



## 저작자표시 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.
- 이차적 저작물을 작성할 수 있습니다.
- 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

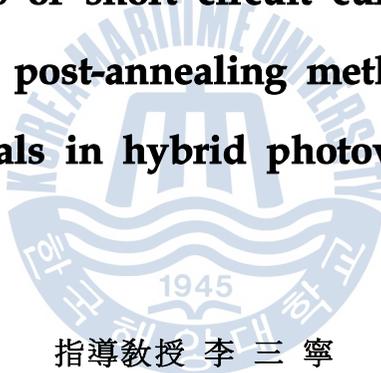
이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#) 

理學碩士 學位論文

하이브리드 태양전지 제작에 있어서 유기물의 후열처리 방법에 따른 단락전류밀도의 변화

**The changes of short circuit current density  
depend on the post-annealing methods of organic  
materials in hybrid photovoltaics**



指導教授 李 三 寧

2015年 2月

韓國海洋大學校 大學院

應用科學科

權 炯 吾

본 논문을 권동오의 이학석사 학위논문으로 인준함.

위원장            안 형 수            (인)

위 원            이 삼 녕            (인)

위 원            양 민            (인)



2015년 2월

한국해양대학교 대학원

# 목 차

## Abstract

<b>1. 서 론</b> .....	1
1.1 연구배경 .....	1
1.1.1 태양전지의 도래 .....	1
1.1.2 하이브리드 태양전지 .....	3
<b>2. 이 론</b> .....	4
2.1 태양전지의 원리 .....	4
2.1.1 무기태양전지의 원리 .....	4
2.1.2 유기태양전지의 원리 .....	4
2.2 태양전지의 기초 이론 .....	8
2.2.1 단락전류 (short circuit current) .....	8
2.2.2 개방전압 (open circuit voltage) .....	8
2.2.3 충전율 (fill factor) .....	9
2.2.4 변환효율 (conversion efficiency) .....	9
2.3 GaN의 기본적 특성 .....	12
2.3.1 구조적 특성 .....	12
2.3.2 광학적 특성 .....	13

2.4 고분자의 특성 .....	17
2.4.1 P3HT의 특성 .....	17
2.4.2 PCBM의 특성 .....	17
2.4.3 PEDOT:PSS의 특성 .....	18
2.5 유기물 코팅법 .....	21
2.5.1 Spin coating 방법 .....	21
2.5.2 Spray coating 방법 .....	21
2.5.3 Doctor blade 방법 .....	21
2.5.4 Screen printing 방법 .....	22
2.6 측정방법 .....	27
2.6.1 라만 분광법 (Raman spectroscopy) .....	27
2.6.2 솔라 시뮬레이터 (solar simulator) .....	30
2.6.3 원자간력 현미경 (atomic force microscopy) .....	31
<b>3. 실험 방법</b> .....	<b>33</b>
<b>4. 실험 결과</b> .....	<b>37</b>
<b>5. 결 론</b> .....	<b>44</b>
<b>참 고 문 헌</b> .....	<b>45</b>

# **The changes of short circuit current density depend on the post-annealing methods of organic materials in hybrid photovoltaics**

**Gwon Dong-Oh**

Department of Applied Science

*Graduate School, Korea Maritime and Ocean University*

**Supervised by Professor Sam Nyung Yi**

## **Abstract**

The organic/inorganic hybrid photovoltaic devices have been studied using Poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl)(P3HT):[6,6]-Phenyl C61 butyric acid methyl ester(PCBM) and GaN. We traced the effect of short circuit current density with different annealing method under the various concentration and ratio of P3HT:PCBM. During the pre-annealing course, the heat treatments were performed each time at low temperature after the organic layer coated and the samples were heated at high temperature through one or two steps under the post-annealing process. It revealed that the samples with post-annealing process had higher values of short circuit current density than the other samples upon pre-annealing. And the interesting high short circuit current density features were observed at 1:1 mixing ratio and 1wt% of P3HT:PCBM.

# I. 서론

## 1.1 연구배경

### 1.1.1 태양전지의 도래

과거에서부터 현재까지 우리는 화석연료를 주 에너지원으로 사용하고 있다. 그러나 화석연료가 무한한 자원이 아니라 유한한 자원이기 때문에 향후 수 십년 이내에는 화석연료가 고갈이 될 것이고, 이에 대응하기 위하여 대체 에너지원에 대한 연구가 진행되고 있다. 이러한 고갈 문제뿐만 아니라 최근 환경오염에 대한 인식이 높아지고 있어 화석연료 사용에 대한 규제가 강화되고 있다. 우리나라도 2013년부터 포스트 교토체제 국제협약에 기준하여 이산화탄소 배출량에 대한 감축을 위한 대응방안 마련이 요구되고 있다. 이러한 화석연료의 고갈과 환경오염의 문제를 해결하기 위해 재생이 가능하고 오염 물질을 발생시키지 않는 재생에너지의 개발이 연구되었다. 재생에너지 중 풍력, 지력, 생물유기체, 해양에너지는 장소에 대하여 구애를 받기 때문에 한계를 보인다. 그러나 태양을 이용한 발전은 이러한 제한을 받지 않고 태양이 있는 곳이라면 어디에서나 가능하다. 또 지구의 바다나 지표면에 닿는 빛에너지는 약 12만 6,000 TW인데 만일 이 빛 에너지를 모두 흡수할 수 있다면 단 1시간의 일사량만으로 전 인류가 사용하는 1년간의 에너지를 공급할 수 있을 만큼 어마한 양의 에너지를 지니고 있기에 태양 에너지는 차세대 에너지원으로써 주목을 받고 있다. 태양 에너지를 전기 에너지로 전환하기 위해서는 열적 변환 기술이나 화학적 기술에 의한 변환 그리고 광적 변환 기술 등을 필요로 한다. 이러한 기술 중 광전 변환 기술이 일상생활에 적용하기 쉬워 광범위하게 연구되어 지고 있다. 광전 변환 기술에 의한 태양전지는 최초 1956년 Bell 연구소에서 최초로 4% 효율의 단결정 실리콘 태양전지를 제작하였다. 이 후

여러 무기물을 이용한 태양전지와 유기물 그리고 염료감응형 등 다양한 소재에 따라 태양전지를 구분을 하기도 하지만 차세대 에너지의 관점에서는 이러한 소재에 따른 분류가 아닌 광변환 효율 향상을 위한 메커니즘에 따른 분류를 필요로 한다.

### ① 1세대 태양전지

1세대 태양전지는 빛에너지를 전기에너지로 변환 가능한 물질을 이용한 단일 접합구조이다. 1세대 태양전지는 p형과 n형 반도체를 동종의 단일 접합한 구조를 가지고 있으며, 광 변환 효율은 물질의 광 흡수율과 광 흡수 대역에 의하여 결정이 된다. 현재 1세대 태양전지인 실리콘 태양전지가 전체 시장의 80% 이상을 점유하고 있으며 광변환 효율이 24%로 가장 높은 효율을 갖고 있다. 그러나 단결정 실리콘의 비싼 가격으로 인해 다른 재생에너지에 비하여 발전단가가 높아 경제성이 떨어진다는 단점이 있다.

### ② 2세대 태양전지

2세대 태양전지는 빛의 흡수를 극대화하기 위해 빛 흡수 대역을 넓혀 광 흡수율을 높이는 구조를 가진다. 1세대 태양전지의 이론적 최대 효율은 30%를 넘지 못 하는데 그 이유는 p-n 접합으로 이루는 반도체에서 밴드 갭 보다 더 큰 에너지를 가진 빛이 입사된다면 여기된 전자들이 열로 소멸되고, 반대로 밴드갭 보다 낮은 에너지를 갖는 빛이 입사된다면 빛을 투과해버려 손실이 커지기 때문이다. 이러한 점을 해결하고자 2세대 태양전지는 1세대 태양전지와는 같은 대역을 갖는 접합이 아니라 다른 대역을 가지는 접합을 이용하여 태양전지를 제작함으로써 광흡수대역을 넓혔다. 2세대 태양전지의 재료로는 비정질 실리콘이나 화합물 반도체가 이용된다. 제작비용이 1세대 태양전지보다는 적게 들지만 효율이 떨어지는 단점을 갖고 있다.

### ③ 3세대 태양전지

이 전 세대의 태양전지가 오직 흡수되는 광자의 수에만 비례하여 전자와 정공을 생성하여 높은 에너지의 광자에서 남는 에너지를 열로 손실되는 비율이 커서 비효율적인 반면에 3세대 태양전지는 높은 에너지를 갖는 광자를 흡수해서 전자와 정공을 생성하고 다시 천이가 일어나며 이 때 생성되는 빛에너지를 재흡수하여 2개 이상의 전자, 정공을 생성하는 방법을 이용하고 있다. 3세대 태양전지의 재료로는 염료감응형, 유기물, 나노태양전지, 하이브리드 태양전지 등이 있고 가격이 저렴하나 내구성이 약하고 효율이 떨어져 상용화가 되기에는 무리가 있다.

#### 1.1.2 하이브리드 태양전지

실리콘 태양전지의 대면적화와 대량생산은 1980년대에 단결정 실리콘의 제조 기술이 발전함으로써 산업화에 성공하였다. 그러나 2000년대 이후 수요의 증가로 인해서 실리콘 원자재 및 기관 수급의 문제로 인해 제조 단가가 상승하였다. 이 후 태양전지의 기술개발은 제조 단가를 낮추면서 변환효율을 높이는 방향으로 연구가 진행되고 있다. 따라서 공정이 쉬우면서도 제작 단가가 낮은 유기물을 이용한 태양전지의 연구가 주목을 받게 되었다. 그러나 아직까지 낮은 광변환 효율을 보여 상용화에는 무리가 있어 전반적인 소자의 효율 향상을 위한 다양한 접근이 필요하다. 이러한 접근법 중 하나인 하이브리드 태양전지는 유기태양전지의 전자받개를 n형 무기물 반도체로 대체하여 소자를 만든 것이다. 무기물 반도체는 상온에서 안정적이며 전자친화도가 큰 장점이 있고 나노구조와의 접목을 통해 전자주개 물질과의 접촉면 향상과 같은 효과도 노릴 수 있다. 최근에 연구가 시작되어 아직까지는 낮은 변환 효율을 보이고 있으나 유기물 태양전지의 원리와 제작공정이 비슷하여 빠르게 발전할 것으로 예상되고 있다.

## Ⅱ. 이론

### 2.1 태양전지의 원리

#### 2.1.1 무기태양전지의 원리

Fig. 2.1은 무기물 태양전지의 기본 구조를 나타낸 것으로, p형 반도체와 n형 반도체를 접합한 p-n 접합을 이용하여 제작한다. 입사광이 태양전지의 내부로 흡수되는 것을 돕기 위해서 반사방지막(AR layer)을 표면에 덮고, 생성된 전하를 이동시키기 위한 상·하부 전극으로 구성이 되어있다.

Fig.2.2는 무기물 태양전지 구동원리 모식도이다. 태양전지의 발전단계는 크게 ① 광흡수 과정 ② 전자-정공 쌍 생성 과정 ③ 전하 분리 과정 ④ 전하 수집 과정 이렇게 4가지로 나눌 수 있다. 먼저 무기물 태양전지에 광이 흡수가 되면 하나의 광자로부터 하나의 전자-정공 쌍을 생성시킨다. 그리고 p-n 접합에서 생성된 전자-정공 쌍은 내부 전기장에 의해서 분리가 되고, 전자는 n형 반도체로, 정공은 p형 반도체로 분리되어 이동한다. 마지막으로 전하의 수집은 상하부에 설치된 전극을 통해 이루어진 다음 외부에 전기를 공급하게 할 수 있다.

#### 2.1.2 유기태양전지의 원리

유기물 태양전지는 전자주개(electron donor)와 전자받개(electron acceptor)의 접합구조로 구성이 되어 있다. 이러한 물질들에 빛이 입사를 하여 생기게 되는 엑시톤 형성에 의한 광전환 현상이 발생한다. 발생된 엑시톤은 임의의 방향으로 확산을 하고, 이 중 전자주개와 전자받개의 계면에 도달한 엑시톤은 정공과 전자로 분리가 된다. 이 때 전자는 전자친

화도가 큰 전자받개로 이동하고 정공은 전자주개에 남아 각각 분리가 된다. 분리된 전하는 양전극과 음전극의 일함수 차로 형성된 내부 전기장과 쌓여진 전하의 농도 차에 의해서 각각 전극으로 이동을 하여 외부 회로로 이동을 하게 된다. 이러한 현상을 광기전력 효과 (photovoltaic effect)라고 한다. 이러한 효과는 Fig. 2.3의 유기태양전지의 구조에 따라 다르게 나타난다. 특히 벌크 이종접합 (bulk-heterojunction) 구조가 이중층(bi-layer) 구조에 비해 전자주개와 전자받개의 접촉 계면이 매우 넓기 때문에 전하의 분리 가능성을 더 크게 한다. 이러한 구조는 무기태양전지의 구조와는 뚜렷하게 구분되는 독특한 유기태양전지만의 구조이다.

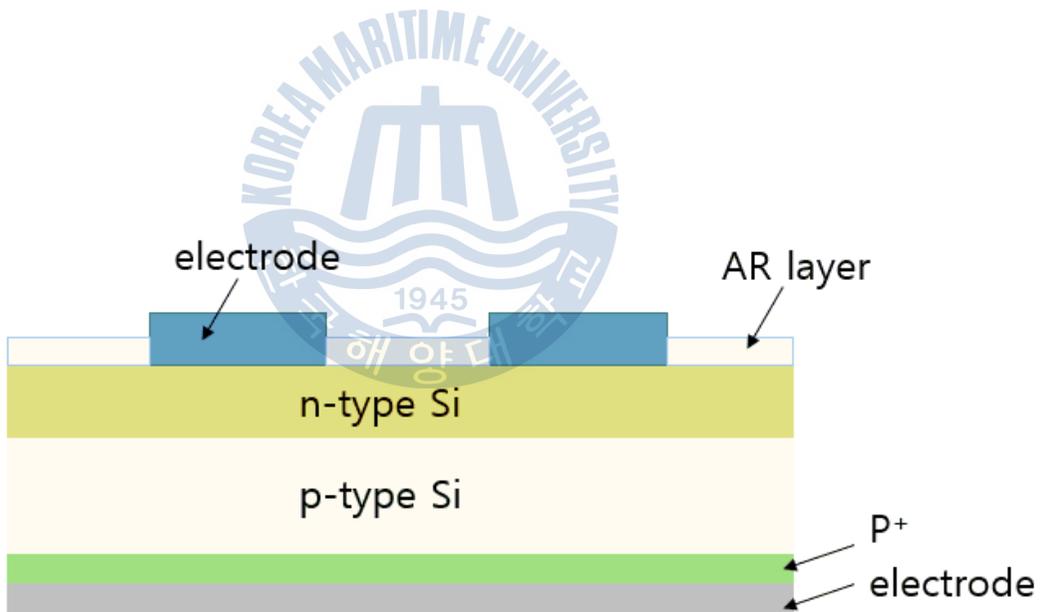


Fig 2.1 무기를 태양전지 구조

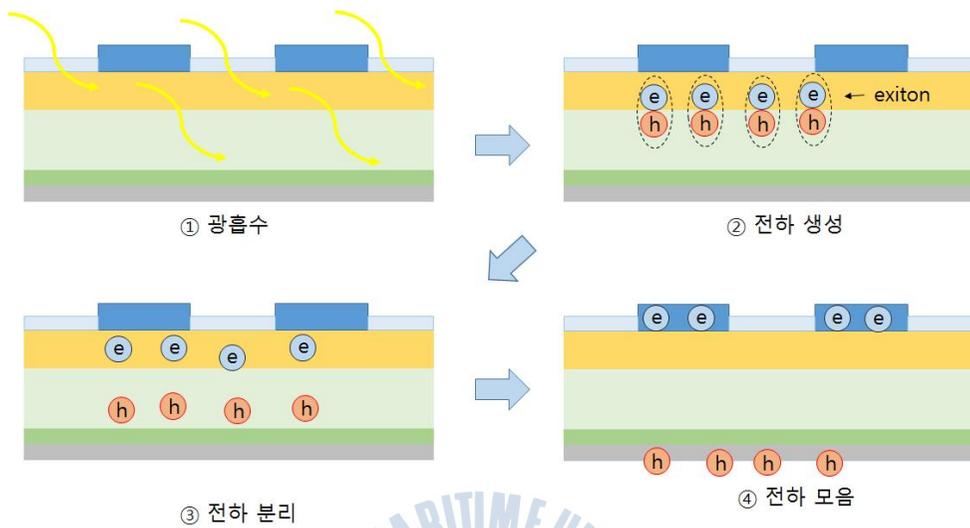
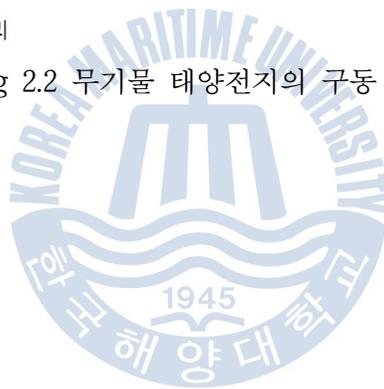


Fig 2.2 무기물 태양전지의 구동 원리



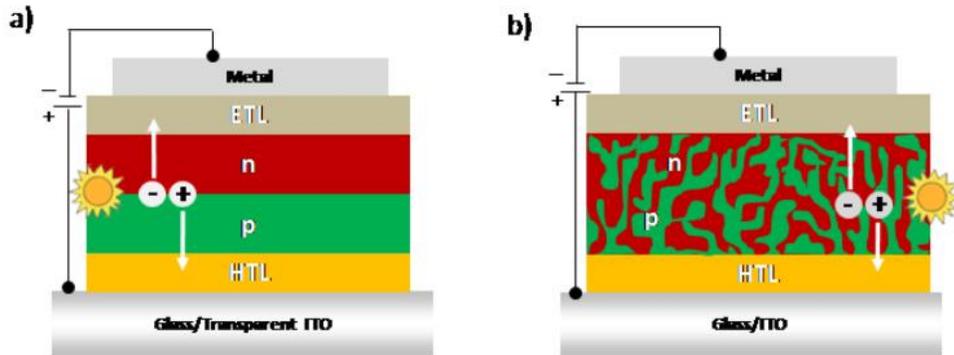


Fig 2.3 유기물 태양전지의 구조 (a) bi-layer 구조 (b) bulk hetero junction 구조



## 2.2 태양전지의 기초 이론

### 2.2.1 단락전류 (short circuit current)

단락전류는 태양전지의 양단의 전압이 0인 경우에 흐르는 전류를 뜻한다. 단락전류는 발생된 캐리어의 생성과 수집에 의존을 하며 이상적인 태양전지의 경우에는 광생성 전류와 단락전류는 동일한 값을 가진다. 이는 단락전류가 태양전지에서 생성할 수 있는 가장 큰 전류라는 것을 의미한다. 다음의 요소들이 단락전류에 영향을 미치게 된다. ①입사된 광자의 수 (입사 광원의 출력) ②입사광 스펙트럼(파장의 범위와 파장별 광의 세기) ③태양전지 광학특성(광의 흡수 및 반사) ④생성된 캐리어의 수집 확률 ⑤ 태양전지의 면적 이렇게 크게 5가지로 나눌 수 있다. 단락전류에 대한 모식도를 Fig. 2.4에 나타내었다.

### 2.2.2 개방전압 (open circuit voltage)

개방전압은 전류가 0일 때 태양전지의 양단에 걸리는 전압을 뜻한다. 이것은 태양전지로부터 얻을 수 있는 최대 전압으로 무한대의 임피던스가 걸린 상태에서 빛이 입사되었을 때 태양전지에 형성되는 전위차를 말한다. 얻을 수 있는 가장 큰 개방전압은 반도체의 밴드갭에 의하여 결정이 된다. 그러므로 재료의 선택이 개방전압에 가장 영향을 미친다. 유기태양전지의 경우 전자주개로 사용되는 물질의 HOMO(highest occupied molecular orbital) 준위와 전자받개 물질의 LUMO(lowest unoccupied molecular orbital)준위의 차이로 결정이 된다고 알려져 있다. 개방전압에 대한 모식도를 Fig. 2.5에 나타내었다.

### 2.2.3 충전율 (fill factor)

충진율은 태양전지의 최대전력점에서의 전류( $I_{max}$ )와 전압( $V_{max}$ )의 곱을 개방전압( $V_{OC}$ )와 단락전류( $I_{SC}$ )의 곱으로 나눈 값이다. 따라서 충전율은 태양전지의 J-V 특성 곡선의 면적이 이상적인 태양전지의 이론값에 얼마나 가까운지를 나타내는 지표이다.

$$FF = \frac{V_{max} I_{max}}{V_{OC} I_{SC}}$$

### 2.2.4 변환효율 (conversion efficiency)

광 변환효율  $\eta$ 는 태양전지에서 생산된 최대 전력 값과 입사광의 최대 광도( $P_{in}$ ) 사이의 비율이다. 태양전지 측정 시 태양광의 스펙트럼이나 세기, 온도 등에 의하여 영향을 받으므로 정밀한 조건에서 측정을 진행한다. 이러한 조건은 1 sun 조건이라 하는 AM(air mass) 1.5G 조건에서 측정을 진행한다.

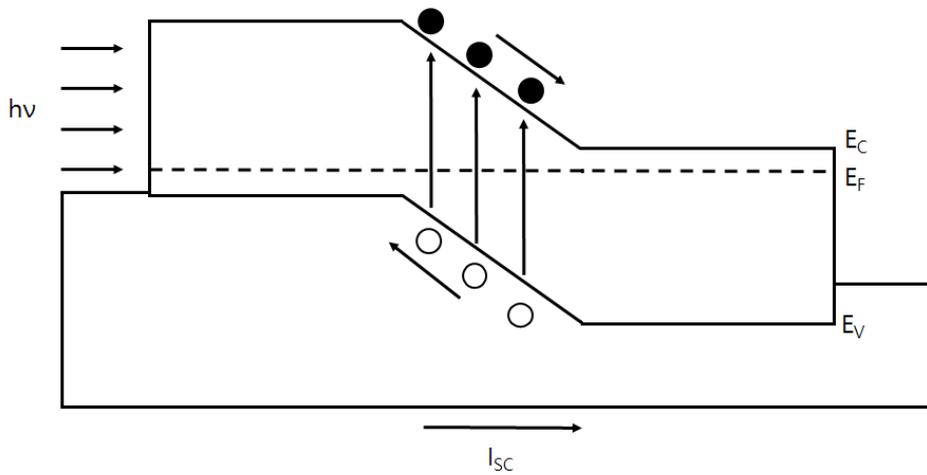


Fig. 2.4 단락전류 발생 메커니즘



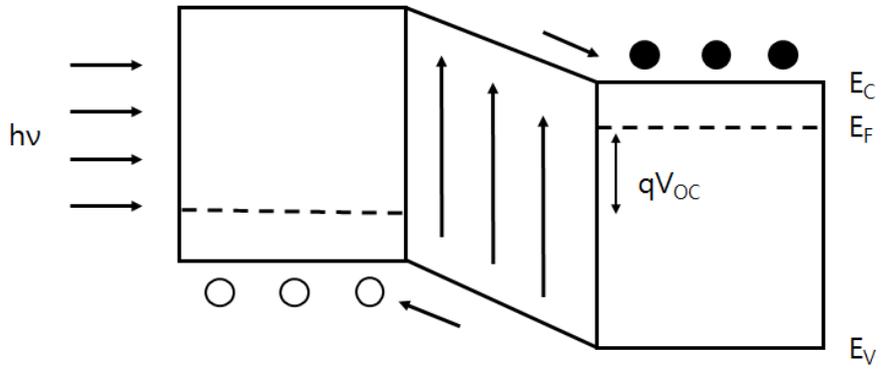


Fig. 2.5 개방전압 발생 메커니즘



## 2.3 GaN의 기본적 특성

기존의 반도체 물질에는 Si나 GaAs와 같은 물질들이 주류를 이루어 많이 연구되었다. 하지만 III족 질화물 반도체 역시 주목을 받으며 연구가 되고 있다. 그 중 III족 질화물 반도체인 GaN은 가장 활발히 연구가 되고 있는 분야 중 하나이다.

### 2.3.1 구조적 특성

GaN은 일반적으로 육방형(hexagonal wurtzite) 구조와 준안정 상태로 존재하는 첨아연석형(Zinc blende) 구조를 가지며, 분자량은 83.728 g/mol이다. GaN의 결정구조에 대해서는 Juza와 Hahn 등이 최초로 wurtzite 구조임을 알아낸 이후 많은 연구자들이 GaN의 특성에 대해서 연구를 하였다. wurtzite 구조의 경우 전자농도, 성장 방법에 따른 응력에 의해서 조금은 차이를 보이나 일반적으로 상온에서는  $a = 3.189 \text{ \AA}$ ,  $c = 5.185 \text{ \AA}$ 으로 알려져 있다. 그리고 또 다른 구조인 zinc blende구조의 경우 diamond 구조와 일치하는 구조로 cubic unit으로 이루어지고 격자 상수는  $a = 4.52 \sim 4.57 \text{ \AA}$ 으로 보고되어 있다. wurtzite 구조의 GaN은 공간군은  $P6_3me$ 이고 Ga와 N 각각의 원자 위치는

$$\text{Ga: } 1/3, 2/3, Z_1 ; 2/3, 1/3, 1/2+Z_1$$

$$\text{N: } 1/3, 2/3, Z_2; 2/3, 1/3, 1/2+Z_2$$

이며  $Z_1$ 과  $Z_2$ 가 0이면 다른 하나는  $3/8$ 인 값을 갖는다. 이 구조에서  $c/a$ 의 이상적인 격자상수 비는 1.633이다. 또  $\langle 0001 \rangle$  방향으로의 성장을 기준으로 ABAB...의 적층구조를 이루고 있는 것이 일반적이다. 한편 zinc blende 구조에서는 GaN의 공간군은  $F4_3m$ 이고 서로 일부 겹쳐있는 두 개의 fcc 격자구조로 구성되어있다. 각각의 격자는 단위 셀에서 body diagonal의 1.4만큼 이동되어 있고 하나의 단위 셀에는 원자가 4개씩 있

으며, Ga와 N의 위치는

$$\text{Ga: } 0, 0, 0 ; 1/2, 1/2, 0 ; 1/2, 0, 1/2 ; 0, 1/2, 1/2$$

$$\text{N: } 1/2, 1/2, 1/2 ; 1/2, 0, 0 ; 0, 1/2, 0 ; 0, 0, 1/2$$

이고 ABCABC...의 적층구조를 갖는다. 자세한 적층구조와 GaN의 물리적 특성은 Fig 2.6과 Table 2.1에 나타내었다.

### 2.3.2 광학적 특성

청색 파장의 LED가 상용화가 되면서 GaN은 청색 및 자외선 영역의 발광 소자의 재료로 많은 주목을 받으며 광학적 특성에 대한 연구가 많이 이루어 졌다. Maruska를 처음으로 GaN의 에너지 밴드갭이 3.39 eV임을 측정하였고 Pankove는 1.6K의 저온 PL 스펙트럼을 보고하였다. GaN가 고휘도의 발광소자가 되는 이유는 직접 천이형 밴드갭을 가지기 때문이며, GaN는 고밀도의 결정 결함( $\sim 10^{10}/\text{cm}^3$ )이 박막 내에 존재함에도 불구하고 광 특성에 크게 영향을 주지 않는 것으로 알려져 있다. Fig 2.7에 직접 천이형 광 루미네선스에 기여하는 반도체 내에서의 주요 재결합의 종류와 발광 메커니즘을 나타내었다. 하지만 GaN는 동종 기판의 부재로 인한 격자 불일치와 열팽창계수의 차이로 인한 stress와 자연적으로 존재하는 높은 전위밀도( $10^8 \sim 10^{10} \text{cm}^{-2}$ )로 인해 소자 제작 시 그 특성을 저하시키는 문제점을 가지고 있고, 또한 성장과정 중 불순물의 도핑으로 인하여 결정 내 다양한 deep level을 발생시키기 때문에 deep level에 의해서도 발광을 하는데, 이러한 발광현상은 소자의 수명과 성능 저하의 주요 요인으로 작용하게 된다. 이러한 광학적 특성저하 요인을 줄이고 광소자의 성능향상과 응용을 위한 연구가 활발히 진행되고 있다. GaN의 광학적 특성에 대한 연구는 대개 흡수율, 반사율, 투과율, PL, EL, CL, Raman, time-resolved spectroscopy, photo-capacitance, DLTS(deep level transient spectroscopy), PLE(photoluminescence exciton)를 사용하여 평가가 이루어진다.

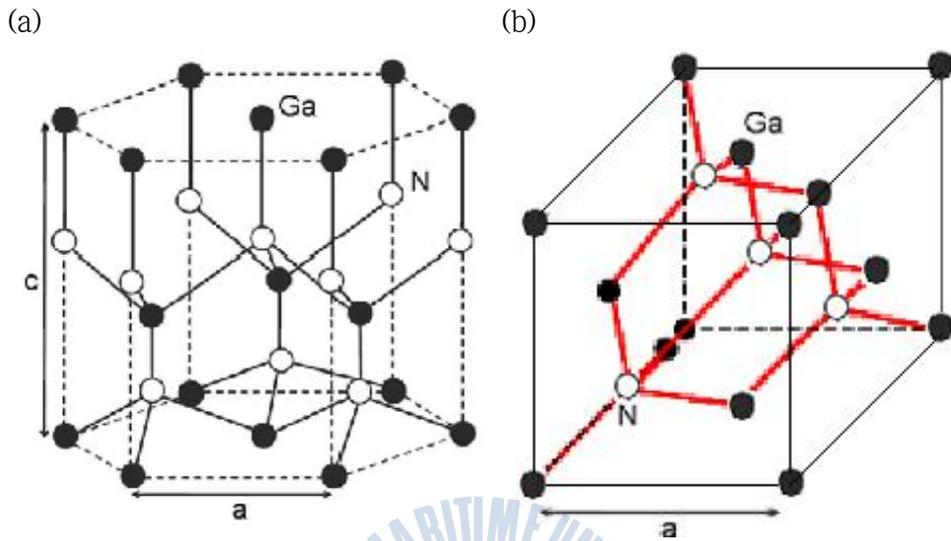
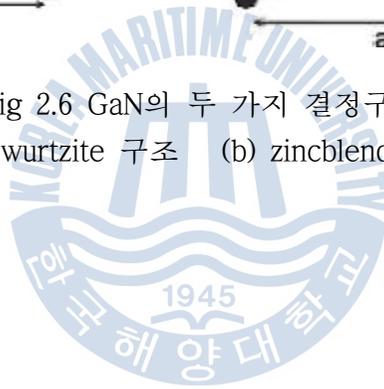


Fig 2.6 GaN의 두 가지 결정구조  
 (a) wurtzite 구조 (b) zincblende 구조



	Wurtzite GaN	Zincblende GaN
Lattice constant (Å)	a = 3.189 c = 5.185	4.52~4.57
Coefficient of thermal expansion (10 <sup>-6</sup> /K)	$\Delta a/a = 5.59$ $\Delta c/c = 3.17$	
Bandgap energy (eV)	3.39 (RT) 3.50 (1.6K)	3.2~3.45 (RT)
Thermal conductivity (W/cmK)	1.3	
Index of refraction	n(1eV) : 2.23 n(3.4eV) : 2.67	n(1eV) : 2.33
Dielectric constant	$\epsilon_0 = 8.9\sim 9.5$	9.7
Electron effective mass	0.20m <sub>0</sub>	
Melting point (°C)	2518	

Table 2.1 GaN의 물리적 특성

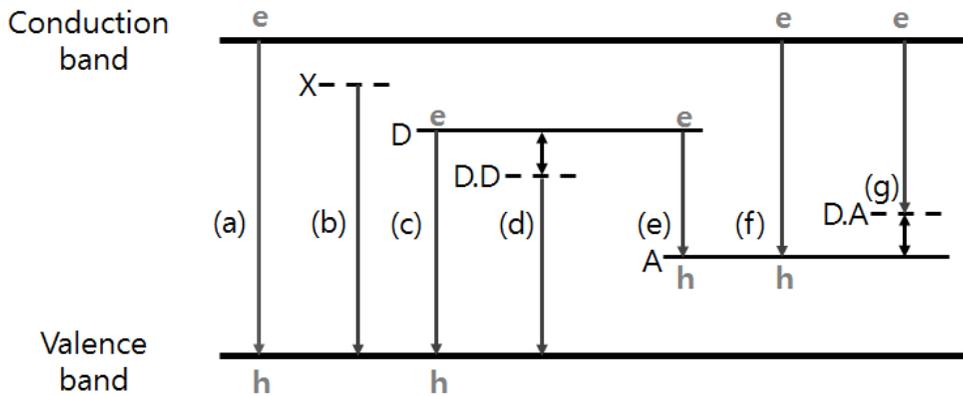
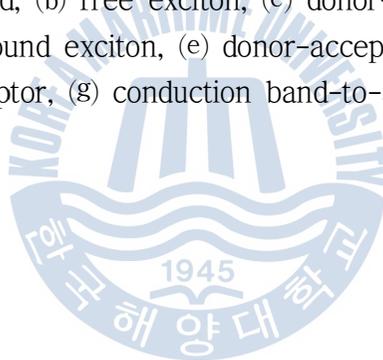


Fig 2.7 반도체 내에서의 밴드 간 발광 천이 종류

- (a) band-to-band, (b) free exciton, (c) donor-to-valence band
- (d) donor bound exciton, (e) donor-acceptor pair(DAP)
- (f) band- to-acceptor, (g) conduction band-to-acceptor transitions



## 2.4 고분자의 특성

고분자(polymer)라는 것은 분자량이 큰 분자를 의미하고 물성이 급격히 변화하는 분자량인 약 10,000 이상의 분자를 고분자라고 한다. 고분자를 형성하는 탄소는 4개의 가전자가 있는데, Fig 2.8에서 보인 benzene( $C_6H_6$ )에서처럼 3개의 전자가 인접한 두 개의 탄소와 수소원자 사이에  $sp^2$  혼성 궤도를 형성하여  $\sigma$ -결합으로 이루어진 삼각형 평면을 이루고, 나머지 한 개의 전자가 그 평면에 수직인  $p_z$  궤도에 퍼져 있어  $\pi$ -전자라고 부른다. 이와 같은 벤젠이 파라(para) 위치에 무한히 연결되면 PPP라는 고분자가 되고 분자궤도는 중첩되어 에너지띠(energy band)를 형성하게 된다. 실리콘과 같은 무기 반도체에 비해 고분자를 이용한 전자 소자는 제조 공정이 매우 쉽고 이에 따른 낮은 생산 비용과 저온공정이 가능하여 플라스틱과 같은 다양한 기판의 사용 가능성 등의 장점이 있다. 그리고 분자 설계 및 고분자 물성의 조절을 통해 고분자 반도체의 전자에너지 구조와 에너지띠 간격(energy band gap)을 쉽게 조절 가능하기 때문에 새로운 반도체 신소재로 활발하게 연구가 되어 지고 있다.

### 2.3.1 P3HT의 특성

유기물 중 폴리티오펜계통의 공액 고분자로 광흡수성이 우수하고 열적으로도 안정되어 있기 때문에 전자주개 유기물 중 일반적으로 광 활성층으로 가장 많이 사용이 되고 있다. P3HT의 HOMO는 -5.0 eV이고 LUMO는 -3.0 eV이다. P3HT의 구조는 Fig 2.9 (a)에 나타내었다.

### 2.3.2 PCBM의 특성

유기태양전지에서 전자받개로는 플러렌 유도체가 주로 쓰이며, 그 중 n형 물질인 PCBM([6,6]-Phenyl C61 butyric acid methyl ester)이 가장 많이

사용이 된다. PCBM의 HOMO는  $-6.1$  eV이고 LUMO는  $-3.7$  eV로 높은 level을 갖는다. 또한 전자 이동도가 우수하여 전자손실을 감소시켜 소자의 성능을 높일 수 있다. 용해도가 좋기 때문에 소자의 제작에 용이하다. PCBM의 구조는 Fig 2.9 (b)에 나타내었다.

### 2.3.3 PEDOT:PSS의 특성

PEDOT:PSS(Poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate))는 수용성 전도성 고분자이다. 유기태양전지에서는 전극과 유기물의 접촉면은 소자의 성능과 수명에 매우 중요한 역할을 하는데, 이를 위한 정공수송층으로 PEDOT:PSS가 일반적으로 가장 보편적으로 사용이 되고 높은 투명도를 보인다. 그래서 ITO 양전극에서 발생하는 저항을 줄여 캐리어의 흐름을 원활하게 하기 때문에 ITO 대신으로도 사용을 한다. 그리고 PSS가 무색이기 때문에 광투과율은 PEDOT에 의해 영향을 받는다. PEDOT:PSS의 단점으로는 높은 산성도를 갖기 때문에 소자의 수명을 단축시킨다는 점이 있다. Fig 2.9 (c)에는 PEDOT:PSS의 구조를 나타내었다.

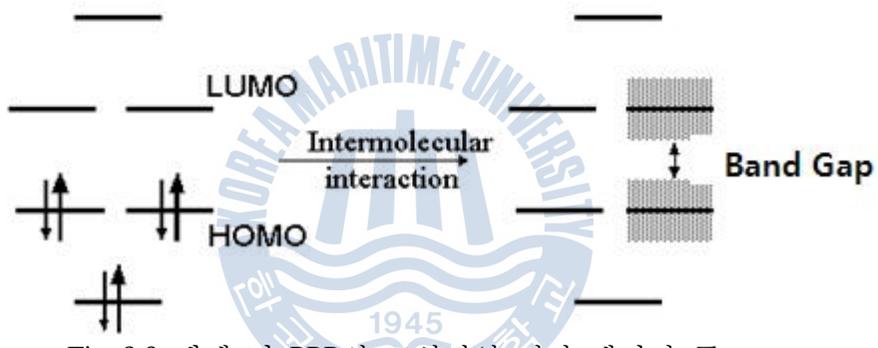
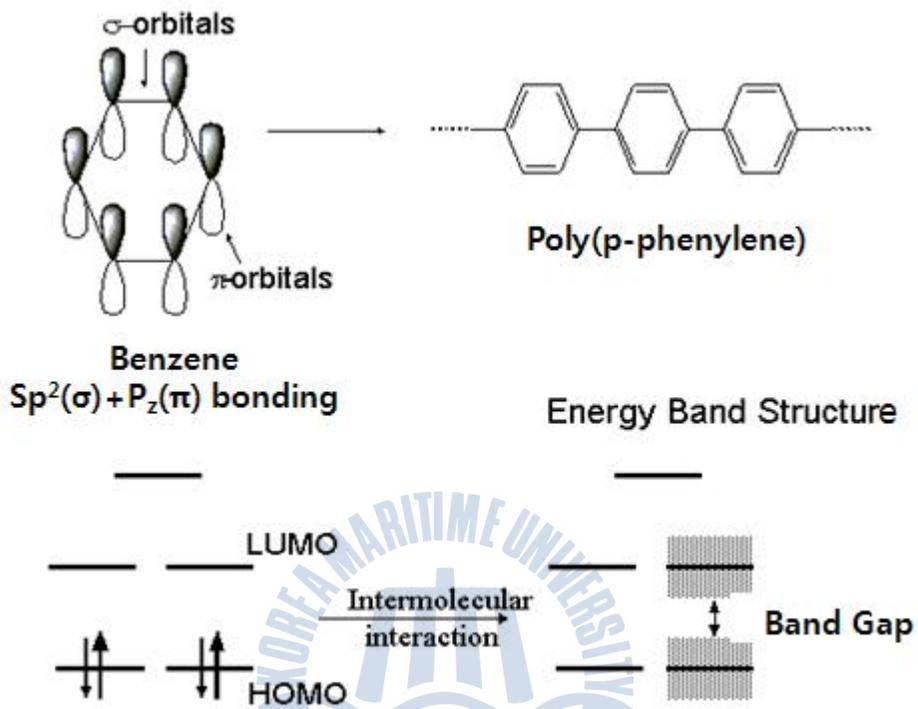


Fig 2.8 벤젠 및 PPP의 도식적인 전자 에너지 구조

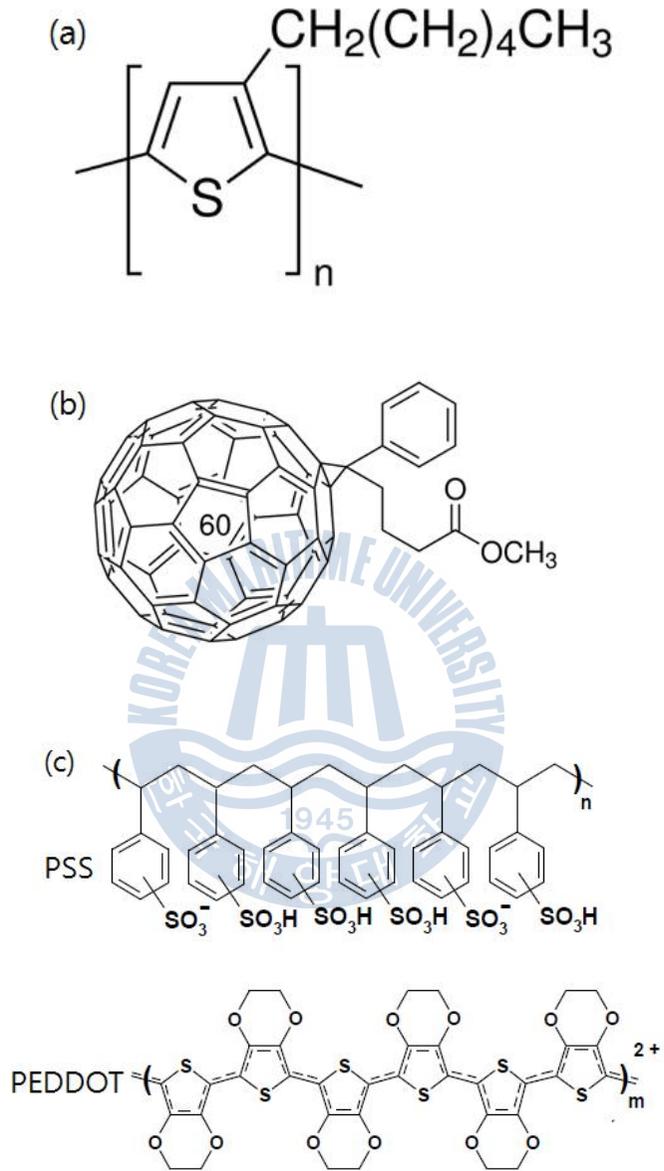


Fig. 2.9 유기물 모식도 (a) P3HT (b) PCBM (c) PEDOT:PSS

## 2.5 유기물 코팅법

유기물을 코팅하는 방법 중 대표적인 4가지 방법은 sping coating을 이용한 방법과 spray coating 방법 그리고 doctor blade 방법과 screen printing 방법이 있다.

### 2.5.1 Spin coating 방법

코팅할 물질을 용액이나 액체 물질을 기판 위에 도포한 후에 고속으로 회전시켜 얇게 퍼지게 하는 코팅 방법이다. 주로 표면이 평평한 물질에 많이 사용이 되고 보통 2단계 혹은 3단계로 나누어 회전을 한다. 처음에는 기판 위의 물질을 얇게 퍼기 위함이고, 두 번째 단계나 세 번째 단계가 두께를 조절하기 위한 단계이다. 코팅막의 두께는 코팅 용액의 점도나 회전판의 각 속도에 의해서 결정이 된다. Fig 10에 spin coating 방법의 모식도를 나타내었다.

### 2.5.2 Spray coating 방법

Spray coating은 일반적으로 마이크론 크기를 갖는 입자의 성공적인 적출에 의해 코팅이 형성되는 표면 개질 방법으로 분무기를 이용하여 압축 공기 또는 압송에 의해 도료를 안개 상태로 기질 위에 코팅하는 방법으로 보통은 표면 구조가 요철이 심할 경우에 사용이 되는 방법이다. Fig 2.11에 spray coating 방법의 모식도를 나타내었다.

### 2.5.3 Doctor blade 방법

Doctor blade 방법은 tape casting 이라고도 부른다. 이 방법은 1940년대에 개발된 방법으로 본래에는 압전 재료와 콘덴서의 얇은 막을 형성하는

방법이었다. 1952년 이 후 넓은 표면 위에 박막 제작을 위해 널리 사용되는 방법 중 하나이다. Doctor blade 방법의 모식도는 Fig. 2.12에 나타내었다.

#### **2.5.4 Screen printing 방법**

Screen printing 방법은 screen 위에 코팅 액을 도포한 후 스퀴지로 밀어서 기질 위에 코팅을 하는 방법이다. 이 코팅 방법에서 코팅 막의 두께를 결정하는 요소는 스퀴지의 속도와 코팅액을 누르는 힘에 의해 결정이 된다. Screen printing 방법의 원리는 Fig. 2.13에 나타내었다.



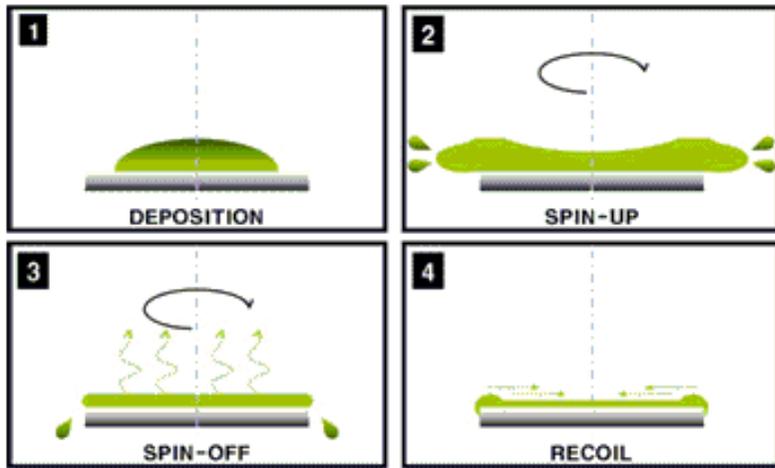
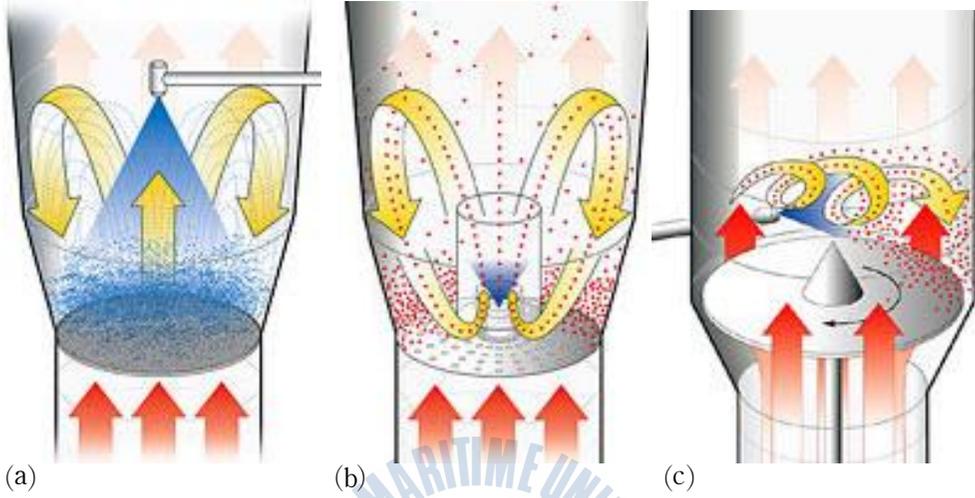


Fig 2.10 spin coating 방법의 모식도





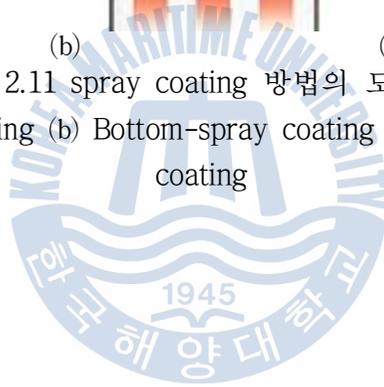
(a)

(b)

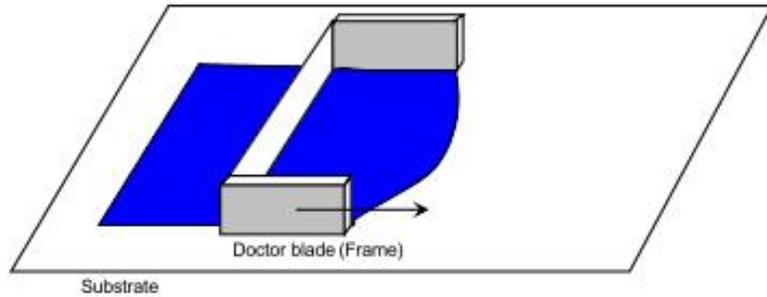
(c)

Fig 2.11 spray coating 방법의 모식도

(a) Top-spray coating (b) Bottom-spray coating (c) Tangential spray coating



(a)



(b)

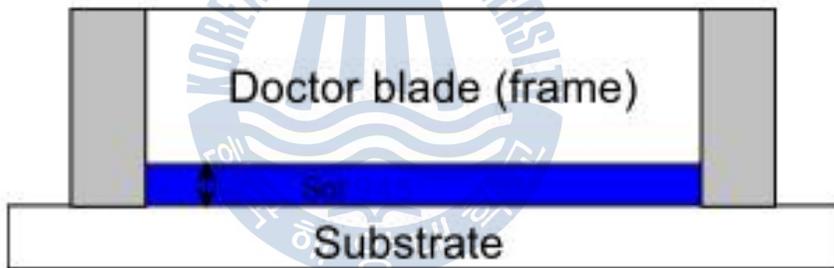


Fig. 2.12 (a) doctor blade의 원리

(b) blade와 substrate 거리 차에 의한 두께 제어

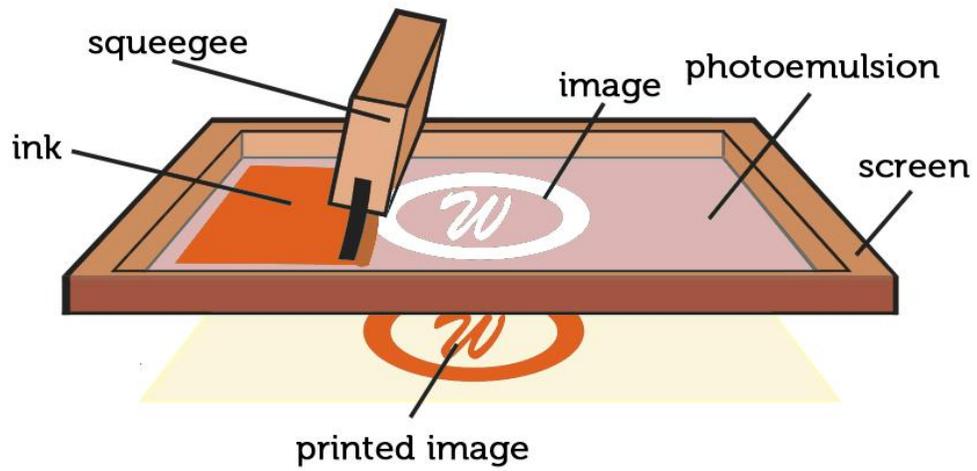


Fig. 2.13 screen printing 방법의 모식도



## 2.6 측정방법

본 논문에서 분석을 위해서 총 3가지의 측정법을 이용하여 분석을 하였다. 먼저, 열처리 전후의 물성변화를 살펴보기 위한 라만분광법과 두 번째로 단락전류 측정을 위한 솔라 시뮬레이터, 마지막으로 열처리 전 후의 표면의 변화를 관찰하기 위해서 원자간력 현미경을 이용하여 측정을 하였다.

### 2.6.1 라만분광법 (Raman spectroscopy)

라만(Raman) 분광학은 인도의 물리학자 C. V. Raman 경이 단색광의 빛을 쪼여준 액체 시료로부터 입사된 단색광과 다른 파장의 빛이 산란되는 현상을 1928년 최초로 관찰 하여 보고한 이래로 분광학 기술로 개발되고 체계화되어 현재는 IR 분광법(Infrared spectroscopy)과 함께 진동 모드의 변화를 추적함으로써 분자의 구조와 특성을 밝히는 진동분광학(Vibrational Spectroscopy)이란 학문영역의 독자적인 한 영역을 구축하고 있다. 이 라만 분광법은 원래 빛의 약한 라만 산란현상을 이용하였기 때문에 적외선분광법보다 먼저 태동을 하였으면서도 발전 속도가 느려 적외선분광법만큼 그 동안 많이 활용되지 못했는데, 광원으로써 출력이 좋은 레이저의 출현과 함께 급속도로 발전하여 지금은 여러 연구 분야에서 각광을 받고 있는 진동분광학중의 하나이다. Fig. 2.14와 Fig. 2.15에 도식화된 것처럼 라만분광법은 진동운동을 하고 있는 분자에 단색광의 입사광을 쪼여줄 때 그 분자가 가지는 진동자들이 입사광의 에너지를 자신이 진동하는 에너지만큼 흡수, 방출, 또는 아무 변화 없이 그대로 통과시켜 입사광의 에너지와는 다른 3 가지 형태의 빛을 내놓게 되는데 이것이 라만산란현상의 기본이 된다. 분자가 외부로부터 입사된 빛에너지( $\nu_0$ )에서 일정 에너지( $\nu_1$ )를 흡수하는 Stokes scattering ( $\nu_0 - \nu_1$ ), 이미 들떠 있던 분자들로

부터 에너지를 얻어서 더 높은 진동수를 가지는 anti-Stokes scattering ( $\nu_0 + \nu_1$ ), 그리고 입사광과 동일한 에너지를 내는 Rayleigh scattering이 기본 산란 현상이다. 이 세 가지 산란 중 라만 분광법에서 가장 많이 사용하는 분야는 Stokes 산란인데 이것은 Stokes 산란의 세기는 어떤 진동모드의 바닥상태, 즉 진동에너지준위  $\nu=0$  상태에 존재하는 분자들의 수에 비례하며, 반면에 anti-Stokes 산란은  $\nu=1$  상태에 존재하는 분자들의 수에 비례 하게 되는데  $\nu=0$ 와  $\nu=1$ 에 분포되는 분자들의 수는 볼츠만 분포식을 따르므로 실내온도에서 대부분의 분자들은 바닥 상태에 많이 존재하게 되어 Stokes 밴드의 크기를 추적함으로써 분자들 수의 증감을 알 수 있다. 따라서 Stokes 밴드의 위치로부터는 진동모드의 에너지를 밴드의 크기로 부터는 분자들의 양을 측정할 수 있기 때문에 라만 스펙트럼을 얻음으로써 그 시료의 특성과 분자구조를 규명할 수 있다. 이를 식으로 표현된 라만산란은  $\mu = \alpha E$ 로 나타낼 수 있는데 여기서  $\mu$ 는 유발쌍극자 모멘트,  $\alpha$ 는 분자의 편극율, 그리고  $E$ 는 빛의 전기장이다. 위 식에 바탕을 두고 분자의 관점에서 보면 진동하면서 분자의 전자운이 쉽게 움직일 수 있는, 즉 편극율이 큰 분자일 때 그리고 입사광 관점에서 보면 에너지가 큰(짧은 파장) 광원을 사용할 때 좋은 신호를 얻을 수 있다.

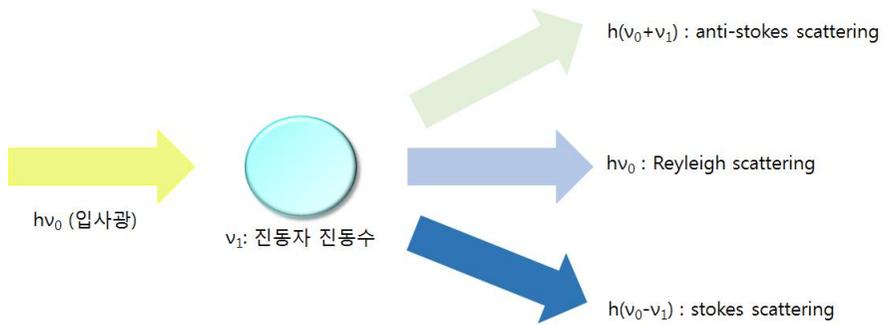


Fig. 2.14 라만 산란 현상의 종류

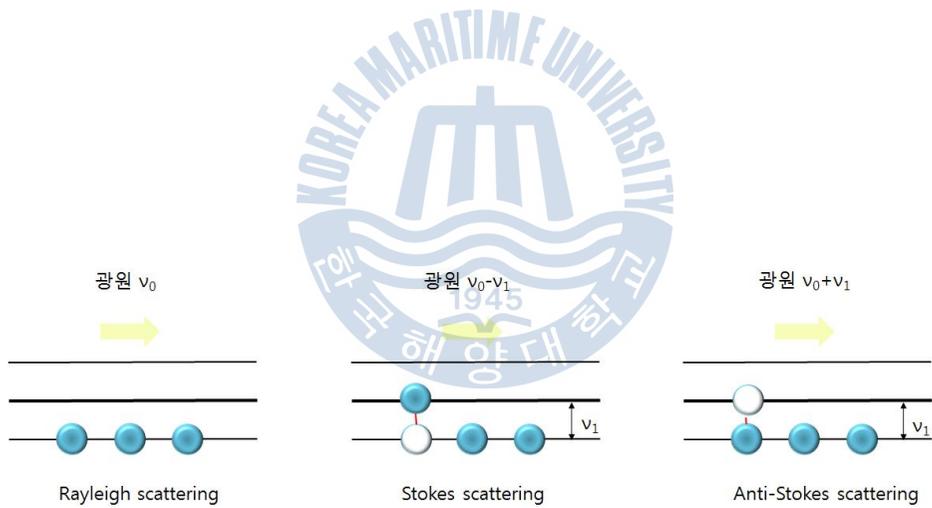


Fig. 2.15 양자 메커니즘 내에서 라만 산란의 과정

## 2.6.2 솔라 시뮬레이터 (solar simulator)

솔라 시뮬레이터는 옥내에서 태양전지 소자의 발전 성능을 시험하기 위한 것으로, 자연 태양광과 유사한 강도와 스펙트럼 분포를 갖는 인공 광원으로 측정하는 방법이다. 400~1,100 nm 구간에서 자연 태양광 스펙트럼과의 정합이 0.75~1.25가 되어야 한다. 이러한 조건을 만족하는 조건을 one-sun 조건이라 하고 이 때 빛의 세기는  $100\text{mW}/\text{cm}^2$ , A.M. 1.5, 셀의 온도는  $25^\circ\text{C}$ 이다. 그리고 주로 쓰이는 광원으로는 Xe 램프가 있다. Fig 2.16에 솔라 시뮬레이터의 모식도를 나타내었다.

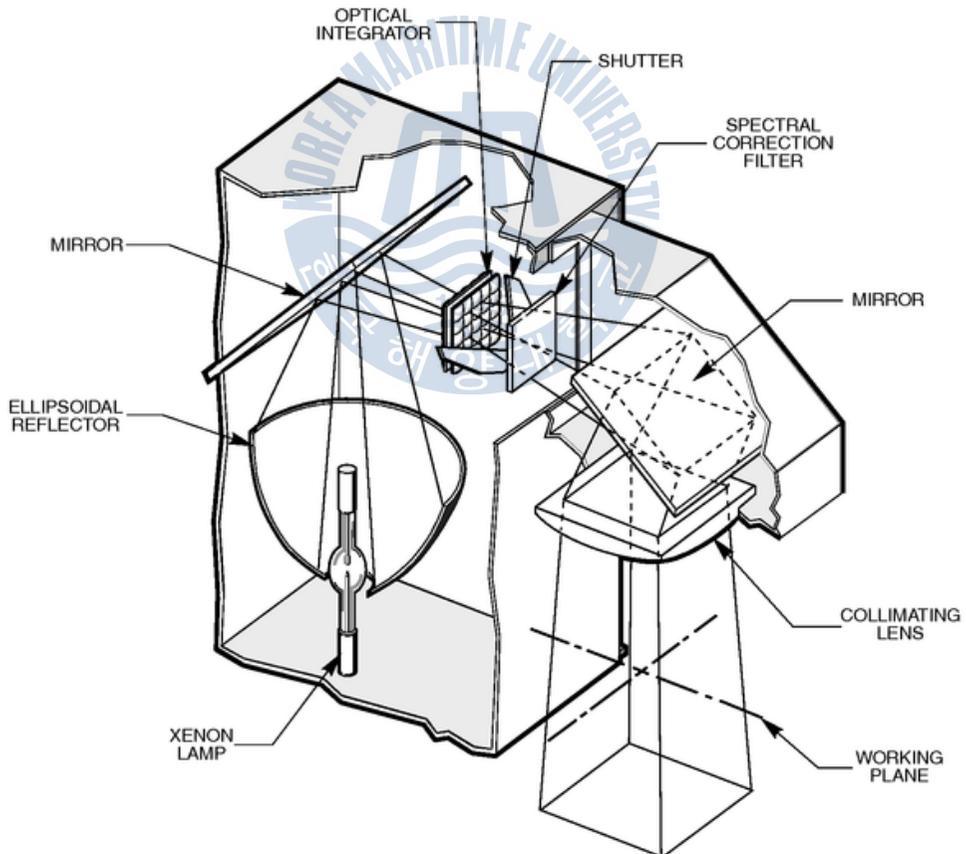


Fig. 2.16 솔라 시뮬레이터 모식도

### 2.6.3 원자간력 현미경 (atomic force microscopy)

원자간력 현미경(AFM)은 대표적인 주사형 프로브 현미경의 하나이다. 캔틸레버 끝에 설치되어 있는 미세한 탐침을 시료표면에 근접시키면 탐침 끝의 원자와 시료 표면의 원자 간의 상호 작용력이 생긴다. 즉, 감지된 원자 사이의 힘이 일정하게 유지되도록 피드백 제어를 하면서 탐침이 움직이게 되고, 이러한 힘을 이용하여 원자 또는 나노 수준의 표면 정보를 얻을 수 있는 측정 방법이다. Fig. 2.17은 AFM의 모식도이다. 모식도에서 보여지는 대로 시료는 압전관(piezoelectric tube)에 위에 놓여지고, 압전관은 픽셀이나 레스터 방식으로 xy 평면에서 시료를 정밀하게 스캔하기 위해서 분리된 전극으로 구성되어 있다. 그리고 캔틸레버 끝단에 위치한 팁이 시료에 근접하면 스캐너가 작동이 되고, 시료의 표면에 있는 굴곡을 따라 수직과 측면 방향으로 휘어지게 된다. 이 때 캔틸레버의 미세한 변화는 캔틸레버 상부로부터 반사된 레이저빔의 광검출기 내에서의 위치 변화로부터 확인할 수 있다. 즉, 탐침과정에서 표면 굴곡에 의해 캔틸레버가 휘어지면서 원자 수준의 굴곡까지 측정이 가능하게 된다. 측정방법은 크게 접촉방식과 비접촉방식으로 나뉜다. 접촉식은 원자사이의 1~10 nN 정도의 미세한 척력을 이용한다. 이와 반대로 비접촉식은 인력을 사용하는데 이 때 힘의 세기는 0.01~0.1nN 정도로 접촉식에 비하면 매우 작은 힘을 인가하여 손상되기 쉬운 부드러운 시료에 적합한 방법이다. 그리고 원자 간의 인력의 크기가 너무 작아 캔틸레버의 휘어짐 정도를 직접 측정할 수가 없기 때문에 비접촉방법에서는 캔틸레버를 고유진동수 부근에서 지속적으로 진동시킨 다음에 측정을 진행한다.

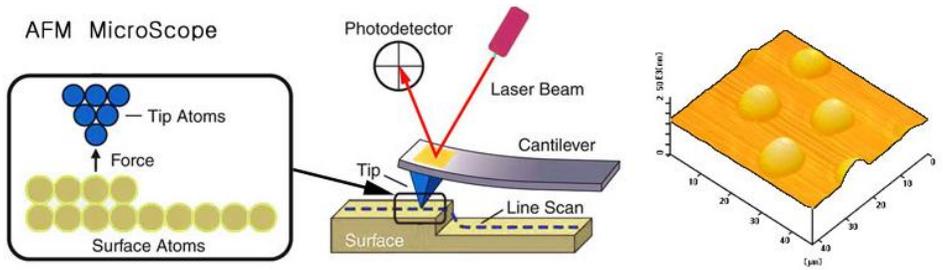
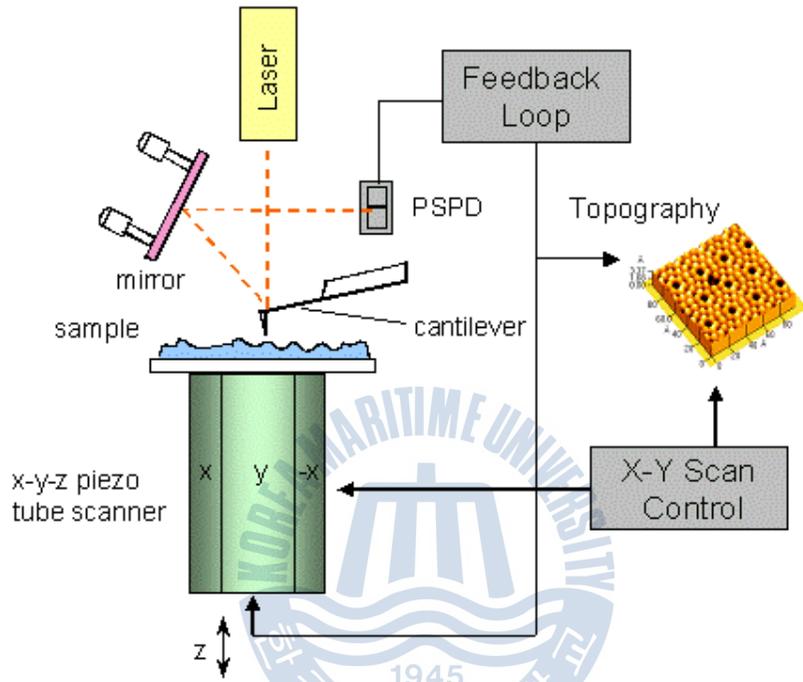


Fig. 2.17 원자간력 현미경 (AFM) 모식도

### III. 실험 방법

본 실험에 사용된 기판은  $\text{Al}_2\text{O}_3$  기판 위에 MOCVD 방법으로 성장한 n형 GaN를 사용하였다. Fig. 3.1은 위의 방법으로 성장된 기판의 성장 조건과 모식도이다.

#### 3.1.1 기판의 전처리

먼저 소자 제작 전에 기판 표면의 불순물 제거를 위해서 아세톤, 메탄올을 이용하여 각 각 5분 동안 초음파 처리를 실시하여 유기세척을 실시하였다. 이 후 DI water로 닦아내고  $\text{N}_2$  가스로 건조 시킨 후 잔류하는 수분을 제거하기 위해  $90^\circ\text{C}$ 에서 10분 동안 베이킹을 해주었다. 이 후 무기물인 기판 위에 유기용액을 바로 코팅하게 되면 코팅이 균일하지 않게 되기 때문에, 이 점을 개선시키기 위해서 클로로포름과 에탄올을 2:1로 섞은 용액에 2시간 동안 세척된 GaN 기판을 담구어 표면처리를 하였다.

#### 3.1.2 광활성층 P3HT:PCBM 코팅

유기용액의 준비를 위해서 sigma-aldrich사에서 구입한 P3HT, PCBM, chlorobezene을 사용하였다. P3HT와 PCBM의 비율을 달리하여 1:0, 1:1, 1:2로 나누고, 또 이를 각각의 농도를 0.5wt%, 1wt%, 1.5wt%로 나누어 chlorobezene에 용해시켜 총 9개의 유기용액을 고분자 사슬 사이의 엉킴을 막기 위해서 교반기를 이용해서 24시간 이상 교반하여 용액을 준비하였다. 기판의 전처리를 마친 후 기판을 spin coator에 장착한 후 충분히 교반된 P3HT:PCBM 용액을 코팅하였다. 이 때 spin coating의 조건은 900rpm에서 30초 동안 진행하여 유기박막을 형성하였다. 그리고 오랜 시간 동안 교반을 하였어도 덜 녹아 남아있을 덩어리를 제거하기 위해서 실

린지 필터 (whatman, PTFE 0.45 $\mu$ m/13mm)를 사용하여 걸러내어 박막의 균일함을 향상시켰다.

### 3.1.3 전공수송층 PEDOT:PSS 코팅과 Au전극 형성

전공수송층으로 사용된 PEDOT:PSS는 starck사에서 구입하였다. 친수성을 가지는 PEDOT:PSS를 소수성의 광활성층인 P3HT:PCBM층 위에 바로 코팅을 하여 균일한 박막을 얻는 것은 어렵다. 그래서 코팅 전 PEDOT:PSS에 계면활성제로서 triton x-100을 섞어준 후 초음파 처리를 10분 동안 해주었다. 초음파 처리 후 PEDOT:PSS 역시 spin coating 방법으로 3000rpm에서 30초 동안 진행하여 유기박막을 제작하였다. 이 때 더 평탄한 박막을 얻기 위해서 P3HT:PCBM과 마찬가지로 실린지 필터 (whatman, PVDF 0.45 $\mu$ m/13mm)를 이용하여 큰 덩어리를 걸러주었다.

전공수송층 형성 후 전극형성을 위해서 e-beam evaporator를 이용해서 0.4Å/s의 비율로 Au를 80nm 증착하였다. Fig. 3.2는 완성된 하이브리드 태양전지의 소자 모식도와 에너지 밴드 다이어그램이다.

### 3.1.4 pre-annealing과 post-annealing

본 실험에서는 pre-annealing만 진행한 샘플은 P3HT:PCBM층 형성 후 90°C에서 30분간 그리고 PEDOT:PSS 코팅 후 110°C에서 30분간 진행했다. Post-annealing까지 진행한 샘플은 pre-annealing을 110°C와 250°C로 두 차례로 나누어 열처리를 한 샘플과 바로 250°C에서 post-annealing을 한 샘플로 나누어 실험하였다.



Fig. 3.1 MOCVD 방법으로 성장된 GaN의 성장조건과 모식도

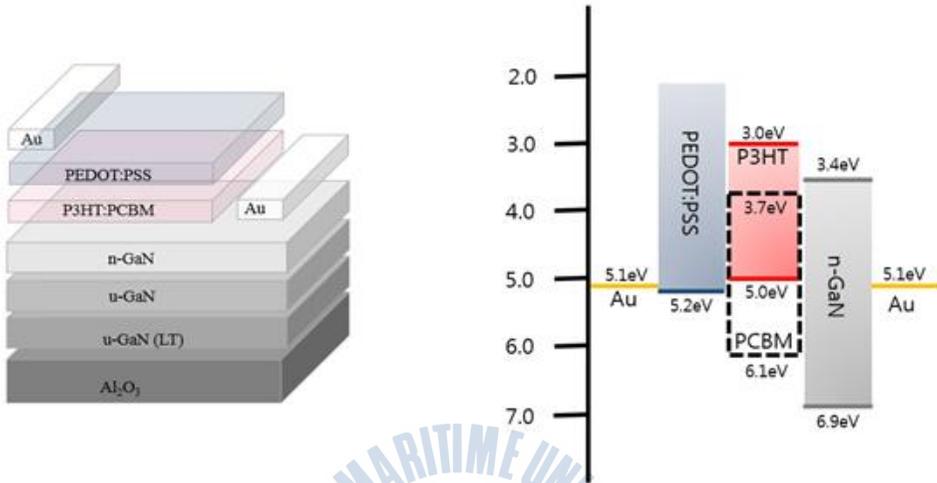


Fig. 3.2 완성된 소자의 모식도와 에너지 밴드 다이어그램

## IV. 실험 결과

본 연구에서 제작된 P3HT:PCBM/GaN 하이브리드 태양전지의 특성평가는 열처리 전 후 유기물 물성 변화를 보기위한 Raman 측정, 제작된 소자의 단락전류를 확인하기 위한 solar simulator를 이용한 측정, 열처리 전후의 표면 형성을 보기위한 AFM측정 분석으로 나누었다.

### 4.1.1 Raman 측정

열처리 전후 유기물의 물성에 변화가 있는지를 알아보기 위해서 Raman 측정을 실시하였다. Fig. 4.1은 250°C에서 30분 동안 열처리한 것과 열처리하지 않은 P3HT:PCBM 박막과 PEDOT:PSS 박막의 Raman 스펙트럼 측정 결과를 비교한 것이다. 먼저 P3HT의 Raman 피크는 1440, 1380, 728 $\text{cm}^{-1}$ 에서 나타난다. 1440과 1380 $\text{cm}^{-1}$ 에서의 피크는 thiophene ring의 C=C stretching vibration에 의한 것이고 728 $\text{cm}^{-1}$ 에서는 C-S-C bond deformation vibration에 의한 것이다. PCBM의 경우에는 1500~3000 $\text{cm}^{-1}$ 의 넓은 범위에서 Raman 스펙트럼을 가진다. 한편 PEDOT:PSS의 Raman 피크는  $C_{\alpha}=C_{\beta}$  stretching에 의한 1560, 1530,  $\text{cm}^{-1}$ 과  $C_{\alpha}-C_{\beta}$  stretching에 의한 1453, 1425 $\text{cm}^{-1}$ ,  $C_{\beta}-C_{\beta}$  stretching으로 발생하는 1250 $\text{cm}^{-1}$ , oxyethylene ring deformation으로 인해 989, 577 $\text{cm}^{-1}$  그리고 C-S-C deformation에 의해 701 $\text{cm}^{-1}$  등에서 피크 값들을 나타내고 있다. 또한 기판으로 사용된 GaN의 Raman 스펙트럼은 LO(longitudinal optical)모드로 인한 735 $\text{cm}^{-1}$ 와 TO(transverse optical)모드로 인한 570 $\text{cm}^{-1}$ 의 값이 있음을 관찰할 수 있다. 이와 같은 Raman 측정결과에서 P3HT:PCBM과 PEDOT:PSS 각각의 vibration, stretching 및 deformation 피크가 열처리 전후에서 모두 일치하고 있음을 볼 수 있었다. 이것은 250°C의 온도에서 열처리 한 후에도 유기물의 성질이 변하지 않고 계속 유지되어 소자제작이 가능함을 보여주고 있다.

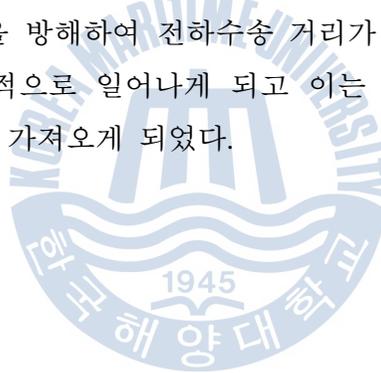
#### 4.1.2 단락전류 측정

Fig. 4.2(a)는 P3HT:PCBM을 90°C에서, PEDOT:PSS는 110°C에서 각각 30분간 pre-annealing 과정을 거친 샘플의 단락전류밀도 결과이다. 이때 P3HT:PCBM의 혼합비율을 1:0, 1:1 및 1:2로 다르게 하고 농도는 0.5, 1.0 및 1.5wt%로 나누어 실험하였는데 혼합비율이 1:0 즉 P3HT만 있을 때의 단락전류밀도가  $14\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 의 값을 나타내고 있다. 이 결과는 Kumar 등이 얻은 결과와 유사한데 그들은 n-GaN/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  기판 위에 donor molecules로서 P3HT와 Poly[2,5-bis(3-tetra decylthiophen-2-yl) thieno [3,2-b] thiophene](PBTTT-C14)를 사용하고 전공수송층으로서 dihexyl substituted poly(3,4-propylenedioxy thiophene)(PProDOT-Hx<sub>2</sub>)를 사용하였을 때 단락전류밀도의 값이 P3HT인 경우  $6\mu\text{A}/\text{cm}^2$ , PBTTT-C14인 경우  $13\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 의 값을 얻고 있다. 하지만 본 실험에서는 P3HT에 PCBM을 넣어서 벌크 이중접합구조를 만들어 줌으로써 단락전류밀도 값이 상승하는 것을 볼 수 있었다. 이는 광의 흡수 측면에서 볼 때 P3HT만 있을 경우 500~600nm 파장의 빛을 주로 흡수를 하는 반면, P3HT:PCBM이 혼합된 경우에는 PCBM으로 인해 더욱 짧은 파장인 300~400nm의 빛까지 흡수가 가능해져 PCBM이 혼합된 경우에는 PCBM으로 인해 더욱 낮은 파장인 300~400nm의 빛까지 흡수가 가능해져 PCBM이 없는 1:0의 결과가 가장 낮은 값을 가진 것으로 보인다. 또 구조적 측면에서 볼 때는 1:0 비율에서는 전자받개로 사용되는 PCBM이 없기 때문에 벌크 이중접합구조를 가진 1:1과 1:2의 샘플에 비해 광에 의해 생성된 전자-정공 쌍이 분리되지 않고 재결합해버리는 가능성이 더 크기 때문에 가장 낮은 단락전류밀도를 가지는 것으로 판단된다. 한편 Li 등에 의하면 P3HT와 PCBM을 혼합하여 열처리를 할 경우 P3HT의 결정화가 진행되어 표면 거칠기가 증가하는 것을 AFM과 XRD를 통해 확인할 수 있었으며, 혼합비율을 1:1, 1:2, 1:3으로 나누어 실험을 했을 때 1:1에서 가장 높은 단락전류밀도를 얻을 수 있었다. 이는 본 실험에서도 동일하게 P3HT:PCBM의 농도와 관계없이 1:1 비율에

더 높은 단락전류밀도 값을 나타내고 있음을 볼 수 있다. 한편, Fig. 4.2(b)는 소자를 완성한 후 두 단계에 걸쳐 post-annealing을 한 결과이다. 점선으로 연결된 결과들은 110°C에서 30분간 열처리했을 때의 단락전류밀도 값으로서 이는 post-annealing을 하지 않은 Fig. 4.2(a)의 측정 결과보다 소폭 상승하는 경향을 보였다. 그러나 이 값은 열처리 전의 값과 거의 비슷하여서 110°C에서의 열처리는 post-annealing을 하기 충분한 온도가 되지 않는다고 판단을 하여 P3HT:PCBM을 1:1의 비율로 혼합된 샘플에 대해 다시 열처리 온도를 높여 250°C에서 30분간 열처리를 하였다. 그 결과 1단계 post-annealing을 한 샘플보다 단락전류밀도가 많이 상승하는 결과를 보였다. 일반적으로 유기물을 열처리하게 되면 용매가 증발하면서 유기물이 서로 다리처럼 연결되어 전자의 통로역할을 하게 되어 전하이동을 쉽게 하는 가교화가 이루어진다. 따라서 P3HT:PCBM을 유기물이 손상되지 않는 범위 내에서 가교화에 적당한 온도는 110°C보다는 250°C인 것을 알 수 있다. 이러한 post-annealing 과정은 P3HT 결정화뿐만 아니라 활성층과 전공수송층 사이 및 전공수송층과 전극 사이의 접촉계면을 증가시키기 때문에 소자 내의 저항을 감소시켜 광전류가 증가되는 결과를 가져오게 한다. Fig. 4.2(c)는 post-annealing을 두 단계에 나누어서 하지 않고 한번에 250°C에서 30분간 열처리한 결과이다. 이 값들은 Fig. 4.2(b)에서 볼 수 있는 바와 같이 post-annealing을 두 단계로 나누어 열처리를 한 결과와 동일한 값을 가짐을 볼 수 있다. 이러한 결과로 볼 때 post-annealing은 가교화가 이루어지는 250°C의 온도에서 특성이 개선되며 그 이전의 온도에서는 영향을 미치지 못함을 알 수 있다. 삽입된 그림은 1.0wt% 샘플에 대해 솔라 시뮬레이터를 이용하여 AM 1.5G (100mW/cm<sup>2</sup>)조건에서 측정된 전류밀도-전압 (J-V) 특성곡선이다. 이를 살펴보면 단락전류뿐만 아니라 개방전압과 충진율 등의 값도 크게 향상됨을 알 수 있다.

### 4.1.3 AFM 측정

열처리로 인한 유기박막의 거칠기의 변화 정도를 관찰하기 위해 P3HT:PCBM과 PEDOT:PSS를 열처리 전, 후 샘플에 대해 AFM 측정을 하였다. Fig 4.3(a)와 (b)는 P3HT:PCBM 유기박막의 열처리 전후의 AFM 측정사진이고 Fig 4.3(c)와 (d)는 PEDOT:PSS 유기박막의 열처리 전후의 AFM 측정사진이다. 열처리를 하지 않은 P3HT:PCBM과 PEDOT:PSS 유기박막은 각각 11.6, 15.1nm의 RMS 값을 가지는 매우 매끄러운 상태이다. 반면에 250°C에서 30분 동안 열처리를 한 P3HT:PCBM과 PEDOT:PSS 유기박막은 52.5nm, 64.0nm의 RMS 값으로 거칠기가 증가된 것을 볼 수 있다. 따라서 유기박막 사이의 표면적이 증가되어 벌크 이중접합구조 내에서 전기 분로의 형성을 방해하여 전하수송 거리가 감소하게 되어 전자-정공 쌍의 분리가 효율적으로 일어나게 되고 이는 단락전류밀도의 증가로 이어지게 되는 결과를 가져오게 되었다.



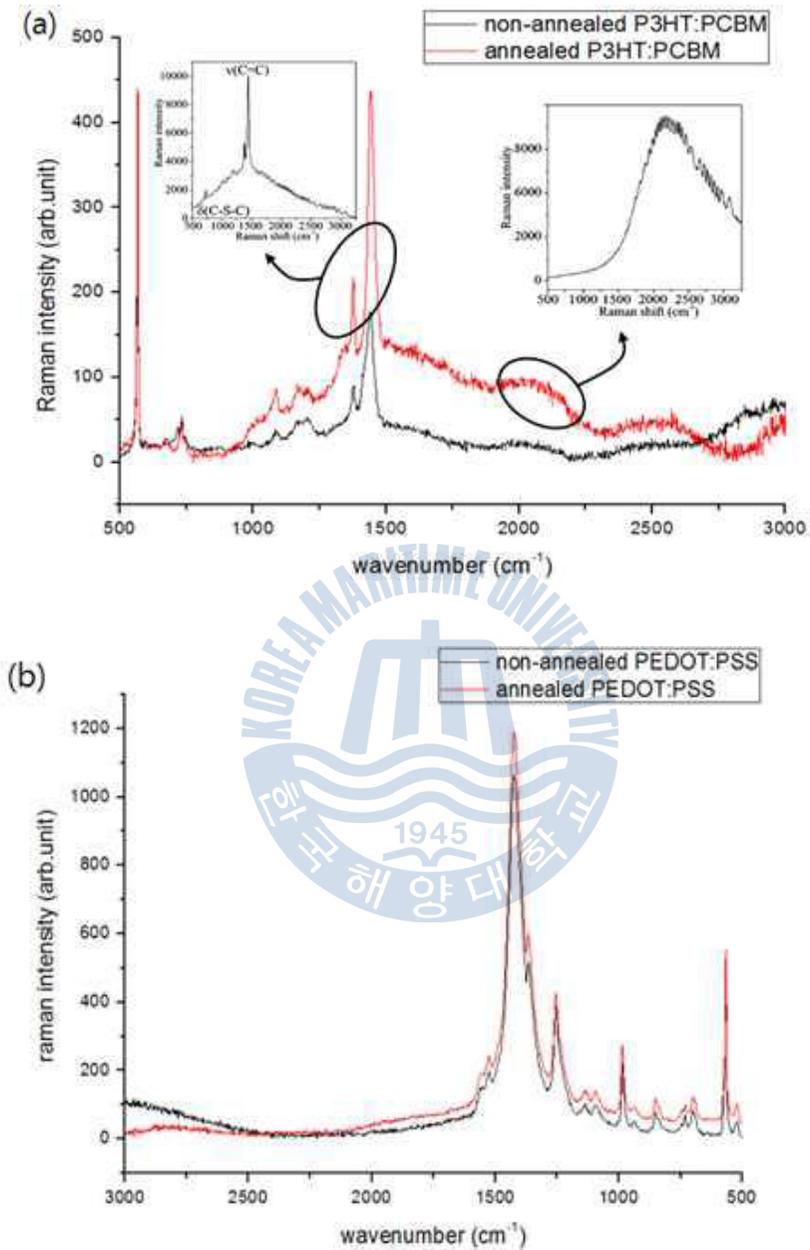


Fig. 4.1 (a) P3HT:PCBM의 열처리 전, 후의 Raman 측정결과  
(b) PEDOT:PSS의 열처리 전, 후의 Raman 측정결과

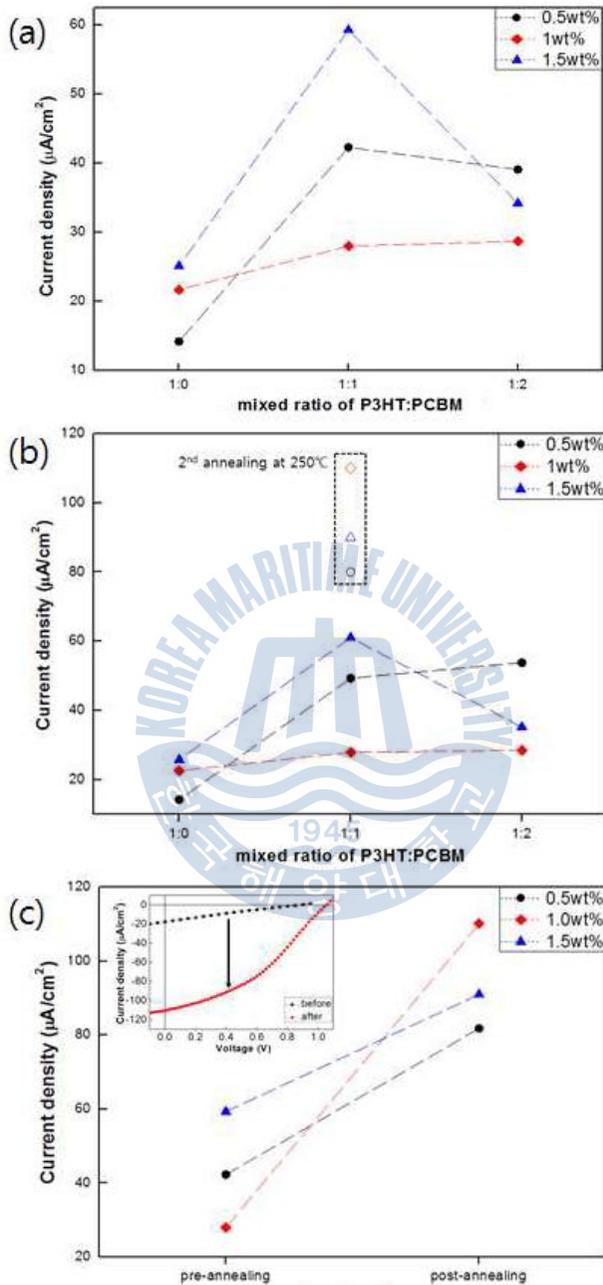


Fig. 4.2 (a) 90°C, 30분 간 열처리한 샘플의 전류밀도 값 (b) 110°C, 30분 간 첫 번째 포스트 어닐링 샘플의 전류밀도와 250°C, 30분 간 진행한 두 번째 포스트 어닐링 후의 전류밀도 값 (c) 250°C, 30분 동안 포스트 어닐링한 샘플의 전류밀도 값과 1.0wt% 샘플의 J-V곡선의 그래프

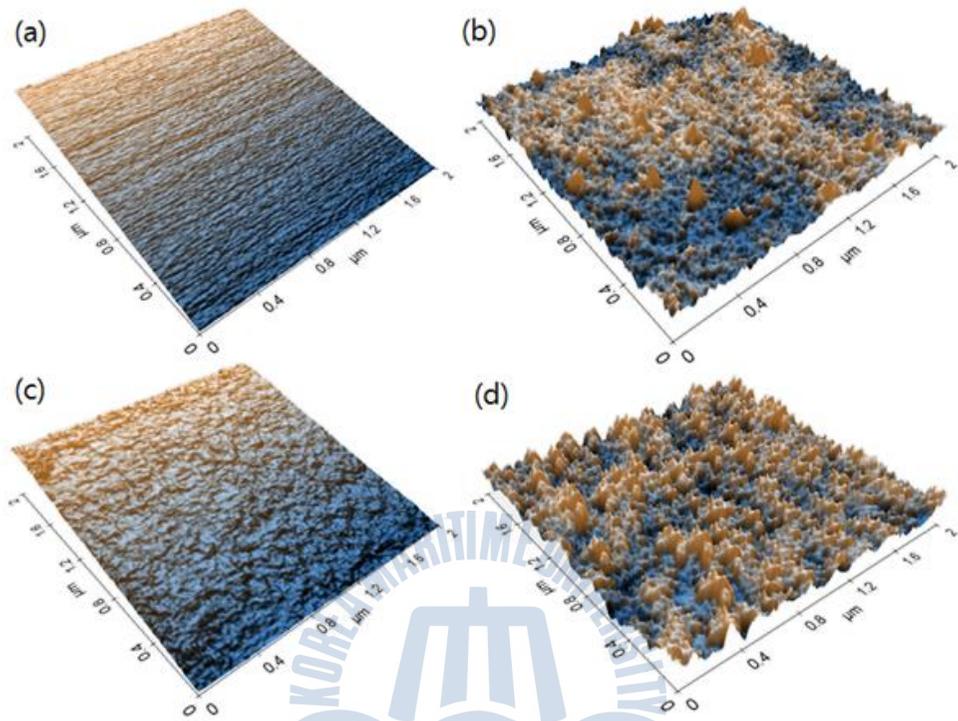


Fig. 4.3 유기 박막의 AFM 이미지

- (a) 열처리하지 않은 P3HT:PCBM
- (b) 열처리한 P3HT:PCBM
- (c) 열처리하지 않은 PEDOT:PSS
- (d) 열처리한 PEDOT:PSS

## V. 결 론

본 연구에서는 MOCVD 방법으로 성장한 GaN 위에 광 활성층으로는 전자주개로서 고분자 유기물인 P3HT를 사용하였고 전자받개는 플러렌 유도체인 PCBM을 사용하여 유무기 하이브리드 소자를 제작하였다. 활성층인 P3HT:PCBM의 비율과 활성층 용액의 농도를 달리하여 소자를 만든 뒤, 전극 증착 전 각각의 유기물을 코팅할 때마다 실시한 pre-annealing과 전극 증착 후 실시하는 post-annealing의 열처리 방법에 따른 단락전류밀도의 변화에 대하여 살펴보았다. 유기물의 코팅은 스핀코팅법으로 코팅을 하였으며, 전극은 e-beam evaporator를 이용하여 Au를 증착하였다. 소자의 측정을 위해서 Raman 분광법, 솔라 시뮬레이터, AFM을 이용하였다. 열처리를 실행한 결과 소자의 열처리 전후의 물성이 변하지 않는 것을 Raman 분광법으로 확인을 하였다. AFM 측정 시 열처리 후에 표면의 RMS가 증가하는 것을 볼 수 있었고 이것으로 인해서 유기물 간의 경계면 간의 접촉이 증가하여 열처리를 한 것이 전하분리에 더 유리하다는 것을 알 수 있었다. 그리고 P3HT와 PCBM의 혼합비율이 1:1에서 가장 우수한 단락전류밀도를 보였으며, post-annealing의 온도를 110°C와 250°C로 두 단계로 나누어 한 샘플과 250°C에서 한번만 post-annealing을 실시한 샘플의 결과가 동일했으므로 열처리는 가교화가 이루어지는 온도에서 한번만 post-annealing을 하는 것으로 충분함을 알 수 있었다.

## 참고문헌

- [1] 배동식, 태양전지 기술 동향, 세라미스트, 제13권 제1호, 2010년 2월.
- [2] B. Ray, M. A. Alam, Solar Energy Materials & Solar Cells, **99**, 204 (2012).
- [3] 이정용, 유승협, 김범준, 유기 태양전지 연구 동향 및 실용화 전략, 물리학과 첨단기술 January/February (2012).
- [4] 류광선, 윤지현, 유기 태양전지의 기술 동향, KiC News, **11**, 6 (2008)
- [5] 신원석, 진성호, 고분자 태양전지의 기술 개요와 연구 개발 동향, Polymer science and technology **17**, 4 (2006)
- [4] B. X. Wang, D. Zhang, K. Braun, H. J. Egelhaaf, C. J. Brabec et al., Adv.Funct. Mater., **20**, 492 (2010).
- [5] S. Miller, G. Fanchini, Y. Lin, C. Li, C. W. Chen et al., J. Mater. Chem., **18**, 306 (2008).
- [6] E. Klimov, W. Li, X. Yang, G. G. Hoffmann, J. Loos, Macromolecules, **39**, 4493 (2006).
- [7] A. A. Farah, S. A. Rutledge, A. Schaarschmidt, R. Lai, J. P. Freedman, J. Appl.Phys., **112**, 113709 (2012).
- [8] J. P. Thomas, L. Zhao, D. McGillivray and K. T. Leung, J. Mater. Chem. A, **2**, 2383 (2014).
- [9] S. Sakamoto, M. Okumura, Z. Zhao, Y. Furukawa, Chemical Physics Letters, **412**, 395 (2005).
- [10] Z. C. Feng, W. Wang, S. J. Chua, P. X. Zhang, K. P. J. Williams et al., J. Raman Spectrosc., **32**, 840 (2001).
- [11] C. R. Das, S. Dhara, H. C. Hsu, L.C. Chen, Y. R. Jeng et al., J. Raman Spectrosc., **40**, 1881 (2009).
- [12] P. Kumar, S. Guha, F. Shahedipour-Sandvik, K.S. Narayan, Organic Electronics, **14**, 2818 (2013).

- [13] V. Shrotriya, J. Ouyang, R. J. Tseng, G. Li, Y. Yang, *Chemical Physics Letters*, **411**, 138 (2005).
- [14] L. Dan, L. Ran, Y. He, W. Peng, F. Li-Min et al., *Acta Phys.-Chim. Sin.*, **28**, 1373 (2012).
- [15] H. Kim, W. W. So, S. J. Moon, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **91**, 581 (2007).
- [16] Y. C. Huang, Y. C. Liao, S. S. Li, M. C. Wu, C. W. Chen et al., *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **93**, 888 (2009).
- [17] H. Kim, W. So, S. Moon, *J.Korean Phys. Soc*, **48**, 441 (2006)
- [18] W. Ma, C. Yang, X. Gong, K. Lee, A. J. Heeger, *Adv. Funct. Mater*, **15**, 1617 (2005)
- [19] H. Y. Chen, J. Hou, S. Zang, Y. Liang, G. Yang et al., *Nature photonics*, **3**, 649 (2009)
- [20] Shrotriya, V. Yao, Y. Li, G. Yang et al., *Appl. Phys. Lett*, **89**, 063505 (2006)
- [21] B. A. Gregg, M. C. Hanna, *J.Appl.Phys.*, **93**, 3605 (2003)
- [22] Gupta, S. Mukhopadhyay, K. S. Narayan, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **94**, 1309 (2010)
- [23] J. Kim, K. Kim, S. Hwan, Ko, W. Kim, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **95** 3021 (2011)
- [24] V. S. Gevaerts, L. J. A. Koster, M. M. Wienk, R. A. J. Janssen, *ACS Appl. Mater. Interfaces* (2011)
- [25] S. H. Park, A. Roy, S. Beaupre, S. Cho et al., *Nat. Photon.* **3**, 297 (2009)
- [26] J. Huang, G. Li, Y. Yang, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 112105 (2005)
- [27] Y. Kim, S. A. Choulis, J. Nelson, D. D. C. Bradley et al., *J. Mater. Sci.* **40**, 1371 (2005).
- [28] L. S. Roman, O. Inganäs, T. Granlund, T. Nyberg, et al., *Adv.*

Mater. **12** , 189 (2000).

[29] R.D. McCullough, P.C. Ewbank, in: T.A. Skotheim (Ed.), Handbook of Conducting Polymers, Marcel Dekker, New York, 1998 (Chapter 9).

[30] Joshi, S. Pingel, P. Grigorian, S; Panzner, et al., U. Macromolecules, **42**, 4651 (2009)

