PEDOT:PSS 정공 수송층에 금 나노입자를 첨가한 유기태양전지의 제작 및 특성 연구

김성호 · 최재영 · 장호정[†]

단국대학교 전자공학과

Fabrication and Characterization of Organic Solar Cells with Gold Nanoparticles in PEDOT:PSS Hole Transport Layer

Seung Ho Kim, Jae Young Choi and Ho Jung Chang[†]

Department of Electronic Engineering, Dankook University, 29 Anseodong, Cheonan-si, Chungnam 330-714, Korea

(2013년 6월 12일 접수: 2013년 6월 24일 수정: 2013년 6월 26일 게재확정)

초 록: 본 논문은 캐리어의 이동도 및 전도도를 개선하고, 흡수된 빛의 이동 경로를 증가시켜 광흡수도를 높이기 위하여 정공 수송층 재료에 금 나노입자를 첨가하여 유기태양전지를 제작하였다. 광활성층으로는 P3HT와 PCBM의 bulk-heterojunction 구조를 사용하였다. 유기태양전지에서 금 나노입자를 첨가한 정공 수송층의 효과를 관찰하기 위하여 금 나노입자의 첨가량(0, 0.5, 1.0 wt% Au)과 열처리온도(상온, 110°C, 130°C, 150°C)에 따른 광학적 · 전기적 특성을 조사하였다. 최대전력변환효율을 갖는 유기태양전지는 0.5 wt% 금 나노입자 첨가한 소자와 130°C에서 열처리한 소자에서 관찰되었다. 이때 유기태양전지의 전기적 특성은 금 나노입자를 0.5 wt% 첨가한 경우, 단락전류밀도, 곡선인자 및 전력변환효율은 각각 10.2 mA/cm², 55.8% 및 3.1%로 나타났으며, 130°C에서 열처리한 경우, 12.0 mA/cm²의 단락전류밀도와 64.2%의 곡선인자를 가지며, 4.0%의 전력변환효율이 관찰되었다.

Abstract: In this paper, organic solar cells(OSCs) based on bulk-heterojunction structures were fabricated by spin coating method using polymer P3HT and fullerene PCBM as a photoactive layer. The fabricated OSCs had a simple glass/ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Al structures. The photoactive layer of mixed P3HT:PCBM was formed with 1:1 weight ratio. The hole transport layer(HTL) was used conducting polymer PEDOT:PSS concentration with gold nanoparticles. The annealing temperature and concentration of nanoparticles in HTL were verified to improve the OSC characterization. The percentage of gold nanoparticles in HTL were 0.5 wt% and 1.0 wt%, and the surface morphology, electrical properties and absorption intensities were investigated. The devices were 0.5 wt%, and the highest 3.1% of the powder conversion efficiency(PCE), 10.2 mA/cm² of the maximum short circuit current density(J_{SC}), 0.535V of the open circuit voltage(V_{OC}) and 55.8% of the fill factor(F.F) could be obtained when the nanoparticle concentration was 0.5 wt%. The annealing temperature of HTL was 110°C, 130°C, 150°C in vacuum oven and measured the absorption intensities, surface morphology, crystallinity and electrical properties were investigated. The best property was obtained in HTL annealed at 130°C for gold nanoparticles of 0.5 wt%, showing that J_{SC}, V_{OC}, F.F and PCE were about 12.0 mA/cm², 0.525V, 64.2% and 4.0%, respectively.

Keywords: organic solar cell, Au nanoparticle, PEDOT:PSS, hole transport layer, power conversion efficiency

1. 서 론

최근 화석연료의 과다 소모로 인한 대기 오염과 이산화탄소의 발생으로 인한 지구 온난화의 영향으로 무공해의 에너지원에 대한 관심이 고조되고 있다. 태양광, 풍력, 지열, 소수력 등 다양한 대체에너지 중 태양광에 대하여 중

요성과 개발에 대한 필요성이 날로 증가되고 있다. 특히, 유기반도체를 이용한 광전변환소자로서 유기태양전지는 여러 장점으로 인하여 활발히 연구되고 있다.¹⁾ 즉, 유기태양전지는 용액공정에 의한 간단한 제조공정과 유기 재료의 합성 시 에너지 밴드갭의 용이한 조정과 휨성(flexible) 기판 위에 적용 가능성 등의 장점을 가지고 있어 차세대

[†]Corresponding author
E-mail: hjchang@dankook.ac.kr

© 2013, The Korean Microelectronics and Packaging Society

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License(<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

그린(green)소자로서 활발하게 연구가 진행되고 있다.¹⁻³⁾ 유기태양전지에 대한 연구는 소자(devices)구조의 개선과 더욱 안정되고 엑시톤(exciton)의 효율적인 생성을 위한 우수한 재료의 개발이 중요한 과제로 되고 있다. 유기태양전지에서 소자구조개선의 경우에는 광활성층의 구조개선, 양극과 음극의 위치를 바꾸는 역구조(inverted)태양전지, 금속전극의 일함수 값을 조절하기 위한 합금 사용 등의 연구가 이루어지고 있으며, 새로운 물질의 개발과 적용의 방향에서는 광흡수가 양호하고 전하 이동도가 우수한 결정성 고분자 등의 연구가 이루어지고 있다.¹⁾

유기태양전지에 앞서 유기발광다이오드(organic light emitting diode)에서 소자의 발광효율을 개선하기 위하여 여러 가지 방법들이 시도가 되었다. 특히 유기물질과 금속전극간 계면항상을 도모하기 위한 유기물질과 금속전극 사이에 LiF(lithium fluoride)를 중간층으로 삽입하거나 열처리(post annealing)과정을 통하여 접촉저항을 줄이는 등의 시도가 진행되어 왔다.⁴⁾ 현재 상업적으로 이용되는 유기태양전지 분야에서 변환효율 기록은 염료감응형 태양전지로 약 11%의 최고값을 나타내고 있다.⁵⁾ 태양전지는 1839년 프랑스의 물리학자 Becquerel이 전해질 속에 담긴 전극에 빛을 조사할 때 발생하는 광전효과(photovoltaic effect)를 처음 발견하였으며⁶⁾, 1954년 Bell Telephone 연구소에서 5% 효율의 p-n접합 실리콘 태양전지 개발을 시작으로 태양전지는 차세대 에너지 자원으로 주목 받게 되었다.⁷⁾ 유기태양전지는 1983년 미국 Eastman Kodak사의 Tang박사에 의해 발표되면서 주목 받기 시작하였다.⁸⁾ 당시 제작된 유기태양전지는 ITO전극과 Al전극 사이에 bi-layer 구조로 p-형 재료인 CuPc와 n-형 재료인 perylene diimide계열을 사용하였고, AM1.5 조건에서 약 1%의 변환효율을 나타내었다. 이후 급속한 발전이 이루어지면서 Sariciftci⁹⁾, Grätzel¹⁰⁾, Heeger²⁾ 등의 연구그룹을 거치면서 염료/TiO₂¹⁰⁾, 고분자/PCBM¹¹⁻¹²⁾, 고분자-C₆₀ 혼합형⁹⁾, 고분자/고분자 혼합형¹³⁻¹⁴⁾ 등의 다양한 종류의 유기태양전지가 개발 및 연구되었다¹⁵⁾. 또한 유기태양전지의 효율을 향상시키기 위하여 도너(donor)/억셉터(acceptor) 재료의 합성 비율과 열처리 조건에 대한 연구가 진행되었으며, 2007년 Heeger그룹에서 탠덤구조의 유기태양전지로 6.5%의 변환효율을 달성하였다.^{2,11-12)} 최근에는 재료개발¹⁵⁾, 표면처리기술¹⁶⁾, 소자구조 변화²⁾, 열처리 조건^{4,12,17-18)} 등 유기태양전지 제조공정에 대한 연구가 활발히 진행되고 있으며, 효율 향상을 위한 다각적인 연구들이 진행되고 있다.

본 논문에서는 캐리어의 이동도(mobility) 및 전도도(conductivity)를 개선하고¹⁹⁾, 흡수된 빛의 이동 경로를 증가시켜 광흡수도(absorption intensity)를 높이기 위하여 정공 수송층(hole transport layer, HTL) 재료에 금(Au) 나노입자를 첨가하여 유기태양전지를 제작하였다. 금 나노입자를 코팅한 ITO투명전극의 효과적인 전하 수집은 금 나노입자가 가지는 우수한 전도도, 높은 일함수와 매끄러

운 표면 형상 형성에 기인되기 때문이다¹⁹⁾. 광활성층으로는 P3HT와 PCBM의 혼합된 bulk-heterojunction(BHJ)구조를 사용하였다. 유기태양전지에서 금 나노입자를 첨가한 정공 수송층의 효과를 관찰하기 위하여 금 나노입자의 첨가량과 열처리온도에 대한 광학적·전기적 특성을 조사하였다. 유기태양전지의 변환효율 개선을 위해 첨가한 금 나노입자의 크기는 10 nm이며, 0.0 wt%, 0.5 wt%, 1.0 wt% 농도 비율로 첨가하여 금 나노입자 첨가량에 따른 유기태양전지의 특성변화를 조사하였다. 또한, 정공 수송층의 열처리온도에 대한 유기태양전지의 특성변화는 110°C, 130°C, 150°C의 온도로 1시간 동안 열처리(annealing)하여 조사하였다. 이렇게 제작된 유기태양전지의 변환효율(power conversion efficiency, PCE)과 전류밀도-전압(current density-voltage, J-V)특성은 ORIEL사의 Solar Simulator를 이용하여 측정하였으며, 광흡수도는 UV-Vis spectroscopy를 이용하여 측정하였다. 금 나노입자의 첨가량 및 열처리온도에 따른 표면 상태 및 결정화는 Atomic Force Microscope(AFM)과 X-ray Diffraction(XRD)를 이용하여 조사하였다.

2. 실험방법

유기태양전지는 substrate/anode/HTL/active layer/cathode 구조로 제작하였다. 이때 기판은 ITO투명전극이 코팅된 glass기판을 사용하였으며, ITO투명전극은 양극(anode)으로 적용된다. ITO투명전극은 두께 150 nm, 면저항 10 Ω/□, 투과도 95% 이상의 특성을 갖는다. 정공 수송층 재료로는 전도성 고분자 물질인 PEDOT:PSS [poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate)] (Clevios AI 4083, H.C. Starck)를 이용하였으며, 캐리어의 이동도 및 전도도를 개선하고, 흡수된 빛의 이동 경로를 증가시켜 광흡수도를 높이기 위해 금 나노입자(10 nm, Sigma-Aldrich)를 0.5 wt%와 1.0 wt%를 첨가하였다. 정공 수송층 재료는 PEDOT:PSS에 금 나노입자를 첨가하여 250 rpm으로 12시간 교반하여 준비하였다. 광활성층(active layer) 재료는 도너 물질로 P3HT를, 억셉터 물질로 PCBM를 사용하였다. 도너와 억셉터 물질은 유기용매인 디클로로벤젠(dichlorobenzene)을 사용하여 250 rpm, 60°C에서 24시간 동안 각각 교반한 후 1:1 중량 비율로 섞은 후 다시 20시간 동안 교반하였다.

유기태양전지 소자용 기판(ITO/glass)은 아세톤(acetone), 메탄올(methanol), D.I. water, 이소프로필 알콜(isopropyl alcohol)을 사용하여 초음파 세척기를 이용하여 1차 세정을 하였다. 소자제작을 위해 세정한 기판에 필요한 전극을 만들기 위하여 포토리소그래피(photolithography) 공정으로 패터닝 한 후, 기판에 남아있는 이온 등의 미세 불순물을 제거하기 위하여 같은 방법으로 2차 세정을 하였다. 정공 수송층을 코팅하기 전, ITO투명전극과 유기물과의 계면접착력(adhesion), 면저항(sheet resistance) 및

표면 거칠기(surface roughness) 특성을 향상시키기 위하여 플라즈마 처리를 하였다. 이때 플라즈마 처리는 플라즈마 챔버에서 산소(O_2)와 아르곤(Ar)의 혼합가스(2:1비율)로 100W의 RF파워로 120초간 처리하였다. 플라즈마 처리한 ITO기판 위에 금 나노입자를 첨가한 PEDOT:PSS 정공 수송층을 3000 rpm으로 40초간 스핀 코팅한 후, 진공오븐(vacuum oven)에서 상온, $110^\circ C$, $130^\circ C$, $150^\circ C$ 의 온도로 1시간 동안 열처리를 하였다. 열처리한 정공 수송층 위에 광활성층 재료를 500 rpm으로 40초간 스핀 코팅한 후, 진공오븐에서 $130^\circ C$ 로 10분간 열처리를 하였다. 이때 스핀 코팅한 광활성층의 두께는 약 80 nm이다. 유기태양전지 소자의 음극으로 알루미늄(Al)을 이용하였다. Al 음극은 열처리한 광활성층 위에 metal chamber (SUNICELL PLUS 200)에서 1.7×10^{-7} torr의 고진공 상태에서 열증착(thermal evaporation)방식으로 제작하였다. Al 음극의 두께는 약 150 nm이다. 이렇게 제작된 소자는 진공 오븐에서 $130^\circ C$ 에서 5분간 열처리 공정을 하였다.

Fig. 1은 본 연구에서 제작한 소자 구조 및 에너지밴드를 나타내었다.

이렇게 제작된 유기태양전지는 UV-Vis spectroscopy를 이용하여 광흡수도를 측정하였다. 저항(직렬저항(R_s), Shunt저항(R_{sh})), 변환효율과 J-V 곡선 등의 전기적 특성은 ORIEL사의 Solar Simulator를 이용하여 AM1.5, 100 mW/cm^2 의 조건에서 측정하였다. 열처리온도에 따른 정공 수송층의 표면 상태 및 결정화 등의 미세조직의 변

Fig. 1. Schematic diagram of (a) device structure (b) energy band diagram of organic solar cells.

Fig. 2. J-V characteristics of organic solar cells added with gold nanoparticles in hole transport layer.

화를 관찰하기 위하여 AFM과 XRD(D8Advance X-ray Diffractometer, Bruker AXS Inc.)를 이용하여 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 금 나노입자 첨가량에 따른 유기태양전지의 특성

캐리어의 이동도 및 전도도를 개선시키고, 흡수된 빛의 이동 경로를 증가시켜 광흡수도를 높이기 위하여 정공 수송층 재료에 금 나노입자를 첨가하여 유기태양전지를 제작하였다. 유기태양전지의 최적화를 위하여 PEDOT:PSS에 금 나노입자의 첨가량에 따른 전기적 특성 및 광흡수도를 측정하여 비교하였다. 정공 수송층과 광활성층의 두께를 각각 40 nm와 80 nm로 동일하게 준비하였다.

Fig. 2는 금 나노입자량에 따른 J-V곡선을 나타냈으며, 유기태양전지에 대한 전기적 특성은 Table 1에 정리하였다. 유기태양전지의 전기적 특성은 PEDOT:PSS에 첨가된 금 나노입자의 첨가량에 따라 달라지는 것으로 나타났다. 유기태양전지는 직렬저항(R_s) 값이 감소함에 따라 향상되는 것으로 알려졌다¹⁹⁻²⁰). 유기태양전지에서 직렬저항은 태양전지 내 유기물/전극간 접촉저항, 즉 광활성층/전극간의 기생저항을 포함한 저항손실(ohmic loss)을 나타내며²⁰), 높은 전기전도도는 직렬저항을 감소시켜 태양전지의 내부전기장을 효과적으로 증가시킬 수 있기 때문이다.²¹) 금 나노입자 첨가에 따른 유기태양전지의 직렬저항의 변화는 금 나노입자가 첨가되지 않은 경우와 0.5 wt% 첨가된 경우 각각 243.45Ω 과 242.13Ω 으로 나타났으며, 1.0 wt% 첨가된 경우 348.27Ω 으로 증가하는 것으로 나타났다. 따라서 가장 높은 전기전도도는 직렬저항이 가장 낮은 0.5 wt% 금 나노입자가 첨가된 유기태양전지에서 나타났다. 이는 첨가된 금 나노입자가 가지는 우수한 전도도, 높은 일함수와 매끄러운 표면 형상 형성에 기인되기 때문이다¹⁹). 금 나노입자의 첨가량에 따른 유기태양전지의 전력변환효율은 금 나노입자를 첨가하지 않은 경우

Table 1. Electrical properties of OSC with gold nanoparticles in hole transport layer.

	$V_{oc}(V)$	$J_{sc}(mA/cm^2)$	F.F(%)	PCE(%)	$R_{SH}(\Omega)$	$R_S(\Omega)$
without NPs	0.525	10.1	55.4	2.9	7.36k	243.45
0.5 wt%	0.535	10.2	55.8	3.1	8.06k	242.13
1.0 wt%	0.565	8.7	48.4	2.4	6.41k	348.27

* R_{SH} : shunt resistance, R_S : series resistance (R_{SH} and R_S measured by using solar simulator)

Fig. 3. Absorption intensities of organic solar cells with different Au nanoparticles in the hole transport layer.

2.9%로 나타났으며, 금 나노입자가 0.5 wt% 첨가된 경우 3.1 wt%로 증가하였다. 또한, 단락전류밀도(J_{sc})는 $10.1 mA/cm^2$ 에서 $10.2 mA/cm^2$ 로 다소 증가하였다. 반면, 금 나노입자의 첨가량이 1.0 wt%로 증가한 경우 유기태양전지의 전력변환효율과 단락전류밀도는 금 나노입자를 첨가되지 않은 소자보다 낮게 감소하였다.

Fig. 3은 금 나노입자의 첨가량이 따른 유기태양전지의 광흡수도를 나타내었다. PEDOT:PSS에 첨가된 금 나노입자의 첨가량에 따른 유기태양전지의 광흡수도는 파장에 따라 변하는 것으로 나타났다. 광흡수도의 변화는 320 nm와 500-570 nm 부근에서 관찰되었으며, 이외 파장영역에서는 거의 유사한 경향을 갖는 것으로 나타났다. 유기태양전지의 광흡수도는 금 나노입자가 0.5 wt% 첨가되었을 때 가장 높게 관찰되었다. 파장이 320 nm 부근의 광흡수도는 금 나노입자가 첨가되지 않은 소자에서 낮게 나타났으며, 파장이 500-570 nm 부근에서는 0.5 wt%의 금 나노입자가 첨가되었을 때 가장 높은 광흡수도가 관찰되었다. 이렇게 파장에 대한 광흡수도의 변화는 첨가된 금 나노입자의 크기와 첨가량에 따라 광을 흡수하는 영역의 변화가 일어나기 때문이다.²²⁾

금 나노입자의 첨가량에 따른 광흡수도의 결과는 Table 1에서 나타나는 유기태양전지의 전기적 특성 결과와 유사한 경향성을 갖는 것으로 나타났다. Table 1에서 살펴보면 0.5 wt% 금 나노입자를 첨가했을 때 유기태양전지의 효율이 가장 높게 측정되었으며 1.0 wt% 금 나노입자가 첨가된 유기태양전지는 효율이 감소되었다. 이러한 현

Fig. 4. Sheet resistance of PEDOT:PSS hole transport layer at various gold nanoparticles concentration on the glass substrate.

상은 실리콘 태양전지에 적용되는 texturing에 의한 빛의 광학적 가둠(optical confinement, light trapping) 효과와 유사한 현상이 나타나며, 금속 나노입자가 일정량 이상 첨가되면 빛의 흡수율보다 반사율이 높아지기 때문에 오히려 태양전지의 효율을 감소시키게 된다.

Fig. 4는 금 나노입자의 첨가량에 따른 정공 수송층의 면저항을 나타내었다. 면저항은 4-point probe를 이용하여 측정하였으며, 금 나노입자가 첨가됨에 따라 유기태양전지의 면저항이 감소하는 것으로 나타났다. 이와 같은 면저항의 감소는 금 나노입자의 높은 전도도 뿐만 아니라 금 나노입자에서 발생하는 표면 플라즈몬 효과로 인하여 순수한 PEDOT:PSS에 비해 캐리어 이동도가 향상되어 전기전도도가 향상되는 것이다.

3.2. 정공 수송층의 열처리온도에 따른 유기태양전지의 특성

앞 절에서 금 나노입자의 첨가량에 따른 유기태양전지의 광학적 · 전기적 특성을 조사하였으며, 0.5 wt%의 금 나노입자가 PEDOT:PSS에 첨가되었을 때 최대 전력변환 효율(3.1%)이 얻어졌다. 유기물은 적절한 열처리 공정을 통해 캐리어의 이동 경로(percolation paths)를 조성해주는 역할을 하며, 유기물과 전극 사이의 결함(defect)을 줄여 줌으로써 계면 특성을 향상시키게 된다. 이러한 캐리어의 이동경로의 개선, 유기물과 금속간의 계면 특성 향상으로 인하여 전력변환효과, 단락전류밀도 및 곡선인자 등의 전기적 특성을 개선시킬 수 있다.²³⁻²⁵⁾ 이 절에서는 최대 전력변환효율이 얻어진 0.5 wt%의 금 나노입자가 첨

Fig. 5. (a) Absorption intensities and (b) electrical properties of organic solar cells at 0.5 wt% concentration rate.

Table 2. Electrical properties of organic solar cells with annealing temperatures at 0.5 wt% concentration rate.

	$V_{oc}(V)$	$J_{sc}(mA/cm^2)$	F.F(%)	PCE(%)	$R_{sh}(\Omega)$	$R_s(\Omega)$
without	0.535	10.2	55.8	3.1	8.06k	242.13
110°C	0.565	11.8	56.9	3.8	10.56k	198.66
130°C	0.525	12.0	64.2	4.0	10.67k	146.46
150°C	0.555	11.1	55.8	3.4	9.06k	234.53

가된 정공 수송층을 이용하여, 정공 수송층의 열처리 효과에 따른 유기태양전지의 광학적 · 전기적 특성을 조사하였다. 열처리온도에 따른 유기태양전지는 정공 수송층을 스핀 코팅한 후 110°C, 130°C, 150°C이며 1시간 동안 진공 오븐에서 열처리하여 준비하였다.

이렇게 제작한 유기태양전지의 광학적 · 전기적 특성은 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5(a)는 정공 수송층의 열처리온도에 따른 광흡수도의 변화를 나타내었다. 금 나노입자가 첨가된 PEDOT:PSS 정공 수송층의 광흡수도는 열처리온도가 130°C까지 증가함에 따라 증가하는 것으로 나타났으며, 열처리온도가 130°C 이상 증가되었을 때 오히려 감소되는 것으로 나타났다. 즉, 광흡수도의 증가는 더 많은 광 생성 전하(photo generated charges)를 발생시킬 수 있다는 것을 의미한다. Fig. 5(b)는 정공 수송층을 열처리한 유기태양전지의 J-V곡선으로 광흡수도의 결과와 유사한 경향을 갖는 것으로 나타내었다. 유기태양전지의 단락전류밀도는 열처리온도가 130°C까지 증가하였으며, 150°C에서는 단락전류밀도가 감소하는 것으로 나타났다. 이와 같은 열처리온도에 따른 유기태양전지의 광학적 · 전기적 특성이 변화하는 것으로 확인하였다.

금 나노입자를 첨가한 정공 수송층의 열처리온도에 따른 유기태양전지의 전기적 특성을 Table 2에 정리하였다. R_s 는 열처리 온도 변화에 따라 달라지는 것을 볼 수 있다. 130°C까지 열처리한 경우, R_s 는 242.13 Ω 에서 146.46 Ω 로 감소하였으며, 150°C에서는 234.53 Ω 로 증가하였다. 또한, 유기태양전지의 전기적 특성은 정공 수송층을 열처리 하지 않은 경우, 단락전류밀도, 곡선인자 및 전력변환효율은 각각 10.2 mA/cm², 55.8% 및 3.1%이며, 130°C에서 열처리한 경우, 12.0 mA/cm²의 단락전류밀도와 64.2%

의 곡선인자를 가지며, 4.0%로 가장 높은 전력변환효율이 관찰되었다. 한편, 정공 수송층의 열처리온도가 150일 때, 유기태양전지의 단락전류밀도, 곡선인자 및 전력변환효율은 각각 11.1 mA/cm², 55.8% 및 3.4%로 감소되는 것으로 나타났다. 실제, 정공 수송층인 PEDOT:PSS 박막의 표면 거칠기와 전기전도도가 열처리온도에 의해 밀접한 영향을 미치며, 이로 인해 광활성층의 표면 특성에까지 직접적인 영향을 미치게 된다.²⁶⁾ 또한 정공수송층의 이와 같은 열처리온도에 따른 유기태양전지의 전기적 특성의 변화는 임계온도와 밀접한 관계가 있을 것으로 사료된다. 유기물의 열처리온도가 임계온도 이하에서는 조성되는 캐리어의 이동 경로가 개선되고, 유기물과 전극과의 계면 특성이 향상되어 전기적 특성이 향상되는 것으

Fig. 6. AFM images of hole transport layer with annealing temperatures; (a) R.T (b) 110°C (c) 130°C, and (d) 150°C.

Fig. 7. (a) XRD pattern (b) FWHM of organic solar cells with annealing temperatures.

로 사료되며, 임계온도 이상으로 열처리할 경우 유기물의 구조변화와 같은 특성변화로 인해 전기적 특성이 저하되는 것으로 사료된다.²³⁻²⁵⁾

Fig. 6은 열처리온도에 대한 금 나노입자가 첨가된 정공 수송층의 표면거칠기를 AFM을 이용하여 측정한 결과를 나타내었다. AFM에 의해 측정한 표면 거칠기는 1.948 nm(상온), 2.080 nm(110°C), 2.128 nm(130°C) 및 2.053 nm(150°C)로 나타났다. 정공 수송층의 표면 거칠기는 열처리온도에 따라 변화하는 것을 볼 수 있으며, 130°C에서 표면 거칠기가 커지는 것으로 나타났다. 이와 같은 거친 표면은 내부 빛 산란 및 흡수를 향상시키며³⁾, 또한 접합면적을 증가시켜 캐리어의 이동 거리가 효과적으로 감소된다. 이러한 이유로 유기태양전지의 단락전류밀도가 증가하게 된다.²⁷⁾

이와 같은 표면 형상(surface morphology)을 가지는 정공 수송층의 열처리온도에 따른 구조변화를 XRD를 이용하여 관찰하였다(Fig. 7). 열처리온도에 따른 정공 수송층의 결정화와 같은 구조 변화를 확인하기 위하여, XRD 패턴과 반치폭(Full Width at Half Maximum, FWHM)을 이용하였다. Fig. 7(a)에서 PEDOT:PSS는 20~13°에서 관찰되었으며, ITO는 20~22°와 31°에서 나타났다.^{12,28)} Fig. 7(b)는 금 나노입자를 0.5 wt% 첨가한 PEDOT:PSS 정공 수송층의 열처리온도에 대한 반치폭을 나타내었다. 정공 수송층의 반치폭은 130°C까지 열처리 하였을 때 감소되는 것으로 나타났으며, 130°C 이상으로 열처리 하였을 때 반치폭이 증가하였다. 130°C까지 정공 수송층을 열처리 하였을 때 반치폭이 낮아지는 것은 결정 배열의 규칙성이 높아지기 때문이다.²⁹⁾ 이와 같이 정공 수송층의 결정 배열의 규칙성이 높아지면 이 결정들에 의해 정공의 이동도가 향상된다. 이와 같은 정공의 이동도가 향상됨에 따라 전류밀도도 높아지게 되기 때문이다.

4. 결 론

본 논문은 캐리어의 이동도 및 전도도를 개선하고, 흡

수된 빛의 이동 경로를 증가시켜 광흡수도를 높이기 위하여 정공 수송층 재료에 금 나노입자를 첨가하여 유기태양전지를 제작하였다. 광활성층으로는 P3HT와 PCBM의 bulk-heterojunction 구조를 사용하였다. 유기태양전지에서 금 나노입자를 첨가한 정공 수송층의 효과를 관찰하기 위하여 금 나노입자의 첨가량 (0, 0.5, 1.0 wt% Au)과 열처리온도 (상온, 110°C, 130°C, 150°C)에 따른 광학적·전기적 특성을 조사하였다.

(1) 유기태양전지의 광학적·전기적 특성은 정공 수송층인 PEDOT:PSS에 금 나노입자의 첨가량에 영향을 받는다. 광흡수도는 금 나노입자의 첨가량이 0.5 wt%까지 증가함에 따라 증가하지만, 금 나노입자가 1.0 wt% 첨가되었을 때 감소되었다. 또한, 유기태양전지의 전기적 특성은 광흡수도와 유사한 경향을 갖는다. 유기태양전지의 전기적 특성은 금 나노입자를 0.5 wt% 첨가한 경우, 단락전류밀도, 곡선인자 및 전력변환효율은 각각 10.2 mA/cm², 55.8% 및 3.1%로 가장 높게 나타났으며, 1.0 wt%의 금 나노입자가 첨가된 경우, 8.7 mA/cm²의 단락전류밀도와 48.4%의 곡선인자를 가지며, 2.4%로 가장 낮은 전력변환효율이 관찰되었다. 이와 같은 유기태양전지의 광학적·전기적 특성의 변화는 금 나노입자가 일정량 이상으로 첨가되면 빛의 흡수율보다 반사율이 높아지기 때문에 오히려 유기태양전지의 효율을 감소시키기 때문이다.

(2) 유기태양전지의 광학적·전기적 특성은 정공 수송층의 열처리온도에 영향을 받는다. 유기물의 적절한 열처리공정은 캐리어의 이동 경로를 조성하며, 유기물과 전극 사이의 결합을 줄여줌으로써 계면특성을 향상시키기 때문에 단락전류밀도, 곡선인자 및 전력변환효율 등의 전기적 특성을 개선시키게 된다. 정공 수송층의 광흡수도는 열처리온도가 130°C까지 증가할 때 증가하지만, 130°C이상 열처리한 경우 감소되었다. 열처리온도의 변화에 따른 정공 수송층의 결정구조의 변화와 그로 인한 표면 거칠기의 변화로 광흡수도에 영향을 미칠 뿐만 아니라 전기적 특성에 영향을 주게 된다. 유기태양전지의 전기적 특성은 정공 수송층을 열처리하지 않은 경우, 단

락전류밀도, 곡선인자 및 전력변환효율은 각각 10.2 mA/cm², 55.8% 및 3.1%이며, 130°C에서 열처리한 경우, 12.0 mA/cm²의 단락전류밀도와 64.2%의 곡선인자를 가지며, 4.0%로 가장 높은 전력변환효율이 관찰되었다.

감사의 글

This work was supported by the National Research Foundation of Korea (NRF) grant funded by the Korea government (MEST: 2011-0015835).

참고문헌

1. C. J. Brabec, N. S. Sariciftci and J. C. Hummelen, "Plastic Solar Cells", *Adv. Funct. Mater.*, 11(1), 15 (2001).
2. J. Y. Kim, K. Lee, N. E. Coates, D. Moses, T.-Q. Nguyen, M. Dante and A. J. Heeger, "Efficient Tandem Polymer Solar Cells Fabricated by All-Solution Processing", *Science*, 317, 222 (2007).
3. G. Li, V. Shrotriya, J. Huang, Y. Yao, T. Moriarty, K. Emery and Y. Yang, "High-efficiency solution processable polymer photovoltaic cells by self-organization of polymer blends", *Nat. Mater.*, 4, 864 (2005).
4. A. O. Sevim and S. Mutlu, "Post-fabrication electric field and thermal treatment of polymer light emitting diodes and their PV properties", *Org. Electron.*, 10, 18 (2009).
5. S. S. Sun and N. S. Sariciftci, *Organic Photovoltaics: Mechanisms, Materials, and Devices*, Talyor Francis, Now York (2005).
6. D. M. Chapin, C. S. Fuller and G. L. Pearson, "A New Silicon p-n Junction Photocell for Converting Solar Radiation into Electrical Power", *J. Appl. Phys.*, 25, 676 (1954).
7. J. Yi, *Properties and Applications of Thin Films Amorphous and micro-crystalline(poly) Silicon*, Ph.D. Dissertation, SUNY at Buffalo, NY (1994).
8. C. W. Tang and C. W., "Two-layer Organic Photovoltaic Cell", *Appl. Phys. Lett.*, 48(2), 183 (1986).
9. N. S. Sariciftci, L. Smilowitz, A. J. Heeger and F. Wudl, "Photoinduced Electron Transfer from a Conducting Polymer to Buckminsterfullerene", *Science*, 258, 1474 (1992).
10. M. K. Nazeeruddin, A. Kay, I. Rodicio, R. Humphry, E. Muller, P. Liska, N. Vlachopoulos and M. Grätzel, "Conversion of Light to Electricity by cis-X₂bis(2,2'-bipyridyl)-4,4'-dicarboxylate)ruthenium(II) Charge-Transfer Sensitizers (X = Cl⁻, Br⁻, I⁻, CN⁻, and SCN⁻) on Nanocrystalline TiO₂ Electrodes", *J. Am. Chem. Soc.*, 115, 6382 (1993).
11. D. Chirvase, J. Parisi, J. C. Hummelen and V. Dyakonov, "Influence of Nanomorphology on the Photovoltaic Action of Polymer-fullerene Composites", *Nanotechnology*, 15, 1317 (2004).
12. W. Ma, C. Yang, X. Gong, K. Lee and A. J. Heeger, "Thermally Stable, Efficient Polymer Solar Cells with Nanoscale Control of the Interpenetrating Network Morphology", *Adv. Funct. Mater.*, 15, 1617 (2005).
13. T. W. Holcombe, C. H. Woo, D. F. J. Kavulak, B. C. Thompson and J. M. J. Fréchet, "All-Polymer Photovoltaic Devices of Poly(3-(4-n-octyl)-phenylthiophene) from Grignard Materials (GRIM) Polymerization", *J. Am. Chem. Soc.*, 131, 14160 (2009).
14. J. J. M. Hall, C. A. Walsh, N. C. Greenham, E. A. Marseglia, R. H. Friend, S. C. Moratti and A. B. Holmes, "Efficient Photodiodes from Interpenetrating Polymer Networks", *Nature*, 376, 498 (1995).
15. W. S. Shin and S. H. Jin, "Recent Development of Polymer Solar Cells", *Poly. Sci. Tech.*, 17(4), 416 (2006). (in Korean)
16. Y. T. Cheng, J. J. Ho, C. K. Wang, W. Lee, C. C. Lu, B. S. Yau, J. L. Nain, S. H. Chang, C. C. Chang and K. L. Wang, "Improvement of Organic Solar Cells by Flexible Substrate and ITO Surface Treatments", *Appl. Surf. Sci.*, 256, 7606 (2010).
17. S. K. Jang, S. C. Gong and H. J. Chang, "The Post Annealing Effect of Organic Thin Film Solar Cells with P3HT:PCBM Active Layer", *J. Microelectron. Packag. Soc.*, 17(2), 63 (2010).
18. J. Y. Cho and H. J. Chang, "Properties of Organic Light Emitting Diode with ITO/MEH-PPV/Al Structure on Heating Temperature", *J. Microelectron. Packag. Soc.*, 10(4), 35 (2003).
19. S. W. Tong, C. F. Zhang, C. Y. Jiang, G. Liu, Q. D. Ling, E. T. Kang, D. S. H. Chan and C. Zhu, "Improvement in the Hole Collection of Polymer Solar Cells by Utilizing Gold Nanoparticle Buffer Layer", *Chem. Phys. Lett.*, 453, 73 (2008).
20. J. Xue, S. Uchida, B. P. Rand and S. R. Forrest, "4.2% Efficient Organic Photovoltaic Cells with Low Series Resistances", *Appl. Phys. Lett.*, 84(16), 3013 (2004).
21. B. Mazhari, "An Improved Solar Cell Circuit Model for Organic Solar Cells", *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 90, 1021 (2006).
22. S. Shahin, P. Gangopadhyay and R. A. Norwood, "Ultrathin Organic Bulk Heterojunction Solar Cells: Plasmon Enhanced Performance Using Au Nanoparticles", *Appl. Phys. Lett.*, 101, 053109 (2012).
23. Y. Kim, S. A. Choulis, J. Nelson, D. D. C. Bradley, S. Cook and J. R. Durrant, "Device Annealing Effect in Organic Solar Cells with Blends of Regioregular Poly(3-hexylthiophene) and Soluble Fullerene", *Appl. Phys. Lett.*, 86, 063502 (2005).
24. A. Zen, J. Pflaun, S. Hirschmann, W. Zhuang, F. Jaiser, U. Asawapirom, J. P. Rabe, U. Scherf and D. Neher, "Effect of Molecular Weight and Annealing of Poly(3-hexylthiophene)s on the Performance of Organic Field-Effect Transistors", *Adv. Funct. Mater.*, 14(8), 757 (2004).
25. G. Li, V. Shrotriya, Y. Yao, J. S. Huang and Y. Yang, "Manipulating Regioregular Poly(3-hexylthiophene):[6,6]-Phenyl-C61-butric Acid Methyl Ester Blends-Route Towards High Efficiency Polymer Solar Cells", *J. Mater. Chem.*, 17, 3126 (2007).
26. Y. Kim, A. M. Ballantyne, J. Nelson and D. D. C. Bradley, "Effects of Thickness and Thermal Annealing of the PEDOT:PSS Layer on the Performance of Polymer Solar Cells", *Org. Electron.*, 10, 205 (2009).
27. F. C. Chen, H. C. Tseng and C. J. Ko, "Solvent Mixtures for Improving Device Efficiency of Polymer Photovoltaic Devices", *Appl. Phys. Lett.*, 92, 103316 (2008).
28. S. Cho and K. Lee, "Heat-Treatment-Induced Enhancement in the Optical Spectra of Poly(3,4-Ethylenedioxythiophene)/Poly(Stylenesulfonate) Films", *J. Korean Phys. Soc.*, 46(4),

- 973 (2005).
29. X. Wu, T.-A. Chen, R. D. Rieke, "A Study of Small Band-Gap Polymers-Head-to-Tail Regioregular Poly(3-(Alkylthio) Thiophenes) Prepared by Regioselective Synthesis Using Active Zinc", *Macromolecules*, 29(24), 7671 (1996).