

## ITO 전극의 오존 표면처리에 의한 플렉시블 PCDTBT : PC<sub>71</sub>BM 유기박막 태양전지의 성능 개선에 관한 연구

(A Study on the Performance Improvement for Flexible PCDTBT : PC<sub>71</sub>BM Organic Thin Film Solar Cell by Ozone Surface Treatment of ITO Electrode)

노임준\* · 임영택 · 신백균\*\*

(Im-Jun No · Young-Taek Lim · Paik-Kyun Shin)

### Abstract

Flexible organic thin film solar cell device with Bulk Hetero-Junction (BHJ) structure was fabricated with blended conjugated polymer of PCDTBT : PC<sub>71</sub>BM as active layer. Surface of ITO anode for the organic solar cell device was treated with ozone. The organic solar cell device with bare ITO showed short circuit current density ( $J_{sc}$ ) of 8.2mA/cm<sup>2</sup>, open-circuit voltage ( $V_{oc}$ ) of 0.73V, fill factor (FF) of 0.36, and power conversion efficiency (PCE) of 2.16%, respectively. The organic solar cell device with ozone treated ITO anode revealed distinctively improved performance parameters :  $J_{sc}$  of 9.8mA/cm<sup>2</sup>,  $V_{oc}$  of 0.82V, FF of 0.43, PCE( $\eta$ ) of 3.42%.

Key Words : Flexible Organic Solar Cell, Bulk Hetero-Junction, PCDTBT : PC<sub>71</sub>BM, ITO Surface Treatment, Power Conversion Efficiency

### 1. 서 론

오늘날 화석연료의 고갈 및 환경오염의 심각성에 대한 위기감 속에 친환경 에너지 기술에 대한 관심이 날로 증대되고 있어, 다양한 신재생 에너지 기술이

연구개발 되고 있다. 지구상에 조사되는 태양광 에너지의 총량은 지열, 풍력, 조력 등으로 생산 가능한 에너지에 비해 그 양이 압도적으로 크기 때문에 그 일 부라도 전기에너지로 변환할 경우, 현 인류의 문명에 소요되는 에너지원을 충족할 수 있으므로 태양전지의 연구개발은 향후에도 지속적으로 수행될 것으로 전망된다.

\* 주저자 : 인하대학교 전기공학부 박사과정  
\*\* 교신저자 : 인하대학교 전기공학부 부교수  
\* Main author : Ph.D. Student, Dept. of Electrical Engineering, Inha University  
\*\* Corresponding author : Associate Professor, Dept. of Electrical Engineering, Inha University  
Tel : 032-860-7402, Fax : 032-863-5822  
E-mail : shinsensor@inha.ac.kr  
접수일자 : 2012년 9월 14일  
1차심사 : 2012년 9월 18일  
심사완료 : 2012년 10월 9일

전력변환효율(Power Conversion Efficiency; PCE)이 약 1% 수준인 유기박막태양전지가 발표된 이래[1], 많은 연구그룹들이 그 특성개선을 위한 연구를 보고 해왔다[2-4]. 그러나 그 전력변환효율은 상용화를 위한 최소 수준으로 인식되고 있는 10%를 아직도 넘지 못하고 있으며, 이는 여전히 실리콘 기반 태양전지에

비해 매우 저조한 상황이다. 반면에 실리콘 및 화합물 반도체를 기반으로 하는 무기박막태양전지는 생산단가가 높고 유연소자로의 제작이 어려운 단점을 가지고 있다. 유기박막태양전지는 무게가 비교적 가볍고, 플렉시블화가 가능하며, 생산비용을 절감할 수 있는 장점이 있어 향후에도 지속적인 연구가 이어질 전망이다.

유기박막태양전지의 성능개선은 전자주개층(electron donor)과 전자받개층(electron acceptor)이 블렌드된 Bulk Hetero-Junction(BHJ) 구조로 활성층을 제작함으로써 본격적으로 이루어져왔다[5-7]. BHJ 구조의 유기박막태양전지는 태양광에너지의 흡수율을 충분히 크게 할 수 있도록 활성층의 두께를 두껍게 하면서도 전자주개층과 전자받개층의 접합면적의 면적이 증대되는 효과에 의해 여기자(Exciton)의 계면분리효율을 증대시킬 수 있는 장점을 가지고 있다. 이러한 유기박막태양전지는 상용화 및 대면적화를 목적으로 유연한 플라스틱 기판 위에 다양한 고분자 재료를 습식공정을 통해 제작하고 있으며, 이를 기반으로 기존 인쇄공정을 응용하는 대면적화 공정기술을 통해 제작단가를 절감하는 방향으로 진행되고 있다[8].

본 연구에서는 유기박막태양전지의 전력변환효율을 개선하기 위해 그 광입사층 및 양전극 역할을 하는 투명전도막인 ITO(Indium-Tin-Oxide)의 표면을 오존 처리로 개질하였다. ITO 표면개질이 유기박막태양전지의 성능 개선에 미치는 효과를 조사하기 위해, 현재 가장 대표적인 공액 고분자(Conjugated Polymer) 재료인 poly[9-(1-octylonyl)-9H-carbazole-2,7-diyl]-2,5-thiophenediyl-2,1,3-benzothiadiazole-4,7-diyl-2,5-thiophenediyl] (PCDTBT)와 [6,6]-phenyl C71 butyric acid methyl ester(PC<sub>71</sub>BM)을 블렌드하여 유기활성층으로 하고, PEDOT:PSS를 정공수송층(Hole Transfer Layer: HTL)으로 사용하였다. 제작된 유기박막태양전지의 특성은 ITO 양극을 표면개질을 한 시편과 표면개질을 하지 않은 시편을 단락전류 밀도( $J_{sc}$ ), 개방전압( $V_{oc}$ ), Fill Factor (FF) 및 전력변환효율을 측정하여 평가하였다. ITO 양극의 오존 표면처리에 따른 유기박막태양전지의 성능 개선 효과를 비교하고, 그 주된 요인을 제시하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1 유기박막태양전지의 제작

유기박막태양전지는 ITO가 코팅된 PET(Polyethylene terephthalate; Sigma-Aldrich) 유연기판을 사용하여 제작하였다. 먼저 PET 기판 위의 ITO를 HCl(36%) 용액으로 패터닝하여, 그 선폭이 5mm가 되도록 하였다. 패터닝된 ITO/PET 기판은 초음파 세척법으로 통상의 공정을 거쳐 세정하였다. 세정된 ITO 표면을 10분간 오존으로 표면처리 하였다. 표면처리 하지 않은 시편과 표면처리한 시편 위에 각각 질소분위기 내 글러브 박스 내에서 정공수송층인 PEDOT:PSS(Heraeus)를 스핀-코팅법으로 도포하여 약 40nm 두께로 성막하였다. PCDTBT:PC<sub>71</sub>BM (Sigma-Aldrich)의 성막을 위한 전구체 용액은 Chlorobenzene과 Chloroform을 3:1의 비율로 2ml로 준비한 용매 용액 내에 PCDTBT:PC<sub>71</sub>BM을 1:4의 비율로 2wt% 첨가하고 마그네틱바를 사용하여 Stirring 작업을 하면서 용해시켰다. 제작된 유기활성층 전구체 용액을 역시 질소분위기 내 글러브 박스 내에서 스핀-코팅법으로 도포한 후 약 1시간 동안 건조시켜 약 200nm 두께로 성막하였다. 그림 1에 유기박

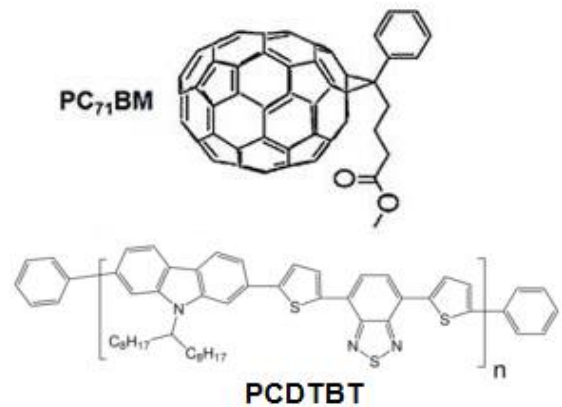


그림 1. 유기박막태양전지의 활성층 제작에 사용된 공액고분자 재료의 화학구조  
Fig. 1. Chemical structures of the conjugated polymer materials used as active layers in organic thin film solar cell device

막태양전지의 제작에 사용된 공액 고분자 활성층 재료들의 화학구조를 도시하였다. 건조된 PCDTBT : PC<sub>71</sub>BM 유기활성층 위에 진공열증착 공정으로 180nm 두께의 Al 후면전극을 새도 마스크를 이용하여 5mm 선폭이 되도록 제작하였다. 완성된 유기박막 태양전지의 유효면적은 0.25cm<sup>2</sup>이었으며, 그림 2에 그 소자구조를 도시하였다.

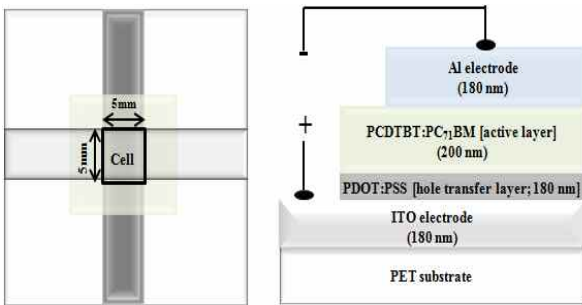


그림 2. 블렌드된 PCDTBT : PC<sub>71</sub>BM을 유기활성층으로 한 BHJ 구조의 유기박막태양전지 소자구조  
 Fig. 2. Structure of organic thin film solar cell with BHJ structure of blended PCDTBT : PC<sub>71</sub>BM

## 2.2 ITO 및 유기박막태양전지의 특성

ITO 전극의 오존 표면처리에 의한 표면특성 변화는 ITO 전극 위에 PEDOT : PSS 용액을 1ml 떨어뜨린 후 접촉각 측정에 의한 표면에너지 분석으로 하였다. 표면처리하지 않은 ITO와 표면처리를 거친 ITO를 두

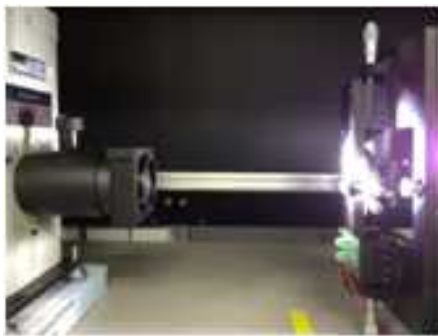


그림 3. 솔라 시뮬레이터 내 유기박막태양전지  
 Fig. 3. Organic thin film solar cell in the solar simulator

명전극으로 하는 유기박막태양전지의 특성은 상용 솔라 시뮬레이터(Solar Simulator; Newport 66902)를 AM 1.5 및 100mW/cm<sup>2</sup>의 조건으로 구동하여 측정하였다. 그림 3은 솔라 시뮬레이터 내에서 유기박막태양전지의 특성을 측정하는 사진이다. 태양전지의 주요 특성 파라미터인 단락전류밀도( $J_{sc}$ ), 개방전압( $V_{oc}$ ), Fill Factor(FF) 및 전력변환효율(PCE)을 측정하여 비교분석하였다.

## 3. 결과 및 고찰

유기박막태양전지의 정공수집을 위해 사용되는 ITO의 표면특성은 유기태양전지 소자의 전력변환효율에 큰 영향을 미칠 수 있다[9-10]. 오존 표면처리를 통해 ITO의 표면개질을 할 경우 그 표면의 오염물질을 제거할 수 있으며, 표면 성분비를 변화를 통해 일함수 조절이 가능하다. ITO의 표면거칠기는 그 위에 증착되는 또 다른 유기박막태양전지 구성층들의 거칠기에 영향을 미칠 수 있으므로, 결과적으로 유기박막태양전지 전체의 거칠기가 변화된다. 표면개질을 통한 일함수 증가는 정공 수송층으로부터 포획되는 정공을 효과적으로 수집되게 하고, 표면개질을 통해 낮아지는 표면거칠기는 전하이동을 활성화시켜 유기박막태양전지의 전력변환효율을 개선시킬 수 있다. 일반적으로 표면에너지는 박막 표면에 물방울을 떨어뜨려 그 접촉각을 측정하여 도출할 수 있다. 본 연구에서는 ITO 표면에 정공수송층 재료인 PEDOT : PSS 용액을 떨어뜨려 그 접촉각을 측정하였다. 그림 4는 표면개질하지 않은 ITO와 표면개질한 ITO를 각각 사용하여 제작된 유기박막태양전지의 단락전류밀도( $J_{sc}$ )-개방전압( $V_{oc}$ ) 특성을 솔라 시뮬레이터로 측정한 결과와 접촉각 측정 사진이다.

그림 4에 제시한 유기박막태양전지의 출력특성곡선을 보면, ITO 전극의 표면개질을 통해 단락전류밀도( $J_{sc}$ )와 개방전압( $V_{oc}$ )이 증가됨을 볼 수 있으며, 이로써 전력변환효율(PCE)이 향상될 것을 예상할 수 있다. 그림 4의 각 특성곡선 내에 삽입된 사진은 각각 PEDOT : PSS 용액을 떨어뜨려 접촉각을 측정할 때 작성된 것이다. 표면개질을 통해 접촉각이 작아짐을

볼 수 있으며, 이를 통해 표면에너지가 증가함을 알 수 있다. ITO의 표면개질 전과 후의 유기박막태양전지 특성 파라미터들은 그림 5에 제시하였다.

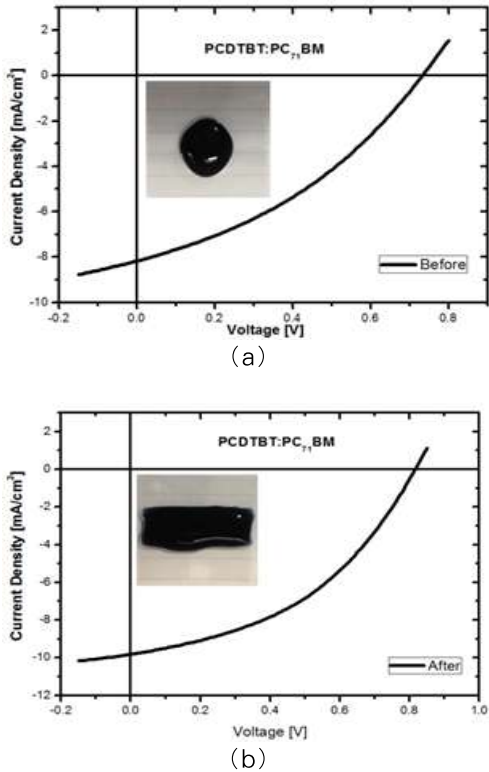


그림 4. 표면개질 하지 않은 ITO (a)와 표면개질한 ITO (b)를 사용하여 제작된 유기박막태양전지의 단락전류밀도( $J_{sc}$ )-개방전압( $V_{oc}$ ) 특성  
 Fig. 4.  $J_{sc}$ - $V_{oc}$  characteristics of the organic thin film solar cell device with bare ITO (a) and surface treated ITO (b)

기판의 재질과 그에 따른 표면특성 및 ITO의 표면 특성은 유기박막태양전지의 전력변환효율에 큰 영향을 줄 수 있으며, 일반적으로 PET와 같은 유연 기판 보다는 유리기판을 사용할 때, 현저히 높은 전력변환 효율을 달성할 수 있다. 현재 본 논문에서 연구한 것과 유사한 재료와 구조로 제작된 유기박막태양전지의 경우 6% 이상의 전력변환효율을 보이고 있다. 향후 유기박막태양전지의 실용화는 유연기판을 사용할 때 보다 효율성이 크므로 본 연구에서는 PET 유연기판을 사용하여 유기박막태양전지를 제작하였다. 그림 5

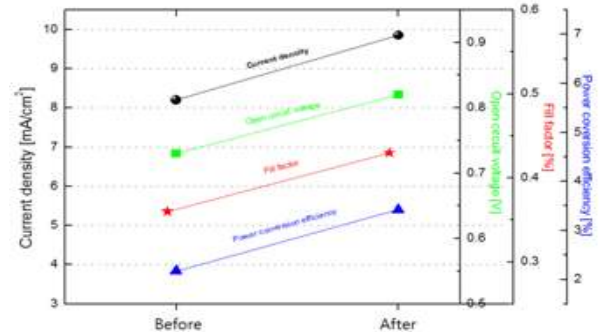


그림 5. 표면개질을 하지 않은 ITO와 표면개질을 한 ITO를 사용하여 각각 제작된 유기박막태양전지의 특성 비교  
 Fig. 5. Characteristics of the organic thin film solar cell devices with bare ITO and surface treated ITO

를 보면 본 연구에서 제작된 유기박막태양전지는 그 ITO 표면을 개질한 경우 주요 파라미터들이 모두 현저히 증가함을 볼 수 있다. 표면개질을 하지 않은 ITO로 제작된 유기박막태양전지의 경우 단락전류밀도( $J_{sc}$ )는  $8.2\text{mA}/\text{cm}^2$ , 개방전압( $V_{oc}$ )은  $0.73\text{V}$ , Fill Factor(FF)는  $0.36$ 이며, 결과적으로  $2.16\%$ 의 전력변환효율(PCE)을 보였다. ITO를 표면개질한 후 제작된 유기박막태양전지는 단락전류밀도( $J_{sc}$ )가  $1.64\text{mA}/\text{cm}^2$  증가, 개방전압이  $0.09\text{V}$  증가, Fill Factor가  $0.07$  증가하여, 결과적으로 그 전력변환효율(PCE :  $\eta$ )이  $1.26\%$  증가하는 결과를 보였다. 표면개질한 ITO를 양극으로 하여 제작된 유기박막태양전지는 단락전류밀도( $J_{sc}$ )는  $9.8\text{mA}/\text{cm}^2$ , 개방전압( $V_{oc}$ )은  $0.82\text{V}$ , Fill Factor는  $0.43$ , 전력변환효율은  $3.42\%$ 로 개선됨을 확인할 수 있었다. 따라서 투명전도막인 ITO를 양극으로 하여 유기박막태양전지를 제작할 때, 표면개질을 할 경우, 그 전력변환효율을 현저히 증가시킬 수 있음을 확인하였다. 이러한 특성 개선은 표면개질된 ITO에서 일함수 증가, 표면거칠기의 감소 및 표면에너지의 증가에서 그 요인을 유추할 수 있다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 PCDTBT : PC<sub>71</sub>BM 공액고분자를

블렌드된 유기활성층으로 하는 BHJ 구조의 유기박막 태양전자 소자를 투명전도막인 ITO가 코팅된 PET 유연기판 위에 제작하였다. 유기박막태양전지의 전력 변환효율(PCE;  $\eta$ )을 개선하기 위해, 양극 구성층인 ITO의 표면을 오존 처리를 통해 개질하였으며, 그에 따른 전력변환효율 변화를 조사하였다. PET 유연기판 위에 유기박막태양전지를 제작하였음에도 2.16%의 비교적 양호한 전력변환효율을 보였다. ITO를 표면개질하여 제작된 유기박막태양전지는 표면개질하지 않고 제작된 유기박막태양전지와 비교하여 모든 특성 파라미터가 현저히 증가하였으며, 단락전류밀도( $J_{sc}$ )는  $9.8\text{mA}/\text{cm}^2$ , 개방전압( $V_{oc}$ )은  $0.82\text{V}$ , Fill Factor는 0.43로 증가하여 전력변환효율은 3.42%로 향상되었다. 따라서, 투명전도막인 ITO 양극의 표면을 개질할 경우 유기박막태양전지의 효율을 향상시킬 수 있음을 확인하였다.

**감사의 글**

본 논문은 인하대학교의 지원에 의하여 연구되었음.

**References**

[1] C. W. Tang, "Two-layer organic photovoltaic cell", Applied Physics Letters 48, pp.183-185, 1986.  
 [2] J.J.M. Halls, C.A. Walsh, E.A. Marseglia, R.H. Friend, S.C. Moratti, A.B. Holmes, "Efficient photodiodes from interpenetrating polymer networks", Nature 376, pp.498-500, 1995.  
 [3] Jianbing Yang, Weichao Chen, Bo Yu, Haibo Wang, Donghang Yan, "Organic tandem solar cell using active inter-connecting layer", Organic Electronics 13, pp.1018-1022, 2012.  
 [4] Soon Ok Jeon, Jun Yeob Lee, "Improved lifetime in organic solar cells using bilayer cathode of organic interlayer/Al", Solar Energy Materials & Solar Cells 101, pp.160-165, 2012.  
 [5] Dong Hwan Wang, Jung Kyu Kim, Jung Hwa Seo, O Ok Park, Jong Hyeok Park, "Stability comparison : A PCDTBT/PC<sub>71</sub>BM bulk-heterojunction versus a P3HT/PC<sub>71</sub>BM bulk-heterojunction", Solar Energy Materials & Solar Cells 101, pp.249-255, 2012.  
 [6] Yongxiang Zhu, Xiaofeng Fu, Lianjie Zhang, Junwu Chen, Yong Cao, "High efficiency inverted polymeric bulk-heterojunction solar cells with hydrophilic conjugated polymers as cathode inter layer on ITO", Solar Energy

Materials & Solar Cells 97, pp.83-88, 2012.  
 [7] Martin Hermenau, Sylvio Schubert, Hannes Klumbies, John Falteich, Lars Muller-Meskamp, Karl Leo, Moritz Riede, "The effect of barrier performance on the lifetime of small-molecule organic solar cells", Solar Energy Materials & Solar Cells 97, pp.102-108, 2012.  
 [8] F.C. Krebs, "Roll-to-Roll fabrication of monolithic large-area polymer solar cells free from indium-tin-oxide", Solar Energy Materials & Solar Cells 93, pp.1636-1641, 2009.  
 [9] J.W. Kim, N.H. Kim, H.S. Kim, D.G. Jung, H.Y. Chae, "Simultaneous plasma and thermal treatments of ITO surfaces for organic solar cells", Journal of Nanoscience and Nanotechnology 11, pp.6490-6493 2011.  
 [10] C.N. Li, C.Y. Kwong, A.B. Djurisic, P.C. Chui, W.K. Chan, S.Y. Lium, "Improved performance of OLEDs with ITO surface treatments", Thin Solid Films 477, pp.57-62, 2005.

◇ 저자소개 ◇



**노임준 (魯林俊)**

1979년 1월 3일생. 2006년 명지대학교 전기공학과 졸업. 2008년 인하대학교 대학원 전기공학과 졸업(석사). 2008년 ~ 현재 인하대학교 대학원 전기공학과 박사과정.  
 Tel : (032)860-7393

Fax : (032)863-5822  
 E-mail : oknhij@hotmail.com



**임영택 (林英澤)**

1981년 2월 22일생. 2010년 수원대학교 전기공학과 졸업. 2012년 인하대학교 대학원 전기공학과 졸업(석사). 2012년 ~ 현재 인하대학교 대학원 전기공학과 박사과정.  
 Tel : (032)860-7393

Fax : (032)863-5822  
 E-mail : ttsei@naver.com



**신백균 (申白均)**

1967년 1월 16일생. 1990년 인하대학교 전기공학과 졸업. 1992년 인하대학교 대학원 전기공학과 졸업(석사). 2000년 독일 Friedrich-Alexander Universitaet Erlangen-Nuernberg 대학원 전기공학부 졸업(박사) 2004년~현재 인하대학교 전기공학부 조교수/부교수. 2008~2010년 인하대학교 IT공과대학 부학장. 2008~2011년 한국조명·전기설비학회 평의원. 2012~2013년 한국조명·전기설비학회 편수위원/국제이사.  
 Tel : (032)860-7402  
 Fax : (032)863-5822  
 E-mail : shinsensor@inha.ac.kr