

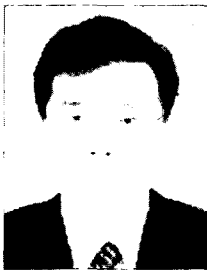
나노기술을 기초로 한 유기태양전지

김정용 · 정인재 · 김영철 · 유재웅

1. 서론

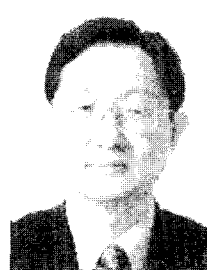
최근 들어 유기 반도체를 활용한 태양전지의 연구 개발에 많은 관심이 집중되고 있다. 이는 유기 전자 재료의 독특한 특징인 저렴한 가격, 용이한 가공성,

및 재료의 유연성 등에 기인한다고 사료된다. 서론에서는 반도체의 특성을 살펴보고, 그 후 소자 설계에 필요한 나노기술의 중요성에 대해 언급한 후, 최종적으로 태양전지의 성능 평가를 위한 몇 가지 변수 및 효율에 대해 알아보도록 하자.



김정용

1997 한양대학교 공업화학과 (학사)
 1999 한양대학교 공업화학과 (석사)
 2004 KAIST 생명화학공학과 (박사)
 1999 KIST 촉진수송분리막 (연구원)
 2002 Univ. of Texas at Austin, 화학과, 연구원
 2004~ 현재 삼성전자 LCD총괄, 책임연구원



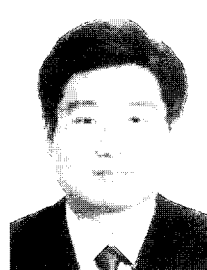
정인재

1968 한양대학교 화학공학과 (학사)
 1972 Tennessee Tech. Univ. 화학공학과 (석사)
 1976 Univ. of Tennessee 화학공학과 (박사)
 1977~ 현재 KAIST 생명화학공학과, 교수
 1989~ 1991 한국유변학회, 편집위원장
 1999~ 2002 한국화학공학회, "화학공학", 편집장
 2003~ 현재 한림원, 종신회원



김영철

1983 서울대학교 화학공학과 (학사)
 1985 KAIST 화학공학과 (석사)
 1991 KAIST 화학공학과 (박사)
 1993~ 1994 미국 Kent주립대, 액정연구소 (Post Doc.)
 1991~ 2004 KIST 광전자재료연구소, 책임연구원
 2004~ 현재 경희대학교, 부교수



유재웅

1985 고려대학교 화학과 (학사)
 1987 미국 Univ. of Missouri-Kansas City 화학과 (석사)
 1994 미국 Univ. of Connecticut 고분자과학 (박사)
 1994~ 1997 미국 NIST, 초빙연구원
 1997~ 2001 KIST, Post-Doc
 2001~ 현재 KIST 광전자재료연구소, 선임연구원

Organic Solar Cells Based on Nanotechnology

한국과학기술원 생명화학공학과 (Jung Yong Kim, In Jae Chung, Department of Chemical and Bio-molecular Engineering, KAIST, 373-1, Kuseong, Yuseong, Daejeon 305-701, Korea)

경희대학교 환경응용화학부 (Young Chul Kim, College of Environment and Applied Chemistry, Kyung Hee University, Yongin, Kyunggi-Do 449-701, Korea)

한국과학기술연구원 광전자재료연구소 (Jae-Woong Yu, Optoelectronic Materials Research Center, KIST, 39-1 Hawolgok, Sungbuk, Seoul 136-791, Korea) e-mail: jwyu@kist.re.kr

1.1 전통적인 무기반도체의 특징

반도체가 갖는 산업적 학문적 및 중요성은 인간의 힘으로 재료의 전자 전도성, 즉 전기장에 대한 전자의 반응을 제어할 수 있다는 데 있다. 여기서 반도체는 일반적으로 $10^5 \sim 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 의 저항을 보이며, 이 때 단위 체적 (cm^3) 당 $10^{13} \sim 10^{17}$ 개의 전자를 갖는 전도전자농도 (conduction electron conc.)를 지닌다. 이러한 반도체는 도핑물질 (dopant)의 종류에 따라 크게 p형과 n형으로 나뉠 수 있다. 예를 들어, 실리콘이 전자받개 (acceptor: B, Al, In)로 도핑되어 있다면 “p형 반도체”라 하며, 반대로 전자주개 (donor: P, As, Sb)로 도핑되었을 경우 “n형 반도체”라 한다. 또한, 도핑뿐만 아니라 밴드갭 (band gap) 이상의 에너지를 갖는 빛이나 열에 의해서 가전도띠 (valence band)에 있는 전자가 전도띠 (conduction band)로 여기됨으로써 재료는 반도체 특성을 보이기도 한다.^{1,2}

1.2 유기반도체의 정의

유기반도체란 공액결합을 갖는 고체 물질 (conjugated solids)로서, 저분자 유기 (dye or pigment) 및 고분자 재료 (conjugated polymer)가 있으며, 고체를 이루는 분자들이 상대적으로 약한 분산력 (van der Waals forces)에 의해 응집되어 있으므로, 전하 띵 (charge hopping) 메커니즘 혹은 부분적인 비편재화 (partial delocalization)에 의해 전하의 이동이 가능한 물질이라 할 수 있다.³

1.3 태양전지 활물질로서 유기반도체의 특징

유기반도체를 태양전지의 활물질로 사용할 경우, 다음과 같은 특징이 있다. 첫째, 유기반도체가 광자를 흡수하게 되면, 강하게 결합된 여기자 (Frenkel exciton)가 생성된다. 그 결과 전자와 정공으로의 자연적 분리는 거의 불가능하다. 따라서, 이를 분리시키기 위해선 $\sim 100 \text{ meV}$ 정도의 에너지가 필요한데, 보통 산화·환원 전위가 다른 두 유기 반도체를 조합하여 그 계면에서 분리시키는 것이 효과적인 것으로 알려져 있다 (참고로, 무기반도체의 하나로 결정성 실리콘의 경우는, 전자-정공 쌍이 수 meV로 결합되어 있으므로, 실온의 열에너지가 25.69 meV 임을 감안하면, 이 쌍의 분리가 얼마나 용이한지 알 수 있다).⁴ 둘째, 유기반도체는 분자반도체라고도 하며, 분자간 분산력으로 결합되어 있으므로, 공유결합으로 이루어진 전통적인 무기 반도체와의 가장 큰 물리적 차이점은 전도 경로에 있어서 궤도점접의 정도 (extent of orbital overlap)에 있다. 따라서, 유기반도체 내에

선, 전하 수송이 어떤 밴드를 통한 이동이 아닌, 각 분자 간 띵 (hopping)으로 전도가 이루어진다.⁵ 셋째 일반적으로 유기반도체는 물이나 공기중의 산소에 민감하여 안정도 면에 유의하여 공정 조건을 선택해 주어야 한다. 그러나, 몇몇 유기물은 공기중에서도 상당한 안정도를 보이기도 한다.⁶ 넷째, 유기반도체도 종종 p형과 n형으로 나뉘어 명명되기는 하지만, 여기서의 형태 분류는 도핑의 결과 정공과 전자가 각각 많이 있는 p형과 n형으로 분류되는 전통적인 무기 반도체와는 엄밀한 의미의 차이가 있음을 알아야 한다. 즉 유기 반도체에서는 이온화 에너지가 낮아서 산화가 잘되는 물질이 상대적으로 p형 (혹은 전자주개, 정공수송체 물질)이라 지칭되며, 전자 친화도가 높아 환원이 용이한 물질을 n형 (혹은 전자받개, 전자수송체 물질)이라 지칭된다. 즉 도핑 물질과 무관하게, 주로 상대적인 에너지 수준을 기준으로 p형 및 n형이라는 형태 분류의 용어가 사용되고 있는 것이다. 한편, 현재 대다수의 유기 반도체는 전자주개형 (즉, p형)이며, 전자받개형 (n형)으로는 퍼릴렌이미드 유도체 및 시아노기가 치환된 폴리페닐렌비닐렌 유도체 등이 알려져 있다.⁷

1.4 나노기술의 중요성

나노기술의 실제적 개념은, “바닥에는 수 많은 공간이 있다”로 유명한 1959년에 행해진 Feynman의 강의에서 그 근원을 찾을 수 있다.⁸ 이 말은 원자나 분자 수준에서 물질을 제어할 수 있을 때, 아주 작은 공간에 엄청난 기능 혹은 정보를 저장할 수 있음을 예견해 준다고 할 수 있다. 그렇다면 나노기술은 우리에게 무엇이 가능함을 말해 주는가? 그것은 한마디로 “과학 기술적 이상향”이다. 왜냐하면 원자를 제어하여 분자를 만드는 것이 물리적으로 가능하고 그 분자로 원하는 구조체를 만들 수만 있다면, 그 파급 효과는 상상을 초월할 것이기 때문이다. 그런데, 현재 우리가 소유한 나노기술은 그러한 이상향과 상당한 거리가 있고, 또한 공학적인 측면에서 그 기술의 경제성을 고려해야 하므로, 우리는 현재 우리의 입장에서 접근 가능한 방법을 취해야 한다. 그 방법으로는 나노물리기술이라 할 수 있는 하향식 접근법 (top-down approach)과 나노화학기술이라 할 수 있는 상향식 접근법 (bottom-up approach)을 언급할 수가 있으며, 일반적으로 유기 태양전지 제조에는 이 두 가지 방법이 모두 활용되고 있다. 그렇다면, 유기태양전지 제조에 “왜 나노기술이 중요한가?” 그 이유는 다음과 같다. 첫째, 여기자의 확산 거리가 공액고분

자의 경우 약 ~ 10 nm로 알려져 있다.⁹ 따라서, 효율이 높은 소자를 만들기 위해서 소자 설계에 있어서 이러한 거리를 고려하여 제작해 주어야 한다. 그래서, 액정의 자기조립기술 (self-assembly) 등을 활용하여 이러한 요소를 참작하여 소자를 설계한 예가 있다.¹⁰ 둘째, 유기물의 광흡수계수 (absorption coefficient)는 약 $\sim 10^7$ cm^{-1} 로 매우 높다. 따라서, 유기 반도체 필름의 두께는 100 nm 전후면 광을 흡수하는데 충분하다. 따라서, 광흡수 관련하여 나노 수준에서 일어나는 일을 항상 염두해 두어야 한다.⁴ 셋째, 유·무기 혼성 태양전지의 경우, 종종 무기나노입자 (CdS, CdSe, CdTe 등)가 사용된다. 이 때 원하는 모양 (sphere, rod and tetrapod 등)의 나노입자를 합성하는 것은 나노기술에 포함되며, 재료가 나노 수준이 될 때, 재료의 성분 뿐만 아니라 크기에 의존하여 나타나는 양자제한효과 (quantum confinement effect) 혹은 양자크기효과 (quantum size effect) 등을 잘 이해해야 한다.¹¹⁻¹³ 또한, 나노입자에서는 체적 대비 표면의 비율이 상당한 양이 됨으로, 표면 및 계면의 특성이 중요해지게 된다. 넷째, 빛은 파장에 따라 다양한 에너지를 지니게 된다. 이 전자기파 (electromagnetic wave)인 빛의 파장 자체 (가시광선: 400 nm \sim 800 nm)가 나노 수준 이므로, ~ 100 nm 두께를 갖는 유기 필름과 함께 그 상호작용을 이해해야 한다. 결론적으로, 이와 같이 유기태양전지를 연구하기 위해선 항상 나노수준 (nano-scale)에서 모든 것을 고려해 주어야 하기 때문에 나노기술이 매우 중요함을 알 수 있다.⁷

1.5 유기태양전지 연구의 기술 융합적 특성

유기태양전지의 작동 메커니즘을 설명하기 위하여, 자연의 방법인 광합성의 원리가 비교 설명되고 있다. 광합성은 클로로필 (chlorophyll)이라는 염료가 빛을 흡수하여 그 에너지로 이산화탄소와 물을 반응시켜 당과 산소를 만드는 과정이라 할 수 있다.¹⁴ 여기서 클로로필은 태양전지의 유기반도체에 해당된다고 할 수 있다. 따라서, 태양전지의 시초는 BT (biotechnology)와 연관이 있음을 알 수 있다. 또한, 위의 (1.4)에서 기술한 것처럼 기본적으로 소자 설계 및 구동 메커니즘을 이해하는 과정이 모두 NT (nanotechnology)와 관련이 되어 있고, 마지막으로, 전자 재료 및 전자 소자를 다룬다는 관점에서 IT (information technology)와 연관되어 있다. 따라서, 종합적으로 볼 때, 이 분야는 기술 융합적 성격을 띄고 있음을 알 수 있고, 현재 여러 국가에서 학제간의

연구가 진행중이다.⁷

1.6 유기태양전지의 성능 평가 요소

유기태양전지의 성능 평가 요소로서는 개방전압 (V_{oc}), 단락전류밀도 (J_{sc}), 최대 전력에서의 전압 (V_{pp})과 전류밀도 (J_{pp}), 채움인자 ($FF = V_{pp}J_{pp}/V_{oc}J_{sc}$), 및 에너지 전환 효율 (=생산된 전기 에너지 / 빛 에너지) 그리고 식 (1)과 같은 양자 효율이 있다.^{7,15,16}

$$\text{양자효율} = \frac{1240 \times \text{단락전류밀도} (\mu\text{A}/\text{cm}^2)}{\text{빛의파장} (\text{nm}) \times \text{광자유량} (\text{W}/\text{m}^2)} \quad (1)$$

2. 본론

유기태양전지를 크게 (2.1) 서로 다른 두 유기 층이 선형 계면을 이루는 소자, (2.2) 계면적을 증가시킨 소자, (2.3) 염료 응답성 태양전지, (2.4) 대칭형 소자 등 4가지 형태로 분류한 후, 이에 해당되는 각각의 예를 살펴보기로 하자. 여기서, 염료 응답성 태양전지는 계면적을 증가시킨 소자에 포함시킬 수도 있으나, 그 연구의 비중 및 소자의 특이성으로 인해 독립된 절 (2.3)로 나누어 보았다. 또한, 대칭형 소자는 고전적인 접근 법이나, 유기태양전지를 전체적으로 본다는 관점에서 여기에 첨부하여 간단히 다루어 보았다.⁷

2.1 선형/판형 계면을 이루는 유기태양전지

유기 태양전지 구조는 보통 "ITO/유기반도체층/AI 등의 금속"으로 구성되어 있다. 유기반도체층은 단일 물질로 할 수도 있지만, 일반적으로 두 물질을 적층하여 제조할 경우 더 높은 효율의 소자를 만들 수 있다. 예를 들어, 1986년, Tang은 copper phthalocyanine (CuPc)와 perylene imide 유도체 (PTCDI)를 진공 증착하여, ITO/CuPc (30 nm)/PTCDI (50 nm)/Ag의 구조를 갖는 소자를 최초로 제작하였다.¹⁷ 여기서, 두 유기필름의 계면을 선형 또는 판형 계면 (linear or planar heterojunction)이라 한다. 그 결과 $75 \text{ mW}/\text{cm}^2$ 의 백색광 조건에서 $V_{oc} = 450 \pm 20$ mV, $I_{sc} = 2.3 \pm 0.1$ mA/cm², $FF = 0.65 \pm 0.03$ 의 성능을 확인할 수 있었다. 한편, 최근에는 다양한 연구가 진행 중인데, 특히 액정성을 보이는 유기물을 활용하여 필름을 제조할 경우, 유기필름 내 분자의 구조가 더욱 정렬된 구조를 취함으로써, 분자레도함수의 효과적인 겹침으로 말미암아 전하의 이동도가 매우 빨라짐을 확인할 수 있었다.^{3,7} **그림 1**은 zinc phthalocyanine (ZnPc)과 *N,N'*-diheptyl-3,4,9,10-

perylene-tetracarboxylic diimide (PTCDI-C7)의 분자구조이다. 특히 PTCDI-C7은 이미드 기의 질소에 결합되어 있는 알킬기(-C₇H₁₅) 때문에 214~413 °C에서 액정성을 띤다. 이 두 재료를 차례로 진공 증착하여 그림 2와 같은 소자를 제작하였다. 그 결과 그림 3에 나타난 것과 같이 $J_{sc}=1.58 \text{ mA/cm}^2$, $V_{oc}=\text{---}$

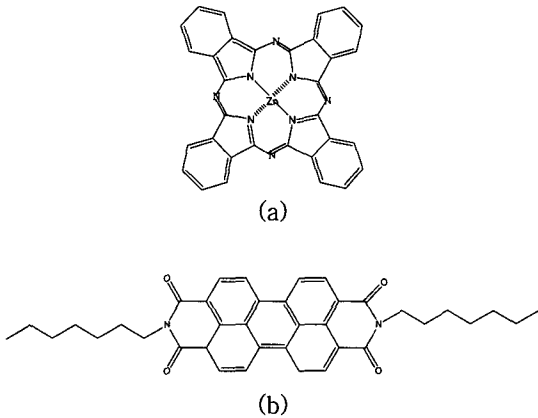


그림 1. 분자 구조 (a) Zinc phthalocyanine (ZnPc) (b) N,N'-diheptyl-3,4,9,10-perylene-tetracarboxylic diimide (PTCDI-C7).³

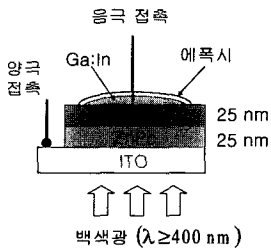


그림 2. 소자 구조 (ITO/ZnPc/PTCDI-C7/Ga:In).³

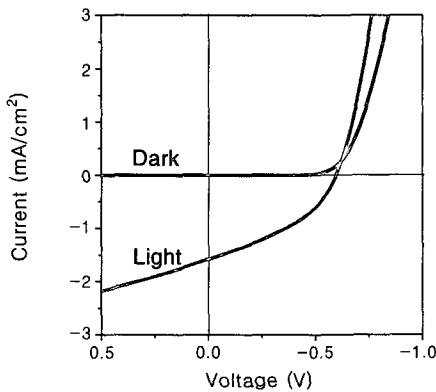


그림 3. ITO/ZnPc/PTCDI-C7/Ga:In 소자에 대한 전류-전압 곡선.³

0.6 V, FF= 0.4의 값을 얻을 수 있었다. 유기필름 두께가 소자 성능에 미치는 영향은 표 1을 참고하기 바란다.³

2.2 계면적을 증가시킨 유기태양전지

2.2.1 산화환원 경향이 다른 두 공액고분자의 블렌드 혹은 적용

이온화에너지가 낮은 물질은 정공전달체로 쓰이며, 전자친화도가 높은 물질은 전자전달체로 쓰인다. 그런데 이때 정공전달체는 일함수 (work function)가 높은 ITO 혹은 PEDOT/PSS (poly(3,4-ethylene dioxythiophene) with poly(styrene sulfonate))와 접촉하고, 전자전달체는 반대로 일함수 값이 낮은 Al 등의 전극에 접촉하는 것이 각각의 전하를 수송하는데 효과적이다. 그런데, 이런 각각의 자유로운 전하 (전자와 정공)를 충분히 생산해 내기 위해선, 계면을 잘 조절하는 것이 중요하다. 그래서, 2.1 절에 나온 것처럼 단지 두 층을 적층하는 것보다 계면이 상호침투형태로 되면 계면적의 증가로 강하게 결합된 전자-정공 쌍을 분리하는데 효과적이다. 따라서, 이러한 개념을 활용하기 위해서, 그림 4에 나타난 고분자들을 단순한 블렌드가 아니라, ITO/POPT:MEH-CN-

표 1. 백색광의 강도가 100 mW/cm² 일 때, 다양한 두께의 유기반도체필름이 삽입된 소자가 보이는 태양전지 성능 (단락전류밀도, 개방전압, 채움인자, 효율도)³

유기필름	두께 (nm)	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF	최대효율도
ZnPc:PTCDI-C7	100 : 100	0.40	0.60	0.22	1.0~0.9
	50 : 50	1.40	0.60	0.30	0.6~0.5
	25 : 25	1.58	0.60	0.40	0.3~0.2
ZnPc	25	0.09	0.31	0.31	0.3~0.2
PTCDI-C7	25	0.02	0.11	0.30	0.2~0.1

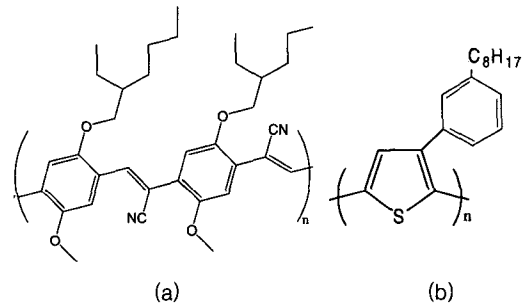


그림 4. 분자 구조. (a) A cyano derivative of poly(p-phenylene vinylene), (MEH-CN-PPV). (b) Poly-(3-octylphenylthiophene) (POPT).¹⁸

PPV(19:1)/MEH-CN-PPV:POPT(19:1)/(Ca or Al) 형태의 소자를 만들고, 그 후 계면적을 늘리며 동시에 더욱 규칙적으로 배열된 구조를 얻고자 적절한 열처리하였다 (여기서, 유기 필름층의 총 두께는 70~80 nm이며, bicontinuous network 모폴로지를 가졌다고 사료된다). 그 결과 480 nm, 34 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ 의 단색광 조건에서 $J_{sc}=5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, $V_{oc}=0.6 \text{ V}$ (Al 전극 사용시), 1.3 V (Ca 전극 사용시)의 결과를 얻을 수 있었다.^{9,18} 이 연구는 가공성이 좋은 두 고분자 물질을 활용하여 스피코팅을 통해 쉽게 필름을 제조하고, 열처리를 통해 고분자를 분절운동 (segmental movement) 시킴으로 계면적을 증가시키는 동시에 분자 사슬을 더욱 배열시켰다는 점에서 매우 중요한 결과라 할 수 있다. 또한 이러한 접근법은 고분자 과학 및 공학을 전공하는 연구자들에게 이 분야의 향후 연구에 대한 좋은 방향을 제시해 준다고 사료된다.

2.2.2 공액고분자와 화합물 반도체 나노입자의 블렌드

공액고분자 (conjugated polymer)의 가장 큰 장점 중에 하나는 가공성이며, 그 결과 2.2.1절에 언급한 것과 같이 스피코팅 등을 통해 필름 제조할 수 있

다. 그러나, 고분자 필름 내에서는 전자 전달 이동도 (mobility)가 약 $10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 이하로 상당히 낮은 편이다. 그 이유는 항상 존재하는 산소 등의 전자 트랩 (trap)의 영향과 전도 메커니즘이 분자 간 뿔 (hopping)이라는 사실에 기인한다. 한편, 실리콘 등의 무기반도체는 가공에 비용이 많이 드는 대신, 전자전달 속도가 빠르고 재료 자체가 상당히 안정하므로 이 재료로 태양전지를 만들면 에너지 전환 효율이 약 10~30%로 매우 높다. 이런 무기물의 특징을 활용하고자, Alivisatos 그룹은 CaSe 화합물 반도체를 나노닷 (nanodot)과 나노로드 (nanorod) 형태로 만들어서, poly(3-hexylthiophene) (P3HT)에 분산시켜 고분자-나노입자 블렌드 필름을 제조하여 최종적으로 유·무기 혼성 태양전지를 제작하였다. 그 결과 100 mW/cm^2 의 백색광 조건에서 5.7 mA/cm^2 (단락전류), 0.7 V (개방전압)의 매우 우수한 값을 얻을 수 있었다.¹¹ 최근에는 Greenham 그룹에 의해 나노입자의 모양을 나노로드 (nanorod)에서 테트라포드 (tetrapod) 형태로 바꾸면 소자의 효율이 2배 향상됨을 보여 주었다.¹² 그 이유는 나노로드는 평면에 얽는 반면에 테트라포드 나노입자는 z-방향으로의 전자 흐름이 항상 가능함으로 전자전달 경로가 소자구동에 유리하기 때문인 것으로 알려져 있다. 한편, 우리그룹에서는 CdSe 대신 그림 6에 나타난 것과 같은 CdTe 나노입자를 제조하여 P3HT에 분산시킴으로 필름을 제조하여 최종적으로 ITO/P3HT+CdTe/Al 소자를 제작하였다.¹³ 그 결과 30 mW/cm^2 의 백색광 조건에서 $J_{sc}=35 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, $V_{oc}=0.74 \text{ V}$ 을 얻을 수 있었다. CdSe를 사용했을 때보다 성능이 다소 떨어지는 이유는 CdTe 나노입자의 안정도가 CdSe 보다 많이 떨어지기 때문인 것

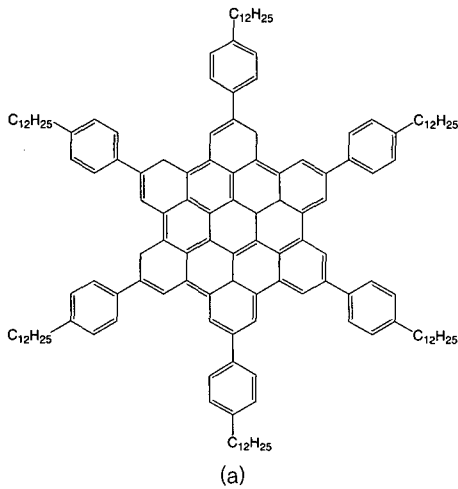


그림 5. 분자 구조. (a) Hexaphenyl-substituted hexa-benzocoronene, (HBC-PhC₁₂). (b) N,N'-bis(1-ethyl-propyl)-3,4,9,10-perylenebis(dicarboximide), (PTCDI-C5).¹⁰

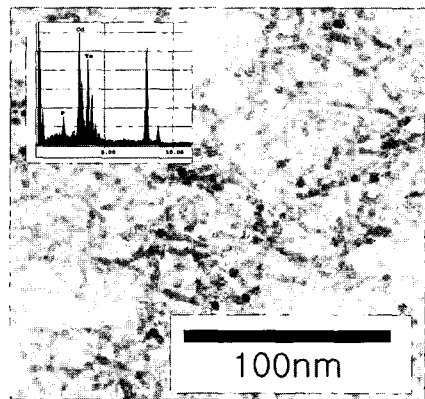


그림 6. CdTe 나노입자(nanorod)의 TEM 사진.¹³

으로 사료된다.¹³

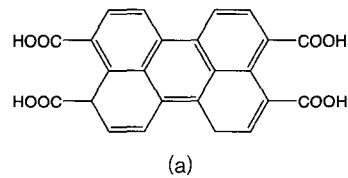
2.2.3 디스크 형태의 유기 액정과 유기 결정의 블렌드

저분자 유기물을 혼합하여 필름을 제조하면, 열역학적 관점에서 배열엔트로피를 최대도 하기 위하여 임의로 섞일 가능성이 매우 크다.¹⁹ 따라서, (2.1)절에서 다루었던 어떤 일정한 계면을 갖는 필름을 제조하기가 쉽지 않다. 이렇게 임의로 섞이게 되면, 광에 의해 형성된 여기자가 거의 모두 재결합하여 유용한 자유 전하를 얻기가 어렵다. 그런데, Hexa-phenyl-substituted hexabenzocoronene, (HBC-PhC₁₂)와 같은 디스크 형태의 유기 액정과 N,N'-bis(1-ethylpropyl)-3,4,9,10-perylenebis(dicarboximide), (PTCDI-C5)와 같은 저분자 유기 결정을 적절한 용매 (xylene)를 선택하여 스핀코팅하면, 계면 특성이 좋은 필름을 얻을 수 있다.¹⁰ 즉, 용해도가 상대적으로 높은 HBC-PhC₁₂는 스핀코팅 과정 중에서 ITO 표면과 다량 접촉하게 되고, 실온에서 디스크형태의 액정인 관계로 용매 속에서 Brownian 운동을 원동력으로 하여 이동하며 공간을 분자들이 최대도 활용하기 위하여 원기둥 형태로 배열을 하게 된다. 또한, 상대적으로 용해도가 낮은 PTCDI-C5는 공기층과 접한 필름의 상층부에서 상당량 존재하며 전체적으로 유기 결정 그물구조 (network)를 취하게 된다. 따라서 전체적으로 볼 때, 유기 결정 그물구조 속에 원기둥형태로 배열된 액정 물질이 분포한 것으로 전자 및 정공을 각각의 전극으로 수송하기에 유익한 계면 특성이 좋은 2 D~3 D구조 (bicontinuous network & vertical segregation)를 얻게 된다. 그 후, 상대전극을 진공증착하여 ITO/HBC-PhC₁₂+PTCDI-C5/Al 소자를 제작하여 성능 측정을 하였을 때, 490 nm, 0.47 mW/cm²의 단색 광 조건에서, J_{sc}=33.5 μA/cm², 및 V_{oc}=0.69 V을 얻을 수 있었다. 이렇게 좋은 결과를 얻은 이유는 여기자를 필름 전체적으로 분포한 상당한 면적의 계면 (bulk-heterojunction이라고 함)을 통해 전자와 정공으로 분리시키고, 분리된 전자와 정공을 bicontinuous network 구조를 통해 각각 Al과 ITO 전극으로 빠르게 수송 시킬 수 있었기 때문이라 사료된다. 본 연구는 공정이 매우 단순하고 소자 성능도 매우 훌륭하므로 이와 관련된 지속적인 연구가 필요하다고 사료되는 바이다 (일반적으로 공액 저분자 물질이 공액고분자보다 상대적으로 공기중에서 안정하며, 저분자 유기 결정에서의 전하 이동도가 고분자에서의 전하 이동도보다 훨씬 빠르다. 또

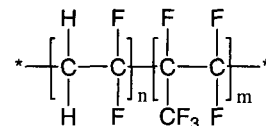
한 저분자 물질은 진공 증착을 통한 필름제조가 가능하다. 단, 저분자 물질은 스핀코팅을 통해 필름을 제조한다는 측면에서 고분자에 뒤떨어 진다. 왜냐하면, 고분자는 각각의 사슬들이 물리적으로 교차하여 기계적 강도가 높은 필름으로 제조될 수 있기 때문이다).

2.3 염료 응답성 유기태양전지

Grätzel 그룹은, 1991년 직경이 약 15 nm인 TiO₂ 나노 입자로 두께가 약 10 μm인 나노 구조체 전극을 제조하고, 루테튬염도체를 전극 표면에 도입하여 염료 응답성 태양전지 (dye-sensitized solar cell)를 제작하였다.²⁰ 그 결과 단락전류 밀도가 약 12 mA/cm²이었고 개방전압이 약 0.68 V이며 에너지 전환 효율이 약 7~12%의 성능을 확인할 수 있었다. 그 후 전세계적으로 많은 연구 그룹에서 이와 관련된 Grätzel-type의 태양전지를 제작하여 R&D를 수행하고 있다. 그 일환으로 최근 들어 이와 같은 염료 응답성 태양전지의 안정성 향상과 관련된 연구를 진행하고 있다. 왜냐하면, 초기 형태의 Grätzel-type 전지는 액체 전해질을 사용함으로써, 그 구성 성분인 용매 (acetonitrile 등)의 증발로 말미암아, 전지 수명이 상당히 단축될 수 있음이 판명되었기 때문이다. 따라서, 이러한 약점을 극복하고자, 최근에는 고체 상태의 정공-전달체 (저분자 유기물 혹은 공액고분자)를 사용한다거나 혹은 고분자 전해질을 사용하여 액체 전해질을 대체하고자 하는 노력이 시도되고 있다.^{21,22} 이러한 관점에서, 우리 그룹에서도 액체 전해질을 고분자 전해질로 대체하려는 연구를 수행하였다.²³ 사용된 재료는 그림 7과 8에 나타난, perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic acid (PTCA)



(a)



(b)

그림 7. 분자 구조. (a) Perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic acid. (b) Poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene).²³

와 poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) [P(VdF-co-HFP)] 및 SnO₂이다. 먼저 **그림 8**과 같이 15 nm 직경의 SnO₂ 입자를 사용하여 나노 공극이 있는 나노 구조체 전극을 제조하였다. 그 후 PTCA 염료의 COOH 기를 활용하여 화학적으로 OH가 표면에 다수인 SnO₂ 전극에 에스테르 결합을 시켰다. 최종적으로 얻은 전극 표면에 P(VdF-co-HFP)를 기초로 한 겔형 고분자 전해질을 스펀 코팅시켰다. 그 후, 백금전극을 상대전극으로 적층하여, **그림 9**와 같은 태양전지를 제작하였다. 그 후, 100 mW/cm²의 빛을 소자에 조사하며 **그림 10**과 같은 전류-전압 곡선을 얻었다. 그림에서 나타난 것과 같이 $J_{sc} = 2.5 \text{ mA/cm}^2$, $V_{oc} = 0.28 \text{ V}$, $FF = 0.51$ 의 결과를 얻었다. 참고로, 본 연구에서, 일반적인 루테튬염도체-TiO₂ 대신 PTCA-SnO₂계를 사용한 이유는 PTCA라는 염료가 상대적으로 새로운 염료이며, HOMO (highest occupied molecular orbital) - LUMO (lowest unoccupied molecular orbital) 등의 분자 궤도함수 값이 실험적으로 잘 규명되지 않

았기 때문이다. 또한, Grätzel-type의 태양전지 분야의 연구가 상당히 성숙한 것은 사실이지만, 태양전지 작동과 관련하여 그 메커니즘을 더욱 명확히 규명하기 위해서는 본 연구와 같이 상대적으로 새로운 재료를 사용하여 다양한 결과를 내는 것이 필요하다고 사료되는 바이다. 한편, PTCA의 분자궤도함수 값을 전기화학적 방법과 광학적 방법을 같이 사용하여 얻을 수 있었는데, 그 결과, HOMO는 -6.01 eV이며, LUMO는 -3.98 eV이었다. 또한, 본 연구에서 사용된 고분자 전해질의 무게 기준 성분비는 P(VdF-co-HFP): propylene carbonate: NaI: I₂ = 1:3:1.07:0.07 이었고, 그 결과 얻은 필름 상태의 이온전도도 값은 $2.34 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 으로 측정되었다.^{7,23}

2.4 대칭형 유기태양전지

유기 반도체가 대칭형 전극 사이에 용융 삽입된 소자의 경우, 대칭으로 인하여 개방전압을 얻기 불가능할 것 같으나, 사실은 그렇지 않다. 그것은 빛을 받는 전극의 에너지 상태가 바뀌기 때문에 빛에 의한 비

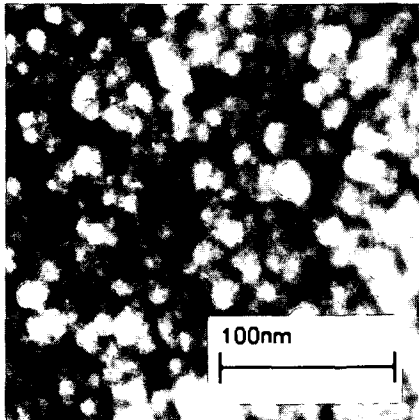


그림 8. SEM으로 확인된 SnO₂나노 구조체의 표면 모폴로지.⁷

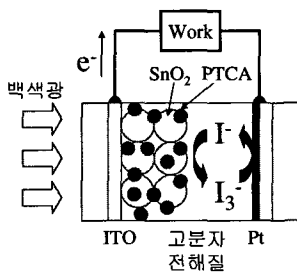


그림 9. 고분자 전해질이 도입된 염료 응답성 태양전지의 구조.⁷

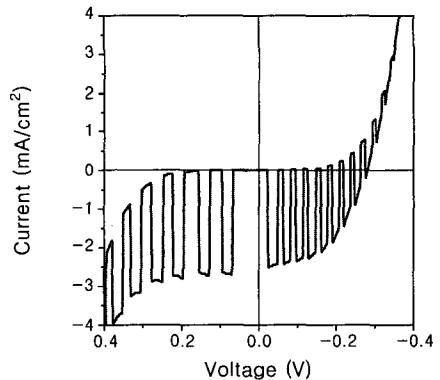


그림 10. 염료 응답성 태양전지에 대한 전류-전압곡선²³

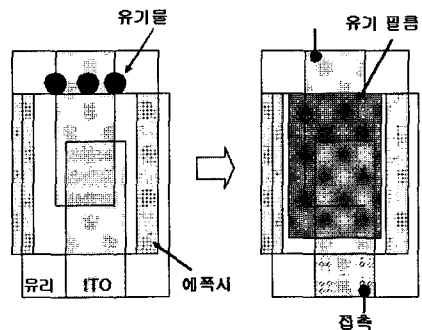


그림 11. ITO를 대칭 전극으로 사용한 유기태양전지의 제조 방법.⁷

대칭성이 유발되기 때문이다. 이러한 현상은 Kallman과 Pope에 의해서 1959년에 최초로 발견되었다.²⁴ 그들은 안트라센 (anthracene) 결정체를 0.01 M NaCl 용액 사이에 놓고 빛을 조사해 줄 경우 빛을 받는 전극 (광전극)이 상대전극보다 더 음극성 (negative)을 띠는 것을 발견하였다. 이것은 안트라센으로부터 빛에 의해 유발된 전자가 광전극 쪽으로 삽입되기 때문에 나타나는 현상이다. 그 후, 7년뒤 Geacintov, Pope, Kallman은 테트라센 (tetracene) 단결정 (single crystal)으로 같은 실험을 했을 때 또 다시 비슷한 결과를 얻을 수 있었다.²⁵ 그 후, 1990년 경에 Gregg, Fox, Bard는 액체 전극대신에 그림 9와 같이 대칭형 ITO 전극을 사용하였고, 두 ITO전극 사이에 액정성을 보이는 포르피린 (porphyrine)유도체를 그림과 같이 모세관 힘 (capillary force)에 의해 용융삽입하였다.⁵ 그 결과 물질이 액정인 관계로 필름이 되는 과정에서 잘 배열된 유기결정을 얻을 수 있었다. 그리고 나서 150 mW/cm²의 백색광을 ITO/포르피린유도체/ITO 소자에 조사할 경우, 약 330 mV의 개방전압과, 약 0.3 mA/cm²의 단락전류밀도 값을 얻을 수 있었다. 이 실험에서도 역시 빛을 받는 광전극은 음극 (negative)을 띠었다. 그래서 그들은 이 실험결과를 설명하기 위해 속도론적 모델에 근거하여 전자와 정공 중 전자가 광전극에 삽입되는 것이 더 선호되는 프로세스 (process)로 설명하였다. 한편 최근에, 우리그룹에서는 유기반도체의 이온화에너지 및 전자친화도에 의존하여, 광전극이 양극성 (positive)가 될 수 있다는 것을 관찰하였다. 즉 Gregg 그룹에서 제시했던 속도론 모델이 유기반도체의 HOMO와 LUMO 등의 분자 궤도함수에 상당히 의존하는 것을 증명한 것이다.^{7,26}

3. 결론

본 총설에서는 최근에 많은 관심을 받고 있는 유기전자학의 한 적용 예로서 유기태양전지를 전반적으로 살펴보았다. 기술한 바와 같이 유기태양전지 설계 및 소자 구동 메커니즘, 그리고 소재를 다루는 방법에 있어서 나노기술의 이해와 적용이 필요함을 알 수 있었다. 또한, 현재 전세계적으로 볼 때, 물리, 화학, 화공, 재료 및 전기·전자 학과에서 이 분야를 연구함을 생각할 때 학제간의 연구가 필요한 기술융합적 특성이 있음을 알 수 있다. 향후, 이 분야에 기대되

는 연구를 언급한다면, 나노수준에서 분자를 다루어 원하는 형태의 구조체를 제작하고 정밀도 (resolution)가 높은 기기를 활용하여 소자 및 소재를 분석하여 효율을 높이는 연구가 필요하다고 사료된다. 특히, 공액고분자를 사용한 소자의 경우 소자의 수명을 연장할 수 있는 방법을 알아내야 할 것이다. 왜냐하면, 반도체 공액고분자의 경우 공기중의 산소 및 수분과 반응하여 공액결합이 파괴되어 반도체성을 종종 잃어버리기 때문이다. 한편, 저분자 유기 물질은 공기중에서도 소자 구동에 안정성을 보이는 얼마의 물질이 발표되었을 뿐만 아니라, 저자들의 견해로는 실험실에서 다루어보았을 때 고분자보다 상대적으로 매우 안정함을 볼 수 있었다. 그리고, 유기반도체의 가장 큰 약점 중에 하나인 전하 이동도를 증가시키고자 분자를 배열시켜 최대한 전자이동을 용이하게 하고자 분자궤도함수를 겹치도록 필름을 제조해 주어야 하는데, 이러한 분자 배열의 관점을 생각했을 때, 액정재료에 대한 깊은 이해와 적용이 필요하다고 사료된다. 특히 (2.2.3)절에 소개된 상온에서 디스크 형태의 액정성을 보이는 HBC-PhC₁₂ 물질과 같은 계열의 물질은 더욱 연구가 필요하다고 사료된다. 왜냐하면, 전선 (wire)에서와 같이 전자의 수송을 z-방향으로 1차원 적 빠른 수송이 가능하고, 결사슬의 많은 알킬기가 필름상에서 무정형을 보이므로 다양한 첨가제와 함께 쓸 수 있기 때문이다. 즉 어떤 면에서 볼 때, 디스크형태의 유기액정은 반결정성 (semi-crystalline)고분자와 같이 결정성 영역과 무정형 영역이 공존한다고 할 수 있으며, 각각의 영역을 목적에 따라 활용할 수 있다고 사료된다. 또한, CdSe CdTe 등의 나노입자는 용액 공정이 가능함으로 유기물질의 여러 단점을 보완하는 무기 첨가제로서의 활용이 기대되는 바이다. 마지막으로 염료 응답성 태양전지의 경우는 액체전해질의 문제를 해결할 수 있는 고분자전해질 및 고체상태의 정공수송체 (저분자 유기 및 공액고분자 필름)의 연구개발이 필요하다고 사료된다.

참고문헌

1. R. H. Muller and T. I. Kamins, "Device Electronics for Integrated Circuit", John Wiley & Sons, Inc. (1986).
2. C. Kittel, "Introduction to Solid State Physics", John Wiley & Sons, Inc. (1996).

3. J. Y. Kim and A. J. Bard, *Chem. Phys. Lett.*, **383**, 11 (2004).
4. J. Nelson, *Curr. Opin. Sol. St. Mat. Sci.*, **6**, 87 (2002).
5. B. A. Gregg, M. A. Fox, and A. J. Bard, *J. Phys. Chem.*, **94**, 1586 (1990).
6. H. E. Katz, A. J. Lovinger, J. Johnson, C. Kloc, T. Siegrist, W. Li, Y. -Y. Lin, and A. Dodabalapur, *Nature*, **404**, 478 (2000).
7. J. Y. Kim, *Photoelectrochemical and Optoelectronic Processes in Organic Thin Films and Inorganic Nanocrystals: High Efficient Photovoltaic Nano-Devices*, Ph. D. Thesis, KAIST (2004).
8. Feynman's talk "<http://www.zyvex.com/nanotech/feynman.html>"
9. J. J. M. Halls, C. A. Walsh, N. C. Greenham, E. A. Marsegila, R. H. Friend, S. C. Moratti, and A. B. Holmes, *Nature*, **376**, 498 (1995).
10. L. Schmidt-Mende, A. Fechtenkötter, K. Müllen, E. Moons, R. H. Friend, and J. D. MacKenzie, *Science*, **293**, 1119 (2001).
11. W. U. Huynh, J. J. Dittmer, and A. P. Alivisatos, *Science*, **295**, 2425 (2002).
12. B. Sun, E. Marx, and N. C. Greenham, *Nano Lett.*, **3**, 961 (2003).
13. J. Y. Kim, I. J. Chung, Y. C. Kim, and J. -W. Yu, *J. Kor. Phys. Soc.*, **45**, 231 (2004).
14. L. Stryer, "Biochemistry", W. H. Freeman, 1988.
15. "Clean Electricity From Photovoltaics", Imperial College Press, Ed, M. D. Archer, R. Hill, 2001.
16. A. L. Fahrenbruch and R. H. Bube, "Fundamentals of Solar Cells", Academic Press, 1983.
17. C. W. Tang, *Appl. Phys. Lett.*, **48**, 183 (1986).
18. M. Granström, K. Petritsch, A. C. Arias, A. Lux, M. R. Anderson, and R. H. Friend, *Nature*, **395**, 257 (1998).
19. J.Y.Kim, S. U. Hong, J. Won, and Y. S. Kang, *Macromolecules* , **33**, 3161 (2000).
20. B. O'Regan and M. Grätzel, *Nature*, **353**, 737 (1991).
21. M. Grätzel, *Nature*, **414**, 338 (2001).
22. F. Cao, G. Oskam, and P. C. Searson, *J. Phys. Chem.*, **99**, 17071 (1995).
23. J. Y. Kim, I. J. Chung, Y. C. Kim, J. K. Kim, and J. -W. Yu, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, accepted (2004).
24. H. Kallmann and M. Pope, *J. Chem. Phys.*, **30**, 585 (1959).
25. N. Geacintov, M. Pope, and H. Kallmann, *J. Chem. Phys.*, **45**, 2639 (1966).
26. J. Y. Kim and I. J. Chung, *submitted to Chem. Phys. Lett.*, (2004).