

유기반도체 태양전지의 특성과 연구동향

기술해설 1

Characteristics and study trend of organic semiconductor solar cell

이경섭, 박계춘

(Kyung-Sup Lee, Gye-Choon Park)

Key Words(중요용어) : Trap density(포획밀도), Ohmic contact(저항성 접촉), Melocyanine (메로시안), Phthalocyanine(푸타로시아닌), Hydroxysqualium(히드록시스쿠우리움), Tetracene(테트라센), Chlorophyl(크로로필)

1. 서론

태양의 광에너지를 전기에너지로 변환하는 태양전지의 재료는 현재 무기반도체가 주를 이루고 있지만 최근 유기반도체가 재료자체 물성의 연구 진전과 더불어 태양전지로서 개발 가능성이 논하여지고 있다.

한편 유기반도체의 장점은 1)박막으로 제작이 용이하고 2)대량생산에 의한 저가제조가 가능하며 3)경량화를 할 수 있고 4)그 기능의 다양성을 줄 수 있다는 것이다. 또한 단점은 캐리어 트랩 밀도가 커서 반송자(carrier)의 수명과 이동도가 작고 확산 길이도 짧기 때문에 광수집 효율이 매우낮아 광전 변환 효율이 낮다는 것이다. 또한 일반적으로 유기 반도체는 저항율이 커서 오음성 접촉이 어렵고 입사광 강도의 증대에 따라 변환효율이 감소하는 것도 큰 문제로 되어 있다. 따라서 본고에서는 지금까지 유기반도체를 사용한 태양전지의 원리 및 제조기술을 간단히 살펴보고 특성과 연구동향등을 분석하여 앞으로 유기반도체 태양전지의 나아가야 할 방향을 찾아보고자 한다.

2. 유기반도체 태양전지의 원리

쇼트키형의 무기반도체에 의한 태양전지와 같다고 생각된다. 즉 진공증착법 또는 용액 캐스트법으로 제작한 유기색소 박막의 양면에 2종의 다른 금속박막을 접촉시킨다면, 예를 들어서 Al과 접촉하는 색소층에서는 전하의 이동이 일어나고 전기 2중층에 의해 정전계 역할을 하는 얇은 층이 생성된다(쇼트키 장벽의 형성). 여기에 광을 흡수시키면 색소는 여기상태로 되어 이것이 정전계작용을 하여 전하를 분리하고 이동되면서 외부회로에 전류를 흐르게 하여 결국 광기전력이 발생되는

것이다.

3. 유기반도체 태양전지의 제조기술

유기반도체 박막의 제조에는 원리적으로 유기물 박막의 형성법이 가능하지만 태양전지의 제조는 $10^{-5} \sim 10^{-8}$ Torr의 진공중에서 유기반도체 재료를 $100 \text{ }^\circ\text{C} \sim 200 \text{ }^\circ\text{C}$ 로 유지하고 실온의 기판 위에 증발 증착시키는 승화증착법이 많이 이용되고 있다. 기판은 가열치 않는 경우가 많으나 액체 질소로 냉각하기도 하며 Al, Au, Pt등의 금속과 도전성 산화물 In_2O_3 등을 미리 증착 또는 도포시킨 투명유리를 그대로 사용하기도 한다. 이때 금속과 투명산화물 박막이 하부전극이 되며 그 위에 유기반도체의 박막을 제작한 후 투명전도성인 금속박막을 상부전극으로 증착하여 샌드위치 구조를 갖는 소자로 제작한다. 승화증착법으로 제조되는 막의 성장속도는 $0.1 \sim 1 \text{ nm/s}$ 정도로 하고 있으며 그 외에도 스핀 코팅법, 디프법, 도포법, 전착법등이 시도되고 있다.

4. 유기반도체 태양전지의 특성

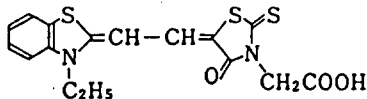
4-1. 메로시안계

melocyanine을 사용한 면적 1cm^2 의 소자는 78mW/cm^2 의 태양광에서 0.7%의 변환효율이 얻어지고 있다. 광의 입사측인 Al전극의 투과율 50%를 보정하면 변환효율은 1%이상이며 이때 $V_{oc}=1.2 \text{ V}$, $J_{sc}=1.8\text{mA/cm}^2$, $\text{FF}=0.25$ 이다. 수집효율은 최대의 수집을 보이는 가시광에서 35%이다. 그림 1은 메로시안(그림1(a))과 더욱 안정된 구조를 갖도록 $[\text{X}=\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]$ 인 트리에틸아민을 반응시켜 만든 염(그림 1(b))의 구조를 보인 것이다. 그림 2는 메로시안과 그 유도체염을 사용하여 Al과 Ag을 전극

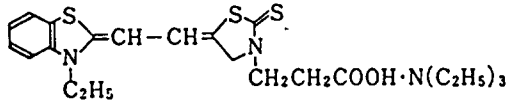
으로한 소자의 광전류에 있어 안정성을 나타낸 결과이다. 한편 그림 1(b)의 구조를 갖는 메로시아의 염을 이용한 ITO/ZnO(50nm)/ melocyanine (30nm)/Ag의 이중접합 소자에서는 광이 파장 480nm, 강도 0.15 mW/cm^2 일때 변환효율 2.1%, 수집효율 40%가 얻어진다. 또한 AM1 광에서는 변환효율은 약 0.5%이다.

4-2. 푸타로시아닌계

phthalocyanine은 500~900nm의 넓은 흡수대를 갖으며 가시영역에서 10^5 cm^{-1} 인 흡수계수를 갖는다. 소자면적 1 cm^2 를 갖으며 막두께 0.15 ~ 0.5 μm 인



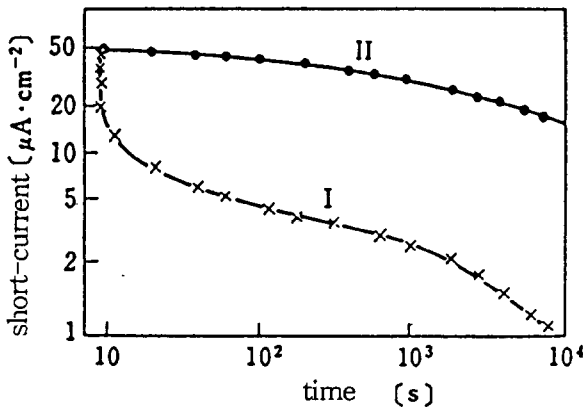
(a) melocyanine



(b) induced material

그림 1. 메로시아닌과 그 유도체의 화학구조.

Fig. 1. Chemical structure of melocyanine and induced material.



I: melocyanine II: induced material

그림 2. 시간에 따른 Al/메로시아닌/Ag 소자의 단락전류.

Fig. 2. Short current of Al/melocyanine/Ag cell by time.

Mg-phthalocyanine(Mg-Pc)을 이용한 Al/Mg-Pc/

Ag의 쇼트키 장벽에서는 $V_{oc} = 0.85 \text{ V}$, $J_{sc} = 90 \text{ nA}$ 가 얻어지는데, 파장 690nm의 광을 Al전극측으로 입사시키면 변환효율은 0.01%이다.

J_{sc} 는 입사광 F에 대해서 $F^{1/2}$ 에 비례하고 V_{oc} 는 pn접합소자와 같이 $\log F$ 에 비례한다. 소자의 스펙트럼 응답으로부터 전자 확산장은 $1.5 \times 10^6 \text{ cm}$ 로 추정되며 C-V특성에서 얻어진 확산전위는 0.6eV, 공핍층폭은 약 $2.5 \times 10^6 \text{ cm}$ 이다. 한편 금속을 포함하지 않는 phthalocyanine(x-H₂Pc)를 고분자 재료로서 분산하여 도포시켜서 형성한 Al/x-H₂Pc/NESA 구조 소자에서는 파장 670nm, $6 \mu\text{W/cm}^2$ 의 낮은 광강도에서 변환효율이 6%이며 140 mW/cm^2 의 태양광에서는 변환효율이 0.01%가 된다. 이 효율저하는 공간전하 효과에 의한다고 생각되어지며 V_{oc} 는 1.1로 꽤 높은 편이며 이 소자의 에너지 대역도는 그림 3과 같다.

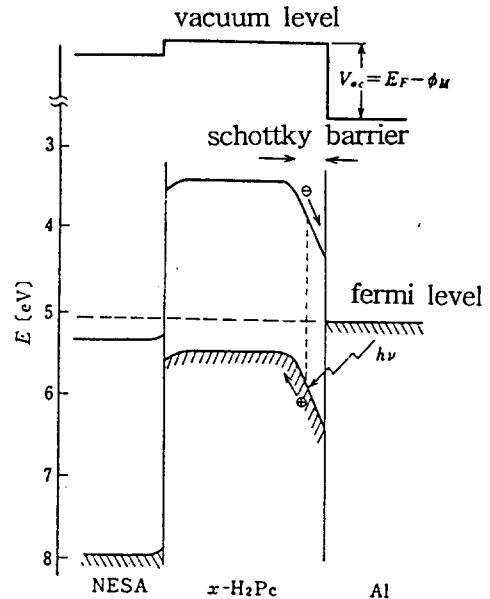


그림 3. Al/H₂Pc/NESA 소자의 에너지 대역도.

Fig. 3. Energy band diagram of Al/ H₂Pc/NESA cell.

4-3. 히드록시 스쿠우리움

그림 4와 같은 구조를 갖는 hydroxysqualium (OHSq)는 태양전지로서 개발된 염료의 일종으로 파장 400~ 850nm에 걸친 넓은 흡수대를 갖고 흡수계수도 $2 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ 로서 크다. 이것을 이용한 Ga/OHSq(89nm)/Pt 구조의 소자에서는 0.14 mW/cm^2 인 AM0 스펙트럼의 광에서 변환효율 0.1%, FF=0.37 또는 135 mW/cm^2 의 입사광 강도에서 0.02%

의 변환효율을 보인다. 파장 850nm의 단색광 1mW cm²에 있어서는 0.2%의 변환효율을 갖는다. 또한 Ga/OHSq/In₂O₃인 구조의 소자에서는 파장 850nm일때 양자효율이 2.3%로 우수하다. 그림 5는 히드록시 스쿠우리움계의 광출력 특성을 보인다.

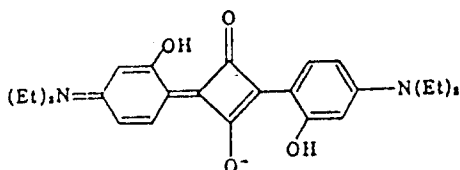


그림 4. 히드록시 스쿠우리움의 화학구조
Fig. 4. Chemical structure of hydroxysqualium.

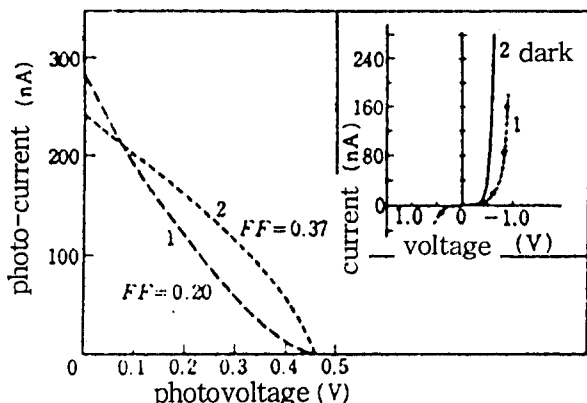


그림 5. Ga/OHSq/In₂O₃과Ga/OHSq/Pt의 광학적 특성.(1:Ga/OHSq/In₂O₃ 2:Ga/OHSq/Pt)
Fig. 5. Optical characteristics of Ga/OHSq/In₂O₃ and Ga/OHSq/Pt.

4-4. 테트라센계

tetracene은 파장 500nm부근을 중심으로 상당히 좁은 폭의 흡수대를 갖는다. 그림 6은 Al/ tetracene/Au소자의 출력특성을 보인다. 두께가 0.5μm정도에서 V_{oc}=0.65V, I_{sc}=60nA이고 F.F는 0.55이다.

4-5. 크로로필계

chlorophyll-α박막이 전착법으로 형성되고 두께 0.1~0.5μm과 면적 0.25cm²을 가질때 파장 745nm의 광에서 V_{oc}=0.2~0.5V, I_{sc}=4~10nA이며 효율은 10⁻³ %정도이다. 그리고 chlorophyll-α은 약한 광입력에 대해서는 소자 특성이 안정하나 광입력이

강하게 되면 안정성이 크게 문제되고 있다.

이상의 결과와 기타 유기반도체의 여러가지 특성과 개발현황을 표 1에 정리하였다.

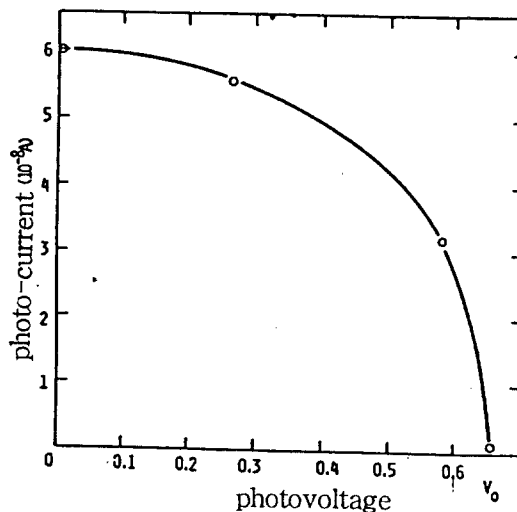


그림 6. Al/tetracene/Au소자의 광학적 특성.
Fig. 6. Optical characteristics of Al/tetracene/Au cell.

표 1. 유기반도체 태양전지의 현황

Table 1. Trend of organic semiconductor solar cell.

Material	Fabrication Method	Electrode	Light Intensity	Open Voltage[V]	Short Current[A]	Fill Factor	Efficiency [%]
Melocyanine	Deposition	Al,Ag	AM1 78μW/cm ²	1.2	1.8×10 ⁻³	0.25	0.7
Phthalocyanine	Casting	Al,SnO ₂	670nm 6μW/cm ²	0.86	1.4×10 ⁻⁶	0.33	6.6
Mg-Phthalocyanine	Deposition	Al,Ag	690nm	0.9	9×10 ⁻⁸		10 ⁻²
Hydroxysqualium	Deposition	Conductive Material	AM0 0.14μW/cm ²				0.1
	Casting	Material	AM1 135μW/cm ²	0.45	2.5×10 ⁻⁷		0.02
Chlorophyll	Electro-deposition	Cr,Hg	745nm 0.76μW/cm ²	0.32	8×10 ⁻⁸		1.6×10 ⁻²
Tetracene	Deposition	Al,Au	White light	0.65	6×10 ⁻⁶		10 ⁻⁴
PVK-TNF	Casting	Au,SnO ₂	600nm				~10 ⁻³

5. 유기반도체 태양전지의 개발현황

유기반도체 태양전지의 개발은 지속적인 연구노력과 발전에 의해 표 1에서 알 수 있는 바와 같이 10년도 안되는 기간에 에너지 변환효율이 4승 정도 상승되었으며, 무기반도체를 뒤쫓아 가고 있다. 이중 대표적인 유기 반도체재료로서 비교적 안정

하고 에너지 변환효율이 높은 것은 melocyanine계이며 더욱 안정된 구조를 갖도록 그 유도체역의 생성에 많은 도전을 하고 있다. 그리고 안료로서 알려진 phthalocyanine계 색소도 안정성이 우수하고 더욱이 중심금속 또는 결정형에 의해 물성이 변화하는 여러가지 연구가 수행되고 있다. 그러나 아직까지 유기반도체층의 오염성 접촉은 대단히 어려워 쇼트키장벽이 형성되면 고저항이 되고, 전압에 의해 직렬저항이 변하면서 FF, V_{oc} , J_{sc} 를 작게 하고 있으므로 제작법의 개선, 도우핑등에 의한 저저항의 유기반도체 박막이 제작되면 오염성 접촉도 쉽게 얻어지고 직렬저항도 작게 할 수 있을 것으로 본다. 또한 변환 효율을 높이기 위해서 양자효율을 상승시켜야 하는데 도우핑에 의해서, 혹은 큰 흡수계수를 갖는 재료를 사용하여 장벽부근에서 전자와 정공대를 생성시키는 것도 트랩의 영향을 작게하여 양자효율의 개선을 가져오리라고 본다.

6. 결 론

요즈음, 미래반도체 소재인 분자소자의 연구 일환으로 유기재료의 중요성이 더욱 가중되어 가고

있다. 그러나 유기반도체를 이용한 태양전지에 관한 연구 성과는 무기반도체 태양전지의 실용화에 따른 영향으로 살펴본 바와 같이 80년대 중반 이후 거의 큰 진전을 보지 못하고 있다. 따라서 앞으로 유기반도체의 장점을 살리고 보다 지속적인 연구가 이루어지면, 무기반도체와 더불어 유기반도체 태양전지도 차세대 발전원인 태양광발전의 한 몫을 할 수 있을 것으로 본다.

참 고 문 헌

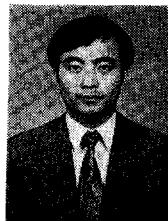
1. 朴昌燁, 에너지 변환공학, 김영사, 1986.
2. 電氣學會太陽電池調査專門委員會, 太陽電池Handbook, 日本電氣學會, 1985.
3. T.Skotheim, J.M.Yang, J.Otvos and M.P.Klein, J. Chem.Phys., 77(12), pp 6151-6161, 1982.
4. Amal K.Ghosh and Tom Feng, J.Appl. Phys., 49(12), pp 5982-5989, 1979.
5. D.L.Morel, A.K.Ghosh, T.Feng, E.L.Stogryn, P.E.Purwin, R.F.Shaw and C.Fishman, J.Appl.Phys. Lett, 32(8), pp 495-497, 1978.
6. Amal K.Ghosh and Tom Feng, J.Appl. Phys., 44(6), pp. 2781-2788, 1973.

저 자 소개



이경섭

1956년 11월 9일생. 1983년 2월 조선대 전기공학과 졸업. 1991년 2월 조선대 대학원 전기공학과(공박). 1994년 2월 -1995년 2월 동경공업대학 전자물리공학과 객원연구원. 1988년-1996년 현재 동신대학교 전기전자공학과 부교수.



박계춘

1960년 8월 11일생. 1983년 2월 전남대 계측제어공학과 졸업. 1994년 8월 전남대 대학원 전기공학과(공박). 현재 목포대학교 전기공학과 전임강사.