

유기박막 태양전지 개발 동향

신원석 · 윤성철 · 문상진

1. 서론

최근 지구온난화 등의 환경문제로 청정 대체에너지의 필요성이 높아질 뿐만 아니라, 좀 더 나은 삶을 누리기 위해 중국과 인도 등의 신흥 개발국을 중심으로 에너지의 소비가 급속히 늘어나고 있다. 현재 인류가 사용하고 있는 주 에너지원들의 가채년수는 석유 41년, 천연가스 63년, 석탄 218년, 우라늄 63년으로,¹ 전체 에너지의 35% 이상을 차지하는 석유 고갈이 예상되는 향후 41년 이후에는 타 에너지원의 고갈 속도가 더욱 가속화되리라고 예상된다. 따라서 인류의 생존을 위해서 새로운 에너지원의 개발은 필수불가결한 상황이다. 이에 세계 각국은 수소/연료전지, 태양전지, 풍력 등의 대체에너지원 개발에 국가적인 역점을 두고 있으며, 특히 에너지 자원량이 가장 많은 태양전지에 관심을 가지는 것은 당연한 귀결이라 할 수 있다. 이에 따라 최근 5년간 세계 태양전지의 수요도 매년 35% 이상 비약적으로 증가하여 2006년 생산량 기준 2.5 GW(설치량 기준 1.5 GW), 150억 불에 이르고 있으며, 10년 후에는 현재의 반도체 시장 이상의 거대 시장을 형성할 것으로 전망되고 있다.

2006년에 생산된 태양전지의 약 90%가 결정질 실리콘 태양전지로 시장의 대부분을 장악하고 있는 실정이다. 그러나 결정질 실리콘의 높은 생산 단가 때문에 아직은 시장이 정부의 보조금에 의존하고 있는 실정이다. 물론 제한된 석유자원으로 인한 고유가와 같은 간접적인 원인과 새로운 프로세스의 개발을 통한 생산성 향상이나 실리콘

웨이퍼의 두께를 줄이는 등의 직접적인 노력을 통해 경쟁력이 점차적으로 향상되고 있으나, 가능한 빨리 시장에서 경쟁력을 확보하는 보다 적극적인 방법으로 a-Si, CdTe 혹은 CIGS 등의 무기박막 태양전지나 염료감응형 태양전지/유기박막 태양전지 등의 상대적으로 저렴한 신규 태양전지로 연구가 집중되고 있다. 특히 유기박막 태양전지는 값싼 유기물을 사용함과 동시에 용액공정을 통한 대면적화가 가능하여 높은 생산성을 기대할 수 있을 뿐만 아니라, 전체 소자의 두께가 수 백 nm에 불과하고 플렉시블하게 제작할 수 있어 무게와 두께, 형태에 제약이 적어 초소형 혹은 이동통신용 기기 등의 새로운 용도의 전원으로서의 응용 가능성이 기대되고 있다.

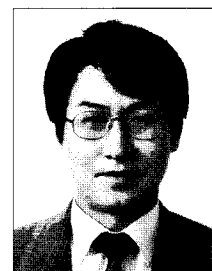
유기박막 태양전지는 1986년 Eastman Kodak의 C. Tang이 단분자인 CuPc와 perylene 유도체를 이용한 이중접합 구조로 태양전지로서의 실용화 가능성을 처음 제시하였으나,² 이들 초기의 유기박막 태양전지는 1% 전후의 낮은 효율에 머물러 있었다. 2000년대 들어 보다 집중적인 연구들이 진행되면서 현재 최고 6% 정도의 에너지 전환효율이 발표되고 있다.^{3,4} 그리고 유기 반도체의 에너지 준위 및 물성을 잘 조절하면 이론적으로 10% 정도의 에너지 전환효율



신원석
 1990 연세대학교 화학과(학사)
 1992 한국과학기술원 화학과(석사)
 1995 한국과학기술원 화학과(박사)
 1995~1999 삼성종합화학 선임연구원
 1999~2002 미국 아리조나주립대학(Post Doc.)
 2002~2003 미국 노스웨스턴대학(Post Doc.)
 2003~2004 포항공대 초분자연구단 선임연구원
 2004~2007 부산대 플라스틱정보소재연구센터 IT 연구교수
 2007~ 현재 한국화학연구원 에너지소재연구센터 선임연구원



윤성철
 1992 한양대학교 공업화학(공학사)
 1994 서울대학교 화학과(이학석사)
 1997 서울대학교 화학과(이학박사)
 1997~2001 삼성종합화학 선임연구원
 2001~2004 LG전자기술원 OLED그룹 책임연구원
 2004~ 현재 한국화학연구원 소자나노재료연구센터 선임연구원



문상진
 1979 서울대학교 화학공학과(학사)
 1981 한국과학기술원 화학공학과(석사)
 1988 한국과학기술원 화학공학과(박사)
 1992~1993 미국 Purdue 대학교 화학공학과(Post-Doc)
 1988~ 현재 한국화학연구원 책임연구원(현, 에너지소재연구센터장)

Recent Technology Trends of Organic Thin-Film Solar Cells

한국화학연구원 화학소재연구단 (Won Suk Shin, Sung Cheol Yoon, and Sang-Jin Moon, Korea Research Institute of Chemical Technology, Shinseongno 19, Yuseong, Daejeon 305-600, Korea) e-mail: moonsj@kriect.re.kr

도 가능하다는 최근의 예측은 유기박막 태양전지에 대한 실용화의 앞날을 밝게 하고 있다.⁵ 선진국에서는 차세대 박막 태양전지에 대한 국가차원의 지원도 아끼지 않고 있는데, 미국의 'Next Generation Solar Energy Projects', 유럽의 'ATHLET(Advanced Thin Film Technologies for Cost Effective Photovoltaics) 프로그램', 그리고 일본의 'R&D for Next Generation PV Systems 프로그램' 등이 대표적인 예이다. 또한 미국의 Konarka나 Plextronics 등의 회사들이 본 유기박막 태양전지의 발전 및 실용화 가능성에 주목하여 본격적인 개발 및 실용화 프로젝트를 이미 진행시키고 있음은 유의할 만하다. 본 글에서는 이러한 차세대 신형 태양전지로서의 유기박막 태양전지의 기술적 원리와 종류, 현재의 개발 동향과 문제점, 그리고 발전 방향에 대해 살펴보고자 한다.⁶

2. 유기박막 태양전지의 구조

유기박막 태양전지의 기본구조는 **그림 1**과 같이 금속/유기 반도체(광활성층)/금속 구조로 간단히 표시할 수 있는데, 높은 일함수를 가진 투명 전극인 indium tin oxide(ITO)를 양극으로, 낮은 일함수를 가진 Al이나 Ca 등을 음극 물질로 사용한다. 그리고 광활성층은 100 nm 정도의 두께를 가진, 전자주개 물질(electron donor: D)과 전자받개 물질(electron acceptor: A)의 2층 구조(D/A bi-layer structure) 혹은 bulk-heterojunction((D+A) blend) 구조를 이용하는데(각각 **그림 1**의 (a) 및 (b)), 경우에 따라서는 전자의 두 donor-acceptor 층 사이에 후자의 bulk-heterojunction 구조가 끼여 있는 혼합구조(D/(D+A)/A)를 이용하기도 한다. 또한 buffer 층으로 양극인 ITO 전극과 광활성층 사이에는 정공 이송층(hole transport layer)을, 음극과 광활성층 사이에는 전자 이송층(electron transport layer)을 끼워 넣기도 한다. 한편, 광활성층으로 사용되는 유기 반도체에는 유기 단분자와 고분자가 있는데, 유기 단분자의 경우는 진공에서 가열하여 donor층과 acceptor층을 연속 혹은 동시에 형성시키는 방법을 사용하고, 유기 고분자의 경우는 donor와 acceptor 물질이 함께 녹아있는 용액을 spin coating법이나, ink-jet printing법, 또는 screen printing법 등과 같은 wet process를 이용하여 막을 형성시킨다. 최근 이 혼합구조 박막층을 상하 2층의 이른바 tandem구조로 배열하여 유기박막 태양전지 분야에서는 현재 최고의 효율인 6.5%를 달성한 바 있다.⁴

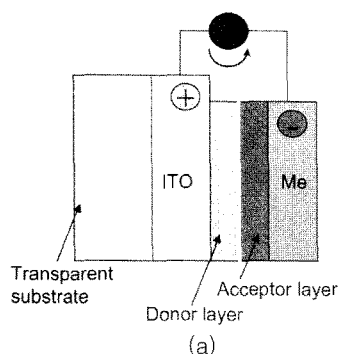


그림 1. 유기박막 태양전지의 모식도. (a) bi-layer structure and (b) bulk-heterojunction structure.

3. 작동 원리

유기박막 태양전지에 광을 쬐어주면, donor 물질에서 광을 흡수하여 여기 상태의 전자-정공 쌍(exciton)이 형성된다. 이 exciton은 임의 방향으로 확산하다가 acceptor 물질과의 계면(interface)을 만나면 전자와 정공으로 분리된다. 즉, 계면에서 전자는 전자 친화도가 큰 acceptor 물질 쪽으로 이동하고 정공은 donor 쪽에 남아 각각의 전하 상태로 분리된다.⁷ 이들은 양쪽 전극의 일함수 차이로 형성된 내부 전기장과 쌓여진 전하의 농도 차에 의해 각각의 전극으로 이동하여 수집되며 최종적으로 외부 회로를 통해 전류의 형태로 흐르게 된다. 이 현상을 광기전력 효과(photovoltaic effect)라고 하는데, **그림 2**에 세 가지 구조의 유기박막 태양전지에 대한 광활성층 내부에서의 광흡수와 전하 분리 현상을 도식적으로 표시하였다. 그림에서 특히 bulk-heterojunction 구조는 bi-layer 구조에 비해 D/A 계면의 면적이 매우 커 전하 분리의 가능성이 더 큼을 알 수 있는데, 기존 무기계 태양전지(p-n 접합구조)와는 뚜렷이 구별되는 유기박막 태양전지만의 독특한 구조이다.⁸

유기박막 태양전지의 광으로부터 전기를 얻는 과정을 크게 3단계로 나누어 볼 수 있는데, 각 단계의 효율을 극대화함으로써 전체 태양전지의 광전 변환효율의 향상을 기할 수 있다. 첫 번째 단계는 광활성층이 태양광을 흡수하는 단계이다. 고분자박막 태양전지의 경우를 예로 보면, 고분자가 광을 흡수함으로써 HOMO(highest occupied molecular orbital)의 전자가 LUMO(lowest unoccupied molecular orbital)로 전이되어 exciton을 형성하게 된다. 고분자의 전도도에 따라 차이가 있기는 하지만 일반적으로 100 nm 내외 두께의 활성층(active layer)을 사용하고 있다. 따라서 이 두께에서 충분한 양의 태양광을 흡수할 수 있어야 하므로 사용하는 고분자의 광 흡수 계수(absorption coefficient)가 10^5 cm^{-1} 이상 충분히 커야 한다. 두 번째 단계는 태양광을 흡수하여 생성된 exciton에서 전자와 정공을 분리하는 단계이다. 유기박막 태양전지는 무기반도체의 p-n 결합을 이용한 무기태양전지와 같은 원리를 이용한다. 일반적으로 고분자 태양전지에서는 donor(p-type) 물질로는 고분자를 사용하고 있으며, acceptor(n-type) 물질로는 LUMO가 고분자보다 낮은 다른 종류

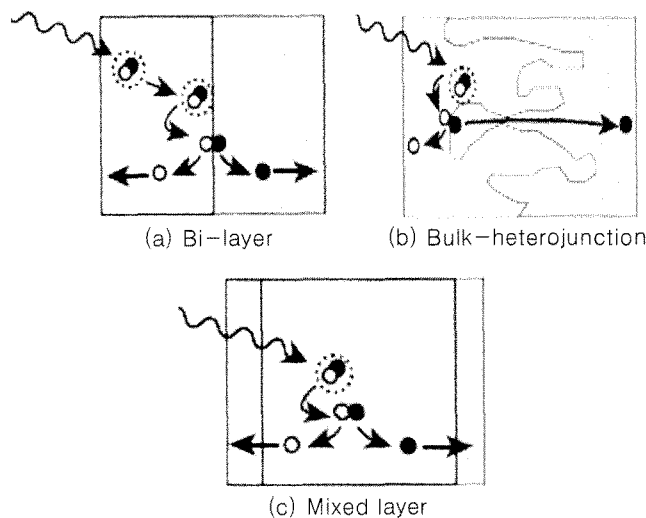
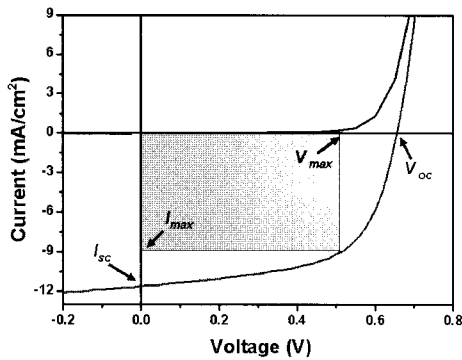


그림 2. 세 가지 유형의 유기박막 태양전지 구조에서의 광흡수, exciton 생성과 확산, 전하 분리에 관한 모식도.⁷

의 고분자나 fullerene 유도체, 나노 크기의 무기물들을 사용하고 있다. 즉 donor인 고분자에서 광을 흡수하여 생성된 exciton은 acceptor의 경계면까지 이동한 후, acceptor로 전자를 넘겨줌으로써 전자-정공 쌍을 형성하게 된다. 무기 태양전지의 경우 전자-정공 쌍이 분리하는데 필요한 에너지가 수 meV에 불과하므로 상온에서 자연스럽게 분리되는데 비하여, 유기박막 태양전지의 경우는 ~100 meV의 에너지가 필요하다는 점에서 차이가 있다. 세 번째 단계는 분리된 전자와 정공이 소실되지 않고 무사히 음극과 양극으로 이동하는 것이다. 그러기 위해서는 활성층과 전극 계면에서의 손실을 최소화해야 할 뿐만 아니라 활성층 내부에서 분리된 전자와 정공이 단락되지 않고 전극으로 이동할 수 있는 경로의 형성이 되어야 하며 이때 donor와 acceptor 물질 내부에서도 정공과 전자의 이동속도가 충분히 빨라야 한다.



$$\eta = \frac{P_{out}}{P_{in}} = \frac{I_{max} \times V_{max}}{P_{in}}$$

$$= \frac{I_{sc} \times V_{oc} \times FF}{P_{in}}$$

그림 3. ITO/PEDOT/P3HT : C₆₀-PCBM/LiF/Al 소자에 대한 전류-전압 곡선.

태양전지의 에너지 변환효율은 태양으로부터 태양전지에 도달하는 총에너지에 대한 생성된 전기에너지로 표시되는데, 이는 그림 3의 전류-전압 곡선에서 보는 바와 같이 개방전압 (V_{oc}), 단락전류밀도 (I_{sc}), 필팩터 (FF)의 인자로 나누어 표시할 수 있는데, 개방전압은 donor 물질의 HOMO 값과 acceptor 물질 LUMO 값에 의존하고, 단락전류밀도는 광활성층의 광 흡수 정도, 생성된 엑시톤의 정공과 전자의 쌍으로의 분리전도 그리고 분리된 정공과 전자의 광활성층 내부에서의 이동도에 영향을 받는다고 할 수 있으며, 필팩터는 광활성층 내부의 모폴로지와 각 층들의 접촉면에서의 접촉저항과 전하의 트랩 등에 영향을 받는다.

4. Donor 및 Acceptor 물질의 종류

광활성층으로 사용하는 물질들은 일차적으로 광흡수 파장 범위가 태양광 스펙트럼과 잘 맞고 매우 강한 광흡수도를 가지고 있어야 하며, 전하의 이동도 등 전기적 물성이 우수하여야 한다. 현재 유기박막 태양전지의 donor 및 acceptor로 사용되고 있는 대표적인 물질들을 그림 4에 나타내었다. 이때 함께 사용하는 acceptor 물질은 donor와 비교하여 전자 친화도가 커야 하는 전제조건을 만족해야 하지만 donor와 acceptor 물질은 상대적인 표현으로 경우에 따라 바뀔 수도 있다. 실제 LUMO 수준이 P3HT와 C₆₀-PCBM의 사이에 있는 신규 고분자의 경우 P3HT와 함께 사용할 때는 acceptor로 작용하고 C₆₀-PCBM과 사용할 때에는 donor로 작용한다.⁹

Acceptor 물질로는, 그림 4(b)의 fullerene(C₆₀) 자체 혹은 C₆₀이 유기 용매에 잘 녹도록 설계된 PCBM 등이 사용되고 있으며,¹⁰ 그 외 단분자로 perylene, PTCBI 등이 사용되고 있다. 이중에서 C₆₀의 유도체들은 대체로 반도체 고분자와 복합하여 bulk-heterojunction 구조재로 많이 사용되고 있으나, C₆₀의 경우 진공 증착법을 이용하여

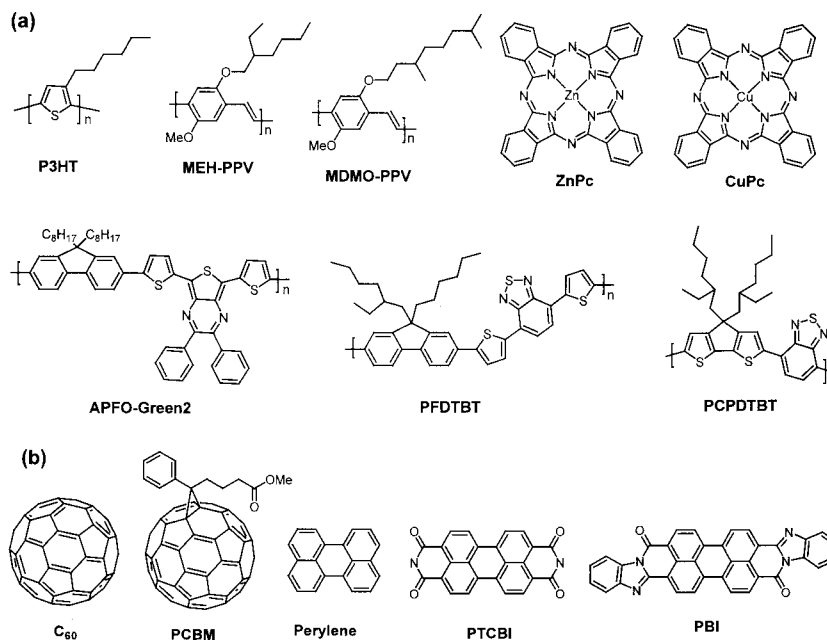


그림 4. 대표적인 (a) donor 물질 및 (b) acceptor 물질들.

bi-layer 구조의 소자에도 자주 쓰이고 있다. Perylene, PTCBI 등 단분자 물질은 bi-layer 구조에 주로 사용된다.

Acceptor 물질로 fullerene이나 perylene 유도체를 사용하는 경우, 대부분의 고분자는 donor로 작용한다. 주로 poly(p-phenylene vinylene) (PPV) 계열의 물질과 polythiophene (PT)의 유도체들이 주로 연구되어 왔는데, 최근에는 같은 고분자 주사슬에 flourene이나 thiophene 등의 donor 부분과 benzothiadiazole과 같은 acceptor 부분을 동시에 가지고 있는 공중합체(예, **그림 4(a)**의 APFO-Green2, PFDTBT, PCPDTBT)들을 low band gap donor 물질로 많이 개발되고 있다.¹¹⁻¹³ 유기 단분자 물질의 경우에는 CuPc, ZnPc 등 phthalocyanine계 물질이 많이 이용되고 있다.

5. 기술 동향

유기박막 태양전지를 크게 분류하면 광활성층의 재료의 종류에 따라 단분자 구조와 고분자 구조로 분류할 수 있는데, 단분자 구조가 증착법을 통하여 광활성층을 도입하는 것에 반하여 고분자 구조는 스핀 코팅, 닥터블레이드, 잉크젯 등의 다양한 용액 공정을 통하여 광활성층을 도입하고 있다는 차이가 있다. 고분자 구조의 태양전지도 사용되는 acceptor의 종류에 따라 다시 고분자/고분자, 고분자/C₆₀ 유도체, 고분자/무기물 등으로 나눌 수 있으며, 여기서는 기준에 고분자 구조의 태양전지에 주로 사용하였던 PPV계와 PT계 고분자 이외에 최근에 많은 연구가 되고 있는 low band gap 고분자를 donor로 사용하는 분야를 따로 분리하였다. 이와 같은 기준에 따라 분류된 재료를 최근까지 발표된 논문을 근거로 분석해보면, 2000년 이전까지의 연구는 대부분 단분자 구조에서 이루어졌으며 효율은 1% 미만의 낮은 수준에 머물러 있다가, 2000년 이후 현재까지 꾸준한 소자 구조에 대한 연구 및 새로운 고분자와 다양한 acceptor의 개발이 서로 맞물려 급속한 효율의 향상이 이루어지고 있다(**그림 5**). 2000년 초에 가장 먼저 단분자 유기박막 태양전지가 효율의 혁신이 이루어졌고, 뒤이어 PPV계와 PT계 donor 고분자에 PCBM을 acceptor로 적용한 태양전지로, 가장 최근에는 low band gap 고분자를 적용한 태양전지의 개발로 효율이 급속히 올라가고 있는 추세이다. 본 절에서는 이들 사용 재료를 기준으로 현재 진행되고 있는 기술동향을 간략히 살펴보고자 한다.

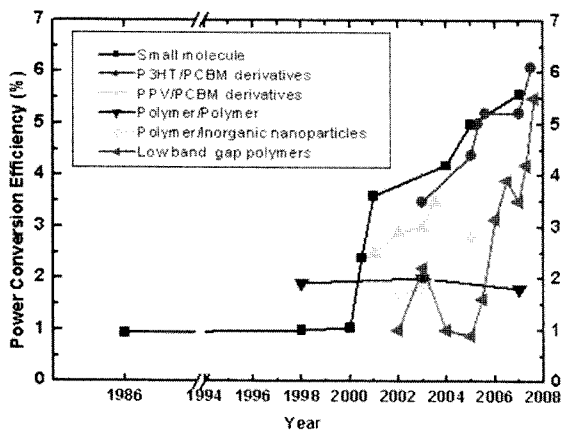


그림 5. 유기박막 태양전지의 재료에 따른 효율 변화 추이.

5.1 단분자 유기박막 태양전지

단분자 유기박막 태양전지는 활성층을 저분자 물질들의 열증착을 통해 적층하는 방법으로, 1986년 C. W. Tang의 발표 이후 초기에는 단분자/단분자 bi-layer 구조를 중심으로 연구가 되었으나 그 효율이 1% 내외에 머물러 있었다. 이후 donor와 acceptor의 계면을 증대시키는 bulk-heterojunction 개념이 고분자 태양전지에서 도입된 이후, 이 개념을 단분자 태양전지에 도입하여 2005년 Forrest 그룹에서는 donor 층과 acceptor 층 사이에 (D+A)의 mixed layer를 도입한 "hybrid donor-acceptor molecular heterojunction" 구조를 사용하여 4.4~5%의 에너지 전환효율을 얻었고,¹⁴ 2007년에는 홍콩의 Lee 그룹에서 exciton blocking layer로 BPhen (bathophenanthroline)을 사용하고, donor와 acceptor층 사이에 donor와 acceptor가 흡수하는 영역 이외의 광을 흡수할 수 있으며 donor보다 일함수가 큰 HOMO 수준을 갖는 형광물질인 rubrene (5,6,11,12-tetraphenylnaphthacene)을 도핑한 ITO/CuPc (10 nm)/50% rubrene : CuPc(10 nm)/50% rubrene:C₆₀(10 nm)/C₆₀(30 nm)/BPhen(5 nm)/Al 구조의 소자를 사용하여 J_{sc} 와 V_{oc} 를 동시에 향상시켜 5.58%의 효율을 달성하였다.¹⁵

단분자를 이용한 태양전지에서 고효율화를 위한 다른 접근 방법은 ITO/CuPc/PTCBI/Ag/CuPc/PTCBI/Ag 구조처럼 두 개의 cell 사이에 전극을 증착시켜 두 개의 소자를 직렬로 연결시킨 tandem cell을 만드는 것이다. 이러한 구조는 광전류의 손실을 가져오지만 개방전압을 두 배로 증가시키므로 비교적 쉽게 소자의 효율을 증가시킬 수 있는 장점이 있다. 2004년 Forrest 그룹에서 tandem cell로 단락 전류 9.7 mA/cm², 개방전압은 1.03 V를 얻어, A.M. 1.5 조건에서 5.7%라는 단분자 유기박막 태양전지 중 가장 높은 에너지 전환효율을 보고한 바 있다.³

5.2 고분자 유기박막 태양전지

단분자 유기박막 태양전지의 경우는 광활성층을 단분자 물질인 donor와 acceptor의 열증착을 통하여 형성하는데 반하여, 고분자 유기박막 태양전지는 donor와 acceptor의 최소한 한쪽(주로 donor 쪽)을 고분자로 사용하고 용매공정을 통하여 광활성층을 도입할 수 있으므로 대면적화와 비용적인 측면에서 장점을 가진다. 이때 활성층은 donor와 acceptor가 섞여있는 "bulk D/A hetero-junction" 구조가 되는 것이 일반적이다.

5.2.1 고분자/고분자

전자친화도에 차이가 있는 고분자들 간의 블렌드를 이용하여 태양전지의 광활성층을 제작하는 방법으로, acceptor 물질로 전자친화도가 높은 고분자를 사용하면, fullerene 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. 이러한 구조의 전지는 1995년에 영국 Cambridge 대학과 미국 UCSB 대학에서 동시에 MEH-PPV와 CN-PPV을 이용한 결과가 발표되면서 시작되었다.^{16,17} 고분자/고분자 태양전지는 대체적으로 낮은 광전류를 보이고 있지만, 1 V 이상의 매우 높은 개방전압을 가지는 특성을 가지고 있다. 따라서 광전류 값만 향상된다면 저렴한 재료에 손쉬운 제작 공정으로 매우 경제성이 큰 태양전지의 제작이 가능하리라 생각된다. 2003년, 영국의 Cambridge Display Technology (CDT) 사에서는 P3HT와 Red-polyfluorene co-polymer의 복합체를 사용한 태양전지를 이용하여 AM 1.5 조

건에서 1 V의 개방전압과 2% 대의 효율을 달성하였다고 발표하였으며,¹⁸ 2007년에도 1.8% 효율의 고분자-고분자 유기박막 태양전지를 발표하여¹⁹ 고분자/고분자를 활성층으로 사용하는데 관심이 꾸준함을 보여주고 있다.

5.2.2 고분자/C₆₀ 유도체

단분자 태양전지에 비하여 상대적으로 낮은 효율을 보이던 고분자 태양전지의 효율은 2000년대 초 C₆₀에 치환기를 도입하여 유기용매에 대한 용해도를 향상시킨 PCBM을 acceptor 물질로 사용하면서 급격히 향상되었다.⁸ PCBM에 donor 고분자로 MEH-PPV나 MDMO-PPV를 적용한 유기박막 태양전지의 경우 2~3%의 에너지 전환효율을 쉽게 얻을 수 있었으며, 이후 MEH-PPV보다 low band gap을 가지면서 비교적 결정성이 큰 polythiophene 계열의 고분자인 P3HT를 이용하여 여러 그룹들에서 4~6%의 비교적 높은 효율들을 발표하고 있는데,²⁰⁻²² 특히 노스웨스턴 대학에서는 PEDOT대신 NiO층으로 도입하여 현재까지 NREL에서 검증받은 단층 유기소자 중 가장 높은 효율인 5.6%를 발표하였다.²³

P3HT/PCBM의 조합은 현재까지 시장에서 구입할 수 있는 재료들을 이용하여 실험실 단계에서 검증할 수 있는 것 중 가장 좋은 효율을 낼 수 있는 고분자 태양전지 활성층 조성이라 할 수 있다.

5.2.3 고분자/무기물 하이브리드

기존의 electron acceptor로 사용하던 유기 반도체 물질을 새로운 무기계 물질로 대체하여 사용하려는 시도가 최근에 진행되고 있다. 이는 기존의 electron acceptor로 사용되는 유기 반도체들이 대체로 낮은 전자 이동도를 가지고 있어 이를 전하이동도가 큰 물질로 대체함으로써 극복하려는 것이다. 이러한 새로운 형태의 유기박막 태양전지는 acceptor 재료의 종류에 따라 무기 나노입자와 탄소 나노 튜브 복합체로 구분할 수 있다. 전자의 경우는 무기 나노입자나 나노막대를 electron acceptor로 사용하는 시도로, CdSe 나노입자를 사용하는 경우가 현재까지 가장 좋은 효율을 보여주고 있다. CdSe의 경우 나노입자의 모양과 유기박막 태양전지 소자 제조 프로세스에 따라 1.7~2.8%까지의 에너지 변환효율을 보고하고 있다.^{24,25} 그 이외의 다양한 반도체성 무기 나노입자를 acceptor로 이용한 시도가 이루어지고 있으나 아직은 CdSe에 비하여 효율이 상당히 떨어지는 것이 현실이다. 후자인 탄소 나노 튜브 복합체를 acceptor 물질로 사용하는 경우는 아직 효율이 0.1% 미만으로 가능성만 열어놓은 상태이다.

5.2.4 Low Band Gap 고분자

이절은 5.2.2절의 고분자/C₆₀ 유도체에서 donor 고분자로 PPV계와 PT계 고분자를 주로 사용하던 것을 좀 더 band gap이 낮은 고분자로 바꾸려는 최근의 시도라고 할 수 있다. 이는 고분자 태양전지에서 10%대의 에너지 변환효율을 얻기 위해서는 band gap이 낮은 고분자를 사용하여 보다 넓은 영역의 태양광을 이용해야 한다는 필요성에 기인한 것이다.

2006년에 Konarka에서는 cyclopentadithiophene과 benzothiazole을 공중합하여 광학적 band gap이 1.40 eV인 고분자를 개발하였고, 이 고분자를 이용한 유기박막 태양전지의 제작조건을 변화시킴으로써 2006년에서 2007년 사이에 3.16%에서 5.5%까지 효율을 향상시키는 논문을 연속적으로 발표하고 있다.^{13,26,27} 가장 최근에는 광주과학기술원의 이광희 교수팀과 UCSB의 Heeger 그룹이 공동으로 위의 low band gap 고분자와 P3HT 고분자를 tandem cell의 donor 고분자로 사용함으로써 6.5%의 고분자 박막 태양전지에서

기록적인 효율을 달성하였다.⁴ 네덜란드의 S. C. Veenstra 그룹에서도 앞서 Andersson 그룹에서 2.2%의 효율을 얻은 PFDTBT와 비슷한 구조이나 fluorene의 치환기를 C₁₀으로 바꾼 PF10TBT를 donor 고분자로 사용하여 2007년에 4.2%의 효율을 얻었고,²⁸ 홍콩의 Wong 그룹은 백금을 매개체로 한 low band gap 고분자를 이용하여 평균 4.1% 효율을 얻었다. 2007년 Plextronics에서도 Plexcore PV-F3라는 이름으로 새로운 활성층을 개발하여 당시까지 NREL에서 검증받은 가장 좋은 효율인 5.4%를 보고하였다.²⁹ 이와 같이 최근 2-3년간 새로 개발한 low band gap 고분자를 이용한 태양전지 효율의 급속한 증대를 보여주는 일련의 연구들은 고분자 태양전지를 이용한 10%의 효율 달성의 가능성을 높이고 있다.

5.3 인쇄유기태양전지

유기태양전지 제조를 위한 저가/대면적 공정으로는 인쇄기술을 이용하는 것이 필수적인데, 그라비아 인쇄의 경우에 초당 60 m²의 면적까지 인쇄할 수 있는 장점이 있어 RF-ID 태그 등으로의 적용이 시도되고 있어 대면적 유기태양전지의 양산에 적합할 것으로 기대된다. 하지만, 그라비아 인쇄법의 경우, 실험실 규모의 실험이 불가능하여 아직까지 이와 관련한 보고는 전혀 없는 상황이며, 문헌상에는 스크린 프린팅이나 잉크젯 프린팅을 이용한 결과들이 속속 보고되고 있는 상황이다.

5.3.1 스크린 인쇄유기태양전지

미국 Arizona 대학의 G. E. Jabbour 교수 연구팀은 MDMO-PPV/PCBM을 액티브층을 스크린 프린팅을 통해 박막화한 소자로 4.3%의 효율을 보고하였다.³⁰ 하지만, 27 mW/cm²의 488 nm 단색광하에서 측정한 결과다. 이후, 2005년 일본 마츠시다 전기에서는 MDMO-PPV/PCBM 혼합물을 이용하여 1.8~2.4%의 에너지 변환 효율을 얻었는데, 동일 조건에서의 스피코팅을 통해 제작한 소자와 비교하여 유사한 수준의 결과였다.³¹ 한편, F. C. Krebs 그룹에서는 200 um의 PET 기판상에 MEH-PPV를 27 um의 와이어 매쉬를 이용해 스크린 프린트한 후, C60을 진공증착하는 방법을 통해 655.2 cm²의 대면적 모듈을 제작하였는데, 약 2×10⁻⁴% 정도의 낮은 효율을 얻을 수 있었다.³² 이처럼, 인쇄공정을 통한 대면적 유기태양전지는 ITO 기판의 높은 저항에서 기인하는 선저항과 최적화되지 못한 인쇄공정상의 문제로 인해 아직까지 단위소자에서의 성능과 비교하여 미미한 수준임에 틀림없다.

5.3.2 잉크젯 인쇄유기태양전지

잉크젯인쇄를 통해 구현된 유기전자소자의 경우, 스피코팅법에 비해 1/10 이하의 낮은 소자특성을 보여주는데, 중력에 의해 낙하한 잉크방울이 거의 자연증발 과정을 통해 박막을 형성하게 되고 잉크방울의 중앙부와 주변부의 용매 증발속도의 차이로 인한 coffee stain 등의 고르지 못한 표면을 얻게 된다. 따라서, 끓는점이 서로 다른 몇 가지 종류의 용매를 혼합하거나 격벽과 기판의 극성을 제어함으로써 보다 효과적인 박막을 형성하게 된다. 2007년말 Konarka사에서는 PEDOT-PSS층을 바코팅한 표면상에 *o*-dichlorobenzene과 mesitylene을 혼합한 용매를 이용해 P3HT:PCBM을 잉크젯 프린트하여 20 mm²의 면적에서 2.9%의 효율을 달성하였으며, **그림 6**에서 보는 바와 같다.³³ 이러한 결과를 통해 잉크젯 인쇄공정이 유기태양전지의 제조에 매우 가능성 있는 대면적/저가 공정임을 확인할 수 있다.

한편, 2005년 말 한국화학연구원에서는 70×70 mm²의 대면적 ITO 유리기판을 이용한 소자를 인쇄 유기태양전지를 제작하였는데,

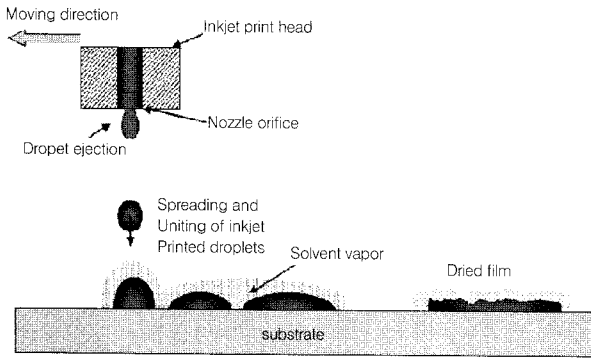
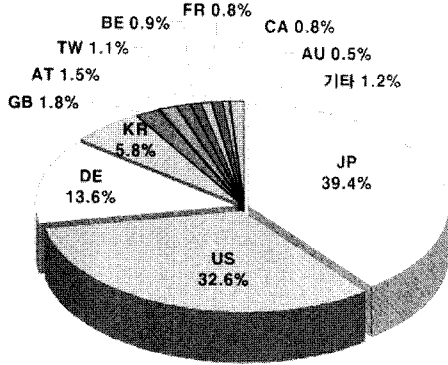
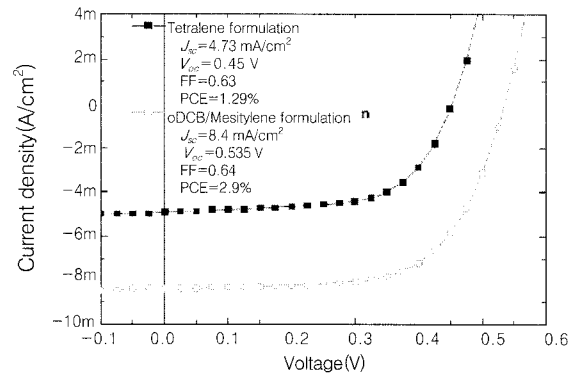
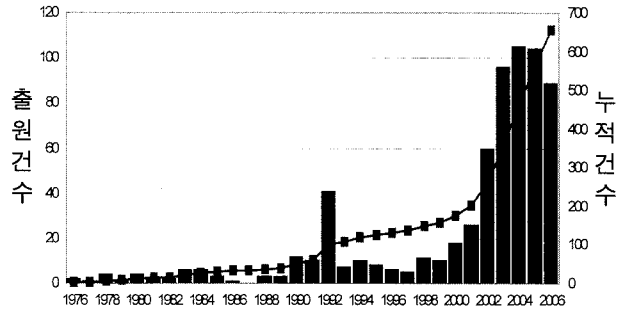


그림 6. 잉크젯 프린팅 과정 및 이를 통한 소자의 I-V 특성 곡선.

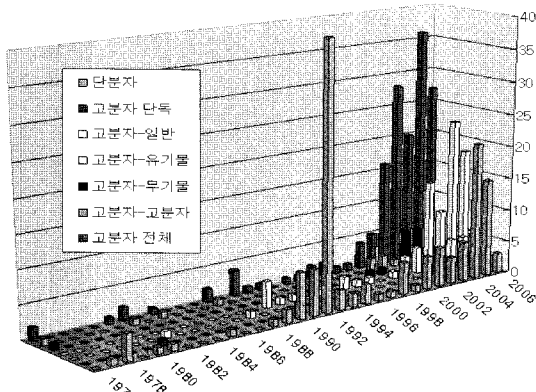


(a)

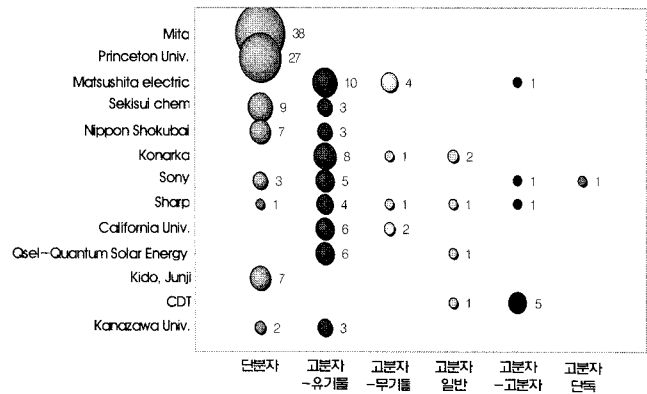


출원년도

(b)



(c)



(d)

그림 7. 유기박막 태양전지 특허 동향.

ITO 기판을 패터닝한 후, 저항을 줄여주기 위해 Cr/Au로 버스전극을 증착하고, 여기에 PEDOT-PSS를 스핀코팅한 후, P3HT : PCBH(1 : 0.8)을 MicroFab사의 30 um 크기의 단일노즐 장비를 이용하여 잉크젯 프린트하고, 그 위에 LiF/Al을 증착해 cathode 전극을 형성한 후, 유리컵을 이용해 봉지한 후, 150 °C에서 5분간 annealing하였다. 100 mW/cm² AM 1.5 G하에서 J-V 특성을 관찰하였으며, 그 결과 단일 셀에서 V_{oc} 는 0.57 V, J_{sc} 는 1.89 mA/cm², FF는 31%, PCE는 0.67%로 얻어졌다. 단위소자에서 4.4% 이상의 효율을 보여주던 도너와 억셉터 조합인 점을 감안하면, 대면적화에 따른 효율감소가 크며, 각 셀의 균일도에서도 차이를 보였으며, 결과적으로 3개, 4개, 5개의 셀들을 연결하여 측정된 결과 효율은 0.93,

0.66 및 0.54%인 것을 알 수 있었다. 비록, 전체 효율이 0.54%로 단위소자의 결과에는 미치지 못하였지만, 이와 같은 방식으로 모듈화하면 직렬연결을 통한 전압증가가 가능하며, 또 넓은 면적에서의 소자 제작을 위한 몇 가지 참고사항을 제공할 수 있을 것이다. 이렇게 제작된 소자는 2 V 이상에서 발광하는 LED 다이오드를 연결하여 빛이 나는 것을 확인하였다.³⁴

6. 특허 동향

2007년 중반까지 미국, 일본, 유럽, 한국에 출원된 유기박막 태양

전지 분야 특히 653건을 분석해 본 결과 일본, 미국, 독일 3개국의 국적을 가진 출원인이 제출한 특허가 전체의 85% 이상을 차지하고 있으며, 2000년 이후에 출원된 특허가 전체 특허의 75% 이상을 차지하고 있어, 유기박막 태양전지 분야는 아직 몇몇 선진국을 중심으로 한 연구 단계로 2000년 이후 급속히 연구개발되고 있는 분야임을 확인할 수 있다(그림 7). 또한 직접 상업화에 필요한 모듈, 기관, 밀봉 등의 생산에 직접 연관된 내용보다는, 60% 이상의 논문이 태양전지의 구조와 활성층 재료에 관한 내용인 것으로 아직 연구 초기단계에 머물러 있다는 것을 알 수 있다. 연구의 방향은 단분자 유기박막 태양전지에 관한 특허가 전체의 48%를 차지하고 있으며 또한 1990년대 특허가 많은 부분을 차지하고 있어, 2000년 이후에는 고분자 유기박막 태양전지 쪽의 연구가 더 활발히 이루어짐을 알 수 있고, 그 중에서도 PCBM과 같이 유기물 단분자를 acceptor로 사용한 것이 대세를 이루고 있음을 알 수 있다. 기존에 발표된 논문들에서 단분자의 프린스턴 대학, 고분자/유기물의 Konarka, 고분자/고분자의 CDT 등은 예측이 되었던 바이지만, 논문들에서 눈에 띄지 않던 Mita, 마츠시타전기, 소니, 사프 등의 특허들로 보아 많은 일본 기업들이 실용화에 중점을 둔 연구를 해오고 있음을 간접적으로 확인할 수 있었다.

7. 국내 동향

C₆₀계의 사용을 본격적인 연구개발의 착수 시점으로 보더라도 90년대 초중반에 시작한 외국에 비해 국내 연구는 6~7년 정도 늦은 2000년대 초반부터 시작되었다. 초기의 유기박막 태양전지에 대한 연구는 부산대 팀에 의해 MEH-PPV와 PCBM의 복합체를 이용한 전지에서 단색광에서도 1~2%의 낮은 효율을 보고하였고³⁵ 인하대 팀도 단분자인 CuPc와 C₆₀의 double layer 구조를 이용하여 1% 이하의 에너지 전환효율을 보였다.³⁶ 이러한 초기의 연구들을 바탕으로 최근에는 부산대, 광주과학기술원, 서울대, KAIST, 포항공대, 서강대와 같은 대학을 중심으로 유기박막 태양전지에 대한 연구가 확대되고 있다. 특히 광주과학기술원은 히거(Heeger) 신소재 연구센터를 세워 미국 UCSB와 공동으로 유기박막 태양전지 연구를 수행하고 있는데, 작년에는 Konarka사의 신소재를 이용하여 2층의 tandem 형태로 제작된 고분자 태양전지에서 세계 최고의 효율인 6.5%를 보고하였다.⁴ 한편, 한국화학연구원 등의 출연(연)과 삼성SDI 등의 기업연구소에서도 그동안의 염료감응형 유기전지에 대한 연구를 바탕으로 유기박막 태양전지에 대한 연구를 가속화하기 시작하였다. 본 한국화학연구원에서는 2002년 이래 가장 핵심인 신소재 합성을 중심으로 소자화까지의 연구를 꾸준히 수행해 오고 있는데, 현재 단층구조의 태양전지에서 세계 수준인 5% 대의 에너지 전환효율을 구현하고 있다. 최근에는 KIST, 생산기술연구원, DGIST 등 출연(연)과 S기술원, K그룹연구소 등의 기업연구소에서도 유기박막 태양전지에 대한 연구를 진행하려는 움직임이 있다. 현재 국내의 유기박막 태양전지에 대한 연구 역사는 선진국에 비해 짧은 연구 층도 매우 얇은 편이지만, 유사 분야인 유기발광 소자에 대한 연구가 지난 10여 년간의 활발한 연구를 바탕으로 지난해부터 이미 상용화되고 있음을 고려할 때, 이러한 기술을 유기박막 태양전지 개발에 응용한다면 선진국과의 기술 격차는 매우 빠른 시간 내에 줄일 수 있을 것으로 보여 진다. 또한 신물질이나 신

소재 합성기술, 소자 제작기술 등 기반이 되는 기술들도 이미 국내 수준이 상당히 올라와 있기 때문에 본 분야에 보다 적극적인 연구개발 투자가 이루어진다면 수년 내에 선진국 수준의 결과도 가능하리라고 생각된다. 결국, 본 유기박막 태양전지 분야는 이제 막 기술적 가능성을 확인하고 본격적인 연구개발이 시작되고 있는 분야로서, 선진국이나 국내 모두 효율과 수명 향상, 대면적화 등 실용화를 위해 훨씬 많은 일이 요구되는 초기 개발단계에 있다고 볼 수 있다.

8. 결론

유기박막 태양전지는 유기 재료의 순수한 가공성과 다양성, 저렴성으로 인해 기존 태양전지와 비교하여 소자 제작과정이 간단하고 저가형 혹은 차세대 플렉시블 전자 소자의 전력원과 같은 폭넓은 응용이 기대되는 소자로, 현재 미국, 일본, 유럽연합 등 선진국을 중심으로 많이 연구되고 있으며, 국내의 수준도 짧은 연구 역사에 비해서 상당한 수준에 도달해 있는 상태이다. 태양전지의 전반적인 시장과 기술 발전 추이에 비춰볼 때 현재의 유기박막 태양전지 기술은 기존의 다른 무기계 전지들에 비해 연구개발 초기단계에 있음을 부인할 수 없으나, 유기박막 태양전지의 효율이 최근 3~4년 사이에 두드러지게 향상되고 있어 이 같은 추세라면 실용화 수준의 효율 달성도 멀지 않은 것처럼 보인다. 그러나 10% 이상의 에너지 전환효율을 얻기 위해서는 전하 이동속도가 향상된 low band gap donor 물질, donor 물질에 최적화된 band gap을 갖는 acceptor 물질 등의 신재료 개발과, surface plasmon resonance 현상의 적용, up-conversion이나 down-conversion 등을 통한 광 이용 효율의 향상 등 신 개념을 적용한 새로운 형태의 소자 개발 등이 필수적으로 요구되고 있다. 또한 조기 실용화를 위해 내구성 향상을 위한 encaps 기술과 새로운 프린팅 기법 등을 적용한 대면적화 기술들이 향후 중요한 화두가 될 것으로 보인다. 따라서 이들 핵심적인 신소재, 신소자화 기술 등과 함께 OLED 등 이미 산업적 기반을 갖고 있는 국내의 연구개발력을 최대한 활용한다면 2015년 정도의 멀지 않은 장래에 세계를 선도할 또 하나의 신성장 동력 창출도 가능할 것으로 생각된다.

참고문헌

1. http://www.kaeri.re.kr/3_2.htm.
2. C. W. Tang, *Appl. Phys. Lett.*, **48**, 183 (1986).
3. J. Xue, S. Uchida, B. P. Rand, and S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.*, **85**, 5757 (2004).
4. J. Y. Kim, K. Lee, N. E. Coates, D. Moses, T. -Q. Nguyen, M. Dante, and A. J. Heeger, *Science*, **317**, 222 (2007).
5. M. C. Scharber, D. Mühlbacher, M. Koppe, P. Denk, C. Wadtauf, A. J. Heeger, and C. J. Brabec, *Adv. Mater.*, **18**, 789 (2006).
6. 본 글은 신원석, 문상진, 전자부품, 3월호, 052 (2008)을 보완 및 수정한 것임을 밝힌다.
7. P. Peuman, S. Uchida, and S. R. Forrest, *Nature*, **425**, 158 (2003).
8. G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelene, F. Wudl, and A. J. Heeger,

- Science*, **270**, 1789 (1995).
9. C. R. McNeill, A. Abrusci, J. Zaumseil, R. Wilson, M. J. McKiernan, J. H. Burroughes, J. J. M. Hall, N. C. Greenham, and R. H. Friend, *Appl. Phys. Lett.*, **90**, 193506 (2007).
 10. J. C. Hummelen, B. W. Knight, F. LePeq, and F. Wudl, *J. Org. Chem.*, **60**, 532 (1995).
 11. F. Zhang, E. Perzon, X. Wang, W. Mammo, M. R. Andersson, and O. Inganäs, *Adv. Funct. Mater.*, **15**, 745 (2005).
 12. 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).
 13. J. Peet, J. Y. Kim, N. E. Coates, W. L. Ma, D. Moses, A. J. Heeger, and C. G. Bazan, *Nature Mater.*, **6**, 497 (2007).
 14. J. Xue, B. P. Rand, S. Uchida, and S. R. Forrest, *Adv. Mater.*, **17**, 66 (2005).
 15. M. Y. Chan, S. L. Lai, M. K. Fung, C. S. Lee, and S. T. Lee, *Appl. Phys. Lett.*, **90**, 023504 (2007).
 16. J. J. M. Halls, K. Pichler, R. H. Friend, S. C. Moratti, and A. B. Holmes, *Appl. Phys. Lett.*, **68**, 3120 (1996).
 17. G. Yu and A. J. Heeger, *J. Appl. Phys.*, **78**, 4510 (1995).
 18. J. J. M. Halls, *Presentation in PV-NET Workshop*, University of Ljubljana, Slovenia (2003).
 19. C. R. McNeill, A. Abrusci, J. Zaumseil, R. Wilson, M. J. McKiernan, J. M. Burroughes, J. J. M. Halls, N. C. Greenham, and R. H. Friend, *Appl. Phys. Lett.*, **90**, 193506 (2007).
 20. J. Y. Kim, S. H. Kim, H.-H. Lee, K. Lee, W. Ma, X. Gong, and A. J. Heeger, *Adv. Mater.*, **18**, 572 (2006).
 21. C.-J. Ko, Y.-K. Lin, F.-C. Chen, and C.-W. Chu, *Appl. Phys. Lett.*, **90**, 063509 (2007).
 22. K. Kim, J. Liu, M. A. G. Namboothiry, and D. L. Carroll, *Appl. Phys. Lett.*, **90**, 163511 (2007).
 23. J. Dietz (Plextronix), *PVKorea 2008*, Seoul, March 24 (2008).
 24. W. U. Huynh, J. J. Dittmer, and A. P. Alivisatos, *Science*, **295**, 2425 (2002).
 25. B. Sun, H. J. Snaith, A. S. Dhoot, S. Westenhoff, and N. C. Greenham, *J. Appl. Phys.*, **97**, 014941 (2005).
 26. D. Mühlbacher, M. Scharber, M. Morana, Z. Zhu, D. Waller, R. Gaudiana, and C. Brabec, *Adv. Mater.*, **18**, 2884 (2006).
 27. Z. Zhu, D. Waller, R. Gaudiana, M. Morana, D. Mühlbacher, M. Scharber, and C. Brabec, *Macromolecules*, **40**, 1981 (2007).
 28. L. H. Slooff, S. C. Veenstra, J. M. Droon, D. J. D. Moet, J. Sweelssen, and M. M. Koetse, *Appl. Phys. Lett.*, **90**, 143506 (2007).
 29. D. W. Laird, S. Vaidya, S. Li, M. Mathai, B. Woodworth, E. Sheina, S. Williams, and T. Hammond, *Proc. of SPIE*, 6656, 66560X (2007).
 30. S. E. Shaheen, R. Radspinner, N. Peyghambarian, and G. E. Jabbour, *Appl. Phys. Lett.*, **79**, 2996 (2001).
 31. J. Sakai, E. Fujinaka, T. Nishimori, N. Ito, J. Adachi, S. Nagano, and K. Murakami, *IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, 31st, 125 (2005).
 32. K. C. Krebs, H. Spanggard, T. Kjaer, M. Biancardo, and J. Alstrup, *Mater. Sci. & Eng. B*, **138**, 106 (2007).
 33. C. N. Hoth, S. A. Choulis, P. Schilinsky, and C. J. Brabec, *Adv. Mater.*, **19**, 3973 (2007).
 34. J. W. Lee, H. S. Lee, H. S. Lim, J. Lim, S. C. Yoon, and C. Lee, unpublished data.
 35. K. Lee and H. Kim, *Curr. Appl. Phys.*, **4**, 323 (2004).
 36. Y.-J. Ahn, G.-W. Kang, and C. H. Lee, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **377**, 301 (2002).