

<연구논문(학술)>

1,2-Dichlorobenzene Solvent를 이용한 고분자 유기태양전지에서 박막 두께에 따른 나노 구조와 열처리 효과

이현휘 · 김효정^{1,†}

포항가속기연구소, ¹부산대학교 유기소재시스템공학과

Nanostructure and Thermal Effects Dependent on the Film Thickness in Poly(3-hexylthiophene):Phenyl-C61-butyric Acid Methyl Ester(P3HT:PCBM) Films Fabricated by 1,2-Dichlorobenzene Solvent for Organic Photovoltaics

Hyun Hwi Lee and Hyo Jung Kim^{1,†}

Pohang Accelerator Laboratory, POSTECH, Pohang, Korea

¹Department of Organic Material Science and Engineering, Pusan National University, Busan, Korea

(Received: September 16, 2014 / Revised: October 14, 2014 / Accepted: October 22, 2014)

Abstract: Film thickness dependent nanostructure evolution by a post annealing was investigated in poly(3-hexylthiophene):phenyl-C61-butyric acid methyl ester(P3HT:PCBM) films for organic solar cells which were fabricated by dichlorobenzene(DCB) solvent. In case of a 70nm thin film, the thermal annealing process affected to slight increment of the P3HT crystals in the surface region. On the other hand, large number of small sized P3HT crystals near the surface region was formed in the 200nm thick film. The solar cell devices showed the 3% power conversion efficiency(PCE) in 1:0.65 and 1:1 ratio(by weight) of P3HT and PCBM in 70nm and 200nm thickness conditions, respectively. Despite to the similar PCE, the short circuit current J_{sc} was different in 70nm and 200nm devices, which was related to the different nanostructure of P3HT:PCBM after thermal annealing.

Keywords: nanostructure, GIWAXS, P3HT, OPV, solvent

1. 서 론

Poly(3-hexylthiophene):phenyl-C61-butyric acid methyl ester(P3HT:PCBM) 박막은 전도성 고분자 기반의 유기태양전지로 가장 널리 사용되고 있으며, 약 3%의 광변환 효율의 안정적인 소자 성능을 나타내는 유기태양전지의 모델 시스템이다. P3HT와 PCBM을 이용한 소자의 경우 열처리 과정이 매우 중요한데, 그 이유는 열처리가 P3HT와 PCBM 사이의 상분리 및 벌크이종접합 층의 나노 구조를 향상시키고 P3HT 결정의 크기를 증대시켜 약 3% 이상의 광변환 효율이 일어날 수 있도록 역할을 하기 때문이다¹⁻⁸⁾.

열처리 외 상분리와 나노 구조 형성에서 또 다른

중요한 요소는 유기 용매(solvent)로, 용매에 따른 나노 구조 특성을 연구하거나 두 종류 이상의 용매를 사용하여 상분리와 나노 구조를 제어하려는 노력들이 많이 시도되고 있다⁹⁻¹⁵⁾. 유기 용매 중에 가장 널리 사용되는 것은 1,2-dichlorobenzene(DCB)와 chlorobenzene(CB)이며 이 두 용매의 끓는 점은 각각 180.5°C와 131°C로, DCB가 약 50°C 정도 높다^{16,17)}. 이러한 용매의 물성 차이는 P3HT:PCBM 박막의 표면 구조와 내부 벌크 이종접합 구조에 영향을 준다. 또한, 열처리 온도 등 공정 조건에도 영향을 미치는데, 최적화된 조건에서 모두 3% 정도의 효율을 나타내고 있다.

이 연구는 이 중 DCB 용매를 사용할 경우 열처리 효과가 박막의 나노 구조 형성에 어떠한 영향을 주는지 연구하고자 하였다. 박막의 두께에 따라 열처리 효과가 나노 구조와 P3HT 결정 형성에 미치

[†] Corresponding author: Hyo Jung Kim (hyojkim@pusan.ac.kr)
Tel.: +82-51-510-2411 Fax.: +82-51-512-8175

©2014 KSDF 1229-0033/2014-12/347-352

는 영향을 엑스선 스침각 산란법을 이용하여 연구하였다. 소자의 광전류 변환 효율은 최적의 조건에서 제작하였을 때, 70nm와 200nm 두께의 박막 모두 약 3% 정도의 효율을 나타내는데, 이때 P3HT와 PCBM의 비율은 무게비로 각각 1:0.65와 1:1이다. 이 최적의 조건에서 소자의 전류-전압 특성을 살펴보면, 소자들의 단락전류에 뚜렷한 차이가 있다. 단락 전류는 200nm 박막 소자가 70nm 소자보다 크게 나타나는데, 이는 열처리에 의해 형성된 나노구조의 차이와 관련된 것으로 추정되었으며, 이에 대하여 연구하였다.

2. 실험

2.1 박막 제작 조건

DCB 용매를 이용하여 70nm 두께와 200nm 두께의 P3HT:PCBM(1:1 무게비) 박막을 PEDOT:PSS가 40nm 코팅된 glass 기판 위에 스핀 코팅 방법으로 제작하였다. 소자에 사용되는 ITO/glass 기판 대신 일반 glass 기판을 사용한 이유는 X-선 산란 측정 시 ITO에 의해 발생하는 X-선 회절 피크를 피하기 위해서이다. PCBM과 P3HT (010) 회절 피크의 위치가 ITO 회절 피크의 위치와 겹치기 때문에 ITO가 없는 glass 기판을 사용하였으며 소자 제작 조건과 동일한 조건을 만들기 위해서 P3HT:PCBM 박막을 만들기 전에 PEDOT:PSS 막을 먼저 제작하였다. 이렇게 제작한 박막들을 N₂분위기에서 110°C로 30분간 열처리를 하였다.

2.2 유기태양전지 소자 제작 조건과 전류-전압 특성 조건

태양전지 소자는 ITO/glass 기판 위에 70nm와 200nm의 P3HT:PCBM 박막으로 제작하였다. 실제 소자의 경우 유기 박막층 외에 상부전극으로 Al이

사용되므로 Al 전극을 진공 열증착 방법으로 만들었으며, 증착기의 기본 진공도는 1×10^{-7} torr였다. 소자 구조는 각각 ITO/PEDOT:PSS 40nm/P3HT:PCBM (1:0.65 by weight) 70nm/Al 100nm, ITO/PEDOT:PSS 40nm/P3HT:PCBM(1:1 by weight) 200nm/Al 100nm 이었다. 70nm 두께의 소자에서는 1:0.65 비율이, 200nm 두께의 소자에서는 1:1 비율이 가장 높은 3%대의 효율을 나타내었다.

소자의 전류-전압 특성은 AM 1.5G 조건에서 solar simulator(300W Oriel 91160A)와 Keithley 237 장비를 이용하여 측정하였다. 빛의 세기는 Si 표준 태양전지(NREL)로 보정하였다.

2.3 스침각 X-선 회절 측정 조건

X-선 산란 실험은 포항 방사광가속기의 5A 소재 과학 빔라인에서 0.1069nm 파장의 X-선과 2D 이미지 플레이트 (image plate) 검출기를 사용하여 박막의 회절 데이터를 얻었다. 스침각 산란 회절(grazing incidence wide angle X-ray scattering, GI-WAXS)은 X-선 입사각을 P3HT:PCBM 박막의 전반사 각도 (0.1069nm 파장의 X-선에서 전반사 각은 0.113도¹⁸⁾보다 작은 0.10도와 전반사 각도보다 큰 0.15도에서 각각 측정하였다. X-선 입사각이 작을 때는 X-선이 박막의 깊은 부분까지 투과하기 어렵기 때문에 이 각도에서 측정한 데이터는 표면 영역의 정보를 대변한다. 반면, X-선 입사각이 전반사 각도보다 큰 경우에는 X-선이 박막의 깊은 부분까지 투과하므로, 이렇게 얻은 회절 패턴은 박막 전체, 특히 내부 벌크 부분의 정보를 제공한다¹⁹⁾.

3. 결과 및 고찰

Figure 1은 두께가 동일한 P3HT:PCBM 박막의 AFM(atomic force microscope) 측정 결과이다.

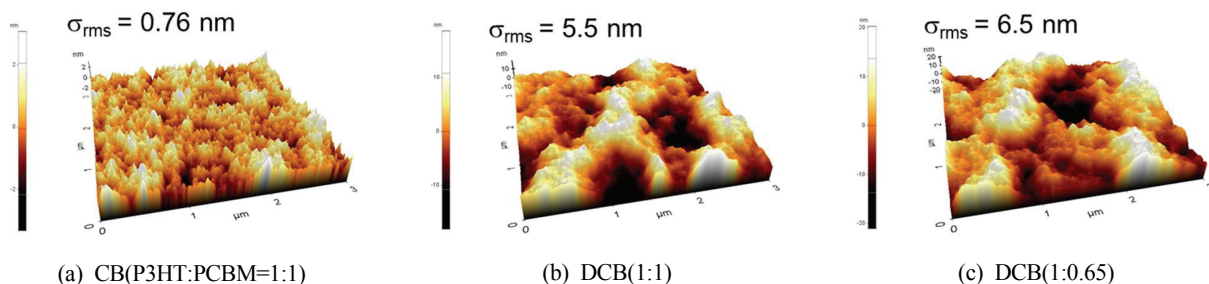


Figure 1. (a) AFM image of P3HT:PCBM(1:1 by weight) film fabricated by CB solvent. (b), (c) AFM images of P3HT:PCBM films fabricated by DCB solvent. The ratio of P3HT:PCBM was 1:1 by weight in (b), while it was 1:0.65 by weight in (c), respectively.

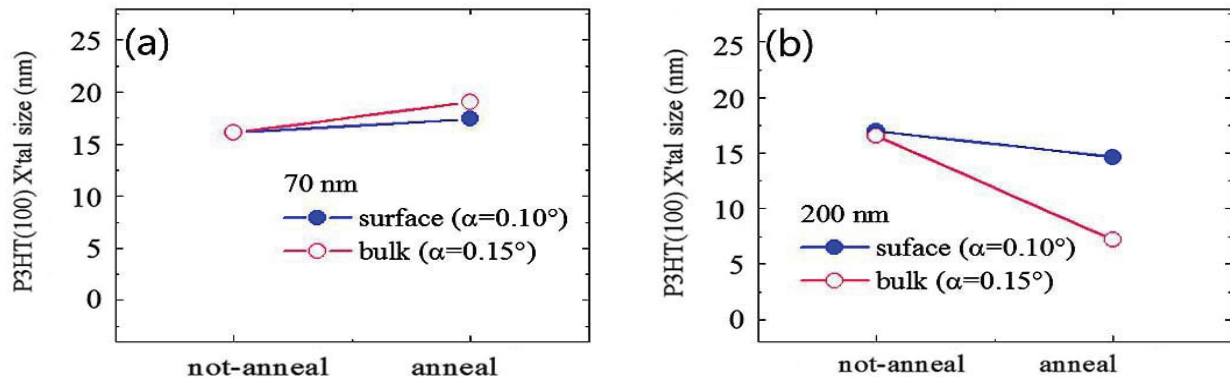


Figure 2. (a) and (b) are the P3HT(100) crystal size from GIWAXS data in 70nm and 200nm thick films, respectively. The information of the surface region was obtained when the x-ray incident angle α was 0.10° (blue lines), while the information from the bulk region was obtained in case of $\alpha = 0.15^\circ$ (red lines).

Figure 1의 (a)와 (b)에서 보이는 것처럼, CB 용매로 제작한 박막의 표면 거칠기가 0.76nm(RMS roughness)인 것에 비하여 DCB 용매로 만든 박막은 5.5nm로 7배 이상 거칠게 나타났다. 즉, DCB 용매로 제작한 박막이 CB용매로 제작한 박막보다 표면 거칠기가 훨씬 큰 것을 보여준다. 동일한 DCB 용매를 사용하였을 때는 P3HT와 PCBM의 비율이 1:1 과 1:0.65 인 경우 Figure 1의 (b)와 (c)에서 보듯이 거칠기는 크게 차이가 나지 않는다. AFM으로 측정 한 두 박막의 거칠기는 각각 1:1 박막에서 5.5nm, 1:0.65 박막에서 6.5nm 였다.

일반적으로 DCB 용매를 사용할 때 P3HT:PCBM의 비율은 1:1 이므로, 나노 구조를 측정하기 위한 시편은 앞서 기술한 대로 1:1 비율로 제작하였다.

Figure 2는 스침각 X-선 회절 패턴으로부터 구한 P3HT(100)의 결정 크기이다. 결정의 크기는 회절 피크의 위치에서 구한 반치폭(Full Width at Half

Maximum, FWHM)으로 Sherrer 공식을 이용해 구하였다²⁰.

Figure 2에서 보면, 70nm 두께의 박막의 경우 열처리에 의해 결정의 크기가 다소 증가한다. 스침각 각도를 조절하여 측정함으로써, 박막 표면 부분과 내부 벌크 부분의 결정의 크기를 각각 구할 수 있었으며, 이는 앞서 2.3절에서 기술한 바와 같이 X-선의 입사각을 유기물 층에 대한 전반사 각도 전후에 맞추어 조절하였기 때문이다.

반면, Figure 2(b)에서 보듯이 200nm 두께의 박막에서는 열처리가 오히려 결정의 크기를 감소시키는 역할을 하고, 특히 박막의 표면보다 내부 벌크 부분에서 결정 크기가 현저히 작아지는 것을 확인할 수 있었다. 이는 일반적으로 열처리가 P3HT 결정의 크기를 증대시킨다는 것과 상반된 결과이다. 결정의 양이 늘어나면 회절 강도도 증가한다.

Figure 3은 P3HT(100)의 적분 회절 강도(integrated

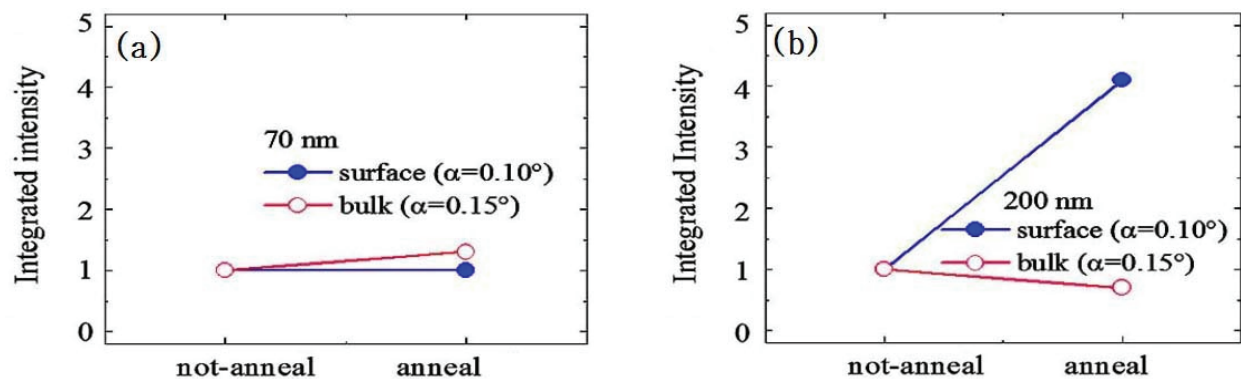


Figure 3. (a) and (b) are the integrated intensity of P3HT(100) diffraction peak from the GIWAXS data. The information of the surface region was obtained when the x-ray incident angle α was 0.10° (blue lines), while the information from the bulk region was obtained in case of $\alpha = 0.15^\circ$ (red lines).

intensity)를 측정하였다. 회절 강도의 변화를 구하기 위해, (100) 회절 피크의 적분 세기를 구하였고, 각각 열처리를 하지 않은(not-annealed) 시편의 회절 적분 세기로 규격화(normalization)하였다.

Figure 3(a)를 보면 70nm 두께의 박막에서는 회절 강도가 표면에서는 전혀 증가하지 않고, 내부에서만 약간 증가하였다. 200nm 두께의 박막에서는 매우 흥미로운 결과를 보이고 있는데, 열처리 후 표면에서 회절 강도가 4배 이상 증가한다. 그러나, 오히려 내부 벌크 부분에서는 강도가 0.8배로 감소한다.

앞서 Figure 2에서 결정 크기를 보면 열처리 후 크기가 감소하는데, 이를 종합하면 200nm 박막은 열처리에 의해 크기가 작은 P3HT 결정들이 표면에 많이 형성되며, 박막 내부에서는 결정의 크기도 작아지고 양도 줄어들게 된 것을 알 수 있다.

P3HT 결정의 양과 P3HT의 분포와의 상관성이 있을 수 있지만 동일한 것은 아니다. X-선 회절에 의한 산란 강도는 박막의 결정화된 부분만이 기여를 하기 때문이다. 열처리 후 표면층의 회절강도가 증가한 것은 P3HT 분포가 표면층인 위쪽으로 증가했을 가능성도 있으나, 이보다는 오히려 PCBM과 상분리되면서 결정화된 영역이 증가했을 가능성이 높다. 그 이유는 표면층의 PCBM의 산란강도도 유사한 비율로 증가하였기 때문이다.

Figure 4는 각 두께에서 P3HT와 PCBM 비율이 최적화된 소자 조건, 즉 70nm는 1:0.65, 200nm는 1:1 조건에서 제작한 소자의 전류-전압 곡선 그래프이다.

Table 1에 전류-전압 특성 곡선에서 구한 단락 전류 J_{sc} , 개방전압 V_{oc} , 충전율 FF를 정리하였다. 두 소자 모두 광전류 변환 효율은 약 3%를 나타내었다. 개방전압 V_{oc} 는 70nm 소자가 0.59V 였고, 200nm 소자는 0.55V 였다. 단락전류는 70nm 소자의 경우 7.9mA/cm^2 , 200nm 소자의 경우 8.4mA/cm^2 로 차이가 있지만, 충전율은 각각 0.65와 0.64로 비슷하였다.

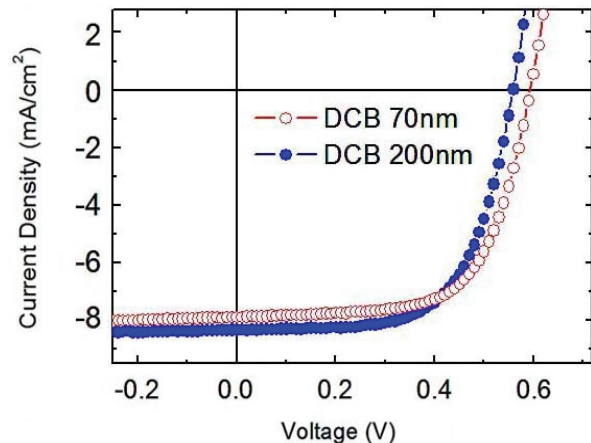


Figure 4. J-V characteristic curves of OPV devices with 70nm thick and 200nm thick active layers. All devices were fabricated by DCB solvent.

4. 결론

DCB 용매를 사용한 경우 P3HT:PCBM 박막의 두께에 따라 열처리 효과가 다르게 나타났다. 두께가 얇은 70nm 박막의 경우에는 열처리 후 결정의 크기가 증가하였다. 그러나, 박막의 두께가 200nm로 상대적으로 두꺼운 경우에는 열처리 후 표면에 크기가 작은 결정들이 많이 생성되었다. 소자의 특성은 두꺼운 소자의 경우 단락전류가 크고 개방전압과 충전율이 낮게 나타났다. 이는 표면에 생성되는 작은 크기의 결정과 관련이 있는 것으로 보인다. 즉, P3HT 결정의 크기가 작아지면서 전자가 Al 쪽으로 흐를 수 있는 통로를 만들어 준 것으로 보인다. P3HT:PCBM 박막 소자에서는 P3HT가 전자주체(donor)이기 때문에 ITO쪽에 많이 있는 것이 유리하다.

그런데, 표면에 P3HT 결정의 양이 열처리 후 증가한 것은 PCBM과 상분리되면서 결정화된 부분이 늘어났기 때문이며 이에 따라 상분리된 PCBM 영역도 표면 쪽에 많아져 전자가 Al 쪽으로 흐르는 데 유리한 구조가 된 것으로 보인다. 이러한 상분

Table 1. The detail performance of OPV with 70nm thick and 200nm thick active layers. All devices were fabricated by DCB solvent

Device	Active layer	Electrode	Post annealing	$J_{sc}(\text{mA/cm}^2)$	$V_{oc}(\text{V})$	FF
DCB 1:0.65	70nm	Al	110°C 10min	7.9	0.59	0.65
DCB 1:1	200nm	Al	110°C 10min	8.4	0.55	0.64

리 효과가 200nm 박막 소자에서 단락전류 증가의 원인으로 판단되며, 개방 전압의 차이는 결정화나 상분리 보다는 P3HT와 PCBM 비율에 따른 효과로 판단된다. 추가로 더 고려해야 할 사항은 70nm 두께의 소자의 경우 P3HT:PCBM 비율이 1:0.65로 P3HT의 비율이 200nm 두께의 소자보다 많다. 이러한 비율의 차이가 나노 구조에 미치는 영향에 대해서는 추후 연구를 진행할 예정이다.

감사의 글

이 논문은 부산대학교 자유과제 학술연구비(2년)에 의하여 연구되었음.

References

1. M. A. Ibrahim, O. Ambacher, S. Sensfuss, and G. Gobsch, Effects of Solvent and Annealing on the Improved Performance of Solar Cells Based on Poly(3-hexylthiophene):Fullerene, *Applied Physics Letters*, **86**, 201120(2005).
2. T. Erb, U. Zhokhavets, G. Gobsch, S. Raleva, B. Stuhn, P. Schilinsky, C. Waldauf, and C. J. Brabec, Correlation Between Structural and Optical Properties of Composite Polymer/Fullerene Films for Organic Solar Cells, *Advanced Functional Materials*, **15**, 1193(2005).
3. M. C. Quiles, T. Ferenczi, T. Agostinelli, P. G. Etchegoin, Y. Kim, T. D. Anthopoulos, P. N. Stavrinou, D. D. Bradley, and J. Nelson, Morphology Evolution via Self-organization and Lateral and Vertical Diffusion in Polymer Fullerene Solar Cell Blends, *Nature Materials*, **7**, 158(2008).
4. H. Hoppe and N. S. Sariciftci, Morphology of Polymer/fullerene Bulk Heterojunction Solar Cells, *J. of Materials Chemistry*, **16**, 45(2006).
5. H. Hoppe and N. S. Sariciftci, Polymer Solar Cells, *Advanced Polymer Science*, **214**, 1(2008).
6. L. H. Nguyen, H. Hoppe, T. Erb, S. Günes, G. Gobsch, and N. S. Sariciftci, Effects of Annealing on the Nanomorphology and Performance of Poly(alkylthiophene) Fullerene Bulk-Heterojunction Solar Cells, *Advanced Functional Materials*, **17**, 1071(2007).
7. F. Padinger, R. S. Rittberger, and N. S. Sariciftci, Effects of Postproduction Treatment on Plastic Solar Cells, *Advanced Functional Materials*, **13**, 85(2003).
8. S. E. Shaheen, C. J. Brabec, N. S. Sariciftci, F. Padinger, T. Fromherz, and J. C. Hummelen, 2.5% Efficient Organic Plastic Solar Cells, *Applied Physics Letters*, **78**, 841(2001).
9. Y. Yao, J. Hou, Z. Xu, G. Li, and Y. Yang, Effects of Solvent Mixtures on the Nanoscale Phase Separation in Polymer Solar Cells, *Advanced Functional Materials*, **18**, 1783(2008).
10. M. T. Dang, G. Wantz, H. Bejbojji, M. Urien, O. J. Dautel, L. Vignau, and L. Hirsch, Polymeric Solar Cells Based on P3HT:PCBM: Role of the Casting Solvent, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **95**, 3408(2011).
11. K. Kawano, J. Sakai, M. Yahiro, and C. Adachi, Effect of Solvent on Fabrication of Active Layers in Organic Solar Cells Based on Poly(3-hexylthiophene) and Fullerene Derivatives, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **93**, 514(2009).
12. A. D. Sio, T. Madena, R. Huber, J. Parisi, S. Neyshtadt, F. Deschler, E. D. Como, S. Esposito, and E. Hauff, Solvent Additives for Tuning the Photovoltaic Properties of Polymer-fullerene Solar Cells, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **95**, 3536(2011).
13. P. Morvillo, I. A. Grimaldi, R. Diana, F. Loffredo, and F. Villani, Study of the Microstructure of Inkjet-printed P3HT:PCBM Blend for Photovoltaic Applications, *J. of Materials Science*, **48**, 2920(2012).
14. J. H. Choi, Y. H. Kim, and J. H. Yeum, Effect of Ethanol/water Solvent Ratios on the Morphology of Zein Nanofiber Mats and Their Ettability, *Textile Coloration and Finishing(J. of Korea Soc. Dyers and Finishers)*, **23**, 227(2011).
15. J. H. Kim, M. R. Park, L. J. Choi, and S. J. Kim, Analysis of Relectrical and Physical Property of the PU/MWNT Film and Dispersion Characteristics of MWNT According to the Solvent, *Textile Coloration and Finishing(J. of Korea Soc. Dyers and Finishers)*, **24**, 69(2012).
16. <http://en.wikipedia.org/wiki/1,2-Dichlorobenzene> 2014.09.07.

17. <http://en.wikipedia.org/wiki/Chlorobenzene> 2014.09.07.
18. H. J. Kim, J. H. Park, H. H. Lee, D. R. Lee, and J. J. Kim, The Effect of Al Electrodes on the Nanostructure of Poly(3-hexylthiophene) Fullerene Solar Cell Blends during Thermal Annealing, *Organic Electronics*, **10**, 1505(2009).
19. L. G. Parratt, Surface Studies of Solids by Total Reflection of X-Rays, *Physical Review*, **95**, 359(1954).
20. B. D. Cullity, "Elements of X-Ray Diffraction", 2nd ed., Addison-Wesley Publishing Company, INC, New York, 1978.