc:C60(blending ratio 1:1)/C60/BCP/LiF/Al의 이중 접합 구조를 가지는 p-i-n형 유기 박막 태양전지 소자를 제조하여 성능 평가를 하였다. 정공 수송층인 CuPc 층에 F₄-TCNQ를 도핑함으로써 에너지 흡수 스펙트럼에서 흡수 강도 증가를 확인하였으며, 박막에서 유기 분자의 분산성 향상, 주입 전류 향상 효과 등을 통하여 결과적으로 p-i-n형 유기 박막 태양전지의 성능이 향상되는 것으로 확인되었다. 제조된 유기 태양전지의 에너지 전환 효율(η_e)은 0.16%로 실리콘 태양전지와 비교하여 낮은 성능을 보이며, 이것은 유기 박막 태양전지에서 성능향상을 위한 다양한 노력들이 필요함을 보여준다.

감사의 글: 본 연구는 국제과학기술협력재단(K20601000004-08E0100-00430)과 Brain Korea 21 프로젝트의 지원에 의해 수행되었습니다.

참 고 문 헌

- C. W. Tang and S. A. VanSlyke, *Appl. Phys. Lett.*, **51**, 913 (1987).
- M. A. Baldo, D. F. O' Brien, Y. You, A. Shoustikov, S. Sibley, M. E. Thompson, and S. R. Forrest, *Nature (London)*, **395**, 151 (1998).
- B. P. Rand, J. Xue, S. Uchida, and S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.*, **98**, 124902 (2005).
- S. E. Shaheen, C. J. Brabec, and N. S. Sariciftci, *Appl. Phys. Lett.*, **78**, 841 (2001).
- S. M. Schultes, P. Sullivan, S. Heutz, B. M. Sanderson, and

- T. S. Jones, *Mater. Sci. Eng. C*, **25**, 858 (2005).
- J. Drechsel, B. Männig, F. Kozlowski, D. Gebeyehu, A. Werner, M. Koch, K. Leo, and M. Pfeiffer, *Thin Solid Films*, **451**, 515 (2004).
- D. Gebeyehu, B. Maennig, J. Drechsel, K. Leo, and M. Pfeiffer, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **79**, 81 (2003).
- V. Tripathi, D. Datta, G. S. Samal, A. Awasthi, and S. Kumar, *J. Non-Crystalline Solids*, **354**, 2901 (2008).
- J. Xue, B. P. Rand, S. Uchida, and S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.*, **98**, 124903 (2005).
- G. Hadziioannou and P. F. van Hutten, Editors., *Semiconducting Polymers: Chemistry, Physics and Engineering*, WILEY-VCH Verlag GmbH, Weinheim, Federal Republic of Germany, 2000.
- G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelene, F. Wudl, and A. J. Heeger, *Science*, **270**, 1789 (1995).
- P. Peumans, V. Bulović, and S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.*, **76**, 2650 (2000).
- J. H. Park and J. Y. Soul, *Korean Chem. Eng. Res.*, **42**, 269 (2004).
- C. J. Brabec, J. A. Hauch, P. Schilinsky, and C. Waldauf, *MRS Bulletin*, **30**, 50 (2005).
- M. A. Green, *Silicon Solar Cells: Advanced Principles and Practice*, Bridge Printery, Sidney, 1995.
- M. I. Hoffert *et al.*, *Science*, **298**, 981 (2002).
- A. Goetzberger, C. Hebling, and H. -W. Schock, *Mater. Sci. Eng. R*, **40**, 1 (2003).
- T. Fromherz, F. Padinger, D. Gebeyehu, C. Brabec, J. C. Hummelene, and N. S. Sariciftci, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **63**, 61 (2000).
- J. Y. Kim, K. Lee, N. E. Coates, D. Moses, T. Q. Nguyen, M. Dante, and A. J. Heeger, *Science*, **317**, 222 (2007).
- C. J. Brabec, N. S. Sariciftci, and J. C. Hummelene, *Adv. Funct. Mater.*, **11**, 15 (2001).
- P. Peumans, A. Yakimov, and S. R. Forrest, *J. Appl. Phys.*, **93**, 3693 (2003).
- B. A. Gregg, *J. Phys. Chem. B*, **107**, 4688 (2003).
- J. Xue, S. Uchida, B. P. Rand, and S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.*, **85**, 5757 (2004).
- J. Xue, B. P. Rand, S. Uchida, and S. R. Forrest, *Adv. Mater. (Weinheim, Ger.)*, **17**, 66 (2005).
- F. Padinger, R. Rittberger, and N. S. Sariciftci, *Adv. Funct. Mater.*, **13**, 85 (2003).
- J. J. Dittmer, R. Lazzaroni, P. Leclere, P. Moretti, M. Granstrom, K. Petritsch, E. A. Marseglia, R. H. Friend, J. L. Bredas, H. Rost, and A. B. Holmes, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **61**, 53 (2000).
- W. Geens, T. Aernouts, J. Poortmans, and G. Hadziioannou, *Thin Solid Films*, **438**, 403 (2002).
- W. Geens, S. E. Shaheen, B. Wessling, C. J. Brabec, J. Poortmans, and N. S. Sariciftci, *Org. Electron.*, **3**, 105 (2002).

29. T. Martens, J. D' Haen, T. Munters, Z. Beelen, L. Goris, J. Manca, M. D' Olieslaeger, D. Vanderzande, L. De Schepper, and R. Andriessen, *Synth. Met.*, **138**, 243 (2003).
30. M. Drees, K. Premaratne, W. Graupner, J. R. Heflin, R. M. Davis, D. Marciu, and M. Miller, *Appl. Phys. Lett.*, **81**, 4607 (2002).
31. G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelen, F. Wudl, and A. J. Heeger, *Science*, **270**, 1789 (1995).
32. P. Peumans and S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.*, **29**, 126 (2001).
33. P. Peumans, V. Bulovic, and S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.*, **76**, 2650 (2000).
34. M. Vogel, S. Doka, C. Breyer, M. C. Lux-Steiner, and K. Fostiropoulos, *Appl. Phys. Lett.*, **89**, 163501 (2006).
35. J. H. Schön, Ch. Kloc, E. Bucher, and B. Batlogg, *Nature (London)*, **403**, 408 (2000).
36. J. Y. Lee and H. K. Jang, *J. Appl. Phys.*, **88**, 183502 (2006).
37. Y. Y. Yuan, S. Han, D. Grozea, and Z. H. Lu, *Appl. Phys. Lett.*, **88**, 093603 (2006).
38. L. Lozzi, S. Santucci, and S. La Rosa, *Appl. Phys. Lett.*, **88**, 133505 (2006).
39. S. G. Noh, S. H. Kim, J. J. Yang, C. H. Lee, and J. Y. Kim, *J. Korean Phys. Soc.*, **53**, 1551 (2008).