

Rubrene:CuPc 정공 수송층이 도입된 p-i-n형 유기 박막 태양전지의 성능 특성 연구

강학수 · 황종원 · 강용수 · 이해현 · 최영선[†]

부산대학교 화학공학과
609-735 부산광역시 금정구 장전동 산 30
(2010년 4월 20일 접수, 2010년 5월 25일 채택)

Performance Characteristics of p-i-n type Organic Thin-film Photovoltaic Cell with Rubrene:CuPc Hole Transport Layer

Hak-su Kang, Jongwon Hwang, Yongsu Kang, Hyehyun Lee and Youngson Choe[†]

Department of chemical Engineering, Pusan National University, Jangjeon-dong, Geumjeong-gu, Busan 609-735, Korea
(Received 20 April 2010; accepted 25 May 2010)

요 약

박막형 유기 태양전지의 효율 향상을 위하여 정공 수송층인 CuPc 층에 p형 유기 반도체인 rubrene을 함량 별로 도핑하여 ITO/PEDOT:PSS/CuPc: rubrene/CuPc:C60(blending ratio 1:1)/C60/BCP/Al의 이중접합구조를 가지는 p-i-n형 유기 박막형 태양전지 소자를 제조한 후, 유기 태양전지의 전류 밀도-전압(J-V) 특성, 단락 전류(J_{sc}), 개방 전압(V_{oc}), 충전 인자(fill factor:FF), 에너지 전환 효율(η_e) 등을 측정하고 계산하여 성능 평가를 수행 하였다. 정공 수송층으로 사용된 CuPc 층에 rubrene을 도핑함으로써 에너지 흡수 스펙트럼에서 흡수 강도가 감소하였다. 그러나 CuPc 보다 큰 밴드 갭을 가지며 높은 정공 이동도를 가지는 결정성 rubrene의 도핑에 의해 제조된 p-i-n형 유기 박막 태양전지의 성능은 향상 되는 것으로 확인되었다. 제조된 유기 태양전지의 에너지 전환 효율(η_e)은 1.41%로 실리콘 태양전지와 비교해서 아직도 성능 향상을 위한 많은 노력이 필요함을 보여 준다.

Abstract – We have investigated the effect of rubrene-doped CuPc hole transport layer on the performance of p-i-n type bulk hetero-junction photovoltaic device with a structure of ITO/PEDOT:PSS/CuPc: rubrene/CuPc:C60(blending ratio 1:1)/C60/BCP/Al and have evaluated the current density-voltage(J-V) characteristics, short-circuit current(J_{sc}), open-circuit voltage(V_{oc}), fill factor(FF), and energy conversion efficiency(η_e) of the device. By rubrene doping into CuPc hole transport layer, absorption intensity in absorption spectra decreased. However, the performance of p-i-n organic type bulk hetero-junction photovoltaic device fabricated with crystalline rubrene-doped CuPc was improved since rubrene shows higher bandgap and hole mobility compared to CuPc. Increased injection currents have effected on the performance improvement of the present device with energy conversion efficiency(η_e) of 1.41%, which is still lower value compared to silicone solar cell and many efforts should be made to improve organic photovoltaic devices.

Key words: CuPc, Rubrene, Photovoltaic Cell, Energy Conversion Efficiency

1. 서 론

최근 심각한 환경 오염 문제와 화석 에너지 고갈로 차세대 청정 에너지 개발에 대한 중요성이 증대되고 있다. 그 중에서 태양전지는 공해가 적고, 자원이 무한적이며 반 영구적인 수명을 가지고 있어 기존의 화석 연료 에너지를 대체할 수 있는 신 재생에너지 자원 중의 하나로 인식되어 수소 에너지와 연료전지 등과 함께 미래 에너지 문제를 해결할 수 있는 에너지원으로 기대되고 있다[1-7].

현재 상용화된 태양전지의 95% 이상이 단결정 및 다결정 실리콘 태양전지이며, 효율은 15~20% 정도로 대체로 높은 편이다[8-10]. 그러나, 단결정 및 다결정 실리콘 태양전지는 생산 공정이 복잡하고 원재료 확보가 갈수록 어려워져 장기적으로 가격 경쟁력을 점점 잃어가고 있는 실정이다. 따라서, 원재료의 소모가 적으며 공정이 간단하여 저비용으로 제조가 가능한 박막형 태양전지에 대한 관심이 증가하고 있다. 그러나 박막형 태양전지는 실리콘 태양전지와 같은 원리로 작동되지만 광전 변환층의 두께가 수십 나노 미터 정도로 제조되어 에너지 변환 효율이 너무 낮아 상용화가 늦어지고 있다[9-13]. 따라서 이러한 낮은 에너지 변환 효율을 개선하기 위하여 수많은 연구가 진행되고 있다. 예를 들어 ITO 전극과 p-형 층 사이에 버퍼층

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: choe@pusan.ac.kr

[‡]이 논문은 부경대학교 천재기 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

(buffer layer)을 삽입하여 주입전류와 일함수를 향상시키거나 기존의 p-n형 이중접합구조 유기 태양전지에서 p-형과 n-형 층 사이에 혼합 층 또는 블렌드 층을 도입하여 이른바 하이브리드 이중접합 구조를 가지는 p-i-n형 유기 박막 태양전지를 제조하여 에너지 변환 효율을 향상시킨 사례가 발표되고 있다[14]. 이는 p-형과 n-형 분자 간의 확장된 접촉 면적으로 인하여 전자와 정공 수송을 용이하게 하여 궁극적으로 에너지 변환 효율을 증가시키는 결과를 얻는다. 현재 유기 태양전지에서 사용되는 대표적인 버퍼층 재료로는 고분자인 PEDOT:PSS(poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrene sulfonate))이 사용되고 있으며, p-i-n형 접합구조에서는 주로 유기물인 CuPc (copper phthalocyanine), ZnPc(zinc phthalocyanine), C60(fullerene), perylene, PPV(poly(para-phenylene vinylene)), PT(polythiophene) 등이 사용되고 있다. 또한, 소자의 변환 효율을 개선하기 위한 또 다른 방법으로 소량의 도판트(dopant)를 이용한 사례가 보고되고 있으며, 이는 다른 특성을 가진 유기 단분자 및 무기물 도핑에 의해 유기 또는 고분자의 일함수(work function) 및 흡광도, 밴드갭을 조절함으로써 유기물들의 에너지 레벨을 최적화하고 에너지 장벽을 낮추어 박막 내의 전하의 이동도를 향상시켜 결국 에너지 변환 효율을 향상시키는 기술적인 방법이다[15-21]. 최근에 p-형 층의 대표적인 물질인 phthalocyanine 계열의 CuPc, ZnPc에 강한 전자받게 물질인 F₄-TCNQ(tetrafluoro-tetracyano-quinodimethane)를 도핑하여 전류 밀도와 효율 향상시켰다는 논문이 보고되고 있다[22]. 특히 F₄-TCNQ의 도핑 농도가 5 wt%일 경우, 가장 높은 흡광도 및 전기적 특성을 보인다. 또한, 유기 발광다이오드의 적색 발광물질로 알려져 있는 rubrene (5,6,11,12-tetraphenylanthracene)은 CuPc와 C60가 흡수하지 못하는 460-530 nm의 영역을 흡수하며, 기존의 p-형 물질보다 높은 밴드갭을 가지는 특성으로 인해 소량의 도핑만으로도 V_{oc}를 향상시킬 수 있다고 보고되고 있다[23]. 그리고 유기 전계효과 트랜지스터(organic field-effect transistor, OFET)에서는 높은 정공 이동도를 가지는 결정성 rubrene을 이용하여 트랜지스터의 효율을 향상시킨 사례도 보고되고 있다[24].

한편, p-i-n형 층과 음극 사이에 여기자의 이동을 제한하는 역할을 하는 완충층을 형성하여 전하의 분리와 이동을 촉진하는 시도가 많이 보고되고 있으며, 이러한 완충층 재료 중에 대표적인 것이 BCP (bathocuprine)이며, 정공 차단층(hole blocking layer)이라고도 한다[25,26].

따라서 본 연구에서는, 앞서 연구된 정공 전도 물질인 PEDOT:PSS에 유기 단분자인 F₄-TCNQ를 도핑한 정공전도층을 기본으로 하여 [27], V_{oc}, FF를 향상시키기 위하여 계면이 확장된 구조인 p-i-n형 이중접합 구조의 p-형 층에 넓은 밴드갭과 높은 정공 이동도를 가진 rubrene을 도핑하였다. 또한 n-형 층과 음극 사이에 완충층인 BCP 층을 최종적으로 도입하여 태양전지의 에너지 변환 효율을 극대화하고자 하였다.

2. 실험

2-1. 기판과 양극

증착용 기판으로는 소다라임 유리기판에 indium-tin oxide(ITO)가 코팅된 것을 사용하였다. 본 연구에 사용된 ITO 코팅 유리는 삼성코닝에서 제작된 것으로 면 저항은 15 Ω/sq 이하이며, 미리 패터닝되어있는 것을 사용하였다. ITO 코팅 유리의 표면일 함수는 4.67 eV 이고, 전기저항이 매우 낮고($2 \sim 10^{-4} \Omega$ 이하), 밴드 갭은 3.3~4.3 eV

이다. 또한 400~700 nm의 가시광선영역에서의 높은 광 투과성(80~90% 이상)으로 유기 박막 태양전지와 유기 발광 다이오드의 양극 전극으로 널리 사용된다.

2-2. 기판 세정

기판세정은 기판 표면에 있는 불순물이나 유기물을 제거하여 증착되는 유기물의 변형 및 ITO와 유기물간의 계면특성을 향상을 위해 전처리 과정으로 시행된다. 불순물이 포함된 박막의 경우 표면 불균형과 전압의 불균형으로 흑점이 생성되고, 그로 인해 전체 소자의 안정성을 떨어뜨리는 요인이 된다. 일반적으로 사용되는 세척 방법으로는 기판에 묻어 있는 유기 물질, 이온 물질, 금속 물질 등의 불순물 자국뿐만 아니라 표면의 미립 물질을 제거하기 위한 화학적 방법 및 플라즈마 처리를 통하여 극성변화를 유도한 물리적 방법이 있다. 그래서 우리는 전처리 과정으로서 이소프로필알콜(isopropyl alcohol), 에틸알콜(ethyl alcohol), 아세톤(acetone)을 1:1:1로 혼합한 용액을 울트라소닉에 넣고 기판을 30분간 세척한 후 oven에서 1시간 건조하였으며, ITO 코팅 유리는 용액의 접촉을 용이하게 하기 위해 Ar 상압 플라즈마로 약 15초간 표면 처리를 하였다.

2-3. 유기재료 및 음극

ITO 코팅 유리 위에 정공 주입층(hole injection layer)으로 사용되는 재료로는 PEDOT:PSS(poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonate), Baytron-Bayer AG)를 사용하였으며, p-형 층의 호스트 물질로는 CuPc(Copper phthalocyanine, Tokyo Kasei Co., LTD)를 사용하였다. CuPc의 유리전이온도(glass transition temperature: T_g)는 240 °C, 녹는점(mp)은 360 °C 이상, 분자량(Mw)은 576.078, 분자식은 C₃₂H₁₆CuN₈, 그리고 정공 전도층 도펀트로 사용한 F₄-TCNQ(tetrafluoro-tetracyano-quinodimethane, Acros Organics)은 녹는점 285 °C 이상, 분자량 276.15을 가진다. 그리고 p-형 층의 도펀트로 사용한 rubrene(5,6,11,12-tetraphenylanthracene, Sigma Aldrich)의 녹는점(mp)은 315 °C 이상, 분자량(Mw)은 532.7, 분자식은 C₄₂H₂₈이다. 또한, n-형 층으로 사용되는 재료는 C60(Sigma Aldrich, 99.5%)으로 녹는점 280 °C 이상, 분자량 720.64을 가진다. 음전극과 p-i-n 층 사이에 여기자의 이동을 제한하는 역할을 하는 정공차단층인 BCP(bathocuprine, Acros)를 사용하였다.

소자제작에서 음극 재료로는 일 함수가 낮은 편에 속하는 알루미늄(3.74 eV)을 사용하였다. 알루미늄의 녹는점은 660 °C, 승화온도는 2,323 °C로 고온에서 증착이 일어난다.

2-4. 박막의 제조 및 특성 분석

Ar 상압 플라즈마로 표면 처리된 ITO 코팅 유리 위에 PEDOT:PSS 박막은 스핀 코팅에 의해서 제조된다. 스핀 코팅기는 2,000 rpm에서 운전되며 1.3 wt% 농도의 PEDOT:PSS 용액을 ITO 코팅 유리 위에 떨어뜨린 후 15 초 간 회전하게 된다. 그 다음 코팅 층은 건조기에서 30분 동안 건조가 이루어진다. 다음 단계로, rubrene:CuPc 박막은 ULVAC VPC260 진공 증착기를 사용하여 증착되었으며, 증착기의 구성은 기본 플레이트 위에 Pyrex 재질의 중형유리(glass bell jar)를 덮어 진공 펌프 작동과 동시에 대기압에 의해 밀폐되는 구조로 되어 있다. 진공펌프는 1.3 Pa의 압력까지 로터리 펌프(direct-drive oil sealed rotary vacuum pump, G-100D)를 사용하여 감압, 피라니 게이지(Pirani vacuum gauge, GP-1000)로 확인하였으며 이후 확산펌프

(oil diffusion pump, F-250)로 3.4×10^{-3} Pa 이하까지 감압, 이온화 게이지(ionization vacuum gauge, GI-TL3)로 증착기 안의 압력을 확인하였다.

증착 속도와 증착 두께는 CRTM-6000 증착 조절기에 의해 실시간으로 모니터링하였으며 플레이트 안에 장착된 석영유리판(quartz crystal plate) 안의 Au로 인해 증착을 제어하였다. 그리고 일반적인 열증착 장비에서 나타나는 히팅 보트의 국부적 가열로 인하여 발생하는 유기물의 불안정한 증착 속도(deposition rate)의 문제점을 보완하기 위해 히팅 보트에 인가된 전원에 의해 전체의 증착 속도를 일정하게 유지될 때까지 CRTM-6000으로 모니터링하고, 박막속도가 일정해 진 다음 셔터를 열어 증착을 시작하였다. rubrene를 CuPc 층에 도핑하기 위해서 두 개의 히팅 보트를 준비하여 공증착을 수행하였다. rubrene:CuPc 박막은 3.0×10^{-5} Pa의 압력 하에서 기판과의 거리를 10 cm로 고정하여 보트에 일정한 전압을 걸어 보트에 열을 가했다. 이때의 박막은 두께 15 nm, 증착 속도는 약 0.2 \AA/s 였으며, CRTM-6000에 의해 실시간으로 증착 속도의 변화를 보면서 증착 층의 두께를 조절하였다.

또한, rubrene의 도핑에 따른 rubrene:CuPc 층의 특성변화를 살펴보기 위하여, 진공 증착법을 이용하여 80 nm의 두꺼운 박막을 제작하였다. 분광광도계(UV-Vis NIR spectroscopy)를 이용하여 400~800 nm의 흡광도를 관찰하였고, 사용된 기기는 Varian사의 Model Cary500 Scan을 사용하였다. 이에 따른 광학밴드갭을 계산하여 밴드갭 변화를 살펴보았다. 그리고 상온 상압에서 홀 이동도 측정이 가능한 홀 효과 측정장비(Accent Optical Technologies사의 HL5500PC)를 사용하여 홀 이동도 변화를 분석하였다.

2-5. 전기적 특성 평가

Rubrene이 도핑된 정공 전달층을 진공 증착법으로 제작하여 전류 밀도-전압 특성을 조사하였다. 유기 소자는 투명전극인 ITO 위에 개질된 정공 전도층인 F4-TCNQ:PEDOT:PSS 박막(30 nm), 정공 수송층인 rubrene:CuPc 박막(15 nm), 광학 활성층인 CuPc:C60(blending ratio 1:1)(10 nm), 전자 수송층인 C60(35 nm), 정공 차단층인 BCP(10 nm), Al(100 nm) 층으로 구성되었다. 그리고 제작된 유기 소자의 전기적 특성을 알아보기 위해 소자의 ITO 쪽에는 양극을 연결하고 Al 쪽에는 음극을 연결하여 전류밀도-전압 특성(current density-voltage(J-V) Characteristics)을 측정하였다. 광원으로는 제논 램프를 사용하여 standard AM 1.5G(100 mW/cm^2) 조건 하에서 측정하였다. 입사광의 세기(100 mW/cm^2)는 Si 광다이오드에 의해 보정되었으며, ITO와 Al이 교차하는 지점(active area, 0.03 cm^2)에 광원을 입사시켰

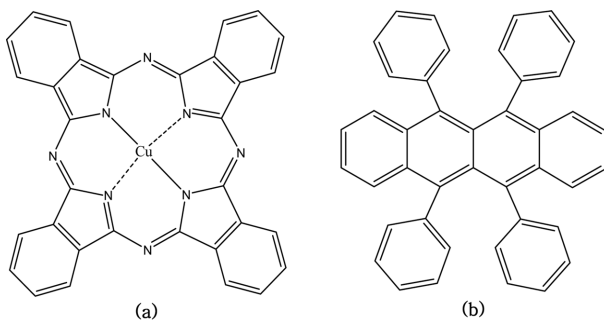


Fig. 1. Chemical structure of copper phthalocyanine (CuPc) (a) and 5,6,11,12-tetraphenylnaphthalene (rubrene) (b).

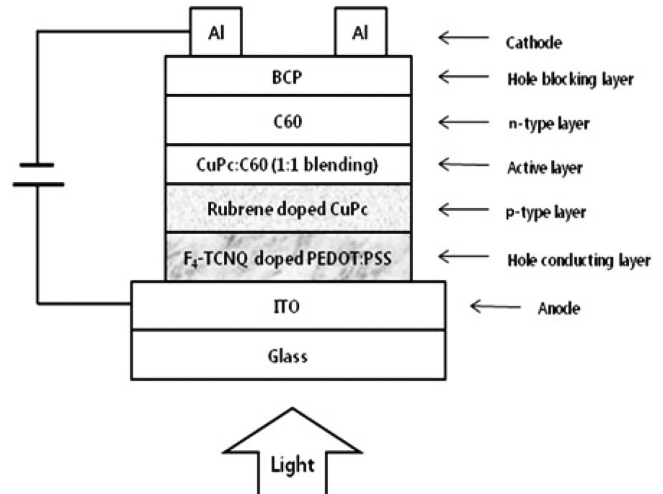


Fig. 2. Configuration of multi-layered organic photovoltaic device.

다. 광전류는 전압-전류원인 Keithley2400 Source Measure Unit를 이용하여 측정하였다. Fig. 2는 전류밀도-전압 특성 측정을 위해 제작한 p-i-n형 유기 박막 태양전지의 모식도이다.

3. 결과 및 고찰

3-1. Rubrene 도핑 함량에 따른 흡수 스펙트럼

Rubrene은 CuPc가 흡수하지 못하는 460~530 nm의 영역을 흡수하는 물질로서 p형 물질인 CuPc에 도핑 시에 흡수파장범위가 늘어남으로 인하여 전류밀도(J_{sc})를 향상시킬 수 있다고 판단할 수 있다. 따라서, rubrene을 CuPc 층에 도핑하기 위해서 두 개의 히팅 보트를 준비하여 공증착을 수행하였고 인가되는 전압을 각각 다르게 하여 rubrene의 도핑 함량을 0, 10, 30, 50, 100%까지 다양하게 하였다. 도핑된 박막의 흡수 스펙트럼을 Fig. 3에 나타내었고, 주요 파장에서의 광에너지 흡수 스펙트럼에 나타나는 피크 강도를 정확하게 비교하기 위해 박막의 두께를 80 nm로 유지하였다. CuPc와 rubrene의 특징적인 피크는 CuPc 일 경우 620, 690 nm에서 나타나며, rubrene은 490, 530 nm에서 나타난다. 이들 파장에서 광에너지가 흡수되는 강도의 변화를 분석하여 도핑물질에 대한 이들 피크 강도의 의존성을 상호

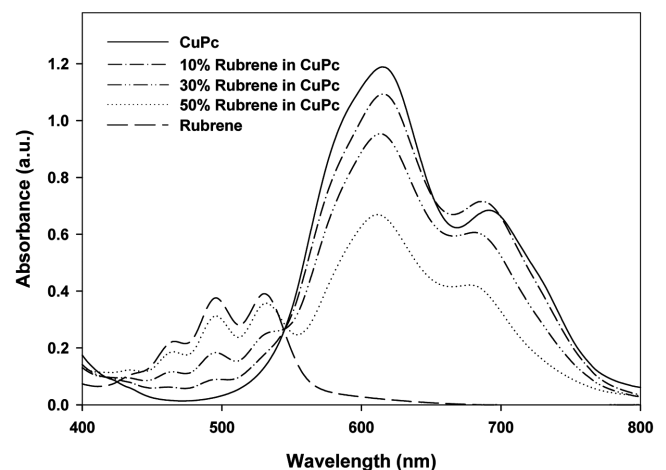


Fig. 3. Absorbance spectra of rubrene-CuPc layer.

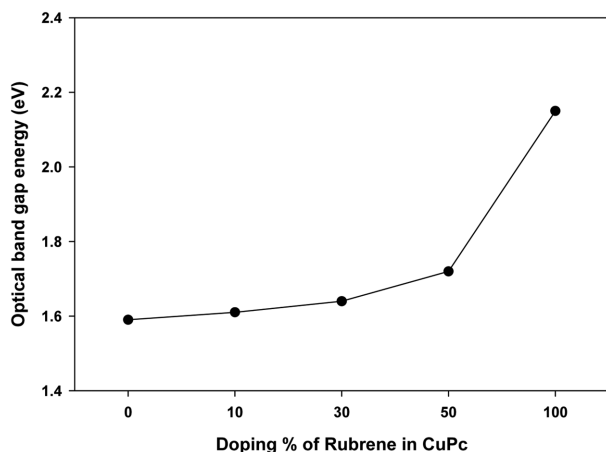


Fig. 4. Optical band gap energy of rubrene-CuPc layer.

비교할 수 있다.

전반적으로, rubrene의 도핑함량이 늘어감에 따라 단파장의 rubrene 피크강도는 높아지나 장파장의 CuPc의 피크강도가 급격히 줄어드는 것을 알 수 있다. 특히, 광자수가 많은 장파장의 흡수계수 감소는 결국 전류밀도(J_{sc})의 감소로 이어진다. 이는 CuPc에 비해 너무 낮은 흡수계수(adsorption coefficient)를 가지고 있는 rubrene에 의한 영향인 것으로 판단되며, 따라서 rubrene은 전류밀도(J_{sc})에 기여하지 못하는 물질로 판단된다[23].

3-2. Rubrene 도핑 함량에 따른 밴드갭 변화

Rubrene의 도핑함량에 따른 밴드갭 변화를 측정하기 위하여 광학 밴드갭 에너지 측정법을 도입하였다. Rubrene(밴드갭 : 2.2 eV)은 CuPc(밴드갭 : 1.7 eV)보다 밴드갭이 큰 물질로서 적절한 도핑에 의해 유기 태양전지의 성능향상을 위한 변수인 개방전압(V_{oc})을 상승시켜 결국 소자의 효율향상으로 이어질 수 있다. 이러한 개방전압(V_{oc})은 p-형 층의 HOMO 에너지 준위와 n-형 층의 LUMO 에너지 준위의 차이에 의해 결정된다. Fig. 4에는 UV-Vis에 의해 측정된 흡광계수를 이용하여 계산된 광학 밴드갭 에너지를 도식화한 것이다. Rubrene의 도핑에 따라 p-형 층의 밴드갭이 증가함을 알 수 있다. 이는 p-형 층의 HOMO 에너지 준위의 이동을 의미하는 것으로 결과적으로 소자의 개방전압(V_{oc})을 상승시킬 수 있을 것으로 판단된다[23].

3-3. Rubrene 도핑 함량에 따른 정공 이동도 변화

Rubrene은 높은 정공 이동도를 가지는 p-형 반도체로 잘 알려져 있다[23]. 특히, 결정성 rubrene 유기 전계효과 트랜지스터에서는 $10 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 의 더욱 더 높은 정공 이동도를 보여준다[24]. 일반적으로 유기 태양전지에서 높은 전하 이동도를 가지는 n-형 물질과 낮은 정공 이동도를 가지는 p-형 물질과의 이동도 차이에 의해 충전인자(FF)가 떨어지게 된다. 따라서 정공 이동도를 높여 이동도 균형을 맞추면 충전인자(FF)가 올라가고 이것은 소자의 효율향상으로 직결된다. Rubrene의 도핑에 의한 p-형 층의 정공 이동도를 분석하였다. 먼저 정공의 이동도 분석을 위하여 rubrene의 도핑 함량을 0, 10, 30, 50, 100%까지 다양하게 하여 최종 80 nm의 두꺼운 박막을 제작하였다. 정확한 경향을 살펴보기 위하여 증폭기(amplifier)를 사용하여 증폭된 소자의 펄스를 측정하여 Fig. 5에 나타내었다. Rubrene의 첨가량에 따라 정공 이동도의 경향이 증가하는 것으로 나왔으며 이는

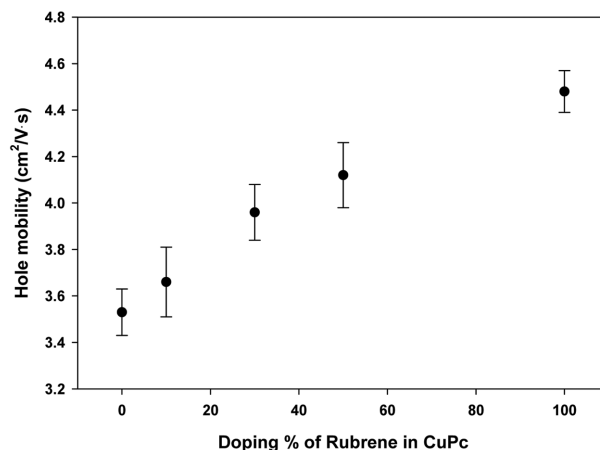


Fig. 5. Hole mobility of rubrene-doped CuPc layer.

rubrene이 가진 높은 정공 이동도에 의한 것으로 판단되며, 최종 다층형 유기 태양전지 소자를 구성할 때 소자의 성능 향상으로 이어질 수 있음을 예상할 수 있다.

3-4. Rubrene 도핑 함량에 따른 다층 소자의 광전변환 특성

높은 유기 태양전지의 효율 향상을 위하여 이전 연구에서 일함수를 높여 소자의 광전변환적 특성을 향상시킨 $\text{F}_4\text{-TCNQ}:\text{PEDOT}:\text{PSS}$ 정공 전도층을 사용하였고[27], 정공 전달층의 개질을 통하여 최종적으로 고효율의 유기 박막 태양전지 소자를 구성하고자 하였다. 먼저

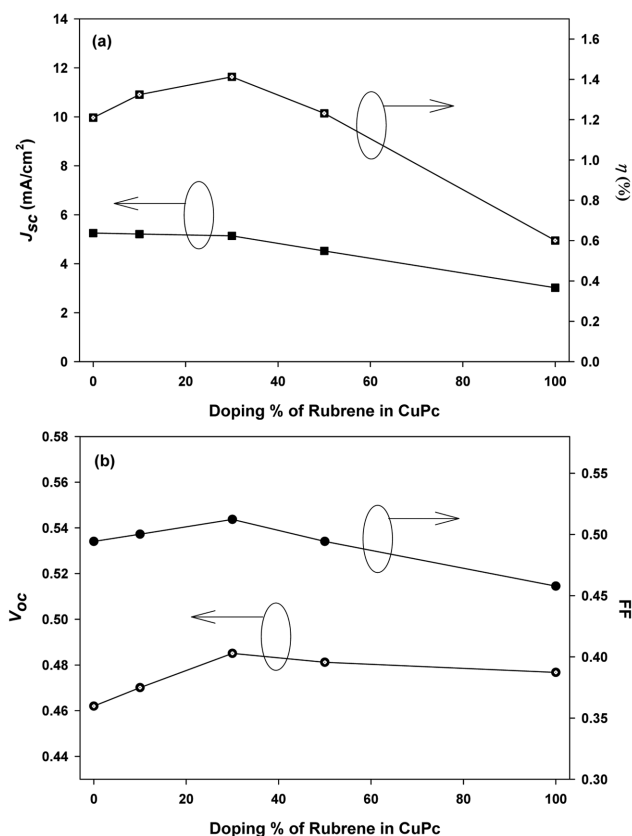


Fig. 6. Photovoltaic response of solar cell devices with different concentrations of rubrene in CuPc layer; J_{sc} and η (a), and V_{oc} and FF (b).

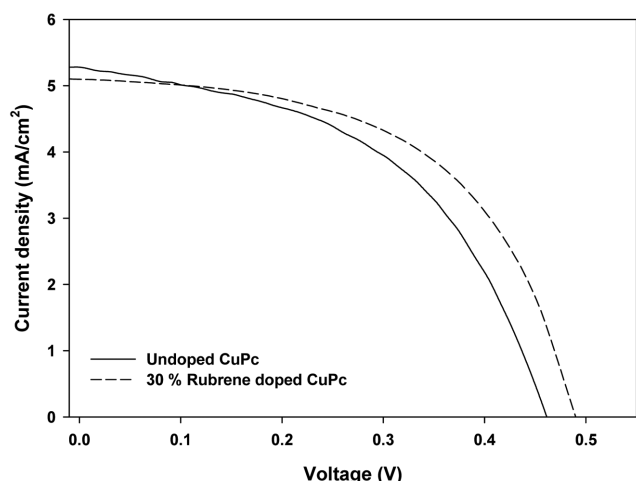


Fig. 7. J-V characteristics of photovoltaic cells with 0 and 30% of rubrene in CuPc layer.

호스트(host) 물질인 CuPc에 rubrene 도핑 함량에 따른 광전변환 특성을 Fig. 6, 7에 나타내었다. 결과는, 도핑하지 않은 소자의 전류밀도(J_{sc})와 개방전압(V_{oc}), 충전인자(FF), 에너지 전환 효율(η_e)은 각각 5.25, 0.46, 0.49, 1.21로 나타났으며 최고의 효율을 보인 도핑함량 30%에서의 전류밀도(J_{sc})와 개방전압(V_{oc}), 충전인자(FF), 에너지 전환 효율(η_e)은 각각 5.14, 0.48, 0.51, 1.41로 나타났다.

Rubrene의 도핑함량이 증가함에 따라 장파장에서의 rubrene의 낮은 흡수계수로 인하여 전류밀도(J_{sc})가 서서히 감소하는 경향을 보인다. 그러나 개방전압(V_{oc})과 충전인자(FF)는 전류밀도(J_{sc})와 반대로 증가하는 경향을 보인다. 이는 넓은 밴드갭을 가진 rubrene의 도핑에 의해 전공전달층의 HOMO 에너지 준위가 바뀌었음을 의미하며, 또한 높은 정공 이동도를 가진 rubrene에 의해 충전인자(FF)가 증가한 것으로 생각된다. 그러나, 도핑 함량 30% 이후로 개방전압(V_{oc})과 충전인자(FF)가 다시 감소하는데 과량의 rubrene이 도핑됨에 따라 밴드갭 증가에 의해 호스트 물질인 CuPc의 HOMO 전위 5.2 eV보다 더 낮은 HOMO 전위를 가짐으로서 오히려 정공이 지나갈 수 있는 길을 막는 blocking layer 같은 역할을 하는 것으로 생각된다. 따라서, rubrene 도핑함량을 적절히 조절함으로써 개방전압(V_{oc}), 충전인자(FF)의 상승에 의해 소자의 효율향상을 이룰 수 있다고 생각된다.

4. 결 론

본 연구에서는 유기 태양전지의 성능 향상을 위하여 정공 수송층인 CuPc 층에 p-형 유기 반도체인 rubrene 유기 분자를 도핑하여 ITO/ F_4 -TCNQ:PEDOT:PSS/rubrene:CuPc/CuPc:C60(blending ratio 1:1)/C60/BCP/Al의 이중접합구조를 가지는 p-i-n형 유기 박막 태양전지 소자를 제조하여 성능 평가를 하였다. 정공 수송층인 CuPc 층에 rubrene을 도핑함으로써 에너지 흡수 스펙트럼에서 흡수 강도가 감소하였으나, 도핑함량에 의한 밴드갭 조절에 의하여 V_{oc} 향상과 결정성 rubrene의 높은 정공이동도로 인하여 FF 향상을 통하여 결과적으로 p-i-n형 유기 박막 태양전지의 성능이 향상되는 것으로 확인되었다. 제조된 유기 태양전지의 에너지 전환 효율(η_e)은 1.41%로 실리콘 태양전지와 비교하여 낮은 성능을 보이며, 이것은 유기

박막 태양전지에서 성능향상을 위한 다양한 노력들이 필요함을 보여준다.

감 사

이 논문은 2009년 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단(NRF-2009-K20601000004-09E0100-00410)과 Brain Korea 21 프로젝트의 지원을 받아 수행된 연구입니다.

참고문헌

1. Barry, P. R., Jiangeng, X., Soichi, U. and Stephen, R. F., "Mixed Donor-acceptor Molecular Heterojunctions for Photovoltaic Applications. I. Material Properties," *J. Appl. Phys.* **98**(12), 124902 (2005).
2. Jiangeng, X., Barry, P. R., Soichi, U. and Stephen, R. F., "Mixed Donor-Acceptor Molecular Heterojunctions for Photovoltaic Applications. II. Device Performance," *J. Appl. Phys.* **98**(12), 124903 (2005).
3. Sean, E. S., Christoph, J. B., N. Serdar, S., Franz, P., Thomas, F. and Jan, C. H., "2.5% Efficient Organic Plastic Solar Cells," *Appl. Phys. Lett.* **78**(6), 841-843(2001).
4. Schultes, S. M., Sullivan, P., Heutz, S., Sanderson, B. M. and Jones, T. S., "The Role of Molecular Architecture and Layer Composition on the Properties and Performance of CuPc-C60 Photovoltaic Devices," *Mat. Sci. Eng. C.*, **25**, 858-865(2005).
5. Drechsel, J., Männig, B., Kozłowski, F., Gebeyehu, D., Werner, A., Koch, M., Leo, K. and Pfeiffer, M., "High Efficiency Organic Solar Cells Based on Single or Multiple PIN Structures," *Thin Solid Films*, **451**, 515-517(2004).
6. Vibha, T., Debjit, D., Samal G. S., Asha, A. and Satyendra K., "Role of Exciton Blocking Layers in Improving Efficiency of Copper Phthalocyanine Based Organic Solar Cells," *J. Non-Cryst. Solids*, **354**, 2901-2904(2008).
7. Gebeyehu, D., Maennig, B., Drechsel, J., Leo, K. and Pfeiffer, M., "Bulk-Heterojunction Photovoltaic Devices Based on Donor-Acceptor Organic Small Molecule Blends," *Sol. Energ. Mat. Sol. C.*, **79**(1), 81-92(2003).
8. Park, J. H. and Soul, J. Y., "Current Status and Future Trend of Thin Film Photovoltaic Technology", *Korean Chem. Eng. Res.*, **42**(3), 269-279(2004).
9. Christoph, J. B., Jens, A. H., Pavel, S. and Christoph, W., "Production Aspects of Organic Photovoltaics and Their Impact on the Commercialization of Devices," *MRS Bull.*, **30**(1), 50-52(2005).
10. Green, M. A., *Silicon Solar Cells: Advanced Principles and Practice*, Bridge Printery, Sydney(1995).
11. Martin, I. H., *et al*, "Advanced Technology Paths to Global Climate Stability: Energy for a Greenhouse Planet," *Science*, **298**(1), 981-987(2002).
12. Christoph, J. B., Sariciftci, N. S. and Hummelen, J. C., "Plastic Solar Cells," *Adv. Funct. Mater.*, **11**(1), 15-26(2001).
13. Peter, P., Aharon, Y. and Stephen, R. F., "Small Molecular Weight Organic Thin-film Photodetectors and Solar Cells," *J. Appl. Phys.* **93**(7), 3693-3723(2003).
14. Brian, A. G., "Excitonic Solar Cells," *J. Phys. Chem. B.*, **107**(20), 4688-4698(2003).

15. Jiangeng, X., Barry, P. R., Soichi, U. and Stephen, R. F., "A Hybrid Planar-Mixed Molecular Heterojunction Photovoltaic Cell," *Adv. Mater.*, **17**(1), 66-71(2005).
16. Padinger, F., Rittberger, R. S. and Sariciftci, N. S., "Effects of Postproduction Treatment on Plastic Solar Cells," *Adv. Funct. Mater.*, **13**(1), 85-88(2003).
17. Dittmer, J. J., Lazzaroni, R., Leclère, Ph., Moretti, P., Granström, M., Petritsch, K., Marseglia, E. A., Friend, R. H., Brédas, J. L., Rost, H. and Holmes, A. B., "Crystal Network Formation in Organic Solar Cells," *Sol. Energ. Mat. Sol. C.*, **61**(1), 53-61(2000).
18. Geens, W., Aernouts, T., Poortmans, J. and Hadziioannou, G., "Organic Co-evaporated Films of a PPV-pentamer and C60: Model Systems for Donor/acceptor Polymer Blends," *Thin Solid Films*, **403**, 438-443(2002).
19. Geens, W., Sean, E. S., Bernhard, W., Christoph, J. B., Jef, P. and N. Serdar, S., "Dependence of Field-effect Hole Mobility of PPV-based Polymer Films on the Spin-casting Solvent," *Adv. Mater.*, **3**, 105-110(2002).
20. Martens, T., D'Haen, J., Munters, T., Beelen, Z., Goris, L., Manca, J., D'Olieslaeger, M., Vanderzande, D., Schepper, L. D. and Andriesen, R., "Disclosure of the Nanostructure of MDMO-PPV: PCBM Bulk Hetero-junction Organic Solar Cells by a Combination of SPM and TEM," *Synthetic Met.*, **138**, 243-247(2003).
21. Drees, M., Premaratne, K., Graupner, W., Heflin, J. R., Davis, R. M., Marciu, D. and Miller, M., "Creation of a Gradient Polymer-fullerene Interface in Photovoltaic Devices by Thermally Controlled Interdiffusion," *Appl. Phys. Lett.* **81**(24), 4607-4609(2002).
22. Blochwitz, J., Fritz, T., Pfeiffer, M., Leo, K., Alloway, D. M., Lee, P. A. and Armstrong, N. R., "Interface Electronic Structure of Organic Semiconductors with Controlled Doping Levels," *Org. Electron.*, **2**(2), 97-104(2001).
23. Tetsuya, T., Jun S., Toshihiro, Y. and Kazuhiro, S., "Doping Effects for Organic Photovoltaic Cells Based on Small-molecular-weight Semiconductors," *Sol. Energ. Mater. Sol. C.*, **93**(6), 742-745(2009).
24. De Boer, R. W. I., Gershenson, M. E., Morpurgo, A. F. and Podzorov, V., "Organic Single-crystal Field-Effect Transistors," *Phys. Status. Solidi. A.*, **201**(6), 1302-1331(2004).
25. Yu, G., Gao, J., Hummelen, J. C., Wudl, F. and Heeger A. J., "Polymer Photovoltaic Cells: Enhanced Efficiencies via a Network of Internal Donor-Acceptor Heterojunctions," *Science*, **270**(15), 1789-1791(1995).
26. Schön, J. H., Kloc, Ch., Bucher, E. and Batlogg, B., "Efficient Organic Photovoltaic Diodes Based on Doped Pentacene," *Nature*, **403**, 408(2000).
27. Kang, H. S., Park, D. W. and Choe, Y. S., "Enhanced Performance of Organic Photovoltaic Cells Using F4-TCNQ-PEDOT: PSS Films as a Hole Conducting Layer," *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **519**, 252-259(2010).