

## Polymer/fullerene/LiF inter-layer BHJ 유기태양전지의 광학 및 전기적 특성에 대한 연구

송윤석 · 김승주 · 류상욱<sup>†</sup>

<sup>†</sup>단국대학교 전자공학과

## Electrical and optical characterizations of OSCs based on polymer/fullerene BHJ structures with LiF inter-layer

Yoon Seog Song, Seung Ju Kim and S.O. Ryu<sup>†</sup>

<sup>†</sup>Department of Electronics Engineering, Dankook University, Chungnam 330-714, Korea

### ABSTRACT

In this study, we have investigated the power conversion efficiency of organic solar cells utilizing conjugated polymer/fullerene bulk-hetero junction(BHJ) device structures. We have fabricated poly(3-hexylthiophene)(P3HT), poly[2methoxy-5-(3',7'-dimethyloctyl-oxy)-1-4-phenylenevinylene] as an electron donor, [6,6]-phenyl C<sub>61</sub> butyric acid methylester(PCBM-C<sub>61</sub>) as an electron acceptor, and poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonate)(PEDOT:PSS) used as a hole injection layer(HIL), after fabricated active layer, between active layer and metal cathode(Al) deposited LiF inter-layer(5 nm). The properties of fabricated organic solar cell(OSC) devices have been analyzed as a function of different thickness. The electrical characteristics of the fabricated devices were investigated by means J-V, fill factor(FF) and power conversion efficiency(PCE). We observed the highest PCEs of 0.628%(MDMO-PPV:PCBM-C<sub>61</sub>) and 2.3%(P3HT:PCBM-C<sub>61</sub>) with LiF inter-layer at the highest thick active layer, which is 1.3times better than the device without LiF inter-layer.

**Key Words** : P3HT, MDMO-PPV, PCBM-C<sub>61</sub>, BHJ, OSC, LiF inter-layer

### 1. 서 론

유기물 고분자 기반의 소자 제작은 많은 연구를 거쳐 왔고 특히 OLED(Organic Light Emitting Diode)[1], 고분자 Transistor[2], 전자회로[3] 그리고 태양전지[4]에서 많은 발전을 이루어 왔다. 특히 고분자 기반의 소자들은 회계 제작을 하거나, 소자 자체의 무게가 가볍고, 무기물 기반의 소자보다 간단한 공정을 통해 제작 가격이 절감되는 장점을 지니고 있다[5]. 그러나 유기 태양전지는 무기물 기반의 Si태양전지와 비교해 아직까지 안전성이나 효율, 수명에서 매우 불안정한 단점을 지니고 있다. 그렇기에 이러한 단점을 보완 하고자 지금도 많은 연구기관과 대학에서 연구를 진행중에 있다.

최근 Si가격의 상승으로 인해 현 Si기반의 태양전지

의 가격 절감을 하고자 목표로 MDMO-PPV, P3HT등의 고분자와 PCBM-C<sub>61</sub>과 같은 유도체를 통해 고분자 유기태양전지 개발에 대한 연구가 활발히 진행 되고 있다[6-8].

유기태양전지 소자 제작에 대한 주된 공정 프로세서는 이중접합(BHJ : Bulk Hetero Junction)으로 P3HT나 MDMO-PPV 같은 고분자 물질을 전자주개(Donor)와 PCBM-C<sub>61</sub>과 같은 유도체를 클로로벤젠이나 톨루엔과 같은 용매에 용해 시켜 혼합해 줌으로써 P-N 접합의 계면을 넓혀 전자와 정공이 이동하는 거리를 단축 시켜 줌으로써 많은 효율 개선을 보여 주고 있다[9].

현재까지 보고된 유기박막태양전지의 최대 광변화 효율은 지난 몇 년간 급격히 발전을 이루었고 6.5%에 근접한 효율을 보여주고 있다[10].

앞으로 유기박막 태양전지는 대량생산을 통해 저 가격, 저 소비전력 분야에 적용이 될 것으로 예상하고 있

<sup>†</sup>E-mail : ryuso@dankook.ac.kr

으며, 플렉서블 기판을 사용한 신규 응용분야의 창출이 기대된다[11-15].

본 연구에서는 P3HT와 MDMO-PPV를 전자주개(Donor)로 PCBM-C<sub>61</sub>을 전자받개(Acceptor)로 하여 BHJ구조의 유기박막 태양전지를 제작하여 각 두께에 따른 광활성층의 광 흡수성을 분석하고, LiF층을 추가로 증착 하여 그 결과를 소자 효율과 비교함으로써 이 분야의 체계적 기술 발전에 기여하고자 한다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 광활성층 재료

#### 2.1.1. P3HT:PCBM-C<sub>61</sub>

광활성층의 역할을 하는 지역 규칙성(Regioregularity) 폴리3헥실티오펜(P3HT : 광흡수도 파장  $\approx$  443-568 nm)을 다이클로로벤젠(O-Dichlorobenzene(1,2-Dichlorobenzene))에 1.2 wt%의 무게비로 교반 후 40°C에서 각각 용해 시킨 후 1:0.7의 무게비로 다시 6시간 동안 교반하였다.

#### 2.1.2. MDMO-PPV:PCBM-C<sub>61</sub>

폴리 P페닐린비닐렌(MDMO-PPV : 광흡수도 파장 510 nm)을 톨루엔(Toluene)에 0.5 wt%의 무게비로 교반 후 상온에서 각각 12시간 용해 시킨 후 1:4의 무게비로 다시 6시간 교반하였다.

### 2.2. 소자제작

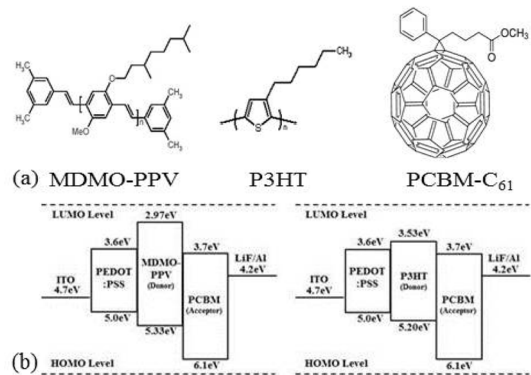
유기박막 태양전지를 제작하기 위하여 ITO(Indium Tin Oxide)가 코팅 되어 있는 소다 석회 유리 기판(ITO/Glass)을 사용하였고 ITO/Glass 기판은 아세톤, 메탄올, DI water, IPA를 이용하여 각각 5분간 초음파 세정을 실시하여 불순물을 제거하였다. ITO 양극은 면 저항이 10 $\Omega/\square$ 의 값을 가지며 두께는 1500Å, 광 투과도는 90%이상으로 포토리소그래피 공정을 통해 전극 패터닝을 실시하였다. 패터닝 된 ITO 전극은 세정 후 전극의 있는 자연적 산화막 제거와 ITO와 광활성층의 접촉면을 개선 시키기 위해 150W, 20mtorr 상태에서 90초간 Ar:O<sub>2</sub>=10:20의 혼합가스에서 Plasma 처리를 실시 하였다. Plasma 처리 후 정공 수송층(Hole Transfer Layer : HTL)으로 사용되는 PEDOT:PSS를 스프인코터를 이용하여 4000 rpm에서 40초간 코팅한 후 90°C에서 1시간 동안 건조시켜 40 nm의 막을 형성하였다. HTL을 형성 후 준비된 광활성 재료들을 동일한 방법으로 각각 500, 1000, 2000 rpm에서 공정한 후 90°C에서 20분간 건조시켜 (P3HT:PCBM-C<sub>61</sub> : 100, 50, 30 nm /

MDMO-PPV:PCBM-C<sub>61</sub> : 200, 150, 90 nm)의 광활성층을 형성하였다. 압력 5 $\times$ 10<sup>-8</sup>torr에서 진공 열증착 장비(SUNICELL PLUS 200)를 사용하여 LiF 5Å과 Al 1200Å의 음극을 형성하여 유기박막태양전지 소자를 제작 한 후 MDMO-PPV:PCBM-C<sub>61</sub>은 110°C에서 20분간, P3HT:PCBM-C<sub>61</sub>은 150°C에서 10분간 후속 열처리를 실시 하여 소자의 전기적 특성 변화를 조사하였다. 건조, 후속 열처리 및 전극 형성 공정을 제외하면 모든 공정은 상온 상압에서 실시 되었고 공정 소자들은 광활성층의 두께와 LiF층의 유무에 의해 분류 되어 졌다. 모든 광흡수 면적은 4 $\times$ 4 mm<sup>2</sup>이다.

## 3. 결과 및 고찰

Fig. 1(a)는 본 연구에서 사용 된 전자주개 물질인 MDMO-PPV와 지역규칙성 P3HT 그리고 전자받개 물질인 PCBM-C<sub>61</sub>의 분자 구조를 보여준다. MDMO-PPV의 특징으로는 클로로벤젠, 톨루엔과 같은 유기 용매에 잘 녹고, HOMO=-5.33eV, LUMO=-2.97eV, 그리고 Energy bandgap은 2.36eV로 주 흡수 파장은 510 nm 대 에서 나타난다. 지역규칙성 P3HT는 MDMO-PPV와 마찬가지로 유기용매에 잘 녹고, HOMO=-5.20eV, LUMO=-3.53e, Energy bandgap은 1.67eV로 주 흡수 파장은 443-568 nm에서 나타난다. 여기서 지역규칙성이란 3번탄소에 핵실기가 결합 된 티오펜 고리가 입체규칙 적으로 머리-꼬리(head-totail)결합을 한 백분율을 의미한다[13].

전자받개 물질인 PCBM-C<sub>61</sub>의 특징 또한 유기 용매에 잘 녹고 HOMO=-6.1eV, LUMO=-3.7eV, Energy bandgap



**Fig. 1.** A chemical structures used in bulk hetero junction active layer (a)MDMO-PPV, P3HT, PCBM-C<sub>61</sub> and (b) an energy band gap diagram of organic solar cell device fabricated in this study.

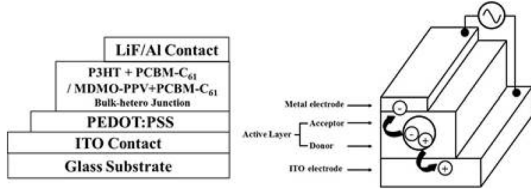


Fig. 2. A cross sectional view of the fabricated devices in this study.

은 2.4eV로 주 흡수 파장은 335 nm대에서 나타난다. 각 재료의 Energy bandgap에 대한 모식도는 Fig. 1(b)를 통해 나타내었고 Fig. 2는 제작된 유기박막태양전지의 구조를 보여준다.

Fig. 3과 4는 각 유기박막태양전지 소자의 두께에 따른 전기적 특성을 보여준다. 광활성층의 두께는 엘립소미터로 측정을 하였고 MDMO-PPV:PCBM-C<sub>61</sub>에서 200nm, P3HT:PCBM-C<sub>61</sub>에서 100 nm를 최대 두께로

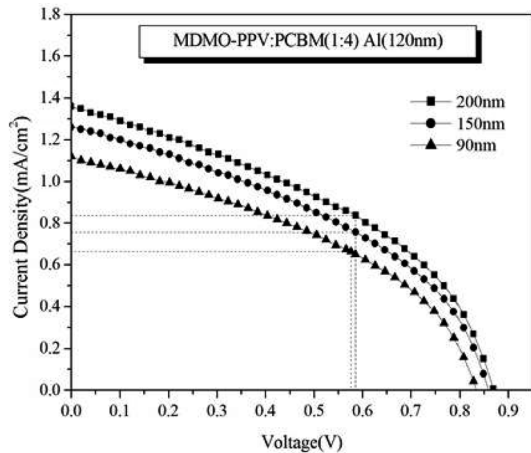


Fig. 3. Current density-Voltage(J-V) characteristics ofMDMO-PPV:PCBM-C<sub>61</sub> post annealed at 110°C for different thickness.

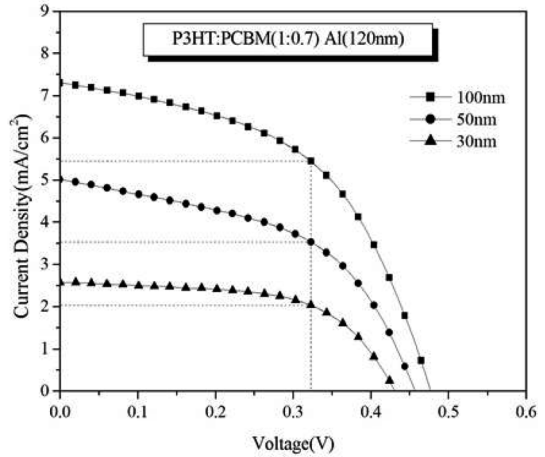


Fig. 4. Current density-Voltage(J-V) characteristics of P3HT:PCBM-C<sub>61</sub> post annealed at 150°C for different thickness.

하였다. 다음 실험에서 우리는 광활성층의 두께가 두꺼워짐에 따라 전기적 특성이 개선 되었음을 확인 할 수 있었고 각 소자에 대한 전기적 특성은 Table 1에 나타내었다.

Lambert-Beer의 법칙에 따르면;

$$T = I/I_0 = 10^{-\alpha \ell} \tag{1}$$

이식에서 I와 I<sub>0</sub>는 입사광과 투과광이고, T는 투과율이다. α는 물질의 광흡수 계수를 나타내며 ℓ은 빛이 재료를 통해 이동하는 거리이다. 우리는 이 실험에서 두께를 제외하고 같은 광활성층을 사용하였기에 주된 파라미터는 ℓ이라는 것을 알 수 있고 이로 인해 광활성층이 두꺼운 소자에서 낮은 투과도(즉, 높은 광흡수도)를 갖는다는 것을 Fig. 5의 UV-absorption 분석결과를 통해 나타내었다.

그러나 선행 연구자 M. Lenses *et al.*의 전 논문

Table. 1. Electrical characteristics(J<sub>sc</sub>, V<sub>oc</sub>, FF and PCE) of each devices classified according to different thickness.

Material	P3HT:PCBM-C <sub>61</sub>			MDMO-PPV:PCBM-C <sub>61</sub>		
	100 nm	50 nm	30 nm	200 nm	150 nm	90 nm
PCE(%)	1.8	1.1	0.656	0.490	0.442	0.381
FF(%)	50.8	50.1	58.8	41.5	40.8	40.8
J <sub>sc</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	7.3	5	2.6	1.4	1.3	1.1
V <sub>oc</sub> (V)	0.474	0.454	0.434	0.868	0.858	0.838
R <sub>shunt</sub> (kΩ)	1.98	1.73	8.02	37.52	39.54	41.76
R <sub>series</sub> (kΩ)	0.109	0.138	0.184	3.24	3.12	3.39

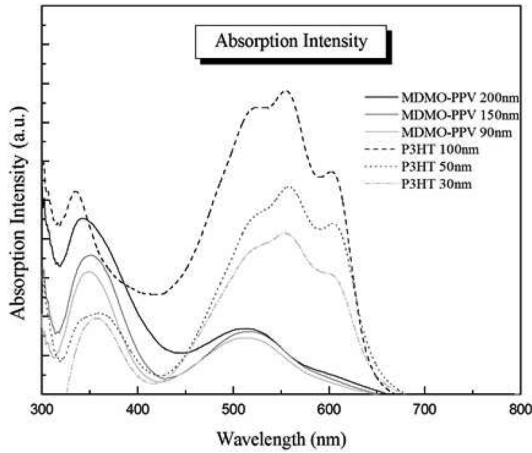


Fig. 5. UV absorption intensity curves of the devices for different thickness.

서단락전류가 증가하면 곡선인자가 저하되는 이유로 효율은 광활성층 두께의 증가가 변환효율을 개선시키지 않는다고 보고되었다[17]. 그 이유로는 재결합 손실과 광전하의 제한된 공간전하의 존재로부터 곡선인자가 감소한다는 이유 때문이다. 하지만 선행된 연구에서의 광활성 두께는 128 nm와 368 nm의 두께에서의 비교이고, 본 논문에서의 광활성층 두께는 가장 두꺼웠을 때 MDMO-PPV:PCBM- $C_{61}$  소자에서 200 nm, P3HT:PCBM- $C_{61}$ 에서 100 nm의 값을 가졌기 때문에, Lense가 주장했던 공간전하 제한전류와 짧은 이동거리, 수명시간에 따른 캐리어 재결합에 의한 효율 저하는 발생하지 않았고 광활성층의 두께가 증가함에 따라 광흡수도는 증가하기 때문에 전기적인 특성이 향상 되었다고 판단한다.

Fig. 6은 가장 좋은 전기적 특성을 보여준 소자의 광활성층과 음극 사이에 LiF inter-layer 5Å를 추가로 증착한 전기적 특성을 보여주고 이 결과는 Table 2에 정

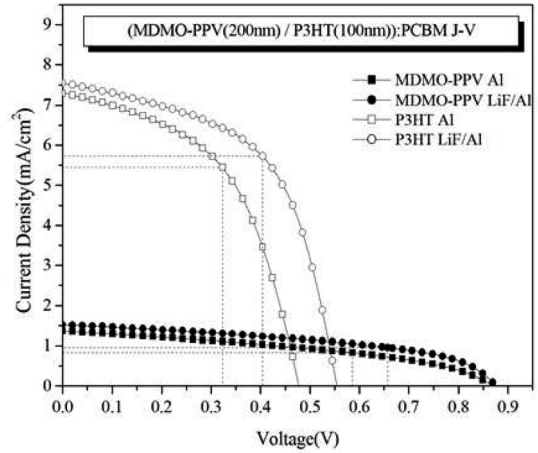


Fig. 6. Current density-Voltage(J-V) characteristics of MDMO-PPV:PCBM- $C_{61}$  and P3HT:PCBM- $C_{61}$  with LiF inter-layer.

리 하였다. LiF inter-layer가 포함된 가장 두꺼운 소자에서는 (P3HT:PCBM- $C_{61}$  :  $J_{sc}$ =7.6 mA/cm<sup>2</sup>,  $V_{oc}$ =0.555V, FF=55.1%, PCE=2.3% / MDMO-PPV:PCBM- $C_{61}$  :  $J_{sc}$ =1.5 mA/cm<sup>2</sup>,  $V_{oc}$ =0.878V, FF=47%, PCE=0.628%)로 각각 기존의 소자보다 PCE가 27, 28%이상 개선 되는 것을 확인 할 수 있었다.

일반적으로 알려진 LiF inter-layer의 역할로는 AI 전극의 유효 일함수를 낮춰주고 쌍극자 형성으로 인해 유기 박막층과 AI전극 사이에서의 상호작용을 하며 AI 증착시 뜨거운 AI 원자로부터 유기 박막 보호를 하는 것이다[18]. 본 연구에서는 LiF를 사용하였을 때 광흡수도의 변화를 알아보기 위해 LiF inter-layer가 증착 되어진 소자에 대한 UV-absorption을 Fig. 7을 통해 나타내었다.

그러나 LiF inter-Layer가 추가로 증착 된 소자나 그렇지 않은 소자에서의 광흡수도의 차이는 거의 발견할

Table 2. Electrical characteristics( $J_{sc}$ ,  $V_{oc}$ , FF and PCE) of each devices classified according to with LiF inter-layer and as deposited.

Materials	P3HT:PCBM- $C_{61}$		MDMO-PPV:PCBM- $C_{61}$	
	As deposited	LiF(0.5nm)	As deposited	LiF(0.5nm)
PCE(%)	1.8	2.3	0.490	0.628
FF(%)	50.8	55.1	41.5	47
$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	7.3	7.6	1.4	1.5
$V_{oc}$ (V)	0.474	0.555	0.868	0.878
$R_{shunt}$ (k $\Omega$ )	1.98	2.44	37.52	43.11
$R_{series}$ (k $\Omega$ )	0.109	0.09	3.24	1.7

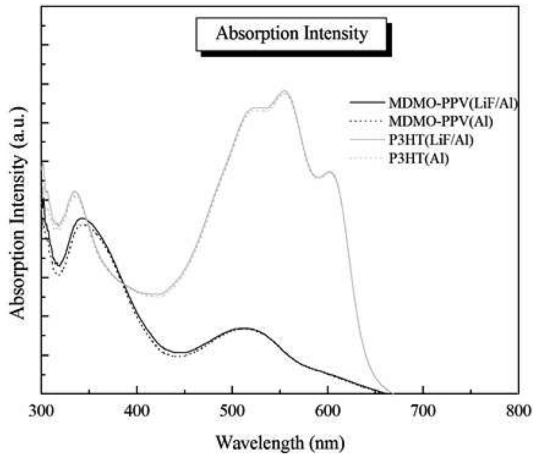


Fig. 7. UV absorption intensity curves of the devices with LiF inter-layer and as deposited.

수 없었다. 하지만 Table. 2에서의 결과와 같이 소자의 전기적 특성이 증가 되었고 그 이유를 찾기 위해 LiF inter-layer를 사용하였을 때 태양전지의 곡선인자에 영향을 미치는 직렬저항( $R_{series}$ )과 병렬저항( $R_{shunt}$ )을 살펴보았다. LiF inter-layer를 사용하였을 때의 저항 특성은 P3HT:PCBM- $C_{61}$ ( $R_{series}$ : 0.109  $\rightarrow$  0.090k $\Omega$ ,  $R_{shunt}$ =1.98  $\rightarrow$  2.44k $\Omega$ )으로 MDMO-PPV:PCBM- $C_{61}$ ( $R_{series}$ : 3.24  $\rightarrow$  1.70k $\Omega$ ,  $R_{shunt}$ =37.52  $\rightarrow$  43.11k $\Omega$ )로 변화 되는 것을 확인 하였고 직렬저항의 감소와 병렬저항의 증가로 인한 FF의 개선이 광변화 효율을 증가 시킬 수 있는 요인 되었다고 판단한다.

#### 4. 결 론

P3HT와 MDMO-PPV, PCBM- $C_{61}$ 을 사용하여 BHJ 구조의 유기박막태양전지를 제작하여 전기적 특성과 그에 따른 광학적 특성을 분석함으로써, 유기박막 태양전지 성능과의 상관관계를 연구하였다. 흡수되는 광량은 태양전지 효율과 직접적 연관성이 있으므로, 본 연구에서는 광활성층의 두께를 다른 변수로 하여 광흡수량과 유기박막 태양전지 성능 사이에 밀접한 상호관계가 있음을 알 수 있었고 또한 유기박막 태양전지의 성능을 개선시키기 위해 LiF inter-layer를 추가 증착 함으로써 이에 따른 광학적 특성과 전기적 특성에 대한 연구를 실시 하였다. LiF inter-layer를 추가 증착 한 MDMO-PPV:PCBM- $C_{61}$  소자에서는  $V_{oc}$ =0.878V,  $J_{sc}$ =1.5, FF=47, PCE=0.628으로 LiF inter-layer를 증착하지 않은 소자보다 PCE가 28%이상 개선 되었고 P3HT:PCBM- $C_{61}$  소자에서는  $V_{oc}$ =0.555V,  $J_{sc}$ =7.6, FF=55.1, PCE=2.3

으로 기존 소자보다 PCE가 27%이상 개선 되었음을 확인 할 수 있었다. 전기적 특성 결과를 토대로 광학적 특성을 관찰 하였을 때 큰 변화를 찾지 못해 이를 토대로 LiF inter-layer를 추가 증착 함으로써 광활성층과 전극 사이의 계면 특성이 소자의 특성을 결정한다는 것을 관찰하였다.

#### 감사의 글

이 연구는 단국대학교 대학원 연구보조장학금의 지원으로 이루어진 것임.

#### 참고문헌

1. 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.
2. J. Krumm, E. Eckert, W. H. Glauert, A. Ullmann, W. Clemens, "A Polymer Transistor Circuit Using PDHTT", *IEEE Electron Device Letters*, Vol. 25, pp. 399-401, 2004.
3. C. J. Drury, C. M. J. Mustsaers, C. M. Hart, M. Matters, D. M. de leeuw, "Low-cost all-polymer integrated circuits", *Applied Physics Letters*, Vol. 73, pp. 108-110, 1998.
4. Y. Kim, K. Lee, N. E. Coates, D. Moses, T. Nguyen, M. Dante, A. J. Heeger, "Efficient Tandem Polymer Solar Cells Fabricated by All-Solution Processing", *Science*, Vol. 317, pp. 222, 2000.
5. S. Forrest, P. Burrows, M. Thompson, "The dawn of organic electronics", *IEEE Spectrum*, Vol. 37, pp. 29-34, 2000.
6. N. Serdar Sariciftci, A. J. Heeger, "Handbook of organic Conductive Molecules and Polymers", Wiley, New York, Vol. 1(Ed:H. S. Nalwa), 1997.
7. G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelen, F. Wudl, A. J. Heeger, "Polymer Photovoltaic Cells:Enhanced Efficiencies via a Network of Internal Donor-Acceptor heterojunctions", *Science*, Vol. 270, pp. 1789-1791, 1995.
8. Christoph J. Brabec, N. Serdar Sariciftci, Jan C. Hummelen, "Plastic Solar Cells", *Advanced functional materials*, Vol. 11, pp. 15-26, 2001.
9. L. Smilowitz, N. S. Sariciftci, R. Wu, C. Gettinger, A. J. Heeger, F. Wudl, "Photoexcitation spectroscopy of conducting-polymer- $C_{60}$  composites:Photoinduced electron transfer", *The American Physical Society*, Vol. 47, pp. 835-842, 1993.

10. H. Y. Chen, J. Hou, S. Zhang, Y. Liang, G. Yang, Y. Yang, L. Yu, Y. Wu, and G. Li, "Polymer solar cells with enhanced open-circuit voltage and efficiency," *Nature Photonics*, Vol. 3, pp. 649-653, 2009.
11. M. Drees, R. M. Davis and J. R. Hefflin, "improved morphology of polymer-fullerene photovoltaic devices with thermally induced concentration gradients", *Journal of applied physics*, Vol. 97, pp. 036103-1-3, 2005.
12. H. Hoppe, T. Glatzel, M. Niggemann, W. Schwinger, F. Schaeffler, A. Hinsch, M. Chu. L. Steiner and N. S. Sariciftci, "Efficiency limiting morphological factors of MDMO-PPV:PCBM plastic solar cells", *Thin solid films*, Vol. 587, pp. 511-512, 2006
13. H. Sirringhaus, P. J. Brown, R. H. Friend, M. M. Nielsen, K. Bechaard, B. M. W. Langeveld-Voss, A. J. H. Spiering, R. A. J. Janssen, E. W. Meijer, P. Herwig and D. M. de leeuw, "Two-dimensional charge transport in self-organized, high-mobility conjugated polymers", *Nature*, Vol. 401, pp. 685-688, 1999.
14. G. Wang, J. Swensen, D. Moses and A. J. Heeger, "Increased mobility from regioregular poly(3-hexylthiophene) field-effect transistors", *Journal of applied physics*, Vol. 95, pp. 316-322, 2004
15. Cugolar, U. Giovanella, P. D. Gianvincenzo, F. Bertini, M. Catellani and S. Luzzati, "Thermal characterization and annealing effects of polythiophene/fullerene photoactive layers for solar cells", *Thin solid films*, Vo. 489, pp. 511-512, 2006.
16. M. Lenes, L. J. A. Koster, "Thickness dependence of the efficiency of polymer:fullerene bulk heterojunction solar cells", *Applied physics letters*, Vol. 88, pp. 243502-1-3, 2006
17. Christoph J. Brabec, Sean E. Shaheen, Christoph Winder, N. Serdar Sariciftci, Patrick Denk, "Effect of LiF/metal electrodes on the performance of plastic solar cells", *Applied physics letters*, Vol. 80, pp. 1446988-1-3, 2002.

---

접수일: 2011년 1월 14일, 심사일: 2011년 2월 21일,  
 게재확정일: 2011년 2월 28일