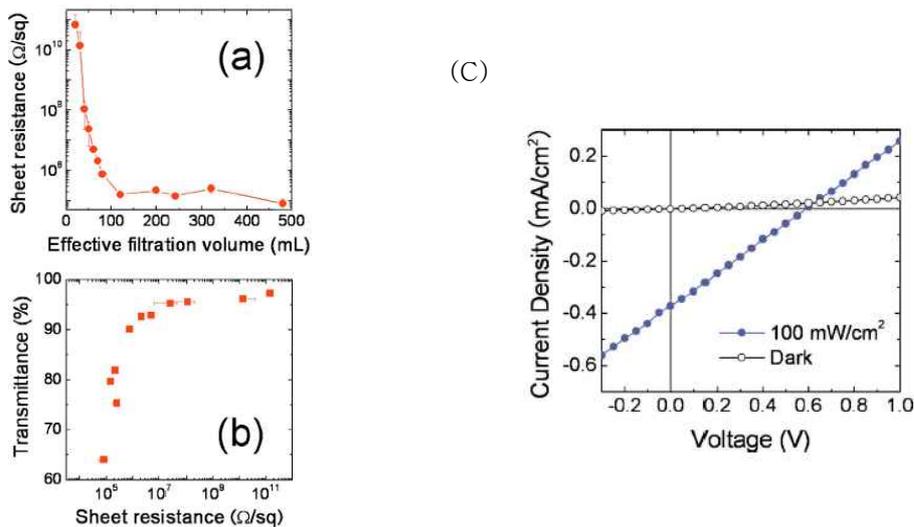


그래핀 투명전극 - OPV 전극 활용

중앙대학교 화학신소재공학부
김수영

최근 세계적으로 에너지 자원의 확보는 각국의 생존 전략과 직접 관련된 문제로 받아들여지고 있으며, 기존에 사용되어 왔던 화석연료 외의 신재생 에너지에 관심이 모아지고 있다. 신재생 에너지 중에서도 태양전지는 가장 주목받는 기술 중 하나이다. 이중 유기태양전지(OPV)는 그것의 변환효율이 실리콘 등의 무기물을 기반으로 한 경우보다 낮은 값인 10 %에도 절대적으로 미치지 못하지만, 많은 장점으로 발전가능성을 인정받으면서 높은 관심을 모으고 있다. OPV는 기본적으로 박막형 구조를 가지고 있으며, 투명 전극인 indium tin oxide(ITO)를 양극으로, 낮은 일함수를 갖는 Al 등의 금속 전극을 음극물질로 사용한다. 광 활성층은 100 nm 정도의 두께로 전자 주개 물질과 전자 받개 물질로 구성되며, 2층 구조와 복합박막 구조를 이용한다. 그래핀의 경우 전도성이 우수하고 투명한 성질로 인하여 ITO 대체 물질로서 각광을 받고 있다. 그래핀이 OPV의 전극으로 활용된 경우에 대해서 살펴보도록 하자.

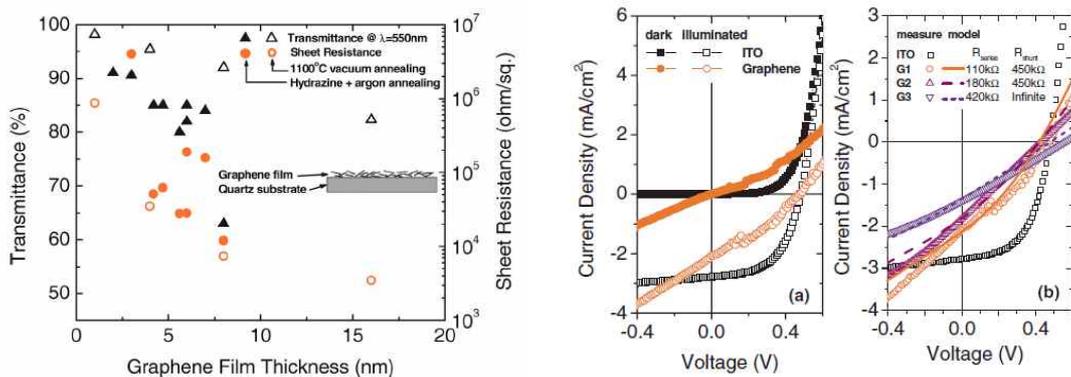
(1) Vacuum filtration 방법을 사용한 그래핀 전극



[그림 1] (a) Effective filtration 부피에 따른 환원된 그래핀 산화물의 면저항 변화
(b) 환원된 그래핀 산화물의 면저항에 따른 550 nm에서의 투과도 변화
(c) 환원된 그래핀 산화물을 전극으로 사용한 OPV의 특성^[1]

Hummer's 방법으로 제작된 그래핀 산화물을 vacuum filtration 방법을 사용하여 균일하게 증착하였다. Filtration 방법은 그래핀 산화물을 포함한 suspension을 cellulose ester membrane에 통과시켜 그래핀 산화물을 membrane 위에 걸러내는 방식이다. Ester membrane 위에 걸러진 그래핀 산화물은 원하는 기판 위로 거꾸로 옮겨서 아세톤을 이용하여 membrane을 식각시켜주면 전사가 가능하다.^[2] 전사된 그래핀 산화물은 hydrazine 증기를 사용하여 sp^3 결합을 하고 있는 탄소-산소 결합을 끊어 sp^2 결합으로 만드는 방법으로 환원시켜 delocalized π 전자의 농도를 증가시켰다.^[3] [그림 1(a)]는 filtration 시키고자 membrane 위에 올려진 suspension의 부피에 따른 면저항의 변화량을 보여준다. Suspension의 부피가 클수록 그래핀 산화물의 양이 많기에 두께가 두꺼워져서 환원처리 이후 저항이 낮아지게 된다. 하지만 환원 처리가 그래핀 산화물의 상층 일부에만 적용이 되기에 일정 부피 이후에는 면저항이 포화되는 경향을 보인다. [그림 1(b)]는 면저항 변화에 따른 투과도를 보여주는데 두께가 얇을수록 투과도와 면저항이 큰 형태를 보여주고 있다. [그림 1(c)]는 환원된 그래핀 산화물을 전극으로 활용한 OPV의 전압에 따른 전류 밀도 그래프이다. 사용된 그래핀의 두께는 14 nm, 면저항은 40 k Ω /sq, 그리고 투과도는 64 % 였다. 소자 효율은 약 0.1 %에 불과하기에 이상적인 OPV의 특성과는 아직까지 거리가 멀을 알 수 있다.

(2) 스�핀 코팅 방법을 사용한 그래핀 전극



[그림 2] (좌) 그래핀 두께에 따른 투과도, 면저항의 변화

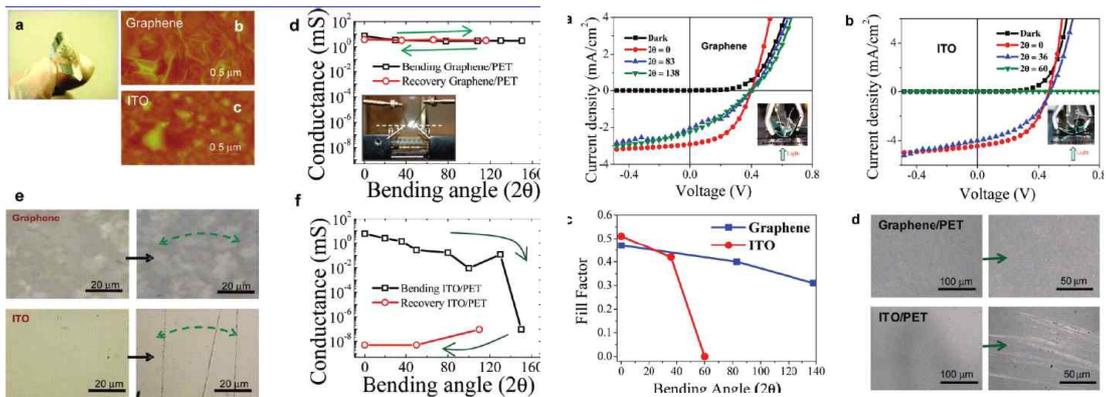
(우) 그래핀 전극을 사용한 OPV 특성^[4]

Hummer's 방법으로 제작된 그래핀 산화물을 물에 분산시켜 스프인코팅 하는 방법으로 전극을 제작하였다. 그래핀 산화물은 1100 °C 열처리를 행하거나 hydrazine 처

리 후 Ar 분위기에서 열처리하는 방법으로 환원시켰다. [그림 2(좌)]는 그래핀 두께에 따른 550 nm 파장에서의 투과도와 면저항의 변화를 보여준다. 그래핀의 두께가 증가할수록 투과도와 면저항의 값이 낮아지는 경향을 보인다. 1100 °C 열처리를 통하여 환원한 그래핀이 hydrazine을 이용하여 환원한 그래핀보다 더 우수한 투과도 및 전기 전도도 특성을 보인다. 두께가 20 nm 이하일 경우 면저항의 값은 5 k Ω /sq에서 1 M Ω /sq의 값을 지니는데 이것은 ITO (20 Ω /sq) 보다 크다. 이는 그래핀 산화물이 완전히 환원되지 않았고 그래핀 박막이 그래핀 flake들로 연결이 되어 전기전도도를 악화시켰다고 사료된다. [그림 2(우)]는 환원된 그래핀과 ITO 전극을 사용한 OPV 소자의 특성을 보여준다. OPV 소자는 양극(그래핀 or ITO)/copper phthalocyanine/fullerene/bathocuproine/Ag 의 구조로 되어있다. 소자 특성은 아래 정리된 표와 같다. 그래핀을 이용한 OPV는 ITO를 이용한 OPV보다 특성이 좋지 않음을 알 수 있다.

| | Short-circuit current density | Open circuit voltage | Fill factor | Power conversion efficiency |
|--------|-------------------------------|----------------------|-------------|-----------------------------|
| 그래핀 전극 | 2.1 mA/cm ² | 0.48 V | 0.34 | 0.4 % |
| ITO 전극 | 2.8 mA/cm ² | 0.47 V | 0.54 | 0.84 % |

(3) CVD 방법을 사용한 그래핀 전극



[그림 3](좌)a-PET 기판에 전사된 그래핀, b-PET 기판에 전사된 그래핀의 AFM 결과
c-PET 기판위의 ITO AFM 결과, d-구부림각도에 따른 그래핀 전도성 변화
e-구부림 전후 그래핀과 ITO의 광학 이미지 변화
f-구부림각도에 따른 ITO 전도성 변화
(우)a-그래핀 전극을 사용한 OPV 특성, b-ITO 전극을 사용한 OPV 특성
c-구부림각도에 따른 fill factor 변화, d-구부림 전후 표면 SEM 사진^[5]

그래핀 산화물을 환원시켜 제작된 그래핀을 OPV의 전극으로 활용한 경우 앞서 논의된 바와 같이 OPV 특성이 ITO 전극을 사용한 경우보다 좋지 않았다. 이러한 요인으로는 그래핀 산화물의 산소 작용기 감소로는 π -conjugation을 완전히 회복하는데 어려움이 있고 그래핀 flake사이에 발생하는 저항 때문으로 생각된다. 이러한 문제점을 해결하고자 CVD로 합성된 그래핀을 OPV의 전극으로 활용해 보고자 하였다. [그림 3(좌a,b,c)]에 polyethylene terephthalate (PET)로 전사된 그래핀과 ITO의 atomic force microscopy (AFM) 이미지가 나와 있다. 그래핀의 면저항은 500 Ω /sq, 투과도는 75 %였고 ITO의 면저항은 25 Ω /sq, 투과도는 86 % 이었다. [그림 3(좌 d,f)]에 구부림 각도에 따른 전도도의 변화가 나와 있는데 그래핀의 경우 구부림 각도가 커지더라도 전도도는 약 7.9 % 감소에 불과하였지만 ITO의 경우 임계각 이상이 되면 6배 정도 전도도가 감소하는 현상을 보였다. 이것은 [그림 3(좌 e)]에서 보는바와 같이 ITO 표면에 균열이 발생하여 전기 전도도 감소를 유발하는 것으로 생각된다. [그림 3(우 a,b)]에는 그래핀과 ITO를 전극으로 활용한 경우 OPV의 특성 변화와 관련하여 나와 있다. 이러한 특성을 정리하면 아래 표와 같다.

| | Short-circuit current density | Open circuit voltage | Fill factor | Power conversion efficiency |
|--------|-------------------------------|----------------------|-------------|-----------------------------|
| 그래핀 전극 | 4.73 mA/cm ² | 0.48 V | 0.52 | 1.18 % |
| ITO 전극 | 4.69 mA/cm ² | 0.48 V | 0.57 | 1.27 % |

이처럼 CVD로 합성된 그래핀 전극의 경우 OPV 특성이 ITO 전극을 사용하였을 경우와 유사함을 확인할 수 있다. 특히 [그림 3(우 c,d)]에 보여진 바와 같이 구부림을 행하였을 경우 ITO 전극을 사용한 OPV 소자보다 그래핀 전극을 사용한 OPV 소자의 특성 감소가 현저히 작음을 알 수 있다. 따라서 그래핀 전극은 유연성 소자 전극으로 활용될 가치가 충분히 있다고 사료된다.

(References)

- [1] G. Eda, Y.-Y. Lin, S. Miller, C.-W. Chen, W.-F. Su, and M. Chhowalla, "Transparent and conducting electrodes for organic electronics from reduced graphene oxide", *Appl. Phys. Lett.* **92**, 233305 (2008).
- [2] G. Eda, G. Fanchini, and M. Chhowalla, "Large-area ultrathin films of reduced graphene oxide as a transparent and flexible electronic

- material", *Nat. Nanotechnol.* **3**, 270 (2008).
- [3] S. Watcharotone, D. A. Dikin, S. Stankovich, R. Piner, I. Jung, G. H. B. Dommett, G. Evmenenko, S.-E. Wu, S.-F. Chen, C.-P. Liu, S. T. Nguyen, and R. S. Ruoff, "Graphene-silica composite thin films as transparent conductors", *Nano Lett.* **7**, 1888 (2007).
- [4] J. Wu, H. A. Becerril, Z. Bao, Z. Liu, Y. Chen, and P. Peumans, "Organic solar cells with solution-processed graphene transparent electrodes", *Appl. Phys. Lett.* **92**, 263302 (2008).
- [5] L. G. D. Arco, Y. Zhang, C. W. Schlenker, K. Ryu, M. E. Thompson, and C. Zhou, "Continuous, highly flexible, and transparent graphene films by chemical vapor deposition for organic photovoltaics", *ACS Nano*, in print (2010).