

잉크젯 기법을 이용한 ITO-Free 유기태양전지 제작

이의진*, 윤종진**, 김승택*, 조영준*, 이상호*
한국생산기술연구원*, (주)엘파니**

Fabrication of ITO-Free organic photovoltaic cells by ink-jet printing

Ue Jin Lee*, Jong Jin Yoon**, Seung Taek Kim*, Young June Cho*, Sang-Ho Lee*
Korea Institute of Industrial Technology*, ELPANI CO., Ltd.**

Abstract - In this work, highly conductive organic solvent-based polyaniline(PANI) was used as an anode in organic photovoltaic cells (OPV) based on poly-(3-hexylthiophene) and [6,6]-phenyl-C60-butyrac acid methyl ester (P3HT : PCBM). The transmittance of the used PANI film were 87.67% and 86.57% at 550nm, and its sheet resistance were 454 Ω/□ and 298 Ω/□. We fabricated ITO-free OPV cells using PANI as an anode, which exhibited an external power conversion efficiency of 2.28% with a result of Jsc of 6.922mA/cm², Voc of 0.6093V, and FF of 54.10% under an illumination of air mass(AM) 1.5G (100mW/cm²). We used ink-jet printing to deposit buffer layer and active layer on a glass substrate.

되면 이중 자켓 dropping funnel을 이용하여 ammonium persulfate 0.025 mol을 HCl 용액에 녹여 3시간 동안 dropping 한다. 반응용액은 점차 단량체의 색인 핑크색에서 푸른색 용액으로 바뀌고 3 시간 후면 진한 갈색으로 바뀐다. 모든 시약을 넣은 후 12시간 후에 2 μm 거름종이에 Emeraldine Salt 상태의 공중합 된 폴리아닐린을 걸러낸다. 메탄올과 증류수를 번갈아가며 색상이 나오질 않을 때까지 세척 후 vacuum oven으로 말린 다음 암모니아수 수용액에 24시간 동안 교반을 시키면서 Emeraldine Base 상태로 바꾼다. 여과하여 50 °C로 고정된 진공오븐에서 24시간 이상 건조시켜 진은 갈색의 아닐린 폴리머를 얻었다.(수율 18%내외) 폴리아닐린은 ELPANI(주) 공급하였으며 m-cresol 타입을 사용하였다.

1. 서 론

유기 태양전지는 벌크이종결합(bulk-heterojunction)을 기초로 한다. p형과 n형의 반도체분자를 혼합하여 벌크상에서 p-n 계면의 넓이가 증가하여 광전변화 효율이 향상 되어 기존의 실리콘계의 무기물 대신 유기 반도체 물질인 고분자를 사용하여 태양전지를 만들게 된다.[1]

낮은 제작 단가, 경량, 유연성 등 많은 장점 때문에 지난 수십 년 동안 상당한 주목을 받고 있으며, 유기 태양전지의 광전변화 효율이 향상되어 최근에는 6%대 이상의 광전변화효율이 보고 되고 있다.[2~4] 또한, 유기 태양전지는 기존의 무기 태양전지에 비하여, 인쇄, 코팅, 용액 공정 등의 무진공 공정으로써 제작할 수 있다는 장점이 있다.[5~7]

일반적으로 유기태양전지의 투명전극으로는 ITO(Indium Tin Oxide)가 사용되는데, 톨투를 같은 인쇄 공정을 통해 대량생산하기 위해서 유연한 기판을 사용해야 한다. 유연한 기판을 사용하기 위해서는 투명 전극의 유연성이 뛰어나야 하는데 ITO는 결정성 무기박막이므로 휨이나 구부림 등의 스트레스를 받게 되면 크랙이 발생하여 전도특성이 낮아지게 된다. 또한, ITO를 이용한 전극 성막 공정에서 기판에 가해지는 온도가 높으므로 내열성이 뛰어난, 고가의 기판이 사용되어야 한다. 이런 문제점으로 인하여 ITO를 대체하기 위한 연구가 최근 진행되고 있다.[7] ITO 투명전극을 대체하기 위한 소재로는 투명 전도 산화물, 탄소나노튜브, 그래핀, 전도성 고분자가 연구되고 있다. 그 중에서 전도성 고분자를 사용하여 태양전지를 제작하게 되면 인쇄나 코팅으로도 전극 형성이 가능하게 되는데 현재의 기판 공정에서 전극 성막 공정이 모두 용액공정으로 대체가 가능하여 공정을 단순화할 수 있다. 현재 여러 연구 기관에서 전도성 고분자 중에 전도성이 우수하고 박막 형성이 쉬운 고분자인 polyethylenedioxythiophene : polystyrene sulfonic acid (PEDT : PSS)를 가지고 많은 연구가 진행되고 있다.[7~8]

본 연구에서는 전도성 고분자인 폴리아닐린(Poly aniline)을 유기태양전지의 전극으로 사용하였다. 폴리아닐린의 기초 실험을 통하여 전극으로서의 특성 분석과 유기태양전지를 제작하여 ITO 전극을 사용한 표준 유기태양전지와 값을 비교 분석하였다.

2. 본 론

2.1 폴리아닐린 합성

10 L 이중 자켓 반응조에 냉각 순환기를 설치하여 일정하게 온도를 유지시킨다. 반응조에 HCl 용액과 클로로포름을 넣고 온도평형이 될 때까지 교반한다. 원하는 온도에 도달하면 아닐린 0.1 mol을 설정온도에서 약 30 분간 분산시킨다. 안정화가

2.2 셀(cell) 제작

셀 제작을 위한 양극재료로는 코닝(Corning)사의 ITO유리를 사용했다. 이 유리는 약 140 nm의 두께로 ITO가 스퍼터링 방법으로 코팅되어 일함수가 4.2 eV이다. 기판 위에 활성층으로 유기 반도체 물질을 코팅하기 위해서는 무기물인 ITO와 유기물의 활성층 간의 계면 이방성에 따른 젖음성이 작아 버퍼층이 필요하다. ITO유리 위에 버퍼층으로 polyethylenedioxythiophene : polystyrene sulfonic acid (PEDT : PSS)로 baytron PH 그레이드를 사용했다. 버퍼층은 잉크젯 프린팅 방법을 통해 형성하였다. 실험에 사용된 잉크젯 프린팅 장비는 Dimatix사의 DMP-2831모델로 잉크 액적은 2축 스테이지의 이동에 의한 트리거 신호에 따라 Drop-On-Demand(DOD)방식으로 분사되어 진다. 카트리지형 잉크분사 헤드는 DMP-11610모델을 사용하였으며 단일액적 분사의 액적 부피는 약 10pl 정도이다. 기판과 버퍼층의 접착력과 수분제거를 위해 공기중에서 140°C에서 10분간 열처리를 하였다.

활성층으로는 Poly (3-hexyl-thiophene) (P3HT)와 전자 받게 물질인 [6,6]-phenyl-C61 butyric acid methylester (PCBM)을 사용했다. P3HT는 EE등급의 Rieke metal사제품을 사용했다. PCBM은 Nano-C사의 제품을 사용했다. 두 유기물질을 용해하기 위해서 사용한 용매로는 클로로벤젠을 사용하였으며 두 물질의 용 10 : 8의 무게비로 녹여 테프론 필터를 사용하여 0.45 μm이상의 이물질을 필터링했다. P3HT:PCBM 복합체를 Microfab사의 노즐 크기 50μm를 사용하여 잉크젯 분사하였다. 분사조건은 22±1 voltage, 200 ∞ 300 Hz, 1 ∞ 1.5 m/s의 속도로 약 60pL의 양으로 분사하였다. 버퍼층과 마찬가지로 활성층의 유기용매 제거와 어닐링을 위해 70°C에서 10분간 열처리를 하고 음극 증착 후 추가로 열처리를 했다.

버퍼층 형성이후의 모든 공정은 질소분위기의 글로브박스 내에서 이루어졌으며 활성층위에 음극을 형성하기 위한 공정으로 열 증착법을 사용했다.

음극 증착을 한 후 활성층의 산화를 막기 위해 UV경화제를 사용하여 실링을 했다.

2.3 효율측정

제작한 태양전지의 광전변환 특성평가를 위한 효율측정은 150W Newportriel사의 Xe광원 램프를 사용하였다. 태양광의 지구도달 조건에 부합되도록 사용된 필터는 Air mass (AM)1.5를 사용했다. 이때 빛의 세기는 100mW/cm²(1 Sun)의 광량으로 고정시켰다. 솔라시뮬레이터는 미국의 the National Renewable Energy Laboratory (NREL)에서 인증한 G5 색유리필터의 실리콘 태양전지를 사용하여 빛의 세기와 거리 면적 등에 따른 전류생산의 표준조건을 검증했다. 광전류전압 측정은 Newportriel사의 프로그램으로 측정했다.

3. 결 과

〈표 1〉 온도에 따른 폴리아닐린 저항 특성.

Annealing Temperature (°C)	초기저항값 (Ω/□)	10min Annealing 후 (Ω/□)	변화율 (%)
100	380	449	18.3
110	381	454	19.2
120	383	464	21.2
130	382	477	24.8
140	380	592	55.8

벌크이중결합 태양전지는 p-n 정선의 표면적을 증가하는 장점이 있으나 p형 반도체와 n형 반도체가 섞여있기 때문에 n형 반도체에서 모아진 전자가 전극으로 이동하기 위해서는 반드시 p형 반도체인 고분자 도메인을 만나야 한다. 그러기 위해서는 결정성 높은 P3HT를 유리전이온도 이상으로 열처리하는 post annealing법을 이용하여야 한다.[9~10] 이에 폴리아닐린 박막을 열처리 조건과 동일하게 실험하여 그에 따른 저항변화를 표1에 나타내었다. 온도가 증가함에 따라 면저항도 증가함을 볼 수 있었고 특히 130°C 이상에서 저항의 변화 폭이 커짐을 알 수 있었다. 저항의 증가는 효율과 직결되는 문제이기때 유기태양전지의 소결온도가 140°C라는걸 감안한다면 최소한 140°C까지의 열적 안정성을 확보해야 한다.

〈표 2〉 PANI 물성에 따른 유기태양전지 셀 특성

PANI	Jsc (mA/cm ²)	Voc (V)	FF (%)	EE (%)
Sheet resistance 298Ω/□ Transmittance 86.57%	6.922	0.6093	54.10	2.28%
Sheet resistance 454Ω/□ Transmittance 87.67%	7.225	0.5947	37.42	1.61%

PANI는 공정의 차이로 저항과 투과도의 차이가 생긴다. 두 가지 조건으로 셀을 제작하여 비교 하였다. 표2는 면저항 298Ω/□에 투과도 86.57%의 기관과 면저항 454Ω/□에 투과도 87.67%의 셀로 제작하여 특성을 나타내었다.

표2에서 두 기관의 투과도는 차이가 거의 없지만 면저항의 차이가 나타난다. 면저항에 따라 298Ω/□에서 2.28%가 454Ω/□에서 1.61%의 광전변환효율이 측정되었다. 같은 투과도에서 면저항이 작은 샘플에서 광전변환효율이 크게 나오는 것을 확인할 수 있었다.

〈표 3〉 유기태양전지 셀 특성

	Jsc (mA/cm ²)	Voc (V)	FF (%)	EE (%)
ITO	9.310	0.6025	50.25	2.82%
폴리아닐린	6.922	0.6093	54.10	2.28%

P3HT와 PCBM을 혼합한 유기태양전지를 만들어 ITO전극과 폴리아닐린 전극 두가지 셀을 비교하였다.

표3은 두 전극을 사용하여 만든 태양전지의 광전변환효율과 특성을 나타내었다. 셀들은 면적 0.04cm²로 제작하였고 Electron injection layer가 없이 음극을 증착하여 ITO는 2.82% 폴리아닐린 2.28%의 광전변환효율을 얻었다.

태양전지의 특성을 비교하면 ITO전극의 전류 값이 폴리아닐린의 전류 값보다 크게 나온다. 전류 값의 차이는 폴리아닐린 전극에 비해 ITO 전극의 면저항 값이 작기 때문이다. 면저항이 크면 전공과 전자의 움직임이 원활하지 않게 되어 전류 값이 작아지게 된다.

FF(Fill Factor)값은 폴리아닐린 전극이 약간 높게 측정이 되는데 폴리아닐린 전극은 유기계의 박막이므로 ITO전극의 비해 유기 물질 간의 이방성이 적어 좀 더 높은 값이 측정이 된다.

4. 결 론

ITO전극을 대체하여 전도성 고분자인 폴리아닐린을 전극으로 사용하여 유기 태양전지를 제작해 보았다. ITO전극 셀과 동일한 조건으로 제작하여 광전변환효율 2.28%를 얻었다. ITO전극 보다

낮은 효율을 얻었지만 ITO 대체 전극으로써의 가능성은 확인 하였다.

앞으로의 연구에서 폴리아닐린의 최적화로 면저항을 낮추고, 투과율을 향상하고, 태양전지 제작공정의 개선으로 열로 인한 저항 증가를 막는다면 지금의 효율보다 높은 광전변환효율을 얻을 것이다.

Acknowledgements

이 연구는 기획재정부의 "Direct Writing 기법을 통한 미소부품 제조 기술 개발(5/5)"(2011.01.01~2011.12.31) 연구의 지원으로 수행하였다.

[참 고 문 헌]

- [1] G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelen, F. Wudl, A. J. Heeger, "Polymer Photovoltaic Cells: Enhanced Efficiencies via a Network of Internal Donor-Acceptor Heterojunctions", Science, 270, 1789, (1995)
- [2] S. H. Park, A. Roy, S. Beaupré, S. Cho, N. Coates, J. S. Moon, D. Moses, M. Leclerc, K. Lee, A. J. Heeger, "Bulk heterojunction solar cells with internal quantum efficiency approaching 100%", Nature Photonics, 3, 297, (2009)
- [3] B.C. Thompson, J.M.J. Frechet, "Polymer - Fullerene Composite Solar Cells" Angew. Chem. Int. Ed. 47, 58, (2008)
- [4] Y.H. Zhou, F.L. Zhang, K. Tvingstedt, S. Barrau, F.H. Li, W.J. Tian, O. Inganäs, "Multifolded polymer solar cells on flexible substrates" Appl. Phys. Lett. 92, 233308, (2008)
- [5] S.K. Hau, H.L. Yip, K. Leong, A.K.Y. Jen, "Spraycoating of Ag nanoparticle electrodes for inverted polymer solar cells", Org. Electron., 10, 719, (2009)
- [6] C. Girotto, B.P. Rand, S. Steudel, J. Genoe, P. Heremans, "Nanoparticle-based, spray-coated silver top contacts for efficient polymer solar cells", Org. Electron., 10, 735, (2009)
- [7] S.K. Hau, H.L. Yip, J. Zou, A.K.Y. Jen, "Indium tin oxide-free semi-transparent inverted polymer solar cells using conducting polymer as both bottom and top electrodes" Org. Electron., 10, 1401, (2009)
- [8] Y.F. Lim, S. Lee, D.J. Herman, M.T. Lloyd, J.E. Anthony, G.G. Malliaras, "Spray-deposited poly(3,4-ethylenedioxythiophene) : poly(styrenesulfonate) top electrode for organic solar cells" Appl. Phys. Lett. 93, 193301, (2008)
- [9] M. Reyes-Reyes, K. Kim, and D. L. Carroll, "High-efficiency photovoltaic devices based on annealed poly(3-hexylthiophene) and 1-(3-methoxycarbonyl)-propyl-1-phenyl-(6,6)C61 blends", Appl. Phys. Lett., 87, 083506, (2005)
- [10] W. Ma, C. Yang, X. Gong, K. Lee, and A. J. Heeger, "Thermally Stable, Efficient Polymer Solar Cells with Nanoscale Control of the Interpenetrating Network Morphology", Adv. Func. Mater., 15, 1617, (2005)