

나노패턴드 유기태양전지 P3HT 박막의 전자이동도 향상기술 Carrier Mobility Improvement of P3HT Thin Film in Organic Solar Cell

*이순원¹, #최준혁¹, 유주형², 이지혜¹, 최대근¹, 정준호¹, 구재본²

*S.W.Lee¹, #J. H. Choi (junhyuk@kimm.re.kr)¹, J.H.Yoon¹, J.H.Lee¹, D.G.Choi¹, J.H.Jeong¹, J.B.Goo²

¹한국기계연구원 나노융합기술연구본부, ²한국전자통신연구원 플렉시블소자팀

Key words : P3HT, Carrier Mobility, High Voltage Electrostatic, Organic solar cell, Chain alignments

1. 서론

유기박막 태양전지의 기본구조로는 높은 일함수를 가지는 양의 투명전극과 낮은 일함수를 가지는 음의 전극 사이에, 도너(donor)와 억셉터(acceptor) 역할을 하는 물질로 구성된 광활성 유기박막이 존재하는 구조이다[1-2]. 전기발생 기본원리로는, 도너(donor)층에서 광흡수로 인한 발생한 엑시톤이 도너-억셉터 경계면으로 확산 이동하여 전자와 정공으로 분리된다. 분리된 전자와 정공은 각각 도너, 억셉터 물질을 통과하여 음극, 양극 전극에 도달함으로써 전기에너지로의 변환이 완료되게 된다.

유기박막 태양전지 효율에 기여하는 요소는 크게 3가지로 구분된다. 첫째, 도너층에서의 광흡수와 엑시톤 발생효율이며, 둘째, 발생한 엑시톤이 도너-억셉터 경계면으로 확산이동해 갈 때의 생존률, 셋째 엑시톤에서 분리된 전자-정공이 전극으로 이동해 가는 효율 등이 총체적으로 유기박막 태양전지의 효율을 결정하게 된다. 첫째와 셋째는 소재자체의 물성에 의해 결정되어지는 반면, 두 번째 요소는 도너-억셉터 물질경계면적을 증가시켜 효율향상을 얻을 수 있다. 그림 1은 알려져 있는 세가지 유형의 유기광활층 구조를 보여주고 있다. 그림 1의 <a>나 는 도너와 억셉터 물질 경계면적을 향상시키기 위한 개념이며, 의 경우에서 분리된 전자 정공이 각각의 전극으로 이동하는 과정에서 갖거나 끊기어 나타날 수 있는 효율 저하의 문제를 <c>에서는 이를 개별패턴으로 제어할 수 있도록 하였다. 따라서 그림 1<c>의 경우 이론적으로 가장 이상적으로 접근방법으로 널리 인식되고 있다.

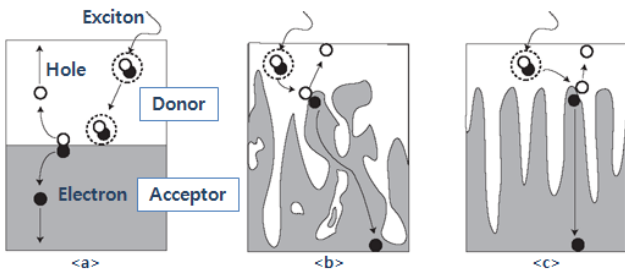


그림 1. 유기태양전지 유기활성층 구조 (a) Bilyed (b) Thermally-driven Bulk Heterojunction, (3) Controlled Bulk Heterojucion (참고문헌 [2]에서그림 인용)

그림 1의 <c>의 나노형상을 구현하기 위해 나노임프린트 공정을 적용하는 연구가 최근 들어 광범위하게 수행되고 있다. [3-5]. 유기광활성 물질 상 나노패턴을 각인하는 공정 최적화는 패턴형성을 위한 직접적인 조건일 뿐만 아니라, 박막공정 조건은 물질의 전자이동도에 영향을 미칠 수 있는 요소이다. 포항공대 조길원 교수 연구팀에서는 2005년, 2006년 발표한 논문 [6-7]에서 Chloroform 개스챔버압을 달리하면서 P3HT, Poly(3-Hexylthiophene), 박막을 경화시킨 결과, P3HT의 chain 정렬구조를 변화시키면서 전자이동도 물성에 영향을 미치는 것으로 나타났다. 즉 높은 개스압에서 전자이동도 증가를 보여준 결과이다. 이는 P3HT 박막 공정 및 나노임프린트 공정 변수에 따라 박막의 전자이동도에도 영향을 미칠 수 있음을 시사하는 것으로, 본 연구에서는 나노임프린트 공정조건을 반영한 P3HT 박막공정을 수행하고 조건 별 전자이동도 차이를 밝히고

자 노력하였다. 또한, Solvent-present Imprint 및 정전고압 적용을 적용하는 방법으로, 전자이동도를 극대화할 수 있는 임프린트 공정 응용 박막공정기술을 제안하고자 한다.

2. 실험 방법

P3HT (Nieke Metals Inc.)을 Dichlorobenzene에 3wt%로 희석시켜 녹인 후, 스펀코팅 (1,500nm) 으로 박막 두께가 100nm 정도 얻을 수 있도록 하였다. P3HT의 전자이동도 측정을 위한 테스트 트랜지스터는, 그림 2에서와 같이 staggered type 으로 S/D 전극 선폭 200 μ m, 길이 8mm, channel length는 20 μ m로 설계 제작하였다.

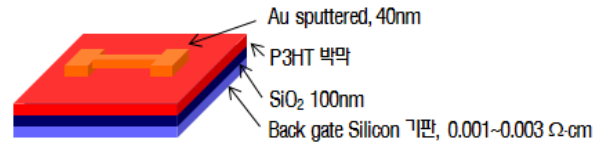


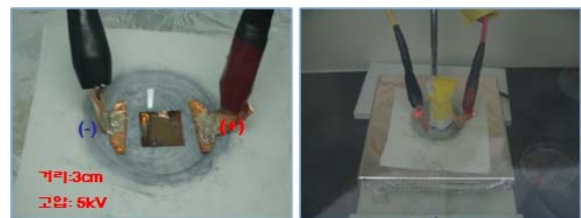
그림 2. 전자이동도 측정을 위한 테스트 트랜지스터 구조

P3HT 박막공정은 아래 테이블에서와 같은 방법으로 6종의 서로 다른 시편을 준비하였다. 경화온도를 R.T.과 고온 (120 $^{\circ}$ C)로 달리하였으며, 정전고압을 적용한 경우와 박막 경화 전 Dummy stamp를 올려놓아 솔벤트 증발속도를 제어한 경우에 박막의 전자이동도에의 영향을 비교분석하고자 하였다.

Table 1. P3HT 박막의 경화조건

시편	박막 공정	비고
1	Spin coat \rightarrow R.T. 경화	
2	Spin coat \rightarrow 정전고압 인가하면서 R.T. 경화	정전고압 영향분석
3	Spin coat \rightarrow R.T. 경화(1day) \rightarrow 120 $^{\circ}$ C	고온 영향 분석
4	Spin coat \rightarrow 정전고압 인가하면서 120 $^{\circ}$ C 경화	
5	Spin coat \rightarrow Contact press \rightarrow R.T. 경화	Contact press 영향
6	Spin coat \rightarrow Contact press \rightarrow 정전고압 인가하면서 120 $^{\circ}$ C 경화	

Contact press를 1kg 무게추와 무패턴 실리콘기판을 사용하였으며, 정전고압 인가는 in-plane 방향에서 P3HT chain 정렬을 유도하기 위해 아래 그림 3과 같은 방법으로 수행하였다. 산소에 의한 P3HT 특성 변화를 최소화하기 위해 argon 분위기의 글로브 박스내에서 모든 박막 경화공정을 완료하였다.



(시편 2의 박막공정) (시편 5의 박막공정)
그림 2. 정전고압을 이용한 박막공정 방법

3. 결과

공정방법을 달리하여 각각의 시편에 대한 전하이동도 측정 결과는 아래 그림 3에서 비교하여 보여주고 있다.

시편 3의 경우는 Bilayer 구조 또는 BHJ (그림 1의)의 박막공정에서 일반적으로 사용하는 방법으로, 시편 1과 비교하여 전하이동도가 높음을 알 수 있다. 이는 대기온도에서 경화 후 고온처리 시 P3HT chain의 준 결정화가 형성되기 때문인 것으로 알려져 있다. 시편 2의 경우는 고온경화과정을 거치지 않았음에도 불구하고 시편 3의 경우보다 전하이동도가 높아 정전고압 인가가 P3HT chain 정렬화 및 전하이동도 향상에 큰 영향을 주는 것을 알 수 있다. 반면, 고온에서 정전고압을 인가하여 제작된 박막시편 4의 경우, 시편 1의 경우를 제외하고는 가장 낮은 전하이동도를 보여주었다. 이는, 시편 2와 비교하여, 고온에서 즉각 경화되면서 정전고압 인가에 따른 P3HT chain 정렬화에 필요한 충분한 시간 여유를 주지 못한 것으로 해석된다. 같은 고온 경화 처리된 시편 3의 경우보다도 낮은 전하이동도가 나타났는데 이는 박막경화 초기로 스핀증착과정에서 포집된 버블 등이 제거될 수 있도록 R.T. 경화과정이 필요하다는 점을 시사해 주고 있다. 이러한 두가지 이유로 인해, 시편 4의 전하이동도가 가장 낮게 나타난 것으로 유추된다.

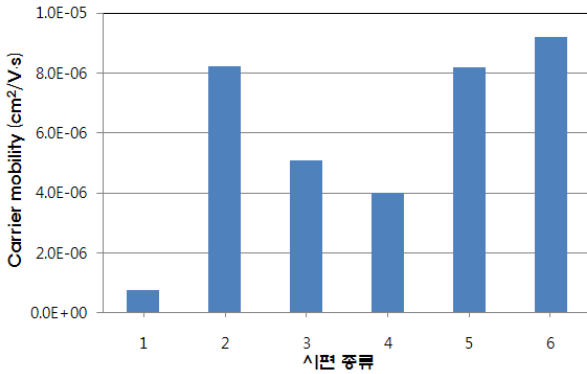


그림 3. 전하이동도 측정 결과

한편, 무패턴 실리콘 기판을 P3HT 위에 얹은 상태로, 대기 온도상에서 경화시킨 시편 5와 120°C에서 경화시킨 시편 6의 경우는 다른 1~4의 경우보다 높은 전하이동도가 도출되었으며, 시편 6의 경우 시편 5의 경우보다 다소 높은 전하이동도를 갖게 되는 것으로 나타났다. Contact 시, P3HT 솔벤트 증발속도가 늦어지게 되며, 이에 따라 P3HT의 중합과정에서 chain 길이가 길어지게 되고 이는 전하이동의 효율성 증가로 이어진 것으로 추론된다. 그림 4에서의 AFM 이미지를 살펴보면 박막공정조건별 표면형태가 달라짐을 알 수 있다.

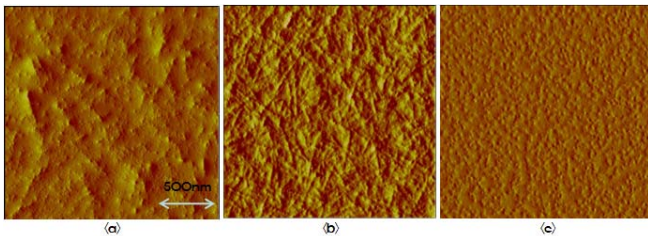


그림 4. P3HT 박막의 표면형태 비교 (a) R.T. 경화 (b) R.T. 정전고압 인가 경화 (c) Contact 경화

4. 결론

유기태양전지의 도너물질로 광범위하게 사용되어지는 P3HT 소재의 전하이동도를 고려한 박막공정방법과 연구결과를 간단하게 설명하였다. 본 연구결과를 통해, P3HT 박막이 높은 전하이동도를 가질 수 있는 전략은 다음과 같이 요약 정리된다.

- P3HT 스핀증착 후 R.T.에서 머무르는 시간 필요함
- 박막공정 후 고온에서 결정화 과정이 필요함
- Contact 방법과 정전고압인가 효과적임

특히, 세 번째 contact press 방법으로 P3HT 박막의 전하이동도가 증가하였다는 점은 나노임프린트 공정을 통해 controlled BHJ 구조를 구현함에 있어 긍정적이고 중요한 시사점을 던져주고 있다. 기존 연구자들이 널리 적용하는 방법인, 박막경화 후 임프린트를 수행하는 것보다는, 임프린트를 수행하면서 솔벤트를 증발시키고 박막경화를 유도하는 방법이 가능하고 전하이동도 측면에서 훨씬 효과적인 방법일 수 있다는 점을 알려주고 있다.

이러한 방법으로 실제 나노임프린트를 수행하고 나노패턴드 유 태양전지를 제작하는 내용은 현재 본 논문 범위에 포함되지는 않지만, 해당 연구를 수행하는데 있어 본 연구결과는 매우 중요한 방향을 제시한 것으로 사료된다.

후기

본 연구는 교육과학기술부 프론티어연구개발 사업-나노메카트로닉스기술개발사업 (08K1401-00210)의 지원으로 수행되었습니다.

참고 문헌

1. 신원식, 문상진, "유기박막 태양전지 개발 동향과 전망" Technology Focus, 52~59, 2008.
2. Yang, F., Shtein, M., and Forrest, S.R., "Controlled growth of a molecular bulk heterojunction photovoltaic cell" Nature Materials 4 p.37-41, 2005
3. Na, S.I., Kim, S.S., Kwon, S.S., Jo, J., Kim, J.H., Lee, T.H. and Kim, D.Y., "Surface relief gratings on poly(3-hexylthiophene) and fullerene blends for efficient organic solar cells" Applied Physics Letters 91, 173509, 2007
4. Kim, M.S., Kim, J.S., Guo, L.J. and Kim, J.S. "Flexible conjugated polymer photovoltaic cells with controlled heterojunctions fabricated using nanoimprint lithography" Applied Physics Letters 90, 123113, 2007
5. Cheyn, D., Vasseur, K., Rolin, C., Genoe, J., Poortmans, J. and Heremans, P., "Nanoimprinted semiconducting polymer films with 50 nm features and their application to organic heterojunction solar cells" Nanotechnology 17, 2007
6. Kim, D.W., Park, Y.D., Jang, Y.S., Kim, S.S. and Cho, K.W. "Solvent vapor-induced nanowire formation in poly(3-hexylthiophene) thin films" Macromol. Rapid. Commun. 26 p.834-839, 2005
7. Kim, D.W., Jang, Y.S., Park, Y.D. and Cho, K.W. "Controlled one-dimensional nanostructures in poly(3-hexylthiophene) thin film for high performance organic field effect transistors" J. Phys. Chem. B 110 p.15763-15768, 2006