

용액법 기반의 유기태양전지 제작을 위한 투명전극 개발

이수민, 강문희 

충북대학교 전자공학부

Investigation of Transparent Electrodes for Solution-Processed Organic Solar Cells

Sumin Lee and Moon Hee Kang

School of Electronics Engineering, Chungbuk National University, Cheongju 28644, Korea

(Received January 15, 2021; Revised January 21, 2021; Accepted January 25, 2021)

Abstract: In this study, composite transparent electrodes were fabricated either from a conductive polymer poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonate) (PEDOT:PSS) or silver nanowire (AgNW). Three transparent electrodes such as PEDOT:PSS, PEDOT:PSS and AgNW mixture, and AgNW were fabricated. As for a transparent electrode, measured sheet resistance values were 89.6, 60.6 and 28.6 Ω/sq , and the transmittance values were 80.2, 82.0 and 83.8% while surface roughness (R_q) values were 4.1, 8.1, 20.4 nm for PEDOT:PSS, PEDOT:PSS and AgNW mixture, and AgNW, respectively. To verify the overall performance of these composite electrodes, we applied these electrodes to the top electrode of the solution-processed organic solar cells (OSCs). PEDOT:PSS provided the best performance with a fill factor (FF) of 51.2% and a photoconversion efficiency (PCE) of 2.2%, while traditional metal top electrode OSC provided FF of 60.5% and PCE of 3.1%.

Keywords: Transparent electrode, PEDOT:PSS, Silver nanowire, Solution-processed, Organic solar cell

1. 서론

유연하고 투명한 전자소자들에 대한 필요성이 증가함에 따라, 핵심인 투명 유연전극에 대한 관심 또한 높아지고 있다. 투명 유연전극으로 전도성 고분자 [1-8], 금속 나노선 [9,10], 그래핀 [11], 금속 그리드 [12] 등 다양한 대안들이 연구되고 있는데, 핵심은 전도성과 투과도의 개선이다. 투명전극으로 널리 사용되고 있는 indium tin oxide (ITO)는 투과도 90% 이상에, 높은 전도성 $>2,500 \text{ S/cm}$ 을 가지고 있으나 [13,14], 부서지기 쉽고 높은 공정비용으로 인해 저비용의 유연한 투

명전극에 대한 연구 개발이 활발하다.

본 연구에서는 저비용과 유연성의 확보를 위해 용액 공정이 가능하고, 광 투과율과 전기전도도의 조절이 용이한 전도성고분자 물질인 poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonate) (PEDOT:PSS)와 금속 나노선 물질인 실버 나노와이어(AgNW)를 기반으로 한 투명 유연 전극의 제작과, 유기소자로의 적용이다. 투과도와 전도도를 개선하기 위해, PEDOT:PSS와 AgNW를 혼합하거나 첨가제의 추가를 통해 다양한 투명전극을 제작하고 특성을 평가하였다. 개발된 투명 전극은 다양한 유기 광전소자로의 적용이 가능하데, 본 연구에서는 역구조 유기태양전지를 제작하여 개발한 투명전극을 anode 상부 전극으로 적용하였다 [15,16].

PEDOT:PSS와 AgNW는 spin- 혹은 spray-coating [17] 방식을 이용한 간단한 도포와 이후 수분의 $\sim 100^\circ\text{C}$ 열처리만으로 박막 형성이 가능하여 양산 대응 가능한

✉ Moon Hee Kang; moonhee@chungbuk.ac.kr

투명 전극으로서 관련 연구개발이 활발하고, 동시에 유연성도 가지고 있어 폴더블 폰 등 다양한 응용제품으로의 개발이 기대된다. 또한, 저비용 공정 및 양산가능성을 고려해, 본 연구에서 진행된 투명 전극과 유기태양전지의 제작은 고순도의 질소로 충전된 glove box가 아닌, 대기 중에서 용액공정만으로 진행되어, 높은 비용 효율성을 갖춘 장점이 있다.

2. 실험 방법

투명전극이 적용된 역구조 유기태양전지의 제작은 cathode 전극과 기판으로 ITO (150 nm, 10 Ω /sq)가 코팅된 glass 기판을 사용하였다. 그 다음은 ITO glass를 초음파 분산기를 이용하여 acetone과 isopropyl alcohol에서 10 min 동안 세척하여 오염물질을 제거하였다. 세척을 마친 ITO glass 기판 위에 ZnO electron transport layer (ETL) 형성을 위하여, Zinc acetate (Alfa Aesar), ethanolamine (Sigma-Aldrich), ethyl alcohol (DAEJUNG)을 혼합한 solution을 2,000 rpm에서 30초 동안 스펀코팅 시킨 후, hot plate를 이용하여 200°C에서 열처리하였다. 이후 DI water에 0.1 wt%로 희석된 polyethylenimine ethoxylated (PEIE) solution을 4,500 rpm에서 30초 동안 스펀코팅 시킨 후 100°C에서 10분간 열처리하였다.

Bulk heterojunction active layer 형성은, donor 물질로 poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl), (P3HT, Lumtec LT-S909), acceptor 물질로 (6,6)-Phenyl-C61 butyric acid methyl ester (PCBM, Lumtec LT-S905), 용매로 1,2-dichlorobenzene (Alfa Aesar)를 혼합한 solution을 400 rpm에서 30초 동안 스펀코팅 시킨 후, 130°C에서 10분간 열처리하여 형성하였다.

마지막으로, hole transport layer (HTL)와 anode 전극의 동시 형성을 위해 개발한 투명전극(PEDOT:PSS와 AgNW의 단독 혹은 혼합)을 적용하였다. PEDOT:PSS로는 전도성이 우수한 제품명 PH 1000 (Heraeus Clevios™)을, AgNW로는 Flexiowire2020a (Flexio, 지름: 20 nm, 길이 20 μ m)를 사용했다. PH 1000 단독으로는 전도도가 충분하지 않아, 전도도 개선을 위해 ethylene glycol (EG)을 첨가제로, 균일한 도포를 위해 계면활성제인 fluorosurfactant (Capstone™ FS-31)을 추가하였다. 투명전극은 PH 1000, 1:1 (vol%) PH 1000+AgNW, AgNW의 3가지 조건이며, 도포 조건은 PH 1000은 1,000 rpm에서, PH 1000+AgNW와 AgNW

는 800 rpm에서 진행하였다. 도포 이후 각 조건들 모두 hot plate를 이용하여 130°C에서 30분간 열처리했다.

투과도 측정은 tungsten halogen lamp (SL1, Stellar Net Inc) 광원과 fiber optic spectrometer (BLUE-Wave, StellarNet Inc)를 이용하여, 대기상태를 100%로 하여 측정하였다. 면저항은 4-point probe와 Keithley 2440 sourcemeter를 이용하였고, I-V 특성은 AM1.5G spectrum (세기 100 mW/cm²)의 class A solar simulator에서 측정하였다. 마지막으로 atomic force microscopy (AFM) 이미지는 Bruker Dimension ICON을 사용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 개발한 투명전극의 표면 거칠기

개발된 투명전극의 거칠기를 비교하기 위해, 각 각의 투명전극으로 제작한 최종 태양전지의 표면 거칠기를 AFM으로 측정하였다(그림 1). RMS 거칠기(Rq) 값은 PH 1000=4.1 nm, PH 1000+AgNW=8.1 nm, AgNW=20.4 nm로, 표면의 균일성은 예상대로 PH 1000이 가장 우수했고 반면에 AgNW가 가장 거칠었다. AgNW의 Rq 값은 은나노선의 지름인 20 nm와 유사한 값으로 측정되었다. PH 1000+AgNW의 Rq 값은 PH 1000과 AgNW의 사이였다.

PH 1000의 경우 평균 거칠기 4.1 nm로, 하부 전극으로 사용하여도, ~100 nm 정도 두께의 상부 박막을 뚫지 않을 정도의 거칠기를 보여주었다. 반면에 AgNW의 경우는 >20 nm 정도의 거칠기로, 상부전극으로는 문제가 없으나, 하부 박막으로 쓰이기 위해서는 추가적인 평탄화 과정이 필요할 것이다. PH 1000+AgNW는 둘 사이의 평균값을 보여주는 만큼, PH 1000의 함량에 따라, 평균 거칠기를 조절할 수 있을 것이다.

3.2 개발한 투명전극의 면저항 측정

PH 1000 PEDOT:PSS는 전도성 전극 제작을 위한 고분자 물질이지만, 순수한 PH 1000의 전도성은 매우 낮다. 이유는, 양으로 대전된 PEDOT과 음으로 대전된 PSS의 coulomb의 힘에 의해서다. Coulomb의 힘을 감소시켜 전도성을 개선하기 위해 유기용매를 추가해 screen 효과를 주거나, PSS 함량 감소를 위해 산을

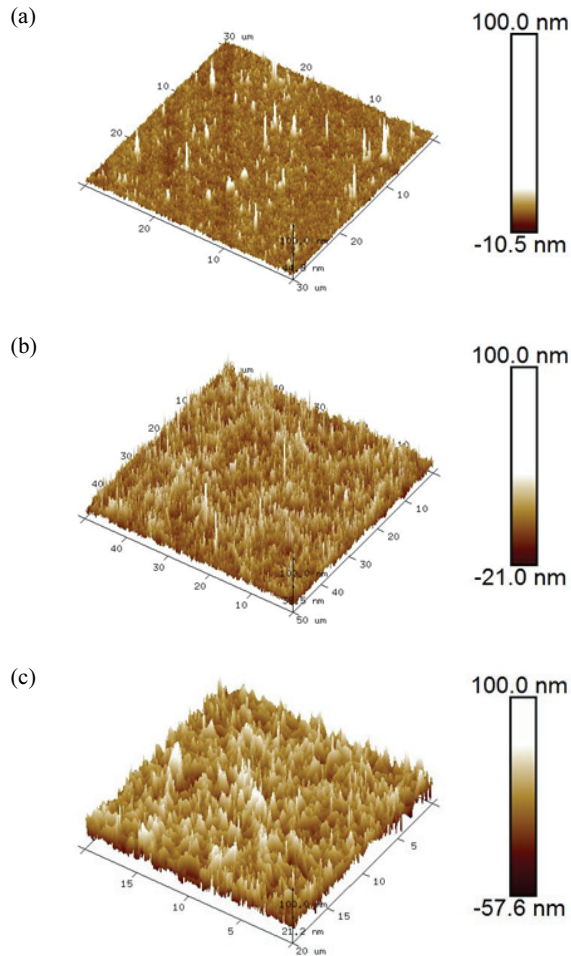


Fig. 1. AFM images of the final solar cells with developed transparent electrodes (a) PH 1000, (b) PH 1000+AgNW, and (c) AgNW.

추가하는 선행 연구가 있다 [8]. 본 연구에서는 유기용매인 EG를 추가하여 screen 효과를 통해 PH 1000의 전도성을 개선하였다 [18].

개발한 투명전극의 전극으로의 성능 평가는 면저항 측정을 통해 이루어졌다. 면저항 측정은 4-point probe를 이용하였고, 액상형 전극의 도포 균일도 평가를 위해, contour plot (그림 2)으로 표현했다. Spin coater를 이용한 공정의 특성상 가운데 부분의 두께가 두꺼워 면저항이 작고, 가장자리로 갈수록 두께가 얇고 면저항 또한 증가하는 것을 발견할 수 있었다. 평균 면저항은 AgNW: $28.6 \pm 5.7 \text{ } \Omega/\text{sq}$, PH 1000+AgNW: $60.6 \pm 5.8 \text{ } \Omega/\text{sq}$, PH 1000: $89.6 \pm 8.7 \text{ } \Omega/\text{sq}$ 로, AgNW가 가장 낮고 균일했다. 또한 PH 1000과 AgNW를 1:1 비율로 혼합하여 제작한 전극의 면저항 값은 $60.6 \text{ } \Omega/\text{sq}$ 로 AgNW

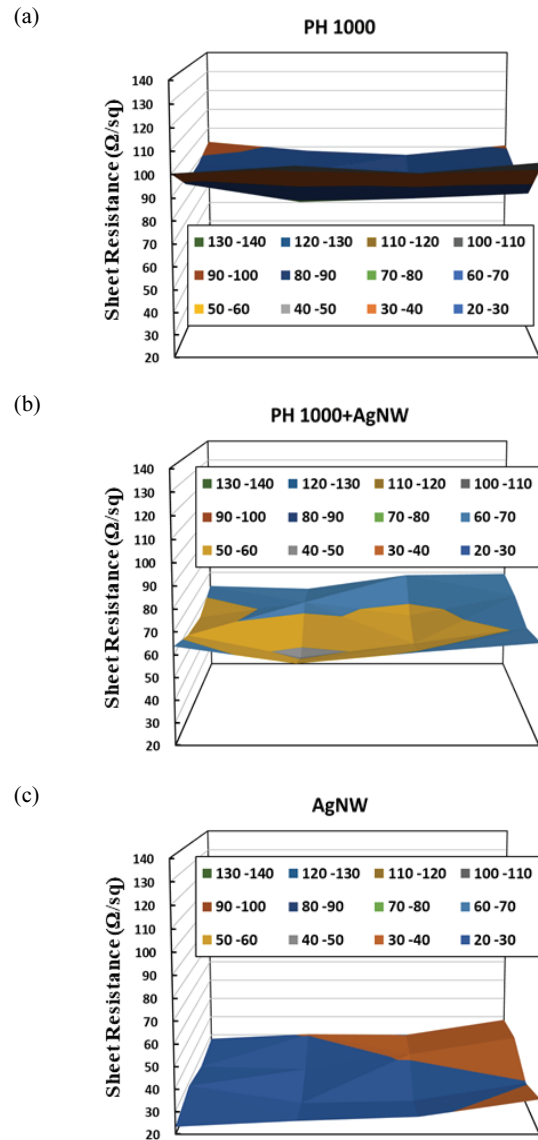


Fig. 2. Sheet resistance contour plot of the developed transparent electrodes (a) PH 1000, (b) PH 1000+AgNW, and (c) AgNW.

와 PH 1000 전극의 면저항의 평균값과 유사했다.

투명전극의 면저항을 감소시키기 위해서는, 단순히 두께를 증가시키면 되는데, 이는 부가적으로 투과도를 함께 증가시키게 된다. 투명전극으로 쓰이기 위해서는, 투과도 > 80% 이상이 요구되기 때문에, 투과도 > 80%를 달성하기 위한 면저항 값이 결정되게 된다. 그림 2의 면저항 값은 투과도 > 80% 이상 조건에서의 면저항 값들이다.

3.3 개발한 투명전극의 광학적 특성(투과도)

그림 3은 제작한 투명전극의 가시광 영역(400~700 nm)에서의 투과도 곡선이다. 가시광 평균 투과도는 AgNW가 가장 높은 87.8%를 보여주었고, PH 1000은 80.2%로 가장 낮았다. PH 1000+AgNW는 82.0%로 AgNW와 PH 1000의 평균값과 유사하다. 3가지 조건 모두 평균 투과도 80% 이상으로 투명 전극으로서 우수한 광학적 특성을 보여주었다. 또한, PH 1000, AgNW 혼합물의 투과도 값을 통해, PH 1000과 AgNW의 함량 조절을 통해서, 평균 투과도의 조절이 가능함을 알 수 있다.

AgNW의 경우는 평균 투과도가 80%를 상회하기 때문에, 두께 증가에 따른, 평균 투과도의 변화를 보기 위해, 두께를 100 nm에서 130 nm로 증가시켰고, 그 결과 투과도는 87.8%에서 83.8% 정도로 4% 감소하였다. 전극 두께의 100 nm에서 130 nm의 증가는 면저항의 1.3배 감소를 의미하기에, 투과도 4%의 희생으로 전도도의 1.3배 증가의 효과를 얻을 수 있었다. 이 이상의 두께 증가는 AgNW의 점도에 따른 공정의 어려움과, 투과도 80% 미만 달성으로 인해서 시행하지 않았다.

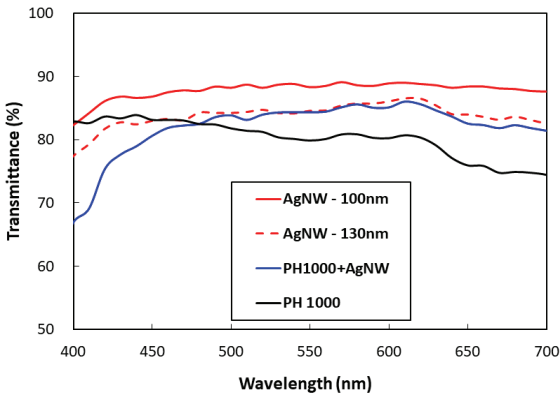


Fig. 3. Transmittance of the developed transparent electrodes in the range of visible light.

3.4 개발한 투명전극을 적용한 용액법 기반 유기태양전지의 I-V 특성

전도성 고분자 물질과 AgNW로 제작한 투명전극의 적합성을 검증하기 위하여, 개발한 투명전극을 상부 anode 전극으로 적용하여 유기태양전지를 제작하였다.

적용한 투명전극은 PH 1000과 AgNW 두 종류 이다. 개발한 투명 전극을 상부 전극으로 사용하기 위해, 태양전지는 inverted 구조를 채택하였다. 그림 4는 제작한 inverted 구조의 유기태양전지 구조 모습이다.

유기태양전지의 light I-V 특성은, AM1.5G 스펙트럼(100 mW/cm²) 하에서 class A solar simulator를 사용하여 측정하였고, 표 1에는 태양전지 특성 변수가, 그림 5에는 I-V 곡선이 정리되어 있다. 비교를 위해서, 상부 전극을 진공증착 방식으로 형성한 금속전극 태양전지도 함께 제작하였다. 금속전극으로는 100 nm 두께의 aluminum이 사용되었다. 비록 면저항은 가장 높았으나, 상부 전극으로 PH 1000을 적용하였을 때 FF=51.2%, PCE=2.2%로 투명전극을 적용한 태양전지 중 가장 높은 성능을 보여 주었다. AgNW 전극은 면저항의 측면에서는 우수하여, 더 높은 FF와 PCE를 보여 줄 것으로 기대하였으나, 하부 유기층과의 계면 특성과 일함수 미스 매칭으로 인해 PH 1000보다 낮은 성능을 보여주었다. Kelvin probe를 통해 측정한 PH 1000의 일함수는 ~5.1 eV로, 문헌에 나온 AgNW의 ~4.5 eV보다

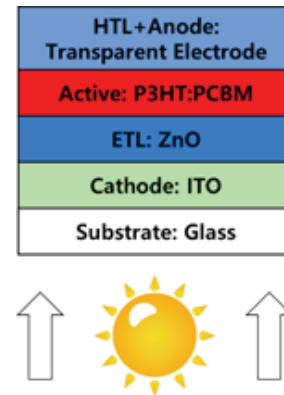


Fig. 4. Geometrical structure of the fabricated organic solar cells with the transparent electrode.

Table 1. Solar cell characteristic parameters of the fabricated final solar cells with the different electrodes.

Top electrode	V _{oc} (mV)	J _{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	PCE (%)	R _{series} (Ω · cm ²)	R _{shunt} (Ω · cm ²)
Aluminum	623	8.1	60.5	3.1	15.4	1,081
PH 1000	616	6.9	51.2	2.2	22.2	531
AgNW	586	5.6	38.9	1.3	50.8	335

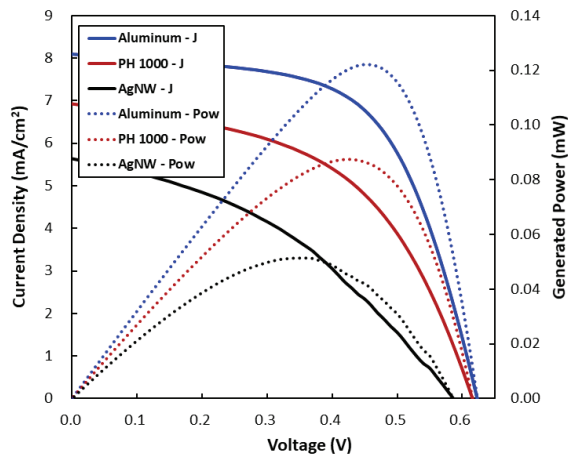


Fig. 5. Light I-V of the fabricated organic solar cells with different electrodes.

커서 [19] HTL로 더 적합하다. 유기태양전지의 HTL와 전극으로 동시에 쓰이기 위해서는 일함수 값이 ~5 eV 정도 되어 하기 때문에 [16], AgNW의 일함수 증가와 유기층과의 계면특성 개선을 통한 성능 향상에 대한 연구를 향후 진행할 계획이다. 전반적으로 투명전극을 적용한 태양전지의 성능이 금속전극 태양전지보다 열세이지만, 진공공정을 배제할 수 있어, 획기적인 공정 시간과 비용의 저감을 기대할 수 있다.

4. 결론

본 연구는 전도성 고분자와 금속 나노와이어 혼합 용액을 활용한 투명전극의 개발과 이를 활용한 용액공정 기반의 유기태양전지 제작이다. 개발된 투명전극은 가시광영역에서 평균 투과도 80% 이상과 면저항 ~30~90 Ω/sq 의 성능을 보여주었다. 전통적인 금속전극이나 투명 전극으로 널리 활용되는 ITO보다는 전도도가 열세이지만, 고진공이나 질소로 충전된 glove box가 아닌 대기 중에서 용액공정만으로 공정을 진행할 수 있어, 공정 비용 및 시간을 획기적으로 줄일 수 있는 장점이 있다. 개발된 투명전극을 적용하여, 유기태양전지를 제작하여 특성을 평가하였는데, 기존의 진공 금속전극을 적용한 태양전지는 FF=60.5%, PCE=3.1%의 성능을 보여주었고, 투명 전극을 적용한 태양전지는 PH 1000 전극에서 FF=51.2%, PCE=2.2%의 성능을 보여주었다.

ORCID

Moon Hee Kang

<https://orcid.org/0000-0002-9485-2006>

감사의 글

이 논문은 충북대학교 국립대학육성사업(2020) 지원을 받아 작성되었음.

REFERENCES

- [1] Z. Hu, J. Zhang, and Y. Zhu, *Renewable Energy*, **62**, 100 (2014). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.renene.2013.06.042>]
- [2] K. L. Woon, W. S. Wong, N. Chanlek, H. Nakajima, S. Tunmee, V. S. Lee, A. Ariffin, and P. Songsiriritthigul, *RSC Adv.*, **10**, 17673 (2020). [DOI: <https://doi.org/10.1039/D0RA02575E>]
- [3] J. Ouyang and Y. Yang, *Adv. Mater.*, **18**, 2141 (2006). [DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.200502475>]
- [4] J. Ouyang, Q. Xu, C. W. Chu, Y. Yang, G. Li, and J. Shinar, *Polymer*, **45**, 8443 (2004). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2004.10.001>]
- [5] Y. K. Seo, C. W. Joo, J. Lee, J. W. Han, D. J. Lee, S.A.N. Entifar, S. Kim, N. S. Cho, and Y. H. Kim, *J. Lumin.*, **187**, 221 (2017). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2017.03.002>]
- [6] L. Groenendaal, F. Jonas, D. Freitag, H. Pielartzik, and J. R. Reynolds, *Adv. Mater.*, **12**, 481 (2000). [DOI: [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-4095\(200004\)12:7<481::AID-ADMA481>3.0.CO;2-C](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-4095(200004)12:7<481::AID-ADMA481>3.0.CO;2-C)]
- [7] D. Alemu, H. Y. Wei, K. C. Ho, and C. W. Chu, *Energy Environ. Sci.*, **5**, 9662 (2012). [DOI: <https://doi.org/10.1039/C2EE22595F>]
- [8] H. Shi, C. Liu, Q. Jiang, and J. Xu, *Adv. Electron. Mater.*, **1**, 1500017 (2015). [DOI: <https://doi.org/10.1002/aelm.201500017>]
- [9] F. Guo, X. Zhu, K. Forberich, J. Krantz, T. Stubhan, M. Salinas, M. Halik, S. Spallek, B. Butz, E. Spiecker, T. Ameri, N. Li, P. Kubis, D. M. Guldi, G. J. Matt, and C. J. Brabec, *Adv. Energy Mater.*, **3**, 1062 (2013). [DOI: <https://doi.org/10.1002/aenm.201300100>]
- [10] J. H. Yim, S. Y. Joe, C. Pang, K. M. Lee, H. Jeong, J. Y. Park, Y. H. Ahn, J. C. de Mello, and S. Lee, *ACS Nano*, **8**, 2857 (2014). [DOI: <https://doi.org/10.1021/nn406672n>]
- [11] S. Pang, Y. Hernandez, X. Feng, and K. Müllen, *Adv. Mater.*, **23**, 2779 (2011). [DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.201100304>]
- [12] J. Zou, H. L. Yip, S. K. Hau, and A.K.Y. Jen, *Appl. Phys. Lett.*, **96**, 203301 (2010). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.3394679>]
- [13] H. Kim, A. Piqué, J. S. Horwitz, H. Mattoussi, H. Murata,

- Z. H. Kafafi, and D. B. Chrisey, *Appl. Phys. Lett.*, **74**, 3444 (1999). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.124122>]
- [14] H. Kim, C. M. Gilmore, A. Piqué, J. S. Horwitz, H. Mattoussi, H. Murata, Z. H. Kafafi, and D. B. Chrisey, *J. Appl. Phys.*, **86**, 6451 (1999). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.371708>]
- [15] C. Y. Li, T. C. Wen, T. H. Lee, T. F. Guo, J.C.A. Huang, Y. C. Lin, and Y. J. Hsu, *J. Mater. Chem.*, **19**, 1643 (2009). [DOI: <https://doi.org/10.1039/B815523B>]
- [16] H. L. Yip and A.K.Y. Jen, *Energy Environ. Sci.*, **5**, 5994 (2012). [DOI: <https://doi.org/10.1039/C2EE02806A>]
- [17] F. C. Krebs, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **93**, 394 (2009). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2008.10.004>]
- [18] D. H. Kim, D. J. Lee, B. Kim, C. Yun, and M. H. Kang, *Solid-State Electron.*, **169**, 107808 (2020). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.sse.2020.107808>]
- [19] L. Yang, T. Zhang, H. Zhou, S. C. Price, B. J. Wiley, and W. You, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **3**, 4075 (2011). [DOI: <https://doi.org/10.1021/am2009585>]