

플라스틱 기판에 제작된 유기박막태양전지의 출력특성 경시변화

노임준^a · 이선우^b · 신백균^{a*}

^a인하대학교 전기공학부, 인천 402-751

^b인하공업전문대학 전기정보과, 인천 402-752

(2013년 4월 6일 받음, 2013년 6월 18일 수정, 2013년 6월 19일 확정)

PCDTBT:PC₇₁BM과 PTB7:PC₇₁BM을 유기고분자 활성층 재료로 이용한 Bulk Hetero-Junction (BHJ) 구조의 유기박막태양전지를 플라스틱 기판 위에 각각 제작하여, 시간변화에 따른 단락전류밀도(J_{sc}), 개방전압(V_{oc}), 곡선인자(FF) 및 전력변환효율(PCE) 등 출력특성의 변화에 대해 고찰하였다. 유기박막태양전지의 출력특성 파라미터는 시간 경과에 따라 모두 감소하는 경향을 나타내었으며, 특히 개방전압의 감소폭이 컸다. 이러한 개방전압 감소의 원인은 빛에 대한 장시간의 노출과 산소를 포함하는 수분과의 접촉에 의한 LUMO 준위와 HOMO 준위 차의 감소가 그 원인이라 생각되며, 그 메커니즘에 대해 고찰하였다. 또한 유기박막태양전지 소자의 직렬 및 병렬 저항 값은 감소하다가 다시 증가하는 경향을 보였다. 이는 LUMO 준위와 HOMO 준위 차가 감소함에 의한 것과 공액 고분자 활성층 내부에서의 열적과정 손실에 기인하여 전극과 고분자의 계면에서의 접촉저항의 증가 때문이라고 생각된다. 유기박막태양전지의 전력변환효율은 초기에 급격한 감소를 보이다가 시간이 지날수록 감소폭이 차츰 둔화되어 한계치에 도달한 후, 포화되는 경향을 보였다. 이것이 유기박막태양전지가 실제 구동에서 발생시킬 수 있는 최소 출력특성값인 것으로 판단된다.

주제어 : 유기박막태양전지, Bulk hetero-junction, PCDTBT:PC₇₁BM, PTB7:PC₇₁BM, 경시변화

I. 서 론

현재 고갈되어가는 화석연료를 대체할 수 있는 친환경적인 에너지원에 대한 요구가 날로 증대되고 있다. 이에 따라 다양한 신재생 에너지 기술이 크게 각광 받고 있으며, 그 중심에는 태양전지 기술이 자리하고 있다. 태양전지의 종류를 크게 세 가지로 분류하면, 실리콘 기반의 태양전지와 화합물 반도체 기반의 태양전지, 그리고 유기태양전지로 구분된다. 실리콘 태양전지는 비교적 우수한 특성 및 기존 공정과의 호환성 등의 장점으로 인해 현재 가장 많이 사용되고 있으며, CIGS 계열로 대표되는 화합물 반도체 박막태양전지는 높은 효율 때문에 새로운 무기태양전지의 중요한 분야로 대두되고 있다 [1-4]. 하지만 무기재료에 기초한 태양전지는 생산단가가 높으며 유연소자로의 응용이 어렵다는 단점을 가지고 있다. 이에 반해 유기재료를 기반으로 하는 유기박막태양전지의 경우 저렴한 생산단가, 대면적화, 경량의 특성, 높은 유연성과 다양한 나노소재를 접목하

여 효율을 극대화시킬 수 있는 장점 등을 가지고 있기 때문에, 향후 미래 그린에너지 핵심기술로서 많은 관심 속에서 수많은 연구그룹들이 그 연구를 진행 중이다 [5-7].

유기 태양전지는 1986년 에너지 변환효율이 약 1%를 보인 것을 시작으로 오늘날 Konarka, Heliatek 등의 선도기업을 회사를 중심으로 약 9%에 도달하기까지 많은 발전을 이루어 왔다 [8-11]. 특히, 도너와 억셉터 유기 반도체 재료를 혼합한 Bulk Hetero-Junction (BHJ) 구조는 도너와 억셉터를 블렌딩하여 제작되는 활성층의 두께를 충분히 두껍게 하면서도, 이중층 구조에 비해 접합 계면의 면적이 수백 배 이상 커지는 효과를 달성할 수 있다 [12-14]. 이는 전하 분리의 효율을 크게 증진시키고 광 흡수율을 높이는 효과를 얻을 수 있다 [15]. 이러한 구조는 무기재료 기반 태양전지 구조와 뚜렷이 구별되는 유기박막 태양전지만의 독특한 구조로서 유기박막태양전지의 전력변환 효율을 높이는 데 크게 기여하였다 [15]. 하지만, 유기태양전지의 현실적인 상용화를 위해서는 효율의 증대와 함께 소자의 안정

* [전자우편] shinsensor@inha.ac.kr

화 문제를 반드시 해결해야 한다. 현재 이러한 문제를 해결하기 위하여 새로운 고분자 재료의 개발과 더불어 소자구조의 개선 그리고 버퍼층 개발 등의 다양한 연구가 시도되고 있다 [16-19]. 아울러, 유기박막태양전지의 장점을 살리기 위해서는 플렉시블 기판위에 제작하여 그 특성을 규명하는 체계적인 연구가 필요하다.

본 연구에서는 유기박막태양전지에서 대표적으로 사용되는 공액 고분자(Conjugated polymer) 도너 재료인 PCDTBT (poly[[9-(1-octylonyl)-9H-carbazole-2,7-diyl]-2,5-thiophenediyl-2,1,3-benzothiadiazole-4,7-diyl-2,5-thiophenediyl])와 PTB7 (poly[[4,8-bis[(2-ethylhexyl)oxy]benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene-2,6-diyl][3-fluoro-2-[(2-ethylhexyl)carbonyl]thieno[3,4-b]thiophenediyl]])을 폴리렌계 엑셉터인 PC₇₁BM ([6,6]-PhenylC₇₁ butyric acid methyl ester)과 블렌딩한 BHJ 구조를 활성층으로 한 유기박막태양전지를 각각 제작하였다. 유기박막태양전지의 측정시간 변화에 따른 특성 파라미터를 비교분석하고, 그 경시 변화요인에 대해 고찰하여 유기박막태양전지의 효율 개선 방안과 안정성 향상 방안에 대해 모색해 보았다.

II. 실험방법

1. 고분자 활성층 제작을 위한 혼합용액

PCDTBT:PC₇₁BM용액의 경우에는 용매인 Chlorobenzene 과 Chloroform을 3 : 1의 비율로 2 mL를 준비한 후에 PCDTBT:PC₇₁BM을 1 (9.0 mg) : 4 (35.8 mg)의 비율로 2 wt%를 혼합하여 Stirring 공정을 통해 용해시켰다. PTB7:PC₇₁BM용액의 경우에는 용매인 Chlorobenzene 2 mL에 1,8-diodooctane (DIO)를 3% 첨가하여 혼합하였으며, 이 용액에 PTB7:PC₇₁BM을 1 (19.2 mg) : 1.5 (28.8 mg)의 비율로 2 wt%을 혼합하여 Stirring 시켜 용해하였다. 두 가지의 혼합용액 모두에서 Stirring은 실온의 질소가스 분위기 내 암상자 내에서 12시간 동안 진행되었다.

2. 플렉시블 유기박막태양전지 제작

Polyethylene terephthalate (PET) 필름 위에 Indium

tin oxide (ITO)가 180 nm 증착된 상용화된 플렉시블 기판 (Sigma-Aldrich)을 5×5 cm²로 자른 후에 Hydrogen chloride (HCl, 36%)를 이용하여 ITO를 5 mm의 선폭으로 패터닝하였다. 패터닝 공정을 마친 후에 Acetone, Ethanol, DI water의 순서로 각각 5 분씩 초음파 세척을 한 후, 질소가스를 이용하여 1차 건조하고, 70°C의 오븐에서 1시간 동안 2차 건조 하였다.

본 연구에서 유기박막의 제작은 스핀코터를 이용하였고 모든 공정은 질소 분위기의 글로브 박스에서 이루어졌다. 먼저 유기태양전지의 정공 수송층(Hole transfer layer)을 증착 하였다. 정공 수송층의 스핀코팅 공정에는 PEDOT:PSS (Heraeus, PVP AI4083) 내에 Ethylene glycol을 5% 혼합한 용액을 사용하였다. 스핀코팅 속도는 5,000 rpm이었으며 30초 동안 진행되었다. 그 두께는 약 40 nm이었다. 다음으로 도너와 엑셉터가 블렌딩된 유기 활성층을 증착하였다. 유기 활성층의 경우에 스핀코팅 속도는 800 rpm, 시간은 30 sec로 하였다. 이때 유기 활성층의 두께는 약 200 nm이었다. 유기 활성층은 스핀코팅 후 약 1시간 동안 질소 분위기의 글러브 박스 안에서 자연 건조하였다. 건조를 마친 후 진공 열증착장비를 이용하여 고진공 상태에서 후면 전극으로 이용되는 Al을 180 nm의 두께로 증착하였으며, 웨도우 마스크를 이용하여 5 mm의 선폭으로 패터닝하였다.

3. 플렉시블 유기박막태양전지 특성평가

Solar simulator (AM 1.5: 100 mW/cm²)를 이용하여 본 연구에서 제작된 플렉시블 유기박막태양전지 소자(유효 면적: 0.25 cm²)의 주요 특성 파라미터인 단락전류밀도 (J_{sc}), 개방전압(V_{oc}), 곡선인자(FF)를 시간변화(0~700 s)를 두어 측정하고, 이를 통하여 전력변환효율(PCE)을 구하였다. 외부 대기 중 노출 시간의 변화에 따른 유기태양전지의 흡광도는 UV-Vis Spectrophotometer를 이용하여 측정하였다.

III. 실험결과 및 고찰

PET/ITO/PEDOT:PSS/PCDTBT:PC₇₁BM/Al 및 PET/ITO/PEDOT:PSS/PTB7:PC₇₁BM/Al의 적층 구조를 갖는 플렉시블 유기박막태양전지 소자를 제작하였으며, 이러한

유기박막태양전지 소자들은 PCDTBT:PC₇₁BM과 PTB7:PC₇₁BM을 각각 블렌딩된 유기고분자 활성층으로 사용하여 Bulk Hetero-Junction 구조로 구현한 것들이다.

Fig. 1에 서로 다른 활성층으로 제작된 유기박막태양전지 소자의 시간변화에 따른 출력 특성곡선을 나타내었다. 시간 간격을 1분씩 두고 측정을 하였으며, 대기 중에 노출시키면서 약 11분간 측정을 수행하였다. 측정된 결과 전반적으로 모든 특성 파라미터들이 감소하는 경향을 보였고, 특히 개방전압(V_{oc})에서 가장 현저한 감소 추이를 보였으며, 이는 서로 다른 유기 활성층으로 제작된 두 개의 플렉시블 유기박막태양전지 소자에서 공통적으로 발견되는 경향성이었다.

일반적으로 유기박막태양전지의 개방전압(V_{oc})은 엑셉터의 Lowest Unoccupied Molecular Orbital (LUMO) 준위와 도너의 Highest occupied molecular orbital (HOMO)

준위의 에너지 차이에 의해 결정된다 [20,21]. 또한, 유기박막태양전지에서 LUMO 준위와 HOMO 준위의 차이는 무기박막태양전지의 밴드갭과 유사한 의미와 효과를 가진다. 따라서, 도너의 HOMO 준위가 낮을 경우 높은 V_{oc}를 얻을 수 있는 반면, 도너의 HOMO 준위가 높을 경우에는 낮은 V_{oc} 값이 나올 수 있다. 또한, 도너의 LUMO 준위의 경우 downhill driving force에 의한 전하의 분리 및 이동을 위하여 엑셉터의 LUMO 준위보다 최소한 0.3 eV 이상 높아야 할 필요가 있다. 또한, 엑셉터의 LUMO 준위가 높을수록 도너의 HOMO 준위와의 차이가 커지게 되므로 큰 개방전압(V_{oc}) 값을 얻을 수 있다 [21]. 이 이론에 의하면, Fig. 1의 출력특성 곡선에서 개방전압의 감소 원인은 유기박막태양전지 소자의 유기 활성층이 빛과 공기 중에 오랜 시간 노출되었을 때 공액 고분자 도너의 HOMO 준위 혹은 엑셉터의 LUMO 준위의 변화에 따라 감소된 것으로 생각해 볼 수 있다. Fig. 1에 보여지는 개방전압의 감소현상은 유기박막태양전지의 활성층의 경시변화에 따른 흡광도 곡선의 변화를 통해서도 확인될 수 있다. Fig. 2에 본 연구의 유기박막태양전지의 활성층으로 사용된 공액 고분자 중 하나인 PCDTBT:PC₇₁BM 박막의 경시변화에 따른 흡광도 곡선의 변화추이를 나타내었다.

각각의 흡광도 곡선을 통해 볼 수 있듯이, 가시광 영역내 400~600 [nm] 의 파장영역에서 시간이 지남에 따라 흡광도가 증가하고 또한 미세하게나마 장파장 영역 쪽으로 전이하고 있는 것을 알 수 있으며, 이는 LUMO 준위와

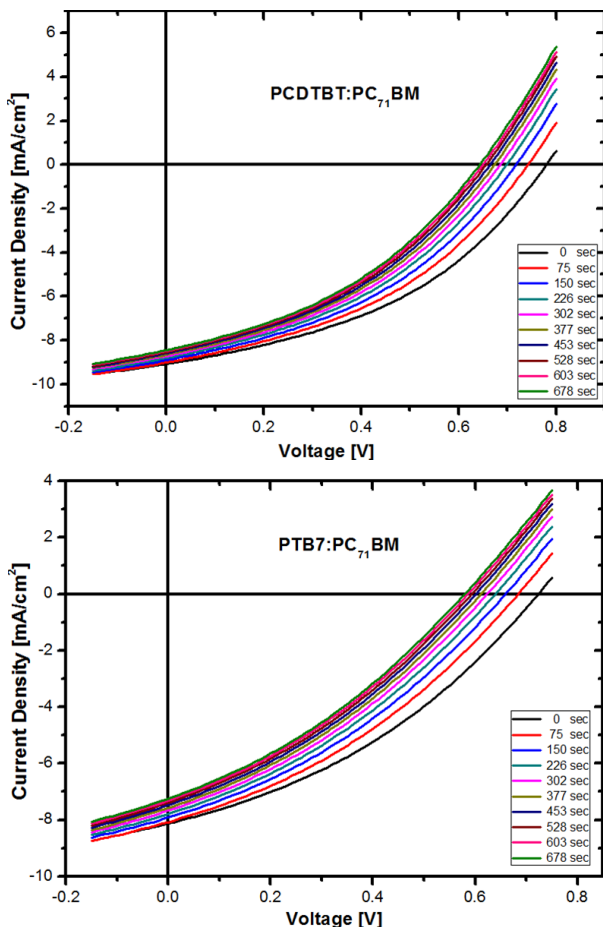


Figure 1. Time-variant characteristics of the organic thin film solar cell devices.

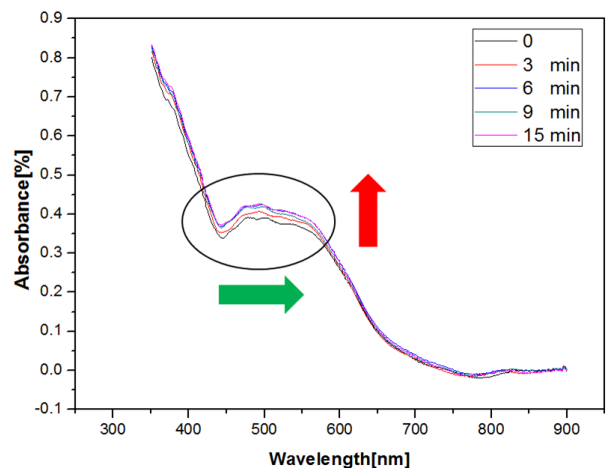


Figure 2. Time-variant light absorbance property of the blended conjugate polymers of PCDTBT:PC₇₁BM.

HOMO 준위의 차이의 감소를 의미한다. 일반적인 유기박막태양전지에서 LUMO 준위와 HOMO 준위의 차이가 감소하였다는 것은 입사광의 세기가 증가한다는 효과를 의미하며, 이는 V_{oc} 의 감소를 초래한다. 또한, 이렇게 LUMO 준위와 HOMO 준위의 차가 감소하였을 경우, 그 차이보다 큰 광자에너지가 고분자 내로 흡수되면 가전자대에 있던 전자는 전도대 전자들의 평균 에너지(전도대 위 $3/2 kT$)보다 크게 여기 된다. 따라서, 열평형상태에 도달하기 위하여 잉여 에너지를 열로서 소비하는 열적과정 손실(thermalization loss)이 발생하며, 이러한 현상은 유기태양전지의 효율과 수명에 치명적일 수 있다.

Fig. 3은 유기박막태양전지 소자의 대기 중 노출시간에 따른 직렬 및 병렬 저항값의 변화를 조사한 결과이다. 직렬 및 병렬 저항은 태양전지 소자의 효율특성에 큰 영향을 미치는 인자로서 이것을 통해 태양전지 소자의 결함을 짐작해 볼 수 있다. 직렬저항의 경우에 그 값이 큰 변화를 보이지는 않았지만, 눈에 띄는 것은 저항값이 감소하다가 다시 증가하는 것이다. 직렬저항 값의 증가는 전하의 생성 및 이동을 저해하는 요인이 존재하여 단락전류밀도(J_{sc})와 곡선인자(FF)의 감소의 원인이 된다. 이러한 직렬저항의 감소 및 증가와 같은 일련의 현상은 공액 고분자 내의 LUMO 준위와 HOMO 준위의 차의 감소와 공기 중 산소와 수분의 흡착에 의한 것으로 판단된다. 특히 열적과정 손실(thermalization loss)에 의한 고분자 재료의 변형으로 인하여 전극과의 접촉저항이 증가하였을 가능성이 크다. 병렬저항의 경우 시간이 지남에 따라 감소추이를 보이고 있다. 이러한

병렬저항의 감소는 누설전류에 기인하기 때문에 도너와 억셉터의 접합을 가로 질러 흐르는 단락 전류 및 개방 전압을 감소시키는 이유가 되기도 한다. Table 1에 시간변화에 따른 유기태양전지의 출력 특성 파라미터를 정리하였다.

Fig. 4에 유기박막태양전지의 시간 경과에 따른 con-

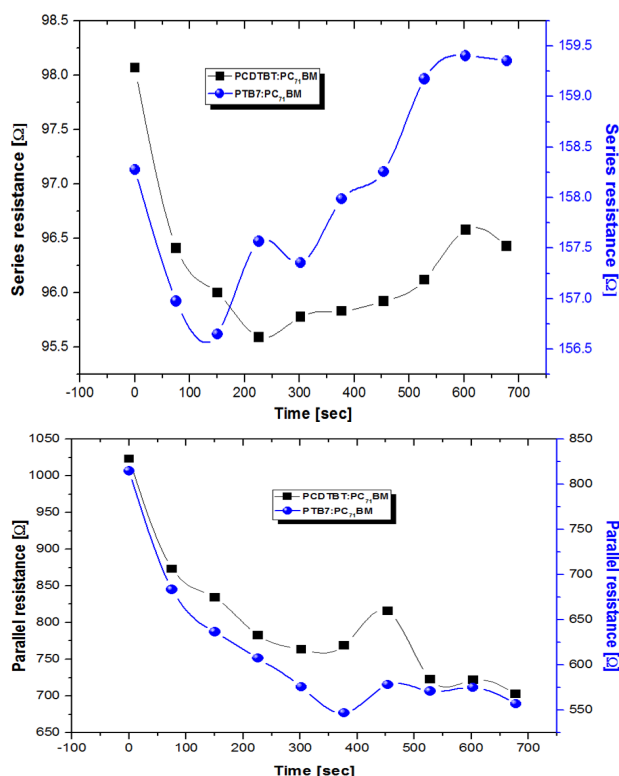


Figure 3. Time-variant series and parallel resistance of the conjugated polymers.

Table 1. Time-variant performance parameters of the organic thin film solar cell device.

Time [sec]	V_{oc} [V]		J_{sc} [mA/cm ²]		FF [%]		PCE(η) [%]	
	PCDTBT/PC ₇₁ BM	PTB7/PC ₇₁ BM	PCDTBT/PC ₇₁ BM	PTB7/PC ₇₁ BM	PCDTBT/PC ₇₁ BM	PTB7/PC ₇₁ BM	PCDTBT/PC ₇₁ BM	PTB7/PC ₇₁ BM
0	0.78	0.72	9.08	8.13	0.41	0.36	2.93	2.11
75	0.74	0.68	9.06	8.08	0.40	0.35	2.70	1.92
150	0.72	0.66	8.91	7.92	0.40	0.34	2.55	1.78
226	0.70	0.64	8.84	7.80	0.39	0.34	2.42	1.68
302	0.68	0.62	8.74	7.69	0.39	0.33	2.34	1.60
377	0.67	0.61	8.65	7.60	0.39	0.33	2.27	1.55
453	0.66	0.60	8.59	7.46	0.39	0.33	2.21	1.50
528	0.65	0.59	8.57	7.38	0.39	0.33	2.17	1.45
603	0.65	0.59	8.52	7.31	0.38	0.33	2.12	1.42
678	0.64	0.58	8.49	7.23	0.38	0.33	2.08	1.38

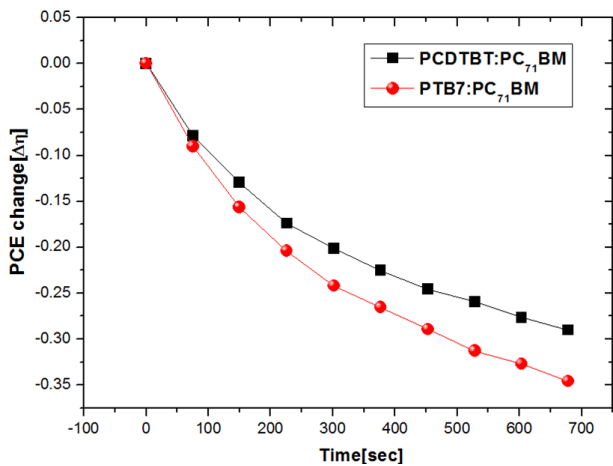


Figure 4. Time-variant power conversion efficiency of the organic thin film solar cell devices with PCDTBT:PC₇₁BM and PTB7:PC₇₁BM ($\Delta\eta = (\eta - \eta_0) / \eta_0$, here, $\Delta\eta$ =change in PCE, η = measured PCE value, η_0 =initial PCE value).

stant PCE change [$\Delta\eta$] 값을 그래프로 나타내었다. 이 그래프를 통해 알 수 있듯이 효율의 감소는 초기에 급격하게 일어나다가 시간이 지남에 따라 차츰 그 감소폭이 줄어들어 드는 경향을 보였다. 이는 위에서 언급한 감소 요인들에 의해서 효율을 결정짓는 주요 요소들의 감소에 따라 변화 효율이 감소하지만 어느 순간에 도달하게 되면 그 감소폭은 차츰 완화된다는 것을 의미한다. Fig. 4에 나타내지 않았지만 그래프에 표기한 이후에도 계속해서 효율 특성을 평가해본 결과 어느 한계치에 도달하게 되면 그 감소폭은 굉장한 미미한 수준에 도달하였다. 이것은 이 유기박막태양 전지 소자들에서 태양광 에너지를 흡수하여 발생시킬 수 있는 최소의 전기에너지라 볼 수 있다.

IV. 결 론

유기 활성층 재료로써 PCDTBT:PC₇₁BM과 PTB7:PC₇₁BM 을 이용하는 Bulk Hetero-Junction (BHJ) 구조의 유기박막태양전지 소자를 각각 제작하였다. 제작된 유기박막태양 전지의 측정 시간변화에 따른 출력 특성의 변화에 대해 고찰하였다. 시간이 지남에 따라 측정된 유기박막태양전지의 출력특성 파라미터는 모두 감소하는 경향을 나타내었으며, 특히 그 개방전압(V_{oc})의 감소폭이 컸다. 이러한 개방전압 감소의 원인은 유기 활성층 재료의 LUMO 준위와 HOMO

준위의 차가 감소된 바에 기인하는 것으로 판단되며, 시간 변화에 따른 흡광도 변화의 결과도 이에 상응하였다. 또한 유기박막태양전지 소자의 직렬 및 병렬 저항 값은 감소하다가 다시 증가하는 경향을 보였으며, 이는 유기활성층의 LUMO 준위와 HOMO 준위의 차의 감소로 인한 공액 고분자 내부에서의 열화현상에 기인한 전극과 고분자의 계면에서의 접촉저항의 증가 때문이라고 판단된다. 또한 유기박막태양전지 소자의 전력변환효율의 변화율은 초기에 급격한 감소를 보이다가 시간이 지날수록 감소폭이 차츰 둔화되어 한계치에 도달하고, 그 변화율이 포화되는 경향을 나타내었다. 이것이 유기박막태양전지 소자에서 발생시킬 수 있는 최소의 전기적 에너지인 것으로 판단된다.

References

- [1] M. Hermenau, S. Schubert, H. Klumbies, J. Fahlteich, L. Mueller-Meskamp, K. Leo, and M. Riede, *Solar Energy Materials & Solar Cells* **97**, 102 (2012).
- [2] C. W. Tang, *Appl. Phys. Lett.* **48**, 183 (1986).
- [3] J. J. M. Halls, C. A. Walsh, N. C. Greenham, E. A. Marseglia, R. H. Friend, S. C. Moratti, and A. B. Holmes, *Nature* **376**, 498 (1995).
- [4] F. C. Krebs, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **93**, 1636 (2009).
- [5] J. Yang, W. Chen, B. Yu, and H. Wang, *Organ. Electron.* **13**, 1018 (2012).
- [6] Y. M. Nam, J. Huh, and W. H. Jo, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **94**, 1118 (2010).
- [7] H. Ohkita and S. Ito, *Polymer* **52**, 4397 (2011).
- [8] M. Hermenau, M. Riede, K. Leo, S. A. Gevorgyan, F. C. Krebs, and K. Norman, *Solar Energy Materials & Solar Cells* **95**, 1268 (2011).
- [9] C. W. Tang, *Appl. Phys. Lett.* **48**, 183 (1986).
- [10] J. J. M. Halls and R. H. Friend, *Synthetic Metals* **85**, 1307 (1997).
- [11] F. C. Krebs, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **93**, 1636 (2009).
- [12] G. Dennler, M. C. Scharber, and C. J. Brabec, *Adv.*

- Mater. **21**, 1323 (2009).
- [13] C. Deibel and V. Dyakonov, Rep. Prog. Phys. **73**, 096401 (2010).
- [14] C. Deibel, V. Dyakonov, and C. J. Brabec, IEEE J. Select. Top. Quant. Electron. **16**, 1517 (2010).
- [15] M. Pagliaro, R. Ciriminna, and G. Palmisano, Chem. Sus. Chem **1**, 880 (2008).
- [16] J. H. Seo, A. Gutacker, Y. Sun, H. Wu, F. Huang, Y. Cao, U. Scherf, A. J. Heeger, and G. C. Bazan, J. Am. Chem. Soc. **133**, 8416 (2011).
- [17] R. A. Street, K. W. Song, and S. Cowan, Organ. Electron. **12**, 244 (2011).
- [18] C. Deibel and V. Dyakonov, Rep. Prog. Phys. **73**, 096401 (2010).
- [19] G. Dennler, M. C. Scharber, and C. J. Brabec, Adv. Mater. **21**, 1323 (2009).
- [20] H. Hoppe and N. S. Sariciftci, J. Mater. Res. **19**, 1924 (2004).
- [21] D. Derouiche and V. Djara, Solar Energy Materials & Solar Cells **91**, 1163 (2007).

Time-Variant Characteristics of Organic Thin Film Solar Cell Devices on Plastic Substrates

Im-Jun No^a, Sunwoo Lee^b, and Paik-Kyun Shin^{a*}

^aDepartment of Electrical Engineering, Inha University, Incheon 402-751

^bDepartment of Electrical Information, Inha Technical College, Incheon 402-752

(Received April 6, 2013, Revised June 18, 2013, Accepted June 19, 2013)

Two types of organic thin film solar cell devices with bulk hetero-junction (BHJ) structure were fabricated on plastic substrates using conjugated polymers of PCDTBT:PC₇₁BM and PTB7:PC₇₁BM blended as active channel layer. Time-variant characteristics of the organic thin film solar cell devices were investigated: short circuit current density (J_{sc}); open circuit voltage (V_{oc}); ; fill factor (FF); power conversion efficiency (PCE, η). All the performance parameters were degraded by progress of the measurement time, while V_{oc} showed the most drastic decrease with time. Possible factors to cause the time-variant alteration of performance parameters were discussed to be clarified.

Keywords : Organic thin film solar cell, Bulk hetero-junction, PCDTBT:PC₇₁BM, PTB7:PC₇₁BM, Time-variant characteristic

* [E-mail] shinsensor@inha.ac.kr