

유기 단분자 태양전지용 재료의 최신 연구동향

Current Trends in Materials for Small Molecule Organic Solar Cells

김흥기 · 정영준 · 이형진 · 이윤구 | Honggi Kim · Youngjun Jeong · Hyungjin Lee · Youngu Lee

Department of Energy Systems Engineering,
Daegu Gyeongbuk Institute of Science and Technology (DGIST),
50-1 Sang-Ri, Hyeonpung-Myeon, Dalseong-Gun, Daegu 711-873, Korea.
E-mail: youngulee@dgist.ac.kr

1. 서론

화석연료 자원의 고갈과 온실 가스에 의한 지구 온난화 문제 및 BRICs로 대표되는 개발도상국들의 경제성장으로 인한 에너지 수요 증가로 인하여 다양한 신재생에너지 기술에 기반한 대체에너지원 개발이 요구되고 있다. 여러 신재생에너지 기술 중에서 태양전지는 깨끗하고 안전한 에너지를 무제한으로 생산할 수 있다는 점에서 큰 주목을 받고 있다. 최근 5년 간 매년 평균 40% 이상 비약적으로 성장하고 있는 태양전지 산업은 현재 1세대 결정질 실리콘 태양전지가 주도하고 있으며 2세대 무기박막 태양전지가 일부 시장을 형성하고 있다. 향후 태양전지 산업이 미래 주요 에너지원이 되기 위해서는 전력생산 단가를 획기적으로 낮출 수 있는 저 생산원가의 태양전지 기술의 개발이 필요하다. 그래서, 태양전지의 저 생산원가를 구현하기 위한 방법으로 저원가의 풍부한 유기재료를 이용한 유기박막 태양전지 기술이 새로운 대안으로 주목을 받고 있다. 유기박막 태양전지는 무독성의 유기 재료를 이용하며 소자 구조가 단순하고 프린팅(printing) 기반의 용액공정으로 소자의 제작이 가능하기 때문에 실리콘 또는 무기박막 태양전지에 비해 저 생산원가를 구현할 수 있다. 또한, 대면적 유연기판(flexible substrate)에 기반한 유기박막 태양전지를 롤투롤(roll-to-roll) 공정으로 양산할 경우에는 가볍고 유연한 유기박막 태양전지 모듈을 \$1.0/Wp이하의 저원가로 생산이 가능할 것으로 전망되고 있다. 따라서, 유기박막 태양전지는 기존의 무기 재료 기반의 태양전지에 비해 저원가 및 경량, 유연특성이 우수하여 향후 모바일 기기의 전원 및 건물 외벽용 발전 등 다양한 응용분야에서 새로운 시장을 창출할 수 있을 것으로 기대된다.¹⁴

유기박막 태양전지는 1986년 미국 코닥사의 Tang 박사 연구팀이 p-형 유기반도체인 CuPc(copper phthalocyanine)와 n-형 유기반도체인 perylene 유도체에 기반한 이중 접합형(bilayer heterojunction) 형태의 유기박막 태양전지를

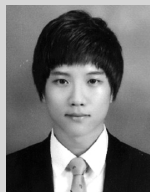
Author



김흥기
2012 고려대학교 신소재화학과 (학사)
2012-현재 대구경북과학기술원 에너지시스템공학전공 (석사과정)



정영준
2008 영남대학교 환경공학과 (학사)
2011-현재 대구경북과학기술원 에너지시스템공학전공 (석박통합과정)



이형진
2010 경북대학교 고분자공학과 (학사)
2012 경북대학교 센서및디스플레이공학과 (석사)
2012-현재 대구경북과학기술원 에너지시스템공학전공 (박사과정)



이윤구
1996 서울대학교 화학과 (학사)
1998 서울대학교 화학과 (석사)
2008 The Univ. of Chicago 화학과 (박사)
1998-2003 LG화학 OLED 연구팀
2008-2011 삼성전자 책임연구원
2011-현재 대구경북과학기술원 에너지시스템공학전공 조교수

제작하여 약 1%의 효율을 발표하면서 주목을 받기 시작하였다.⁵ 그 후 다양한 유기 반도체 재료를 사용하여 유기박막 태양전지의 효율을 높이려고 했지만 1% 전후의 낮은 효율에 머물러 있었다. 1995년 A. J. Heeger 연구팀에서 poly(p-phenylenevinylene) (PPV) 계열의 p-형 고분자를 전자공여체(electron donor)로, 플로렌(C₆₀)의 계열의 유도체인 PCBM을 전자수용체(electron acceptor)로 광활성층을 형성한 유기박막 태양전지 소자를 제작하여 약 3%의 효율을 달성하였다.⁶ 그 후, CuPc 계열의 단분자 또는 poly(3-hexylthiophene) (P3HT)와 같은 p-형 고분자 유기 반도체를 전자공여체로 하고 플로렌 계열의 n-형 반도체를 전자수용체로 이용하여 광활성층을 형성한 다양한 종류의 유기박막 태양전지가 개발되면서 지속적인 효율 증가를 보이고 있다. 유기박막 태양전지는 일반적으로 전자공여체인 p-형 고분자와 전자수용체인

플로렌 유도체를 이용하여 벌크 이종접합(bulk heterojunction) 구조의 형성하는 방향으로 개발되었다(그림 1). 최근 고분자 기반의 유기박막 태양전지 소자는 최고 10% 이상의 에너지 변환 효율을 달성하고 있다. 그리고 지난 1월 독일의 Heliatek사는 단분자 유기반도체를 이용한 2층 텐덤(tandem) 구조로 제작한 유기박막 태양전지 소자에서 12.0%의 최고 효율을 달성하였다고 발표함으로써 향후 유기박막 태양전지의 상용화 가능성을 열어주었다. 본 특집에서는 현재 활발히 연구되고 있는 유기 단분자 태양전지의 특징 및 단분자 전자공여체 재료의 개발과 관련된 최신 연구현황에 대해서 소개함으로써 유기 단분자 태양전지에 대한 이해를 돕고자 한다.

2. 본론

2.1 유기박막 태양전지의 원리

전형적인 전자 공여체-전자 수용체 구조의 이종 접합형 유기박막 태양전지는 기판/투명전극/광활성층/상대전극으로 구성된다. 일반적으로 광활성층에서 빛을 흡수하여 여기자(exciton)을 생성하는 재료를 전자공여체라고 하며 대부분의 유기 단분자 재료는 프탈로시아닌 유도체와 메로시아닌 유도체 등의 염료이며 고분자 재료의 경우는 폴리티오펜(polythiophene) 계열의 유도체가 주로 사용된다. 전자공여체로부터 전자를 전달받는 재료를 전자수용체라고 하며 대부분의 경우 플로렌(C₆₀)이나 그 유도체, 또는 페릴렌(perylene) 계열의 재료들을 사용한다(그림 2).⁷⁻⁹

유기박막 태양전지의 작동원리는 다음의 4단계로 구분할 수 있다. 첫번째 단계는 광활성층의 전자 공여체가 태양광을 흡수하여 바닥 상태(ground state)에 있는 전자가 들뜬 상태(excited state)로 전이되어 전자-정공 쌍(electron-hole pair)

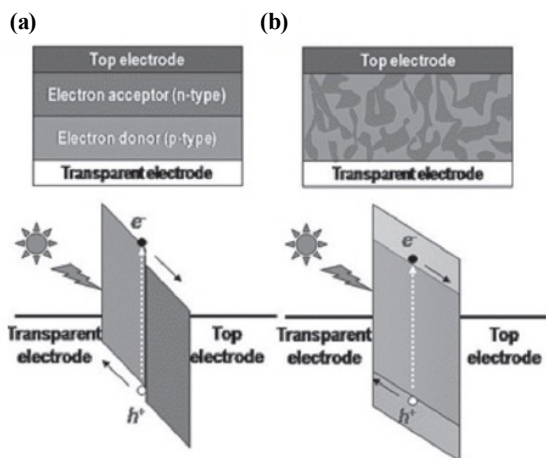


그림 1. 유기박막 태양전지 기본 구조; (a) bilayer 구조, (b) bulk heterojunction 구조.

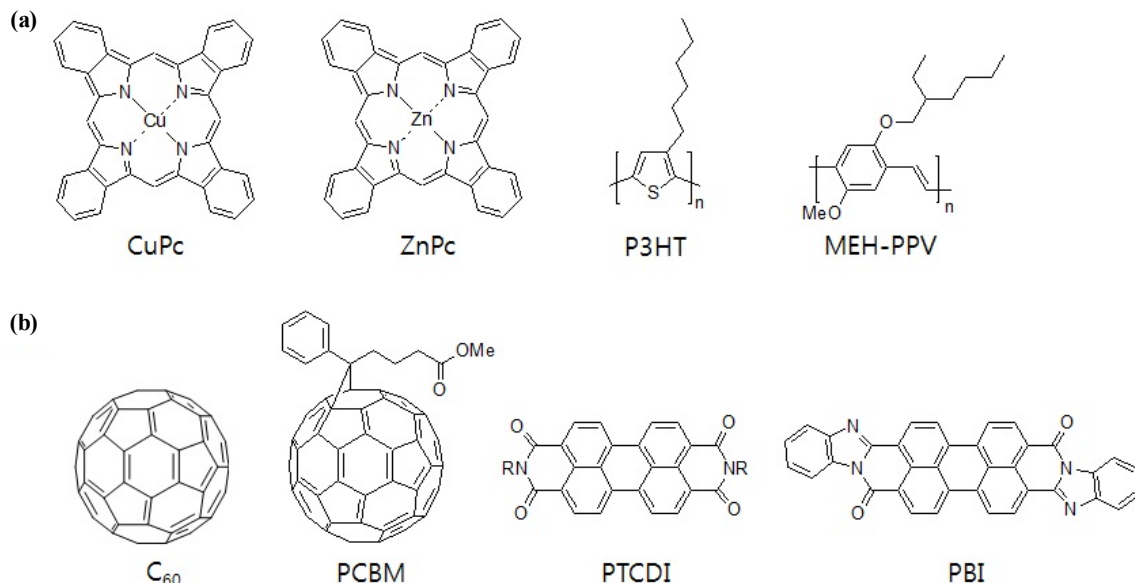


그림 2. 대표적인 유기박막 태양전지; (a) 전자공여체, (b) 전자수용체 재료.

을 구조의 여기자를 생성하는 과정이다. 두번째 단계는 생성된 여기자가 전자 수용체 계면까지 확산의 과정을 거쳐 이동하는 과정이다. 유기박막 태양전지에서 여기자의 확산 거리는 10 nm 이하인 것으로 알려져 있다. 짧은 여기자의 확산 거리가 유기박막 태양전지의 효율을 제한하는 원인이 된다. 세번째 단계는 전자 공여체와 전자 수용체 간의 전자 친화도 (electron affinity) 차이에 의하여 전하 교환(charge transfer) 현상이 발생하여 여기자의 전자와 정공을 분리하는 과정이다. 즉, 전자 공여체에 있던 여기자의 전자를 전자 수용체에 전달함으로써 전자-정공 쌍이 분리된다. 유기박막 태양전지에서는 강한 전자-정공 쌍 간의 강한 쿨롱 상호작용(Coulomb interaction)에 의해 ~100 meV의 큰 에너지가 필요하며 이는 유기박막 태양전지의 효율 저하의 한 원인이 된다. 네번째 단계는 분리된 전자와 정공의 재결합 현상을 거치지 않고 전자 수용체 또는 전자 공여체를 통해서 전극까지 이동하여 전력 생산하는 과정이다.³

태양전지의 에너지 변환 효율(power conversion efficiency)은 태양전지의 전류-전압 곡선에서 개방전압(open circuit voltage, V_{oc}), 단락전류밀도(short circuit current density, J_{sc}), 필팩터(fill factor, FF)의 세 측정값으로부터 계산된다 (그림 3). 유기박막 태양전지의 개방전압은 일반적으로 전자 공여체의 HOMO 에너지 준위와 전자수용체의 LUMO 에너지 준위의 차이에 의해 결정이 된다. 단락전류밀도는 광활성층이 빛을 흡수하여 생성한 여기자의 양, 생성된 여기자의 전자 및 정공으로의 분리 효율, 그리고 분리된 전자와 정공의 이동도 등에 의해 결정이 되는 것으로 알려져 있다. 필팩터는 광활성층의 필름 특성과 각 필름과 전극 계면에서의 전기적 특성 등에 영향을 받는다.⁴

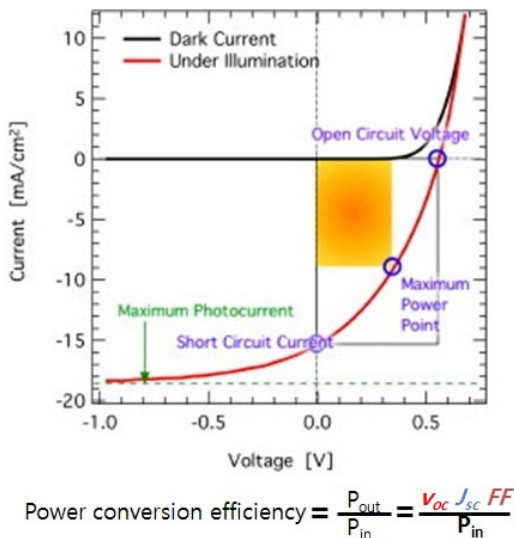


그림 3. 태양전지의 전류-전압 곡선.

2.2 고분자 및 단분자 기반의 유기박막 태양전지의 특징

고분자 기반의 유기박막 태양전지 소자는 p-형 고분자인 전자공여체와 n-형 플로렌 유도체인 전자수용체간 상호침투 네트워크를 형성할 수 있는 벌크 이종접합 구조의 광활성층을 형성하는 방법을 이용하여 소자를 제작한다. 최근 고분자 기반의 유기박막 태양전지 소자는 10% 이상의 에너지 변환 효율을 달성하고 있다. 고분자 재료 기반의 유기박막 태양전지는 일반적으로 고분자 재료가 가시광선 영역에서의 높은 광흡수율과 전하이동도 특성을 가지고 있으며 광활성층의 나노구조 제어가 용이하여 단위소자에서 고효율을 구현할 수 있는 장점을 지니고 있다. 그리고 코팅 또는 프린팅 공정 등의 용액공정을 이용한 소자의 제작이 가능하여 태양전지 소자의 저 생산원가 구현이 가능할 것으로 기대된다. 그러나 고분자 재료 합성의 생산 재현성문제와 고분자 정제 과정에서 발생하는 순도 및 분자량 재현성의 문제 등 재료의 균일성 결여로 인하여 양산에 많은 어려움이 있기 때문에 향후 유기박막 태양전지의 재료로 상용화 하는데 많은 난관이 있을 것으로 여겨진다.

유기박막 태양전지를 구현하는 다른 방법으로는 광활성층 재료로 단분자 형태의 유기 반도체를 사용하는 것이다. 유기 단분자 태양전지는 분자량이 일정한 유기 단분자를 광활성층 재료로 사용하기 때문에 재료 합성과 물리적 특성의 조절이라는 측면에서 큰 장점을 지니고 있다. 또한, 재료의 고순도 정제가 용이하기 때문에 생산 재현성이 우수하며 이는 유기박막 태양전지 소자 특성의 재현성의 확보를 가능하게 해 주어 향후 유기박막 태양전지의 상용화라는 관점에서 유기 단분자 태양전지가 상대적 인 우수성이 있다고 할 수 있다. 단분자를 기반으로 하는 유기박막 태양전지는 재료의 물리적 특성에 따라 진공증착 공정뿐만 아니라 코팅 또는 프린팅 기반의 용액 공정을 이용하여 소자를 제작할 수 있는 장점이 있다. 또한 다층막 형성이 용이하기 때문에 적층형 구조의 태양전지를 쉽게 구현할 수 있으며 태양전지 효율을 향상시킬 가능성이 매우 크다. 그러나 단분자 기반의 유기박막 태양전지는 현재까지 고분자 기반의 유기박막 태양전지 소자에 비해서 단위소자에서 낮은 에너지 변환 효율을 보이고 있다. 이는 고분자에 비해 단분자 유기재료가 가시광선 영역에서 낮은 광흡수율을 보이며 전하이동도 특성이 상대적으로 부족한 단점이 있다. 그리고 나노 네트워크에 기반한 벌크 이종접합 구조의 광활성층의 구현이 용이하지 않아 전하의 분리 및 이동 과정에서 손실을 보이고 있다. 즉, 단분자 기반의 유기박막 태양전지의 에너지 변환 효율을 향상시키기 위해서는 가시광 영역에서의 높은 광흡수율과 및 전하이동도가 향상된 신규 재료의 개발이 필수적이며 유기 단분자의 나노구조를 제어하는 기술을 확립하여야 한다.

2.3 진공 증착 공정용 유기 단분자 재료

진공증착 공정을 이용한 유기박막 태양전지 소자를 제작하기 위해서는 유기 단분자 재료의 열적 안정성 및 승화(sublimation) 특성이 우수하여야 한다. 유기 단분자 재료의 열적 안정성과 승화 특성을 향상시키기 위해서는 일반적으로 분자간의 π - π 결합의 유효면적이 넓은 판상 구조의 방향족(aromatic) 계열의 유기재료가 바람직하다. 현재까지 개발된 진공 증착 공정용 유기 단분자 광활성층 재료로는 프탈로시아닌계, 폴리벤젠계, 올리고티오펜계 재료 등이 있다. 또한, 최근에는 전자가 풍부한 전자공여체 구조와 전자가 부족한 전자수용체 구조를 공유결합으로 연결한 push-pull 형태의 유기 재료들이 개발되고 있다.

2.3.1 프탈로시아닌계 단분자 재료

프탈로시아닌계 리간드(ligand)에 Cu 또는 Zn 등의 전이 금속을 배위시켜 합성한 CuPc, ZnPc 등의 유기금속화합물은 높은 정공 이동도 및 ITO 전극과의 우수한 계면 특성으로 인하여 오랫동안 유기전계발소자(organic light emitting diode)의 정공주입층(hole injection layer) 재료로 이용되었다. 또한, 프탈로시아닌계 재료는 높은 열적 안정성 및 우수한 승화 특성을 가지고 있고 가시광선 영역을 빛을 효과적으로 흡수하는 특성이 있어 진공 증착 공정용 광활성층의 전자공여체 재료로 사용이 가능하다.¹⁰ Forrest 연구팀은 CuPc를 전자공여체로, C₆₀를 전자수용체로 한 이중층 기반의 이중접합 구조의 유기박막 태양전지 소자에 대한 연구를 집중적으로 진행하였다. 한 예로 여기자가 전극과 재결합하여 소멸되는 현상을 억제하기 위하여 C₆₀ 전자수용체층과 전극사이에 에너지밴드갭이 크고 HOMO 에너지 준위가 매우 낮은 bathocuproin(BCP) 화합물을 exciton blocking layer로 삽입함으로써 3.6%의 소자 효율을 달성하였다. 또한, 1:1 비율의 CuPc:C₆₀의 벌크 이중접합층을 전자수용체인 C₆₀층에 일부 삽입함으로써 전하의 이동 속도를 향상시켰다. 이는 태양전지 소자의 단락전류밀도를 크게 증가시켜 소자 효율을 5.0%로 향상시켰다.¹¹⁻¹²

Leo 연구팀은 유기 단분자 태양전지에서 단점으로 지적된 낮은 전하 이동도의 문제점을 극복하기 위하여 p-i-n 구조의 유기박막 태양전지를 개발하였다. p-i-n 구조의 유기박막 태양전지는 광활성층(i)의 양쪽에 각각 p형과 n형으로 도핑된 2개의 큰 에너지밴드갭을 가지고 있는 물질의 층을 배치한 형태이다. p-i-n 구조의 유기 단분자 태양전지는 각각의 층들이 분리된 역할을 수행함으로써 광전변환 효율을 향상시킬 수 있다. 즉, 광활성층은 태양광을 효과적으로 흡수하여 여기자를 형성하며 전하 분리 현상을 통해 전자와 정공을 형성하는 역할을 담당한다. 전자 및 정공 이송층은 형성된 전자와 정공을 효율적으로 전극으로 수송하는 역할을 수행한다.

p-i-n 구조에서 광활성층이 전극 계면에서 분리되어 있어 전극과 전하가 재결합 현상의 역제가 가능하며 전극에 의해 반사된 빛을 효율적으로 재흡수할 수 있어 효율의 향상시킬 수 있다. Leo 연구팀은 진공증착된 ZnPc와 C₆₀를 광활성층(i)으로 사용하고 정공 이송층(p)은 p-doped m-MTDATA를 전자 이송층(n)은 n-doped MPBI가 사용된 유기박막 태양전지는 1.04%의 효율을 기록하였다. 정공이송층으로 p-doped MeOTPD를 전자 이송층으로 n-doped C₆₀를 사용하여 효율을 1.9%로 향상시켰다.¹³⁻¹⁵

2.3.2 Push-pull 구조의 단분자 재료

최근 집중적으로 개발되고 있는 유기박막 태양전지용 단분자 광활성층 재료는 금속 착화합물 계열인 프탈로시아닌 유도체가 아닌 push-pull 형태의 순수한 유기재료이다. Push-pull 구조의 유기재료는 전자 밀도가 풍부한 전자 공여(electron-donating) 유기 구조와 전자가 부족한 전자 수용(electron-withdrawing) 유기 구조를 π -bridge를 이용하여 연결된 화합물이다. 분자내에서 전자 공여와 전자 수용 특성의 유기 구조들간의 분자내 전하이동 현상(intramolecular charge transfer)에 의해 장파장의 빛을 효과적으로 흡수할 수 있는 저 에너지밴드갭(low bandgap) 특성을 구현할 수 있다. 또한 일반적으로 HOMO와 LUMO 에너지 준위가 각각 전자공여와 전자수용 유기구조에 의해 결정되기 때문에 분자의 HOMO 및 LUMO 에너지 준위를 쉽게 조절할 수 있다. 최근에 개발된 push-pull 구조의 증착공정용 단분자 전자공여체의 구조는 그림 4에 나타나 있다.

Bäurle 연구팀은 올리고티오펜(oligothiophene)를 기본 구조로 하고 전자수용(acceptor) 특성을 갖는 2,2'- dicyanovinylene (DCV) 유기 구조가 도입된 A-D-A(acceptor-donor-acceptor) 구조의 전자공여체 재료를 개발하였다. 분자 구조 말단에 DCV 유기구조가 도입된 A-D-A 구조의 신규 재료는 분자내 전하이동 현상에 의해 작은 에너지밴드갭의 형성이 가능하여

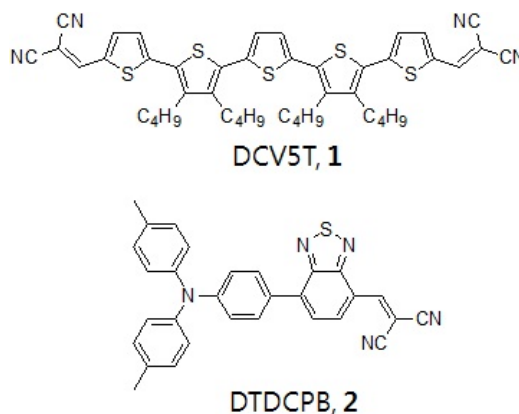


그림 4. 진공 증착공정용 push-pull 구조의 단분자 전자공여체 재료.

가시광선을 흡수 능력을 향상시켰다. 신규 A-D-A 구조의 단분자 전자공여체 재료 중 하나인 *a,a*-bis(dicyanovinyl) quinquethiophene (DCV5T, **1**)와 전자수용체 C₆₀으로 광활성층을 형성한 유기 단분자 태양전지는 DCV5T의 낮은 HOMO 에너지 준위(5.6 eV) 특성으로 인하여 V_{oc}를 1.0V로 향상시켰으며 최고 3.4%의 효율을 달성하였다.¹⁶

2012년 Lin 연구팀은 진공증착이 가능한 D-A-A(donor-acceptor-acceptor) 구조의 단분자 전자공여체 유기재료 (DTDCPB, **2**)를 개발하였다. 신규 전자공여체의 donor 구조로는 트리페닐아민(triphenylamine) 유기 기능기가 사용되었으며 전자수용체 구조로는 2,1,3-benzothiadiazole과 DCV(dicyanovinylene) 구조가 적용되었다. 진공 증착 공정을 이용하여 hybrid planar-mixed 이중접합 구조를 형성하여 제작한 유기 단분자 태양전지는 단락전류는 13.5 mA/cm², 개방 전압은 0.93 V, FF는 53%를 나타내어 6.6%의 효율을 달성하였다.¹⁷

현재 다양한 종류의 진공증착 공정용 유기 단분자 재료가 합성되었지만 아직 유기박막 태양전지 단일소자에서는 고분자 재료에 비해서 낮은 효율을 보이고 있다. 일반적으로 유기 단분자 재료는 고분자와 달리 분자내 공액 구조를 충분하게 증가시키기 어렵기 때문에 push-pull 구조의 경우라 할지라도 최대 흡광파장과 흡광계수를 향상시키는 데 한계가 있다. 또한, 광활성층에서 단분자들간의 약한 π-π 상호작용으로 인하여 전하이동 특성이 약화되는 단점이 있다. 향후 진공 증착 공정용 단분자를 이용한 유기태양전지 소자의 효율을 향

상시키기 위해서는 물리적 특성과 공정 특성을 만족하는 새로운 유기재료의 개발이 필요하다.

2.4 용액공정용 유기 단분자 재료

용액공정용 단분자 전자공여체 재료는 기존의 p-형 고분자 반도체 재료에서 사용되고 있는 분자구조를 기초로 하여 활발하게 개발이 진행되고 있다. 단분자 전자공여체는 고분자에 비하여 상대적으로 짧은 공액 결합의 길이를 가지고 있기 때문에 적절한 분자 설계를 통하여 흡광파장의 영역과 흡광계수를 향상시켜야 한다. 또한, 단분자 전자공여체의 필름 morphology와 전자수용체와의 계면 특성을 최적화하여야만 에너지 변환 효율을 향상시킬 수 있다. 그림 5에 최근 개발된 용액공정용 단분자 전자공여체로 개발된 재료들의 화학구조를 나타내었다.

2.4.1 올리고티오펜계 단분자 재료

고분자를 이용한 유기태양전지의 전자공여체로 폴리티오펜 계열의 유도체를 많이 이용하였기 때문에 분자량이 작은 올리고티오펜 단분자를 이용하여 용액공정용 유기박막 태양전지를 제작하는 연구가 많이 진행되었다. Roncali 연구팀은 실리콘 원자를 분자의 중심으로 하고 4개의 terthiophene를 가지 형태로 연결한 올리고티오펜(branched oligothiophene, **3**) 구조의 용액공정용 단분자 전자공여체를 합성하였다. 올리고티오펜과 PCBM을 이용한 벌크 이중 접합구조의 유기박막 태양전지 소자는 약 0.3%의 효율을 최초로 기록하였

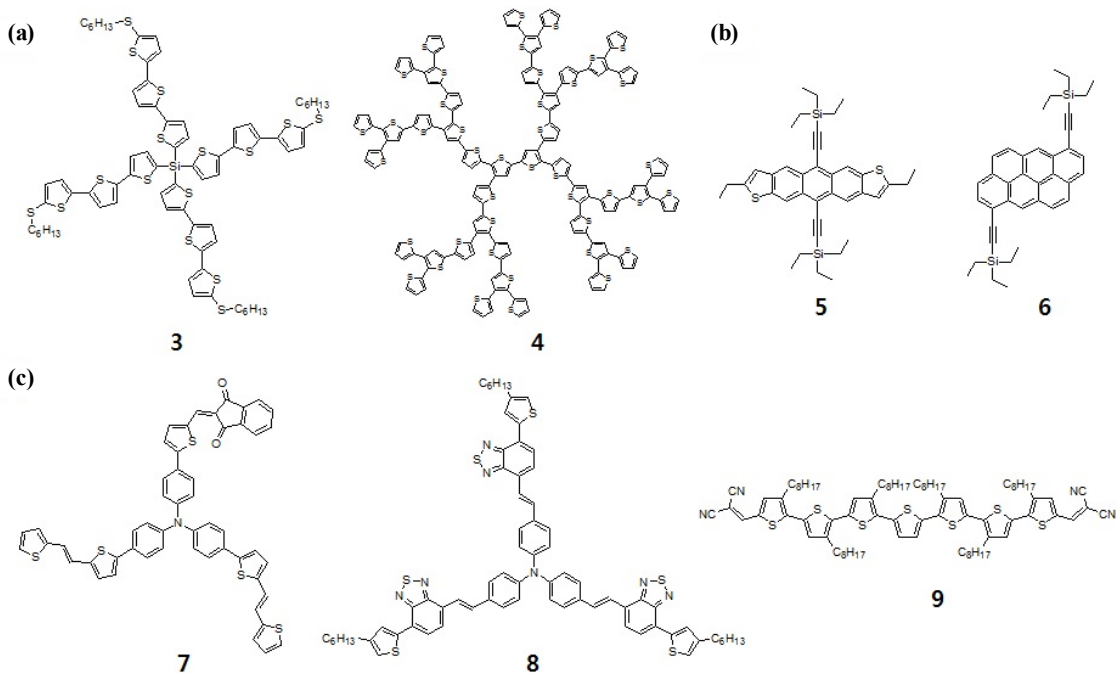


그림 5. (a)올리고티오펜계, (b)폴리벤젠계, (c) push-pull 구조의 용액공정용 단분자 전자공여체 재료.³

다.^{18,19} 이후 Baurle 연구팀은 덴드리머(dendrimer) 구조의 올리고티오펜 유도체(4)를 이용하여 1.7%로 향상된 유기박막 태양전지 소자의 특성을 구현하였다. 그러나, 일반적으로 올리고티오펜은 짧은 공액결합 길이에 의해 흡광파장의 영역을 확장하기가 어려우며 분자간 전자 이동 특성이 제한적이어서 폴리티오펜 고분자에 비해 광활성층으로서의 좋은 특성을 구현하는데 어려움이 있는 것으로 알려져 있다.²⁰

2.4.2 폴리벤젠계 단분자 재료

펜타센(pentacene) 또는 루블렌(rubrene) 등의 폴리벤젠계 유기재료는 높은 전하이동도 및 넓은 광흡수 영역을 가지고 있는 특성으로 인하여 유기박막 태양전지의 전자공여체 물질로 많은 기대를 받았다. 그러나, 폴리벤젠 계열의 유기재료는 유기용매에 대한 낮은 용해도 특성으로 인하여 용액공정에 적용하기가 용이하지 않다. 그래서, 폴리벤젠계 재료의 용해도를 향상시키기 위하여 알킬 치환기와 같은 유기구조를 폴리벤젠 유기구조에 도입하는 방향으로 분자의 설계 및 합성이 이루어지고 있다.

Anthony 연구팀은 triethylsilylethynyl가 치환된 anthradithiophene(5) 계열의 유기재료를 합성하여 PCBM과의 광활성층을 형성한 벌크이종 접합구조의 유기 단분자 태양전지를 제작하였다. 신규 전자공여체(5)는 HOMO 5.15 eV, LUMO 2.98 eV의 에너지 준위를 갖고 있으며 매우 높은 정공 이동도(0.11 cm²/Vs) 특성을 보였다. 신규 전자공여체(5)와 전자수용체 PCBM의 혼합 용액을 스핀코팅 공정을 이용하여 무정형의 광활성층 필름을 형성하였고 유기박막 태양전지소자 특성은 1.0%의 효율을 보고하였다.²¹ Winzenberg 연구팀은 acetyl triethylsilyl 치환기가 도입된 dibenzochrysene 유도체(6)를 유기박막 태양전지용 전자공여체로 개발하였다. Dibenzochrysene 유도체(6)는 HOMO 5.1eV, LUMO 2.9 eV의 에너지 준위를 갖고 있으며 스핀코팅으로 평탄한 필름을 형성할 수 있고 용매의 조성을 변경하여 결정 크기의 조절이 가능하였다. Dibenzochrysene 유도체(6)와 PCBM의 1:1 혼합용액으로 광활성층 형성한 유기박막 태양전지 소자에서 2.3%의 효율을 달성하였다.²²

일반적으로 폴리벤젠 계열의 화합물들은 분자간의 강한 π - π 상호작용으로 인하여 결정을 형성하려는 경향성이 커서 높은 전하이동도를 구현할 수 있는 장점이 있다. 그러나, 분자간의 강한 π - π 상호작용으로 인해 결정의 크기가 지나치게 커지게 될 경우에는 전자 공여체와 전자 수용체간의 유효 계면 면적이 감소하게 된다. 만약 전자공여체가 여기자의 최대 확산거리(10 nm)보다 큰 결정을 형성하게 될 경우에는 여기자가 전자수용체 계면에 도달하기 전 전자-정공 쌍의 재결합 현상이 발생하게 되어 전자 및 정공을 형성하지 못하여 태양전지의 효율 저하의 주요한 원인이 된다.

2.4.3 Push-pull 구조의 단분자 재료

앞에서 서술한 바와 같이 push-pull 구조의 단분자 전자공여체 재료는 전자 밀도가 풍부한 전자 공여체(electron-donating) 유기 구조와 전자 밀도가 부족한 전자 수용체(electron-withdrawing) 유기 구조가 공유결합으로 연결된 화합물이다. 용액공정용 push-pull 구조의 단분자 전자공여체를 설계 및 합성하기 위해서는 재료의 광학적, 전기적 특성을 결정하는 전자공여 및 전자수용 유기구조의 선택이 중요하다. 또한, 광활성층 필름을 제작하기 위해 사용되는 유기용매에 대한 높은 용해도와 최상의 필름 morphology를 구현할 수 있는 치환기의 선택이 필요하다.

Roncali 연구팀은 최초로 트리페닐아민(triphenylamine, D)-티오펜(D)-전자수용체(A)(7) 형태의 push-pull 구조를 갖는 용액공정용 단분자 전자공여체 재료를 개발하였다. 그러나, D-A-A 구조의 전자공여체(7)를 이용하여 제작한 유기 태양전지는 0.81%의 낮은 효율을 나타내었다.²³ Li 연구팀은 전자 밀도가 풍부한 triphenylamine를 전자공여 구조로 전자 밀도가 부족한 benzothiadiazole 또는 dicyanomethane 구조를 전자수용 구조로 하는 push-pull 구조의 단분자 전자공여체(8)를 개발하였다. 신규 전자공여체(8)과 PC₇₁BM으로 광활성층을 형성한 유기박막 태양전지 소자는 2.39%의 효율을 기록하였다.²⁴ Liu 연구팀은 올리고타이오펜의 말단을 전자수용 특성이 우수한 dicyanovinyl(DCV) 구조로 치환한 전자공여체(9)를 합성하였다. DCV 구조가 도입된 heptathiophene은 광흡수 파장을 750 nm까지 확장시킬 수 있었으며 상대적으로 우수한 정공이동도(1.5x10⁻⁴ cm²/Vs) 특성을 가지고 있음을 확인하였다. 전자공여체(9)를 광활성층에 적용한 유기박막 태양전지는 3.7%의 효율을 달성하였다.²⁵

최근 산업용 안료의 재료로 널리 사용되고 있는 diketopyrrolopyrrole(DPP) 유기구조를 이용하여 다양한 전자공여체 재료를 개발하는 연구가 활발히 진행 중에 있다 (그림 6). DPP 유기구조는 강한 전자 수용 특성을 가지고 있는 것으로 알려져 있으며 다양한 전자공여 특성의 유기 구조들과 공유결합으로 연결할 경우 저 에너지밴드갭 특성을 갖는 다양한 push-pull 구조의 전자공여체 재료의 합성이 가능하다. 또한, DPP 유기 구조에 다양한 알킬 치환체를 도입할 수 있어 용액공정에 충분한 용해도 특성 및 최적화된 필름 특성을 구현할 수 있다. Nguyen 연구팀은 t-BOC 그룹이 도입된 DPP 구조의 말단에 올리고티오펜을 공유결합으로 연결하여 전자공여체(10)를 합성하였고 유기박막 태양전지 소자에 적용하여 2.3%의 효율을 달성하였다.²⁶ 이후, t-BOC 치환기를 에틸헥실(ethylhexyl)기로 치환함으로써 용해도를 증가시키고 필름 morphology 및 열적 안정성을 향상한 전자공여체(11)를 개발하였다. 또한 전자공여체(11)은 낮은

HOMO와 LUMO 에너지 준위를 가지고 있어 소자의 개방 전압의 향상이 가능하였으며 광활성층 내에서 균형된 정공 이동도 (1.0×10^4 cm²/Vs)와 전자이동도 (4.8×10^4 cm²/Vs)로 특성을 구현할 수 있어 단락전류 및 필팩터를 개선할 수 있어 최적화된 소자의 효율을 3.0%로 향상시켰다. DPP 구조에 벤조퓨란(benzofuran)을 도입하여 합성된 push-pull 형태의 전자공여체(12)는 전기음성도가 큰 산소 원자에 의해 HOMO 에너지 준위(5.2 eV)가 안정화 될 수 있음을 보였다. 열적 처리 공정을 이용하여 필름 특성을 최적화한 유기박막 태양전지 소자는 4.4%의 효율을 보였다.²⁷ 2011년 Bazan 연구팀은 분자 구조의 말단에 전자공여(donor)구조를 가지고 있는 D-A-D-A-D 구조의 용액형 단분자 전자공여체 재료 p-DTS(PTTh₂)₂(13)를 개발하였다. 신규 p-DTS(PTTh₂)₂ 전자공여체는 분자내에서 dithieno(3,2-b:2,3,-d)silole(DTS)이 전자공여 역할을 하고 pyridyl[2,1,3]thiadiazole이 전자수용 역할을 담당함으로써 두 유기구조간의 증가된 π-공액결합의 길이와 전자공여와 전자수용 구조간의 효과적인 전하 분리 현상으로 700 nm 이상의 장파장의 빛도 효과적으로 흡수가 가능하였다. 전자공여체 p-DTS(PTTh₂)₂와 전자수용체 PC₇₁BM을 광활성층으로 이용하여 벌크이종 접합구조로 제작한 유기박막 태양전지소자는 단락전류는 10.9 mA/cm², 개방 전압은 0.70 V, FF는 42%의 특성을 보여 3.2%의 효율을 달성하였다. 이후 전자 수용체 역할을 하는 분자구조를 pyridyl [2,1,3]thiadiazole에서 5-fluorobenzo[c]-[1,2,5]thiadiazole로 변경하여 p-DTS(FBTTh₂)₂(14) 전자공여체를

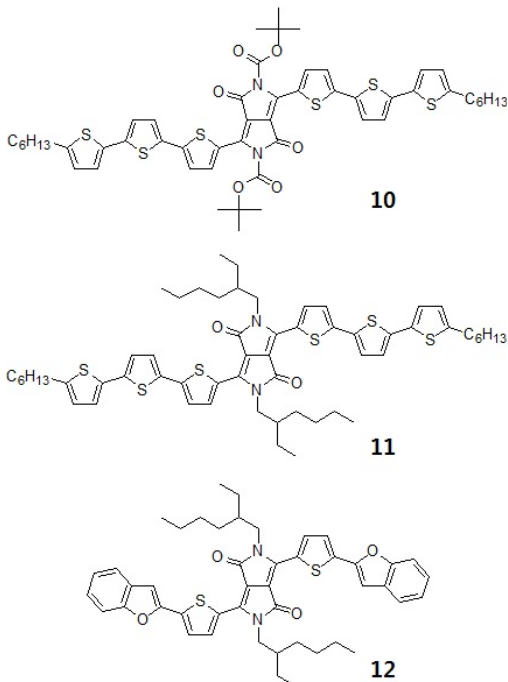


그림 6. DPP 구조 기반의 용액공정용 단분자 전자공여체 재료.

개발하였다. p-DTS(FBTTh₂)₂는 향상된 광흡수 능력과 더불어 산성 특성의 interlayer 재료에 대하여 강한 안정성을 보였다. p-DTS(FBTTh₂)₂ 전자공여체를 이용하여 제작한 유기박막 태양전지에서 단락전류는 12.8 mA/cm², 개방 전압은 0.81 V, FF는 68%를 기록하여 7.0%의 효율을 달성하였다(그림 7).^{28,29}

Push-pull 구조의 용액공정용 단분자 전자공여체 유기재료는 흡광파장과 흡광계수 특성을 비약적으로 향상시킬 수 있을 뿐만 아니라 재료의 합성 및 정제 관점에서 많은 장점을 지니고 있다. 또한, 최근 개발된 push-pull 구조의 단분자 전자공여체를 이용한 유기박막 태양전지 소자의 효율이 고분자 기반의 소자의 효율에 근접하는 결과를 보이고 있기 때문에 향후 push-pull 구조의 단분자 전자공여체 유기재료의 개발이 활발히 진행될 것으로 전망된다.

3. 결론

이상에서 살펴본 바와 같이 유기박막 태양전지용 단분자 재료에 관한 연구가 활발히 진행중에 있으며 고분자 태양전지의 효율 격차를 급격하게 줄이고 있다. 단분자 유기재료

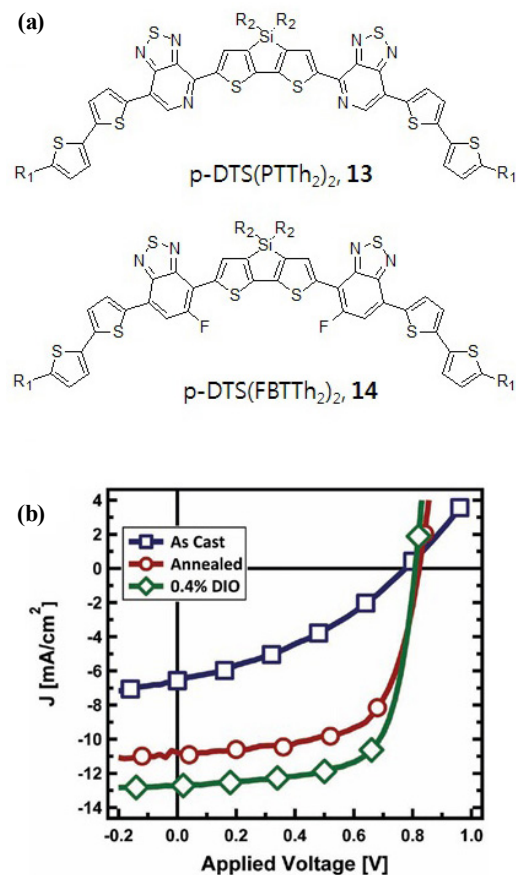


그림 7. (a) D-A-D-A-D 구조의 용액공정용 전자공여체 재료의 화학구조. (b) p-DTS(FBTTh₂)₂ 전자공여체를 이용한 유기박막 태양전지의 전류-전압 특성.

는 고분자에 비해 재료 합성, 물성 조절, 정제의 측면에서 많은 장점을 지니고 있어 재료의 양산성 관점에서 매우 유리하다. 또한 용액 공정 또는 진공증착 공정을 이용하여 소자의 제작이 가능하며 다층막 형성이 용이하기 때문에 적층형 구조의 태양전지를 쉽게 구현할 수 있다. 그러나 아직 상용화에는 미흡한 유기 단분자 태양전지의 효율을 향상시키기 위해서는 흡광파장, 흡광계수, 전하이동도, 에너지준위 등의 물리적 특성이 우수한 새로운 구조의 유기 화합물 재료의 설계 및 합성이 필수적이며 광활성층의 나노구조를 제어하는 기술의 확립이 필요하다.

진공증착용 공정 기반의 유기 단분자 태양전지의 경우에는 OLED 상용화 과정에서 구축된 기술적, 산업적 기반을 충분히 활용한다면 고성능 소자의 저원가 대량 생산이 가능할 것으로 기대된다. 또한 용액공정용 유기 단분자 태양전지의 제작 공정에 현재 급속하게 발전하고 있는 프린팅 공정 기반의 인쇄전자 기술을 적용하고, 향후 유연기판과 롤투롤 공정과 융합하게 된다면 대면적 소자의 저원가 대량 생산이 가능할 것으로 예상된다. 유기 단분자 태양전지는 향후 DIPV (device integrated photovoltaics), 군사용품 등 기존의 무기재료 기반의 태양전지로는 적용하기 어려운 새로운 응용 분야의 창출이 가능할 것으로 전망된다. 유기 단분자 재료에 기반한 OLED 디스플레이의 상업적 성공에서 볼 수 있듯이 유기 단분자 태양전지 분야에도 집중적인 연구 개발을 통해 재료 및 소자의 기술 경쟁력을 조기에 확보하게 되면 국내 태양전지 산업의 경쟁력 확보 및 신성장 동력의 창출에 기여할 수 있을 것으로 생각된다.

참고문헌

- 이상규, 신원석, 이종철, 문상진, *고분자 과학과 기술*, **23**, 367 (2012)
- 신원석, 윤성철, 문상진, *고분자 과학과 기술*, **19**, 212 (2008)
- 신원석, 진성호, *고분자 과학과 기술*, **17**, 416 (2006)
- 문상진, *물리학과 첨단기술*, **17**, 30 (2008).
- C. W. Tang, *App. Phys. Lett.*, **48**, 183 (1986).
- G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelen, F. Wudl, and A. J. Heeger, *Science*, **270**, 1789 (1995).
- B. Walker, C. Kim, and T. -Q. Nguyen, *Chem. Mater.*, **23**, 470 (2011).
- A. Facchetti, *Chem. Mater.*, **23**, 733 (2011).
- A. Mishra and P. Bäurle, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **51**, 2020 (2012).
- G. Bottari, G. de La Torre, D. M. Guldi, and T. S. Torres, *Chem. Rev.*, **110**, 6768 (2010).
- J. Xue, S. Uchida, B. P. R., and S. R. Forrest, *App. Phys. Lett.*, **84**, 3013 (2004).
- S. Uchida, J. Xue, B. P. R., and S. R. Forrest, *App. Phys. Lett.*, **84**, 4218 (2004).
- D. Gebeyehu, B. Männig, J. Drechsel, K. Leo, and M. Pfeiffer, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **79**, 81 (2003).
- J. Drechsel, B. Männig, F. Kozłowski, D. Gebeyehu, A. 18. Werner, M. Koch, K. Leo, and M. Pfeiffer, *Thin Solid Films*, **515**, 451 (2004).
- M. Riede, T. Mueller, W. Tress, R. Schueppel, and K. Leo, *Nanotechnology*, **19**, 424001 (2008).
- K. Schulze, C. Uhrich, R. Schuppel, K. Leo, M. Pfeiffer, E. Brier, E. Reinold, and P. Baurle, *Adv. Mater.*, **18**, 2872 (2006).
- Y. H. Chen, L. Y. Lin, C. W. Lu, F. Lin, Z. Y. Huang, H. W. Lin, P. H. Wang, Y. H. Liu, K. T. Wong, J. Wen, D. J. Miller, and S. B. Darling, *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 13616 (2012).
- S. Roquet, R. Bettignies, P. Leriche, A. Cravino, and J. Roncali, *J. Mater. Chem.*, **16**, 3040 (2006).
- S. Karpe, A. Cravino, P. Frere, M. Allain, G. Mabon, and J. Roncali, *Adv. Func. Mater.*, **17**, 1163 (2007).
- C. -Q. Ma, M. Fonrodona, M. C. Schikora, M. M. Wienk, R. A. J. Janssen, and P. Baurle, *Adv. Func. Mater.*, **18**, 3323 (2008).
- M. T. Lloyd, A. C. Mayer, S. Subramanian, D. A. Mourey, D. J. Herman, A. V. Bapat, J. E. Anthony, and G. G. Malliaras, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 9144 (2007).
- K. N. Winzenbeg, P. Kemppinen, G. Fanchini, M. Bown, G. E. Collis, C. M. Forsyth, K. Hegedus, T. B. Singh, and S. E. Watkins, *Chem. Mater.*, **21**, 5701 (2009).
- S. Roquet, A. Cravino, P. Leriche, O. Aleveque, P. Frere, and J. Roncali, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 3459 (2006).
- J. Zhang, Y. Yang, C. He, Y. He, G. Zhao, Y. Li, *Macromolecules*, **42**, 7619 (2009).
- Y. Liu, X. Wan, B. Yin, J. Zhou, G. Long, S. Yin, and Y. Chen, *J. Mater. Chem.*, **20**, 2464 (2010).
- A. B. Tamayo, B. Walker, and T. -Q. Nguyen, *J. Phys. Chem. C*, **2**, 11545 (2008).
- A. B. Tamayo, X. -D. Dang, B. Walker, J. H. Seo, T. Kent, and T. -Q. Nguyen, *Appl. Phys. Lett.*, **94**, 103301 (2009).
- Z. B. Henson, G. C. Welch, T. van der Poll, and G. C. Bazan, *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 3766 (2012).
- T. van der Poll, J. A. Love, T. -Q. Nguyen, and G. C. Bazan, *Adv. Mater.*, **24**, 3646 (2012).