

유기 패시베이션 박막이 P3HT:PC₆₁BM 활성층을 갖는 고분자 태양전지의 특성에 미치는 영향

이상희¹ · 박병민¹ · 조양근¹ · 장호정^{1,†} · 정재진² · 피재호³

¹단국대학교 전자전기공학과, ²단국대학교 응용컴퓨터공학과, ³단국대학교 분자생물학과

Effects of Organic Passivation Films on Properties of Polymer Solar Cells with P3HT:PC₆₁BM Active Layers

Sang Hee Lee¹, Byung Min Park¹, Yang Keun Cho¹, Ho Jung Chang^{1,†}, Jae Jin Jung² and Jaeho Pyee³

¹Department of Electronics and Electrical Engineering, Dankook University, Yongin-si, Gyeonggi-do, 448-701, Korea

²Department of Applied Computer Engineering, Dankook University, Yongin-si, Gyeonggi-do, 448-701, Korea

³Department of Molecular Biology, Dankook University, Yongins, Gyeonggi-do, 448-701, Korea

(2014년 12월 9일 접수: 2014년 12월 23일 수정: 2014년 12월 29일 게재확정)

초 록: 재생에너지 광소자로서 스마트 농장 등의 에너지원으로서 고분자 태양전지의 응용이 기대되며 향후 상업화를 위해 효율과 신뢰성 개선이 요구된다. 본 연구에서는 유기 패시베이션 박막을 가지는 헤테로정선 고분자태양전지를 제작하고, 패시베이션 박막이 고분자 태양전지의 특성에 미치는 영향을 조사하였다. 사용된 패시베이션 유기재료로는 폴리비닐알코올과 이크로산 암모늄을 혼합하여 용해한 후 스펀코팅방법으로 P3HT:PC₆₁BM/LiF/Al 기판위에 코팅하여 소자를 제작하였다. 제작된 소자구조는 glass/ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PC₆₁BM/LiF/Al/passivation layer 이며, 140시간 공기 중에 노출 후 전기적 특성을 측정, 비교한 결과, 패시베이션 처리된 고분자 태양전지가 패시베이션 박막 처리되지 않은 소자에 비해 보다 우수한 전기적 특성을 보여주었다. 즉, 패시베이션 처리된 소자의 전력변환효율은 제작직후 3.0%에서 140시간 노출 후 1.3%로 감소한 반면 패시베이션 처리되지 않은 소자의 경우는 동일한 노출조건에서 3.5%에서 0.1%로 급격한 특성저하를 나타내었다.

Abstract: It is required to improve the efficiency and the reliability of the polymer solar cells (PSCs) as the energy saving optical device for the future application of the smart farm facilities. In this study, we fabricated the bulk hetero junction PSCs with organic passivation film layer for the reliability improvement of the devices. The effects of the passivation layer on the electrical properties of the PSCs were studied. The materials of passivation layer are composed of poly vinyl alcohol (PVA) and ammonium dichromate, and the passivation films were fabricated by the spin coating method on the P3HT:PC₆₁BM/LiF/Al substrate. The prepared structure of the device is the glass/ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PC₆₁BM/LiF/Al/passivation layer. The performances of the PSCs with the organic passivation film showed better electrical properties compared with the PSCs without passivation layers. The power conversion efficiency (PCE) values of passivated PSCs decreased from 3.0 to 1.3% after air exposure for 140 hrs. In contrast, the PCE values for the devices without passivation decreased sharply from 3.5 to 0.1% under the same exposure condition.

Keywords: polymer solar cells, organic passivation films, spin coating, power conversion efficiency

1. 서 론

인류가 지구에서 살아가면서 가장 중요한 문제의 하나는 지구환경 변화와 지구가 보유하고 있는 화석연료의 유한성으로 인해, 새로운 대체 에너지를 개발하는 일이다.

태양전지(solar cell)는 태양 에너지를 전기에너지로 변환시켜주는 광전소자이다. 지구 대기층에 도달하는 평균 태양에너지는 1,367 W/m² (AM0 기준)이다. 지구 표면에 도달하는 태양에너지의 총량은 전 세계가 소비하는 총 에너지의 약 10,000배에 해당된다. 이는 에너지변환 효율이

[†]Corresponding author
E-mail: hjchang@dankook.ac.kr

© 2014, The Korean Microelectronics and Packaging Society

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License(<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

10%인 태양전지로 지구 표면을 0.1%만 덮어도 우리가 사용하는 에너지를 전부 공급할 수 있다는 말이 된다. 태양 전지는 사용 재료에 따라 Si 이나 화합물 반도체를 이용하는 무기 태양전지와 나노결정 산화물 입자 표면에 염료가 흡착된 염료감응형 태양전지(DSSC, dye-sensitized solar cell), 전자도너(electron donor)와 전자 액셉터(electron acceptor) 특성을 갖는 유기물질로 구성되는 고분자 태양 전지 (polymer solar cells, PSCs)로 나눌 수 있다. 그 중 PSC 소자는 제조공정에서 플라스틱과 같은 휨성(flexible) 기판을 이용함으로써 스펀 코팅(spin coating), 스크린 프린팅(screen printing), 잉크젯 프린팅(inkjet printing), 미세접촉 프린팅 법 등 저가의 박막 및 대면적 소자제작 방법을 응용할 수 있고, 특히 롤투롤(roll to roll) 공정에 의해 대량의 값싼 연속 용액공정을 실현하여 제조 단가를 크게 낮출 수 있다. 특히, 최근에는 PSC 소자 및 모듈시스템을 이용하여 사물인터넷(internet of things, IoT) 분야로서 스마트 농장(smart farm)용 청정 에너지 소자로 활용하려는 연구도 고려되고 있다. 한편, 고분자 태양전지의 여러 장점에도 불구하고 고분자 유기재료는 산소, 물, 열에 대한 저항이 낮아 수명이 짧고 재료의 에너지갭이 커서 태양광 스펙트럼 흡수영역이 매우 제한적으로 나타난다. 또한 전자-정공의 싸인 엑시톤(exciton)의 결합에너지가 커서 전하분리가 어려운 문제점이 있다. 따라서 고분자 물질을 사용한 유기소자의 경우 유기물질 자체의 특성을 고려할 때 패시베이션(passivation) 공정이 매우 중요하다. 특히 패시베이션 박막은 대기 중의 산소가 유기 반도체 활성층으로의 침투를 차단하여 PSC 소자의 수명 연장을 위해 꼭 필요하며 만약 유기 반도체 활성층에 산소, 수분 등이 침투되면 소자의 급격한 성능저하로 인해 올바른 동작을 기대할 수 없게 된다.^{1,4)} 패시베이션 박막으로 사용되는 여러 물질중에 폴리비닐알코올(poly vinyl alcohol, PVA)은 대표적인 수용성 유기물질이며 이크롬산암모늄(ammonium dichromate)을 혼합하게 되면 감광성을 가지게 된다. 감광성 PVA를 자외선(ultra violet, UV)에 노출시키게 되면 중합반응(cross-linked reaction)을 일으키게 되며, 중합된 PVA 물질은 물에 용해되지 않는 특성을 가지고 있다. 또한 강한 수소 결합을 하고 있기에 산소의 차단 능력이 뛰어난 물질로 알려져 있다.⁵⁾ 이러한 이유로 감광성 PVA를 포토리소그래피 공정에 포토레지스트(photo resist, PR) 대신에 사용될 수 있으며, 유기 반도체 활성층으로 산소 침투를 효율적으로 차단하는 패시베이션 막에 이용될 수 있다.^{6,7)} 그러나 PVA와 이크롬산암모늄을 사용하여 유기태양전지에 적용하여 노출 시간에 따른 경시변화를 체계적으로 조사한 연구는 많지 않다. 본 논문에서는 PSC소자의 단점중의 하나인 외부환경에 취약한 소자의 수명을 연장하고 PVA와 이크롬산암모늄을 사용한 유기 패시베이션박막 형성의 유·무에 따라서 제작 직후와 시간 경과에 따른 PSC 소자의 전기적 특성 변화를 비교, 조사하였다.

2. 실험 방법

PSC 소자에 주로 사용 되고 있는 bulk hetero junction (BHJ) 구조^{8,9)}를 가지며, PSC 소자의 단점중의 하나인 짧은 수명을 개선하기 위한 패시베이션 공정을 통한 PSC 소자를 제작한 후 전기적 특성을 비교하고 측정하였다. 패시베이션 박막 형성 공정을 한 PSC 소자는 아래층부터 순서대로 substrate/anode(ITO)/PEDOT:PSS/photoactive layer/cathode/passivation layer 구조로 제작하였다.

2.1. PSC 소자 제작

PSC 소자기판을 위해 ITO (indium tin oxide)/glass 기판을 사용하였다. 기판의 표면 상태에 따라 그 위에 형성되는 박막의 성질에 많은 영향을 준다, 예를 들면 기판의 표면 평탄도가 좋지 않을 경우 그 위에 형성되는 막은 균등한 막의 두께를 갖기 힘들다. 따라서 수송층을 생성하기 전에 세정 및 세척 과정은 기판의 불순물을 제거하고 ITO 투명 전극과의 계면 향상을 위해서 필요한 순서이다. ITO/glass 기판 세정은 탈이온수, 아세톤(acetone), 메탄올(methanol), 이소프로필알콜(isopropylalcohol) 세정액을 사용하였고 초음파세척기를 이용하여 30°C의 중탕에서 5분간 세척을 하였다. 이후 자외선 처리(UV cleaning)를 15분 동안 진행하여 ITO 표면에 잔존하는 유기물이나 불순물을 제거하고 표면 거칠기를 개선 시켜 투명 박막과 유기 박막과의 전기적 특성을 향상시키고자 전처리를 실시하였다. 기판 세척후 사용된 ITO/glass 기판은 패터닝된(patterned glass) ITO의 면 저항은 약 12~15 Ω/□ 이었으며, 패시베이션 유·무에 따른 특성 변화를 조사하기 위한 패터닝된 기판을 준비하였으며 Fig. 1에 패터닝된 ITO 투명 전극기판과 소자의 평면 구조를 보여주고 있다. PSC 소자의 광활성층(photoactive layer)을 제작하기 위해 정공수송층 재료로는 전도성 고분자 물질인 PEDOT:PSS [poly(3,4-ethylenedioxythiophene):polystyrene sulfonate] (Clevios AI 4083, H.C. Starck)를 이용하였으며, 전자도너 물질로서 P3HT [poly(3-hexyl thiophene)]를, 전자액셉터 물질로는 PC₆₁BM (phenyl C₆₁ butyric acid methyl ester)을 각각 사용하였다. 도너와 액셉터 물질은 유기용매인 클로로벤젠(chlorobenzene)을 사용하여 용액으로 합성하였다. 두 종류의 활성물질에 대해 60°C 온도에서 8시간 동안 교반한 후 1:0.7 wt% 비율로 혼합한 후 다시 6시간 동안 교반하여 광활성층 용액을 제조하였다. 활성층 소자의 보호를 위해 패시베이션층으로 사용된 유기재료는 수용성 유기물질인 PVA(polyvinyl alcohol)와 수용성 무기물질인 이크롬산 암모늄(ammonium dichromate)을 사용하였다. 두 재료의 용매로는 탈이온수(deionized water)를 사용하였으며, PVA의 녹는점을 고려하여 100°C의 탈 이온수를 사용하였고 PVA와 이크롬산암모늄을 각각 9:0.035 wt%의 배합비로 혼합하여 100°C의 탈이온수에 용해한 후 90°C 온도에서 패시베이션 용액 재료를 48시간 교반하여

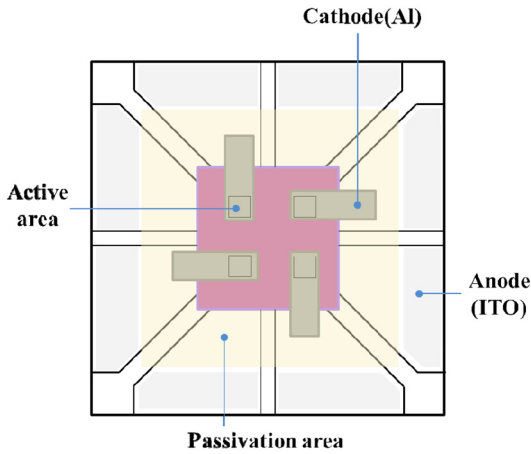


Fig. 1. Schematic drawing of the patterned substrates, showing plane view of the device structure.

패시베이션 용액을 준비하였다. 정공 수송층의 역할을 하는 PEDOT:PSS를 4000 rpm의 속도로 40초 동안 회전하면서 ITO/glass 기판위에 스핀 코팅하였으며, PEDOT:PSS 박막의 두께는 약 40 nm를 나타내었다. 다음으로 준비된 P3HT:PC₆₁BM 광활성층 용액으로 PEDOT:PSS 정공 수송층 위에 약 900 rpm의 속도로 5초 동안 스핀코팅 방법으로 광활성 박막을 형성하였다. 증착된 PSC 소자는 진공 오븐(vacuum oven)으로 옮겨져 130°C에서 8분 동안 건조 및 저온 열처리(annealing)를 실시 한다.¹⁰⁾ 그 후 ITO와 광활성층으로 인해 단락 되는 것을 방지하기 위해 습식 식각을 하였으며 잔존하는 아세톤은 진공오븐을 이용하여 건조하였다. 이때 광활성층의 두께는 약 220 nm를 나타내었다.

마지막으로 유기 광활성층 박막 위에 버퍼층(buffer layer)으로서 LiF 막을 약 1 nm 두께로 증착한 후 음극으로서 Al 금속막을 약 150 nm의 두께로 제작하였다. LiF, Al 박막은 5×10⁻⁷ Torr의 진공 챔버에서 진공 열증착(vacuum thermal evaporation) 방식을 이용하여 형성하였다.

2.2. 유기 패시베이션층의 형성

음극(Al) 전극이 증착된 PSC 소자위에 산소나 다른 불

순물들이 침투하는 것을 차단하기 위하여 준비된 패시베이션 용액(PVA:ammonium dichromate)을 사용하여 스핀 코팅 방법으로 패시베이션 박막을 형성하였다. 이때 2000 rpm의 속도로 60초 동안 회전하여 스핀코팅을 실시하였고, 80°C에서 5분 동안 건조하였다. 패시베이션막은 절연체이므로 음극이 증착된 부분이 닿지 않도록 습식 식각을 통하여 Al 음극과 ITO 양극에 흐르는 전류와 전압을 측정할 수 있게 하였다. 습식 식각은 면봉과 탈이온수를 이용하여 Fig. 1에 나타낸 가장자리 부분을 물리적으로 식각하여 전류와 전압을 측정을 가능하도록 하였다. 소자의 가장자리부분이므로 광활성층에 영향을 미치지 않는다. 습식 식각을 한 후에 코팅된 패시베이션막에 대해 중합반응(cross link)을 하기 위해 노광기(stepper)를 이용해서 자외선을 15초 동안 노출 하였으며 마지막으로 진공오븐에서 120°C에서 30분 동안 저온 열처리 공정을 실시 하였다.

Fig. 2는 (a) 유기 패시베이션박막을 가진 PSC 소자와 (b) 유기 패시베이션 박막을 갖지 않는 PSC 소자에 대한 단면 구조도를 나타내었다.

2.3. PSC 소자의 측정

용액 공정으로 제작된 PSC 소자에 대해 solar simulator(ORIEL)와 I-V tester (KEITHELY SMU2400)를 이용하여 전기적 특성을 측정하였다. Solar simulator는 150W의 광원을 갖는 Xe lamp를 포함하고 있다. Solar simulator로 측정할 수 있는 항목은 전력 변환효율(power conversion efficiency, PCE), 충전율(fill factor, FF), 단락전류(short circuit current, Jsc), 개방전압(open circuit voltage, Voc)이다. Solar simulator의 광원의 세기를 AM 1.5조건과 100 mW/cm² 강도의 광원을 내기 위해 장비의 제조사인 ORIEL의 reference cell을 이용하여 기준 광원의 세기를 평준화하여 측정하였다. PSC 소자에 대해 제작 직후(초기 상태)에서 소자의 전기적 특성을 측정하였으며, 동시에 10, 30, 50, 60, 76, 140시간 이후에 동일한 PSC 소자에 대해 각각 전기적 특성을 측정하여 비교, 평가 하였다. 이를 통해 유기 패시베이션 박막 처리가 PSC 소자의 특성에 미치는 영향을 조사하였다.

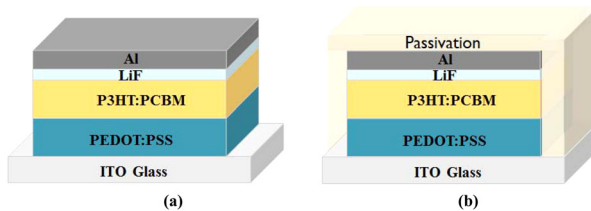


Fig. 2. Schematic structures of the PSC devices (a) without passivation and (b) with passivation film layers.

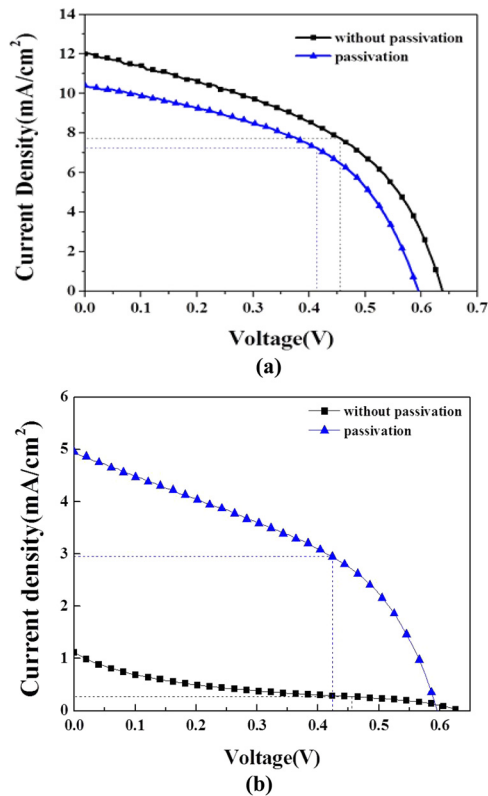


Fig. 3. Current density versus voltages (J-V) characteristics of PSC devices with and without organic passivation layers. The PSC devices were measured (a) for as-prepared condition (without delay after preparation) and (b) after 140 hours under the air exposure.

3. 결과 및 고찰

PSC 소자의 수명을 연장하기 위해 패시베이션 층을 형성함으로써 시간 경과에 따라 패시베이션막의 유·무에 따른 PSC 소자의 전기적 특성 변화를 알아보았다.

Fig. 3은 패시베이션 막을 가진 소자와 그렇지 않은 소자에 대해 (a) 제작한 직후와 (b) 140시간 공기중에 노출한 후 측정된 전류밀도-전압 특성 곡선(current density versus voltage, J-V)을 보여주고 있다.

제작한 직후 초기에는 유기 패시베이션 막을 형성한 PSC 소자의 J_{sc} , V_{oc} 및 FF 값은 각각 10.4 mA/cm^2 , 0.595 V 와 48.4% 를 각각 나타내었다. 또한 PCE 값은 3.0% 를 얻을 수 있었다. 패시베이션 박막 처리된 소자를 공기 중에 노출하여 시간 경과에 따른 전기적 특성변화를 측정한 결과 시간이 경과함에 따라 전기적 특성 값은 서서히 저하되는 것을 확인하였다. 즉, 140시간 경과 후 J_{sc} , V_{oc} 및 FF 값은 각각 4.9 mA/cm^2 , 0.593 V 와 42.4% 를 각각 나타내어 단락전류의 급격한 하락을 가져오는 것을 확인할 수 있었다. 또한 PCE 효율은 3.0 에서 1.3% 로 역시 크게 낮아지는 경향을 보여주었다. 한편, 패시베이션 막을 형

성하지 않은 PSC 소자의 제작직후에 측정된 J_{sc} , V_{oc} 및 FF 초기 값은 각각 12.4 mA/cm^2 , 0.636 V 와 46.0% 를 보여주었다. 또한 PCE 값은 3.5% 를 얻을 수 있었다. 패시베이션 막을 갖지 않은 소자에 대해 같은 조건으로 공기중에 노출하여 전기적 특성을 측정한 결과, 패시베이션 박막 처리된 PSC 소자에 비해 특성변화가 더욱 급격히 저하됨을 알 수 있었다. 즉, 공기중에서 140시간 경과 후 J_{sc} , V_{oc} 및 FF 값은 각각 1.1 mA/cm^2 , 0.636 V 와 23.8% 를 각각 나타내었으며 PCE 값은 0.1% 로 모든 전기적 특성이 급격히 낮아지는 경향을 보여 주었다. 즉, 패시베이션 처리된 PSC 소자의 경우에 비해 패시베이션 처리되지 않은 소자가 공기중에 더욱 취약하여 패시베이션 용액이 고분자 태양전지소자에 대해 어느 정도 보호막으로서 역할을 가져다 주는 것으로 확인 되었다. 한편, 패시베이션 처리된 소자에서도 시간 경과에 따라 비교적 커다란 특성 저하를 가져온 것은 유기 패시베이션 재료인 PVA와 이크롬산 암모늄이 수용성으로써 용매제로 탈이온수를 사용하였기 때문에 PSC 소자의 음극과 유기재료를 부분적으로 산화시키고 불순물로써 반응하였기 때문으로 판단된다.

유기패시베이션 막의 유·무에 따른 PSC 소자의 전기적 특성을 비교한 표를 Table 1에 정리하였다. 즉, Table 1에는 (a) 패시베이션 처리되지 않은 PSC 소자와 (b) 패시베이션 처리된 PSC 소자의 공기중에 노출시간 별 전기적 특성 (J_{sc} , V_{oc} , FF 및 PCE) 변화를 보여주고 있다.

노출 시간별 특성 변화 측정 결과, 약 13시간 경과 후에는 패시베이션막을 형성한 PSC 소자와 그렇지 않은 PSC 소자 모두 PSC 값의 변화가 거의 없음을 확인하였

Table 1. Electrical properties of the PSC devices (a) without passivation and (b) with passivation film layer according to the air exposure times.

(a)				
Time(hrs)	$J_{sc}(\text{mA/cm}^2)$	$V_{oc}(\text{V})$	FF(%)	PCE(%)
0	12.0	0.636	46.0	3.5
10	10.2	0.636	45.9	3.0
30	9.1	0.636	44.7	2.6
50	7.9	0.636	44.1	2.2
60	7.4	0.636	42.7	2.0
76	6.5	0.636	43.5	1.8
140	1.1	0.636	23.8	0.1
(b)				
Time(hrs)	$J_{sc}(\text{mA/cm}^2)$	$V_{oc}(\text{V})$	FF(%)	PCE(%)
0	10.4	0.595	48.4	3.0
10	10.1	0.595	48.6	2.9
30	10	0.595	48.2	2.9
50	9.3	0.595	48.3	2.7
60	9.2	0.595	48.2	2.6
76	8.7	0.595	47.8	1.3
140	4.9	0.595	42.4	1.3

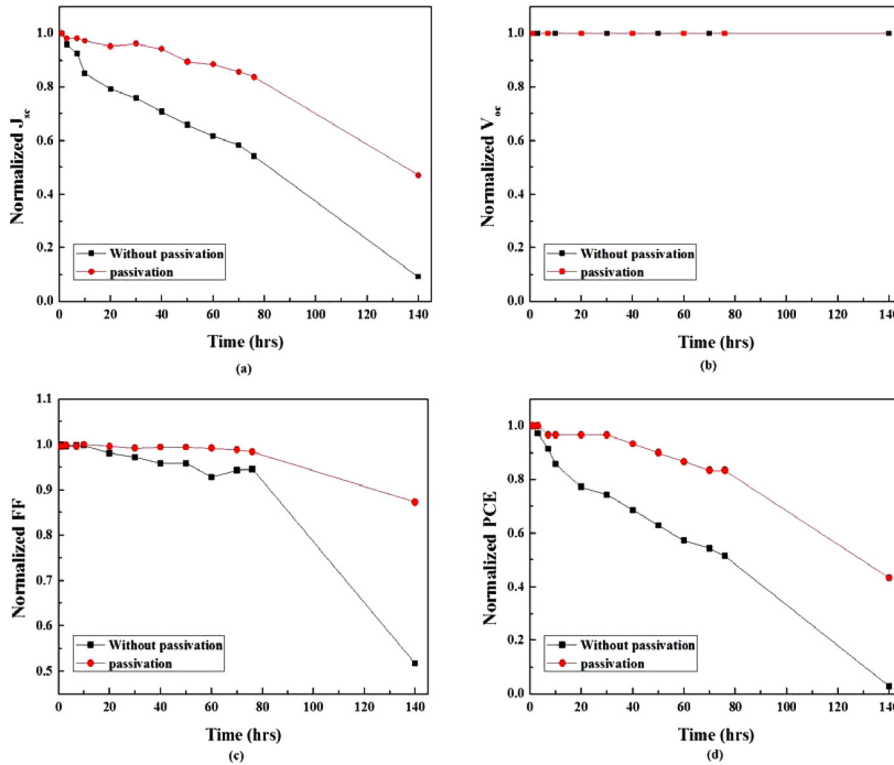


Fig. 4. Normalized electrical values of (a) short circuit current density (J_{sc}), (b) open circuit voltage (V_{oc}), (c) fill factor (FF) and (d) power conversion efficiency (PCE) for the PSC devices without and with passivation film layers.

다. 그러나, 패시베이션 처리된 PSC 소자의 경우 76시간 경과후에 약 16%의 PCE 값의 저하를 가져온 반면, 패시베이션 처리되지 않은 소자의 경우 30시간 경과후에 약 26%의 PCE 값을 변화를 나타내었다. 이들 결과로부터 유기 패시베이션 박막 처리를 소자의 음극 전극위에 실시함으로써 소자의 수명 향상에 기여하였음을 확실히 보여주고 있다.

Fig. 4는 패시베이션 처리된 소자와 패시베이션 처리되지 않은 소자에 대해 (a) J_{sc} , (b) V_{oc} , (c) FF 그리고 (d) PCE 값들에 대해 표준 값으로 일반화(normalized)하여 공기중에 노출 시간에 따른 각각의 전기적 특성을 구분하여 그래프로 정리하였다. 그래프에서 잘 보여 주듯이 모든 전기적 특성 값에 있어서 패시베이션 박막을 형성한 PSC 소자의 특성 값은 완만하게 감소하는 경향을 보여주고 있으나, 패시베이션 박막을 갖지 않는 소자의 경우는 전기적 특성 값들이 급격히 감소하는 경향을 볼 수 있다. 또한 노출 시간경과에 따른 유기 패시베이션 박막의 AFM (atomic force microscopy) 및 SEM(scanning electron microscopy) 표면 형상 변화를 관찰하여 패시베이션 박막의 표면 상태가 소자의 전기적 특성에 미치는 영향을 추가적으로 조사하고자 한다.

4. 결 론

P3HT:PC₆₁BM 고분자 물질을 광활성층으로 사용한 벌

크헤테로접합(bulk hetero junction) 구조의 고분자태양전지(polymer solar cells, PSC)를 스핀코팅법으로 제작하였다. 소자의 수명과 신뢰성 향상을 위해 음극 전극위에 poly vinyl alcohol (PVA)와 ammonium dichromate 유기 물질을 혼합한 유기 패시베이션(passivation) 박막을 형성한 후, 패시베이션 막을 형성하지 않은 PSC 소자와 전기적 특성을 비교, 평가하였다. 여러 항목의 전기적 특성, 즉 단락전류밀도(J_{sc}), 개방전압(V_{oc}), 충실인자 (FF) 및 전력 변환효율(PSC)을 노출 시간 별(0~140 시간)로 비교한 결과, 유기 패시베이션 박막을 형성한 PSC 소자가 패시베이션 박막을 갖지 않는 소자에 비해 보다 우수한 보호(신뢰성) 특성을 나타내었다. 즉, 140시간 이후에 측정된 결과 패시베이션이 형성된 PSC 소자의 경우 PCE 값이 3.0에서 1.3%로 낮아졌으나, 패시베이션을 형성하지 않은 소자의 경우는, 3.5에서 0.1%로 매우 크게 감소하였다. 이를 통해 유기 패시베이션 박막이 PSC 소자 내부로 산소와 수분의 침투를 어느 정도 효과적으로 방지하여 소자의 수명 연장에 기여한 것으로 판단되었다.

Acknowledgements

This work was carried out with the support of “Cooperative Research Program for Agriculture Science & Technology Development (Project title: Development of a model for optimal growth management of crops in protected horticulture,

Project No. PJ010549)” Rural Development Administration, Republic of Korea. This work was supported by the ICT R&D Program of MSIP/IITP (B0101-14-0059, Human Resource Development Program for Future Internet).

References

1. B. S. Ong, Y. Wu and P. Liu, “Design of high-performance regioregular polythiophenees for organic thin-film transistors”, *Proceedings of the IEEE*, 93, 8 (2005).
2. D. Li, E. J. Vorkent, R. Nortrup, H. S. Moon, H. Katz and Z. bao, “Humidity effect on electrical performance of organic thin-film transistors”, *Appl. phys. Lett.*, 86, 042105 (2005).
3. Y. Qiu, Y. Hu, G. dong, L. Wang, J. Xie and Y. Ma, “High-mobility thin-film transistors based on aligned carbon nanotubes”, *Appl. Phys. Lett.*, 83, 1644 (2003).
4. R. Ye, M. Baba, K. Suzuki, Y. Ohishi and K. Mori, “Effects of O₂ and H₂O on electrical characteristics of pentacene thin film transistors”, *Thin Solid Films*, 464, 437 (2004).
5. D. H. Nam, K. D. Park, J. H. Park and K. Y. Han, “Simultaneous patterning and passivation of P3HT-OTFTs with photosensitive poly vinyl-alcohol(PVA) layer”, *J. KIEEME*, 21(5), 426 (2008).
6. J. H. Schon, “On the stability of organic field-effect transistor materials”, *Applied Physics Letters*, 79(25), 4163 (2001).
7. M. G. Kane, J. Campi, M. S. Hammond and F. P. Cuomo, “Analog and digital circuit using organic thin-film transistors on polyester substrates”, *IEEE Electron Device Letters*, 21(11), 534 (2000).
8. K. H. Kim, S. C. Gong and H. J. Chang, “Effects of anode buffer layers on the properties of organic solar cells”, *Thin Solid Films*, 521, 69 (2012).
9. S. K. Jang, S. C. Gong and H. J. Chang, “Effects of various solvent addition on crystal and electrical properties of organic solar cells with P3HT:PCBM active layer”, *Synth. Met.*, 162, 426 (2012).
10. S. H. Kim, J. Y. Choi and H. J. Chang, “Fabrication and Characterization of Organic Solar Cells with Gold Nanoparticles in PEDOT:PSS Hole Transport Layer”, *J. Microelectron. Packag. Soc.*, 20(2), 39 (2013).