

고분자 태양전지의 최근 개발 경향

신원석 · 진성호

1. 서론

1.1 역사

1985년 Eastman Kodak의 C. W. Tang이¹ CuPc와 페릴렌 유도체를 각각 도너(D-type) 물질과 엑셉터(A-type) 물질로 사용하는 이중층 구조의 최초의 유기태양전지를 개발하여 AM 2, 75 mW/cm²의 조건에서 0.95%의 에너지 변환 효율이 나오는 것을 보인 이후 이중층 구조의 heterojunction 태양전지에 관한 연구는 꾸준히 진행되어 2004년에는 Forrest 그룹에서 여기자(exciton) 억제층으로 BCP를 도입한 CuPc/C₆₀ 이중층 구조에서 AM 1.5, 4-12 sun 조건에서 4.2%의 효율을 얻었다.² 그러나 도너 물질과 엑셉터 물질의 표면에서 전하의 분리가 일어나는 유기태양전지의 특징을 고려하면, 이러한 이중층 구조는 여기자 이동거리(약 10 nm)의 한계 때문에 에너지 변환 효율의 향상에 한계가 예상된다. 그러던 중 1995년 Yu 등에 의해 bulk-heterojunction 개념이 도입되었다.³ 기존의 풀러렌(C₆₀)이 유기용매에 대한 용해도가 낮아 반도체 고분자와 섞은 용액을 만들때 상분리 현상이 일어나는 문제점이 있었다. 이러한 문제점을 Yu 등은 용해도가 향상된 풀러렌 유도체를 도입하여 반도체 고분자와 섞이는 정도를 향상시켜 고분자와 풀러렌 유도체의 접촉계면을 증대시킬 뿐만 아니라, 빛을 받은 고분자에서 풀러렌 유도체로의 전자 이동이 ~10⁻¹⁴s의 짧은 시간에 거의 정량적으로 일어나는데 반해 분리된 전자와 정공은 ~10⁻³s의 긴 시간 동안 각각 풀러렌 유도체와 고분자에서 비편재화 된 상태로 존재하게 되고, 분리된 전하의 긴 수명은 전자와 정공의 음극과 양극으로의 이동 효율을 향상시킨다. 이러한 기술을 통해 제작된

ITO/MEH-PPV:PCBM(1:4)/Ca 구조의 태양전지는 단색광(20 mW/cm², 430 nm) 하에서 2.9%의 에너지 변환 효율을 얻었는데, 이 값은 MEH-PPV/C₆₀ 이중층 구조의 태양전지에 비해서 70배 정도 성능이 향상된 것이다.⁴ 고분자 태양전지의 획기적인 발전은 2001년 Brabec 등에 의해 이루어졌는데, 이들은 반도체 고분자를 녹이는 유기 용매의 종류를 변화시키는 방법으로 고분자 사슬의 conformation을 조절하여 2.5%의 에너지 변환 효율을 얻었다.⁵ 본론 부분에서 자세히 다루겠지만 이러한 bulk-heterojunction 태양전지는 꾸준히 효율이 증가하여 현재 5%까지 접근하고 있다. Bulk-heterojunction의 비약적인 효율증가에 영향을 받아, 고분자의 경우처럼 스펠코팅에 의해 간단하게 bulk-heterojunction 구조를 얻을 수 없는 단분자를 이용한 태양전지의 경우도 bulk-heterojunction 구조를 도입하려는 시도를 하고 있다. 그 예로 Forrest 그룹에서는 CuPc와 PTCBI를 6:1의 비율로 동시에 증착한 후 고온에서의 열처리를 통해 bulk-heterojunction 구조를 유도함으로써 같은 재료를 이중층 구조로 만든 태양전지에 비하여 효율이 2배 증가된 결과를 얻었고,⁶ 2005년에는 CuPc층과 C₆₀층 사이에 CuPc와 C₆₀를 동시에 증착시킨 층을 도입하여 AM 1.5G, 1 sun 조건에서 5%의 에너지 변환 효율을 얻었다.⁷ 그러나 이러한 단분자 물질의 증착에 의한 방법은 스펠코팅을 사용하는 고분자태양전지에 비해서는 방법이 번거롭고 비용이 많이 드는 방법이다. 유기태양전지 특히 고분자 태양전지의 경우는 최근 3~4년 사이에 새로운 소자 구성 및 제조 공정조건의 변화 등으로 효율의 신장이 두드러지고 있으며, 또한 도너 물질로 새로운 low band gap 고분자의 개발과 엑셉터 물질로 새로운 나노입자를 적용하는 연구가 현재



신원석

1990 연세대학교 화학과(학사)
 1992 한국과학기술원 화학과(석사)
 1995 한국과학기술원 화학과(박사)
 1995 삼성종합화학 선임연구원
 1999 미국 아리조나주립대학(Post Doc.)
 2002 미국 노스웨스턴대학(Post Doc.)
 2003 포항공대학교 초분자연구단 선임연구원
 2004~ 현재 부산대학교 플라스틱정보소재연구센터 IT 연구교수



진성호

1988 부산대학교 화학과(학사)
 1990 한국과학기술원 화학과(석사)
 1993 한국과학기술원 화학과(박사)
 1993~1999 삼성종합기술원 선임연구원, 책임연구원
 1999~ 현재 부산대학교 화학교육과 부교수

Recent Development of Polymer Solar Cells

부산대학교 화학교육과 및 플라스틱정보소재연구센터(Sung-Ho Jin and Won Suk Shin, Department of Chemistry Education and Center for Plastic Information System, Pusan National University, San 30, Jangjun-dong, Geumjeong-gu, Busan 609-735, Korea) e-mail: shjin@pusan.ac.kr

활발하게 진행되고 있으므로 머지않아 새로운 획기적인 물질의 개발이 일어날 것이 기대된다. 더구나 수 100 nm 이내의 두께의 박막으로 태양전지를 만들 수 있는 유기태양전지의 장점 위에 대면적화가 용이하고 플렉시블한 형태의 태양전지에 적합한 고분자 태양전지의 특징은 향후 고분자 태양전지가 이동식 플렉시블 인포메이션 시스템의 전원과 같은 다양한 용도로의 응용이 가능하게 할 것이다.

1.2 유기태양전지의 구조 및 원리⁸

유기 태양전지는 무기 태양전지의 단점인 고가의 제작 비용을 해결하기 위하여 연구되기 시작하였으며 최근 10여 년 동안 그 효율이 10배 가량 증가하는 큰 성과를 거두고 있다. 전형적인 도너-억셉터 heterojunction형 유기 태양전지는 투명 지지체/투명전극/도너-억셉터 접합층/상대전극으로 구성되며 일반적으로 광자를 흡수하여 전자를 주는 재료를 전자 도너(electron donor)라고 하며 대부분 유기 단분자의 경우 프탈로시아닌 유도체나 메로시아닌 유도체 등의 염료가 많고 고분자의 경우 폴리페닐렌비닐리덴(PPV)나 그 유도체(예를 들면, MEH-PPV, MDMO-PPV 등)들이 있다. 최근에는 low band gap을 가지고 있으면 공기 중에서도 비교적 안정한 폴리티오펜 유도체(예를 들면, P3HT, P3OT 등)를 많이 사용하고 있다. 전자를 받는 재료를 전자 억셉터(electron acceptor)라고 하며 대부분의 경우 플러렌(C₆₀)이나 그 유도체, 또는 페리렌(perylene) 등이 있다.

또한 두 전극은 indium tin oxide(ITO) 전극과 Al, Ca, Mg과 같은 낮은 일함수를 가지고 있는 금속 전극이다(그림 1(a)). 두 전극의 일함수의 차이는 분리된 전하를 이동시킬 전기장을 형성한다. 일반적으로는 투명전극인 ITO 쪽이 양극으로, Al, Ca, Mg 등의 금속 상대전극을 음극으로 사용하나, 경우에 따라서 Au와 같은 높은 일함수의 금속을 양극으로 사용하는 경우도 있다. 유기 태양전지는 유기활성층의 양쪽에 일함수가 높은 양극과 일함수가 낮은 음극의 접합으로 이루어져 있으며 이 경우 유기물에 빛이 조사되어 생성된 전자와 정공쌍 중 전자는 음극 쪽으로 정공은 양극으로 흘러 전기를 얻을 수 있다. 도너-억셉터 heterojunction 구조의 태양전지는 두 가지 다른 물질 사이의 계면에서 전자 친화도의 차이에 의한 정전력이 생성된다. 전자 억셉터 물질의 전자친화도가 전자 도너 물질보다 더 크면 그림 1(c)에서 보는 것과 같은 계면 전기장이 생성되고 전하가 분리된다. 일반적인 heterojunction의 이중층 다이오스(그림 1(b))에서 유기물 도너-유기물 억셉터 계면은 유기물-금

속 계면보다 효율적으로 여기자를 분리한다. 또한 유기태양전지의 고효율을 위해서는 여기자의 확산문제를 해결하는 것이 중요하며 유기태양전지의 막을 얇게 하는 것이 좋을 수 있으나, 99%의 태양빛을 흡수하기 위해서는 적어도 50 nm이상의 막 두께가 필요하다.

그림 1(c)는 광여기 전하이동 현상(photoinduced charge transfer effect, PICT)를 통해 빛에 노출된 유기 태양전지에서의 전기 생산의 구동원리 및 전자와 정공의 흐름을 관찰할 수 있다.¹⁹ 유기 태양전지의 경우, 가장 보편적인 구조가 두 가지 종류의 물질의 층을 준비하는 이중층 구조이며, 최근에는 여러 가지 새로운 구조의 소자가 제작되고 있고 그 대부분은 두 가지 물질의 혼합층이 포함되어 있는 적층 구조이다.¹⁰

유기태양전지의 빛으로부터 전기를 얻는 과정을 크게 3단계로 나누어 볼 수 있는데, 각 단계의 효율을 극대화 함으로써 전체 태양전지의 광전 전환효율의 향상을 기할 수 있다. 첫번째 단계는 고분자가 태양빛을 흡수하는 단계이다. 고분자는 빛을 흡수함으로써 HOMO(highest occupied molecular orbital)의 전자가 LUMO(lowest unoccupied molecular orbital)로 전이되어 여기자를 형성하게 된다. 고분자의 전도도에 따라 차이가 있기는 하지만 일반적으로 100 nm 내외의 두께의 활성층(active layer)을 사용하고 있다. 따라서 이 두께에서 충분한 양의 태양빛을 흡수할 수 있어야 하므로 사용하는 고분자의 광 흡수 계수(absorption coefficient)가 10⁵ cm⁻¹ 이상 충분히 커야 한다. 또한 650 nm 이하 파장에서의 태양 flux는 전체 태양빛의 35% 정도에 해당하므로 향후 태양전지의 효율을 높이기 위해서는 보다 많은 태양 flux를 이용할 수 있는 low-band gap 고분자의 개발이 필수적이다. 두 번째 단계는 태양빛을 흡수하여 생성된 여기자에서 전자와 정공을 분리하는 단계이다. 유기태양전지는 무기반도체의 p-n 결합을 이용한 무기태양전지와 같은 원리를 이용한다. 일반적으로 고분자 태양전지에서는 도너(p-type) 물질로는 고분자를 사용하고 있으며, 억셉터(n-type) 물질로는 LUMO가 고분자 보다 낮은 다른 종류의 고분자나 플러렌 유도체, 나노 크기의 무기물들을 사용하고 있다. 즉 도너인 고분자에서 빛을 흡수하여 생성된 여기자는 억셉터의 계면까지 이동한 후, 억셉터로 전자를 넘겨줌으로써 전자-정공 쌍이 분리된다. 무기태양전지의 경우 전자-정공 쌍이 분리하는데 필요한 에너지가 수 meV에 불과하므로 상온에서 자연스럽게 분리되는데 비하여, 유기태양전지의 경우는 ~100 meV의 에너지가 필요하다는 점에서

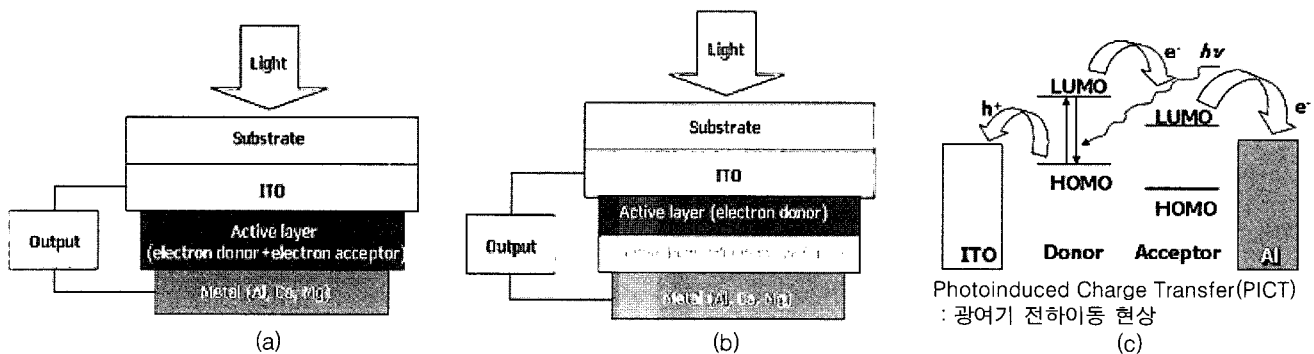


그림 1. 유기 태양전지의 구조 및 구동원리.

차이가 있다. 세 번째 단계는 분리된 전자와 정공이 소실되지 않고 무사히 음극과 양극으로 이동하는 것이다. 그러기 위해서는 활성층과 전극 계면에서의 손실을 최소화 해야 할 뿐만 아니라 활성층 내부에서 분리된 전자와 정공이 단락되지 않고 전극으로 이동할 수 있는 경로의 형성이 되어야 하며 이때 도너와 억셉터 물질 내부에서도 정공과 전자의 이동속도가 충분히 빨라야 한다.

2. 본론

태양전지는 무기태양전지, 유기태양전지 그리고 염료감응형 태양전지로 크게 나누어 볼 수 있고, 다시 유기태양전지는 단분자 물질의 증착을 통해서 활성층을 도입하는 단분자 유기태양전지와 고분자를 사용하기 때문에 스핀코팅, 스크린 프린팅, 잉크젯 방법과 같은 용액 공정으로 활성층을 도입할 수 있는 고분자 태양전지로 나누어 볼 수 있다(그림 2). 여기서 다룰 고분자 태양전지는 일반적으로 고분자를 도너 물질로 사용하고, 억셉터 물질로는 도너 고분자에 비하여 전자에 대한 친화도가 큰 고분자나 무기물 나노입자 혹은 플러렌 유도체를 사용하고 있다. 본론에서는 도너 물질의 종류, 즉 고분자, 플러렌 유도체, 무기물의 경우로 나누어서 최근의 연구경향을 알아볼 것이고, 고분자에 플러렌이 공유결합으로 연결된 구조와 low band gap 고분자의 개발에 관해서도 각각 하나의 장을 따로 두어 다루었다.

2.1 고분자-고분자

억셉터 물질로 전자친화도가 높은 고분자를 사용하면, 플러렌 유도체나 무기물 나노입자를 이용하는 경우에 발생하는 상 분리의 문제를 해결할 수 있으므로 더욱 균일한 활성층 박막을 형성할 수 있을 뿐만 아니라 장기 안정성에도 도움이 될 것이다. Halls 등은 MEH-PPV 도너 고분자에 CN-PPV 고분자를 억셉터 물질로 사용하여 태양전지를 제작한 결과 550 nm 단색광에서 0.6 V의 개방전압에 양자효율 6%에 해당하는 단락전류(에너지 변환 효율은 1% 미만)를 얻었다.¹¹

이후 Veenstra 등은¹² MDMO-PPV에 억셉터 고분자인 PCNEPV를 1:1로 섞어서 활성층을 형성하고 여기에 다시 순수한 PCNEPV를 아세톤에 녹여서 한번 더 스핀코팅하여 AM 1.5, 1000 W/m² 조건에서 단락전류 1.80 mA/cm², 개방전압=1.3 V 그리고 필팩터 (FF)=32%에 0.75%의 에너지 변환 효율을 보여주었다(그림 3).

고분자 태양전지의 경우 이론적으로 고분자/고분자 다층 구조의 소자 제작이 가능하다. 그러나 현실적으로는 먼저 생성된 박막에 두 번째 고분자 층을 스핀 코팅의 방법으로 도입할 경우 처음에 도입된 고분자층이 두 번째 고분자를 녹인 유기 용매에 녹는 문제점이 발생한다. 이를 극복하는 방법이 "Lamination 방법" 이다. Sariciftci

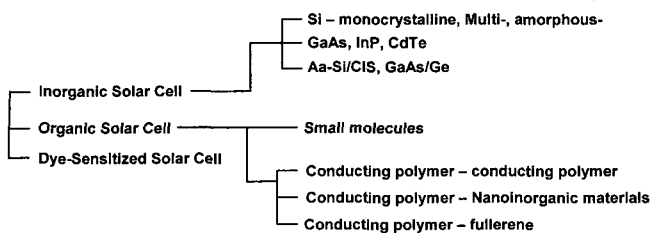


그림 2. 재료에 따른 태양전지의 종류.

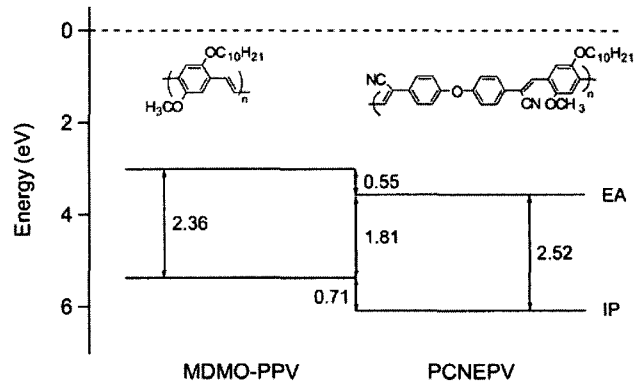


그림 3. MDMO-PPV와 PCNEPV의 구조 및 에너지 준위.

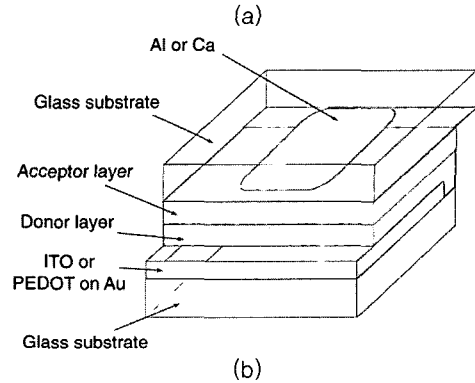
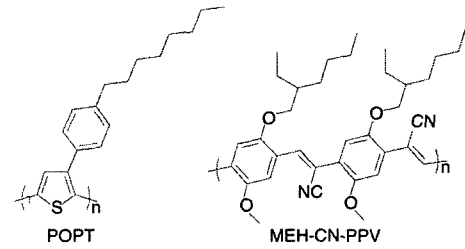


그림 4. POPT와 MEH-CN-PPV의 구조 (a) 및 laminated 소자 구조(b).

등은 Lamination 방법을 사용하여 도너 물질인 POPT와 억셉터 물질인 MEH-CN-PPV를 각각의 전극에 코팅한 후 Lamination 기법을 이용하여 두 박막의 접촉을 향상시킴으로써 AM 1.5 조건에서 1.9%의 에너지변환 효율을 보여주었다(그림 4).¹³

2.2 고분자-플러렌 유도체

용해도를 증가시킨 플러렌 유도체의 도입으로 고분자와 플러렌 유도체의 섞임현상이 향상되고 이러한 특성을 이용한 고분자 bulk-heterojunction 태양전지의 개발이야말로 최근 10년간 유기태양전지의 효율이 급속히 향상될 수 있었고 상업화를 위한 가능성을 마련한 초석이랄 수 있다.

초기에 플러렌 유도체와 함께 사용한 고분자는 주로 MEH-PPV, MDMO-PPV와 같은 PPV계 고분자였다. Brabec 등은⁵ 2001년 MDMO-PPV와 플러렌 유도체인 [6,6]-PCBM의 혼합물을 활성층으로 도입할때 사용하는 용매를 톨루엔에서 클로로벤젠으로 바꿈으로써 에너지 변환 효율이 0.9%에서 2.5%로 향상됨을 보여주었다(AM 1.5, 80 mW/cm²) (그림 5).

일반적으로 MDMO-PPV는 그림 6(a)의 I 경로에서 보여주는

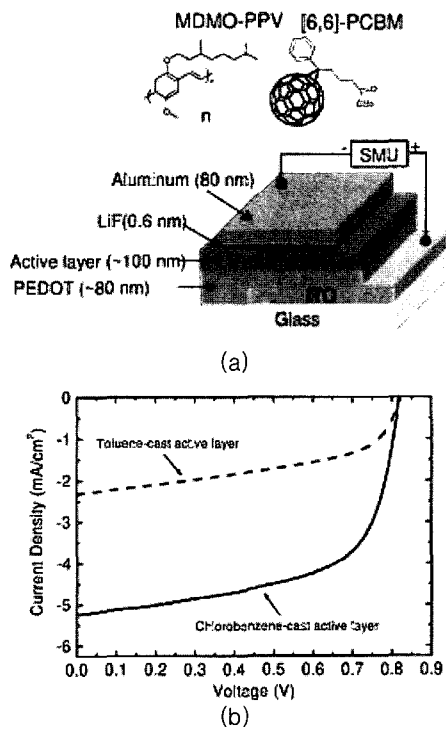


그림 5. Brabec의 MDMO-PPV:PCBM 태양전지의 (a) 소자 구조, (b) 용매에 따른 J-V 특성.

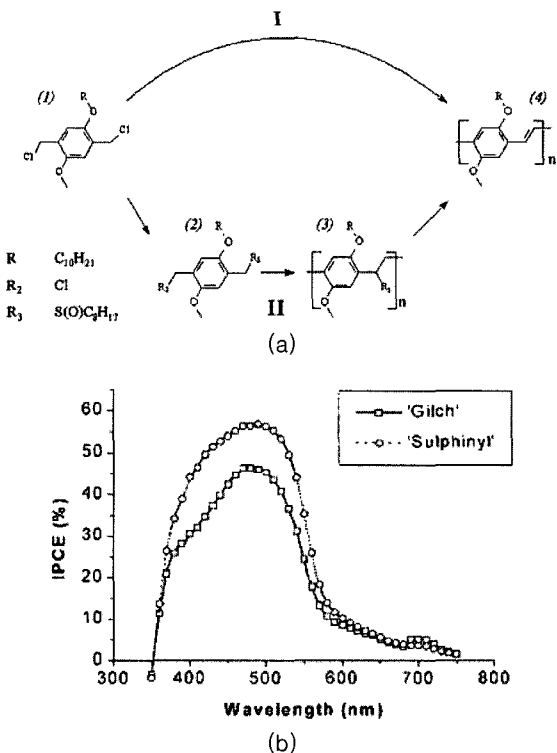


그림 6. (a) Gilch와 Sulphinylation의 합성경로, (b) Gilch와 Sulphinylation 방법으로 합성한 MDMO-PPV를 사용해서 만든 태양전지의 광전변환 양자효율의 차이 비교.

Gilch 방법으로 합성하는데, 그 경우 head-to-head 혹은 tail-to-tail의 결합으로 인해 원하지 않는 결합부분인 TBB(tolane-bis-benzyl) 구조가 고분자에 도입되게 된다. 이러한 TBB 구조의 최

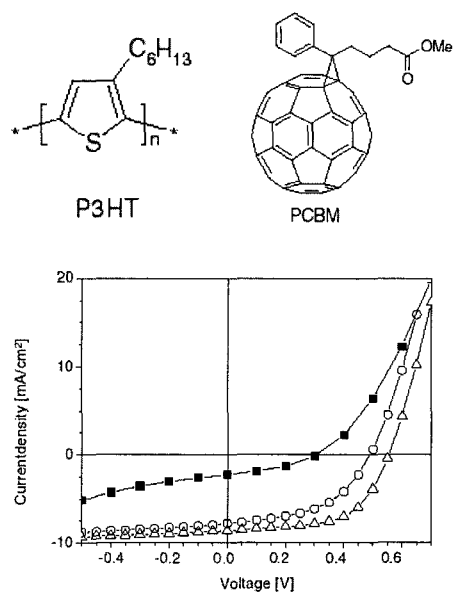


그림 7. P3HT와 PCBM의 구조 및 이들로 만든 소자의 후 처리에 따른 I-V 곡선 변화(■:열처리 하기 전, ○:75 °C 4분 열처리 △:전기장을 걸어주며 75 °C 4분 열처리).

소화를 위해서 Munters 등은 II 경로인 sulphinylation 경로를 통하여 고분자를 합성하였고, 그 결과 AM 1.5, 80 mW/cm²의 조건에서 2.9%의 에너지 변환 효율을 얻을 수 있었다.¹⁴

PCBM과 섞어서 사용하는 도너 고분자로 P3HT를 사용하면, Sariciftci 등의 결과에서 보듯이 후 처리를 하지 않은 소자의 경우 0.4%의 낮은 효율을 보여주지만, 소자를 만든 후 75 °C에서 4분 동안 열처리를 하면 효율이 2.5%로 급격하게 향상되는데 그 이유는 열처리 과정에서 P3HT 고분자의 결정성이 증가하고 이렇게 증가된 결정의 면을 따라 정공의 흐름이 원활하게 되었기 때문이다. 여기에 또다시 열처리 과정 중에 외부에서 전기장을 걸어주면 효율이 3.5%까지 증가된다(AM 1.5, 80 mW/cm²의 조건) (그림 7).¹⁵

2005년 Yang Yang 그룹에서는 P3HT:PCBM=1:1인 활성층을 210~230 nm의 두꺼운 두께로 도입할때 스피코팅 후에 활성층에 포함되어있는 용매를 서서히 건조시키는 방법을 통해 효율이 증가됨을 보고하였다. 용매를 20초 정도로 빨리 증발시킬 경우 정공과 전자의 이동도는 각각 $\mu_h=5.1 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 와 $\mu_e=1.1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 로 전자의 이동속도가 약 2 order 정도 빠르는데, 용매를 20분 이상 서서히 증발시킴으로써 P3HT의 결정성이 증가되고 그에 따라 정공과 전자의 이동도가 각각 $\mu_h=5.1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 와 $\mu_e=7.7 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 로 차이가 거의 없게 된다. 이러한 전자와 정공의 이동도의 조화로 에너지 변환 효율이 AM 1.5, 100 mW/cm²의 조건에서 4.4%까지 향상됨을 보여주었다. 이때 110 °C에서의 열처리가 가장 좋은 효율을 보여주었다(그림 8).¹⁶

Heeger 그룹도 P3HT:PCBM=1:0.8으로 구성된 100 nm 정도의 비교적 얇은 활성층을 가지는 소자를 음극까지 모두 도입한 후 150 °C에서 30분 후 처리를 해 줌으로써 고분자의 결정성의 향상과 활성층과 전극 계면 접촉이 좋아져 전자와 정공의 이동과 전극에서의 전하의 수집이 용이해져서 직렬저항이 줄어들게 되며, 이러한 효과로 AM 1.5, 80 mW/cm²의 조건에서 5%에 접근하는 효율

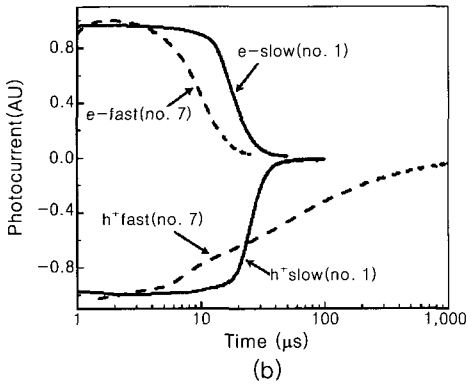
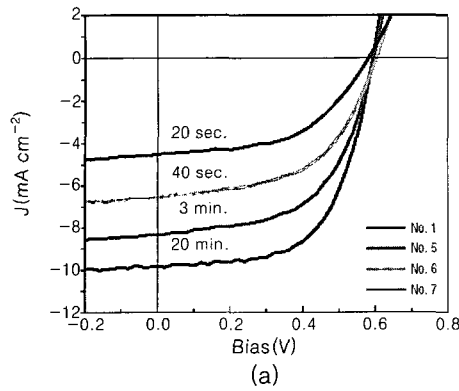


그림 8. P3HT와 PCBM의 구조 이들로 만든 소자의 건조 조건에 따른 (a) J-V 곡선 변화와 (b) 전자와 정공의 이동도 변화.

을 발표하였으며,¹⁷ 곧이어 올해 초에는 활성층과 알루미늄 음극 사이에 TiO_x 층을 옵티컬 스페이서로 도입하여 활성층에 도입되는 광량을 증대시켜 5%대의 효율이 달성되는 성과를 얻었다(그림 9).¹⁸ 현재 이 그룹에서는 이러한 150 °C에서 후처리 하는 방법과 TiO_x 층을 도입하는 방법을 조합하여 더 높은 효율의 태양전지 개발에 집중하고 있다고 하니 결과가 기대된다.

현재까지 가장 좋은 효율을 보이고 있는 고분자-플러렌 유도체의 조합은 P3HT/PCBM 이라고 할 수 있다. 이 두 물질의 혼합물로 활성층을 만들때 두 물질의 비율변화, 전처리 혹은 후처리 조건의 변화, 사용 용매 등 그 제작과정의 변화에 따라 효율의 차이가 크게 나타나고 있는데, 그것은 이러한 조건변화에 따라 P3HT와 PCBM의 결정화 정도와 두 물질의 혼합 정도의 조절이 원인이라고 생각된다. 다시 말해 P3HT와 PCBM은 충분히 잘 섞여있어 빛을 흡수해서 형성된 P3HT 고분자의 여기자가 확산할 수 있는 거리인 약 10 nm 이내에 PCBM이 존재하여 전하 분리가 일어나야 한다. 이러한 조건을 만족하는 동시에 P3HT는 충분히 결정화가 되어있으며 또한 결정화된 P3HT가 잘 연결되어있어 분리된 정공이 결정화된 P3HT 고분자의 면을 따라 양극으로 빠르게 이동할 수 있어야 하고, 마찬가지로 PCBM의 경우도 완성된 소자 안에서는 결정성을 유지하는 동시에 받아들인 전자가 음극으로 무사히 도달할 있도록 연결된 전자 이동 경로를 형성하고 있어야 한다. 따라서 소자 제작의 초기에는 두 물질이 잘 섞이는 용매를 사용하는 것이 중요하고, 열처리 과정을 통하여 P3HT와 PCBM 물질이 적당히 상분리가 일어남과 동시에 결정화도를 높이는 것이 중요하다.

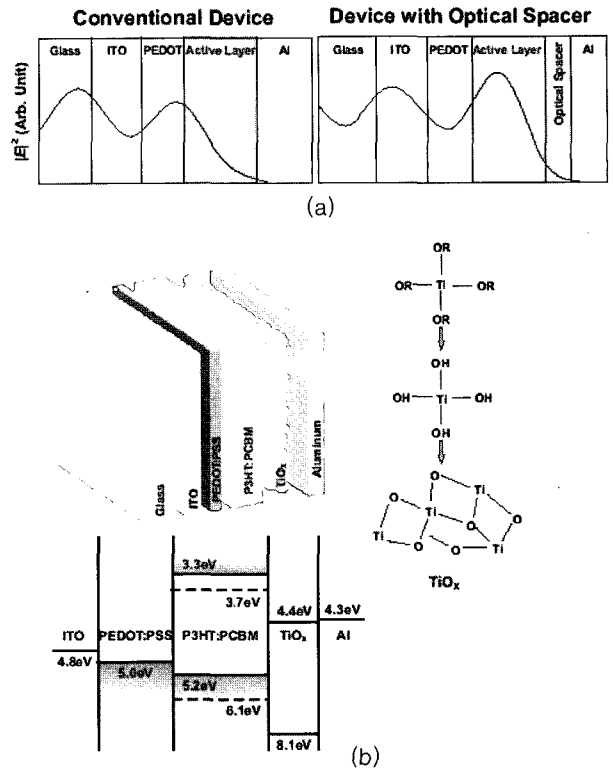


그림 9. TiO_x 가 도입된 P3HT:PCBM 태양전지 (a) 내부에서의 옵티컬 전기장의 세기의 제곱을 공간에서의 분포도 구조, (b) 소자 구조 및 에너지 준위.

2.3 고분자 플러렌 결합체

앞장에서 다룬 고분자-플러렌 유도체의 조합의 경우 사용하는 플러렌 유도체의 경우 대부분 플러렌에 용해도를 높이기 위해 플러렌에 비하면 상대적으로 적은 부분을 차지하는 유기 치환기를 붙여놓은 것이다. 그렇기 때문에 전체적으로 보면 조금 약화되기는 했지만 플러렌 자체의 결정화 성질을 그대로 가지고 있다. 따라서 고분자와 플러렌 유도체를 균일하게 섞는 것은 상당히 어렵고, 또한 소자 제작 후의 열처리 과정을 통하여 고분자와 섞여있던 플러렌 유도체가 분리되어 나와서 자체적으로 결정화를 이루는 경향이 있다. 이러한 열화에 의해 고분자와 플러렌 유도체의 분리가 일어나는 현상은 실제 태양전지를 사용하는 관점에서 본다면 큰 단점일 수도 있다. 즉 생산된 태양전지는 약 20년 가량 사용할 것이 기대되는데 사용 중 고분자와 플러렌 유도체와의 상 분리로 태양전지의 효율에 악영향을 미칠 수도 있기 때문이다. 이러한 걱정들을 불식시키기 위해 연구되고 있는 것이 공액 고분자 가지에 플러렌을 도입하는 방법이다. Janssen 등은 그림 10에서 보는 바와 같은 4개의 페닐링마다 하나의 플러렌이 치환된 PPV계의 고분자를 활성층으로 사용한 태양전지를 제작하여 AM 1.5, 100 mW/cm²의 조건에서 단락전류 0.42 mA/cm², 개방전압 0.83 V 그리고 필팩터 0.29를 얻었다.¹⁹ 그 이외에도 폴리티오펜 주쇄에 플러렌을 치환기로 도입한 고분자들²⁰ 또는 길이가 일정하게 정해진 올리고머에 플러렌을 도입한 연구들이 많이 수행되고 있으나^{20,21} 아직 효율은 고분자-플러렌 유도체의 블렌딩에 미치지 못하고 있는 실정이다. 그러나 아직 연구가 초기단계여서 새로운 개념을 도입한 물질의 디자인과 새로운 물질에 적합한 소자 제작 조건의 확립이 뒤따른다면 머지않아 더욱 향상된 결과들이 발표될 것이라고 기대된다.

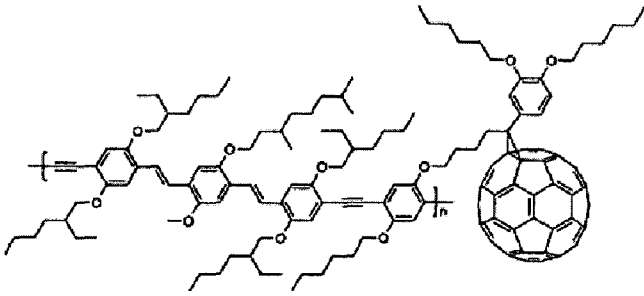


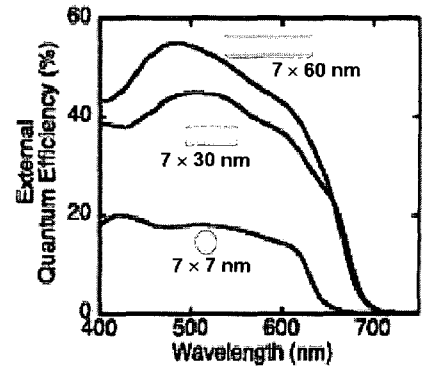
그림 10. Janssen 그룹의 플러렌을 가지로 가지는 공액 고분자의 구조.

2.4 고분자-무기물

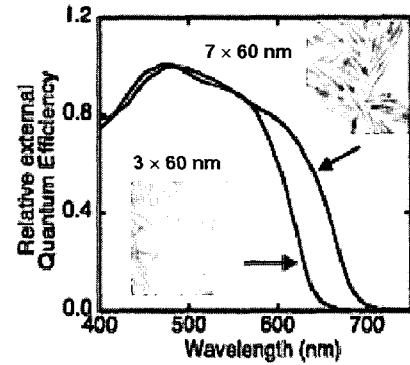
억셉터 물질로 나노 무기물을 사용하는 태양전지 중 현재까지 가장 좋은 효율을 보여주는 것이 CdSe 나노입자를 사용하는 예라 할 수 있다. 도너 고분자로 P3HT를 사용하고 CdSe 나노입자를 억셉터 물질로 사용하는 경우 CdSe 나노입자의 형상에 따라 광전 변환 양자 효율이 달라지며, 7×60 nm 크기의 CdSe 입자를 사용한 경우에 AM 1.5 G에서 1.7%의 가장 좋은 에너지변환 효율을 보여준다(그림 11).²² 이것은 막대 모양의 입자 형태가 구형의 경우보다 전하분리된 전자를 더 효과적으로 음극으로 전달하기 때문이라 생각되어진다. 그러나 막대 형태는 아무래도 박막에 평행한 방향으로 배열되는 경향이 강하다. 이러한 문제점을 해결하고자 하는 노력으로 테트라포드 CdSe 입자를 도입하여 박막의 수직방향으로의 전자 이동도를 향상시키려는 노력이 진행되고 있다. OC₁C₁₀-PPV 고분자와 테트라포드 CdSe 나노입자의 혼합물로 제조한 태양전지의 경우 AM 1.5, 93 mW/cm²의 조건에서 1.8%의 에너지 변환 효율을 보여주고 있으며,²³ 최근에는 트리클로로벤젠을 용매로 사용하여 AM 1.5, 89.9 mW/cm²의 조건에서 평균 2.1%, 최고 2.8%의 에너지 변환효율을 보고하고 있다.²⁴

Janssen 그룹은 그림 12에서 보는 바와 같이 ZnO 나노입자와 MDMO-PPV를 이용한 bulk-heterojunction 태양전지를 만들어 AM 1.5, 0.71 sun 조건에서 1.6%의 에너지 변환 효율을 보고하고 있다. 그러나 42 vol.%의 ZnO를 MDMO-PPV와 섞어주더라도 15% 정도의 photoluminescence는 소멸되지 않는데, 그 이유는 ZnO와 MDMO-PPV의 상분리 때문으로, 여기자 확산 거리라고 알려진 10 nm 보다 MDMO-PPV 고분자 상의 크기가 크기 때문이라고 생각된다.²⁵ 앞서 CdSe 나노 입자에서 그 형태를 구형에서 막대형태로 변화시킴으로써 효율의 증대를 가져올 수 있었으나, ZnO의 경우 막대모양으로 형태를 바꿀 경우 용해도가 떨어지는 문제점이 있다. 이러한 용해도 문제를 극복하기 위해 *n*-프로필아민을 첨가하는 경우 용해도는 극복이 되나 전류밀도가 떨어지는 또 다른 문제를 야기시킨다. 최근 구형의 ZnO 나노 입자에 단지 정공의 이동도가 좋은 P3HT를 이용해서 효율을 올리려는 시도도 있었지만 효율을 오히려 AM 1.5, 75 mW/cm²의 조건에서 0.9%로 MDMO-PPV에 비해 떨어지는 결과만 얻었다.²⁶ ZnO 나노입자를 이용하는 bulk-heterojunction 태양전지의 경우 효율의 향상을 이루기 위해서는 고분자와 나노입자가 잘 섞이게 하는 조건과 같은 맥락이랄 수 있지만 막대형이나 테트라포드 형태에서도 용해도를 유지할 수 있는 ZnO 입자의 디자인이나 조건의 확보가 필수적이다.

Kwong 등은 TiO₂ 나노입자와 P3HT 고분자를 이용한 bulk-

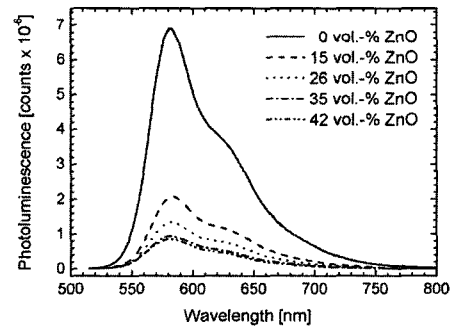


(a)

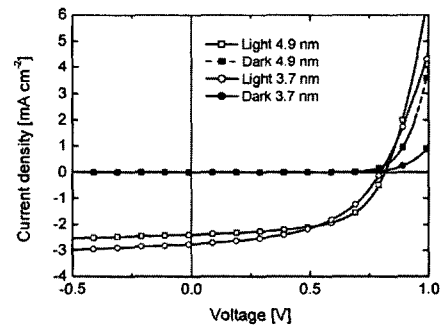


(b)

그림 11. CdSe 나노입자를 이용한 태양전지의 광전변환 양자효율 (a) 나노입자의 길이에 따른 효율변화, (b) 나노입자의 두께에 따른 효율변화.



(a)



(b)

그림 12. ZnO 나노입자와 MDMO-PPV를 이용한 태양전지 (a)나노입자의 함량에 따른 형광의 변화, (b)나노입자의 크기에 따른 J-V 곡선.

heterojunction 태양전지를 만들때 TiO₂ 나노입자의 함량이 40% 이하이거나 70% 이상인 경우에는 P3HT 자체만을 사용한 경우

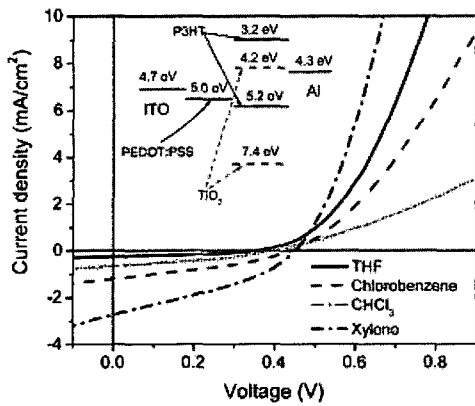


그림 13. P3HT: TiO₂ 태양전지의 용매 변화에 따른 I-V 특성 비교.

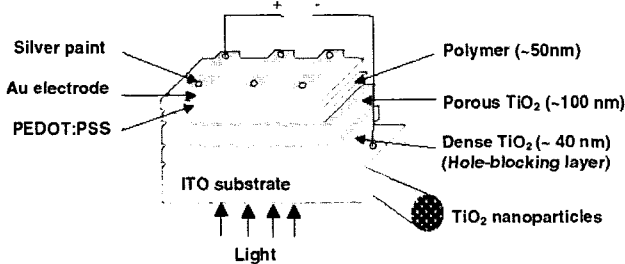


그림 14. 다공성 TiO₂를 이용한 태양전지의 구조.

보다 오히려 효율이 떨어지고, TiO₂ 나노입자의 함량이 50%에서 60% 사이에서 급격하게 효율이 증가됨을 확인하였다. TiO₂ 나노입자의 함량이 60%일 때 가장 좋은 효율을 보였는데, 이때 용매가 클로로포름, THF, 클로로벤젠, 자일렌으로 바뀔 때 따라 AM1의 조건에서 에너지변환 효율이 0.03, 0.09, 0.17, 0.42%로 증가됨을 보여주었다(그림 13).²⁷

그러나 TiO₂ 나노입자와 고분자를 이용한 bulk-heterojunction 태양전지의 경우 일반적으로 0.1% 이하의 낮은 효율을 얻는데 그치고 있다. 따라서 대부분의 TiO₂를 역셉터로 사용하려는 유기태양전지는 ITO 위에 다공성의 TiO₂ 층을 형성하고 그 위에 공액 고분자를 도입하여 다공성 TiO₂ 층 사이로 스며들게 한 후, 그 위에 양극으로 일함수가 큰 금과 같은 전극은 증착하여 일반적인 bulk-heterojunction 유기 태양전지와는 전극이 뒤바뀐 구조의 셀을 구성하는 연구를 많이 진행하고 있다.²⁸⁻³¹ Nelson 그룹의³¹ 경우는 아래의 그림 14에서 보여주는 바와 같은 구조의 소자에 다양한 종류의 공액고분자를 도입한 실험을 수행하였는데, AM 1.5, 100 mW/cm²의 조건에서 TPD(4M)-MEH-M3EH-PPV 고분자를 사용하여 0.41%의 에너지 변환 효율을 얻었다.

이외에도 PbS,^{32,33} PbSe,^{34,35} CuInS₂,³⁶ CuInSe₂³⁷ 등의 다양한 나노입자를 이용한 태양전지가 연구되고 있다.

2.5 Low band gap 고분자

5% 근처의 에너지 변환 효율을 보고하고 있는 P3HT/PCBM 고분자 태양전지의 광전변환 양자효율을 살펴보면 최대 90%의 효율을 보여주며 흡수 영역의 평균도 70% 가량이 되는 것을 알 수 있다.¹⁸ 이것으로부터 P3HT/PCBM 시스템을 사용해서 10% 근처의 에너지 변환 효율을 얻는 것은 상당히 어려울 것이라는 추론이

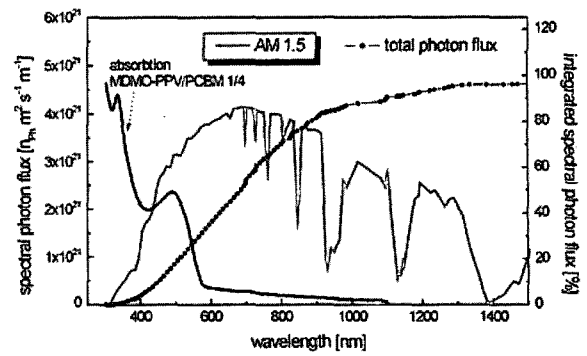


그림 15. AM 1.5 스펙트럼과 MDMO-PPV:PCBM(1:4) 박막의 흡수 스펙트럼의 비교.

가능하다. 그림 15는 MDMO-PPV:PCBM(1:4) 박막의 흡수 스펙트럼과 태양빛 스펙트럼을 비교한 예이다. 즉 band edge가 600 nm 근처인 MDMO의 경우 600 nm 이하 파장의 빛을 모두 흡수한다고 하더라도 태양으로부터의 포톤 플럭스의 28% 밖에 사용할 수 없으며, 650 nm 근처의 band edge를 가지는 P3HT의 경우도 28% 밖에는 사용할 수 없다. 따라서 10%대의 에너지 변환 효율을 얻기 위해서는 band gap 이 낮은 고분자를 사용하여 보다 넓은 영역의 태양빛을 이용하는 것이 필요하다.³⁸

Low band gap 고분자를 만들기 위해서는 고분자의 aromaticity 를 유지시키고, conjugation length를 늘리고, 치환기와 가지의 적절한 선택을 고려해야 하는데, 최근에는 전자가 풍부한 부분과 전자가 부족한 부분이 고분자 주쇄에 교대로 들어가 있는 push-pull 개념을 도입한 형태의 고분자를 많이 개발하고 있다.³⁹ 그림 16에는 최근에 개발한 low band gap 고분자중 좋은 에너지 변환 효율을 보여주고 있는 몇가지 고분자의 구조를 보여주는데 대부분이 benzothiadiazole 그룹과 같은 전자를 당기는 그룹을 도입하는 push-pull 개념을 이용하여 low band gap 고분자를 얻고 있음을 알 수 있다. 2003년 Andersson 그룹에서 발표한 PFDTBT의 경우 약 650 nm 근처의 흡수 band edge를 가지며 PFDTBT:PCBM 를 1:4의 비율로 섞어서 만든 태양전지의 경우 AM 1.5, 100 mW/cm²의 조건에서 개방전압 1.04 V, 단락전류 4.66 mA/cm², FF = 0.46에 2.2%의 에너지 변환 효율을 얻었다.⁴⁰ 여기서 개방전압이 1 V가 넘었다는 점은 주목할 만한 점이다. 비슷한 구조에 티오펜을 셀레노펜으로 치환한 PFO-SeBT(30)과⁴¹ 티오펜의 3번 위치에 테실옥시 그룹을 치환한 PF-co-DTB의⁴² 경우 각각 1.87, 1.78 eV의 band gap을 가지고 1%, 1.6%의 에너지 변환 효율을 보여준다. 본 그룹에서 용해도와 전도도의 향상을 도모하기 위해 두 개의 헵틸이 치환된 1,3-디옥시 프로필렌을 티오펜의 3,4 위치에 도입한 PFO-PTBT의 경우 band gap 1.73 eV에 0.5%의 에너지 변환 효율을 보여주었다. 싸이오펜의 3,4 위치에 에틸 헥실 옥시그룹을 도입한 PBEHTB의 경우 1.55 eV의 낮은 band gap을 가지고 0.9%의 에너지 변환 효율을 보여준다.⁴³

피롤 그룹이 싸이오펜 사이에 도입된 PTPTB의 경우 약 1.6 eV의 band gap에 1%의 효율을,⁴⁴ 그리고 벤조싸이아디아졸 대신에 싸이아노피라진 그룹을 전자 당기는 부분으로 도입한 APFO-Green2의 경우 광전변환 양자효율 측정시 onset이 850 nm에서 나타나고, AM 1.5, 100 mW/cm²의 조건에서 0.9%의 에너지 변환

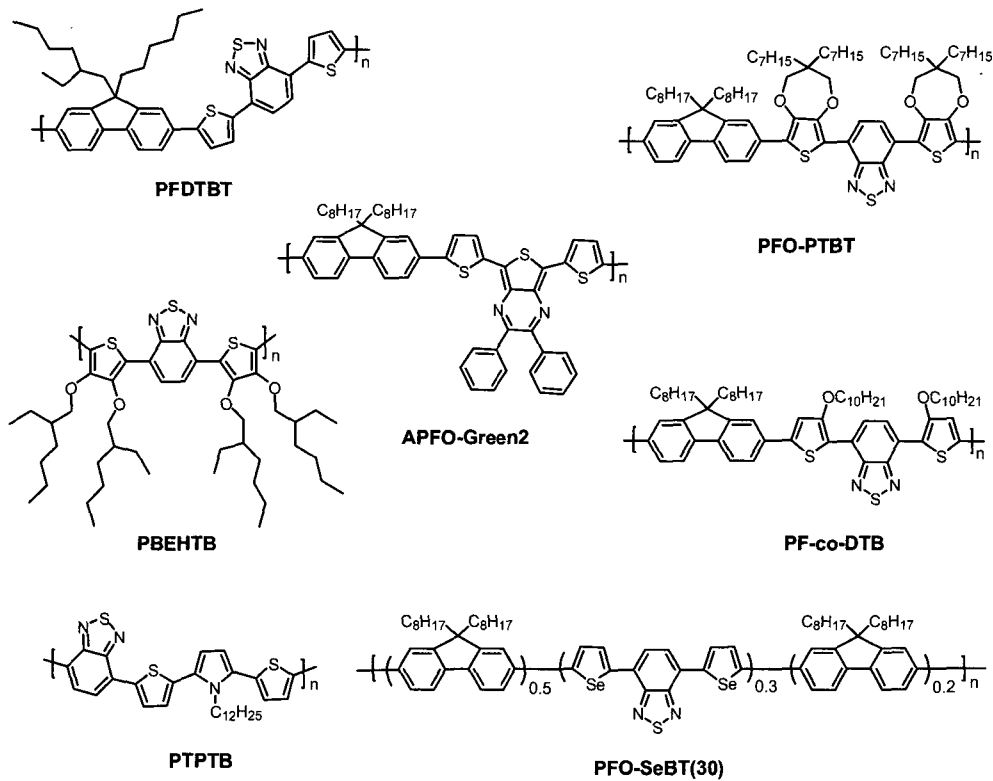


그림 16. Low band gap 고분자들.

효율을 나타낸다.⁴⁵

업에 의해 지원되었으므로 이에 감사 드립니다.

3. 결론

용액공정으로 손쉽게 활성층을 도입할 수 있는 고분자 태양전지는 무기물 태양전지에 비하여 제작단가가 저렴하다는 장점 이외에도 수 100 nm 이내의 두께의 박막으로 만들 수 있으며 플렉시블한 구조로의 적용이 가능하다는 장점을 가지고 있어 미래 이동식 정보시스템의 에너지 원으로서의 가능성을 제시하는 등 다양한 용도로의 응용이 기대된다. 고분자 태양전지는 최근 3~4년 사이에 효율의 증가가 두드러져 현재 5%대의 에너지 변환 효율을 달성하고 있다. 그러나 실제 생활에 응용하기 위해서는 10%대 근처의 효율이 필요하다. 그러나 현재 사용되고 있는 P3HT/PCBM의 조합을 이용하는 태양전지로는 P3HT의 흡수영역의 한계 때문에 10%의 효율을 달성하기에는 무리가 있을 수 있다. 따라서 더 넓은 영역의 빛을 흡수할 수 있는 새로운 low band gap 고분자의 개발하든지 혹은 P3HT에 새로운 조합의 엑셉터 물질을 도입하여 개방전압을 향상시키든지 아니면 고분자와 엑셉터 물질 모두를 바꾸는 노력이 필요하다. 또한 고분자 태양전지의 경우 같은 재료라도 사용 용매, 열처리 조건, 건조 조건 등의 미세한 제조 공정 조건과 소자의 구조 변화에 따라 그 효율의 기록이 상당히 심한 분야이다. 따라서 향후 10%대의 고분자 태양전지의 개발을 위해서는 재료를 담당하는 화학, 재료, 고분자공학과 등과 소자의 설계 및 구동원리를 연구하는 물리, 전자공학과 등과의 학제 간 연구가 필수적이다.

감사의 글 : 본 총설은 과학기술부의 국가지정연구실(NRL) 사

참고문헌

1. C. W. Tang, *Appl. Phys. Lett.*, **48**, 183 (1986).
2. J. Xue, S. Uchida, B. P. R, and, S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.*, **84**, 3013 (2004).
3. G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelen, F. Wudl, and A. J. Heeger, *Science*, **270**, 1789 (1995).
4. G. Yu and A. J. Heeger, *J. Appl. Phys.*, **78**, 4510 (1995).
5. S. E. Shaheen, C. J. Brabec, N. S. Sariciftci, F. Padinger, and T. Fromherz, and J. C. Hummelen, *Appl. Phys. Lett.*, **78**, 841 (2001).
6. P. Peumans, S. Uchida, and S. R. Forrest, *Nature*, **425**, 158 (2003).
7. J. Xue, B. P. Rand, S. Uchida, and S. R. Forrest, *Adv. Mater.* **17(1)**, 66 (2005).
8. 이창희, 권장혁, 신원석, 윤용찬, 박남규, 김미라, 진성호, 조성환, *유기LED 및 응용기술*, 플라스틱정보소재연구센터 및 유기LED 기술개발 산학협력 지원사업단, 도서출판 뉴-워드사, pp. 293-351 (2005).
9. J. H. Schon, Ch. Kloc, and B. Batlogg, *Appl. Phys. Lett.*, **77**, 2473 (2000).
10. L. Chen, Dimitri Godovsky, Olle Inganas, Jan C. Hummelen, R. A. J. Janssens, M. Svensson, and M. R. Andersson, *Adv. Mater.*, **12**, 1367 (2000).
11. J. J. M. Halls, C. A. Walsh, N. C. Greenham, E. A. Marseglia,

- R. H. Friend, S. C. Moratti, and A. B. Holmes, *Nature*, **376**, 498 (1995).
12. S. C. Veenstra, W. J. H. Verhees, J. M. Kroon, M. M. Koetse, J. Sweelssen, J. A. M. Bastiaansen, H. F. M. Schoo, X. Yang, J. Loos, U. S. Schubert, and M. M. Wienk, *Chem. Mater.*, **16**, 2503 (2004).
 13. M. Granstrom, K. Petritsch, A. C. Arias, A. Lux, M. R. Andersson, and R. H. Friend, *Nature*, **395**, 257 (1998).
 14. T. Munters, T. Martens, L. Goris, V. Vrindts, J. Manca, L. Lutsen, W. D. Ceuninck, D. Vanderzande, L. D. Schepper, J. Gelan, N. S. Sariciftci, and C. J. Brabec, *Thin Solid Films*, **403-404**, 247 (2002).
 15. F. Padinger, R. S. Rittberger, and N. S. Sariciftci, *Adv. Funct. Mater.*, **13**, 85 (2003).
 16. G. Li, V. Shrotriya, J. Huang, Y. Yao, T. Moriarty, K. Emery, and Y. Yang, *Nature Mater.*, **4**, 864 (2005).
 17. W. Ma, C. Yang, X. Gong, K. Lee, and A. J. Heeger, *Adv. Funct. Mater.*, **15**, 1617 (2005).
 18. J. Y. Kim, S. H. Kim, H. H. Lee, K. Lee, W. Ma, X. Gong, and A. J. Heeger, *Adv. Mater.*, **18**, 527 (2006).
 19. A. M. Ramos, M. T. Rispens, J. K. J. van Duren, J. C. Hummelen, and R. A. J. Janssen, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 6714 (2001).
 20. J. Roncali, *Chem. Soc. Rev.*, **34**, 483 (2005).
 21. J. L. Segura, N. Martin, and D. M. Guldi, *Chem. Soc. Rev.*, **34**, 31 (2005).
 22. W. U. Huynh, J. J. Dittmer, and A. P. Alivisatos, *Science* **295**, 2425 (2002).
 23. B. Sun, E. Marx, and N. C. Greenham, *Nano Lett.*, **3**, 961 (2003).
 24. B. Sun, H. J. Snaith, A. S. Dhoot, S. Westenhoff, and N. C. Greenham, *J. Appl. Phys.*, **97**, 014941 (2005).
 25. W. J. E. Beek, M. M. Wienk, M. Kemerink, X. Yang, and R. A. J. Janssen, *J. Phys. Chem. B*, **109**, 9505 (2005).
 26. W. J. E. Beek, M. M. Wienk, and R. A. J. Janssen, *Adv. Funct. Mater.*, **8**, 1112 (2006).
 27. C. Y. Kwong, A. B. Djurišić, P. C. Chui, K. W. Cheng, and W. K. Chan, *Chem. Phys. Lett.*, **84**, 372 (2004).
 28. K. Coakley and M. D. McGehee, *Appl. Phys. Lett.*, **83**, 3380 (2003).
 29. K. Coakley, Y. Liu, M. D. McGehee, K. L. Frindell, and G. D. Stucky, *Adv. Funct. Mater.*, **13**, 301 (2003).
 30. G. P. Bartholomew and A. J. Heeger, *Adv. Funct. Mater.*, **15**, 677 (2005).
 31. P. Ravirajan, S. A. Haque, J. R. Durrant, D. D. C. Bradley, and J. Nelson, *Adv. Funct. Mater.*, **15**, 609 (2005).
 32. S. A. McDonald, G. Konstantatos, S. Zhang, P. W. Cyr, E. J. D. Klem, L. Levina, and E. H. Sargent, *Nat. Mater.*, **4**, 138 (2005).
 33. A. A. R. Watt, D. Blake, J. H. Warner, E. A. Thomsen, E. L. Tavenner, H. Rubinsztein-Dunlop, and P. Meredith, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **38**, 2006 (2005).
 34. D. Qi, M. Fischbein, M. Drndic, and S. elmic, *Appl. Phys. Lett.*, **86**, 093103 (2005).
 35. K. R. Choudhury, Y. Sahoo, T. Y. Ohulchanskyy, and P. N. Prasad, *Appl. Phys. Lett.*, **87**, 073110 (2005).
 36. E. Arici, N. S. Sariciftci, and D. Meissner, *Adv. Funct. Mater.*, **13**, 165 (2003).
 37. E. Arici, H. Hoppe, F. Schäffler, D. Meissner, M. A. Malik, and N. S. Sariciftci, *Appl. Phys. A*, **79**, 59 (2004).
 38. M. C. Scharber, D. Mühlbacher, M. Koppe, P. Denk, C. Waldauf, A. J. Heeger, and C. J. Brabec, *Adv. Mater.*, **18**, 789 (2006).
 39. C. Winder and N. S. Sariciftci, *J. Mater. Chem.*, **14**, 1077 (2004).
 40. M. Svensson, F. Zhang, S. C. Veenstra, W. J. H. Verhees, J. C. Hummelen, J. M. Kroon, O. Inganäs, and M. R. Andersson, *Adv. Mater.*, **15**, 988 (2003).
 41. R. Yang, R. Tian, J. Yan, Y. Zhang, J. Yang, Q. Hou, W. Yang, C. Zhang, and Y. Cao, *Macromolecules*, **38**, 244 (2005).
 42. C. Shi, Y. Yao, Y. Yang, and Q. Pei, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 8980 (2006).
 43. M. M. Wienk, M. P. Struijk, and R. A. J. Janssen, *Chem. Phys. Lett.*, **422**, 488 (2006).
 44. C. J. Brabec, C. Winder, N. S. Sariciftci, J. C. Hummelen, A. Dhanabalan, P. A. van Hal, and R. A. J. Jansse, *Adv. Funct. Mater.*, **12**, 709 (2002).
 45. F. Zhang, E. Perzon, X. Wang, W. Mammo, M. R. Andersson, O. Inganäs, *Adv. Funct. Mater.*, **15**, 745 (2005).