유기태양전지 개념/원리 및 계면공학

DOI: 10.3938/PhiT.26.028

문상훈·최효성

Interfacial Engineering for Organic Solar Cells

Sang Hoon MOON and Hyosung CHOI

Organic solar cells (OSCs) have been considered promising renewable energy source because of compatibility with flexible, low weight, large area device application, low cost and solution processibility. Organic solar cells with bulk heterojunction (BHJ) structure with polymer donor and fullerene acceptor have recently achieved power conversion efficiency of 10% and have potential application to commercial use. For realizing this goals, Interfacial engineering is required for achieving enhanced charge transport and collection, forming interpenetrating network of active layer and protecting degradation of adjacent layers from water and oxygens.

서론

현재 상용화된 다결정 실리콘 태양전지는 원료물질의 가격이 높으며, 복잡한 제작공정으로 대형화 및 대량 생산이 어렵고, 두꺼운 소자 두께가 요구되어 기술 발전에 한계에 도달했다. 한편, 고분자 태양전지(polymer solar cells)를 포함한 유기 태양전지는 1990년대 Heeger 그룹에 의해 발표된 이후 차세대 태양전지 기술로 연구되어왔다.^[1] 최근 10% 이상의 효율을 달성하여 상용화의 가능성을 보이고 있다.^[2-4]

유기태양전지는 수백 나노미터 수준의 매우 얇은 광활성층을

요구하며 이에 따라 플렉서블 태양전지, 저중량 태양전지, 반투명 태양전지와 같이 소자 구조의 한계로부터 자유롭다.^[5-7] 또한 증착에 의한 코팅이 아닌 물투를 공정과 같은 저비용의 용액기반 공정이 가능하며 대면적의 태양전지 제작 측면에서도 강점을 보이고 있어^[8,9] 다른 스마트 소자에도 높은 활용성이 기대된다.

최근 새로운 도너 물질 및 억셉터 물질의 개발 모폴로지 제어, 유기태양전지의 새로운 소자 구성, 제조 공정의 개선으로 에너지 변환효율이 개선되고 있으며, 앞으로도 획기적인 물질의 개발이 일어날 것으로 기대되고 있다. 유기태양전지의 상용화를 위해서는 앞으로 10-15% 수준의 소자 효율 향상이 이뤄져야 할 것으로 전망되고 있다.

유기태양전지 개념/원리

먼저 유기태양전지의 구조는 전자 및 정공의 수집 방향에 따라 정구조(conventional structure) 및 역구조(inverted structure)로 나뉜다(그림 1). 정구조에서 빛이 투과하는 투명 전극 방향으로 정공이 도달하는 한편 역구조에서는 투명 전극 방향으로 전자가 도달한다. 정구조를 기준으로 양극(anode)으로 일함수(work function)가 높은 물질(ex, indium tin oxide, ITO)

REFERENCES

- [1] G. Yu, J. G., J. C. Hummelen and A. J. H. F. Wudi, Science **270**, 1789 (1995).
- [2] J. D. Chen, *et al.*, Adv Mater **27**, 1035 (2015).
- [3] Y. Liu, *et al.*, Nat Commun. **5**, 5293 (2014).
- [4] Z. He, *et al.*, Nature Photonics **6**, 593 (2012).
- [5] M. Peng and D. Zou, J. Mater. Chem. A **3**, 20435 (2015).
- [6] Jong Hyuk Yim, S.-y. Joe, Christina Pang, Kyung Moon Lee, Huiseong Jeong, Ji-Yong Park, Yeong Hwan Ahn, John C. de Mello and Soonil Lee, ACS Nano **8**, 2857 (2014).
- [7] C.-C. Chen, *et al.*, Energy & Environmental Science **6**, 2714 (2013).
- [8] H. Youn, H. J. Park and L. J. Guo, Small **11**, 2228 (2015).
- [9] M. Yi, *et al.*, Solar Energy Materials and Solar Cells **153**, 117 (2016).

저자약력

문상훈 학생은 2015년 삼육대학교 화학과에서 학사학위를 취득하였고, 현재 까지 한양대학교 화학과에서 석사과정을 진행하고 있다.

최효성 교수는 2013년 울산과학기술원 에너지공학과에서 박사학위를 취득하였고, 2014년 University of California Santa Barbara에서 박사 후 연구원으로 재직 한 후 2015년부터 현재까지 한양대학교 화학과에서 교수로 재직 중이다.

Fig. 1. (a) Conventional and (b) inverted structure of OSCs.

Fig. 2. Mechanism of exciton generation, diffusion, dissociation, and charge transport/collection.

을, 전자가 도달하는 음극(cathode)으로는 일함수가 낮은 물질(ex, Al, Ca)를 이용하여 ITO 전극 방향으로 정공을 흐르게 한다. 광활성층으로는 공통적으로 π -공액 고분자 도너 및 풀러렌 유도체 역셉터를 사용한다.^[10]

유기태양전지 소자에서 광자가 광전류로 전환되는 원리가 그림 2에 나타나 있다. 광자가 자유 캐리어로 변환되는 데는 엑시톤 생성(exciton generation), 엑시톤 확산(exciton diffusion), 엑시톤 분리(exciton dissociation) 및 전하 수송(charge transfer), 캐리어 수집(carrier collection)의 4단계가 필요하다.^[11,12]

먼저 입사한 광자가 유기태양전지 소자 내의 광활성 물질에 의해 흡광된다. 그러면 공액 이중결합 고분자의 파이결합 내의 전자가 들떠 정전기력으로 결합한 전자-정공 쌍 여기 상태인 엑시톤이 생성된다. 중성 엑시톤은 공간적으로 유기물 내의 불균등한 축적에 의해 끌려 임의의 방향으로 확산하다가 역셉터 물질과의 계면에서 전자와 정공쌍으로 분리되고 이 캐리어가 원하는 방향으로의 분자단으로 각각 이동하여 최종적으로 전극에 도달하여야 전류가 발생한다. 도너와 역셉터의 LUMO(lowest occupied molecular orbital)와 HOMO(highest occupied molecular orbital) 사이의 에너지 상쇄가 충분히 크다면, 엑시톤은 도너와 역셉터의 계면에서 이들 전자 정공 쌍은 내부 전기장의 도움으로 자유 전하로 분리되고, 음극과 양극 사이의 일함수 차이에 기인하는 내부전위의 영향으로 이들 전자-정공 쌍은 자유전하로 분리된다. 내부 전기장에서 자유캐리어는 유

Fig. 3. Photovoltaic parameters.

기 물질을 통해 드리프트되어 외부 회로에 의해 전극으로 수집되고 최종적으로 광전류를 생성하게 된다.

태양전지는 암조건에서 단순한 다이오드이며 빛이 조사됨에 따라 전류가 생성된다. 도너 고분자 층의 밴드갭(band gap) 보다 큰 에너지를 가진 빛이 태양전지에 조사되면 전기장의 영향으로 엑시톤이 분리되고 전극으로 각각의 캐리어가 수집된다. 외부 회로를 단락시키면 회로를 따라서 전류가 흐르고 이 전류를 단락전류(short circuit current, J_{sc})라고 한다(그림 3). 단락전류는 태양전지가 가질 수 있는 최대 전류의 값이며 이상적인 경우 단락전류와 광생성 전류는 같다. 한편 입사광으로 인해 전기 극성이 다른 전자와 정공이 서로 다른 쪽에 몰려있게 되어 광기전력이 발생한다. 태양전지 양단을 개방하여 전류를 0으로 만들면 개방전압(open circuit voltage, V_{oc})만큼의 전압 차이가 생긴다. 태양전지의 전압-전류 곡선은 암상태의 전류-전압 곡선에 광생성 전류값을 중첩시켜 얻을 수 있다. 태양전지의 부하저항의 크기 조절을 통해 최대 동작전류와 최대 동작전압의 곱을 얻을 수 있고, 개방전압과 단락전류의 곱으로 나누면 곡선인자(fill factor, FF)를 얻을 수 있다. 곡선인자에 영향을 주는 요소로 물질 자체의 수직 저항성분인 직렬저항(series resistance, R_s) 및 누설저항을 나타내는 병렬저항(shunt resistance, R_{sh})이 있는데 각각 전류-전압 곡선에서 y절편 또는 x절편에서 기울기의 역수를 취하고 소자의 면적을 나누어 값을 얻을 수 있다. 마지막으로 빛으로 입사된 에너지와 최대 출력에너지의 비를 구하고 태양전지의 면적(A)을 나누면 소자의 에너지전환효율(energy efficiency)을 구할 수 있다.^[13]

REFERENCES

- [10] M. R. Choi, *et al.*, Angew Chem Int Ed Engl **50**, 6274 (2011).
- [11] H. Zeng, *et al.*, Polymers **7**, 333 (2015).
- [12] S. Lattante, Electronics **3**, 132 (2014).
- [13] Seung Kyu Ahn, *et al.*, Polymer Science and Technology **22**, 570 (2011).

Fig. 4. Chemical structure of PEDOT:PSS.

유기태양전지의 계면공학

유기태양전지의 구조에서 π -공액 고분자 도너 및 풀러렌 유도체 엑셉터를 사용한 광활성층의 형성 시 유기물의 제한된 캐리어 모빌리티 및 엑시톤 확산거리(~20 nm)로 인한 저효율을 보이는 bilayer 구조 대신 도너 물질과 엑셉터 물질이 interpenetration 네트워크를 형성하는 bulk heterojunction(BHJ) 구조가 이용된다. BHJ 구조에서 도너 및 엑셉터 물질은 무작위로 분산되며 이로 인해 양극과 음극 모두에 도너, 엑셉터 두 물질의 접촉이 일어나게 된다. 그 결과, 양 전극에서의 전자와 정공 캐리어들의 재결합이 커지게 되고 이로 인한 에너지변환 효율의 감소를 막을 계면층(interfacial layer)의 적용이 요구된다.^[11,14]

계면층은 계면층 위에 형성되는 광활성층의 표면 모폴로지에 영향을 주며, 광활성층과 전극 사이의 전기적 접촉을 최적화하여 전하의 수송과 수집을 향상시켜 소자 성능을 개선한다. 광활성층의 분해를 촉진시키는 화학종의 접근을 막아 소자의 안정성을 개선시킬 수 있으며, 계면층의 용매에 대한 선택적 용해도를 이용해 새로운 층의 도입에 따른 기존 층의 손실을 막을 수 있으며, 전극의 일함수를 조정하여 소자의 내부전위 증가를 유도할 수 있다. 계면층은 전하 캐리어의 선택성에 따라 전자수송층(electron transport layer, ETL), 정공수송층(hole transport layer, HTL)으로 구분된다. 유기태양전지의 정구조에서 정공수송층은 양극 ITO 후면 및 광활성층의 전면, 전자수송층은 광활성층의 후면 및 음극 Al 전극의 전면에 코팅된다. 따라서 광활성층에 빛이 도달하기 위해서는 정구조에 이용되는 정공수송층은 광활성층의 흡광 영역대에 해당하는(주로 가시광선) 파장의 빛에 대한 높은 투과도가 요구된다.

계면층으로 쓰이는 물질로 유기물로는 고분자, 단분자, 그래핀 산화물, 풀러렌 유도체가 있으며 금속 산화물들이 이용 및 연구되고 있다.

1. 고분자 계면층

(1) Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)과 Polyaniline 유도체 Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) 유도체로 대표적인 물질인 poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate) (PEDOT:PSS)(그림 4)는 우수한 전기적 특성과 가시광선 영역에의 높은 투과도, 소자 제작에의 용액공정 호환성, 플렉서블 소자로의 응용가능성, 안정성으로 투명 전극 및 정공수송층 물질로 각광 받아왔다. 수용액 기반의 공정으로 유기용매를 통한 선택적 용해성으로 다층 구조 소자 형성에도 유리하며, 고온 공정이 불필요하여 유연소자 공정에도 응용할 수 있다.

PEDOT:PSS는 hole transporting layer로의 적합한 일함수(5.0 eV)를 가지고 효과적으로 정공을 수송한다. PEDOT 자체는 대다수의 용매에 녹지 아니하며 용해도를 높이기 위해 polystyrene sulfonate(PSS)를 이용하여 수용액 상에 분산시킨다. 수용액 내에서 hydrophobic conductive PEDOT은 hydrophilic insulating PSS에 둘러싸인 안정된 core-shell 구조를 유지하고 소자로의 박막 코팅 후에도 그 구조는 유지된다. PSS shell은 PEDOT 사슬 간의 전하이동을 제한하며 그 결과 상대적으로 낮은 전도성을 보여주어 응용에의 한계점으로 지목되고 있다.^[15]

DMSO와 같은 이차 도펀트를 도입하거나,^[16] insulating PSS를 제거를 통한 전도성 향상을 목적으로 하는 연구가 진행되고 있다. 한편 PEDOT:PSS는 PSS의 $-SO_3^-$ 음전하의 존재로 산성으로 인접한 ITO 전극을 분해로 인한 인듐과 주석의 광활성층으로의 침투로 소자 기능이 잃기 쉬우며, PSS의 존재로 인한 흡습성을 지녀,^[17,18] 소자의 인접한 층의 화학종의 degradation을 촉진하고 PEDOT:PSS 기반 태양전지의 낮은 대기 안정성을 초래한다. 이를 해결하기 위해 pH-neutral PEDOT:PSS 또는 대체 물질을 찾는 연구가 진행되고 있다.

이에 더하여 Polyaniline 유도체인 based on poly(4-styrenesulfonate)-*g*-polyaniline(PSS-*g*-PANI) 정공수송층 또한 개발되었다.^[10] 이 물질은 자기-도핑형 전도성 고분자로 perfluorinated chains에 의한 높은 ionization potential로 큰 일함수 조정 능력(최대 6.09 eV)이 있는 것이 확인되었다.

REFERENCES

- [14] J. D. Servaites, M. A. Ratner and T. J. Marks, *Energy & Environmental Science* **4**, 4410 (2011).
- [15] S. Kim, *et al.*, *Adv Mater* **28**, 10149 (2016).
- [16] M. Donoval, *et al.*, *Applied Surface Science* **395**, 86 (2017).
- [17] J. Zhou, *et al.*, *J. Mater. Chem. C* **2**, 9903 (2014).
- [18] A. Sharma, *et al.*, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **95**, 3251 (2011).

Fig. 5. Organic solar cells based on water/alcohol-soluble conjugated polyelectrolyte.^[19]

(2) 물/알코올 가용성 공액 고분자(water/alcohol-soluble conjugated polyelectrolytes, WSCPEs)

WSCPEs는 구조적으로 고분자의 탄소가 서로 sp^2 (이중결합) 및 sp^3 결합(단일결합)으로 연결된 공액 고분자로 용해도에 기여하는 surfactant 유사 결가지를 가지고 있다. 극성 결가지 또는 상대이온의 존재에 의해 영구 쌍극자를 지니며 계면 일함수의 조절이 가능하다. 물과 알코올과 같은 극성 유기 용매에 녹여 용액 공정이 가능하며 유기용매에 대한 선택적 용해성으로 다층 구조 소자 형성이 가능하다.^[19] 더하여 금속 산화물과 같은 계면층과 달리 고온 공정이 불필요하여 공정상의 비용을 감소시킬 수 있다. WSCPEs는 정공수송층 및 전자수송층으로 사용되어 유기태양전지, 유기 디스플레이, 유기 트랜지스터와 같은 다양한 유기 전자소자에의 응용도 가능하다(그림 5).

WSCPEs에서 이온성 결가지를 가진 것을 공액고분자 전해질(conjugated polyelectrolytes, CPE)이라 하는데 공액 고분자 전해질은 상대이온에 의한 결가슬의 전하에 따라 양이온성 CPE와 음이온성 CPE로 나뉜다. CPE는 interfacial dipole을 형성하여 소자 구조의 유리한 방향으로의 vacuum level shift를 유도할 수 있고, 외부 전기장에 의해 쌍극자의 가역적인 배향 변화를 일으킬 수 있다.^[20,21] 또한 분자 내 상대이온의 종류와 ionic density 조절을 통해 전극의 일함수의 튜닝을 쉽게 하여 소자 내 에너지 장벽을 감소시킨다.^[22-24] CPE는 self-doping이 일어나는 고분자로서, 고분자 자체에서 주사슬의 산화/환원 과정을 통해 전하량을 증가하고 전도도가 크다. CPE는 UV-light soaking 효과로 장시간의 빛 조사 시 FF와 V_{oc} 의 값의 포화에 따른 소자 효율의 증가가 확인되기도 한다.^[25-27]

2. 단분자 계면층

유기 단분자 역시 고분자처럼 큰 관심을 받고 있는 계면층 물질이다. 고분자 계면층 물질과 비교해볼 때 단분자 물질은

Fig. 6. (a) Small-molecule hole transport materials, (b) donor polymers used on BHJ layer, (c) device structure, (d) energy band diagram.^[28]

purification이 쉽고, monodisperse한 용해성을 나타내며 코팅 시 잘 정렬된 구조를 지닌다. 또한 합성 시 재현성이 좋아 유기태양전지에의 적용에 이점이 있다.

계면층 단분자 물질로서 $Na^+QHSO_3^-$ 는 극성 용매에 좋은 용해성을 나타냈으며, 기반 소자는 상대적으로 높은 Rsh와 전자 이동도로 인한 FF의 증가가 나타났다^[28](그림 6). N,N'-diphenyl-N,N'-bis(3-methylphenyl)-(1,1'-biphenyl)-4,4'-diamine backbone을 포함하고 carboxyl side chain을 가진 TPD 단분자도 계면층으로 이용되어 15% 정도의 비교 소자 대비 성능 향상 및 상대적으로 높은 소자 안정성을 나타냈다.^[29] Phen-

REFERENCES

- [19] H. Zhou, *et al.*, Adv Mater. **27**, 1767 (2015).
- [20] K. G. Lim, *et al.*, ChemSusChem **8**, 3062 (2015).
- [21] I. Shin, *et al.*, Synthetic Metals. **188**, 1 (2014).
- [22] B. H. Lee, *et al.*, Advanced Functional Materials **24**, 1100 (2014).
- [23] R. Kang, S. H. Oh and D. Y. Kim, ACS Appl Mater Interfaces **6**, 6227 (2014).
- [24] T. T. Do, *et al.*, ACS Appl Mater Interfaces **7**, 3335 (2015).
- [25] X. Li, *et al.*, Organic Electronics **25**, 105 (2015).
- [26] K. Zilberberg, *et al.*, Organic Electronics **14**, 951 (2013).
- [27] C.-Y. Nam, The Journal of Physical Chemistry C **118**, 27219 (2014).
- [28] T. V. Pho, *et al.*, Advanced Functional Materials **21**, 4338 (2011).
- [29] K. Lu, *et al.*, Journal of Materials Chemistry A **1**, 14253 (2013).

NaDPO 단분자의 경우 물질 계면층의 이용으로 전기적 접촉이 개선되고 R_{sh} 및 V_{oc} 의 증가가 이루어졌다.

폴러렌과 그 유도체는 광활성층 내의 폴러렌 엑셉터 유도체와의 구조적 유사함으로 인한 우수한 전자수송 및 정공차단 성질을 가져 폴러렌 엑셉터에서 양극으로의 전자수송층으로 널리 사용되어왔다. 유기태양전지에서 처음으로 Wei *et al.* 연구진은 F-PCBM 폴러렌을 P3HT:PCBM의 계면층으로 이용하여 3.09%의 에너지 변환효율 J_{sc} 와 FF의 상승을 통해 3.79%로 끌어올렸다.^[30]

3. 금속 산화물

ZnO와 TiO_x 는 가장 많이 연구된 양극 계면층으로 태양전지의 기능과 내구성을 크게 향상시킬 수 있다. TiO_x 는 효과적으로 산소와 수분의 확산을 막아내며 높은 전하이동도를 가진 전자수송층이나 비정형의 TiO_x 를 결정성 필름으로 전환시키기 위해서는 400 °C의 고온의 열처리가 요구된다. TiO_x 의 실용적인 태양전지에의 적용을 위해서는 저온 공정이 필요하나 이 경우 낮은 전자 모빌리티를 보여 낮은 전하 수송, 수집 및 낮은 에너지 변환 효율을 야기하는 문제점이 있다.^[31-33]

ZnO는 용액공정이 가능한 양극 계면층 물질로 높은 투과도와 효과적인 정공차단 성질을 지니고 있다^[31](그림 7). Sol-gel 법을 이용한 나노파티클 코팅이 용액기반 박막 공정에 가장 널리 이용되며 역구조의 유기태양전지에의 적용이 유리하다. 하지만 보통 필름의 결정성을 높이고 잔여 유기화합물의 제거를 위한 열처리 과정이 요구되어 유연 태양전지에의 적용은 어렵다. 최대 30%의 ZnO 나노파티클 내의 원자 결합이 dangling bond로 알려져 있으며 이로 인한 전하의 재결합으로 태양전지의 에너지 변환효율 감소가 일어난다. 따라서 UV-Ozone 처리와 같은 결정 결합의 passivation 기법이 이루어지기도 한다.

NiO는 잘 알려진 p-type 반도체로 NiO의 큰 일함수는 대다수의 도너 고분자의 HOMO와 잘 맞는다.^[32] NiO의 장점은 선호되는 energy band alignment, 높은 결정성과 smooth한 표면, 높은 투과도를 들 수 있다. NiO는 용액기반 공정이 가능한 물질로 니켈 전구물질을 스퍼코팅 후 300 °C에서 1시간 열처리를 통해 증착시킨다. NiO의 전도대는 2.1 eV에 있으며 효

Fig. 7. Device structure and J-V curves of the device with ZnO electron transport layer.^[34]

과적으로 전자를 차단하여 전극에서의 전하의 재결합을 막는다.^[32]

이외에도 WO_x , MoO_x , NiO_x , V_2O_5 등이 금속 산화물 정공수송층으로 연구되고 있다.

결론

지금까지 유기태양전지 개념과 원리, 그리고 태양전지의 에너지 변환 효율 또는 소자 안정성 및 소자 제작공정에 영향을 미치는 각종 계면층 물질들을 알아보았다. 유기태양전지는 다양한 고분자 도너 및 엑셉터의 개발로 10% 이상의 효율이 실현되어 상용화의 가능성을 보이나 여전히 실리콘 기반 태양전지와 비교하여 낮은 효율 및 안정성의 한계를 보이고 있다. 하지만 유기태양전지의 기술 개발의 여지가 많으므로 고효율의 도너, 엑셉터 물질의 개발 및 이에 맞는 계면층의 도입 기술의 발전이 이루어진다면 고효율 장수명 저비용의 유기태양전지의 상용화는 머지않은 미래에 이루어질 것이다.

REFERENCES

- [30] Q. Wei, *et al.*, Advanced Materials **20**, 2211 (2008).
- [31] Z. Liang, *et al.*, Advanced Functional Materials **22**, 2194 (2012).
- [32] J. You, *et al.*, Nat Nanotechnol **11**, 75 (2016).
- [33] J. Y. Kim, *et al.*, Advanced Materials **18**, 572 (2006).
- [34] B. J. Richardson, *et al.*, J. Mater. Chem. A **3**, 5563 (2015).