

# 표면 전처리 공정에 따른 투명전극 계면 특성 변화와 유기 태양전지 성능 및 안정성 향상

## Performance and Stability Enhancement of Organic Solar Cells by Surface Treatment Processes of Transparent Electrodes

이관용\*, 김도현\*, 박선주\*, 김영주†

Kwan-Yong Lee, Do-Hyun Kim, Sun-Joo Park and Young-Joo Kim

(2013년 9월 16일 접수; 2013년 9월 23일 심사완료; 2013년 9월 24일 게재확정)

### Abstract

In this study, we have experimentally analyzed how the surface properties of transparent electrode layer influence the photovoltaic performance of bulk heterojunction organic solar cell by the contact angle measurement and X-ray photoelectron spectroscopy(XPS) observation. As a result, the power conversion efficiency of test devices improved from 0.64% to 1.83% and 2.15% by UV-ozone exposure and O<sub>2</sub> plasma treatment, respectively. Thus, we conclude that the surface activation process is very important for better performance and stability in addition to the cleaning process of carbonate residue on the surface.

**Key Words :** Organic Solar Cells, Pre-Treatment, P3HT:PCBM, Contact Angle, Transparent Electrode

### 1. 서론

화석 연료의 사용에 따르는 환경 오염 문제 및 높은 유가 등에 대한 문제 의식이 대두됨에 따라서 친환경적 대체 에너지인 태양전지 기술 개발은 꾸준히 성장하고 있다. 특히 유기 태양전지는 무기재료를 기본으로 하는 태양전지를 대신하여 가격이 저렴하고 대량생산이 하다는 점과 flexible 소자 적용이 용이하다는 장점 때문에 차세대 광학 소자로서 각광 받고 있다[1-3]. 유기 태양전지는 Fig. 1(a)와 같이 전자와 정공을 수집하기 위한 두 전극층 사이에 광 흡수층을 가지는 구조로 설계되기 때문에, 태양광을 흡수하기 위해서는 두 전극층 중 하나는 반드시 투명도가 높아야만 한다. 이를 위해서 사용하는 것이 투명 전극층이며, 일반적으로 Indium Tin Oxide (ITO)나 Fluorine Tin

Oxide(FTO)와 같은 전도성 투명 산화막을 주로 사용한다. 따라서 유기 태양전지에서는 유기물과 무기물의 계면이 생성되며, 두 재료의 안정한 계면 형성을 위해서는 산화막 증착 후에 유기물이 잘 올라갈 수 있도록 표면처리를 해줄 필요가 있다. 특히 용액 기반의 고분자 박막의 증착을 위해서 많이 사용되는 방법으로는 스핀 코팅과 스프레이 방법이 있는데 산화막 증착 표면이 적합하지 않을 경우, 유기물 용액이 접촉되지 못해서 박막이 고르게 형성되지 않거나 증착되지 않는 현상이 나타난다. 이러한 현상은 증착된 산화막 표면의 활성화

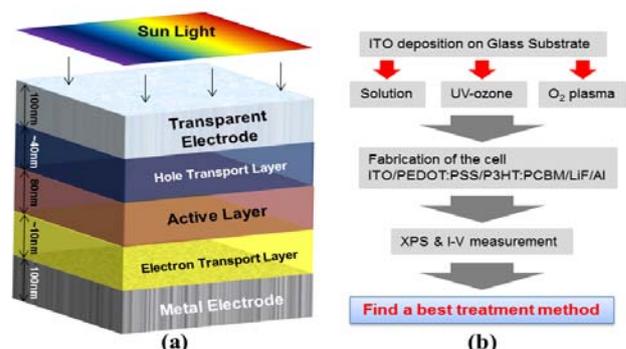


Fig.1 (a) Schematic diagram of an organic solar cell structure, and (b) the research process of this study.

† School of Mechanical Engineering, Yonsei Univ.  
E-mail : yjkim40@yonsei.ac.kr  
TEL : (02) 2123 - 6852

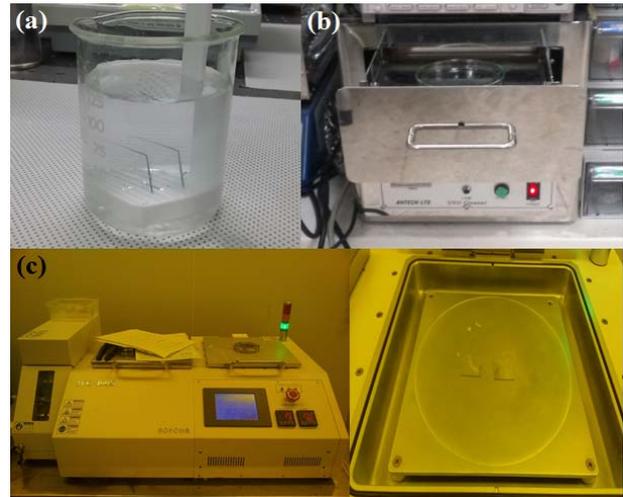
\* Graduate Program of Information Storage Engineering, Yonsei Univ

정도가 충분하지 않거나, 공정 도중 표면에 생성된 이물질 발생이 주된 원인으로 지적되고 있다. 이를 해결하기 위한 일반적인 방법으로 Iso Propyl Alcohol(IPA), Acetone, Ethyl Alcohol 을 이용한 용액 기반의 표면 개질 방법과 자외선 영역의 두 가지 파장 광을 이용한 UV-Ozone Exposure(이하 UV) 방법[4-5], 진공 상태에서의 산소 플라즈마(이하 Plasma) 방법이 소개되고 있다[6]. 이러한 방법 중, 용액 기반의 표면 개질은 기판이 공기 중에서 접하게 되는 이물질들의 제거를 위해 필수적으로 거쳐야 할 공정이다. 그러나 UV 방법과 Plasma 방법은 소자 공정이 비교적 복잡하기 때문에 연구 집단 별로 선택적으로 사용하고 있으며, 특히 Plasma 방법은 표면 처리를 위해 진공 환경을 만들어 줘야 하는 점 때문에 공정 시간과 비용이 크게 증가한다는 단점이 있다. 따라서 경제적인 유기 태양전지의 제작을 위해서는 간단하면서도 효과적인 표면 상태를 만들 수 있는 공정이 요구되고 있다. 본 연구에서는 유기 태양전지 제작에 사용되는 대표적인 표면 전처리 공정인, 용액 기반의 표면 개질 방법, UV 방법, Plasma 방법의 3가지 공정 방법을 이용하여 소자를 제작하고, 태양전지 성능과 안정성 평가를 통해 경제적이고 계면 특성이 우수한 공정 방법을 Fig. 1(b)와 같은 과정을 통해 도출하고자 하였다. 이를 위해서 산화막 표면의 접촉 각(Contact Angle) 관찰을 통해 표면 활성화도와, X-ray photoelectron spectroscopy(XPS)를 통한 잔여물 정도를 정량 비교하였다. 또한 시간에 따른 성능 변화를 Current-Voltage 특성(J-V characteristic) 평가를 통해 확인하고, 장기 안정성에 미치는 초기 표면 개질 효과에 대하여 고찰하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1 표면 처리 공정 방법

각 표면 처리 공정 별 소자 제작을 위해서 Indium Tin Oxide(ITO)가 동일한 조건으로 증착된 크기 25mm x 25mm, 두께 0.8mm 의 Glass 기판을 준비했다. ITO 층은 Hole 전극으로 사용 되기 때문에 면저항을 크게 낮춰  $20\Omega/\square$  이하로 증착하였다. 이렇게 증착된 기판을 3가지 종류, 즉, 용액 처리



**Fig 2.** Pre-treatment process of (a) a solution-based treatment, (b) a UV-ozone treatment and (c) an oxygen plasma treatment.

만 한 기판, 용액 처리 후 UV 처리 한 기판, 용액 처리 후 Plasma 처리 한 기판으로 나누어 공정을 진행하였다. 용액 처리 과정은 먼저 Deionize water(DI water) 250ml 에 넣고 10 분간 초음파 세척하여 표면의 이물질을 제거했다. 그 후 Fig. 2(a)와 같이 Acetone 과 Iso Propyl Alcohol(IPA)에 기판을 담귀 각각 10 분씩 초음파 세척하였다. UV 공정은 IPA 에 담귀 두었던 기판을 특별한 추가 공정 없이 184.9nm, 253.7nm 의 두 파장을 가지는 수은 램프에  $28\text{mW}/\text{cm}^2$  강도로 10 분간 조사시켰다. Plasma 공정은 진공도  $5.0 \times 10^{-6}$  torr 이하에서 40W RF power 환경에서 진행 되었고, UV 공정과 동일 하게 10 분간 플라즈마 처리 하였다. 3 종류의 표면 처리가 완료된 기판들은 증착 공전 전까지 외부 물질과의 반응을 막기 위하여 진공 데시게이터 안에 보관하였다.

### 2.2 유기 태양전지 제작 공정

3 가지 종류로 준비된 기판들 위에 아래와 같이 동일한 공정을 진행 했다. 먼저 정공 수송층(Hole Transport Layer)으로는 1.4 wt%의 Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonate); PEDOT:PSS 용액을  $0.45\mu\text{m}$  PVDF 필터를 이용하여 불순물을 걸러준 후, 기판 표면을 전부 덮을 정도로 용액을 떨어뜨려 3000rpm 으로 스프인코팅 하여 증착했다. 그 후, 유기 박막의 효과적 증착을 위해  $140^\circ\text{C}$  온도로 10 분간 Hotplate 에서 열 후처리 하였다.

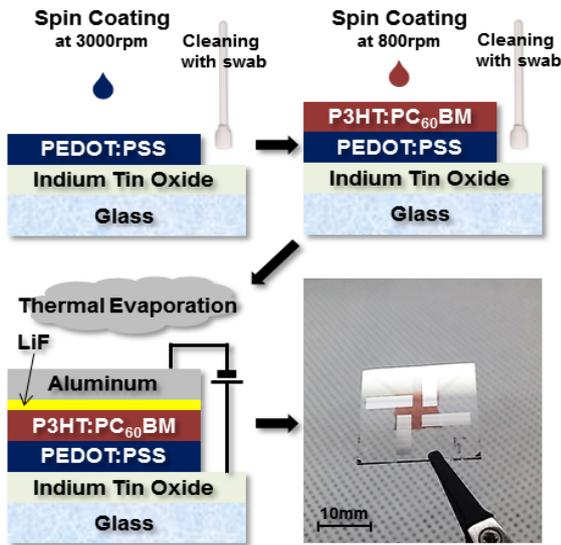


Fig. 3. Fabrication processes of a bulk heterojunction organic solar cell in this research.

기판 전면에 PEDOT:PSS 가 증착 된 것을 확인하고, 전극 연결 부분을 위하여 기판 테두리 8mm 영역을 Ethyl alcohol 적신 면봉으로 닦아 내었다. 이렇게 완성된 PEDOT:PSS 층 위에 광 흡수층으로 Poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl); P3HT 와 [6,6]-Phenyl C<sub>61</sub> butyric acid methyl ester; PCBM 을 준비하고, 1:0.8 의 질량비로 o-Dichlorobenzene 에 용해하여 40°C 온도에서 24 시간 이상 교반하였다[7-8]. 이렇게 만든 광 흡수층 용액을 0.45µm PTFE 필터로 불순물을 걸러주고 PEDOT:PSS 층 위에 충분히 도포한 후 800rpm 으로 1 분간 스핀 코팅 하였다. 광 흡수층 역시 140°C 온도에서 10 분간 Hotplate 로 열 후처리 하였고 PEDOT:PSS 층과 마찬가지로 전극 연결 부분을 Ethyl alcohol 적신 면봉으로 닦아 주었다. 마지막으로, 전자 수송층(Electron transport layer)인 Lithium Fluoride(LiF)와 전극인 Aluminum 은 Thermal Evaporation 방법으로 증착하여 소자를 완성했다. 본 연구의 소자 제작 과정과 완성된 소자를 Fig. 3 에 나타내었다.

### 2.3 소자 평가 방법

먼저 표면 처리된 기판의 표면 활성화 정도의 차이를 확인하기 위해서 접촉각(Contact angle) 측정을 진행했다. 3 종류로 처리된 기판을 준비하고, 초고속 카메라가 설치된 스탠드 앞에 수평으로 고정된 후, 고정된 피펫으로 정공 수송층으로 사용하는 PEDOT:PSS 1.4wt% 수용액을 25µl 떨어뜨리

고 이를 촬영하였다. 또한 표면 처리된 기판의 잔여물 종류와 양을 확인하기 위해서 X-ray photoelectron spectroscopy(XPS)를 이용하여 표면을 분석하였다. 완성된 소자의 태양전지 특성 평가를 위해 소자를 Solar simulator 를 이용한 100mW/cm<sup>2</sup> 의 광량 조건 조건에 두고 Sourcemeter 를 이용하여 전류-전압 특성(J-V characteristic)을 확인하였다. 이렇게 얻은 J-V 특성 그래프를 통해서 개방 전압(V<sub>oc</sub>), 단락 전류(J<sub>sc</sub>), 충전률(FF)을 확인하고, 내부 저항 확인을 위한 지표로서 시리즈 저항(R<sub>s</sub>)도 측정하였다.

## 3. 실험 결과 및 논의

### 3.1 접촉각 측정 결과

3 가지 표면 처리 공정 별 표면 활성화 정도를 비교하기 위해서 Fig. 4 와 같이 접촉각을 관찰 하였다. 특히 Plasma 공정 기판이 24°로 가장 작은 접촉각을 보였고, UV 공정 기판은 35°, 용액 처리만 한 기판은 46°였다. 따라서 용액 처리보다는 UV 공정이 우수한 계면 활성화 공정이지만, Plasma 처리가 가장 향상된 계면 상태를 만드는 것으로 판단된다.

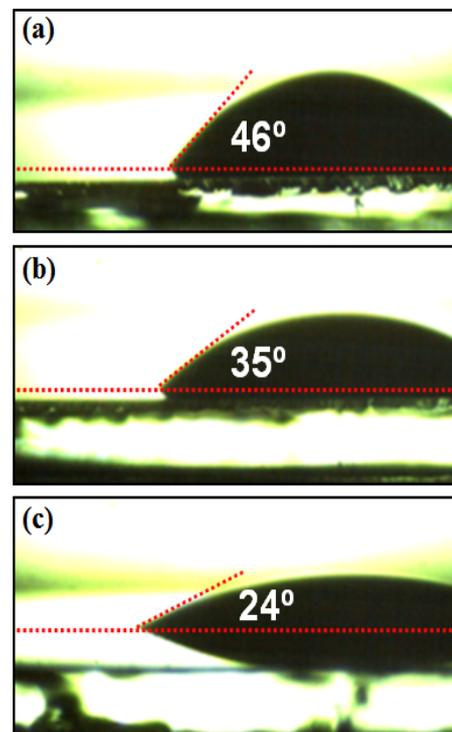
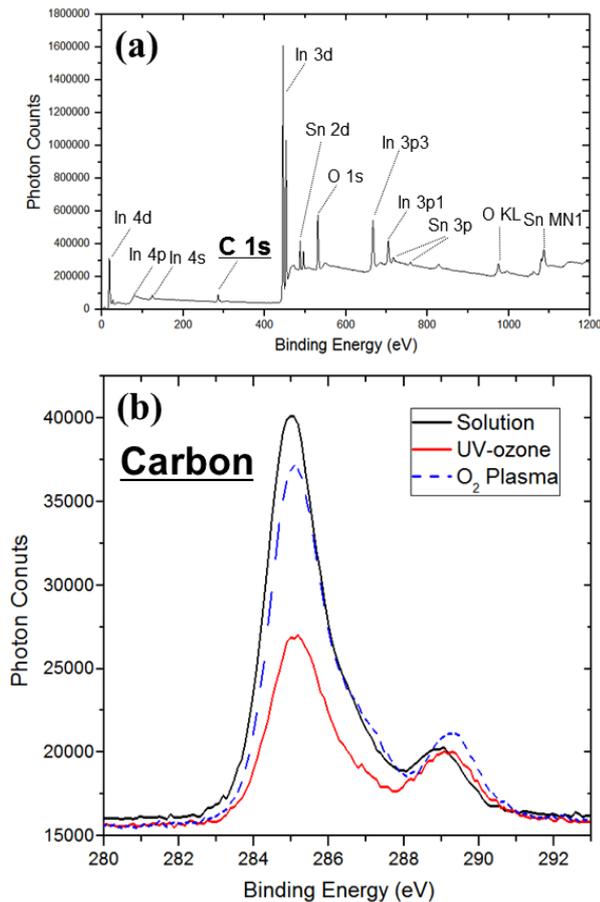


Fig. 4. Contact angle observation for a ITO-coated surface after treated by (a) solution-based treatment, (b) UV-ozone treatment and (c) O<sub>2</sub> plasma treatment.

또한 본 연구에 사용되는 방법과 같은 용액 기반의 증착 공정인 경우에는 기판 전면에 증착 재료 수용액을 도포해야 하기 때문에, 용액 처리 공정만 한 경우에 사용해야 할 용액의 양이 UV, Plasma 공정한 기판보다 20%이상 더 소비하게 되는 점도 확인하였다. 즉, 표면 활성화 정도는 증착되는 박막과의 계면 특성에 영향을 미치며, 추가로 대량생산 공정에서의 경제성에도 큰 영향을 줄 수 있다고 생각된다.

### 3.2 표면 잔여물 분석 결과

표면처리 공정 별 잔여물 종류 및 양의 확인을 위한 XPS 분석 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 먼저 잔여물의 종류를 확인하기 위해 넓은 에너지 영역 (0~1200eV)에서의 분석 결과 In, Sn, O 원자 외에 C(285eV) 원자가 포함되어 있는 것을 Fig 5(a)와 같이 확인했다.



**Fig. 5.** XPS results of test substrates with binding energy range of (a) 0~1200eV and (b) 280~293eV.

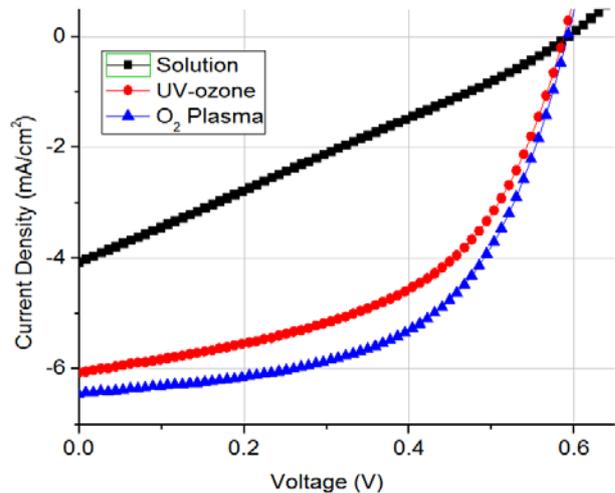
**Table 1** Atomic percentage of carbon content according to surface treatment methods

Condition	Atomic% (Carbon)
Solution Treatment	19.01 %
UV-ozone	10.87 %
O <sub>2</sub> Plasma	18.04 %

박막 사이에 소자 설계와 다른 혼합물 또는 침투형 원자가 존재 할 경우, 박막 내부에서의 전자와 정공의 이동도를 낮추게 되어 성능 저하의 직접적인 요인이 될 수 있기 때문에 최대한 그 양을 줄이는 것이 중요하다. 따라서 조건 별 탄소 잔여 정도를 비교하여 최적의 공정을 찾고자 Fig. 5(b)와 같이 탄소 영역에서 세부 분석을 진행 하였다. 또한 이를 이용하여 탄소의 잔여량을 Table 1과 같이 Atomic%로 변환하여 나타내었다. 그 결과 각 공정에 따른 탄소 잔여량은 용액 처리만 한 경우 19.01%, UV 공정 소자는 10.87%, Plasma 공정 소자는 18.04% 였다. 즉, UV 공정이 탄소 잔여물을 가장 효과적으로 줄이는 것을 알 수 있었으며, Plasma 공정은 표면 활성화를 위해서는 적합한 방법이지만 탄소 잔여물 정도는 용액 처리 공정과 비슷한 수준이라고 판단된다.

### 3.3 태양전지 성능 평가 결과

표면 활성화 정도와 잔여물 분석을 마친 기판을 사용하여 최종 제작된 소자의 태양전지 성능 평가 결과를 Fig. 6과 Table 2에 나타내었다.



**Fig. 6** J-V curves of test devices under AM 1.5 illuminations at irradiation intensity of 100mW/cm<sup>2</sup>

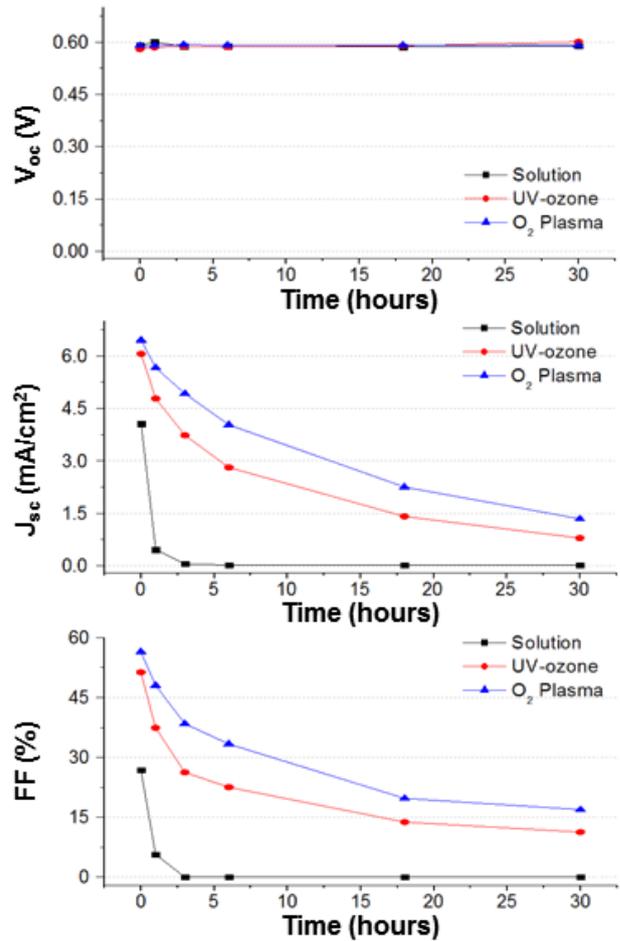
**Table 2** Photovoltaic properties of test devices.

Condition	$V_{oc}$ (V)	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	FF(%)	PCE(%)	$R_s$ (Ohm)
Solution Treatment	0.59	4.06	26.85	<b>0.64</b>	1315
UV-ozone	0.58	6.06	51.32	<b>1.83</b>	283
O <sub>2</sub> Plasma	0.59	6.45	56.46	<b>2.15</b>	238

먼저 양극과 음극의 구성 및 제작 적합성을 나타내는  $V_{oc}$  는 세 종류의 소자 모두 약 0.59V 로 유사했다. 그러나 생성된 전류의 척도인  $J_{sc}$  의 경우, 용액 처리만 한 소자가 4.06mA/cm<sup>2</sup> 로 Plasma 처리한 소자의 6.45mA/cm<sup>2</sup> 에 비하여 60% 수준에 그쳤고, FF 역시 절반 이하에 그쳤다. 앞서 확인한 바에 따르면 이들 소자들은 표면 활성화 정도는 큰 차이를 보였으나 탄소 잔여물 양은 거의 차이가 없었으므로, ITO 표면의 활성화 정도가  $J_{sc}$  와 FF 에 큰 영향을 준다는 것을 알 수 있다. 한편 UV 공정 소자의 경우도,  $J_{sc}$  는 6.06mA/cm<sup>2</sup>, FF 는 51.32%로 용액 처리 소자보다 우수한 성능을 보였으나, 이를 Plasma 처리한 소자와 비교해 보면  $J_{sc}$  와 FF 모두 7~10% 적은 것임을 확인할 수 있었다. 즉, 탄소 잔여물의 양이 2 배 가까이 많더라도, 표면 활성화 정도가 우수하다면 좋은 성능을 내는 것을 알 수 있다. 최종적으로 광전 변환 효율(PCE)은 용액 처리한 소자가 0.64%, UV 공정 소자가 1.83%, Plasma 공정 소자가 2.15%로 확인되었고, 소자 내부의 층간 저항을 나타내는  $R_s$  의 경우 각각 1315Ω, 283Ω, 238Ω으로 측정되었다. 따라서 태양전지 성능 향상을 위해서 투명전극 표면 처리는 용액 처리 이외의 추가 공정이 필수적이라고 생각되며, 잔여물 세척 정도 보다는 표면 활성화에 초점을 맞춘 공정 설계가 되어야 한다고 판단 된다.

### 3.4 장기 안정성 평가 결과

ITO 와 유기 박막 계면 상태에 따른 소자 성능의 장기 안정성을 비교한 결과를 Fig. 7 에 나타내었다. 먼저  $V_{oc}$  의 경우, 3 종류의 소자 모두 시간에 따른 변화가 없음을 확인할 수 있다. 그러나  $J_{sc}$  와 FF 는 시간이 지남에 따라서 급격히 감소하는 경향을 보였다. 특히 용액 처리만 했던 소자의 특성이 가장 급격하게 감소하였고, UV 처리 공정과



**Fig. 7** Change of photovoltaic properties for each device according to aging time.

Plasma 공정 소자들은 시간 별로 유사한 감소율을 보였다. 결과적으로, ITO 표면 활성화 정도와 초기 소자 성능이 우수 할 수록 장기 안정성 역시 향상된 것을 알 수 있다.

## 4. 결론

본 연구에서는 유기 태양전지 제작에 있어서 필수적인 투명 전극을 증착한 후, 대표적인 표면 처리 방법인 용액 처리 공정, UV 공정, Plasma 공적으로 나누어 소자를 제작하고, 표면 활성화와 탄소 잔여물 정도가 소자 성능에 미치는 영향을 살펴 보았다. 그 결과 표면 활성화 정도가 우수했던 Plasma 공정 소자의 PCE 가 2.15%로 용액 처리만 한 소자의 0.64%보다 3 배 이상 우수한 성능을 보이는 것을 확인했다. 또한 탄소 잔여물 양이 다른 경우보다 절반 정도로 적은 UV 공정 소자는 1.83%로 Plasma 공정 소자 보다는 낮은 성능을 보

였기 때문에, ITO 표면의 탄소 잔여물 보다는 활성화 정도가 성능에 미치는 영향이 매우 큰 것을 알 수 있었다. 추가로 소자 성능의 장기 안정성 역시 Plasma 공정 소자가 가장 우수했으며, 표면 활성화에 의한 용액과의 접촉각 감소로 박막 증착 시 사용 용액 양을 줄여서 경제적 효과도 기대 할 수 있기 때문에 향후 소자 제작 공정 설계할 때 Plasma 또는 UV 공정 이상의 표면 활성화 공정은 매우 필수적이라고 판단된다.

## 후 기

이 연구는 교육과학기술부 핵심연구사업인 ‘고분자 매트릭스 내 무기 나노입자의 분산도 제어를 통한 고성능 나노하이브리드 개발’(과제번호: 2011-0029118) 연구의 일환으로 수행되었음.

## REFERENCES

- [1] Gang Li, Rui Zhu and Yang Yang, 2012, "Polymer solar cells", Nature Photonics, Vol.6, pp.153-161.
- [2] Yongsheng Liu, Xiangjian Wan, Fei Wang, Jiaoyan Zhou, Guankui Long et al., 2011, "Spin-Coated Small Molecules for High Performance Solar Cells", Advanced energy materials, Vol.1, No.5, pp.771-775.
- [3] Harald Hoppe and Niyazi Serdar Sariciftci, 2004, "Organic solar cells: An overview", Journal of Materials Research, Vol.19, No.7, pp1924-1945.
- [4] G. B. Murdoch, S. Hinds, E. H. Sargent, S. W. Tsang, L. Mordoukhovski, and Z. H. Lu, 2009, "Aluminum doped zinc oxide for organic photovoltaics", Applied Physics Letter - Organic electronics and photonics, Vol.94, No.21, pp213301\_1- 213301\_3
- [5] Weijie Song, Song So, Daoyuan Wang, Yong Qiu and Lili Cao, 2001, "Angle dependant X-ray photoemission study on UV-ozone treatments of indium tin oxide", Applied Surface Science, Vol.177, pp158-164.
- [6] M. Ishii, T. Mori, H. Fujikawa, S. Tokito and Y. Taga, 2000, "Improvement of organic electroluminescent device performance by in situ plasma treatment of indium-tin-oxide surface", Journal of Luminescence, Vol.89, pp.1165-1167.
- [7] T. Fukuda, T. Suzuki, R. Kobayashi, Z. Honda and N. Kamata, 2009, " Fabrication and processing of polymer solar cells: a review of printing and coating

- techniques", Thin Solid Films, Vol.518, pp.575-578.
- [8] M. Drees, H. Hoppe, C. Winder and H. Neugebauer, 2005, "Stabilization of the nanomorphology of polymer–fullerene bulk-heterojunction blends using a novel polymerizable fullerene derivative", Material Chemistry, Vol.15, pp.5158-5163.