

# 그라프트 공중합체를 사용한 향상된 효율의 고분자 PV소자의 설계

강종헌

2005-11349

2008년 2학기 고분자재료물리 수강생

## Contents

1. 서론
  2. 배경 이론
    - 2.1. PV소자의 에너지전환 원리
    - 2.2. PV소자의 효율
  3. 설계 내용
    - 3.1. 공중합체의 구조 및 착안
    - 3.2. 효율 향상 원리
  4. 소자
    - 4.1. 소자 구조
    - 4.2. 소자 제작공정
  5. 결론
- 참고문헌

## 1. 서론

21세기 들어 석유를 기반으로 한 에너지 수급이 한계에 다다르면서 대체에너지에 대한 연구가 가일층 활발히 진행되고 있다. 석유에 대한 가장 유력한 대안 중 하나로서 태양에너지를 전기에너지로 전환하는 PV소자(photovoltaic device), 쉽게 말해 태양전지가 있다. 전통적인 PV소자는 실리콘을 기반으로 하여 만들어졌는데, 소자를 제조하는 공정상의 비용이 너무 커서 감가상각비 면에서 큰 약점을 지니고 있다. 그 약점을 극복한 것이 바로 실리콘이 아닌 유기반도체를 기반으로 한 OPV 소자(Organic PV device)이다. OPV소자는 유기물을 기반으로 만들어졌기 때문에 실리콘 PV소자에 비해 재료비

용 및 공정비용 면에서 매우 유리하다. 특히 OPV소자는 그 성능 면에서 최근 10년간 괄목할 만한 성장을 하고 있다. 현재까지 보고된 OPV소자중 최대 효율을 기록한 것은 고분자와 풀러렌의 Bulk D/A hetero-junction인 PCPDTBT:PCBM을 활성층(active layer)로 한 tandem소자로서 6.5%의 양자효율을 기록하고 있다[1].

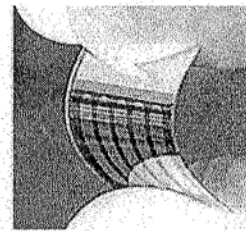


그림 1 OPV소자

OPV소자는 활성층을 이루는 전자 주개(donor) 및 받개(acceptor) 유기물의 종류에 따라 고분자/고분자, 단분자, 고분자/풀러렌, 낮은 LUMO의 고분자 등으로 분류된다[2]. 본 설계보고서에서는 주개와 받개가 모두 고분자인 고분자/고분자 OPV소자에서 양자효율을 향상시킬 것으로 예상되는 그라프트 공중합체(graft copolymer) 주개 고분자의 구조 및 소자의 구조를 제안한다.

본 설계보고서에서 제안하는 전자 주개 고분자는 전통적인 전도성고분자인 MEV-PPV와 backbone에 Si원자를 갖고 있는 고분자인 DSiPV의 그라프트 공중합체인 MEH-PPV-graft-DSiPV이다. 광자는 DSiPV에 먼저 흡수된다. 그리고 MEV-PPV로의 에너지 전달이 일어나는데 결과적으로 exciton끼리의 annihilation을 억제해 exciton의 수명을 연장시켜 확산거리를 증가시키는 효과가 있다. 따라서 전자 받개로 전달될 확

률이 높아지고, 양자효율이 증대될 것을 기대할 수 있다. 전자 받개로 사용될 고분자는 cyano기를 달아 전자친화도를 높인 MEH-PPV의 유도체 CN-PPV이다.

본 설계보고서에서 제안하는 대상의 범위는 전자 주개 그래프트 공중합체의 구조, 효율향상 원리, 그리고 그를 이용한 OPV소자의 구조 및 제작 공정까지이다.

## 2. 배경 이론

본 절에서는 빛에너지가 PV소자에서 전기에너지로 전환되는 원리와 PV소자의 효율에 대한 이론 등 기본적인 정보를 전달하는 것을 목적으로 한다.

### 2.1. PV소자의 에너지전환 원리

PV소자 - 쉽게 말해 태양전지(solar cell)는 태양의 빛에너지를 전기에너지로 전환하여 활용하는 것을 목적으로 하는 장치이다. PV소자는 그 이름에서도 알 수 있듯이 광기전력 효과(photovoltaic effect)를 이용해 에너지를 전달한다. PV소자에서 태양의 빛에너지가 전기에너지로 전환되는 원리는 다음과 같다.

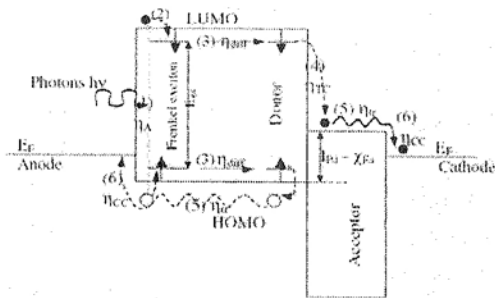


그림 3 PV소자의 에너지전환 원리[3].

PV소자는 전자 주개 물질과 전자 받개 물질의 접촉으로 구성되어 있다. 위 그림 3과 같이 전자 주개 층과 받개 층이 분리되어 있는 구조의 소자를 bi-layered 구조라고 하고, 실리콘 기반의 무기 PV소자에서 흔히 볼 수 있는 가장 일반적인 구조의 소자이다.

광자의 흡수는 전자 주개 층에서 일어난다. 가장 먼저, (1)광자가 전자 주개 층의 HOMO의 전

자를 여기시켜서 +/- 폴라론의 쌍을 생성한다. 그리고 이 (2)폴라론의 쌍은 곧 exciton으로 재결합(recombination)된다. 이 exciton은 전자 주개 층에서 확산되어 주개/받개의 접촉으로 이동한다(3). 주개/받개의 접촉에서 특정 exciton에 대해 exciton 바인딩 에너지보다 더 큰 열적 에너지가 주어지고, exciton의 에너지가 전자 주개의 이온화에너지에서 전자 받개의 전자친화도를 뺀 것 보다 큰 경우에 한해서 전자 주개에서 전자 받개로 전하이동이 일어난다(4). 주개/받개 접촉에서 +/- 폴라론의 농도가 가장 높으므로, 각각 폴라론은 양극과 음극 쪽으로 확산되어 간다(5). 그리고 최종적으로 자발적으로 전극을 통해 빠져나가면서 전압을 형성한다(6)[3].

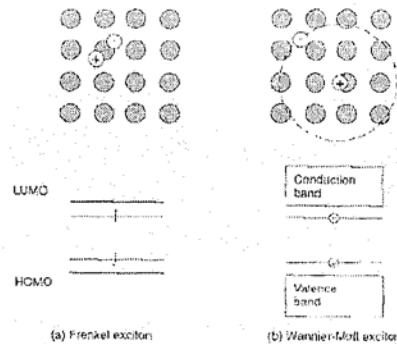


그림 2 Frenkel과 Wannier exciton[4]

무기반도체와 달리 유기반도체에서는 분자 단위가 기본이 되기 때문에 다른 종류의 exciton이 형성된다. 실리콘이나 비소화갈륨(III)과 같은 무기 반도체에서 형성되는 exciton은 Wannier exciton이라 하여 비교적 큰 유효직경과 수 meV 수준의 약한 바인딩에너지를 가지고 있다. 그러나 유기반도체에서는 분자 1-2개에 걸친 Frenkel exciton이 형성된다. Frenkel exciton의 바인딩에너지는 수백 meV수준으로 무기반도체에 비해서 exciton이 전자 주개/받개 접촉에서 분리되기 어렵다. 따라서 OPV소자, 특히 고분자에서는 그림3의 bi-layered 구조가 아닌 접촉 면적을 극대

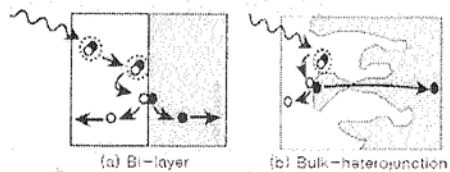


그림 4 Bi-layer 활성층과 Bulk hetero-junction 활성층 구조[2].

화시킨 형태의 bulk D/A hetero-junction 구조의 활성층을 많이 사용한다. 즉, 높은 Exciton 바인딩 에너지를 넓은 접착 면적으로 극복하는 방식이다.

## 2.2. PV소자의 효율

PV소자를 태양빛에 노출시키면 앞 절에서 설명했던 것과 같은 방식으로 자발적인 전류가 형성되어 흐른다. 이 전류를 short circuit current  $I_{sc}$ 라고 한다. 이 전류에 반대되는 방향으로 전압을 걸면 전류는 점점 줄어서 광기전력에 의한 전류를 완전히 상쇄하는 전압이 존재하는데, 이 때의 전압을 open circuit voltage  $V_{oc}$ 라고 한다.  $V_{oc}$ 에서는 확산에 의한 전류가 전압-표류(drift)에 의한 전류에 의해 완전히 상쇄된다. 이를 그래프로 나타내면 다음과 같다.

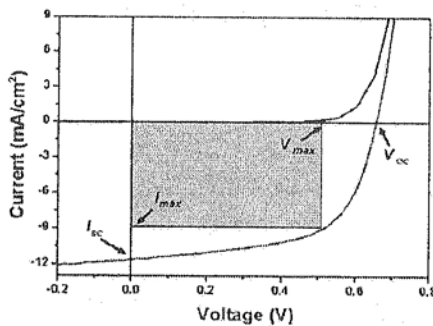


그림 6 PV소자의 I-V특성[2].

I-V 곡선에서 면적  $I \times V$ 는 전력  $P$ 를 나타낸다. 그림 6에 최대 전력을 생산하는  $I_{max}$ 와  $V_{max}$ 가 표시되어 있다. 이 조건에서 소자의 에너지 다이어그램은 Flat-band condition이 된다.

소자의 효율은 소자에 들어간 단위시간당 태양광에너지에 대한 생산된 전기에너지의 비율이 되고, 생산된 전기에너지의 일률은 위 그림 6의 회색 사각형에 해당하는 면적과 같다. 이를 식으로 나타내면 다음과 같다[2].

$$\eta = \frac{P_{out}}{P_{in}} = \frac{I_{max} \times V_{max}}{P_{in}} = \frac{I_{sc} \times V_{oc} \times FF}{P_{in}} \quad (1)$$

위 식에서 FF는 Fill factor로서  $I_{sc} \times V_{oc}$ 에 대한  $I_{max} \times V_{max}$ 의 비율을 나타낸다.

일반적으로  $I_{sc}$ 는 태양광의 흡수, exciton의 수명과 접착에서의 분리여부, 전하수송체의 이동도와 관련이 있으며,  $V_{oc}$ 는 전자 주개 물질의 HOMO와 전자 받개 물질의 LUMO에 관계가 있는 것으로 알려져 있다. 그리고 FF는 유기물의 morphology와 접착면에서의 접착저항 및 트랩의 농도 및 분포에 관련이 있는 것으로 알려져 있다[2].

## 3. 설계 내용

본 설계보고서에서 주제로 삼은 고분자/고분자 OPV소자는 상대적으로 높은  $V_{oc}$  특성을 갖고 있다. MEV-PPV:CN-PPV bulk hetero-junction 소자의 경우 1V가 넘는 수준의  $V_{oc}$ 가 보고되어 있다 [5]. 다만 이 소자의 경우  $I_{sc}$ 가  $10^{-4}A/cm^2$  수준으로 낮은 편이었다. 본 설계보고서에서 제안하고자 하는 내용은 전자 주개 물질인 MEV-PPV를 보다 상위의 전자 주개 특성을 갖는 다른 고분자 DSiPV와 그래프트 공중합체로 개조하여  $I_{sc}$ 를 향상시키는 방안에 관한 것이다. 고분자 OPV 소자의 높은  $V_{oc}$  특성을 가진 채 낮은  $I_{sc}$ 의 문제만 해결된다면 이런 종류의 소자의 효율을 더욱 향상시킬 수 있을 것이다. (2.2의 식 (1) 참조)

### 3.1. 공중합체의 구조 및 착안

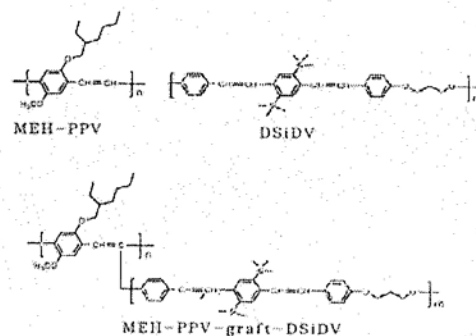


그림 5 MEV-PPV와 DSiPV의 구조[6]. 제안하는 MEV-PPV-graft-DSiPV 공중합체의 구조.

본 설계보고서에서 제안하고자 하는 고분자 PV 소자에서 전자 주개로서 사용될 그래프트 공중합체 MEV-PPV-graft-DSiPV의 구조는 위 그림 5와 같다.

Poly[2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinylene](**MEH-PPV**)는 PV소자나 OLED소자에서 흔히 사용되는 전도성고분자로서 300-400nm 대역의 파장을 흡수하여 600nm의 주황색 PL 특성을 나타내는 물질이다. 앞서도 언급했듯이, 이 MEH-PPV와 MEH-PPV에 cyano group을 첨가한 CN-PPV와의 bulk hetero-junction으로 활성층을 구성한 MEH-PPV:CN-PPV PV소자의 경우 매우 좋은  $V_{oc}$ 특성이 보고되어 있다. MEH-PPV:CN-PPV PV소자의 분자 수준에서의 작동 원리를 아래 그림에 나타내었다. MEH-PPV:CN-PPV PV소자는 open circuit voltage 값은 좋지만  $I_{sc}$ 값이 낮아서 이 소자의 효율은 0.9%정도를 나타낸다고 한다[5].

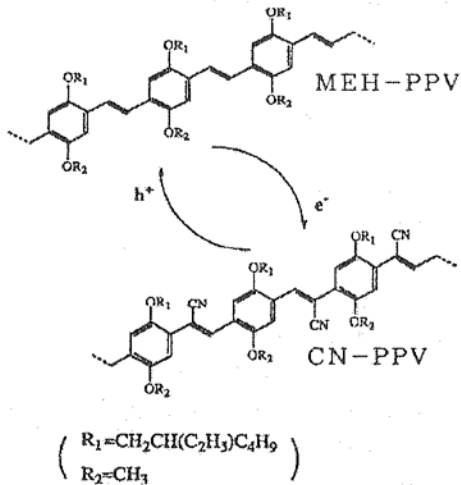


그림 7 MEV-PPV:CN-PPV 접촉면에서의 energy transfer[5].

이 고분자 PV소자의 효율을 높이기 위해서는 Fill Factor FF의 값을 높이거나 short circuit current  $I_{sc}$ 의 값을 높여야 한다. 본 보고서에는  $I_{sc}$ 의 값을 높이는 데 초점을 두었다.

한편, MEH-PPV에 또 다른 전도성고분자인 Poly[1,3-propanedioxy-1,4-phenylene-1,2-ethenylene-(2,5-bis(trimethylsilyl)-1,4-phenylene)-1,2-ethenylene-1,4-phenylene](**DSiPV**)를 블렌딩하여 고분자 혼합물(polymer blend)을 만들자 전계발광(electroluminescence) 양자 효율이 수십 배에서 수백 배까지 증가한다는 사실이 보고되어 있다. MEH-PPV와 DSiSV를 1:15로 블렌딩한 혼합물에서 양자효율은 기존 MEH-PPV에 비해 484 배까지 증가하는 것으로 관찰되었다[6].

그 원인을 I. N. Kang(1996)은 exciton간의 반응으로 인한 exciton의 annihilation이 많은 양의 DSiPV로 인해 희석 효과로 억제되기 때문인 것으로 설명하고 있다.

DSiPV와 MEH-PPV의 고분자 혼합물에서는 DSiPV가 전자 주개, MEH-PPV가 전자 받개로 작용한다. 소자에 입사되는 광자의 대부분은 DSiPV가 흡수하여 여기상태가 된다. 즉, DSiPV에 exciton이 형성된다. 그리고 여기상태의 DSiPV는 곧바로 MEH-PPV와 Förster 또는 Dexter 방식으로 에너지 교환을 하여 MEH-PPV에 exciton을 옮긴다. 그러면 exciton은 MEH-PPV에 모이게 되는데, 다른 MEH-PPV 사슬과 DSiPV에 의해 공간적으로 떨어지게 되기 때문에 원치 않는 exciton 반응으로 인한 에너지 손실을 막을 수 있게 된다. 그리고 한편으로는 exciton의 수명도 길어지게 된다[6].

여기에 착안해서, MEH-PPV:CN-PPV PV소자에서 exciton이 확산되는 MEH-PPV층에 DSiPV와 같은 물질을 다량 도핑하면 exciton의 수명이 길어져 주개/받개 접촉면까지 확산될 확률이 높아져 결과적으로  $I_{sc}$ 가 높아져 양자효율이 증가할 것이라 생각할 수 있었다.

그러나 DSiPV를 MEH-PPV상에 그냥 블렌딩하게 되면 MEH-PPV 상에만 존재하는 것이 아니라 전자 받개인 CN-PPV상으로 녹아들어갈 수 있어 소자의 performance에 나쁜 영향을 줄 수 있다. 따라서 DSiPV를 MEV-PPV상에 잡아두어야 할 필요가 있는데 그 방법으로써 DSiPV를 MEV-PPV와 공중합체로 만드는 것을 택했다.

그러나 아무 공중합체나 만들 수는 없다. 앞 페이지의 그림 5에서 확인할 수 있듯이 DSiPV의 backbone은  $\pi$ -conjugation이 깨져 있다. 따라서 DSiPV를  $\pi$ -conjugation의 backbone을 가진 MEH-PPV와 backbone을 공유하는 통계적공중합체(statistical copolymer)나 블록공중합체(block copolymer)를 만들면 MEH-PPV가 본래의 성질을 완전히 상실하는 결과를 초래하게 된다. 이 문제를 피하기 위한 방법이 바로 가지치기를 하는 것이다. 그래서 최종적으로  $\pi$ -conjugation의 backbone을 가진 MEH-PPV에 DSiPV가 가지치듯 연결된 그래프트 공중합체 **MEH-PPV-graft-DSiPV**가 최종적인 답이 되는 것이다.

### 3.2. 효율 향상 원리

MEH-PPV:CN-PPV bulk D/A hetero-junction 구조의 활성층에서 MEH-PPV를 새로 제안된 MEH-PPV-graft-DSiPV로 바꾼 MEH-PPV-graft-DSiPV:CN-PPV bulk D/A hetero-junction 구조의 활성층을 사용하면 효율이 향상되는 원리는 다음과 같다.

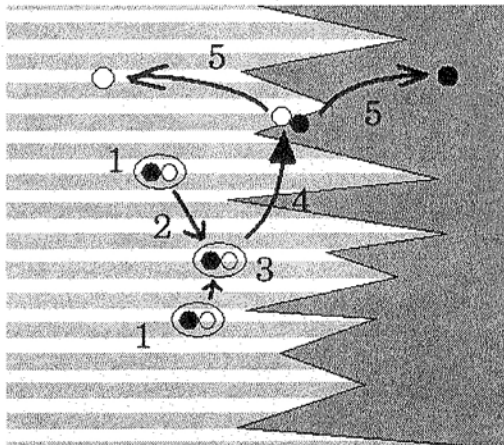


그림 8 MEH-PPV-graft-DSiPV:CN-PPV bulk D/A hetero-junction 활성층에서의 PhotoVoltaic process. (줄무늬 영역 : MEH-PPV-graft-DSiPV donor, 짙은 회색 영역 : CN-PPV acceptor, O=positive polaron, ●=negative polaron)

먼저 전자 주개인 MEH-PPV-graft-DSiPV 그래프트 공중합체의 branch에 해당하는 DSiPV가 광자를 흡수해서 exciton을 형성한다(1). 그리고 이 exciton이 Förster 또는 Dexter 방식의 에너지 교환 메커니즘을 통해서(2) backbone인 MEV-PPV로 이동한다(3). 그리고 이 exciton이 확산되어 CN-PPV와의 junction으로 확산된다(4). 그리고 최종적으로 MEH-PPV와 CN-PPV사이의 transfer가 이루어져 양극 폴라론이 분리되며 기전력을 생성한다(5).

언뜻 보기에는 2.1절에서 설명한 내용과 크게 다른 점이 없어 보인다. 하지만 분명히 다른 것은 exciton이 junction으로 확산되는 단계가 기존의 MEH-PPV:CN-PPV 구조에서보다 훨씬 효율이 높다는 것이다. 즉, 앞 페이지 2.1절의 그림 3의  $\eta_{diff}$ 가 훨씬 향상될 것을 예측할 수 있다. 확산 과정에서 앞 절에서 설명한 원리대로 exciton의 원치 않는 반응에 의한 손실이 DSiPV

가지에 의해서 예방되기 때문이다.

## 4. 소자

### 4.1. 소자 구조

일반적인 PV소자는 다음과 같이 양극과 음극이 활성층을 사이에 끼고 위치한 구조를 갖고 있다.

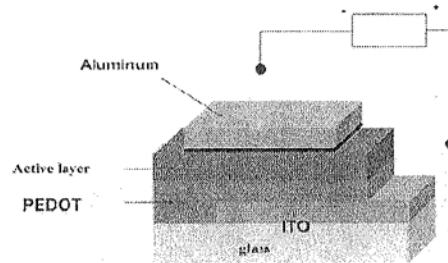


그림 9 일반적인 PV소자의 구조[7].

ITO(Indium tin oxide)는 일함수(work function)이 4.8eV인 가시광선 영역에서 투명한 전극이다. ITO는 무기물이기 때문에 유기물로 된 활성층과 compatibility가 썩 좋지 않다. 따라서 ITO와 활성층 사이에는 일함수가 5.0eV인 역시 투명한 전도성고분자인 PEDOT:PSS 층이 들어간다. PEDOT:PSS층은 ITO의 표면 performance를 더 좋게 해 주고, compatibility를 향상시키며, 정공(hole)을 주입하는 기능을 갖는다.

효율을 높게 하기 위해서는 활성층에서의 흡광을 더욱 향상시켜야 할 필요가 있다. 아무리 그래프트 공중합체를 만들어 확산 효율을 좋게 만들어도 흡광이 많이 되지 않으면 아무 소용 없다. 그에 대한 대안으로 활성층의 후방에  $TiO_x$ 층을 광학적 스페이서(spacer)로서 추가하기도 한다.

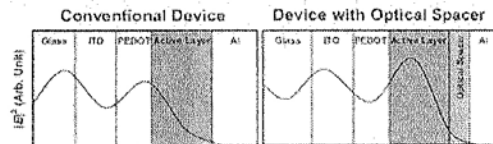


그림 10  $TiO_x$  광학적 스페이서의 효과[8].

$TiO_x$ 층을 투입하면 전자의 수송에는 큰 영향을 주지 않으면서 소자 내 광자의 농도 분포를 위 그림 10과 같이 바꾸어 효율을 더욱 향상시킨다.  $TiO_x$ 층을 투입하면 소자 에너지 전환 효율을 50%정도 향상시킨다는 연구 결과가 보고된 바

있다[8].

최종적으로 MEH-PPV-graft-DSiPV:CN-PPV bulk D/A hetero-junction 구조의 활성층을 사용한 OPV 소자의 구조를 다음과 같이 제안한다.

ITO|PEDOT:PSS|MEH-PPV-graft-DSiPV:CN-PPV|TiO<sub>x</sub>|Al

#### 4.2. 소자 제작공정

소자는 준비된 ITO부터 순차적으로 용액공정을 이용해서 만들 수 있다.

먼저 PEDOT:PSS 박막은 전통적인 방법을 그대로 따라서 스프인코팅으로 만든다. 그리고 그 위에 MEH-PPV-graft-DSiPV와 CN-PPV의 불렌드의 용액을 스프인코팅으로 다시 올린다. 그러면 MEH-PPV-graft-DSiPV와 CN-PPV가 자동으로 bulk heterojunction 구조를 이루며 박막을 형성한다.

TiO<sub>x</sub>는 Sol-Gel 공정으로 올릴 수 있다. 전구체로서 Titanium(IV) tetraalkoxide, Ti(OR)<sub>4</sub>를 먼저 가수분해해서 Titanium(IV) hydroxide, Ti(OH)<sub>4</sub>를 만든다. 그리고 이 전구체로부터 Sol-Gel 공정을 통해서 TiO<sub>x</sub>의 박막을 만들 수 있다[8].

맨 마지막으로 Al 박막을 스퍼터링이나 진공 열증착(Vacuum Thermal Deposition)을 이용해 올린다. 최종적으로 수분과 산소로부터 보호하기 위해 Encapsulation하면 소자 제작이 끝난다.

#### 5. 결론

지금까지 본 설계보고서를 통해 exciton의 확산 효율을 향상시킬 것으로 예상되는 그라프트 공중합체 MEH-PPV-graft-DSiPV와 그를 이용한 PV 소자에 대해서 고찰해 보았다.

효율을 향상시키는 고분자의 설계는 크게 두 연구로부터 시작되었다. 먼저 Yu와 Heeger의 연구(1995)로부터 MEH-PPV:CN-PPV PV소자가 Voc 특성이 매우 좋고 Isc특성이 떨어진다는 사실에서 소자 효율을 증가시키기 위해 Isc를 향상시키는 방법을 찾아보았다. 그리고 그 해답으로서 DSiPV를 과량 도핑하면 MEH-PPV의 양자 효율이 수백 배까지 상승한다는 연구 결과에서 힌트를 얻어서 DSiPV를 MEV-PPV상에 confine시키기 위해서 MEH-PPV-graft-DSiPV구조를 새로운 전

자 주개 물질로서 제안하였다. 그리고 효율이 향상되는 원리에 대해서 고찰해 보았다. 또한 효율을 더욱 향상시키기 위한 소자 구조를 설계하고 그 공정 방법을 간단하게 제안하였다.

본 설계보고서의 한계는 실제 실험을 해 보지 않고 순수하게 직관과 실험결과에 의한 귀납에 근거해 추론했기 때문에 본 보고서의 내용이 실제 실험 결과와 다를 수 있다는 것이다. 또한 본 보고서에서 다른 공중합체 MEH-PPV-graft-DSiPV의 합성 문제도 있을 수 있을 것이다.

#### 참고문헌

- [1] J. Y. Kim, et al., Efficient Tandem Polymer Solar Cells Fabricated by All-Solution Processing, *Science*, **317**, 222(2007).
- [2] 신원석, 윤성철, 문상진, 유기박막 태양전지 개발동향, *Polymer Science and Technology*, **19**, 3(2008).
- [3] A. Moliton and J.-M. Nunzi, How to Model the Behaviour of Organic Photovoltaic Cells, *Polym. Int.*, **55**, 583(2006).
- [4] M. C. Petty, Molecular Electronics, JOHN WILEY & SONS, p. 143(2007).
- [5] G. Yu & A. J. Heeger, Charge separation and photovoltaic conversion in polymer composite with internal donor/acceptor heterojunctions, *J. Appl. Phys.*, **78**, 7(1995).
- [6] I. N. Kang, et al., Highly Improved Quantum Efficiency in Blend Polymer LEDs, *Macromolecules*, **29**(1), (1996).
- [7] S. Günes, et al., Conjugated polymer-based organic solar cells, *Chem. Rev.*, **107**, 1324-1338, (2007).
- [8] J. Y. Kim, et al., New Architecture for High-Efficiency Polymer Photovoltaic Cells Using Solution-Based Titanium Oxide as an Optical Spacer, *Adv. Mater.*, **18**, 572-576(2006).

