

기판 온도 변화에 따라 증착되어진 ZnO 박막의 특성과 유기 태양전지의 버퍼층으로의 응용

박용섭^a

조선이공대학교 광전자과

Characteristics of ZnO Thin Films Deposited with the Variation of Substrate Temperature and the Application As Buffer Layer in Organic Solar Cell

Yong Seob Park^a

Department of Photoelectronics, Chosun College of Science and Technology, Gwangju 61453, Korea

(Received August 22, 2015; Revised September 23, 2015; Accepted September 24, 2015)

Abstract: The characterizations of zinc oxide (ZnO) buffer layers grown by unbalanced magnetron (UBM) sputtering under various substrate temperatures for inverted organic solar cells (IOSCs) were investigated. UBM sputter grown ZnO films exhibited higher crystallinity with increasing the substrate temperature, resulting in uniform and large grain size. Also, the electrical properties of ZnO films are improved with increasing substrate temperature. In the results, the performance of IOSCs critically depended on the substrate temperature during the film growth because the crystallinity of the ZnO film affect the carrier mobility of the ZnO film.

Keywords: ZnO, Unbalanced magnetron sputtering, Inverted organic solar cell, Efficiency

1. 서 론

금속/유기반도체/금속 구조를 가지고 있는 유기 태양전지는 정공의 이동과 수집을 용이하기 위해서 양극과 광활성층 사이에 전도성 고분자 버퍼층(buffer layer)인 PEDOT:PSS를 사용하여 최근 6% 이상의 높은 에너지 변환 효율을 달성했으며, 유기 반도체의 물성 조절을 통한 에너지 준위 조절은 이론적으로 유기 태양전지의 에너지 변환 효율을 10% 이상 가능하다 [1-4]. 그러나 현재 유기 태양전지에서 가장 많이 사용되어지고 있는 P3HT/PCBM는 P3HT 유기소재의 흡

수영역의 한계로 10%의 효율을 넘기는 것은 한계라는 판단 하에 흡수영역을 높이기 위한 낮은 밴드갭의 새로운 고분자 개발이 필수적이라 판단한다. 유기 태양전지에서 대부분의 유기물 소재는 자외선에서 광산화(photo-oxidation) 반응이 일어나 고유의 색이 변하고 태양전지의 효율을 급격히 떨어뜨린다. 특히 가장 많이 사용되어지고 있는 PPV 계열 유기물 소재의 경우 이러한 현상은 더욱 심각하기 때문에 이 문제를 해결하기 위해 PT (polythiophene)와 PF (polyfluorene)계 물질들이 연구되어지고 있으며, 유기물 소재의 광안정성 확보를 위해 태양전지 소자나 모듈을 제작 시 blocking 층을 삽입하여 자외선을 차단하는 연구들이 진행되어지고 있다 [5,6]. 또한 유기물 반도체는 결정 구조적으로 결함이 많기 때문에 무기물 반도체 보다 매우 낮은 전자 이동도를 가지고 있어 전자 소자 제작 시 결정성 향상을 위해 박막 형성 과정에서 morphology 개선을 위한 연

a. Corresponding author; yongspark@cust.ac.kr

구들도 진행되어지고 있으며, 원활한 전하 주입을 위해 전극과 유기소재 박막 사이에 버퍼층을 삽입하는 연구들도 진행되어지고 있다. 이러한 유기 태양전지에서 유기소재들의 결점들을 해결하기 위해 제시된 유/무기 하이브리드 태양전지 구조는 유기 태양전지와 무기 태양전지의 장점들을 결합시킨 차세대 태양전지로 주목받고 있다.

본 연구에서는 유/무기 하이브리드 태양전지 중 역구조 유기 태양전지를 제작하였으며, 버퍼층으로서 ZnO 무기박막을 사용하였다. ZnO를 버퍼층으로 사용한 이유는 하이브리드 태양전지에서 역구조를 선택하였기 때문에 완충층으로서 광활성층에서 전자가 분리된 후 단계별로 쉽게 전극으로 갈 수 있도록 도와주는 역할을 할 수 있으며, 이를 통해 ZnO 박막과 PCBM 유기물과의 계면에서의 전기적 특성 손실을 줄이기 위한 방법이며, 또한 ZnO 박막의 특성 중 가장 중요한 자외선 대역 흡수는 유기 태양전지 내에 유기물들이 자외선에 의해 산화되는 현상을 막아주는 중요한 역할로 장기적으로 태양전지 소자의 안정성을 보장하고자 한다. 그리고 유기 태양전지에서 주로 사용되어지는 홀 전달층인 PEDOT:PSS의 경우 수분을 흡수하는 특성이 있어 ZnO 버퍼층을 포함한 역구조 하이브리드 태양전지에서는 습도에 약한 유기소재인 PEDOT:PSS 층을 제거하여 열화현상에 의해 산화현상을 방지하고자 한다 [7-9].

2. 실험 방법

ZnO 박막은 4인치 ZnO 타겟을 이용하여 $2 \times 2 \text{ cm}^2$ 크기의 유리기판 위에 비대칭 마그네트론 스퍼터링 (unbalanced magnetron sputtering) 장치를 사용하여 증착하였으며, 박막 증착 전 챔버 진공도는 1×10^{-5} Torr를 유지하였고, 스퍼터링 가스로서 순도 99.99%의 아르곤(Ar)을 사용하였으며, 기판과 타겟 사이의 거리는 6 cm로 설정하였다. ZnO 박막을 증착하기 위한 증착 압력은 2×10^{-3} Torr로 설정하였으며, 타겟 파워 밀도는 20 W/cm^2 로 설정하여, ZnO 박막은 기판 온도에 따라 증착하였으며, 증착되어진 ZnO 박막의 구조적, 광학적, 전기적 특성을 고찰하였다. 또한 역구조 유기 태양전지를 제작하기 위해 전도성 기판인 ITO 유리 기판을 자른 후, ITO 표면 위에 전극패턴 형태로 폴리이미드 테이프를 붙인 후 ITO etchant 용액 ($\text{HCl}:\text{HNO}_3$)으로 20분간 wet etching하고 난 후 테이프를 제거하고, 기판 세척을 위해 Acetone, Methanol,

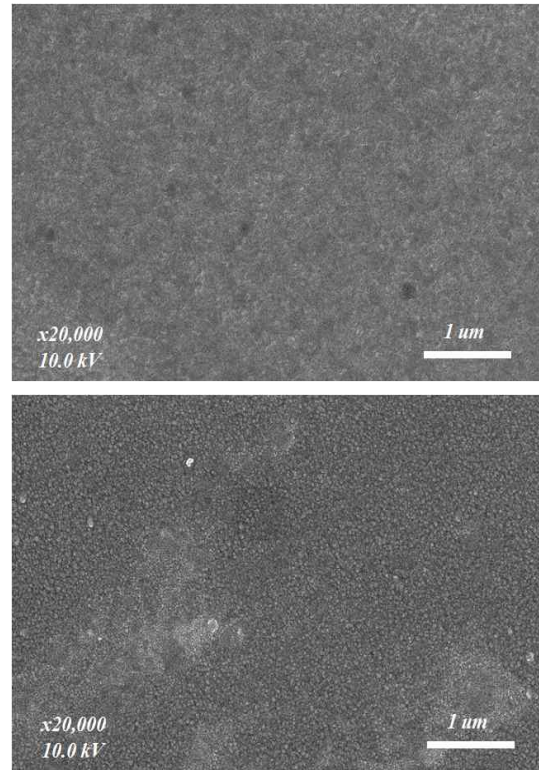


Fig. 1. FESEM surface images of ZnO films fabricated at the conditions of RT and 300°C substrate temperatures.

DI water 순으로 10분 동안 초음파 세척기를 이용하였다. 기판 세척 후 전극기판 위에 ZnO 버퍼층을 증착하기 위해 비대칭 마그네트론 스퍼터링 챔버에 장착하여 ZnO 공정 조건인 기판온도에 따라 증착하였다. 증착되어진 ZnO 박막의 결정성은 X-ray diffraction (XRD; D/MAX2500 apparatus (Rigaku, Japan)에 의해 측정되었으며, 박막의 전기적 특성은 Hall measurement system [Ecopia, HMS-3000]을 이용하여 분석하였다.

증착된 ZnO 버퍼층 위에 P3HT (Polypoly(3-hexylth-iophene)와 PCBM([6,6]-phenyl C61butyric acid-methylester) (1:0.8)를 클로로벤젠 용매에 2 wt% (weight percent)로 혼합한 후 24시간 동안 교반기(Stirrer)를 통해 분산시키고, 이 블렌드 용액은 스펀 코팅 장치를 사용하여 750 rpm으로 40초간 코팅하였고, 이후 용매를 증발시키기 위해 110°C서 10분 동안 열처리하여 광활성층을 형성하였다. 광활성층 위에 진공열 증착(Thermal evaporator) 장치를 사용하여 Au 전극을 120 nm 두께로 증착하였다. 제작된 역구조 유

기 태양전지는 solar simulator를 이용하여 소자 특성이 에너지 변환효율을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 상온과 300°C 기판온도에서 증착된 ZnO 박막들의 FESEM 표면 이미지를 나타낸다. 그림에서 확인할 수 있듯이, 상온에서 증착된 ZnO 박막의 표면에서는 결정이 없는 부드러운 표면을 보여준다. 상대적으로 300°C 기판온도에서 증착되어진 ZnO 박막의 표면에서는 작은 크기의 grain이 균일하게 전체표면을 이루는 것을 확인할 수 있다 [10].

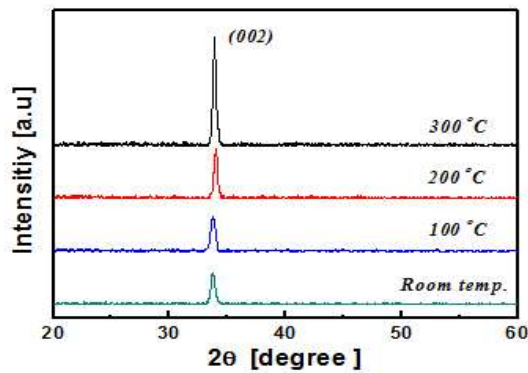


Fig. 2. XRD pattern of ZnO films deposited with various substrate temperatures.

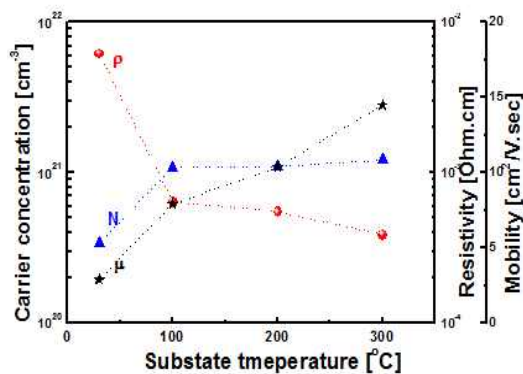


Fig. 3. Resistivity, carrier concentrations, and mobility of ZnO films deposited with various substrate temperatures.

박막 표면이미지와 관련하여, 그림 2는 기판온도에 따라 증착되어진 ZnO 박막의 구조적 특성을 XRD 회

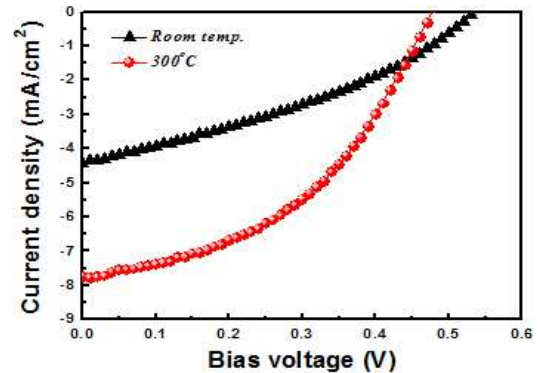


Fig. 4. The current density-voltage (J-V) characteristics of inverted organic solar cells with various substrate temperatures of ZnO buffer layers.

절패턴을 이용하여 고찰하였다. 상온에서부터 300°C까지 기판온도에 따라 제작된 ZnO 박막의 주피크를 나타내는 $2\theta=34.2^\circ$ 인 (002) 피크는 기판온도가 증가될수록 그 피크의 강도가 증가하였으며, 박막 내 grain 크기를 의미하는 반치폭(FWHM)의 값은 감소하였다.

ZnO 박막의 결정 크기는 XRD 패턴에서 반치폭과 관계가 있으며, 본 연구에서는 ZnO 박막의 XRD 패턴에서 기판온도의 증가에 따라 반치폭은 감소하였으며, 이를 통해 결정의 크기는 향상되어진 것을 확인할 수 있다 [9,11,12]. 결과적으로 박막 증착 시 증착온도의 증가는 박막 내 결정의 향상을 나타내는 grain 크기의 증가에 기여한다는 것을 확인할 수 있다.

그림 3은 기판온도에 따라 증착되어진 ZnO 박막의 전기적 특성인 비저항 (ρ), 캐리어 농도(carrier concentration, N), 그리고 홀 이동도(Hall mobility, μ) 값들의 변화를 나타낸다. 결과에서 보듯이, 기판온도에 따라 ZnO 박막의 비저항 값은 감소하였고, carrier concentration과 Hall mobility 값은 증가되었다 [13]. 이러한 결과는 박막 증착 시 증가하는 기판 온도의 증가와 관계되어지며, 박막의 결정성을 향상시키는 역할을 한다. 박막 내 결정 사이즈의 증가로 인해 그레인 경계면 (grain boundary)의 감소를 유도하게 되는데, 이는 박막의 결정성을 향상시켜 비저항 값을 감소시키는 역할을 한다. 또한 기판 온도의 증가는 n-type ZnO 박막 내 O vacancy와 Zn interstitial 결함들을 형성하여 캐리어 농도와 홀 이동도를 증가시키는 역할을 한다.

그림 4는 기판온도에 따라 증착되어진 ZnO 박막을 이용하여 역구조 유기 태양전지를 제작하였다.

Table 1. Photovoltaic performance data of the inverted organic solar cell using ZnO buffer layers prepared with various substrate temperatures.

	Jsc (mA/cm ²)	Voc (V)	FF (%)	Efficiency (%)
RT	3.86	0.55	33.4	0.7
100°C	6.58	0.38	44.7	1.12
200°C	7.45	0.35	46.1	1.19
300°C	6.81	0.48	43.6	1.42

제작되어진 역구조 유기 태양전지의 에너지 변환 효율은 높은 기판온도에서 제작한 ZnO 박막을 버퍼층으로 사용하였을 때 가장 높은 값인 1.42%를 나타내었다. 이 값은 상온에서 제작된 ZnO 박막을 버퍼층으로 사용한 역구조 유기 태양전지의 효율보다 2배 이상 증가하였고 ZnO 박막 형성 시 인가되어지는 기판온도의 증가는 역구조 유기 태양전지의 효율을 향상시키는 역할을 하였다. 이러한 결과는 ZnO 박막 형성 시 증가되어지는 기판온도에 의해 박막 내의 결함이 감소된 결과로서 반도체 특성중 하나인 병렬저항의 향상으로 곡선인자(Fill Factor, FF)의 증가와 이로 인한 누설전류의 감소로 단락 전류밀도(short-circuit current density, Jsc)의 증가를 가져왔기 때문이다. 태양전지의 에너지 변환효율의 중요한자인 2가지의 특성 향상으로 기판온도의 증가에 따라 증착된 ZnO 박막을 사용한 역구조 유기 태양전지의 에너지 변환 효율이 향상하게 되었다 [14,15].

4. 결 론

본 논문은 역구조 유기 태양전지(Inverted organic solar cell)의 버퍼층으로서 응용하기 위하여 비대칭 마그네트론 스퍼터링 장치를 이용한 ZnO 박막의 특성을 고찰하였다. ZnO 박막은 스퍼터 조건 중에 하나인 기판온도를 설정하였으며, 기판온도에 따라 제작된 ZnO 박막의 구조적, 전기적 특성을 고찰하였으며, 이러한 특성을 바탕으로 역구조 유기 태양전지를 제작하여 전기적 특성을 고찰하였다. ZnO박막 증착 시 기판온도는 증가는 박막의 결정성을 향상시켜 구조적으로 결함을 줄이는 역할을 하여 전기적 특성을 향상시키는데 기여하였다. 결과적으로 300°C 기판온도에서 ZnO 박막의 전기적 특성이 가장 우수하였으며, 이들 박막을 사용한 역구조 유기 태양전지의 소자 특성인 변환 효율 역시 300°C의 ZnO 박막을 이용하였을 때 가장 높은 값을 나타내는 것을 확인하였다.

REFERENCES

- [1] S. R. Forrest, *MRS Bulletin*, **30**, 28 (2005). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1557/mrs2005.5>]
- [2] M. C. Scharber, D. Mühlbacher, M. Koppe, P. Denk, C. Waldauf, A. J. Heeger, and C. J. Brabec, *Advanced Materials*, **18**, 789 (2006). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/adma.200501717>]
- [3] M. D. Irwin, D. B. Buchholz, A. W. Hains, R.P.H. Chang, and T. J. Marks, *Proc. of the National Academy of Sciences*, **105**, 2783 (2008). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1073/pnas.0711990105>]
- [4] J. A. Koster, V. D. Mihaileti, and P.W.M. Blom, *Appl. Phys. Lett.*, **88**, 093511 (2006). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.2181635>]
- [5] A. Dhanabalan, J.K.J. van Duren, P. A. van Hal, J.L.J. van Dongen, and R.A.J. Janssen, *Adv. Funct. Mater.*, **11**, 255 (2001). [DOI: [http://dx.doi.org/10.1002/1616-3028\(200108\)11:4<255::AID-ADFM255>3.0.CO;2-I](http://dx.doi.org/10.1002/1616-3028(200108)11:4<255::AID-ADFM255>3.0.CO;2-I)]
- [6] R. Pacios, D.D.C. Bradley, J. Nelson, and C. J. Brabec, *Synth. Met.*, **137**, 1469 (2003). [DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0379-6779\(02\)01182-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0379-6779(02)01182-7)]
- [7] M. S. White, D. C. Olson, S. E. Shaheen, N. Kopidakis, and D. S. Ginley, *Appl. Phys. Lett.*, **89**, 143517 (2006). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.2359579>]
- [8] F. C. Krebs and K. Norrman, *Progress in Photovoltaics*, **15**, 697 (2007). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/pip.794>]
- [9] K. Norrman, S. A. Gevorgyan, and F. C. Krebs, *Sol. Energ. Mater. Sol. Cells*, **92**, 686 (2008). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.solmat.2008.01.005>]
- [10] H. W. Kim and N. H. Kim, *Mater. Sci. Eng. B*, **103**, 297 (2003). [DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0921-5107\(03\)00281-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0921-5107(03)00281-2)]
- [11] V. Tvarozek, I. Novotny, P. Sutta, S. Flickyngero, K. Schtere, and E. Vavrinsky, *Thin Solid Films*, **515**, 8756 (2007). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2007.03.125>]
- [12] S. Flickyngero, K. Schtere, V. Stenova, D. Hasko, I. Novotny, V. Tvarozek, P. Sutta, and E. Varinsky, *Appl. Surf. Sci.*, **254**, 3643 (2008). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2007.10.105>]
- [13] J. H. Lee, B. Hong, and Y. S. Park, *Thin Solid Films*, **547**, 3 (2013). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2013.06.045>]
- [14] S. E. Parka and D. H. Kim, *Sol. Energ. Mater. Sol. Cells*, **93**, 1020 (2009). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.solmat.2008.11.033>]
- [15] M. Shimizu, T. Horii, T. Shiosaki, and A. Kawabata, *Thin Solid Films*, **96**, 149 (1982). [DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/0040-6090\(82\)90613-7](http://dx.doi.org/10.1016/0040-6090(82)90613-7)]