

## 새로운 n형 고분자인 DFPP 기반의 MEH-PPV/DFPP Blend 소자의 광전특성

김수현 · 문지선 · 이재우 · 이석 · 김선호 · 변영태<sup>†</sup>

한국과학기술연구원 시스템 연구부 광기술센터  
Ⓣ 139-791 서울특별시 성북구 하월곡동 37-1

김동영

한국과학기술연구원 재료연구부 광전자재료 연구센터  
Ⓣ 139-791 서울특별시 성북구 하월곡동 37-1

이창진

한국화학연구원 화학소재연구부 광전기능성소재연구팀  
Ⓣ 305-600 대전광역시 유성구 장동100, 유성우체국 사서함107호

김유진

홍익대학교 정보디스플레이공학대학원 기초과학과  
Ⓣ 121-791 서울특별시 마포구 상수동 72-1

정영철

광운대학교 전자통신공학과  
Ⓣ 139-701 서울특별시 노원구 월계동 447-1

이금원

고려대학교 디스플레이 반도체물리학과  
Ⓣ 339-700 충청남도 연기군 조치원읍 고려대학교 서창캠퍼스

(2006년 9월 2일 받음, 2006년 10월 9일 수정본 받음)

MEH-PPV/DFPP 혼합물의 고분자 박막에서 광학적 특성들이 최초로 조사되었다. 여기서 사용된 DFPP(N, N'-diperfluorophenyl-3,4,9,10-perylenetetracarboxylic diimide)는 새로운 n형 고분자인데 공기 중에서 안정성이 우수하고 일반 용매에서 잘 용해되었다. 1:19 DFPP:MEH-PPV 혼합물의 경우 매우 효율적인 형광소멸이 관측되었다. 더불어 이 MEH-PPV/DFPP 광전 셀의 광전류 응답특성들이 측정되었다. 빛의 세기가 50 mW/cm<sup>2</sup>일 때 단락전류 밀도는 단일 층의 MEH-PPV 소자들보다 2배 이상 되었다.

주제어 : MEH-PPV/DFPP blend, Photoluminescence quenching, Photovoltaic cell.

### I. 서 론

1977년 미국의 A. G. MacDiarmid, A. J. Heeger, H. Shirakawa에 의해 폴리 아세틸렌(Polyacetylene)에 AsF<sub>5</sub> 등을 도핑시킴으로써 전도도가 급격히 증가된 전도성 고분자가 발견된 이후 반도체 고분자에 대한 연구가 본격적으로 시작되었다<sup>[1]</sup>. 또한 이러한 도핑된 전도성 고분자와 달리 1990년 영국의 캠프리지 대학의 R. Friend 교수팀에서 도핑되지 않은 고분자 poly(p-phenylenevinylene)(PPV)을 이용하여 발광소자가 제작된 이후 많은 관심을 받게 되었고, 이후 다양한 소자들의 재료로 고분자가 이용되는 연구가 활발히 진행되고 있다<sup>[2]</sup>. 현재 고분자를 이용한 대표적인 소자들은 발광다이오드(light emitting diode), 포토다이오드(photodiode) 등이 있으

며, 이외에도 광기전력 현상을 이용한 태양전지(solar cell)와 박막 트랜지스터(thin film transistor) 등이 있다. 이러한 반도체 고분자를 이용한 소자는 기존의 Si, GaAs, InP 등의 결정 구조를 가지는 반도체 소자들이 성장기법을 이용하여 제작되는 것과는 달리 스핀코팅(spin coating)이나 잉크젯(ink-jet) 방법으로 제작될 수 있기 때문에 제작비용이 저렴하고 공정이 간단하다. 또한 고분자 소자는 기존 반도체 소자로는 불가능했던 유연한(flexible) 소자로 제작될 수 있기 때문에 새로운 개념의 응용 분야에 적용될 수 있을 것으로 기대된다.

고분자를 이용한 다양한 응용분야 중 태양전지는 앞으로 화석연료 고갈과 환경문제를 해결하기 위한 핵심 소자로 급부상하고 있다. 기존의 태양전지는 주로 실리콘(silicon)을 기반으로 연구되고 제작되어 왔으며, 오랜 연구를 통해 높은 에너지 변환 효율을 가질 수 있게 되었다. 고분자 소재를 이용한 태양전지는 보다 간단한 공정을 이용하여 넓은 면적으

<sup>†</sup> E-mail: byt427@kist.re.kr

로 제작될 수 있기 때문에 많은 경제적 이점을 가지며, 투명하거나 유연한 소자로 만들어질 수 있으므로 기존의 실리콘 태양전지에 비해 그 응용분야는 무궁무진한 가능성을 가지고 있다.

고분자 태양전지가 상용화되기 위한 가장 어려운 점은 낮은 에너지 변환 효율에 있다. 이러한 낮은 에너지 변환 효율을 개선시키기 위해 많은 연구가 진행되고 있는데, 그 대표적인 방법으로는 전도성 공액 고분자(conductive conjugated polymer)와 풀러린(fullerene, C<sub>60</sub>)의 복합재료 이중접합구조(heterojunction)를 만드는 것이다<sup>[3]</sup>. 풀러린은 높은 전자 친화도(electron affinity)를 가지는 물질로 전자 받개(electron acceptor)의 역할을 하고, 이온화 에너지가 낮은 전도성 공액 고분자는 전자 주개(electron donor)의 역할을 한다. 전자 주개 역할을 하는 고분자에 조사되는 광에 의해서 생성된 여기자(exciton)는 광여기 전하 이동(photo-induced charge transfer) 현상에 의해 전자가 분리되어 풀러린으로 이동된다. 전자와 정공의 분리는 두 물질의 계면에서 발생되기 때문에 고분자 소자의 활성층은 두 물질이 혼합되어 제작되거나 다층 박막으로 제작되어야 한다. 전자 받개 역할을 하는 물질로 풀러린이 함유된 유기 복합체 이외에도 PPEI(perylene bis (phenethylimide))<sup>[4]</sup>와 EHH-PPyPzV(poly(pyridopyrazine vinylene))<sup>[5]</sup> 등의 n형 고분자 물질을 이용하여 효율을 증가시키는 방법도 제안되고 있다. 또한 폴리머에 CdSe와 같은 반도체 나노입자들이 섞이거나<sup>[6]</sup>, 폴리머 전해질을 이용한 염료 응답성 태양전지(dye-sensitized solar cell, DSSC)<sup>[7]</sup>도 효율을 증가시키는 구조로 많이 연구되고 있다.

본 논문에서는 여기자를 생성하고 전자 주개 역할을 하는 고분자인 MEH-PPV(2-methoxy -5-(2'-ethyl-hexyloxy)-p-phenylene vinylene)와 전자 받개 역할을 하는 고분자인 DFPP(N,N'-diperfluorophenyl-3,4,9,10-perylenetetracarboxylic diimide)가 혼합되어 고분자 광전 소자(photovoltaic device)가 처음으로 제작되었다. 최근에 개발된 DFPP는 공기 중 안정성이 매우 높고 일반적인 용매에 잘 녹을 수 있는 고분자이다. MEH-PPV와 DFPP가 혼합되어 제작된 소자는 MEH-PPV 단일 고분자로 제작된 소자 보다 효율이 개선되는 것이 연구를 통해 확인되었다. 논문의 구성은 II에서는 MEH-PPV/DFPP blend 구조의 특성이 기술되고 논문에서 사용된 고분자의 광학적 특성이 여러 측정방법으로 조사되었다. III에서는 제작과정이 기술되고, IV에서는 모의 태양광의 환경에서 제작된 고분자 광전

소자의 전기적인 특성들이 측정되고, V에서 연구결과들이 정리되었다.

## II. MEH-PPV/DFPP blend 구조의 특성

그림 1은 본 논문에서 사용된 MEH-PPV와 DFPP의 분자 구조이다. p형 고분자인 MEH-PPV는 우수한 전기 및 광학적 특성을 갖고 있기 때문에 현재 연구되고 있는 많은 고분자 소자의 재료로 사용되고 있다. 반도체 소자에서 정공의 농도에 의해 결정되는 개념과는 달리 유기 반도체에서는 이온화 에너지가 낮아 산화가 잘되는 물질이 p형으로 지칭되고, 반대로 전자 친화도가 높아 환원이 잘되는 물질이 n형 고분자로 지칭된다. p형 반도체 고분자인 MEH-PPV에 광이 입사되면 반도체 고분자의 에너지 밴드 갭 차이의 파장에서 광파 흡수된다. 흡수된 에너지는 전자-정공 쌍의 여기자를 생성시킨다. 여기자의 전자와 정공은 서로 묶여진 상태이고, 여기자의 확산 길이는 ~20 nm 정도이기 때문에 p형 고분자만을 이용하여 소자가 제작되면 효율이 제한된다.

p형 고분자가 전자 친화도가 높은 n형 고분자와 혼합하거나 적층되어 소자가 구성된다면 두 고분자 계면에서 여기자의 전자와 정공은 광여기 전하 이동(photo-induced charge transfer) 현상으로 인해 효율적으로 분리된다<sup>[3]</sup>. n형 고분자는 p형 고분자에서 생성된 여기자의 전자를 받으므로 전자 받개 역할을 하고, 반대로 p형의 고분자는 여기자의 전자를 n형 고분자에 주는 역할을 하므로 전자 주개 역할을 한다. n형과 p형의 고분자가 혼합된 구조는 벌크 이중접합 구조(bulk-heterojunction)이고 적층된 구조는 선형 이중접합 구조(liner-heterojunction)로 기술된다<sup>[8]</sup>. 분리된 전자와 정공은 전극의 내부에 형성된 전기장에 의해 각각 이동되어 전류가 발생된다.

지금까지 알려진 n형 유기물질은 풀러린(C<sub>60</sub>), carbon nanotube, naphthalene, perylene anhydride, perylene anhydride의 유도체 등이 있다. 일반적으로 n형 유기물질은 산소와 수분에 매우 민감하기 때문에 n형 유기물질로 제작된 소자들이 산소와 수분에 노출되면 소자의 수명이 매우 짧아진다<sup>[9]</sup>. 이러한 문제를 해결하기 위한 방법중 하나는 강한 전자 제거(electron-withdrawing) 그룹이 고분자의 π-공액 시스템에 유입되어 분자의 HOMO(highest occupied molecular orbital)와 LUMO(lowest unoccupied molecular orbital)의 값을 낮추는 것이다<sup>[10]</sup>. DFPP는 최근에 합성된 전자 받개형 고분자로 DPP(N,N'-

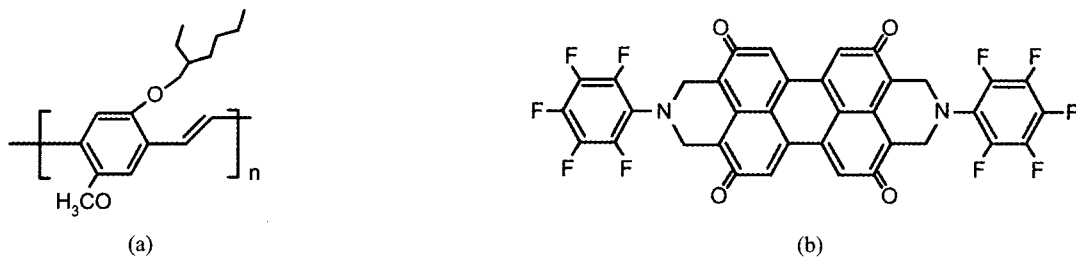


그림 1. (a) MEH-PPV와 (b) DFPP의 분자구조

diphenyl-3,4,9,10- perylenetetracarboxylic diimide)에 전자 제거 그룹으로 10개의 불소 원자가 도입된 고분자이다. DFPP는 도입된 불소원자로 인해 DPP 보다 극성(polarity)과 전자 친화도(electron affinity)가 더 커지게 되어서 용해성과 공기 중에서의 안정성이 개선되었다. 그리고 고분자 내부에서 전자의 이동도는  $1.29 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 로 DPP 보다 3.4배 개선되었다<sup>[11,12]</sup>. 따라서 본 논문에서는 DFPP와 MEH-PPV가 각각 n형과 p형 고분자로 사용되어 벌크 이종접합 구조가 연구

되었다.

먼저 MEH-PPV/DFPP blend 소자가 제작되기 전에 각 고분자와 혼합된 고분자에서 광학적 특성들이 조사되었다. 그림 2는 MEH-PPV 단일 박막과 MEH-PPV와 DFPP가 2.33:1로 혼합된 박막에서 측정된 흡수 스펙트럼이다. 두 경우 모두 전체 고분자 농도는 0.3 wt%로 동일하였다. 측정 결과 MEH-PPV 단일 박막의 최대 흡수 파장은 502 nm이었고, MEH-PPV와 DFPP가 혼합된 고분자의 최대 흡수 파장은 단일 고분자인 경우와 거의 비슷하였다. MEH-PPV와 DFPP가 혼합된 고분자인 경우 흡수가 작아지는데, 이것은 DFPP의 흡수 계수가 MEH-PPV의 흡수 계수보다 작기 때문이고, 흡수 스펙트럼 모양의 변화는 DFPP의 최대 흡수 스펙트럼이 529nm<sup>[13]</sup>로 MEH-PPV보다 약 25nm 정도 차이가 나기 때문이다. 이러한 결과를 통해 혼합 고분자의 경우 전자 주계형 고분자인 MEH-PPV에서 주로 여기자가 생성됨을 알 수 있다.

MEH-PPV에서 생성된 전자-정공 쌍의 여기자가 n형 고분자인 DFPP에 의해 전자가 분리되는 광여기 전자 이동의 정도는 포토 루미네선스(photoluminescence, PL)로부터 측정된다. 외부에서 인가된 빛 에너지에 의해 여기자가 생성되고, 생성된 여기자는 어느 정도 시간이 지난 후에 다시 재결합하게 되는데, 이때 발생하는 빛이 PL이다. 광여기 전하 전달이 발생하게 되면 p형 고분자의 LUMO 에너지 대역에 있던 여기자의 전자가 n형 고분자의 LUMO 에너지 대역으로 이동된다. p형 고분자의 LUMO에서 n형 고분자의 LUMO로 전자가 이동되는 시간은 보통 수십 fs( $10^{-15} \text{ sec}$ ) 이내에서 일어나는 반면에 n형 고분자의 전자가 p형 고분자의 정공과 재결합되는 시간은 수 ms( $10^{-3} \text{ sec}$ ) 로 큰 차이가 난다<sup>[8]</sup>. 이러한 비대칭적인 시간 반응은 높은 효율의 광여기 전하 이동 효율

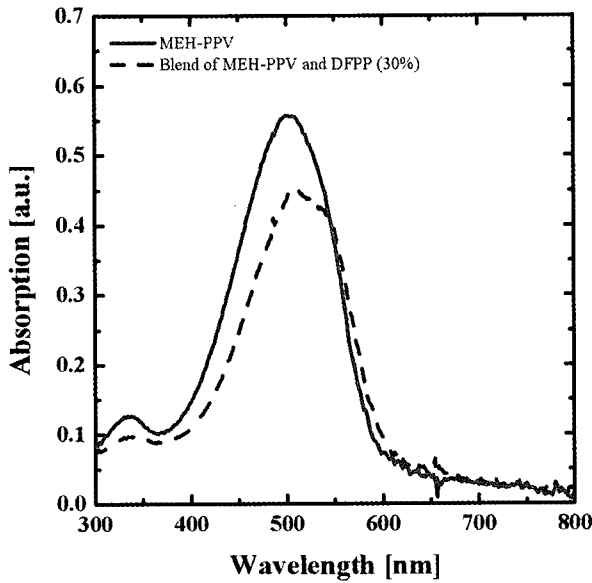
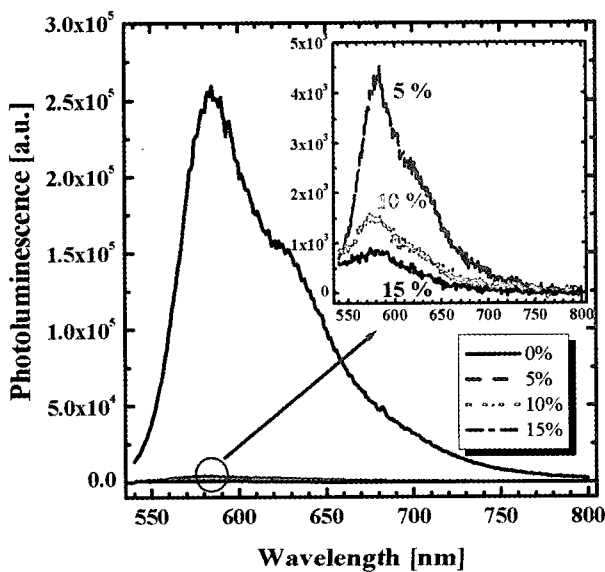
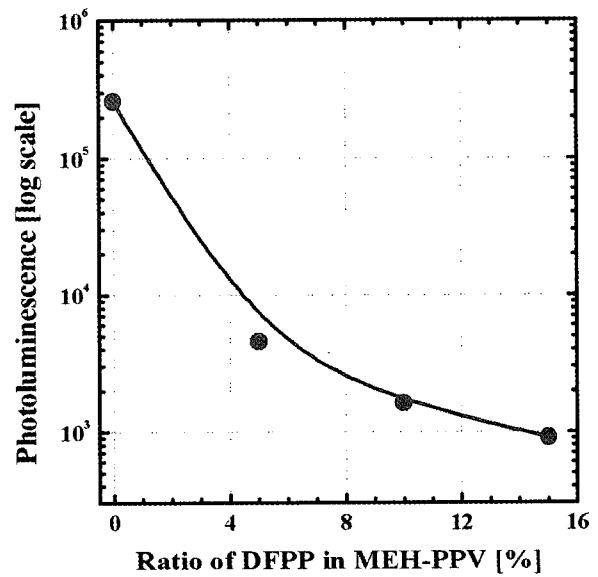


그림 2. MEH-PPV의 단일 박막 고분자와 MEH-PPV에 DFPP가 30% 혼합된 고분자의 흡수 스펙트럼.



(a)



(b)

그림 3. (a) DFPP의 혼합 비율에 따른 PL과 (b) PL 최고값의 변화.

을 뒷받침 해준다. 여기자의 전하 이동과 재결합 시간 차이로 인해 재결합으로 발생하는 PL의 세기가 줄어드는데 이러한 현상은 형광소멸(PL quenching)이라 불린다.

그림 3은 MEH-PPV와 DFPP의 혼합비율이 변화되면서 측정된 PL과 고분자의 혼합비율의 함수로 측정된 최대 PL 값의 변화이다. MEH-PPV와 DFPP가 혼합된 고분자에서 DFPP 비율이 5% 이상 되면 같은 농도의 MEH-PPV에 비해 PL 크기는 1/50으로 감소된다. 이 결과로부터 형광소멸이 발생하고, DFPP에 의해 MEH-PPV에서 생성된 여기자의 전자와 정공이 잘 분리되고 있다는 사실이 간접적으로 확인된다. 그러므로 두 고분자를 혼합시켜 MEH-PPV/DFPP blend 소자가 제작된다면 단일 박막 소자에 비해 전자와 정공이 쉽게 분리되므로 소자의 효율이 향상될 것으로 기대된다.

### III. 고분자 광전소자의 제작

그림 4는 제작된 고분자 광전소자의 구조이다. 광전소자는 유리, anode 전극, 고분자 층, 활성 고분자 층, cathode 전극으로 구성되어 있다. 투명한 인듐 주석 산화물(indium-tin oxide, ITO)이 anode 전극으로 사용되었고, cathode 전극은 리튬(Li)과 알루미늄(Al)의 합금이 사용되었다. 빛은 ITO 전극을 통해 조사되고, 소자를 구성하는 셀은 ITO 전극과 cathode 전극이 서로 수직으로 교차되는 부분에 있다.

고분자 광전소자의 제작과정은 다음과 같다. 먼저 원하는 형태의 셀이 제작되기 위해서 ITO가 증착된 유리 기판이 포토 리소그래피(photolithography)와 왕수( $3\text{HCl} + 1\text{HNO}_3$ ) 식각 공정을 거침으로서 전극패턴이 형성되었다. ITO 전극패턴이 형성된 후 유리 기판에 남아있는 유기물은 초음파 세척기에서 아세톤, 메탄올, 탈이온수(deionized water)의 순서로 세정되었다. 기판의 표면에 있는 수분은 질소가스로 제거된 후  $120^\circ\text{C}$ 의 hot plate에서 30분 동안 건조되었다. ITO 전극의 표면을 보다 매끄럽게 만들기 위해서 산소-플라즈마 처리( $\text{O}_2$  plasma treatment)가 되었다<sup>14)</sup>.

이렇게 처리된 ITO-유리 기판 위에 PEDOT:PSS(Ch8000, Baytron)가 6000 rpm에서 45초 동안 스핀 코팅(spin coating)되고, 아르곤(Ar) 분위기의 RTA(rapid thermal annealing) 장

비를 이용하여  $120^\circ\text{C}$ 에서 2시간 동안 열처리 되었다. 용매가 물로 알려진 고분자인 PEDOT:PSS(poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonate))는 가시광선 영역의 빛을 잘 투과 시킬 수 있고, 고분자 층과 ITO 전극 사이의 계면 특성을 좋아지게 하는 역할을 하고, 높은 전도도(약  $300\text{ S/cm}$ )를 가지고 있으므로 활성층에서 생성된 홀을 보다 효율적으로 anode 전극에 전달되게 한다. RTA에서 열처리 하는 동안 할로젠 램프(halogen lamp)의 영향이 최소화 되도록 시료는 알루미늄 박스 안에서 열처리 되었다.

활성층에는 MEH-PPV와 DFPP가 19:1로 혼합된 폴리머가 사용되었고, 용매는 클로로포름(chloroform,  $\text{CHCl}_3$ )이 사용되었다. 농도가 0.3 wt%가 되도록 고분자와 용매의 양이 조절되어 섞인 혼합 고분자는 5시간 동안 교반기를 이용하여 용해되었다. 이 고분자 용액은 ITO 전극 패턴이 형성된 유리 기판 위에 3000 rpm으로 45초간 스핀코팅 되었다. 이 때 얻어진 유기 박막층은 아르곤 분위기의 RTA를 이용하여  $80^\circ\text{C}$ 에서 3시간 동안 열처리 되었다. 이렇게 열처리된 박막층 위에 열증착기(thermal evaporator)를 이용하여 Li의 함량이 0.1 wt%인 Li:Al 합금이 100 nm의 두께로 진공 증착되어 cathode 전극이 형성되었다. Li:Al 전극은 쉐도우 마스크(shadow mask)를 이용하여 ITO 패턴과 수직이 되도록 정렬되었고 증착될 때의 진공도는  $1 \times 10^{-5}$  Torr 이하가 되었다. 이렇게 완성된 소자는  $15\text{ mm}^2$  크기의 셀을 가지며 이 셀이 외부 산소에 의해 열화되는 것을 방지하기 위해서 질소로 충전된 glove box에서 유리 캡슐로 보호되었다. 이 때 수분에 의한 영향을 방지하기 위해 유리 캡슐 내부에 파우더 형태의 BaO 흡습제가 넣어졌다.

활성층의 두께 및 표면 상태(surface morphology)는 전자와 정공의 이동도를 제한할 수 있기 때문에 소자의 효율에 많은 영향을 미친다. 따라서 전자 현미경(scanning electron microscopy; SEM)을 이용하여 코팅된 고분자의 표면 상태와 두께가 측정되었다. 먼저 Cleaving 방법으로 거울 같은 단면을 쉽게 얻을 수 있는 GaAs 기판 위에 MEH-PPV 박막이 스핀코팅 되었다. 이 경우 고분자 박막과 GaAs 경계면이 SEM 사진에서 구별되지 않아 고분자 박막의 두께가 측정되지 않았다. 이 문제를 해결하기 위해 GaAs 위에  $\text{SiO}_2$  박막이 증착된

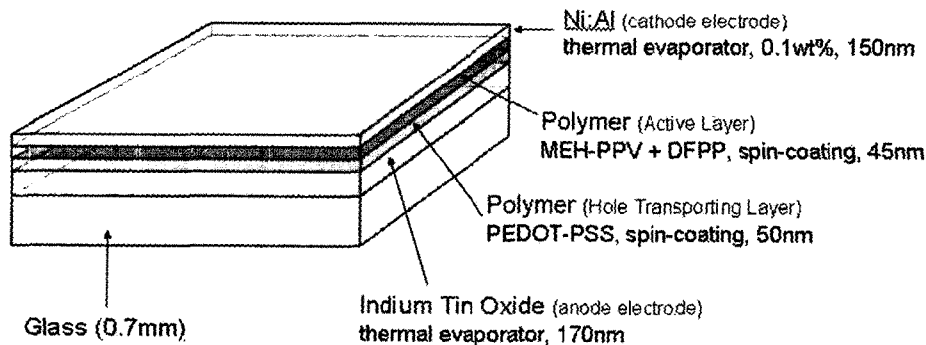


그림 4. 고분자 광전소자의 구조

후 MEH-PPV 박막이 형성되었다. 그림 5(a)의 위쪽 SEM 사진은 MEH-PPV 박막의 두께 측정을 위한 단면사진이다. 여기서 MEH-PPV는 2000 rpm으로 45초간 스핀코팅된 박막이다. 그리고 그림 5(a)의 아래쪽 사진은 위쪽 사진의 표면을 조사하기 위한 SEM 사진이다. 이 사진으로부터 표면 거칠기(roughness)가 약 10 nm로 크게 관찰된다. 큰 거칠기는 고분자가 SiO<sub>2</sub> 박막위에 코팅되기 때문에 거친 산화막 표면의 영향으로 인해 생긴 것이다. 한편 그림 5(b)는 위에서 설명된 방법으로 측정된 MEH-PPV와 MEH-PPV/DFPP blend 박막의 두께를 스핀속도의 함수로 보여준다. MEH-PPV/DFPP blend 박막의 두께는 2000~7000 rpm 영역에서 39~48 nm로 측정되었다. 그림 4와 같이 45 nm의 활성층 두께를 얻기 위해서는 3800 rpm의 스핀속도가 이용되어야 한다.

#### IV. 결과 및 논의

제작된 MEH-PPV의 단일 박막 소자와 MEH-PPV와 DFPP가 혼합된 고분자 광전소자의 광-전류 특성이 모의 태양광에서 조사되는 백색광을 이용하여 측정되었다. 측정에 사용된 모의 태양광은 Oriels사의 제논 램프(Xenon lamp)가 사용되었고, 광-전류 특성은 Keithley 236사의 Source/Measure Unit를 사용하여 측정되었다.

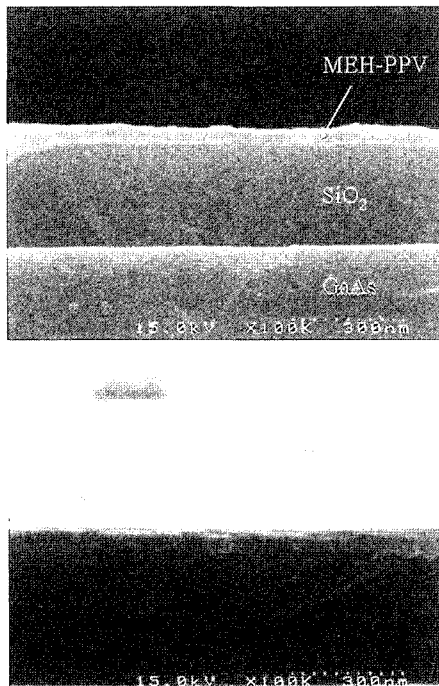
그림 6은 MEH-PPV 단일 박막 광전소자와 MEH-PPV와 DFPP의 혼합 고분자로 구성된 광전소자에 조사되는 모의 태양광의 세기가 0~50mW/cm<sup>2</sup>으로 변할 때, 인가되는 전

압에 따른 전류 밀도의 변화이다. 두 경우 모두 용매는 클로로포름이었고, 농도는 0.3 wt%이었다. 외부에서 인가되는 전압이 0일 때 두 종류의 소자 모두에서 전류가 흐르는 광기전력(photovoltaic) 특성이 측정되었다. 이때의 전류밀도는 단락회로 전류밀도(short circuit current density: J<sub>sc</sub>)라고 지칭되고, 전류가 흐르지 않을 때의 전압은 개방회로 전압(open circuit voltage: V<sub>oc</sub>)이라 불린다.

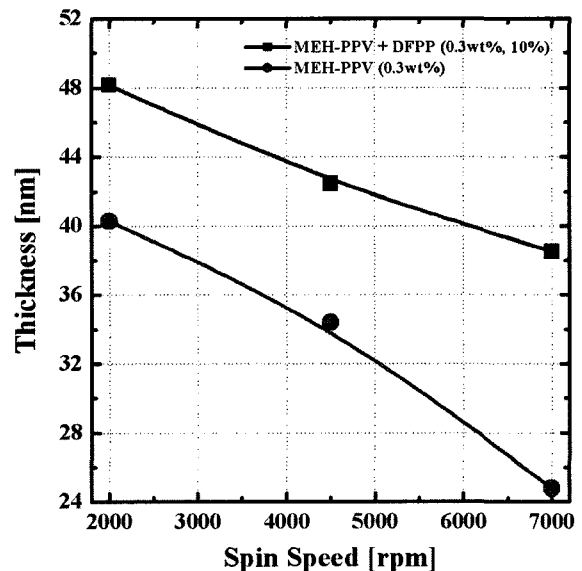
그림 6에 의하면 조사되는 광 세기가 증가됨에 따라 개방회로 전압이 거의 같은 값을 유지하고 있다. 그 이유는 단일 고분자 소자인 경우 개방회로 전압이 전극을 이루는 두 물질의 일함수(work function) 차이에 의해 결정되고, 혼합 고분자 소자일 때는 p형 고분자의 HOMO와 n형의 LUMO의 에너지 준위 차이에 의해 결정되기 때문이다<sup>[15,8]</sup>.

한편, 고분자의 에너지 밴드갭 보다 큰 에너지를 갖는 빛이 광전소자에 조사되면, 전자 주게형 고분자내에 여기자가 생성되고, 생성된 여기자의 전자는 광여기 전하 이동에 의해서 전자 받게형 고분자의 LUMO 준위로 이동하며 정공은 전자 주게형 고분자에 남게 된다. 분리된 전자와 정공은 소자 구조에서 형성된 내부 전기장에 의해서 전극으로 이동하게 되는 데 이때 소자에 흐르는 전류밀도가 단락회로 전류밀도이다.

그림 6의 측정 결과를 살펴보면 두 소자 모두 인가되는 빛의 세기가 커질수록 단락회로 전류밀도도 비례해서 증가되었다. 빛의 세기가 커질수록 고분자내에 생성되는 여기자의 수가 증가되기 때문이다. 그러나 빛의 세기가 50 mW/cm<sup>2</sup>로

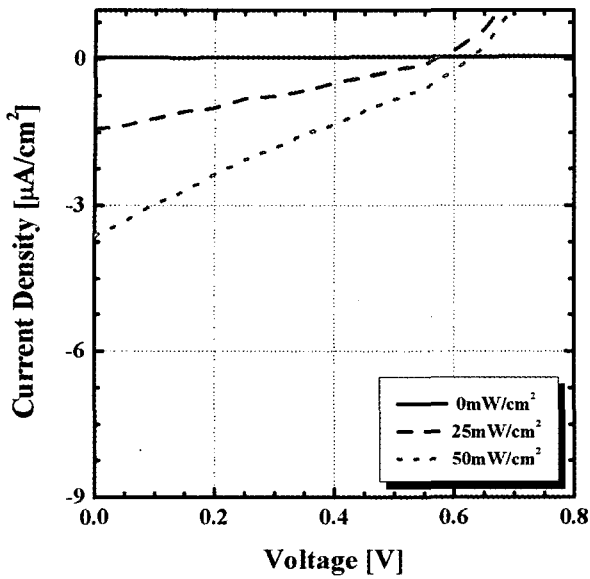


(a)

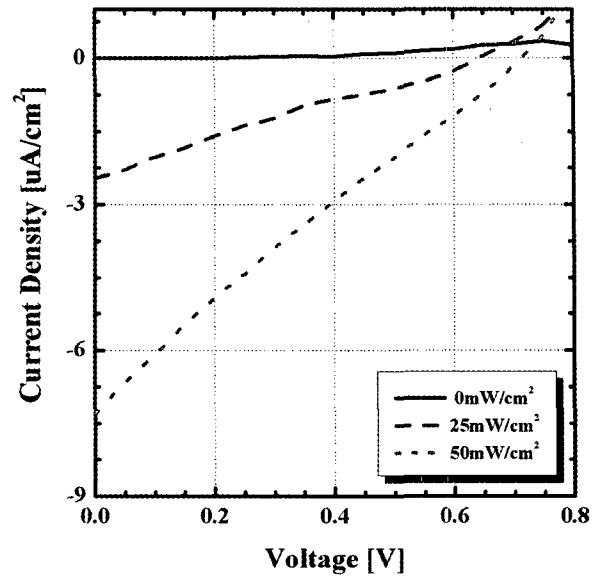


(b)

그림 5. (a) 스핀코팅 후 고분자 박막 표면의 SEM 사진 (b) 스핀 속도에 따른 고분자의 두께 변화.



(a) MEH-PPV



(b) MEH-PPV + DFPP (5%)

그림 6. 고분자 소자에 조사되는 광량에 따른 광기전력 특성

같은 때 MEH-PPV의 단일 박막 소자에 비해 혼합 고분자 소자의 단락전류 밀도가 2배 증가되었다. 그 이유는 활성층의 MEH-PPV에서 생성된 여기자로부터 n형 반도체 고분자인 DFPP의 광여기 전하 변환에 의해서 전자가 분리되기 때문이다. 그러나 형광 소멸은 DFPP와 MEH-PPV가 1:19의 비율일 때 거의 완벽하지만, 제작된 소자의 단락회로 전류의 크기는 단일 박막의 소자와 비교될 때 크게 개선되지 못하였다. 이유는 본 논문에서 cathode 전극의 에너지 준위가 DFPP의 LUMO 에너지 준위보다 더 커서 분리된 전자가 효과적으로 cathode 전극으로 전달되지 못하기 때문이다. 즉 형광소멸 실험으로부터 여기자에서 전자와 정공의 분리가 잘 일어나고 있음이 확인되었지만, 분리된 전자는 고분자와 cathode 전극간의 전위장벽으로 인해 전극으로 잘 전달되지 못하므로 단락회로 전류가 제한된다. Cathode 전극의 물질이 에너지 준위가 낮은 금(Au)으로 대체된다면 단락전류의 크기가 크게 증가될 것으로 기대된다.

마지막으로, 광전소자의 에너지 변환 효율에 많은 영향을 미치는 채움인자는 혼합 고분자 소자에서 0.22로 계산되었다. 채움인자는 주로 전극과 고분자간의 계면저항과 전자 이동도에 많은 영향을 받기 때문에 cathode 전극의 물질이 에너지 준위가 낮은 물질로 대체 된다면 에너지 변환효율이 개선될 것으로 기대된다.

이상의 결과로부터 MEH-PPV/DFPP blend 구조를 이용하여 좋은 특성을 갖는 태양전지나 포토다이오드가 개발되기 위해서는 cathode 전극이 에너지 준위가 낮은 금(Au)으로 대체되고, DFPP에서 분리된 전자가 효율적으로 전극에 전달되는 최적의 혼합비율이 찾아지고, 용매를 바꾸어 표면 거칠기가

를 보다 개선시키는 연구가 계속 진행되어야 한다.

### V. 결 론

본 논문에서는 최초로 n형 고분자인 DFPP를 이용하여 광전소자가 제작되었다. DFPP는 최근에 합성된 n형의 고분자로 용해도와 전자 이동도가 크게 개선된 고분자 물질로서 수분과 산화에 대한 영향을 거의 받지 않는다. DFPP가 p형의 MEH-PPV와 혼합될 때 작은 비율로도 충분한 형광 소멸이 측정되었기 때문에 DFPP의 전자 받게 역할이 확인되었다.

DFPP와 MEH-PPV가 1:19로 혼합된 고분자가 광전소자의 활성층으로 제작되어 단일 MEH-PPV의 고분자 광전소자와 성능이 비교되었다. 모의 태양광의 세기가 50 mW/cm<sup>2</sup> 일 때, 혼합된 고분자 소자의 단락 전류밀도는 단일 고분자 소자에 비해 2배 향상되었다. 이 단락 전류의 향상은 DFPP가 MEH-PPV에서 생성된 여기자의 전자-정공을 보다 효율적으로 분리하기 때문이다. 그러나 형광 소멸되는 비율에 비해 소자의 효율이 개선되지 못하였는데, 이는 cathode 전극의 에너지 준위가 DFPP의 LUMO보다 크기 때문에 분리된 전자가 효과적으로 전극에 전달되지 못하기 때문이다. 이 문제는 cathode 전극이 금으로 대체됨으로서 해결될 수 있다.

이상의 결과로부터 MEH-PPV/DFPP blend 구조를 이용하여 좋은 특성을 갖는 태양전지나 포토다이오드가 개발되기 위해서는 cathode 전극이 에너지 준위가 낮은 금(Au)으로 대체되고, DFPP에서 분리된 전자가 효율적으로 전극에 전달되는 최적의 혼합비율이 찾아지고, 용매를 바꾸어 표면 거칠기가 보다 개선되는 연구가 필요하다.

## 참고문헌

- [1] C. K. Chiang, C. R. Fincher, Jr., Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau, and Alan G. MacDiarmid, "Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene", *Phys. Rev. Lett.*, vol. 39, pp. 1098-1101, 1977.
- [2] J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burns, A. B. Holmes, "Light-emitting Diodes Based on Conjugated Polymers", *Nature*, vol. 347, pp. 539-541, 1990.
- [3] G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelen, F. Wudl, and A. J. Heeger, "Polymer Photovoltaic Cells: Enhanced Efficiencies via a Network of Internal Donor-Acceptor Heterojunctions", *Science*, vol. 270, pp. 1789-1791, 1995.
- [4] J. J. Dittmer, K. Petritsch, E. A. Marseglia, R. H. Friend, H. Rost, A. B. Holmes "Photovoltaic Properties of MEH-PPV/PPEI blend devices", *Synthetic Metals*, vol. 102, pp. 879-880, 1999.
- [5] Fengling Zhang, Maria Jonforsen, D. Mikael Johansson, Mats R. Andersson, Olle Inganäs, "Photodiodes and solar cells based on the n-type polymer poly(pyridopyrazine vinylene) as electron acceptor", *Synthetic Material*, vol. 138, pp. 555-560, 2003.
- [6] Wendy U. Huynh, Janke J. Dittmer, and A. Paul Alivisatos, "Hybrid Nanorod-Polymer Solar Cells", *Science*, vol. 295, pp. 2425-2427, 2002.
- [7] M. Gratzel, "Photoelectrochemical Cells", *Nature*, vol. 414, pp. 338-344, 2001.
- [8] Christoph J. Brabec, N. Serdar Sariciftci, and Jan C. Hummelen, "Plastic Solar Cell", *Advanced Functional Materials*, Vol. 11, pp. 15-26, 2001.
- [9] R. C. Haddon, A. S. Perel, R. C. Morris, T. T. M. Palstra, A. F. Hebard and R. M. Fleming, "C60 Thin film transistor", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 67, pp. 121-123, 1995.
- [10] Min-Min Shi, Hong-Zheng Chen, Jing-Zhi Sun, Jian Ye and Mang Wang, "Fluoroperylene diimide: a soluble and air-stable electron acceptor", *Chem. Commun.*, Issue 14, pp. 1710-1711, 2003.
- [11] Hong-Zheng Chen, Min-Min Shi, Tom Aernouts, Mang Wang, Gustaaf Borghs, Paul Heremans, "A novel organic n-type material: fluorinated perylene diimide", *Solar Energy Materials & Solar Cells*, vol. 87, pp. 521-527, 2005.
- [12] Min-Min Shi, Hong-Zheng Chen, Jing-Zhi Sun, Jian Ye and Mang Wang, "Excellent ambipolar photoconductivity of PVK film doped with fluoroperylene diimide", *Chem. Phys. Lett.*, vol. 387, pp. 666-671, 2003.
- [13] Min-Min Shi, Hong-Zheng Chen, Yue-Wen Shi, Jing-Zhi Sun, and Mang Wang, "Unique Aggregate Structure of Fluoroperylene Diimide Thin Film", *J. Phys. Chem. B*, vol. 108, pp. 5901-5904, 2004.
- [14] J. S. Kim, R. H. Friend, and F. Cacialli, "Improved Operational Stability of Polyfluorene-Based Organic Light-Emitting Diodes with Plasma-Treated Indium-Tin-Oxide Anodes", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 74, pp. 3084-3086, 1999.
- [15] I. D. Parker, "Carrier Tunneling Effect and Device Characteristics in Polymer Light-Emitting diode", *J. Appl. Phys.*, vol. 75, pp. 1656-1666, 1994.

**Photovoltaic Properties of MEH-PPV/DFPP Blend Devices Based on  
Novel n-type Polymer DFPP**

Suhyun Kim, Jisun Moon, Jaewoo Lee, Seok Lee, Sunho Kim, and Young Tae Byun<sup>†</sup>

*Photonic Research Center, Korea Institute of Science and Technology, 37-1 Hawolgok-dong, Seongbuk-gu, Seoul, 136-791, Korea*

<sup>†</sup>*E-mail: byt427@kist.re.kr*

**Dong Young Kim**

*Opto Electronic Materials Research Center, Korea Institute of Science and Technology, 37-1 Hawolgok-dong, Seongbuk-gu, Seoul, 139-791, Korea*

**Changjin Lee**

*Advanced Material Division, Korea Research Institute of Chemical Technology, Daejeon, 305-600, Korea*

**Eugene Kim,**

*Department of Applied Science, School of Engineering, Hongik University, Seoul, 121-790, Korea*

**Youngchul Chung**

*Department of Electronics and Communications Engineering, Kwangwoon University, Seoul, 139-701, Korea*

**Kungwon Rie**

*Department of Display Semiconductor, Korea University, Jochiwon-eup Chungcheongnam-do, 339-700, Korea*

(Received September 2, 2006, Revised manuscript October 9, 2006)

Optical characteristics in polymer films of MEH-PPV/DFPP blends were for the first time investigated. DFPP (N, N'-diperfluorophenyl-3,4,9,10-perylenetetracarboxylic diimide) used here was a novel n-type polymer, which had good stability in air and solubility in common solvents. For a 1:9 DFPP:MEH-PPV blend, highly efficient quenching of photoluminescence (PL) was observed. In addition, the photocurrent responses of these MEH-PPV/DFPP photovoltaic cells were measured. When the light intensity was 50 mW/cm<sup>2</sup>, short-circuit photocurrent densities were two times higher than those of single layer MEH-PPV devices.

OCIS code : 160.5470, 230.5170, 250.3680, 350.6050.