유기태양전지의 효율 및 수명 향상을 위한 기능성 계면 소재 연구

홍기현 · 박선영* · 임동찬[†]

재료연구소 표면기술 연구본부

*Photocatalytic Synthesis Group, MESA+ Institute for Nanotechnology, Faculty of Science and Technology, University of Twente
(2014년 9월 17일 접수)

Interface Functional Materials for Improving the Performance and Stability of Organic Solar Cell

Kihyon Hong, Sun-Young Park*, and Dong Chan Lim[†]

Korea Institute of Materials and Science, Surface Technology Division, Gyeongnam 642-831, South Korea

*Photocatalytic Synthesis Group, MESA+ Institute for Nanotechnology, Faculty of Science and Technology,
University of Twente, P.O. Box 217, 7500 AE Enschede, Netherlands

(Received September 17, 2014)

초 록

유기태양전지는 제조비용이 저렴하고 플렉서블 전자소자에 적용이 가능하다는 장점들로 인해 최근 많은 연구가 진행되고 있다. 일반적인 정구조의 태양전지(conventional structured solar cell)의 경우 10%대의 향상된 발전 효율을 보이고 있으나, 여전히 기타 Si 및 CIGS 등과 같은 태양전지에 비해 낮은 효율과 짧은 수명은 상용화의 걸림돌로 작용하고 있다. 일반적으로 유기태양전지의 짧은 수명은 유기물의 광산화뿐만 아니라 수분 및 산소에 의한 음극, 양극 소재의 부식으로 인한 소재/소자 열화 문제로 설명되어지고 있다. 한편 이와 같은 문제점을 해결하기 위해 새로운 소자 구조(역구조 태양전지; Inverted structured solar cell)가 제안되었으며 전자 수송층 및 기능성 계면 소재 연구를 통한 발전 효율 및 수명 향상에 관한 연구가 꾸준히 되고 있다. 그 결과 최근 2D/3D 산화 아연(ZnO) 소재를 역구조 태양전지의 전자 수송층으로 적용하고 긴, 습식 표면 후처리를 통해 약 9% 수준의 발전효율을 달성하였다. 본 총설에서는 ZnO를 기반으로 하는 전자 수송층 소재의 연구 동향 및 역구조 태양전지의 효율 향상 기술에 관한 최신 연구 동향을 소개하고자 한다.

Abstract

Organic solar cells (OSCs) have intensively studied in recent years due to their advantages such as cost effectiveness and possibility of applications in flexible devices. In spite of the high power conversion efficiency (PCE) of 10 %, the OSCs still have a drawback of their low environmental stability due to the oxidation of aluminum cathode and etching of transparent conducting oxide as electrode. To solve these problems, the inverted structured OSCs (I-OSCs) having greatest potential for achieving an improvement of device performances are suggested. Therefore, there are a lot of studies to develop of interface layer based on organic/inorganic materials for the electron transport layer (ETL) and passivation layer, significant advancements in I-OSCs have driven the development of interface functional materials including electron transport layer. Recent efforts to employing 2D/3D zinc oxide (ZnO) based ETL into I-OSCs have produced OSCs with a power conversion efficiency level that matches the efficiency of ~9 %. In this review, the technical issues and recent progress of ZnO based ETL in I-OSCs to enhancement of device efficiency and stability in terms of materials, process and characterization have summarized.

Keywords: Inverted organic solar cell, electron transporting layer, ZnO, Surface modification, Stability

1. 서 론

최근 화석에너지의 고갈로 인한 친환경 에너지원에 대한 필요성이 증가함에 따라 지속가능한 에너지원 중 하나인 태양광 발전에 대한

관심이 급증하고 있다. 이에 실리콘, 화합물 반도체, 유기 반도체 등의 다양한 소재를 기반으로 하는 태양전지 연구가 진행되고 있다. 특히 낮은 제조비용과 유연기판의 이용이 가능하다는 장점을 가지는 유기태양전지(organic solar cells, OSCs)에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다[1-3]. 일반적인 유기태양전지는 투명 기판 상에 투명양극, 광활성층, 반사 음극을 순차적으로 적층하여 형성된다. 이와 같은 소자 구조를 정구조 형태의 유기태양전지라 명칭하며, 약 10%대의 높은 광전변환 효율을 가지지만 음극 금속소재의 산화와 정공 주입층 사용에 따른 투명 양극 소재의 부식 및 유기물 내부로의 확산으로 인해 소자

[†] Corresponding Author: Korea Institute of Materials and Science,
Surface Technology Division, Gyeongnam 642-831, South Korea
Tel: +82-55-280-3511 e-mail: dclim@kims.re.kr

Figure 1. (a) AFM images of etched aluminum doped ZnO films as a function of etching time. (b) Summary of J_{sc} , V_{oc} , FF, and PCE of the devices with increased etching time. Reprinted with permission from ref[9]. Copyright 2011 American Institute of Physics.

의 안정성이 저하되는 문제점을 가지고 있다[4,5]. 이와 같은 문제점을 해결하고자, 정구조 형태의 유기태양전지와 반대로 하부 투명 음극과 상부 반사 양극 구조를 가지는 역구조 유기태양전지(inverted structured organic solar cells, I-OSCs)가 제안되었으며 다양한 소재의 전자/정공 수송층 및 전극 구조 연구를 통해 높은 광전변환 효율 및 우수한 안정성을 가지는 소자가 연구되고 있다[6,7]. 역구조 형태의

유기태양전지는 유기 광활성층에서 생성된 전자와 정공의 이동이 정구조 형태의 유기태양전지와 반대로 흐르게 된다. I-OSCs의 경우 특히 전자 수송층(electron transport layer, ETL) 소재의 종류와 구조에 의해 소자의 성능이 크게 좌우되기 때문에 신규 ETL 소재, 구조 및 표면 특성 개질에 관한 연구가 최근 들어 큰 관심을 끌고 있다[4,8]. 본 리뷰에서는 본 연구실에서 수행한 산화아연(ZnO) 소재를 기반으로 3차원 ZnO 나노구조체 형성 및 표면 개질을 통한 ETL 형성 기술을 소개하고 ZnO ETL이 적용된 고성능 I-OSCs에 관한 연구사례를 소개하고자 한다.

2. 박막형 ZnO ETL 형성 기술 및 I-OSCs 특성

ZnO 박막제조를 위한 진공 증착 기술은 박막의 두께 조절이 용이하고 고성능의 ZnO 박막을 형성할 수 있는 공정기술로서 ZnO를 활용한 광전소자 및 에너지 소자 등의 다양한 응용분야에 널리 사용되고 있다. 특히 증착된 ZnO는 광투과도가 높고 일함수가 낮으며 전자 이동도가 높아 I-OSCs의 ETL 소재로 사용하기 적합하다. ZnO ETL이 적용된 I-OSCs를 제작하기 위해 본 연구실에서는 RF 스퍼터링 공정을 이용하여 실험을 진행하였다[9]. 박막의 전기 전도도를 향상하기 위해 aluminum이 2 wt% 도핑된 ZnO 타겟을 사용하였으며 indium tin oxide (ITO)이 코팅된 유리 기판 상에 70 nm 두께로 증착하였다. 형성된 박막의 표면 조도를 조절하기 위해 HCl 용액으로 표면 에칭을 실시하였으며 에칭 시간에 따라서 표면 조도가 2.5 nm에서 10.9 nm로 증가함을 확인할 수 있었다. 반면 박막의 면저항과 광투과도는 에칭 시간에 무관한 특성을 보였는데 면저항은 약 10.7 ohm/sq로 ITO와 유사한 특성을 나타내었으며 광투과도는 가시광선 영역에서 78% 수준의 높은 값을 나타내어 I-OSCs의 ETL 소재로 사용하기 적합함을 확인할 수 있었다. Figure 1은 다양한 표면 조도를 가지는 ZnO 박막이 ETL로 사용된 I-OSCs (Ag/NiO/P3HT : PCBM/ZnO/ITO/glass)의 전기 성능을 나타낸 그래프로 에칭 시간에 따른 I-OSCs의 J_{sc} , V_{oc} , fill-factor (FF), power conversion efficiency (PCE) 특성을 보여주고 있다. 에칭 처리를 하지 않은 소자(0 s)에 비해 8 s간 ZnO 표면 에칭을 진행한 소자의 V_{oc} 가 0.1 V 증가하였으며 J_{sc} 와 FF 역시 8 s간 에칭을 진행한 경우 크게 증가함을 확인할 수 있었다. 하지만 8 s 이상의 에칭 처리의 경우 소자의 성능이 saturation 되는 경향이 나타났으며 160 s간 에칭 처리를 실시한 소자의 경우 J_{sc} , FF, PCE가 다시 향상되었다. 특히 PCE의 경우 에칭처리를 진행함에 따라 < 0.5%에서 1.36%로 크게 향상되어 에칭된 ZnO가 I-OSCs의 ETL 소재로 가장 적합함을 확인할 수 있었다. 즉, 에칭된 ZnO의 경우 광활성 유기물과의 접촉 면적이 증가하게 되고, 결과적으로 ZnO와 유기물 사이에서 전하 분리/이동이 좀 더 용이하게 이루어짐을 알 수 있다. 이와 같은 향상된 계면 전하 분리 특성은 PL 분석 실험을 통해서 확인할 수 있는데, 에칭 시간이 길어짐에 따라(비표면적이 증가함) PL 스펙트럼이 감소하는 것을 볼 수 있다. 이와 같은 I-OSCs 성능 향상은 에칭 시간에 따른 ZnO 표면 조도 증가 및 표면적 증가에서 기인한 것으로, 3차원 형상의 ETL이 유기태양전지의 효율 향상에 유리하다는 것을 확인할 수 있다.

3. ZnO 3D-ripple 구조체 형성 기술

ZnO 진공증착 공정은 고품의 2차원 박막을 얻을 수 있다는 장점이 있는 반면 공정 비용이 높고 표면 구조 제어가 어렵다는 문제점을 가지고 있다. 이와 같은 문제점을 해결하기 위해 용액공정을 활용한

Figure 2. (a) AFM images of various ZnO film surfaces on ITO with different concentrations of ZnO nanoparticles in zinc acetate solution. (b) Photovoltaic performances of I-OSCs consisting of ZnO thin films with various surface structures in Figure 2(a). On the right, power conversion efficiency, FF, and short-circuit current of each device is summarized. Reprinted with permission from ref[10]. Copyright 2011 Elsevier B.V.

ZnO 박막 형성 및 열처리 온도 조절을 통한 표면 구조 제어기술이 제안되어 I-OSCs의 ETL로 적용되고 있다[10]. Figure 2a는 zinc acetate와 ZnO 나노입자를 혼합한 졸-겔 용액을 ITO가 코팅된 유리 기판 상에 스핀코팅한 후 350 $^{\circ}\text{C}$ 로 annealing (dynamic annealing)한 후의 표면 morphology를 atomic force microscopy (AFM)으로 관찰한 이미지이다. 이때 열처리는 졸-겔 용액을 코팅한 후, 상온에서부터 350도까지 승온 속도를 조절하여 진행하였다. 그림에서 확인할 수 있듯이 용액공정을 이용하여 평균 단차 20~100 nm 스케일의 3차원 나노 ripple 구조체를 형성할 수 있었으며 zinc acetate와 ZnO 나노입자의 농도를 조절하여 생성되는 ripple의 형상을 제어할 수 있음을 확인하였다. 이와 같은 ZnO ripple 구조체를 I-OSCs에 적용하여 태양전지를 제작한 결과 최소 2.78%에서 최대 3.2%의 변환효율(P3HT : PCBM 광활성층 기준)을 나타내었으며(Figure 2b) 이와 같은 효율의 차이는 ripple 구조체의 형상, 특히 표면적에 따른 광활성층과의 접촉 면적의 차이에서 기인한 것으로 해석되었다.

Zinc acetate와 ZnO 나노입자 졸-겔 용액을 이용한 ZnO ripple 형성 공정은 용액공정을 이용하여 다양한 ripple 형상 제어가 가능하다는

Figure 3. (a) AFM images of low temperature annealed ZnO films with different annealing conditions. (b) Normalized device performance of I-OSCs with ZnO layer stored for 50 days in air under ambient conditions. Reprinted with permission from ref[11]. Copyright 2013 The Royal Society of Chemistry.

장점이 있는 반면 열처리 온도가 상대적으로 높아(350 $^{\circ}\text{C}$) 고분자 플렉서블 기판에 사용이 불가능하다는 문제점을 가지고 있다. 따라서 본 연구실에서는 이와 같은 한계를 극복하기 위해 낮은 온도에서 형성이 가능한 ZnO 나노 ripple 구조체에 관한 연구를 진행하였고 zinc acetate dihydrate/ethanolamine solution을 이용하여 200 $^{\circ}\text{C}$ 이하에서 형성되는 ZnO 나노 ripple 구조를 보고하였다[11]. Figure 3a는 200 $^{\circ}\text{C}$

(a)

(b)

(c)

Figure 4. (a) SEM images of sprayed ZnO films obtained by the dynamic annealing (DA) and static annealing (SA) of the precursor films. (b-c) J-V characteristics of the I-OSCs based on the sprayed ZnO ETLs with different (b) post-deposition treatments and (c) annealing conditions. Reprinted with permission from ref[12]. Copyright 2014 Elsevier B.V.

에서 열처리된 ZnO ripple 구조체의 AFM 이미지를 나타내고 있다. 그림에서 알 수 있듯이 annealing 시간 및 온도 구배 조건을 변화시키기에 따라서 표면 ripple 구조의 형상이 변화하였으며 평균적으로 15 nm의 높이와 150 nm의 길이를 가지는 3차원 ripple 구조를 가짐을 확인할 수 있었다. 이렇게 저온에서 형성된 ZnO ripple을 I-OSCs의 ETL로 사용하여 소자의 성능을 평가한 결과 ZnO 열처리 조건에 따라서 5.12% ~ 6.42%의 에너지 변환 효율을 나타내었으며(PTB7-F20 광활성층 기준) 대기 중에서 약 50일간 안정적인 V_{oc} , FF, PCE 특성을 유지하며 높은 대기 중 안정성을 나타내었다(Figure 3b).

High-performing Inverted OPV

(a)

(b)

Figure 5. (a) Schematic diagram of an I-OSC having ZnO nano-ripple and atomic layer deposited ZnO thin layers. (b) J-V characteristics of the I-OSCs with and without ALD-ZnO layers. Reprinted with permission from ref[13]. Copyright 2013 American Chemical Society.

이와 같이 스프레이 코팅 공정은 공정비용이 저렴하고 대면적 코팅이 용이하다는 장점을 가지고 있어 반도체 리소그래피 및 유기 광전 소자 제작에 널리 사용되고 있다. 하지만 코팅하는 재료의 소실이 많이 발생하고 코팅된 박막의 추가적인 패터닝 과정이 요구되는 문제점 등이 있다. 이와 같은 문제점들을 해결하기 위해 drop-on-demand 형식의 프린팅 기술이 제안되고 있으며 본 연구에서는 일반적인 스프레이 공법을 이용한 ZnO 코팅 기술을 개발, I-OSCs의 ETL로 적용하여 성능을 보고하였다[12]. 0.45 M의 zinc acetate dehydrate 용액을 스프레이 장비로 분사한 후 200 °C에서 5 min간 열처리하여 나노 ripple을 형성하였다. Figure 4a는 스프레이 공정으로 형성된 ZnO 나노 ripple의 표면 morphology를 나타낸 주사전자 현미경(SEM) 이미지이다. 열처리 조건(온도 구배 및 승온 rate)에 따라 ZnO 표면에 다양한 형상의 ripple 구조가 형성되는 것을 확인할 수 있었으며 평균적인 root mean square (RMS) roughness는 2.9~5.5 nm 수준으로 측정되었다. 이와 같은 ZnO 나노 ripple 표면에 P3HT/PCBM 광활성층을 스프레이 장비로 분사함으로써 I-OSCs를 제작하였다. Figure 4b에 명시된 그래프에서 알 수 있듯이 제작된 I-OSCs는 유기태양전지의 전형적인 J-V curve 특성을 나타내고 있으며 ZnO 나노 ripple의 열처리 조건에 따라서 2.73%~3.55% 수준의 광변환 효율을 보여주고 있다.

Figure 6. (a) AFM image of TiO_2 buffer layer on ZnO nanoripple coated ITO substrate. (b) External quantum efficiency results of the I-OSCs with various cathode structures. Reprinted with permission from ref[14]. Copyright 2011 American Chemical Society.

4. 버퍼층 응용기술

앞서 언급한 바와 같이 용액공정으로 형성된 ZnO는 3D 나노 ripple 을 형성, 광활성층과의 접촉면적을 증가시켜 고효율의 I-OSCs 구현을 가능하게 하였다. 이와 같은 용액 공정 기술은 진공 증착 기술을 이용한 건식 코팅법에 비해 공정 비용과 시간 측면에서는 유리하지만 박막의 품질, 즉 결함의 농도가 높아 태양전지에 적용하였을 경우 정공과 전자의 재결합 사이트로 작용, 소자의 성능 저하를 가져올 수 있다. 따라서 이와 같은 문제점을 해결하기 위해서 ZnO ETL과 광활성층 계면에 표면 결함을 억제할 수 있는 보호막 기술에 대한 연구가 제안되어 활발히 진행 중에 있다.

Figure 5는 용액공정으로 형성된 ZnO 나노 ripple 표면에 atomic layer deposition (ALD) 공정을 이용하여 결함이 적고 dense한 ZnO 보호막을 추가로 형성하여 제작한 I-OSCs의 $J-V$ 특성을 나타내고 있다 [13]. 보호막이 없는 태양전지 소자가 7.66% (PTB7 : PCBM 광활성층 기준)의 광전변환 효율을 나타내는데 비해 ALD 공정을 이용하여 2 nm 두께의 보호막을 형성한 소자의 경우 7.96%의 향상된 광전변환 효율 특성을 얻을 수 있었다. PL 분석 및 current mapping AFM 측정을 통해 이와 같은 성능 향상이 ZnO 보호막에 의한 ZnO 나노 ripple 표면 결함 억제 및 표면/계면에서의 전하 균일 분포에 기인한 것임을 확인할 수 있었다.

Figure 7. (a) Schematic illustration of an inverted solar cell structure. (b) $J-V$ characteristics of inverted PTB7-F20 : PC_{71}BM solar cells with and without PC_{61}BM on the ZnO ripple. Reprinted with permission from ref[16]. Copyright 2014 Nature Publishing Group.

ALD를 이용하여 증착된 TiO_2 박막 역시 ZnO ETL의 보호막으로 사용하여 I-OSCs의 효율을 향상시킬 수 있음이 보고되었다[14,15]. Figure 6에 도시된 것과 같이 ALD를 이용하여 5 nm 스케일의 TiO_2 를 ZnO 나노 ripple 상에 형성할 경우 표면에 균일하게 박막이 형성됨을 확인하였고 이를 I-OSCs에 적용한 경우 광변환 효율이 2.53%에서 2.65%로 향상됨을 확인하였다(P3HT : PCBM 광활성층 기준). 이는 TiO_2 보호막이 ZnO 표면의 결함을 억제하여 재결합 사이트를 줄여줌으로써 효율이 향상된 것으로 해석된다. 또한 ultraviolet photo-emission spectroscopy (UPS) 분석결과 ZnO와 TiO_2 의 일함수가 각각 4.7 eV와 3.3 eV로 측정되었는데 이는 ZnO와 TiO_2 계면에 약 1.4 eV의 에너지 장벽이 존재함을 의미한다. 따라서 광활성층에서 형성된 전자는 ZnO를 직접 거치지 못하고 TiO_2 계면에 모이게 되어 전자 포집 효율이 증가하여 I-OSCs의 성능이 향상된 것으로 해석할 수 있다.

앞선 ZnO와 TiO_2 와 같은 금속산화물 박막 이외에도 고분자 유기 반도체 박막 역시 버퍼층으로 사용되어 소자의 성능을 향상시킬 수 있음이 보고되었다[16]. PCBM은 대표적인 n-type 반도체 물질로 태양전지 및 유기 트랜지스터에 널리 사용되고 있는 유기 반도체 소재이다. 이와 같은 PCBM을 ZnO 나노 ripple 상에 코팅한 후 I-OSCs를 제작하였을 경우 7.69% (PTB7 : PCBM 광활성층 기준)의 광전변환 효율을 나타내었으며 이는 사용하지 않은 소자의 광변환 효율인 6.47%보다 16%나 향상된 수치이다(Figure 7). 이와 같은 효율 향상은 두 가지 원인에서 기인하는 것으로 해석되는데 첫 번째는 PCBM 사용에

Figure 8. (a) Changes in the power-conversion efficiencies of both I-OSCs with and without ALD-ZnO buffer layers between 40 and 60 days after fabrication of the devices. Reprinted with permission from ref[17]. Copyright 2012 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.

다른 전류 분산 특성 변화이다. Current AFM 분석결과 ZnO/PCBM 샘플의 전류 균일도가 ZnO 샘플에 비해서 크게 향상됨이 관찰되었는데 이로 인해 J_{sc} 가 증가하여 소자의 성능이 향상된 것으로 앞서 기술한 ALD를 이용한 금속산화물 보호막 형성에 따른 특성과 유사한 것으로 해석된다. 두 번째로는 PCBM이 전자와 정공의 재결합 효율을 억제하여 소자의 성능이 향상되었음을 photo-excitation-assisted CV 측정, IMPS, IMVS 분석을 통하여 확인하였다. 그 결과, PCBM 층을 사용한 경우 전자의 이동도는 일부 증가하는 반면 정공의 이동도는 크게 제한하는 것으로 나타났다. 즉, 전자와 정공 이동의 선택성을 유도하고 있어 계면에서의 전자와 정공의 재결합을 방해하고, 결과적으로 전체 소자의 효율이 향상됨을 알 수 있다.

5. 유기태양전지 수명 향상 기술 연구

유기태양전지의 상용화를 위해서는 소자의 효율향상, 빛가득 효과 연구, 공정비용 감소, 수명 향상 등의 취약한 부분들에 대한 해결이 필요하다. 특히 소자에 사용되는 유기소재 대부분이 빛, 열, 수분, 산소에 취약하기 때문에 소자의 장수명화는 유기태양전지 상용화의 가장 큰 문제라 할 수 있다. 본 연구실에서는 ZnO ETL을 이용한 I-OSCs의 수명향상에 관한 연구를 진행해 오고 있으며 다양한 분석을 통하여 소자의 열화 원인을 규명하였다[17-19].

Figure 8은 ZnO 나노 ripple 상부에 ALD로 증착한 ZnO 보호막의 유무에 따른 I-OSCs의 수명 변화(PCE 변화)를 나타낸 그래프이다. 두 소자 모두 대기 중에서 40일간은 광전변환 효율의 변화를 보이지 않는 반면 40일 이후 ZnO 보호막이 없는 소자의 경우 급격한 효율 감소 현상을 나타내고 있다.

이와 같은 효율 변화의 원인을 규명하기 위해서 두 소자에 대한 PL 분석을 실시하였고, ZnO 보호막이 없는 소자의 경우에 ZnO 나노 ripple 표면에서 높은 농도의 결함 사이트가 존재함을 확인할 수 있었다. 이와 같은 표면 결함은 높은 반응성을 띄는 것으로 알려져 있기 때문에 결함이 광활성층 고분자 소재와 반응을 일으켜 소자의 열화를 가져오는 것으로 해석된다.

이와 같은 소자의 열화에 직접적인 영향을 미치는 광활성층 고분자의 화학구조 변화를 XPS, FT-IR 등을 이용하여 정량적으로 분석하였다[18]. ZnO 나노 ripple 상에 P3HT 광활성층을 5 nm 두께로 코팅한 후 습기를 포함한 산소에 in-situ로 노출시켜 가면서 XPS 분석을 실시

Figure 9. (a-d) Changes in the S 2p and C 1s spectra as a function of dry/humid air exposure under blue LED irradiation. Reprinted with permission from ref[18]. Copyright 2014 American Chemical Society.

한 결과 산소에 노출되는 시간이 길어질수록 P3HT의 S원자가 산소와 결합하여 sulfoxide를 형성하고 C원자는 수분과 산소와 결합하여 새로운 C-OH 결합을 생성하는 것을 확인할 수 있었다(Figure 9). 이와 같은 산소 및 수분에 의해 형성되는 새로운 화학결합은 광활성층 유기반도체 분자의 구조를 변화시키게 되고 광활성 특성을 변화시켜 소자의 열화 및 수명 저하를 유발하게 된다. 이와 같은 결과는 기존에 알려진 유기태양전지의 소재/소자 열화 특성 원인 이외에 금속산화물과 유기물층 간의 계면 특성에 따른 소자의 열화 원인을 새로이 규명한 예로써 상용화를 위해서는 소재 간 계면 특성 제어가 중요함을 보여주고 있다.

6. 다기능 복합 소재 연구

앞서 기술한 바와 같이 ZnO 박막을 유기태양전지의 ETL로 활용할 경우 소자의 효율향상 및 수명 증가 효과를 가져올 수 있다. 이와 같은 ZnO 단일소재 외에 도핑 또는 블렌딩을 통한 compound를 형성하거나 플라즈몬 공명 기술과의 융합을 통해 I-OSCs의 성능을 더욱 극대화할 수 있다.

Figure 10은 ZnO 졸-겔 용액에 탄소나노튜브(CNT)를 도핑하여 형성된 nanocomposite을 ETL로 사용한 I-OSCs의 $J-V$ curve와 소자 수명을 나타낸 그래프이다[20]. $J-V$ curve에서 알 수 있듯이 ZnO-CNT nanocomposite을 적용한 소자가 그렇지 않은 소자에 비해 우수한 태양전지 특성을 나타내고 있는데 구체적으로 광전변환 효율이 1.17%

(a)

(b)

Figure 10. (a) The photovoltaic performances of the I-OSCs with pure ZnO and ZnO+SWCNT layer are compared. (b) The changes in the PCE of the ZnO and ZnO+SWCNT-based I-OSCs as a function of time under UV irradiation are compared. Reprinted with permission from ref[20]. Copyright 2011 JWILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.

에서 2.60%로 크게 향상됨을 알 수 있다(P3HT:PCBM 광활성층 기준). 이와 같은 효율 향상은 두 가지 원인에서 기인하는 것으로 판단되는데 첫 번째로 CNT가 도핑 됨에 따라 ZnO의 표면 roughness가 증가하여 광활성층과의 접촉 면적이 증가하였기 때문이다. 두 번째는 CNT의 높은 전하(전자) 이동도가 소자의 효율 향상에 기여한 것으로 생각된다. 이와 같은 효율 향상 이외에 Figure 10b에 나타난 것처럼 ZnO-CNT nanocomposite이 소자의 수명 향상에도 기여함을 확인할 수 있다.

플라즈몬 공명은 금속/유전체 계면에서 빛에 의해 여기 되는 전자의 집단적 거동으로 태양전지의 효율을 향상시킬 수 있는 차세대 기술로 다양한 응용연구가 이루어지고 있다. 본 연구에서도 ZnO 나노 ripple과 함께 Au 나노입자가 분산된 PEDOT:PSS 정공주입층을 사용하여 I-OSCs의 효율을 극대화하는 연구를 진행하였다[21]. ZnO를 사용하지 않은 기준 소자에 비해 ZnO 나노 ripple을 사용한 소자의 경우 광변환 효율이 6.99%에서 7.38%로 증가하였으며 ZnO 나노 ripple과 Au 나노입자가 분산된 PEDOT:PSS를 모두 사용한 소자의 경우 7.92%까지 소자의 성능이 향상됨을 확인할 수 있었다(PTB7-F20:PCBM 광활성층 기준, Figure 11). 이와 같은 소자의 성능 향상은 ZnO 나노 ripple 사용에 따른 전자수송 효율 및 광활성층 접촉 면적의 증가와 동시에 PEDOT:PSS에 분산된 Au입자가 빛을 받아 플라즈몬 공명

Figure 11. (a) Schematic description of the I-OSCs with ZnO nanoripple, ALD-ZnO buffer layer, and Au nanoparticle embedded PEDOT:PSS layer. (b) EQE of I-OSCs with various anode and cathode structures. Reprinted with permission from ref[21]. Copyright 2012 The Royal Society of Chemistry.

을 일으켜 광활성층의 빛 흡수 효율을 증가시켰기 때문이다. 최근에는 이와 같은 광학특성을 제어할 수 있는 복합 계면 소재를 적용하여 9% (PTB7:PCBM 광활성층 기준, Figure 11) 이상의 광전변환 효율을 기록하였으며, 최적화 연구를 진행 중이다.

7. 결 론

본 총설에서는 2차원 및 3차원 ZnO 기능성 계면 소재를 소개하고 유기태양전지의 효율 향상 연구 사례를 소개하였다. 건식 또는 습식으로 형성된 ZnO 박막은 높은 광투과도, 전자 이동도, 낮은 일함수 특성을 가지기 때문에 고효율 I-OSCs의 ETL로 사용하기 적합한 소재이다. 실제로 ZnO ETL을 I-OSCs에 적용한 결과 소자의 광전변환 효율이 크게 향상되었다. 이와 같은 ZnO ETL의 효과를 더욱 더 극대화하기 위한 연구의 일환으로 ZnO, TiO₂, 및 PCBM 등과 같은 무기, 유기계 초미세 박막을 ZnO ETL 표면에 추가로 형성(보호막/버퍼층)하는 방법이 제안되었다. 본 연구에서 연구된 계면소재를 이용한 태양전지의 경우 추가적인 광전변환 효율 증가뿐만 아니라 소자의 수명 향상 효과도 확인할 수 있었는데, 이는 보호막이 ZnO ETL의 표면 결함을 억제하기 때문인 것으로 해석된다. 또한 광학적(Au 플라즈몬 공명), 전기적(CNT) 특성을 제어할 수 있는 ZnO 복합 소재를 적용할 경우 효율 및 수명을 더욱 향상시킬 수 있음을 확인하였다.

이와 같이 ZnO 박막은 고성능 I-OSCs 구현에 적합한 기능성 계면

소재로 소자의 효율 및 수명을 향상시킬 수 있는 핵심 소재이며 추가적인 기술 개발을 통해 다양한 응용분야에 적용이 가능할 것으로 생각된다. 향후 유기태양전지의 실용화에 기여하기 위해서는 탠덤 구조 적용 방안 모색, 대면적 박막 균일화 기술, flexible 기관의 응용, 기계적 특성 평가 확보와 같은 다양한 후속 연구가 진행되어야 할 것이다.

감 사

본 리뷰는 재료연구소의 주요사업 지원을 받아서 작성되었으며, 성균관대학교 화학과 김영득, 울산대학교 조신욱, 국민대학교 장성연 교수님과 김광대, 서현욱 박사님의 연구 협력에 감사드립니다.

References

1. Y.-H. Chen, C.-W. Chen, Z.-Y. Huang, W.-C. Lin, L.-Y. Lin, F. Lin, K.-T. Wong, and H.-W. Lin, Microcavity-embedded, colour-tunable, transparent organic solar cells, *Adv. Mater.*, **26**, 114-117 (2014).
2. K. Schmidt, C. J. Tassone, J. R. Niskala, A. T. Yiu, O. P. Lee, T. M. Weiss, C. Wang, J. M. J. Frechet, P. M. Beaujuge, and M. F. Toney, A mechanistic understanding of processing additive induced efficiency enhancement in bulk heterojunction organic solar cells, *Adv. Mater.*, **26**, 300-305 (2014).
3. F. Roshan, M. Zhenghao, M. Evan, R. Fei, and S. Genevieve, Tuning the organic solar cell performance of acceptor 2,6-dialkylaminonaphthalene diimides by varying a linker between the imide nitrogen and a thiophene group, *J. Phys. Chem. C*, **118**, 3433-3442 (2014).
4. C.-H. Hsieh, Y.-J. Cheng, P.-J. Li, C.-H. Chen, M. Dubosc, R.-M. Liang, and C.-S. Hsu, Highly efficient and stable inverted polymer solar cells integrated with a cross-linked fullerene material as an interlayer, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 4887-4893 (2010).
5. Z. Xu, L.-M. Chen, G. Yang, C.-H. Huang, J. Hou, Y. Wu, G. Li, C.-S. Hsu, and Y. Yang, Vertical phase separation in poly(3-hexylthiophene): fullerene derivative blends and its advantage for inverted structure solar cell, *Adv. Func. Mater.*, **19**, 1227-1234 (2009).
6. Z. He, C. Zhong, S. Su, M. Xu, H. Wu, and Y. Cao, Enhanced power-conversion efficiency in polymer solar cells using an inverted device structure, *Nat. Photonics*, **6**, 593-597 (2012).
7. B. Zimmermann, H.-F. Schleiermacher, M. Niggemann, and U. Wurfel, ITO-free flexible inverted organic solar cell modules with high fill factor prepared by slot die coating, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **95**, 1587-1589 (2011).
8. H. I. Kim, T. T. Bui, G.-W. Kim, G. Kang, W. S. Shin, and T. Park, A benzodithiophene-based novel electron transport layer for a highly efficient polymer solar cell, *ACS, Appl. Mater., Interfaces*, dx.doi.org/10.1021/am503419r (2014).
9. S.-W. Cho, Y. T. Kim, W. H. Shim, S.-Y. Park, K.-D. Kim, H. O. Seo, N. K. Dey, J.-H. Lim, Y. Jeong, K. H. Lee, Y. D. Kim, and D. C. Lim, Influence of surface roughness of aluminum doped zinc oxide buffer layers on the performance of inverted organic solar cells, *Appl. Phys. Lett.*, **98**, 023102 (2011).
10. D. C. Lim, W. H. Shim, K.-D. Kim, H. O. Seo, J.-H. Lim, Y. Jeong, Y. D. Kim, and K.H. Lee, Spontaneous formation of nano-ripples on the surface of ZnO thin films as hole-blocking layer of inverted organic solar cells, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **95**, 3036-3040 (2011).
11. H.-Y. Park, D. Lim, K.-D. Kim, and S.-Y. Jang, Performance optimization of low-temperature annealed solution processable ZnO buffer layers for inverted polymer solar cells, *J. Mater. Chem. A*, **1**, 6327-6334 (2013).
12. H. Y. Park, D. Lim, S.-H. Oh, P.-H. Kang, G. Kwak, and S.-Y. Jang, Inverted-structure polymer solar cells fabricated by sequential spraying of electron transport and photoactive layers, *Org. Electron.*, **15**, 2337-2345 (2014).
13. K.-D. Kim, D. C. Lim, J. Hu, J.-D. Kwon, M.-G. Jeong, H. O. Seo, J. Y. Lee, K.-Y. Jang, J.-H. Lim, K. H. Lee, Y. Jeong, Y. D. Kim, and S. Cho, Surface modification of a ZnO electron collecting layer using atomic layer deposition to fabricate high performing inverted organic photovoltaics, *ACS Appl. Mater. Interface*, **5**, 8718-8723 (2013).
14. H. O. Seo, S.-Y. Park, W. H. Shim, K.-D. Kim, K. H. Lee, M. Y. Jo, J. H. Kim, E. Lee, D.-W. Kim, Y. D. Kim, and D. C. Lim, Ultrathin TiO₂ films on ZnO electron collecting layers of inverted organic solar cell, *J. Phys. Chem. C*, **115**, 21515-21520 (2011).
15. K.-D. Kim, D. C. Lim, H. O. Seo, J. Y. Lee, B. Y. Seo, D. J. Lee, Y. Song, S. Cho, J.-H. Lim, and Y. D. Kim, Enhancement performance of organic photovoltaics by TiO₂-interlayer with precisely controlled thickness between ZnO electron collecting and active layers, *Appl. Surf. Sci.*, **279**, 380-383 (2013).
16. S. Cho, K.-D. Kim, J. Heo, J. Y. Lee, G. Cho, B. Y. Seo, Y. D. Kim, Y. S. Kim, S.-Y. Choi, and D. C. Lim, Role of additional PCBM layer between ZnO and photoactive layers in inverted bulk-heterojunction solar cells, *Sci. Rep.*, **4**, 4306 (2014).
17. S.-Y. Park, H. O. Seo, K.-D. Kim, J. E. Lee, J.-D. Kwon, Y. D. Kim, and D. C. Lim, Organic photovoltaics with high stability sustained for 100 days without encapsulation fabricated using atomic layer deposition, *Phys. Status Sol. RRL*, **6**, 196-198 (2012).
18. M.-G. Jeong, H. O. Seo, D. H. Kim, K.-D. Kim, E. J. Park, Y. D. Kim, and D. C. Lim, Initial stage of photoinduced oxidation of poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl) layers on ZnO under dry and humid air, *J. Phys. Chem. C*, **118**, 3483-3439 (2014).
19. H. O. Seo, M.-G. Jeong, K.-D. Kim, D. H. Kim, Y. D. Kim, and D. C. Lim, Studies of degradation behaviors of poly(3-hexylthiophene) layers by X-ray photoelectron spectroscopy, *Surf. Interface Anal.*, **46**, 544-549 (2014).
20. W. H. Shim, S.-Y. Park, M. Y. Park, H. O. Seo, K.-D. Kim, Y. T. Kim, Y. D. Kim, J.-W. Kang, K. H. Lee, Y. Jeong, Y. D. Kim, and D. C. Lim, Multifunctional SWCNT-ZnO nanocomposites for enhancing performance and stability of organic solar cells, *Adv. Mater.*, **23**, 519-522 (2011).
21. D. C. Lim, K.-D. Kim, S.-Y. Park, E. M. Hong, H. O. Seo, J. H. Lim, K. H. Lee, and Y. Jeong, C. Song, E. Lee, Y. D. Kim, and S. Cho, Toward fabrication of high performing organic photovoltaics: new donor polymer, atomic layer deposited thin buffer layer and plasmonic effects, *Energy Environ. Sci.*, **5**, 9803-9807 (2012).