

유기태양전지 응용을 위한 원자층 증착 방식 제작의 알루미늄이 도핑 된 ZnO의 전기적, 구조적 특징

서인준 · 류상욱[†]

[†]단국대학교 전자공학과

Structural and Electrical Properties of Aluminum Doped ZnO Electrodes Prepared by Atomic Layer Deposition for Application in Organic Solar Cells

Injun Seo and Sang Ouk Ryu[†]

[†]Department of Electronics engineering, Dankook University

Abstract

Transparent and conducting aluminum-doped ZnO electrodes were fabricated by atomic layer deposition methods. The electrode showed the lowest resistivity of $5.73 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ at a 2.5% cyclic layer deposition ratio of Trimethyl-aluminum and Diethyl-zinc chemicals. The electrodes showed minimum resistivity when deposited at a temperature of 225 °C. The electrode also showed optical transmittance of about 92% at 300 nm. An organic solar cell made with a 300-nm-thick aluminum-doped ZnO electrode exhibited 2.0% power conversion efficiency.

Key Words : Organic solar cell, P3HT, PCBM, TMA, Bulk hetero Junction, PCE

1. 서 론

전세계적으로 에너지 수요가 계속 증가하고 천연자원의 비용이 증가하면서 저렴하고 깨끗한 에너지 자원의 개발의 필요성이 증가하고 있다. 태양광 전지는 재생 가능한 청정 에너지원으로 갈수록 각광받고 있으며 인류가 연간 사용하는 전기의 양은 약 4×10^{20} J가량이며 이는 태양으로부터 약 한 시간 동안 지구가 받는 에너지와 비슷하다. 그러므로 높은 전력변환 효율을 가진 태양전지의 필요성이 증가되고 있으며 그 중 실리콘은 가장 적합한 후보로 간주되고 있다. 그러나 결정질 실리콘 기반 태양전지는 제조비용이 높다는 것이 가장 큰 단점이다. 유기태양전지 (OSCs)는 재생 가능한 대체 공급원으로써 매우 높은 기술적 잠재력을 가지고 있다[1-3].

저렴한 가격의 유기태양전지 개발을 위해 인듐이 포함되지 않는 투명전도성산화물 (TCO)전극과 TCO 증

착 기술이 중요한 쟁점이 되고 있다. 대부분의 유기태양전지는 인듐 주석 산화물 (ITO)을 사용하여 만들어 지는데 이 경우 ITO의 높은 가격과 인듐의 한정된 매장량이 유기태양전지의 제조 비용을 증가시킨다. 또한 대면적 평판 디스플레이와 박막 트랜지스터 (TFT)에 대한 수요 증가는 인듐의 가격상승을 초래하고 있다[4-5].

최근에는 In_2O_3 [6], CdO [7], ZnO 가 ITO 전극에 대한 대체 물질로 연구되고 있다. ZnO 는 3.37eV이상의 밴드갭을 가지며 LED, TFT, 태양전지, 투명전도성 전극에 사용하기에 매력적인 재료 중 하나이다 [8,12]. 그러나 ZnO 박막은 높은 저항을 가지고 있어서 전극에 바로 적용하기에는 적합하지가 않다. 하지만 불순물에 의한 도핑은 ZnO 박막의 저항감소에 영향을 미치는 것으로 알려져 있으며 알루미늄이 도핑 된 ZnO (AZO)전극은 대체전극의 유력한 후보군 중 하나이다. AZO의 무독성, 우수한 전기적 특성, 열 안정성, 대기 상에서 높은 안정성은 향후 응용분야에 있어서도 유용하게 사용 될 수 있다[9-10]. 이론적으로 외부의 불순물이 Zn를 대체하고 여분의 전자를 제공함으로써 박막

[†]E-mail : ryuso@dankook.ac.kr

의 저항을 감소시키는 것으로 볼 수 있으며 이는 3족 원소들이 일반적으로 Zn와 비슷한 전자가 가지고 있으며 Zn^{2+} 양이온 보다는 이온의 크기가 작기 때문이다[11].

ZnO와 불순물을 도핑하는 공정방법에는 스퍼터링, Sol-gel, PVD, CVD 등 다양한 방법이 있지만원자층 증착 시스템 (ALD) 기술을 이용하여 B, Al, Ga, In 등 3족 원소로 도핑 된 ZnO에 대한 연구는 아직 많이 진행되지 않았다 [12]. ALD 기술은 낮은 온도에서 대면적 기판에 ZnO계 박막을 증착하는 공정에서 사용하였다. ALD 기술은 화학 흡착과 물리적 흡착 (전구체 탈착)반응으로 한 사이클에 하나의 원자 단일막을 증착할 수 있다. 이러한 공정 방식은 높은 균일도를 가지고 재현성있는 박막 성장이 가능하고 나노미터 범위 아래에서 박막두께 조절이 가능하여 매우 좋은 step coverage를 보여준다[12]. 또한 ALD에 의해 증착된 TCO 박막은 조밀하고 매우 평탄한 표면을 보여주며 ALD 공정으로 정확한 도펀트 농도를 제어 할 수 있다.

우리는 본 연구에서 ITO와 AZO 전극을 기반으로 한 유기태양전지와 이전에 보고 되었던 갈륨이 도핑된 ZnO (GZO) 전극과 전기적, 구조적 비교를 실시하였다[13]. 또한 기존의 유기태양전지에 응용하기 위한 인듐이 없는 AZO 박막을 ALD로 증착하여 박막 특성을 분석하였다.

2. 실험 방법

Al 또는 Ga이 도핑 된 ZnO 박막을 위해 Trimethyl-Aluminum (TMA, $Al(CH_3)_3$), Trimethyl-Gallium (TMG, $Ga(CH_3)_3$), Diethyl-zinc (DEZ, $Zn(C_2H_5)_2$)을 전구체로 사용하였으며 H_2O 는 반응물로 사용되었다. 증착 시 TMA, TMG, DEZ의 pulse time은 0.2초이고 N_2 의 pulse time은 10초로 하였다. 도핑 된 ZnO 전극 증착은 NCD에서 제작된 Lucida D-100을 사용하였다. 비교를 위하여 ITO 전극도 준비하였으며 ITO 전극은 185~200nm 두께에서 $10 \sim 12 \Omega/\square$ 의 면저항과 550nm의 가시광 파장 영역대역에서 90%의 광 투과율을 보여준다.

이번 연구에서 유기태양전지는 P3HT(poly(3-hexylthiophene)):PCBM-C61([6,6]-phenyl C61-butyric acid methyl ester, 99%)로 이루어진 광활성층과 벌크 이종접합(bulk heterojunction) 구조를 기반으로 제작하였다. 광활성물질인 P3HT와 PCBM은 각각 1.2 wt%의 비율로 O-Dichlorobenzene (P3HT 용해)과 Mono-chlorobenzene (PCBM 용해)에 용해하여 제조 하였으며 완전

한 용해를 하기 위해서 12시간을 교반 하였다. 후에 P3HT와 PCBM 용액은 1:0.7의 비율로 섞어서 6시간 동안 교반 하였다. 교반을 할 때 온도와 rpm은 $60^\circ C$, 200 rpm을 유지하였다.

염산($HCl:HNO_3:H_2O$)을 이용하여 노광 후 패턴을 위한 식각공정과 제작된 ITO, AZO 기판의 세척을 하였다. 세척한 ITO, AZO 기판은 UV오존 표면 처리기로 15분동안 표면처리를 하였다.

Polyethylenedioxythiophene:poly-styrenesulfonate (PEDOT:PSS)을 정공 수송층으로의 역할을 시키기 위해 스프인코팅 공정을 통해 ITO, AZO 기판 위에 침착하였고, 오븐에서 $90^\circ C$ 로 1시간동안 가열하여 Solvent를 증발시켰다. P3HT와 PCBM을 섞은 용액을 스프인코팅 (spin coating)하여 PEDOT층 위에 침착시켰고 오븐에서 $150^\circ C$ 로 8분간 가열하였다. 광활성층의 두께는 다른 물리적영향을 최소화하기 위해 약 100nm로 고정시켰다. 10^{-5} Pa의 고진공을 유지하는 metal evaporator를 (SUNICELL PLUS 200)사용하여 광활성층 위에 LiF (0.5nm)와 Al (150nm) 금속 전극을 증착하였다. 용액 교반과 스프인 코팅은 모두 일반적인 환경에서 진행하였다.

모든 샘플의 광 흡수층은 $2 \times 4 \text{ mm}^2$ 의 동일한 크기를 유지하였다. 광 활성층 및 박막의 두께는 spectroscopic ellipsometer (VB-499)를 사용하여 측정 하였고 광 흡수스펙트럼 및 광 투과도는 UV-vis spectroscopy (Perkin Elmer에서 제조 한 UV/VIS Spectrometer)를 사용하여 측정하였다. AZO 박막의 구조적 특징은 XRD (Rigaku에서 제조 한 Ultima-IV)를 이용하여 분석하였다. 전력변환효율 및 충전률 (fill factor)은 100 mW/cm^2 의 조건을 가진 모의 태양광 조사를 통해 전류 밀도-전압특성 (J-V)으로 분석하였다 (ORIEL solar simulator with a 150-W Xe lamp and a KEITHLY SMU 2400). 광원은 reference cell을 이용하여 측정 전에 보정하였다 (ORIEL Solar reference cell).

2. 결론 및 고찰

Al이 도핑 된 ZnO 박막은 다양한 Al 도핑 농도로 나누어서 준비하였다. Al의 도핑 농도는 ALD 기술의 순환 증착 방식에 의해 제어되었다. Al이 도핑 된 ZnO 박막의 전체 두께는 다음 식으로 정리 할 수 있다:

$$\begin{aligned} & (\text{Al이 도핑 된 ZnO 박막})_{\text{두께}} \\ & = [(\text{ZnO cycle}) \times n + (\text{Al}_2\text{O}_3 \text{ cycle}) \times m] \times N \end{aligned}$$

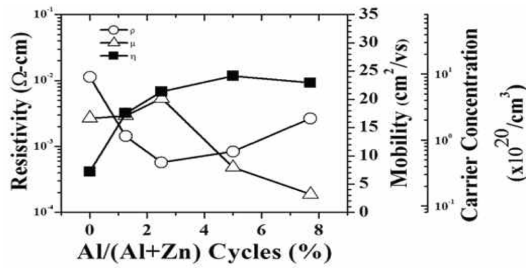


Fig. 1. Resistivity, Hall mobility, and carrier concentration as a function of cyclic layer deposition.

m 즉 Al₂O₃의 cycle수는 1로 고정하였고 n (ZnO cycle)과 N (총 cycle수)은 변수로 두었다. 따라서 박막에서 Al이 도핑 된 상대적 인 양은 총 사이클에서 Al이 증착되는 사이클을 계산하여 알 수 있고 증착 비율 Al/(Al+Zn)로 표현된다. 만약 Zn의 증착 cycle수를 증가시키면 박막에서 Al의 양은 상대적으로 작아진다. 도핑 된 Al의 양은 총 증착 cycle의 백분을 값으로 나타내었다. 제작 된 Al이 도핑 된 ZnO 박막의 특징은 비저항, 캐리어 이동도, 캐리어 농도 등 세가지 매개 변수로 정의되며 이것은 225°C 공정온도에서 Al/(Al+Zn) 증착 주기의 변화에 따라 바뀌게 된다.

Fig. 1은 박막에 포함 된 Al 양에 대한 저항의 의존도를 보여준다. 이 실험에서 AZO 박막은 (Al/(Al+Zn)) 식에 따라 0% (ZnO only), 1.25%, 2.5%, 5%, 7%의 조성비로 제작되었으며 그 특성을 분석하였다.

AZO 박막에서 Al의 비율이 0%에서 2.5%로 점점 증가됨에 따라 AZO 박막의 비저항은 5.73x10⁻⁴ Ωcm로 감소되었다. 측정 된 2.5% 농도의 AZO 박막의 비저항은 같은 온도에서 증착 한 ZnO 박막의 비저항보다 100배 정도 낮은 값을 가지고 있다. 5%의 Al 농도를 가지는 AZO 박막은 비저항의 작은 증가를 보였는데 이 조건에서는 Zn에 대한 Al의 결합이 쉽게 발생하지 않을 수 있다는 것을 나타낸다. Fig. 1에서 Al 농도가 증가 할수록 비저항의 변화는 캐리어 농도의 변화와 반대되는 모습을 보인다. AZO 박막에서 Al 농도가 향상되면서 캐리어 농도는 9.34 × 10²⁰ /cm³로 향상되었다. 캐리어 농도는 박막의 Al 농도가 5%일 때 포화상태에 이르렀으며 가장 높은 값을 보였다. AZO 박막에서 Al의 농도가 5% 이상에서 비저항이 조금씩 증가하는 것은 이동도의 점진적인 감소로 인해 발생한 것으로 생각되며 이동도의 감소는 Al 원자가 ZnO 박막 내부에서 불순물로 작용하기 때문이다. 따라서 증가된 캐리어 농도로 인해 초기에 감소하였던 AZO 박막의 비저항은

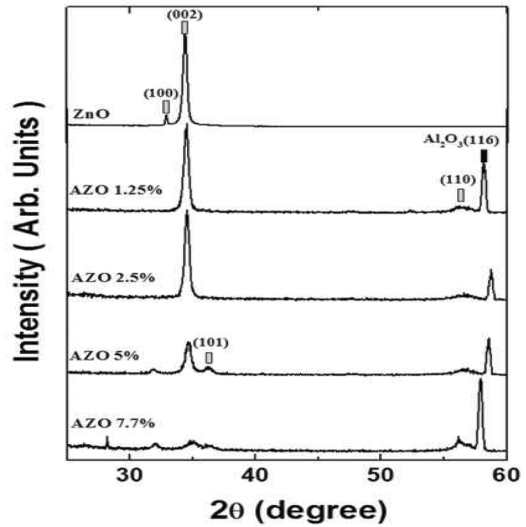


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of AZO thin films with various doping concentrations.

박막에서 Al이 차지하는 비율이 높아짐에 따라 감소하는 이동도와 상쇄됨을 알 수 있다.

Fig. 2는 AZO 박막의 구조적특성이 도핑 농도에 관련이 있음을 보여준다. 공정온도는 225°C에서 고정하였다. ZnO 박막에 Al을 도핑한 후의 peak는 C-축으로 높게 올라간 ZnO peak와 같은 위치에서 대체되어 나타난다.

그러나 Al₂O₃ peak (116)가 도핑 후 나타났다. Al 도펀트는 산소와 쉽게 반응하는 경향이 있으며 이로인해 몇개의 단계에서는 AZO 전극에 존재 할 수있다. 일부 부분에서는 Al₂O₃가 존재 할수있지만 Al 원자의 대부분은 ZnO의 결정구조에 통합되어 AZO 박막을 구성하기 때문에 대부분의 주요 ZnO peak는 AZO 박막에 나타난다. AZO 박막에서 Al 원자의 농도가 커지면서 박막의 결정구조가 변하게 되고 5%이상 높은 도핑 농도에 서 C-축 방향의 경향은 사라지게 된다.

태양전지에 AZO 박막을 적용하기 위해 300 nm ~ 800 nm의 가시광과장영역에서 광 투과율을 조사하였다. ITO 전극은 동일한 가시광과장 영역에서 90%이상의 광투과율을 갖는 것으로 알려져있기 때문에 AZO 박막도 유사한 광학적 특성이 필요하다. Fig. 3은 300 nm의 두께로 증착시킨 AZO 박막의 광학적 특성을 보여준다. AZO 박막과의 비교를 위해 200 nm 두께의 ITO, 300 nm 두께의 ZnO, 300nm 두께의 Ga이 도핑 된 ZnO (GZO)를 같이 분석하였다. 300nm의 두께로 증착한 AZO 박막의 평균 광투과도는 92%로 측정

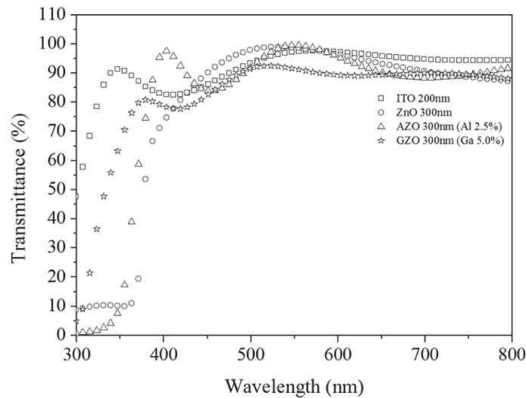


Fig. 3. Transmittance spectra of the conventional ITO thin film and ZnO thin film with different doping elements.

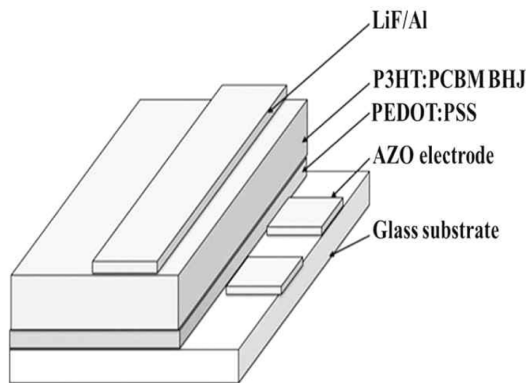


Fig. 4. The structure of the fabricated organic solar cells.

되었다. ITO와 GZO 박막의 평균 광투과도는 각각 93.3%와 89%로 측정되었으며 평균 광 투과도 측정값은 440 nm ~ 580 nm의 가시광선파장 영역에서의 값을 측정하였다. AZO 박막의 광 투과도는 ITO박막과 거의 유사한 광학적특성을 가지고 있다.

투명전극으로써의 AZO 박막을 평가하기 위해 AZO 박막을 사용하여 유기태양전지를 제작하였다. Fig. 4에서 제작된 유기태양전지의 상세한 구조를 제시하였고, 제작과정은 실험방법에서 밝혀놓았다. AZO 박막의 두께는 300 nm로 하였으며 이는 박막의 면저항을 감소시키기 위해서 결정하였다. 제작된 유기태양전지에서 측정된 포화전류밀도 (J_{sc})는 2.5%의 Al 도핑농도에서 7.4 mA/cm^2 으로 나왔으며 5%의 Al 도핑농도에서는 7.9 mA/cm^2 으로 측정되었다. 측정된 값은 Fig. 5를 통하여 표기 하였다. 개방회로전압 (V_{oc})은 2.5%의 Al 도핑 농도에서 0.58 V, 5%의 Al 도핑농도에서 0.57 V

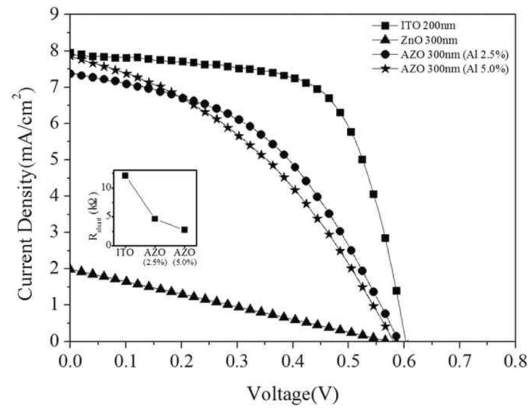


Fig. 5. The current-voltage characteristics of organic solar cells with Al-doped ZnO electrodes at different thicknesses.

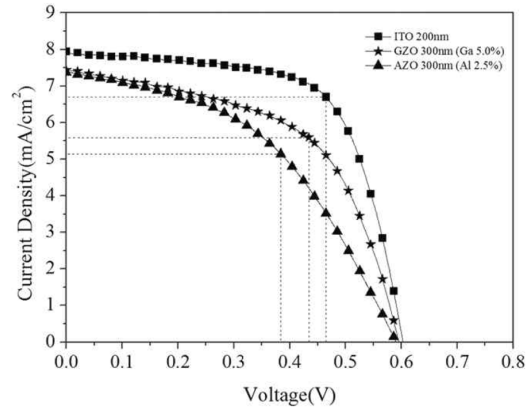


Fig. 6. The current-voltage characteristics of organic solar cells with a conventional ITO and with 300-nm-thick Al-doped and Ga-doped ZnO electrodes.

로 측정되었다. 전력변환효율 (PCE)은 Al 도핑농도에 따라 큰 차이를 보였다. 2.5%의 Al 도핑농도인 AZO 박막에서는 2.0%의 전력 변환효율을 보인 반면 5%의 Al 도핑농도에서는 단지 1.8%의 전력 변환효율을 보였다. 낮은 도핑 농도의 전극에서 상대적으로 우수한 효율을 나타내는 경향이 있었다. 이러한 차이는 제작된 유기태양전지의 충진율 (FF, fill factor)에 기인한 것으로 보인다. 충진율을 제어하는 주요특성 중 하나는 유기태양 전지 내부의 병렬저항(R_{shunt})이다. Fig. 5에 삽입된 그래프에서 보이듯이 병렬저항과 유기태양전지 충진율의 상관관계가 뚜렷이 나타 난다. 제작된 유기태양전지는 높은 Al 도핑농도에서 낮은 병렬 저항을 가지고 있었으며 이것이 낮은 충진율을 유발하였다.

Fig. 6에서는 일반적으로 쓰이는 200 nm 두께의 ITO 전극과 300 nm 두께의 GZO 전극, 300 nm 두께의 AZO 전극의 유기태양전지 특성을 비교 하였다. 모든 소자들은 비슷한 개방회로전압(V_{oc}) 값을 가지고 있지만 ITO 전극 유기태양전지는 가장 높은 단락전류밀도(J_{sc})값을 보였다. ITO 전극 유기태양전지는 3.1%의 전력변환효율을 보인 반면 2.5%의 Al 도핑농도를 가진 AZO 전극 유기 태양전지는 2.0%의 전력변환효율을 기록하였다. 5%농도의 GZO 전극도 비교를 위해 유기 태양 전지로 제작하였으며 2.4%의 전력변환효율을 보였다. 충전율은 AZO 박막이 46%, ITO 박막이 64%였다. Fig. 3의 광투과율 그래프를 고려하면 AZO 박막과 ITO 박막으로 제작한 유기태양 전지는 비슷한 성능을 보여야 한다. 그러나 유기 태양전지로 제작 후 300nm 두께의 AZO 전극은 ITO 전극에 비해 좋지않은 특성을 얻었다. AZO 전극의 병렬저항이나 직렬저항은 ITO와 비교하여 좋은 특성을 얻지 못했지만 순수한 ZnO 박막과 비교하면 전극의 특성을 향상시켰다.

4. 결 론

유기태양전지 분야에서 기존에 주로 쓰이던 ITO 전극을 대체하기 위해 AZO를 ALD 시스템을 사용하여 증착 하였으며 광학 및 전기적 특성을 조사하였다. ZnO 박막의 Al 농도는 TMA와 DEZ가 투입되는 사이클을 조정하여 제어하였다. 2.5%의 Al 농도를 가진 박막에서 가장 낮은 비저항이 관찰되었다. 같은 Al 도핑 농도에서 캐리어의 이동도는 가장 높은값을 보였다. 제작 된 AZO 박막은 92%의 광 투과율을 보였다. 300 nm의 두께의 AZO박막으로 유기태양전지를 제작했을 때 최대 2.0% 전력변환효율을 보였다. 기존의 ITO 전극, GZO 전극으로 제작 한 유기태양전지와 비교하였을 때 AZO 전극 기반의 유기태양전지는 낮은 병렬저항과 높은 직렬저항을 보였다. 따라서 소자의 전체적인 성능은 ITO 전극과 비교하여 개선 될 필요성이 있다.

감사의 글

이 연구는 교육부 산하 한국연구재단이 지원하는 2013년도 일반연구지원사업 과제(2013-115941)에 의해 수행되었습니다.

참고문헌

1. M. Bjerring, J.S. Nielsen, A. Siu, N.C. Nielsen, F.C. Krebs, Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 92 (2008) 772.
2. C.J. Brabec, S. Gowrisanker, J.J. M. Halls, D. Laird, S. Jia, and S.P. Williams, Adv. Mater. 22 (2010) 3839.
3. E. Bundgaard, and F.C. Krebs, Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 91 (2007) 954.
4. F.C. Krebs, M. Jorgensen, K.Norrman, O. Hagemann, J. Alstrup, T.D. Nielsen, J. Fyenbo, K. Larsen, J. Kristensen, Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 93 (2009) 422.
5. X. Wang, L. Zhi, N. Tsao, Z Tomovic, J. Li, K. Mullen, Angew. Chem. Int. Ed. 47 (2008) 2990.
6. A. Klein, C. Korber, A. Wachau, F. Sauberlich, Y. Gassenbauer, R. Schafranek, S.P. Harvey, and T.O. Mason, Thin solid film 518 (2009) 1197.
7. A.A. Dakhel, Mater. Chem. Phys 130 (2011) 398.
8. A.L. Briseno, T.W. Holcombe, A.I. Boukai, E.C. Garnett, S.W. Shelton, J.J.M. Frechet, P. Yang, Nano Lett. 10 (2010) 334.
9. T. Dhakal, A.S. Nandur, R. Chrisrian, P. Vasekar, S. Desu, C. Westgate, D.I. Koukis, D.J. Arenas and D.B. Tanner, Solar Energy 86 (2012) 1306-1312.
10. F. Wang, M.Z. Wu, Y.Y. Wang, T.M. Yu, X.M. Wu, L.J. Zhuge, Vacuum 89 (2013) 127-131.
11. D.J. Lee, H.M. Kim, J.Y. Kwon, H. Choi, S.H. Kim, K.B. Kim, Adv. Funct. Mater. 21 (2011) 448.
12. B. Y. Oh, J. H. Kim, J. W. Han, D. S. Seo, H. S. Jang, H. J. Choi, S. H. Baek, J. H. Kim, G. S. Heo, T. W. Kim, K. Y. Kim, Cur. Appl. Phys 12 (2012) 273-279.
13. Y.G. Song, N.J. Seong, K.J. Choi, S.O. Ryu, Thin Solid Films, in press.

접수일: 2014년 4월 10일, 심사일: 2014년 5월 8일,
2차심사일: 2014년 5월 30일, 게재확정일: 2014년 6월 20일