

유기 광기전 소자의 전기적 특성에 미치는 산소 플라즈마 처리의 영향

오동훈*, 이영상*, 박희두*, 신종열**, 김태완***, 홍진웅*
 광운대*, 삼육대**, 홍익대***

Effects of O₂ Plasma Treatment on the Electrical Properties of Organic Photovoltaic Cell

Dong-Hoon Oh*, Young-Sang Lee*, Hee-Doo Park*, Jong-Yeol Shin**, Tae-wan Kim***, Jin-Woong Hong*
 KwangWoon University*, SahmYook University**, HongIk University***

Abstract - An indium thin oxide(ITO) is used as a substrate material for organic light-emitting diodes(OLEDs) and organic photovoltaic cells. This study examined the effects of an O₂ plasma treatment on the electrical properties of an organic photovoltaic cell. The four probe method and Atomic force microscope(AFM) revealed the lowest surface resistance at the plasma treatment intensity of 250 [W] and the lowest average surface roughness of 2.0 [nm] at 250 [W]. The lowest average resistance of 17 [Ω /sq] was also observed at 250 [W] 40 [sec]. The O₂ plasma treatment device and a basic device in a structure of CuPc/C60/BCP/Al on ITO glass were fabricated by thermal evaporation, respectively. When the O₂ plasma treatment was used to the ITO, The experimental results revealed that the power conversion efficiency(PCE) indicated 65 [%] higher in the PCE than that without the plasma treatment.

1. 서 론

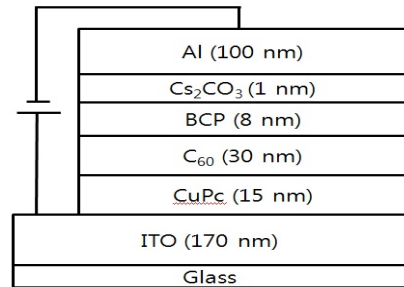
신재생 에너지 중에서도 가장 주목받는 기술 중의 하나인 광기전력 전지는 실리콘계, 화합물계, 유기 광기전력 전지로 구분할 수 있다. 유기 광기전력 전지는 상온에서 제조가 가능하고, 제조 공정이 비교적 간편하며, 원료가 저렴하고 박막 형성 방법이 용이하고, 대 면적이 가능한 장점이 있다. 또한 유연하기 때문에, 차세대 광기전력 전지로 활용하기 위한 연구 개발이 활발히 진행되고 있다. 하지만 실리콘을 기반으로 한 무기 광기전력 전지에 비해 에너지 변환 효율이 낮아 지속적인 연구가 필요하다. 이러한 특성을 향상시키기 위해 Au, Ag, Cu 등의 금속박막과 ITO와 같은 산화물박막과 화합물에 대한 연구가 활발히 진행되어야 한다. ITO는 전기적 특성 및 에칭 특성이 우수하고 광투과도, 경제성 우수한 장점도 지금까지 개발된 재료 중에서 가장 많이 사용되고 있다^[1]. 하지만 여러 문제점도 지적되고 있는데, 특히 유기 광기전 소자에서 바리어스 인가 및 광전력 인가 시 투명전극과 유기물 계면에서의 계면 특성에 대단히 큰 영향을 미친다는 것이 보고되고 있다. 계면의 특성을 개선 시키는 방법은 여러 가지가 있는데, 그 중 O₂ Plasma 처리는 ITO와 유기층 사이의 계면 특성 개질에 높은 효과를 보이고 있다는 보고가 있으며 O₂ Plasma 처리의 장점은 균일한 표면, 낮은 면저항, 높은 일함수 등을 들 수 있다^[2]. 따라서 양극에서의 정공수송을 향상, morphology의 향상, joule열의 감소 등으로 유기 광기전 소자에서 lifetime 및 효율특성에 크게 기여할 것으로 사료된다. 따라서 우리는 O₂ Plasma 처리의 최적화된 방법을 Four probe method, AFM 방법을 이용하여 찾았으며^{[3][4]}, 이를 증명하기 위해 기본 소자와 Plasma 처리된 소자의 효율을 비교한 결과를 소개한다.

2. 본 론

2.1 실험

본 실험에서 ITO는 S.C.(Korea)의 약 8 [Ω /sq]의 표면 저항과 170 [nm] 두께를 갖는 기판을 사용하였다. ITO 기판을 100×100 [mm²]로 절단하여 폭 5 [mm]의 양(+)전극으로 사용할 부분을 테이핑한 후 나머지 부분을 염산(HCl) : 질산(HNO₃)을 3:1의 부피비로 섞은 용액의 증기에 약 10~20 [min] 정도 노출시켜 식각하였다. 이후, 다시 페틴이 형성된 ITO 기판을 20×20 [mm²] 크기로 절단한 후 세척 과정을 거쳤다. 세척 과정으로는 먼저 아세톤이나 클로로포름으로 50 [°C]에서 약 20 [min] 정도 초음파세척하고, 다음 단계에 과산화수소수(hydrogen peroxide) : 암모니아(ammonia) : 2차 증류수(de-ionized water)를 부피비 1:1:5의 비율로 섞은 용액 속에 기판을 넣고 약 80 [°C]에서 1 [h]정도 가열하여 초음파 세척하였고, 다시 아세톤이나 클로로포름에 기판을 넣고 50 [°C]에서 약 20 [min]간 초음파 세척을 하였다. 그리고 마지막으로 이소프로필 알코올(Isopropyl alcohol)과 1차 증류수에서 각각 약

20 [min] 정도 초음파 세척을 한 후, 질소 가스로 건조시켰다. ITO 표면에 O₂ Plasma를 이용하여 150, 200, 250, 300, 450 [W]의 에너지로 처리하고 Hot Plate에서 30 [min] baking 하였다. 또한 250 [W]의 에너지에서 10 [sec]부터 60 [sec]까지 10 [sec] 간격으로 처리하고 Hot plate에서 30 [min] baking 하였다. 소자는 산소 플라즈마 처리된 소자와 미처리된 소자로 제작하였고, 소자의 구조는 <그림 1>과 같다.

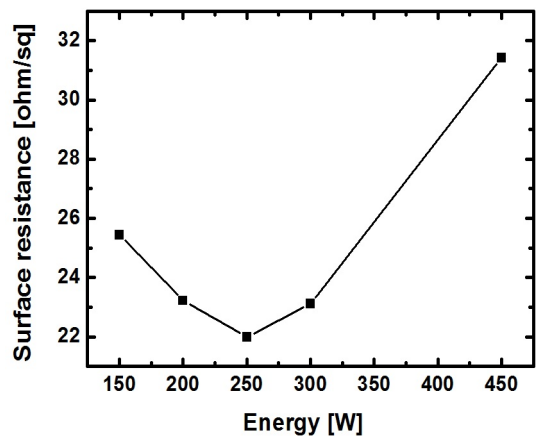


<그림 1> 유기 광기전 소자 구조

최적의 조건에서 플라즈마 처리된 ITO 위에 CuPc는 1 [Å/s]의 증착 속도로 15 [nm], C₆₀은 1 [Å/s]의 증착 속도로 30 [nm]^[5], BCP는 1 [Å/s]의 속도로 8 [nm], Cs₂CO₃는 0.1 [Å/s]의 속도로 1 [nm]의 두께로 5×10⁻⁶ [Torr]정도의 진공도에서 각각 증착하였다. Al 음전극도 약 5×10⁻⁶ [Torr]의 진공도에서 텅스텐 보트를 이용하여 초기 10 [nm]까지는 0.5~1.0 [Å/s]로 20 [nm]까지는 5 [Å/s] 이하로 증착하고, 그 이후 10 [Å/s] 정도로 가급적 빠르게 두께 100 [nm]를 연속적으로 증착하였다. 또한, 소자 면적은 마스크를 이용하여 3×5 [mm²]의 크기로 제작하였다. Four-probe method meter는 산소 플라즈마 처리된 소자의 표면 저항을 측정하였고, AFM으로 산소 플라즈마 처리된 소자의 표면을 촬영하였다. 또한 Powermeter, Keithley 236 source-measure unit, 500W xenon lamp, AM 1.5 filter를 사용하여 산소 플라즈마 처리된 소자와 기본 소자의 광기전력을 측정하였다.

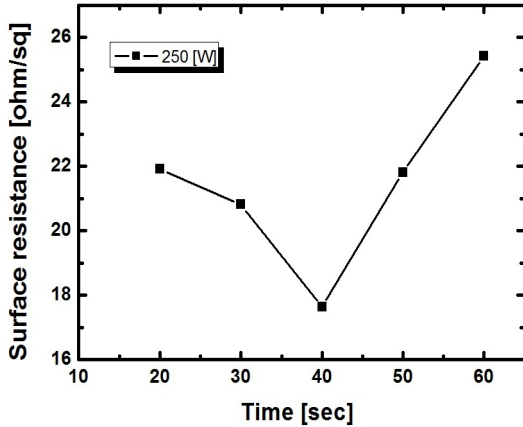
2.2 결과 및 고찰

<그림 2>는 O₂ Plasma 에너지 변환에 따른 ITO 표면저항으로 최적의



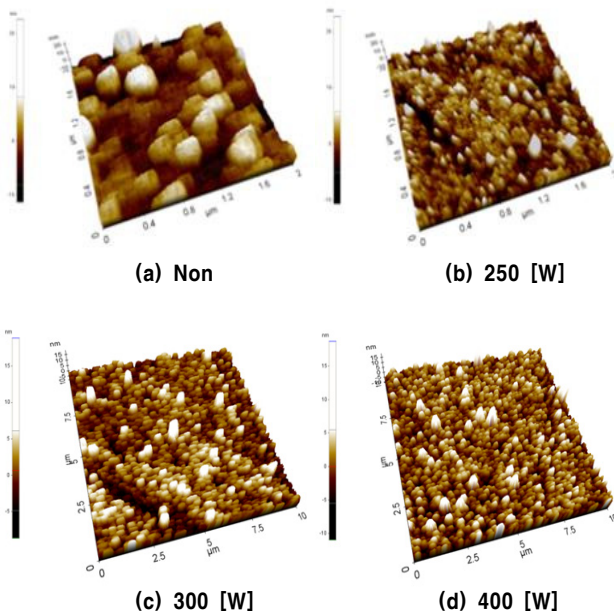
<그림 2> O₂ Plasma 처리에 따른 ITO 표면저항

Plasma 처리를 찾기 위해, Four-probe method meter를 사용하여 소자의 표면을 10 포인트 측정하였고, 이를 평균화한 데이터로 나타내었다. 데이터를 통해 Plasma 에너지 250 [W]에서 제작된 시료가 가장 우수한 표면의 저항특성이 나타남을 확인할 수 있었다. <그림 3>은 Plasma 에너지 250 [W]에서 처리시간에 따른 표면 저항을 나타낸 그래프로 40 [sec]에서 가장 낮은 표면 저항 값 17 [Ω /sq]를 확인할 수 있었다. 40 [sec]까지는 표면 저항 값은 감소하지만 40초를 초과하게 되면 급격한 상승 폭을 확인하였다. 이것은 40 [sec]까지 O_2 Plasma 처리가 표면의 개질 향상 및 표면 저항의 감소 등에 기여하지만 40 [sec]를 초과하게 되면 산소입자가 ITO 표면에 영향을 주어 저항으로 작용하게 되고 이와 같은 이유로 표면 저항 값이 상승 되는 것으로 사료된다.



<그림 3> 시간 변화에 따른 ITO 표면저항

<그림 4>는 소자의 AFM사진으로 Four-probe method로 측정된 데이터와 미세구조의 관계를 확인하기 위하여 평균 표면 거칠기를 조사하였다. <그림 4> (a)는 원 시료에서 평균 거칠기 3.2 [nm]를 얻었고, (b)는 250 [W]에서 평균 거칠기 2.0 [nm], (c)는 300 [W]에서 평균 거칠기 2.2 [nm], (d)는 450 [W]에서 평균 거칠기 2.9 [nm]를 확인하였다. 평균 거칠기 2.0 [nm], (c)는 300 [W]에서 평균 거칠기 2.2 [nm], (d)는 450 [W]에서 평균 거칠기 2.9 [nm]를 확인하였다. <표 1>은 AFM 사진으로 촬영하여 얻은 표면 거칠기를 정리한 데이터이다. O_2 Plasma 처리된 소자는 처리되지 않은 소자대비 250 [W]에서 표면 거칠기가 약 40 [%] 감소됨을 확인할 수 있었다. Plasma 처리강도가 250 [W]를 초과하면 평균 표면 거칠기는 다시 증가 되는 것을 확인하였다. 이것은 산소 입자가 ITO 표면으로 파고들어 표면의 거칠기를 증가시키는 것으로 사료된다.

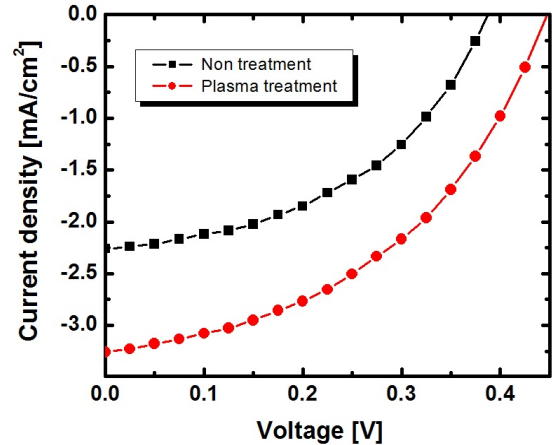


<그림 4> ITO 표면의 AFM 사진

<표 1> O_2 Plasma 처리에 따른 ITO 표면 거칠기

O_2 Plasma treatment [W]	Average roughness [nm]
Non	3.2
250	2.0
300	2.2
400	2.9

최적의 조건에서 Plasma 처리된 ITO와 미처리된 ITO에 CuPc/C60/BCP/CS₂CO₂/Al의 4층 구조를 열 증착시키고 효율을 측정한 결과, <그림 5>와 같이 O_2 Plasma 표면처리를 한 소자는 V_{oc} 0.43 [V], J_{sc} 3.26 [mA/cm²], FF(Fill Factor) 0.473, PCE(Power conversion efficiency) 0.66 [%]를 얻었고, 미처리된 소자는 V_{oc} 0.38 [V], J_{sc} 2.26 [mA/cm²], FF 0.472, PCE 0.4 [%]를 얻었다.



<그림 5> O_2 Plasma 처리 유무에 따른 소자의 전기적 특성 비교

3. 결 론

유기 광기전 소자의 전기적 특성에 미치는 O_2 Plasma 처리의 영향을 연구한 결과, Four-probe method meter를 사용하여 O_2 Plasma 처리강도 250 [W], 조사시간 40 [sec]에서 제작된 시료가 가장 우수한 표면 저항특성이 나타남을 확인할 수 있었고, 그때의 평균 표면저항 값 17 [Ω /sq]를 얻었다. 그리고 AFM을 사용하여 250 [W]에서 가장 낮은 평균 거칠기 값 2.0 [nm]를 확인하였다. 또한 최적의 조건에서 O_2 Plasma 표면처리를 한 소자는 미처리된 소자와 대비하여 각각 V_{oc} 는 13 [%], J_{sc} 는 44 [%], FF는 0.2 [%], PCE는 65 [%] 상승함을 확인하였다.

[감사의 글]

본 과제 결과물은 지식경제부의 지원으로 수행한 에너지 자원인력양성사업의 연구결과입니다.

[참 고 문 헌]

- [1] J. R. Bellingham, A. P. Mackenzie, and W. A. Phillips, "Precise measurements of oxygen content: Oxygen vacancies in transparent conducting indium oxide films", Appl. Phys. Lett. 58, 2506, 1991.
- [2] Syun Egusa, Akira Miura, Nobuhiro Gemma and Makoto Azuma, "Carrier Injection Characteristics of Organic Electroluminescent Devices", Jpn. J. Appl. Phys. 33, pp. 2741-2745, 1994.
- [3] J. H. Lee, K. S. Hwang, T. S. Kim, and S. Y. Ahn, "Effect of Oxygen Plasma Treatment on Adhesion Improvement of Au Deposited on Pa-c Substrates", Journal of the Korean Physical Society, Vol. 44, No. 5, pp. 1177~1181, May 2004.
- [4] S. Hasegawa, I. Shiraki, T. Tanikawa, and F. Grey, "direct measurement of surface-state conductance by microscopic four-point probe method", J. phys, Condens. Matter 14, 8379~8392, 2002.
- [5] S. W. Hur, H. S. Oh, Y. C. Oh, D. H. Chung, and T. W. Kim, "Organic photovoltaic effects using CuPc and C60 depending on layer thickness", Synthetic Metals, 154, 49~52, 2005.