

나노박막형 유기 태양전지의 기술 동향

문상진 · 김희주

1. 서론

최근 정보 전자산업의 급속한 발전과 함께 차세대 디스플레이로서 “flexible” 디스플레이에 대한 관심이 급증하고 있다. 이 차세대 디스플레이는 마음대로 휘거나 접을 수 있고 곡면으로 제작이 가능하여 모바일 유비쿼터스 환경을 충실히 구현할 수 있을 것으로 기대된다. 가볍고 깨지지 않으며 저가의 요구를 만족하기 위해서는 기판에서부터 주요 반도체 재료에 이르기까지 플라스틱이나 저분자의 유기물 재료를 활용하는 것이 필수적이다. 이에 따라 최근 들어 핵심이 되는 유기물 반도체(organic semiconductor) 재료와 이를 이용한 소자들에 대해서도 다양한 연구와 관심이 기울여지고 있는데, 앞의 차세대 디스플레이를 위한 유기 발광소자(organic/polymeric light emitting display)와 유기 전계 트랜지스터(organic field effect transistor)를 위시하여, 유기 반도체 레이저(organic laser), 유기 태양전지(organic photovoltaic cell) 등이 대표적인 예이다.¹ 이처럼 유기물 반도체는 반도체로서의 특성을 지니고 있으면서도 유기물 자체의 손쉬운 가공성과 저렴성, 다양성을 함께 갖추고 있어 기술적 성숙도만 만족이 된다면 앞으로 이들 소자 분야에서 핵심적인 재료로 사용될 것이 거의 확실하다. 유기물 재료를 씌에 따라 소자 제작시 spin cast, inkjet, microcontact printing 등 저가의 박막 및 대면적 소자제작 방법을 응용할 수 있으며, 또한 roll-to-roll 방법이 가능한 flexible 소자의 제작이 가능하므로(그림 1), 전자 소자의 공정과정을 단순화하여 제작 단가를 현저하게 낮출 수 있다.² 이런 의미에서 그동안 무기계 실리콘 재료에 거의 전적으로 의지해와 현재 원료 수급문제, 경제성 문제에 봉착해 있으며, 디스플레이 분야에서처럼 신개념의 저가 소자에 대한 필요성이 커지고 있는 태양전지 분야에서도 장기적으로는 경제성 있는 유기계 재료의 채택이 필연적인 선택으로 받아들여 질 수 있다.

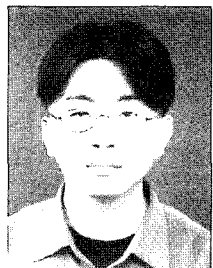
최근 들어 고유가와 환경오염에 따른 청정 대체에너지의 필요성은 갈수록 절박해지고 있으며, 세계 각국은 이에 대한 해답으로 풍력, 수소/연료전지, 태양전지 등의 대체에너지원 개발에 국가적인 역점을 두고 있다. 따라서 세계 태양전지의 수요도 매년 30% 이상 비약적으로 증가하고 있는데, 이미 경제성과 재료상의 수급에 한계를 보이고 있는 무기 실리콘 재료의 문제를 극복하는 차원에서도 유기 태양전지의 개발은 매우 중요하다고 볼 수 있다. 유기 태양전지는

1970년대부터 그 가능성이 제시되어 왔지만, 효율이 너무 낮아 실용성이 크지 않았다. 하지만, 1986년 Eastman Kodak의 C. Tang 이 copper phthalocyanine(CuPc)과 perylene tetracarboxylic derivative를 이용한 이중접합 구조로 태양전지로서의 실용화 가능성을 처음 제시한 후에,³ 유기 태양전지에 대한 관심과 연구가 증폭되었다. 그 후 다양한 종류의 나노박막형 유기 태양전지가 개발되었지만(염료감응형 titania 태양전지는 이온전도성 전해질이 포함되는 광전기화학형 유기 태양전지여서 본 글에서는 생략함),⁴ 현재 이 분야에서 대표적으로 사용되는 물질 및 구조는, 1980년대 중반에 개발되어 1990년대부터 전자재료로의 응용이 연구되고 있던 fullerene(C₆₀)과 유기 반도체를 접목시킨 구조이다. 대표적인 것으로 반도체 고분자와 C₆₀의 유도체를 이용한 고분자 태양전지,⁵ CuPc와 C₆₀, 혹은 perylene을 이용한 다층구조의 저분자형 태양전지들을 수가 있다.⁶ 이들 태양전지는 초기에는 1% 전후의 효율을 보였으나, 2000년대 들어 보다 집중적인 연구들이 진행되면서 현재 최고 5% 정도의 에너지 전환 효율이 발표되고 있다.⁷⁻⁹ 그리고 유기 반도체의 에너지 준위 및 물성을 잘 조절하면 이론적으로 10% 정



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, 정밀융합화학공정개발연구센터장)



김희주

1998 부산대학교 물리학과(학사)
2000 부산대학교 물리학과(석사)
2003 부산대학교 물리학과 박사과정수료
2003~ 현재 한국화학연구원 연구원

Organic Photovoltaic Cells ; Trend and Perspective

한국화학연구원 정밀융합화학공정개발연구센터 (Sang-Jin Moon and Heeju Kim, Korea Research Institute of Chemical Technology, 100 Jang-Dong, Yuseong, Daejeon 305-343, Korea) e-mail: moonsj@kriect.re.kr

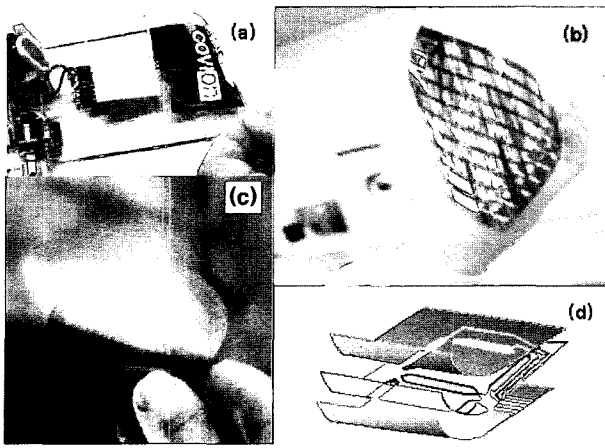


그림 1. (a) Organic LED, (b) organic solar cell, (c) organic flexible circuit, and (d) flexible device structure.

도의 에너지 전환 효율도 가능하다는 최근의 예측은 유기 태양전지에 대한 실용화의 앞날을 밝게 하고 있다.¹⁰ 실제로 유럽의 Siemens나 미국의 Konarka 등의 회사들이 본 유기 태양전지의 발전 및 실용화 가능성에 주목하여 본격적인 개발 및 실용화 프로젝트를 이미 진행시키고 있음은 특히 유의할 만하다.

본 글에서는 이러한 차세대 신형 태양전지로서의 나노박막형 유기 태양전지의 기술적 원리와 종류, 현재의 개발 동향과 문제점, 그리고 발전 방향에 대해 살펴보고자 한다.

2. 유기 태양전지의 구조

유기 태양전지의 기본구조는 그림 2와 같이 금속/유기 반도체(광활성층)/금속(metal-semiconductor or insulator-metal, MIM) 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 복합박막(D+A blend) 구조를 이용하는데(각각 그림 2(a) 및 (b)), 경우에 따라서는 전자의 두 donor-acceptor 층 사이에 후자의 복합박막이 끼어 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. 그림 3에는 광활성층으로 PPV와 PCBM(그림 9)의 복합박막을, 정공이송 층으로 PEDOT:PSS 층을 사용하고 있는 한 전형적인 유기태양전지의 전자현미경 사진을 보여주고 있다.¹¹ 한편, 광활성 층으로 사용되는 유기 반도체에는 유기 단분자와 고분자가 있는데, 유기 단분자의 경우는 진공에서 가열하여 donor 층과 acceptor 층을 연속으로 형성시키는 방법을 사용하고, 유기 고분자의 경우는 donor와 acceptor 물질이 함께 녹아있는 용액을 spin cast법이나, ink-jet printing법, 또는 screen printing법 등과 같은 wet process 방법을 이용하여 막을 형성시킨다. 또한 D/(D+A)/A 구조의 혼합박막은 각 전극 위에 donor 층과 acceptor 층을 별도로 형성한 다음, 이 양

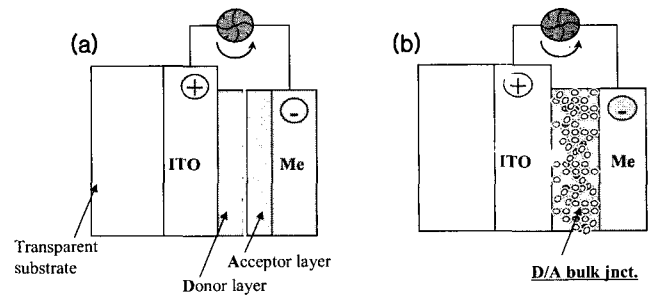


그림 2. Schematic device structures of typical organic photovoltaic cells; (a) bi-layer structure and (b) bulk hetero-junction structure.

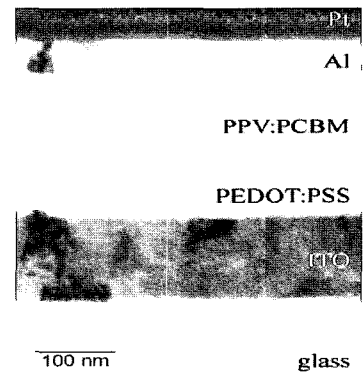
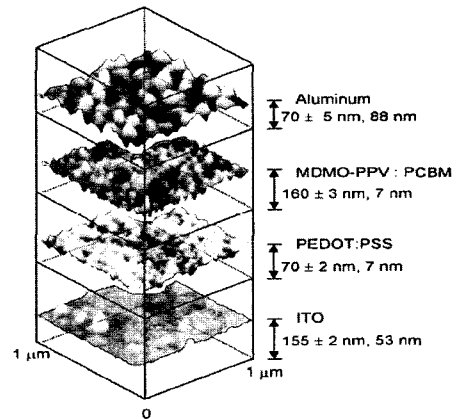


그림 3. A typical organic photovoltaic cell with the bulk hetero-junction structure(active layer; the composite of PPV and PCBM).¹¹

자의 표면을 살짝 녹이고 서로 붙여 계면에서(D+A) 층이 얇게 형성되도록 하는 소위 “lamination 기술”을 활용하기도 한다.¹² 최근 이 혼합구조 박막층을 상하 2층의 이른바 tandem 구조로 배열하여 유기 태양전지 분야에서는 현재 최고의 효율인 5.7%를 달성한 바 있다.¹³

3. 유기 태양전지의 작동 원리

유기 태양전지에 빛을 쬐어주면, donor 물질에서 빛을 흡수하여

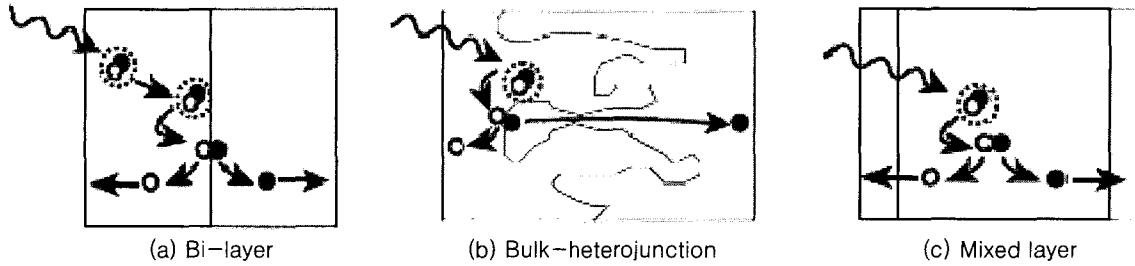


그림 4. A schematic representation of photon absorption, exciton generation and diffusion, and charge separation in three device structures of organic solar cell.¹⁴

여기 상태의 전자-정공 쌍(exciton)이 형성된다. 이 exciton은 임의 방향으로 확산하다가 acceptor 물질과의 계면(interface)을 만나면 전자와 정공으로 분리된다. 즉, 전자는 전자 친화도가 큰 acceptor 물질 쪽으로 이동하고 정공은 donor 쪽에 남아 각각의 전하 상태로 분리된다.¹⁴ 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 4**에 각 세가지 구조의 유기 태양전지에 대한 광활성층 내부에서의 빛 흡수와 전하 분리 현상을 도식적으로 표시하였다. 그림에서 특히 bulk heterojunction(BHJ) 구조는 bi-layer 구조에 비해 D/A 계면의 면적이 매우 커 전하 분리의 가능성이 더 클수 있는데, 기존 무기계 태양전지(*p-n* 접합구조)와는 뚜렷이 구별되는 유기 태양전지만의 독특한 구조이다.⁵ 유기 태양전지에서의 광기전력 효과를 현재 각각 donor와 acceptor로서 대표적인 물질인 반도체성 고분자(P3HT)/C₆₀ 복합체를 이용하여 단계적으로 설명하면 다음과 같다.

3.1 빛의 흡수 및 Exciton 생성

광활성층인 반도체고분자/C₆₀ 복합체에 빛이 들어오면 반도체 고분자는 빛을 받아 들여 exciton을 생성한다. 반도체 고분자에서는 주사슬을 이루고 있는 탄소 원자의 최외각 전자 4개중 3개만이 σ -결합을 이루고 있고, 나머지 하나는 p_z 궤도함수를 차지하여 이웃하는 탄소의 p_z 궤도 함수와 π -결합을 이루면서 사슬을 따라서 비국소화(delocalization) 되어 있다. π -전자(π^* -전자) 파동함수들의 중첩에 의해 이들은 각각 가전자띠(valence band)와 전도띠(conduction band)를 이룬다. 그리고, 가전자띠와 전도띠 사이의 에너지 간격(E_g)은 무기 반도체의 에너지 간격과 비슷한 1.5~3 eV 정도의 가시광 영역에서의 값을 가진다. 따라서, 이 영역에서의 에너지를 가지는 빛을 쬐어주게 되면 $\pi-\pi^*$ 천이($\pi-\pi^*$ transition)가 일어나고 이를 통해서 exciton이 생성된다.¹

3.2 Exciton의 확산 및 D/A 계면에서의 전하 분리

일반적으로 유기계 donor물질 내에서의 exciton의 확산거리는 10~30 nm 이하로 필요한 광흡수층의 두께에 비해 매우 작기 때문에 유기계 태양전지의 효율을 제한하는 근본적인 요인이 되고 있으며, BHJ 구조는 이 한계를 극복하는 하나의 좋은 수단이 되고 있다. 생성된 exciton은 임의 방향으로 확산하다가 acceptor(혹은 전극) 물질과의 계면(interface)을 만나면 각각 전자와 정공으로 분리되고 그렇지 못하면 매우 빠른 시간 내에 재결합하여 그 에너지 차이를 빛으로 내어 놓게 된다. 이것이 형광(photoluminescence,

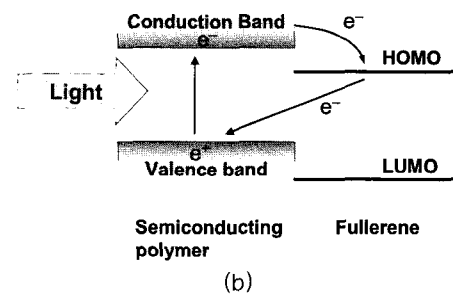
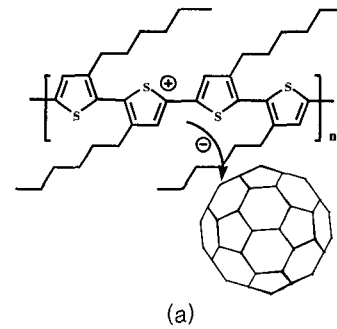


그림 5. (a) Schematic diagram and (b) energy level diagram representing the phenomena of ultrafast photoinduced charge transfer between semiconducting polymers(electron donor) and C₆₀ (electron acceptor).

PL) 이다.¹ 이러한 전자-정공 쌍의 재결합은 수십 nano초 이내에 일어나며 광전류에 기여를 할수 없다. 이러한 점에서 donor와 acceptor 사이에서 일어나는 매우 빠른 광여기 이동(photo-induced charge transfer : PICT) 현상은 전자와 정공의 재결합을 극복하는 큰 수단이 된다.⁵

Exciton이 확산하는 도중에 전자 친화도가 매우 큰 acceptor 물질(C₆₀)이 위치하여 있다면 일부 전자-정공 쌍의 재결합에도 불구하고 acceptor 물질이 전자를 강하게 잡아당겨 효과적으로 전자-정공의 분리가 일어나게 된다.¹ 이때 발생하는 전자의 이동은 매우 빠르며 실험적으로 수십 femto초 이내에 일어나는 것으로 확인되었다.¹⁵ 그리고 C₆₀으로 이동한 전자는 C₆₀ 내에서 격자 이완으로 인하여 오랫동안 머물러 있다가 반도체 고분자로 되돌아가는데, 그 시간은 수 milli초 정도 걸린다.¹⁶ 결과적으로 PICT에 의해 전자는 C₆₀의 LUMO(lowest unoccupied molecular orbital) 준위에 있게 되고 정공은 고분자 사슬에 남게 된다(**그림 5**). 따라서 D/A 계면에서의 전하 분리와 재결합에 걸리는 비대칭적인 시간차는 반도체 고

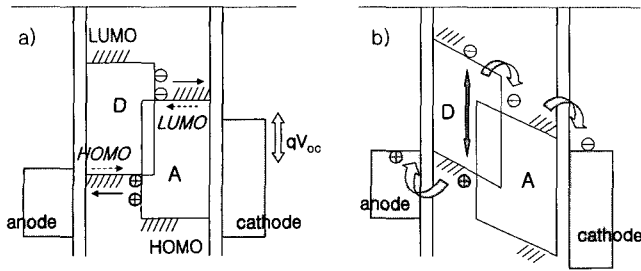


그림 6. Photoinduced charge separation and collection in organic photovoltaic cells; (a) flat band condition, (b) short circuit condition.

분자 내의 빠른 전자-정공 재결합을 극복하는 수단이 되며, 거의 100%에 이르는 PICT 효율과 함께 효과적인 광전하 생성 방법이 되고 있다.

3.3 전하의 이동과 수집

PICT 현상에 의해 donor와 acceptor로 분리된 전자와 정공은 각각의 전극(그림 6)으로 이동하여 수집된다. 일반적으로 반도체 고분자는 진성 반도체(intrinsic semiconductor) 이므로 두 개의 전극 사이에서 고분자 층 자체가 공핍층(depletion region)을 형성하게 된다. 또한 두 전극의 비대칭적인 일함수 차이는 반도체 박막을 가로질러 내부 전기장을 형성하게 되는데, 생성된 전자와 정공은 이 내부전기장에 의해 각각 음극과 양극으로 쉽게 이동하여 광기전력을 일으키는 과정이 된다. 이때 특히 정공의 이동과 수집을 용이하게 위하여 PEDOT/PSS과 같은 전도성 고분자의 buffer층을 양극과 광활성층 사이에 삽입하기도 한다.

3.4 광기전력과 에너지 준위

태양전지의 성능을 결정하는 주요 인자 중의 하나인 개방전압(open circuit voltage, V_{oc})의 형성은 본 유기 태양전지에서 아직 가장 큰 논란의 대상이 되고 있다. 특히 무기계 태양전지와는 차별화 되면서 본 유기계 태양전지의 가장 대표적인 구조가 되고 있는 BHJ 구조에서는 donor와 acceptor가 잘 섞여 있어, 접합 계면의 구조와 형태가 불분명하며 양쪽 전극과의 접촉도 잘 정의되어 있지 않기 때문에 개방전압으로 대표되는 광기전력의 크기와 생성 메커니즘을 이론적으로 밝히는 데 큰 어려움을 겪고 있다. 따라서 아직까지는 앞서 언급한 "MIM 구조"의 이론을 바탕으로 기존 무기계 태양전지의 photo-diode 관련 식들을 적용하는 수준 정도에서 실험적 데이터들을 해석하는 노력들이 진행되고 있다. 유기반도체층은 진성반도체로서 공핍층을 형성하고 있다는 기본 가정에서 출발하는 MIM 모델에 의하면, V_{oc} 는 두 전극의 비대칭적인 일함수 차이에서 결정이 된다.¹⁷ 이 사실은 양극에 buffer 층으로 사용되는 PEDOT의 doping level을 조절하여 일함수 값을 변화시킬 때 V_{oc} 가 변화하는 예에서도 볼 수 있다.¹⁸ 하지만 일반적으로, 가장 전형적인 전극물질인 ITO와 Al의 일함수 차이가 0.5 eV 정도에 불과하지만 실제 유기 태양전지의 V_{oc} 는 물질에 따라 0.6~1 V의 큰 값을 보여주고 있기 때문에 보다 보편적인 차원에서 다양한 의견들이 제시되었다. 최근의 한 연구에서는 음극과 acceptor가 ohmic contact일 경우 V_{oc} 값이 acceptor(C_{60} 유도체)의 reduction potential의 크기와 선형적인 관계를 가지며 변하는데 착안하여, 음극 금속의 일함수가 C_{60} 의 LUMO level에 pinning 된다는 "Fermi level pinning" 이론을 제시하기도 하였다.¹⁹ 또 다른 연구에서는 다

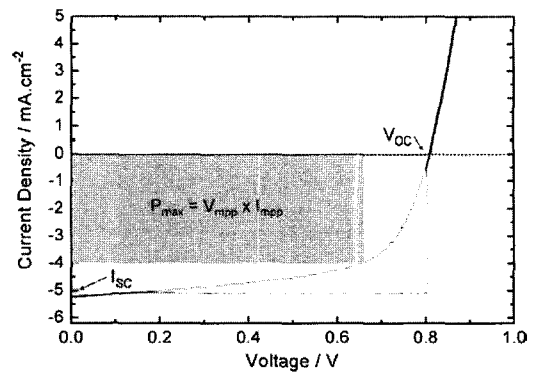


그림 7. A typical I-V curve for the solar cell.

양한 donor 물질들을 합성하여 그들의 oxidation potential 값을 측정 한 결과 이 값과 V_{oc} 가 선형적인 상관관계를 나타냄을 발견하였다.¹⁰ 결과적으로, 유기태양전지의 V_{oc} 는 donor의 HOMO (highest occupied molecular orbital) 준위와 acceptor의 LUMO 준위의 차이에 일차적으로 영향을 받으며, 금속의 일함수와 전자와 정공의 quasi-Fermi level 등 다양한 요소들에 의해 결정이 되는 것으로 생각된다.^{20,21}

3.5 유기 태양전지의 효율

태양전지의 효율은 전류-전압 곡선으로부터 계산된다. 그림 7로부터 에너지 전환 효율(PCE; Power Conversion Efficiency)은 다음과 같은 식으로 정의된다.²²

$$PCE = FF \times \frac{V_{oc} I_{sc}}{P_{in}} \quad (FF = \frac{V_p I_p}{V_{oc} I_{sc}})$$

여기에서 V_{oc} 는 태양전지의 개방 전압, I_{sc} 는 단락 전류, FF 는 fill factor, P_{in} 은 입사되는 빛의 세기를 의미한다. Fill factor에서 V_p 와 I_p 는 각각 태양전지의 전류-전압 측정시 최대의 일률을 나타내는 지점에서의 값들을 의미한다. 이때, I_{sc} 는 다음과 같은 구체적인 요소들에 의해 결정이 됨을 이해할 수 있다.

$$I_{sc} \propto \epsilon_{ext} = \epsilon_A * \epsilon_{int} = \epsilon_A * \epsilon_{ED} * \epsilon_{CT} * \epsilon_{CC}$$

여기서 ϵ_{ext} : external quantum efficiency, ϵ_{int} : internal quantum efficiency, ϵ_A : photon absorption efficiency, ϵ_{ED} : exciton diffusion efficiency, ϵ_{CT} : charge transfer efficiency, ϵ_{CC} : charge collection efficiency 이다. ϵ_A 는 반도체 재료 자체와 소자의 광흡수능에 의존하며, ϵ_{ED} 와 ϵ_{CT} 는 각각 exciton의 수명과 전하 수송도를, 그리고 ϵ_{CC} 는 전극에서 전하의 수집 효율을 나타낸다. 유기 반도체의 경우 매우 높은 광흡수 계수를 가지고 있으며($> 10^5 \text{ cm}^{-1}$), 전하분리 효율 역시 100%에 가까우므로, 광전류 및 효율을 높이는 데 관건이 되는 것은 exciton의 확산과 전하 수송 및 수집 효율을 높이는 데 있음을 알 수 있다. 현재 유기태양전지에서 얻어지는 최대 I_{sc} 는 10 mA/cm^2 정도로서 상용화된 실리콘 전지의 1/3 정도임을 감안할 때 반도체 재료의 광전기적 물질 변화에 의한 개선의 여지가 크다고 하겠다.

V_{oc} 의 경우, donor와 acceptor의 HOMO/LUMO 준위 조절로 무기계 전지보다 높은 0.5~1 V 정도의 값이 현재 얻어지고 있다.

Fill factor는 대체로 광전류 값의 변화와 유사한 경향성을 나타내는데 아직 무기계보다 낮은 0.5~0.6 정도의 값을 나타내고 있으며 소자의 제작 조건에 많은 의존성을 가지고 있어 개선해야 될 점이 많다. 이들 값의 종합적인 결과로 얻어지는 총괄효율은 아직 최고 5% 정도에 머물러 있다. 그러나 최근의 이론적인 계산에 따르면 donor의 HOMO/LUMO 에너지 준위를 잘 조절하여 donor와 acceptor 사이에 전하 분리가 일어날 수 있는 최소한의 에너지 차

이를 유지하되 donor(유기반도체)의 band gap을 1.5 eV 정도 이하로 조절하여 태양광의 흡수를 극대화시키면 10% 이상의 효율도 가능할 것으로 예측되고 있다(그림 8).¹⁰

4. Donor 및 Acceptor 물질의 종류

현재 유기 태양전지의 donor 및 acceptor로 사용되고 있는 대표적인 물질들을 그림 9에 나타내었다. Donor 물질로는 반도체 고분자의 경우, poly(para-phenylene vinylene) (PPV) 계열의 물질과 polythiophene (PT)의 유도체들이 주로 연구되어 왔는데, 최근에는 polyflourene (PF)계 물질 및 이들의 공중합체(예, 그림 9(a)의 APFO-Green1)들도 low band gap donor 물질로 사용되고 있다.²³ 유기 단분자 물질의 경우에는 CuPc, ZnPc 등 phthalocyanine계 물질이 많이 이용되고 있다. Donor 물질들은 일차적으로 광흡수 파장 범위가 태양광 스펙트럼과 잘 맞고 매우 강한 광흡수도를 가지고 있어야 하며, 전하의 이동도 등 전기적 물성이 우수하여야 한다.

Acceptor 물질로는, 그림 9(b)의 fullerene(C₆₀) 자체 혹은 C₆₀이 유기 용매에 잘 녹도록 설계된 PCBM 등이 사용되고 있으며,²⁴ 그 외 단분자로 perylene, PTCBI 등이 사용되고 있다. 이 중에서 C₆₀의 유도체들은 대체로 반도체 고분자와 복합하여 BHJ 구조재

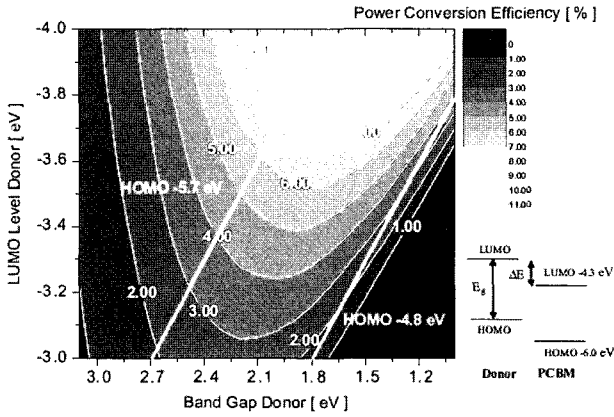


그림 8. Contour plot showing the calculated energy conversion efficiency versus the band gap and the LUMO level of the donor polymer.¹⁰

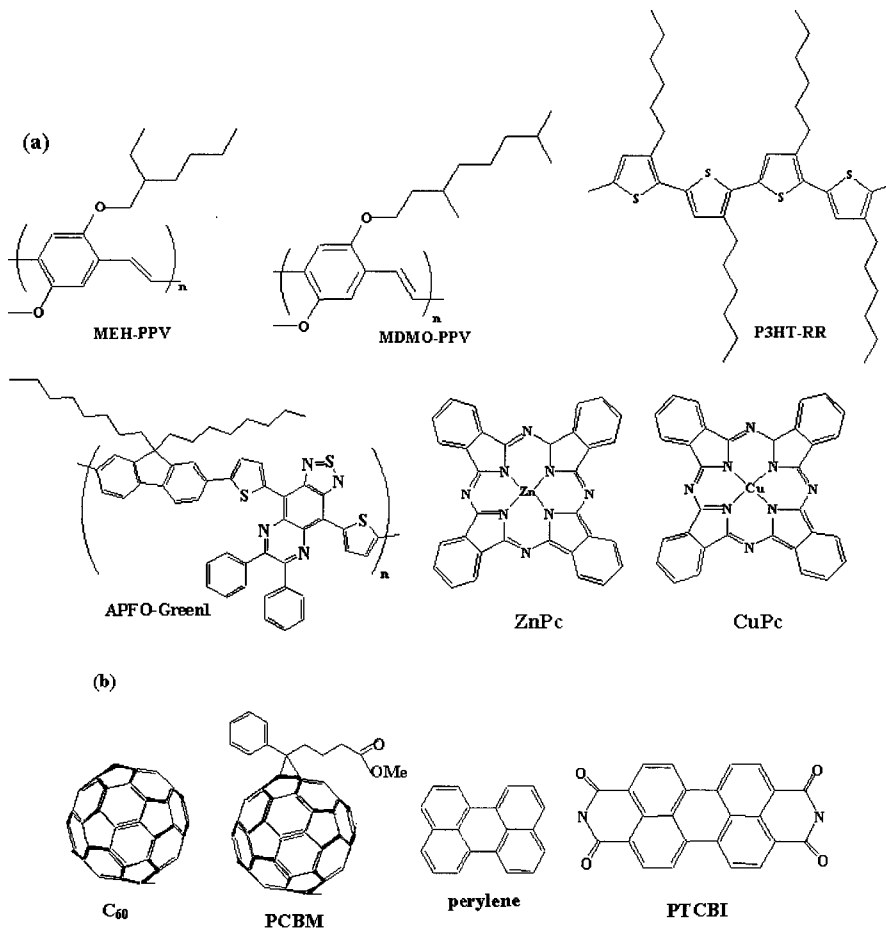


그림 9. Examples of typical semiconducting polymers and small molecules for (a) donor and (b) acceptor.

로 많이 사용되고 있으나, C₆₀의 경우 진공 증착법을 이용하여 bi-layer 구조의 소자에도 자주 쓰이고 있다. Perylene, PTCBI 등 단분자 물질은 bi-layer 구조에 주로 사용된다. Acceptor 물질은 가시광 영역에서 광흡수가 적어야 하며 동시에 donor와 비교하여 전자 친화도가 커야 되는 조건을 만족해야 된다.

5. 해외 기술 동향

일반적으로 유기 태양전지는 광활성층의 구조 및 사용 재료의 종류에 따라 크게 다음 i), ii)와 같이 분류되는데, 본 절에서는 이들 사용 재료를 기준으로 현재 진행되고 있는 해외 기술동향을 간략히 살펴보고자 한다.

- i) Bulk hetero-junction 구조
 - polymer/C₆₀ composite
 - polymer/polymer composite
- ii) Bi-layer 구조
 - polymer/C₆₀ bi-layer
 - polymer/polymer bi-layer
 - organic dye/organic dye bi-layer

5.1 Bulk Hetero-Junction 구조

5.1.1 Semiconducting Polymer/C₆₀ Composite

앞에서 언급한대로 유기 태양전지가 동작하게 되는 근본 원인은 donor와 acceptor 사이의 PICT 현상이다. 특히 반도체 고분자에서 생성된 전자가 PICT를 일으킬 확률은 거의 100%에 이른다. 따라서, PICT 현상을 효율적으로 이용하여 태양전지를 제작하려면, donor(D)와 acceptor(A) 사이의 접촉 면적이 크면서, 분리된 두 전하가 trap이 없이 전극으로 갈 수 있어야 한다. 따라서, 이상적인 구조로는 앞의 **그림 2(b)**와 같은 "bulk D/A hetero-junction(BHJ)" 구조가 된다. 이러한 구조의 소자가 되기 위해서는 donor와 acceptor가 nano-scale의 혼합물을 이루어야 하는데, C₆₀에 side chain을 붙인 C₆₀ 유도체의 개발이 이러한 구조의 유기 태양전지 제작을 가능하게 하였다. 최초의 BHJ구조는 MEH-PPV와 PCBM의 혼합물만을 이용하여 제작되었다.⁵ 비록 두 물질이 유기용매에 잘 녹아 쉽게 BHJ 구조를 만들 수는 있지만 최종적으로 요구되는 물질은 박막 내에서 donor와 acceptor가 각각의 전자와 정공 수송을 위한 bicontinuous path를 형성해야 한다는 것이다. 이를 위해 방향성 용매와 극성용매를 이용하여 고분자의 배향성을 바꾸는 방법 등이 이용되었으며 유기태양전지의 성능을 크게 향상시켰다.²⁵ 특히, MEH-PPV나 MDMO-PPV를 이용한 유기태양전지의 경우 이러한 시도들은 2~3%의 에너지 전환 효율을 쉽게 얻을 수 있게 하였다. MEH-PPV보다 low band gap을 가지면서 비교적 결정성이 큰 polythiophene 계열을 이용한 소자의 경우, 끊는점이 다른 유기용매를 사용하여 고분자의 결정성과 배향성을 증가시켜 박막 내에서 전하의 이동도를 증가시키는 방법이 많이 적용되었다. 그 결과 4% 이상의 에너지 전환 효율이 보고되었다.²⁶ 또한 결정성 고분자의 경우 열처리 등의 소자 후처리에 관한 시도가 큰 효과를 내고 있는데, 최근에는 이러한 방법을 이용하여 P3HT/PCBM 구조에서 5% 이상의 효율이 보고되었다.^{7,8} BHJ 구조는 근본적으로 혼합용액을 이용한 wet-process로 제작하므로,

roll-to-roll 또는 screen 혹은 잉크젯 printing을 이용한 대면적, 저가형 소자제작 공정의 적용이 가능하여 추후 실용화 공정의 개발 시 가장 현실적인 방안이 될 예정이다.

5.1.2 Semiconducting Polymer/Semiconducting Polymer Composite

반도체 고분자와 C₆₀ 사이에서 발생하는 PICT 현상이 C₆₀의 높은 전자 친화도에 기인한다는 점에 착안하여 전자친화도에 차이가 있는 고분자들 간의 블렌드를 이용하여 태양전지를 제작할 수 있는 가능성도 생각해 볼 수 있다. 이러한 구조의 전지는 1995년에 영국 Cambridge 대학과 미국 UCSB 대학에서 동시에 MEH-PPV와 CN-PPV을 이용한 결과가 발표되면서 시작되었다.^{27,28} 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. 최근, 영국의 Cambridge Display Technology (CDT) 사에서는 P3HT와 Red-polyfluorene co-polymer의 복합재를 사용한 태양전지를 이용하여 AM 1.5 조건에서 1 V의 개방전압과 2% 대의 효율을 달성하였다.²⁹ 아직까지 고분자/고분자 복합재 태양전지는 C₆₀유도체를 이용한 소자보다 더 나은 결과를 보이고 있지 않지만, 재료 종류나 소자 구조상 가장 이상적인 유기계 태양전지로 생각된다. 따라서 광전류의 향상을 꾀할 수 있는 획기적인 재료나 방법의 개발에 보다 많은 노력이 투자되어야 할 것이다.

5.2 Bi-Layer 구조

5.2.1 Semiconducting Polymer/C₆₀ or Semiconducting Polymer Bi-Layer

일반적인 무기계 *p-n* 접합 전지와 유사한 구조로, 반도체 박막 위에 pristine-C₆₀ 같은 acceptor 물질을 증착시켜 D/A hetero-junction 구조를 만든다. C₆₀ 대신 acceptor 물질로 반도체 고분자를 이용하기도 하는데, 이 경우는 진공증착 방법 대신 "lamination technique"을 사용한다. 즉, donor와 acceptor 고분자 박막을 각각의 전극에 별도로 형성한 다음 donor 층과 acceptor 층을 밀착시킨 뒤 온도를 올려주면서 약간의 압력을 가하여 두 계면을 접촉시키는 방법이다. 현재, 이러한 형태의 소자는 2%에 가까운 효율을 보이고 있으나, 제작 과정의 복잡함으로 인하여 많은 연구가 이루어지지 않고 있다.¹²

5.2.2 단분자(Organic Dye)/단분자 Heterojunction Bi-Layer

단분자/단분자 bi-layer 구조는 1986년 C. W. Tang의 발표 이후 가장 많이 시도된 구조이다. 대체로 D/A 층을 형성시킨 후 buffer층으로 음극과의 사이에 exciton blocking layer인 BCP(bathocuproine)를 도입한 구조가 많이 사용되었다. 현재 이러한 구조는 3.6% 정도의 에너지 전환 효율을 보이고 있으며 미국 Princeton 대학교의 S.R. Forrest 교수팀에 의해 보고되었다.³⁰ 이 외에도 단분자 증착의 장점을 이용하여 donor와 acceptor를 동시에 증착시킨 mixed layer를 사용하는 방법도 시도되었으나, 비슷한 성능을 보였다.³¹ 최근에는 위의 두 가지 방법을 접목시켜 donor 층과 acceptor 층 사이에(D+A)의 mixed layer를 도입한 "hybrid donor-acceptor molecular heterojunction" 구조가 보고되었는데, 이러한 구조에서 4.4~5%의 에너지 전환효율을 얻었다. 즉, 얇은 mixed layer 내에서(~10nm) 전하분리가 일어나고 donor와 ac-

ceptor 층이 각각 전자와 정공의 수송층 역할을 하여 전하의 이동을 용이하게 한 것이다.³²

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. 현재 tandem cell은 단락 전류 9.7 mA/cm², 개방전압은 1.03 V를 얻었고, 결과적으로 AM 1.5 조건에서 5.7%라는 기록적인 에너지 전환 효율을 성취하였다.¹³ 따라서 BHJ 구조에서와 마찬가지로 현재 단분자/단분자 태양전지도 5% 정도의 효율에 도달하였으므로, 기존에 확립된 유기 단분자를 이용한 유기 발광소자 기술 등을 응용한다면, 단 시간 내에 실용화도 가능할 것으로 여겨진다.

6. 국내 개발 동향

C₆₀계의 사용을 본격적인 연구개발의 착수 시점으로 보더라도 90년대 초중반에 시작한 외국에 비해 국내 연구는 6~7년 정도 늦은 2000년대 초반부터 시작되었다. 초기의 유기 태양전지에 대한 연구는 부산대 팀에 의해 이루어졌다. 이들은 반도체 고분자인 MEH-PPV와 C₆₀ 유도체인 PCBM이 1:1 비율로 섞인 복합재를 이용한 전지에서 단색광(30 mW/cm², 532 nm) 하 1.2%의 효율을 보고하였고,²⁸ MEH-PPV와 PCBM의 비율을 1:3으로 바꿈으로써 같은 조건에서 2.3%의 에너지 전환 효율을 보였다.³³ 이들의 연구 시작과 더불어 인하대 팀도 유기 태양전지에 대한 연구 결과를 발표하기 시작하였는데, 단분자인 CuPc와 C₆₀의 double layer 구조를 이용하여 백색광(white light, 30 mW/cm²) 하에서 0.81%의 에너지 전환 효율을 보였다.³⁴ 그리고 2003년에는 P3OT와 C₆₀의 복합재를 이용하여 단색광(500 nm, 1.3 mW/cm²)에서 1.74%의 에너지 전환효율을 보고하였다.³⁵ 이러한 초기의 연구들을 바탕으로 이들 팀은 외국 선진 팀들과의 공조하에 좋은 결과들을 계속적으로 내놓고 있는데, 최근의 부산대/UCSB 팀은 optical spacer 개념을 도입하여 5%의 에너지 전환 효율을 발표하고 있다.⁹ 또한 최근에는 서울대, 광주과학기술원, 서강대와 같은 대학을 중심으로 유기 태양전지에 대한 연구가 확대되고 있다. 한편, 한국화학연구원 등의 출연(연)과 삼성SDI 등의 기업연구소에서도 그동안의 염료감응형 유기전지에 대한 연구를 바탕으로 본 나노박막형 유기전지에 대한 연구를 가속화하기 시작하였다. 본 저자 팀에서 제작한 ITO/PEDOT : PSS/P3HT : PCBM/Al 구조의 태양전지는 현재 AM 1.5 조건 하에서 4% 이상의 에너지 전환효율을 구현하고 있으며(그림 10),³⁶ 새로운 donor, acceptor 물질의 합성에도 관심을 기울이고 있다. 결국, 3~4년 전 초기의 국내 유기 태양전지의 효율은 AM 1.5 기준에서 2%정도에 머물고 있었으나, 최근의 유기 태양전지에 대한 연구 확대와 관심은 그 수준을 상당히 끌어올리고 있다. 또한 앞에서 기술한 바와 같이, 현재 국내의 유기 태양전지에 대한 연구 역사는 선진국에 비해 짧고 연구 층도 매우 얇은 편이지만, 유기 태양전지와 비슷한 분야인 유기 발광 소자(organic/polymer light emitting display)에 대한 연구가 지난 10여 년간 국내에서도 활발히

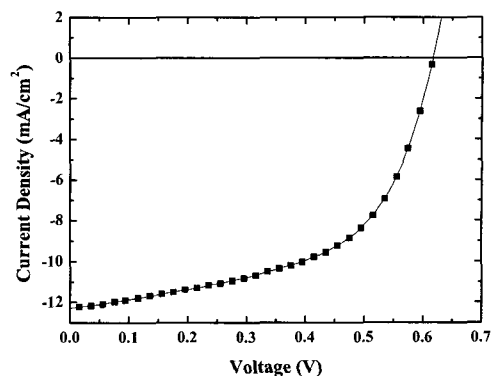


그림 10. Current density-voltage characteristics of a typical organic photovoltaic cells under 100 mW/cm² white light from AM 1.5 solar simulator.

진행되어 왔으며 현재 시제품이 생산되고 있다. 따라서 이러한 기술을 유기 태양전지 개발에 응용한다면 선진국과의 기술 격차는 매우 빠른 시간 내에 줄일 수 있을 것으로 보인다. 또한 신물질이나 신소재 합성기술, 소자 제작기술 등 기반이 되는 기술들도 이미 국내 수준이 상당한 수준에 도달해 있기 때문에 본 분야에 보다 적극적인 연구개발 투자가 이루어진다면 수년 내에 선진국 수준의 결과도 가능하리라고 생각한다. 결국, 본 유기 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.

7. 기술적 난제

앞서 살펴본 대로, 현재 유기 태양전지는 지난 10년간의 연구에 의해 상당한 효율 향상을 보이고 있다. 하지만, 유기 태양전지를 실용화하기 위해서는 아직까지 극복해야 할 많은 문제점들이 남아있다. 그 내용을 정리하면 다음과 같다.

7.1 광 안정성 (Stability & Life Time)

유기물을 사용할때 가장 많이 지적되는 부분이 유기물 자체가 가지는 광 안정성 문제이다. 대부분의 유기물은 자외선에 노출되었을 경우 광산화(photo-oxidation) 현상이 일어나게 되는데, 오랫동안 빛에 노출되면 유기물의 색이 변하고 효율이 급격히 떨어지는 문제점이 있다. 현재 사용되고 있는 PPV 계열의 경우, 이러한 문제점이 두드러지게 나타난다. 이를 극복하기 위해 비교적 안정한 물질인 polythiophene (PT)과 polyfluorene (PF)계 물질이 최근에 많이 연구되고 있다.^{37,38} 하지만 PT는 밴드갭도 작아($E_g < 2$ eV) 태양전지로 사용하기에는 큰 무리가 없으나, PF는 밴드갭이 비교적 큰($E_g > 2$ eV) 물질로서 이용 가능한 빛의 파장이 다소 제한되는 문제점이 있다. 그러므로 PF의 경우, 작은 밴드갭을 가진 물질과 공중합체 형태로 합성을 하여, PF의 안정성을 그대로 유지하면서 태양전지용 물질로 이용하는 방안이 강구되었다.³⁶ 또 한가지 방안으로 소자나 모듈 제조 시 자외선 blocking 층을 상부에 적층하여 유기물의 안정성을 유지시키는 방안도 고려될 수 있다. 결국, 광 안정성과 광 흡수성이 동시에 양호한 새로운 유기계 재료의 개발은 지속적으

로 추구되어야 할 핵심 과제로 볼수 있다.

7.2 유기물의 낮은 전하 이동도 및 전하 주입 (Mobility)

유기 태양전지의 광전류 및 효율을 제한하는 큰 문제 중의 하나는 벌크 상태에서 유기물의 exciton 및 전자, 정공의 낮은 이동도이다. 유기물 반도체는 분자구조 상으로나 결정 구조적으로 결합이 많아 전하 이동도가 무기물에 비해서 매우 낮다. 예를 들면, 반도체 고분자/C₆₀의 경우 매우 높은 전자-정공 분리효율에도 불구하고 광전류가 낮은 이유가 이러한 전하의 낮은 이동도 때문이라고 여겨지고 있다. 또한 유기 반도체에서는 전자의 이동도가 정공의 이동도보다 일반적으로 낮는데, 이러한 낮은 전하 이동도는 유기 발광 소자와 같은 유기 반도체 소자에서도 항상 문제시 되어왔다. 따라서 이의 개선을 위한 많은 연구가 진행되었는데, 박막 제작 시 유기 박막의 morphology를 개선하고 유기 반도체의 결정성을 높이는 방법들이 추구되었다. 이와 더불어 소자 형태에서 전극으로의 전하 주입의 원활함을 위해 전극과 유기 박막 사이에 buffer layer를 첨가하여 전극과 유기물 계면 사이의 에너지 장벽을 낮추주는 방법도 시도되고 있다.

7.3 태양광 스펙트럼 대비 유기물의 비효율적 광에너지 흡수대

유기 태양전지 제조용 물질 중 metallo-phthalocyanine 단분자가 어느 정도 태양광 스펙트럼에 다가서 있지만, 현재 유기 태양전지에 사용되는 상당수의 물질들은 태양광 스펙트럼을 충분히 흡수할 수 있는 파장대를 가지고 있지 않다. 만약 태양광을 충분히 흡수할 수 있는 물질을 사용한다면 더 많은 광전하를 형성시킬 수 있을 것이고, 따라서 높은 효율의 유기 태양전지를 만들 수 있을 것이다. 다음 **그림 11**은 태양광 스펙트럼의 에너지 분포와 현재 많이 사용되고 있는 PPV, P3HT 반도체 고분자의 광 흡수 스펙트럼을 보여주고 있는데, 모두 다 태양광 AM 1.5 스펙트럼의 일부만 흡수하며 특히 장파장 부분의 흡수가 매우 부족함을 볼 수 있다. 따라서 전 파장 영역에 걸쳐 광흡수율이 높은 donor 물질을 개발하는 것이 고효율의 태양전지를 제작하는 또 하나의 관건이라고 하겠다. 즉, low band gap 물질의 개발은 여전히 해결해야 할 큰 과제이다. 최근에 보고된 APFO-Green1 같은 물질은 광흡수를 1000 nm 까지 증가시켰지만 효율은 여전히 높지 못하다. 이 경우 donor의 전하이동도 등이 비교적 낮은 것으로 보여지는데,²³ polythiophene 유도체들처럼 결정성이 우수하면서도 넓은 광흡수 범위를 갖는 물질들을 적극적으로 개발할 필요가 있겠다.

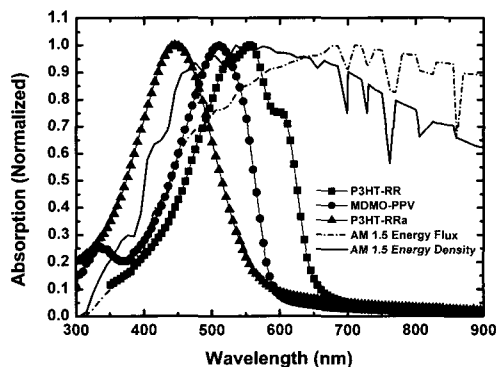


그림 11. Solar spectrum and optical absorption spectra of typical semiconducting polymers.

8. 전망 및 결론

지금까지 나노박막형 유기 태양전지의 원리와 개발 동향, 문제점 등을 짚어 보았다. 아직까지 해결해야 할 문제는 많지만, 값싸고 다양하며 종이처럼 얇아 손쉽게 대면적으로 제작이 가능한 “flexible 태양전지”는 더 이상 현실과 동떨어진 미래의 기술이 아님이 분명하다. 더욱이 현재 실용화의 수준을 밟고 있는 “flexible display”와 함께 사용하기에 알맞은 소자이다. 비록, 유기 태양전지의 효율이 현재 4~5% 정도에 이르고 있지만, 유기 태양전지가 가지고 있는 잠재력과 기술 발전 속도는 머지않아 이러한 문제를 불식시킬 수 있을 것으로 생각된다. 즉, 현재의 수준보다 2배 정도의 효율 증가와 장기 안정성 확보시 급속한 실용화의 바람을 탈 것이 확실하다.

현재 유기 태양전지는 미국, 유럽연합 등 선진국에서 많이 연구되고 있으며, 국내의 수준도 짧은 연구 역사에 비해서 상당한 수준에 도달해 있는 상태이다. 하지만, 태양전지의 전반적인 시장과 기술 발전 추이에 비춰볼 때 현재의 유기 태양전지 기술은 기존의 다른 무기계 전지들에 비해 초기 연구개발 단계에 있음을 역시 부인할 수 없다. 따라서 이같은 현황을 기회로 삼고 국내의 산업적 기반과 연구개발력을 십분 활용한다면 머지않아 세계적인 결과도 선점할 수 있을 것으로 기대된다.

참고문헌

1. G. Hadziioannou, P. F. van Hutten, Editors., “*Semiconducting Polymers: Chemistry, Physics and Engineering*”, WILEY-VCH Verlag GmbH (2000).
2. C. J. Brabec, J. A. Hauch, P. Schilinsky, and C. Waldauf, *MRS Bulletin*, **30**, 50 (2005).
3. C. W. Tang, *Appl. Phys. Lett.*, **48**, 183 (1986).
4. H. Arakawa, Editors, “*Recent Advances in Research and Development for Dye-Sensitized Solar Cells*” CMC, Tokyo (2001).
5. G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelene, F. Wudl, and A. J. Heeger, *Science*, **270**, 1789 (1995).
6. P. Peumans, V. Bulović, and S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.*, **76**, 2650 (2000)
7. M. Reyes-Reyes, K. Kim, and D. L. Carroll, *Appl. Phys. Lett.*, **87**, 83506 (2005).
8. W. Ma, C. Yang, X. Gong, K. Lee, and A. J. Heeger, *Adv. Funct. Mater.*, **15**, 1617 (2005).
9. J. Y. Kim, S. H. Kim, H. -H. Lee, K. Lee, W. Ma, X. Gong, and A. J. Heeger, *Adv. Mater.*, **18**, 572 (2006).
10. M. C. Scharber, D. Mühlbacher, M. Koppe, P. Denk, C. Wadauf, A. J. Heeger, and C. J. Brabec, *Adv. Mater.*, **18**, 789 (2006).
11. J. K. J. van Duren, J. Loos, F. Morrissey, C. M. Leewis, K. P. H. Kivits, L. J. van Ijzendoorn, M. T. Respens, J. C. Hummelene, and R. A. J. Janssen, *Adv. Funct. Mater.*, **15**, 665 (2002).
12. M. Granström, K. Petritsch, A. C. Arias, A. Lux, M. R. Andersson, and R. H. Friend, *Nature*, **395**, 257 (1998).
13. J. Xue, S. Uchida, B. P. Rand, and S. R. Forrest, *Appl. Phys.*

- Lett.*, **85**, 5757 (2004).
14. P. Peuman, S. Uchida, and S.R. Forrest, *Nature*, **425**, 158 (2003).
 15. C. J. Brabec, G. Zerza, N. S. Sariciftci, G. Cerullo, S. De Silvestri, S. Luzatti, and J. C. Hummelen, *Chem. Phys. Lett.*, **340**, 232 (2001).
 16. L. Smilowitz, N. S. Sariciftci, R. Wu, C. Gettinger, A. J. Heeger, and F. Wudl, *Phys. Rev. B*, **47**, 13835 (1993).
 17. I. D. Parker, *J. Appl. Phys.*, **75**, 1656 (1994).
 18. H. Frohne, S. E. Shaheen, C. J. Brabec, D. Muller, N. S. Sariciftci, and K. Meerholz, *Chem. Phys. Chem.*, **3**, 795 (2002).
 19. C. J. Brabec, A. Cravino, D. Meissner, N. S. Sariciftci, T. Fromherz, M. Minse, L. Sanchez, and J. C. Hummelen, *Adv. Funct. Mater.*, **11**, 374 (2001).
 20. H. Kim, S. -H. Jin, H. Suh, and K. Lee, *Proc. of SPIE*, **5215**, 111 (2004).
 21. A. Gadisa, M. Svensson, M. R. Andersson, and O. Inganäs, *Appl. Phys. Lett.*, **84**, 1609 (2004).
 22. Sze, S. M. "Physics of Semiconductor Devices" 2nd ed., Wiley, New York (1981).
 23. X. Wang, E. Perzon, J.L. Delgado, P. de la Cruz, F. Zhang, F. Langa, M. R. Andersson, and O. Inganäs, *Appl. Phys. Lett.*, **85**, 5081 (2004)
 24. J. C. Hummelen, B. W. Knight, F. LePeq, and F. Wudl, *J. Org. Chem.*, **60**, 532 (1995).
 25. S. E. Shaheen, C. J. Brabec, N. S. Sariciftci, F. Padinger, T. Fromherz, and J. C. Hummelen, *Appl. Phys. Lett.*, **78**, 841 (2001).
 26. G. Li, V. Shrotriya, Y. Yao, T. Moriarty, K. Emery, and Y. Yang, *Nat. Mater.*, **4**, 864 (2005).
 27. J. J. M. Halls, K. Pichler, R. H. Friend, S. C. Moratti, and A. B. Holmes, *Appl. Phys. Lett.*, **68**, 3120 (1996).
 28. G. Yu and A. J. Heeger, *J. Appl. Phys.*, **78**, 4510 (1995).
 29. J. J. M. Halls, Presentation in PV-NET Workshop, University of Ljubljana, Slovenia (2003).
 30. P. Peumans and S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.*, **79**, 126 (2001).
 31. S. Uchida, J. Xue, B. P. Rand, and S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.*, **84**, 4218 (2004).
 32. J. Xue, B. P. Rand, S. Uchida, and S. R. Forrest, *Adv. Mater.*, **17**, 66 (2005)
 33. K. Lee and H. Kim, *Curr. Appl. Phys.* **4**, 323 (2004).
 34. Y. -J. Ahn, G. -W. Kang, and C. H. Lee, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **377**, 301 (2002).
 35. M. Lee, I. Yoo, C. H. Lee, D. W. Kim, and I. S. Moon, *Proc. the 4th ICEL*, Jeju, (2003).
 36. H. Kim and S. -J. Moon, *Proc. PVSEC-15*, Shanghai, (2005).
 37. A. Dhanabalan, J. K. J. van Duren, P. A. van Hal, J. L. J. van Dongen, and R. A. J. Janssen, *Adv. Funct. Mater.*, **11**, 255 (2001).
 38. R. Pacios, D. D. C. Bradley, J. Nelson, and C. J. Brabec, *Synth. Met.*, **137**, 1469 (2003).