

순차 증착 기반 유기 태양전지

Sequential Deposition-Based Organic Solar Cells

이다민 · 박창우 · 차효정 | Damin Lee · Changwoo Park · Hyojung Cha

Department of Hydrogen & Renewable Energy, Kyungpook National University,
80 Daehak-ro, Buk-gu, Daegu 41566, Korea
E-mail: hcha@knu.ac.kr

1. 서론

최근 유기 태양전지(organic solar cell, OSC)는 경제성, 용액 공정, 유연성, 대면적화 등의 잠재력으로 큰 관심을 받고 있다. 벌크 이종 접합(bulk heterojunction, BHJ)은 엑시톤(exciton) 해리를 위한 충분한 도너(donor)/억셉터(acceptor) 계면 영역으로 유기 태양전지의 주 광활성층 구조로 사용되어 왔다.¹⁻³ 일반적으로 벌크 이종 접합은 그림 1a에 표기된 것과 같이 혼합 증착(blend deposition, BD)을 통해 도너와 억셉터로 구성된 용액으로 제조된다. 그러나 벌크 이종 접합 기반 유기 태양전지의 광활성층 형성 과정은 매우 복잡하며, 재료의 고유 특성(용해도, 응집 거동 및 도너와 억셉터 간의 혼합성 등) 및 필름 형태에서 처리조건(도너와 억셉터의 비율, 처리 용매 및 후처리 등)에 따라 크게 달라진다.⁴⁻⁶ 따라서 혼합 증착 방법은 필름 미세구조, 특히 필름의 수직 방향으로의 도너 및 억셉터 성분의 분포를 정밀하게 제어하고 최적화하는 것이 매우 어려우므로 이분자 재결합(bimolecular recombination)의 발생과 전하 수집 저하로 이어질 수 있다.⁷ 유기 태양전지 장치 내에서 수직 상 분포를 형성하는 것이 전하 재결합을 줄이고 전하 수집을 촉진하는 데 유리하지만, 혼합 증착 방법에서는 바람직한 수직 상 분포를 형성하는 것이 여전히 어려운 과제로 남아있다.

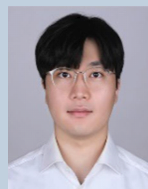
이에 대한 해결 방법으로 도너와 억셉터 용액을 각각 순차적으로 증착하여 도너/벌크 이종 접합/억셉터의 구조(그림 1b)로 광활성층을 형성하는 순차 증착(sequential deposition, SD) 방법이 주목받고 있다.^{8,9} 이러한 순차 증착 기반의 유기 태양전지는 수직 상 분포 제어의 이점 외에도 도너와 억셉터 층의 미세구조를 독립적으로 조절할 수 있으며, 재료의 본질적인 특성(결정성, 혼합성 등)의 제한으로부터 비교적 자유롭다는 장점이 있다.¹⁰ 또한, 대면적 제작 시 높은 전력 변환 효율(power conversion efficiency, PCE) 유지 및 높은 안정성 등의 이점을 갖고 있기에 상업적 응용에 유망하다(그림 1c).¹¹ 본 특집에서는 순차 증착 방법 처리된 유기 태양전지의 최신 연구 결과 및 기술 전망을 제시하고자 한다.

Author



이다민

2021
2021-현재
부산대학교 재료공학부 (학사)
경북대학교 수소 및
신재생에너지학과 (석사과정)



박창우

2022
2022-현재
경북대학교 수소 및
신재생에너지학과 (학사)
경북대학교 수소 및
신재생에너지학과 (석사과정)



차효정

2009
2014
2014-2015
2015-2020
2020-현재
경북대학교 고분자공학과 (학사)
포항공과대학교 화학공학과 (박사)
포항공과대학교 화학공학과 (Post-Doc.)
임페리얼 컬리지 런던 화학과 (Post-Doc.)
경북대학교 수소 및 신재생에너지학과 조교수

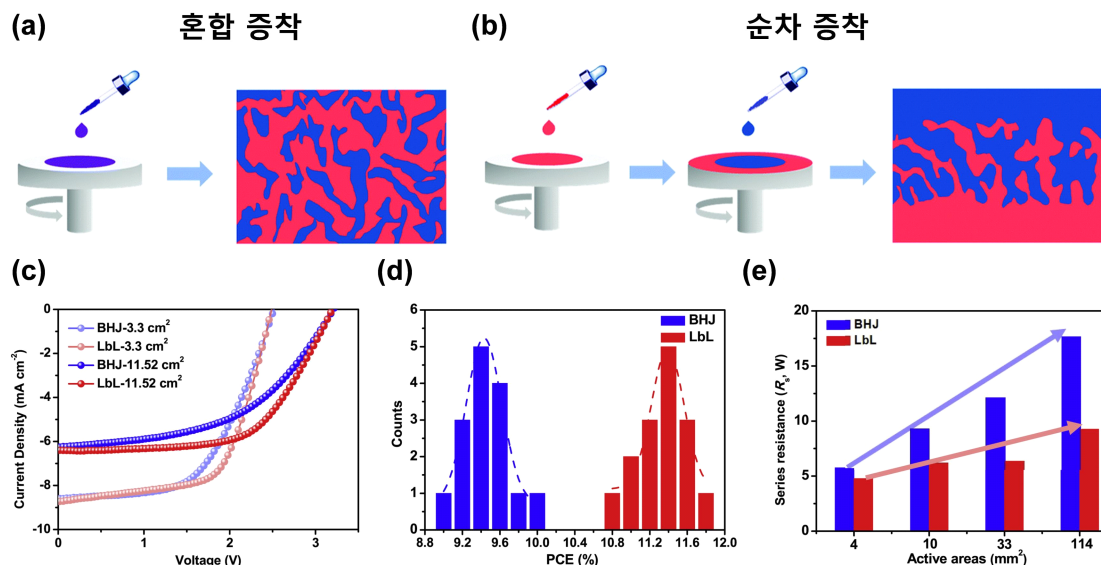


그림 1. (a) 혼합 증착 방법을 나타낸 이미지, (b) 순차 증착 방법을 나타낸 이미지,⁹ (c) 혼합 증착 및 순차 증착 방법을 이용하여 제작한 대면적화 소자의 전압 전류 그래프, (d) 증착 방법에 따른 소자의 전력 변환 효율 분포 그래프, (e) 면적 변화에 따른 소자의 효율 변화 그래프.¹¹

2. 본론

2.1 용매 및 공 용매 엔지니어링

유기 또는 고분자 반도체에서 엑시톤 확산 길이는 일반적으로 20 nm보다 짧다. 따라서 도너 층과 억셉터 층 사이의 계면이 평평한 순차 증착 광활성층은 효율적인 광 흡수와 엑시톤 해리를 동시에 얻기 어렵고, 이는 낮은 단락전류(short circuit current, J_{SC}) 및 PCE로 이어진다. 따라서 고효율을 달성하기 위해서 도너 층과 억셉터 층의 두께가 적절하고 두 층이 충분히 혼합된 p-i-n 형태의 전하 수집에 유리한 수직적 분포의 광활성층을 구성하는 것이 중요하다.

이상적인 p-i-n 필름 형태를 달성하기 위해서는 도너 층과 억셉터 층 사이의 상호 확산 조절을 위한 용매와 보조 용매를 최적화하는 것이 효과적인 방법이다. 순차 증착 방법으로 원하는 광활성층의 형상과 우수한 재현성을 동시에 얻기 위해서는 상층 증착 중에 도너 층과 억셉터 층 사이의 효율적인 상호 확산이 형성되어야 한다. 따라서 충분한 도너/억셉터 계면을 형성할 수 있을 뿐만 아니라 하부층의 용해 및 상부층에 의한 침식을 방지할 수 있는 적합한 준 직교 용매(semi-orthogonal solvent) 및 보조 용매를 찾는 것이 매우 중요하다.

보조 용매를 통해 이상적인 p-i-n과 같은 형태를 구성하려면 상부 억셉터 층의 주 용매는 억셉터 물질에 대한 용해도는 높지만 고분자 도너 물질에 대한 용해도는 낮아야 하며, 보조 용매는 끓는점이 높고 고분자층을 팽창시키며 잘 녹일 수 있어야 한다. 중국 ICCAS Jianhui Hou 교수 연구팀은 비 풀러렌 억셉터(non-fullerene acceptor) 상층을 증착하기 위해 위와 같은 혼합 용매 전략을 사용하여 주 용매인 테트라하이드로퓨란

(THF)은 빠르게 증발하고 끓는점이 높은 보조 용매 DCB가 농축되어 IT-4F가 PBDB-TFS1 필름으로 침투하도록 유도하여 적절한 광활성층 형상을 형성시켰다(그림 2a).¹²

용매 침투에 더 취약한 일부 결정성 또는 반결정성(semi-crystallinity) 고분자 도너의 경우, 일부 비 직교 용매(non-orthogonal solvent) 또는 고분자층과 동일한 용매로부터 억셉터 층을 증착하여 이상적인 광활성층을 얻을 수 있다. 홍콩 HKUST He Yan 연구팀은 결정성이 높은 공액 고분자 도너 PTFB-O와 P3TEA를 사용하여 고온 용액에 의해 고체 필름으로 처리할 수 있지만 생성된 필름은 실온에서 용해되지 않는 특성으로 다양한 비 직교 용매로 고분자층 상단에 억셉터를 처리할 수 있게 하였고, 순차 증착 방법을 통해 p-i-n과 같은 광활성층을 구성할 수 있음을 보여주었다(그림 2b).¹³ 또한, 중국 Beihang 대학의 Sun 교수 연구팀은 피브릴 네트워크 결정구조(fibril network crystalline)를 형성할 수 있는 고분자 도너 PT2를 클로로벤젠(CB) 용매로 증착한 후 억셉터 Y6를 클로로포름(CF) 주조 용매로 하여 순차 증착하였다.¹⁴ Y6의 클로로포름 용액은 PT2 층을 팽창시키고 고분자 피브릴 메쉬(fibril mesh)로 확산되어 p-i-n과 같은 광활성층을 형성했다(그림 2c). 전반적으로, 상층과 하층의 처리 용매는 모두 광활성층 형태에 큰 영향을 미치기에 적합한 처리 용매는 상층 분자가 하층으로 충분히 침투할 수 있도록 하고 하층의 고분자층이 파괴되는 것을 방지하여 적절한 광활성층을 형성할 수 있다. 중국 UCAS Hui Huang 교수 연구팀은 상부 억셉터 층 증착 전에 비 방향족 및 비 할로젠 용매를 사용하여 하부 고분자층을 상부 용매의 침식으로부터 보호하여 순차 증착 소자를 제작했다(그림 2d).¹⁵

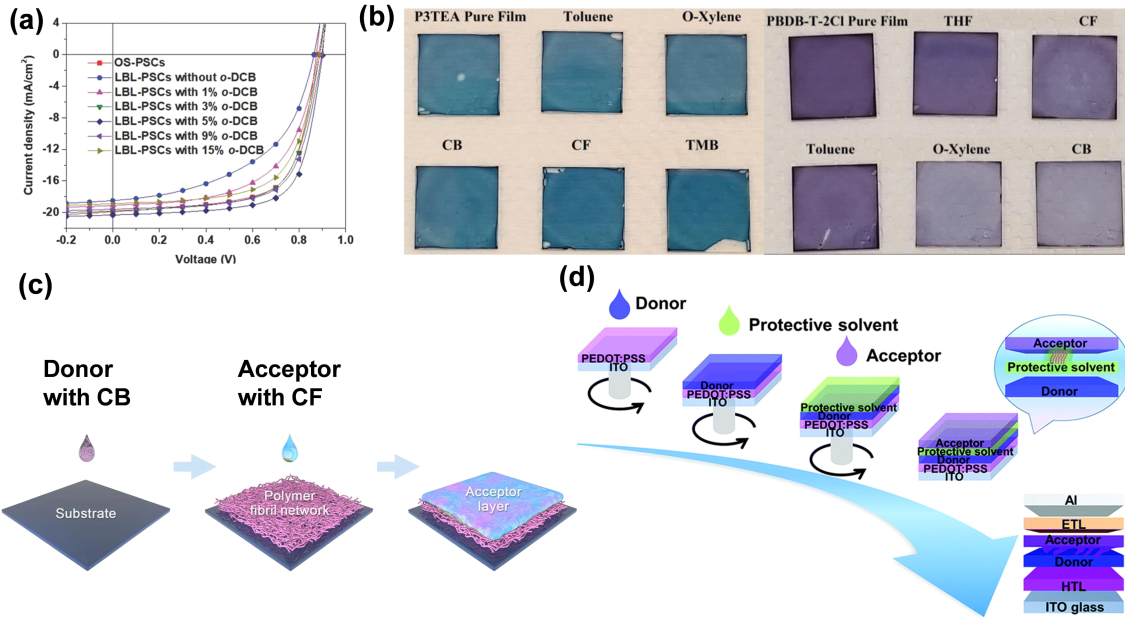


그림 2. (a) 공 용매를 통해 제작한 소자의 전압 전류 그래프,¹² (b) 비 직교 용매를 통해 순차 증착을 통해 제작한 유기 태양전지 소자,¹³ (c) 비 직교 용매 CB와 CF를 사용하여 순차 증착하는 과정을 나타낸 이미지,¹⁴ (d) 비 할로겐 용매를 사용하여 하부층의 침식을 방지하며 순차 증착하는 과정을 나타낸 이미지.¹⁵

2.2 용매 첨가제의 혼입

순차 증착 방법에서 도너 또는 엑셉터 용액에 용매 첨가제를 추가하게 되면 해당 층의 미세 구조를 선택적으로 최적화하고 필름 형태를 정밀하게 제어할 수 있다.

DIO는 벌크 이종 접합 유기 태양전지의 혼합 증착 방법뿐만 아니라 순차 증착 필름 형태를 제어하기 위해 주로 사용되는 고비점 첨가제이다. 중국 난창대학교 Yiwang Chen 연구팀은 PM6/IT-4F 기반 순차 증착 유기 태양전지를 비롯해 혼합 증착 유기 태양전지(PM6:IT-4F)를 제작하여 DIO의 유무가 혼합물의 형태 및 광전지 성능에 미치는 영향을 보고하였다.¹⁶ DIO는 고분자 PM6보다 IT-4F에 더 큰 영향을 미치며 IT-4F에만 DIO를 첨가하여 만든 순차 증착 소자의 경우 IT-4F의 결정성 향상으로 13.70%의 가장 높은 PCE를 보였다. 중국 SCUT Yong Cao 교수 연구팀은 하부 고분자 P2F-EHp층의 용매 첨가제로 DBE(dibenzyl ether)를 사용하고, 엑셉터 M4-4F층을 순차 증착하여 소자를 제작하였다.¹⁷ P2F-EHp와 M4-4F 사이의 낮은 혼화성은 M4-4F가 P2F-EHp 층으로 침투하고 균일한 형태를 형성하기 어렵게 만들지만, P2F-EHp 용액에 DBE를 첨가할 경우 P2F-EHp의 표면에너지가 감소하여 M4-4F와 유사한 표면에너지로 도너와 엑셉터 간의 혼화성이 증가하였다.

결과적으로 용매 첨가제는 도너 및 엑셉터 층 각각에 적용되어 정밀한 방식으로 형태 제어가 가능함을 보여주었고, 저분자 엑셉터에 대한 높은 끓는점과 우수한 용해도의 DIO 및 CN과 같은 용매 첨가제를 엑셉터 용액에 통합하여 분자

결정도 및 도너/엑셉터 상호 확산을 기대할 수 있지만 DBE와 같은 용매 첨가제를 용액에 첨가하면 고분자 필름의 표면 에너지를 변경하고 엑셉터와의 혼화성을 조정하여 더 적합한 필름 형태를 얻을 수 있다.

2.3 삼원계 활성층의 구성

최근 삼원 유기 태양전지에 순차 증착 방법에 의한 광전지 성능 향상이 보고 되고 있다. 삼원계 순차 증착 소자는 기존 도너 혹은 엑셉터 층에 다른 도너 및 엑셉터를 추가하여 두 개의 이원 혼합 층을 순차적으로 증착하여 광활성층을 형성할 수 있다. 중국 저장대학교 Hongzheng Chen 연구팀은 물질의 혼화성을 조절하고 도너 및 엑셉터 층의 수직 분포를 위해 PM6/BO-4Cl 이원 혼합물에 PM6와의 혼화성이 낮은 비대칭 엑셉터 BTP-S2를 도입했다(그림 3a).¹⁸ 비행시간형 이차이온 질량분석기(Time-of-flight secondary ion mass spectrometry, ToF-SIMS)를 통해 광전지 성능의 차이를 야기하는 수직 상분리를 확인하였다(그림 3b). 순차 증착 방법의 삼원계 장치의 경우, PM6가 대부분 바닥에 집중되고 엑셉터 분자들이 표면에 모이는 강한 수직 분포를 보였지만 혼합 증착 삼원 소자는 PM6와 엑셉터의 균일한 분포를 나타냈다(그림 3c). PM6와 혼화성이 낮은 BTP-S2가 PM6 층에 클로로포름 용매가 스며드는 것을 방해하여 PM6 층이 뜨지 않아(floating up) 수직 방향으로 더 적합한 상 분리가 발생할 수 있다. 그 결과로, PM6 층 위에 BO-4Cl:BTP-S2 혼합층이 있는 순차 증착 삼원 소자는 혼합 증착 삼원소자의 PM6/BO-4Cl 이원 소자의

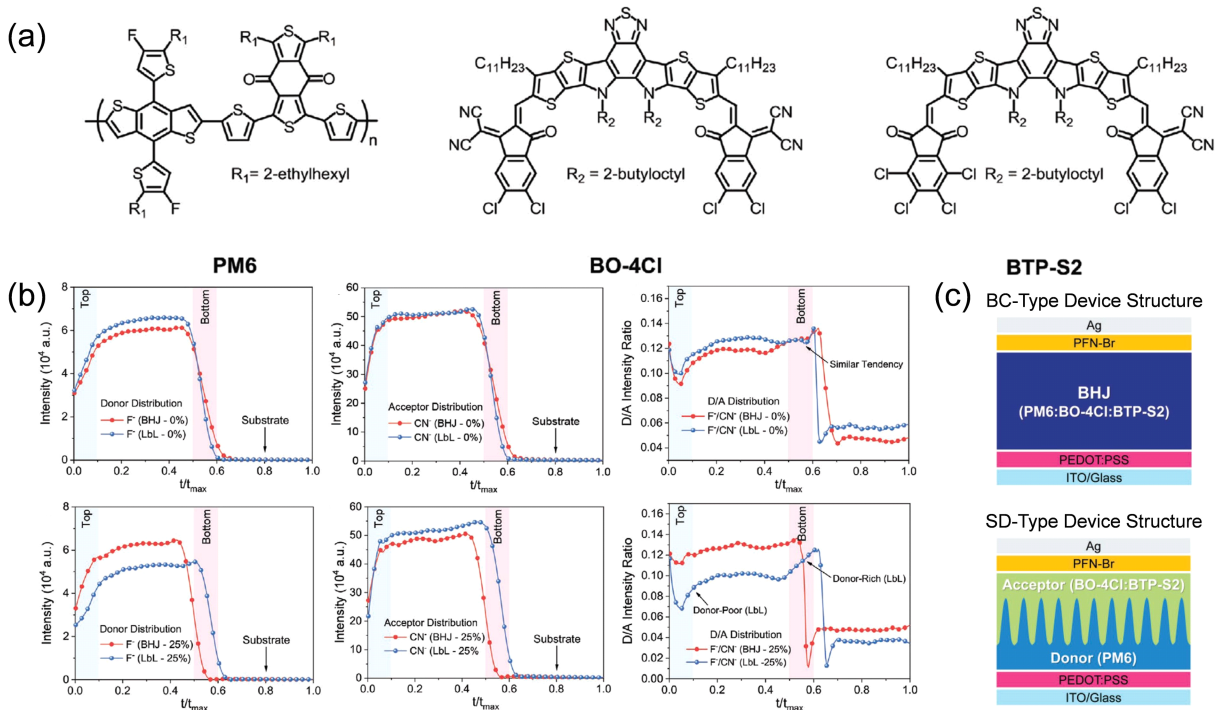


그림 3. (a) 삼원 유기 태양전지 광활성층 소재, (b) 혼합 증착 처리와 순차 증착 처리 유기 태양전지의 구조, (c) 혼합 증착 필름과 순차 증착 필름의 F 및 CN의 TOF-SIMS 이온 수율.

PCE를 뛰어넘는 18.16%의 높은 PCE를 보였다.

삼원계 유기 태양전지에서도 두 개의 고분자 도너를 갖는 효율적인 소자는 구조적 자유도 및 비호환성으로 거의 보고되지 않았지만 중국 QUST의 Shouke Yan 연구팀은 PM6:Y6 소자에 넓은 밴드갭 고분자 도너인 PBB-TSD를 첨가하였고, PBB-TSD 도너층을 아래에 먼저 증착하여 양극(anode)에서 엑시터의 응집을 효과적으로 피하고 재결합을 줄일 수 있다. PBB-TSD 함량이 증가함에 따라 삼원계 유기 태양전지의 흡수 강도가 향상되어 단락전류 및 개방전압(open circuit voltage, V_{oc})의 향상을 유도하였고 혼합 증착 PBB-TSD:PM6:Y6 삼원 유기 태양전지에서 17.4%의 PCE를 달성하였다.¹⁹

이러한 연구들은 순차 증착 방법과 삼원 전략의 조합이 태양전지의 성능을 향상할 수 있는 방법임을 보여준다. 결정화도 및 호환성과 같은 광활성층 재료의 고유한 특성은 순차 증착 처리된 삼원 혼합물의 형태 및 장치 성능에 영향을 미치는 핵심 요소임을 알 수 있으며, 순차 증착 및 혼합 증착 방법 모두에 대해 세 번째 광활성층 물질의 도입은 계단식 에너지 준위를 통한 광 흡수 및 전자 이동을 개선할 수 있을 뿐만 아니라 분자 정렬 및 상분리를 조정할 수 있음을 보여준다.

2.4 순차 증착 유기 태양전지의 안정성 및 대면적 가능성

소자 효율 외에도 유기 태양전지의 실제 적용을 위해서는 소자의 안정성 및 대면적 가능성을 살펴봐야 한다. 실제 응용에서 태양광 패널은 장기간 햇빛에 노출되므로 유기

태양전지가 경쟁력 있는 태양광 기술이 되기 위해선 우수한 안정성이 필요하다. 중국 우한대학교 Jie Min 연구팀은 도너 물질로 J71, 엑시터 물질로 ITC6-IC를 기반으로 순차 증착 유기 태양전지 및 혼합 증착 유기 태양전지를 제작해서 안정성을 관찰했다(그림 4a,b).²⁰ 그 결과 500시간 조명 후 혼합 증착 장치의 효율은 ~68%로 저하된 반면 순차 증착 장치는 초기값의 ~85%를 유지했다. 순차 증착 광 활성층은 정렬된 분자 패킹과 순수한 영역을 갖는 형태를 얻기가 더 쉽고, 강한 고분자 네트워크 형성에 도움이 되어 향상된 안정성을 달성했다. 유기 태양전지의 상용화를 위해서는 장치의 효율과 안정성을 높이는 것 이외에도 소면적의 실험실 규모 장치에서 대면적 산업 규모의 패널을 만들기 위한 업스케일링(upscaling) 기술 개발이 필수이다. 대면적 유기 태양전지 소자 제작에는 스핀 코팅 방식(spin coating)보다 블레이드 코팅(blade coating) 기술이 더 적합하며, 순차 증착 방법과 블레이드 코팅 기술은 대면적을 위한 유망한 후보이다. 2020년 Min 그룹은 순차 증착 방법과 블레이드 코팅을 결합하여 PM6/Y6를 기반의 효율적인 대면적 태양전지 모듈을 만들었다(그림 4c).²² 소면적(0.04 cm^2) 순차 증착 블레이드 태양전지는 16.35%의 PCE를 보였고 대면적(1 cm^2)으로 증가했을 때 약간 감소한 15.23%의 PCE를 보였다. 이를 혼합 증착 블레이드 유기 태양전지와 비교해 봤을 때, 소면적 혼합 증착 블레이드 유기 태양전지는 15.37%의 PCE를 보였지만 대면적 혼합 증착 블레이드 유기 태양전지는 14.01%의 더

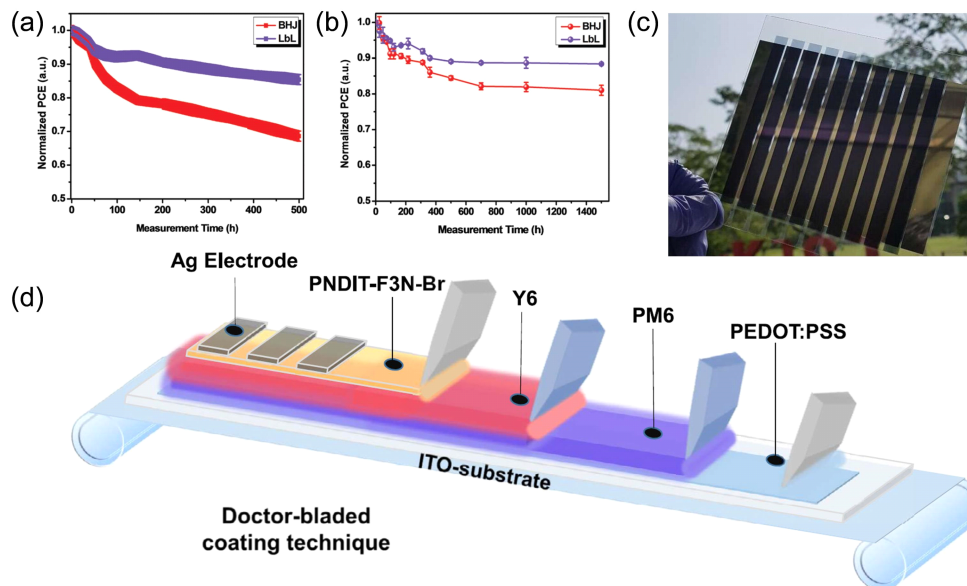


그림 4. (a) 혼합 증착 장치 및 순차 증착 장치의 500시간 이상 조명 조건하의 PCE 손실, (b) 1,500시간 동안 120 °C로 어닐링된 혼합 증착 및 순차 증착 장치의 PCE 변화,²⁰ (c) 대면적 유기 태양전지 모듈,²¹ (d) 순차 증착 블레이드 코팅 유기 태양전지의 모식도.

낮은 PCE를 보였다. 이러한 고무적인 결과에서 알 수 있듯이 순차 증착 블레이드 코팅 방법은 작은 스케일링 효율 차이와 우수한 보편성으로 실험실 규모의 장치를 산업 규모의 인쇄 태양광 모듈로 전환하는 유망한 후보이다.

3. 결론

본 특집에서는 실제 적용을 위한 유기 태양전지의 제작 방법으로 혼합 증착 처리 유기 태양전지에 대한 유망한 대안으로 순차 증착 방법 유기 태양전지를 살펴보았다. 순차 증착 소자는 충분한 도너/억셉터 계면과 효율적인 엑시톤 해리 및 전하 추출을 위해 전자 및 정공에 대한 우수한 이동 경로를 동시에 얻을 수 있다. 하지만 이를 위해서는 적절한 수직 상분리 및 높은 분자 정렬을 통해 이상적인 p-i-n 필름 형태를 구성해야 한다. 여러 물질의 상호 작용의 영향을 받는 혼합 증착 방법과 비교하여 순차 증착 방법은 형태 제어를 더 간단하고 정확하게 조합하여 장치 성능을 향상할 수 있다. 또한 순수한 영역과 높은 결정성을 가진 순차 증착 방법의 필름 형태는 더 높은 열적, 광학적 안정성을 가진 유기 태양 전지를 만들 수 있기 때문에 향후 태양열 온실, 스마트 빌딩 등의 상업적 응용을 위한 발전이 기대된다.

참고문헌

1. G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelen, F. Wudl, and A. J. J. S. Heeger, *Science*, **270**, 1789 (1995).
2. A. J. Heeger, *Adv. Mater.*, **26**, 10 (2014).

3. P. Cheng, G. Li, X. Zhan, and Y. Yang, *Nat. Photonics*, **12**, 131 (2018).
4. Y. Huang, E. J. Kramer, A. J. Heeger, and G. C. J. C. R. Bazan, *Chem. Rev.*, **114**, 7006 (2014).
5. S. Shoaee, M. Stolterfoht, and D. Neher, *Adv. Energy Mater.*, **8**, 1703355 (2018).
6. Y. Yu, R. Sun, T. Wang, X. Yuan, Y. Wu, Q. Wu, M. Shi, W. Yang, X. Jiao, and J. Min, *Adv. Funct. Mater.*, **31**, 2008767 (2020).
7. T. Song, Z. Wu, Y. Tu, Y. Jin, and B. Sun, *Semicond. Sci. Technol.*, **26**, 034009 (2011).
8. Y. Wang and X. Zhan, *Adv. Energy Mater.*, **6**, 1600414 (2016).
9. M. Li, Q. Wang, J. Liu, Y. Geng, and L. Ye, *Mater. Chem. Front.*, **5**, 4851 (2021).
10. M. Ghasemi, L. Ye, Q. Zhang, L. Yan, and J. H. Kim, *Adv. Mater.*, **29**, 1604603 (2017).
11. R. Sun, Q. Wu, J. Guo, T. Wang, Y. Wu, B. Qiu, Z. Luo, W. Yang, Z. Hu, J. Guo, M. Shi, C. Yang, F. Huang, Y. Li, and J. Min, *Joule*, **4**, 407 (2020).
12. Y. Cui, S. Zhang, N. Liang, J. Kong, C. Yang, H. Yao, L. Ma, and J. Hou, *Adv. Mater.*, **26**, e1802499 (2018).
13. L. Arunagiri, G. Zhang, H. Hu, H. Yao, K. Zhang, Y. Li, P. C. Y. Chow, H. Ade, and H. Yan, *Adv. Funct. Mater.*, **29**, 1902478 (2019).
14. K. Weng, L. Ye, L. Zhu, J. Xu, J. Zhou, X. Feng, G. Lu, S. Tan, F. Liu, and Y. Sun, *Nat. Commun.*, **11**, 2855 (2020).
15. Y. Wei, J. Yu, L. Qin, H. Chen, X. Wu, Z. Wei, X. Zhang, L. Ding, F. Gao, and H. Huang, *Energy Environ. Sci.*, **14**, 2314 (2021).
16. Q. He, W. Sheng, M. Zhang, G. Xu, P. Zhu, H. Zhang, Z. Yao,

- F. Gao, F. Liu, X. Liao, and Y. Chen, *Adv. Energy Mater.*, **11**, 2003390 (2021).
17. D. Zhang, W. Zhong, L. Ying, B. Fan, M. Li, Z. Gan, Z. Zeng, D. Chen, N. Li, F. Huang, and Y. Cao, *Nano Energy*, **85**, 105957 (2021).
18. L. Zhan, S. Li, X. Xia, Y. Li, X. Lu, L. Zuo, M. Shi, and H. Chen, *Adv. Mater.*, **33**, 2007231 (2021).
19. J. Wang, S. Wen, J. Hu, J. Han, C. Yang, J. Li, X. Bao, and S. Yan, *Chem. Eng. J.*, **452**, 139462 (2023).
20. R. Sun, J. Guo, Q. Wu, Z. Zhang, W. Yang, J. Guo, M. Shi, Y. Zhang, S. Kahmann, L. Ye, X. Jiao, M. A. Loi, Q. Shen, H. Ade, W. Tang, C. J. Brabec, and J. Min, *Energy Environ. Sci.*, **12**, 3118 (2019).
21. S. Park, S. H. Park, H. Jin, S. Yoon, H. Ahn, S. Shin, K. Kwak, S. Nah, E.-Y. Shin, J. H. Noh, B. K. Min, and H. J. Son, *Nano Energy*, **98**, 107187 (2022).
22. R. Sun, Q. Wu, J. Guo, T. Wang, Y. Wu, B. Qiu, Z. Luo, W. Yang, Z. Hu, J. Guo, M. Shi, C. Yang, F. Huang, Y. Li, and J. Min, *Joule*, **4**, 407 (2020).