

다양한 박막 형성법을 사용한 ZnO 전자 추출층이 역구조 고분자 태양전지에 미치는 영향 연구

이동구¹⁾ · 노승욱¹⁾ · 성명모²⁾ · 이창희^{1)*}

¹⁾서울대학교 전기정보공학부 반도체 공동연구소, 서울특별시, 151-742

²⁾한양대학교 화학과, 서울특별시, 133-791

Investigation of the Effects of ZnO Thin Film Deposition Methods on Inverted Polymer Solar Cells

Donggu Lee¹⁾ · Seunguk Noh¹⁾ · Myungmo Sung²⁾ · Changhee Lee^{1)*}

¹⁾Department of Electrical and Computer Engineering, Inter-university Semiconductor Research Center, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea

²⁾Department of Chemistry, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

ABSTRACT: We investigated the effects of ZnO thin film deposition methods on the performance of inverted polymer solar cells with a structure of ITO/ZnO/P3HT:PCBM/MoO₃/Al. The ZnO thin films were deposited by various methods (spin coating of nanoparticles, sol-gel process, atomic layer deposition) and their morphology was analyzed by atomic force microscopy (AFM). The device with ZnO nanoparticle thin films showed the highest power conversion efficiency of 3 % with low series resistance and high shunt resistance. The superior performance of the device with the ZnO nanoparticle layer is attributed to better electron extraction capability.

Key words: polymer solar cell, ZnO thin film, electron extraction layer, inverted structure

Nomenclature

J_{sc} : short circuit current density, mA/cm²

V_{oc} : open circuit voltage, V

FF : fill factor

PCE : power conversion efficiency, %

1. 서론

태양전지는 태양에너지를 전기에너지로 변환하는 소자이므로 가장 유망한 신재생 에너지 기술로 각광받고 있지만, 아직 다른 에너지원에 비해 가격이 높기 때문에 가격 경쟁력이 우수한 차세대 태양전지의 개발이 필요하다. 고분자 태양전지는 용액 공정을 기반으로 대면적 태양전지를 제작할 수 있어서 아주 낮은 가격으로 생산할 수 있는 장점을 가지고 있다¹⁻⁴⁾ 그런데 고분

자와 같은 유기 반도체는 무기 반도체에 비해 전하 이동도가 낮고, 엑시톤(exciton) 결합 에너지가 크기 때문에 자유 전하 생성 효율이 아주 낮고, 엑시톤 확산거리도 약 10 nm 수준으로 짧은 문제점이 있다¹⁾. 이 문제를 해결하기 위해 고분자와 전자수용체(electron acceptor)를 나노 스케일에서 혼합하여 벌크 이종접합(bulk heterojunction)을 형성하는 방법이 개발되었다⁵⁾. 대표적인 전자수용체로는 풀러렌(fullerene)과 그 유도체인 [6,6]-phenyl-C61-butyric acid methyl ester(PCBM) 등이 있다¹⁾. 빛에 의해 생성된 엑시톤은 고분자/풀러렌 이종접합 계면에서 전자와 홀로 분리되며, 전자는 풀러렌 분자들을 통해 빠져 나오고, 홀은 고분자를 통해 빠져 나올 수 있어서 태양전지의 효율을 크게 높일 수 있다.

고분자/풀러렌 벌크 이종접합 태양전지는 일반적으로 양극으로 indium-tin oxide(ITO)와 같은 투명전극을 사용하고, 음극으로는 Li, Ca과 같은 일함수(work function)가 낮은 금속을 사용한다. ITO와 고분자박막의 계면에서 홀 추출 효율을 높이기 위해 poly(3,4-ethylenedioxythiophene) poly(styrenesulfonate) (PEDOT:PSS)를 버퍼층으로 많이 사용한다. 그런데 PEDOT:PSS가 산성을 띄고 있어서 ITO에서 In 또는 Sn을 녹여 내는 문

*Corresponding author: chlee7@snu.ac.kr

Received March 28, 2013; Revised April 10, 2013;

Accepted April 18, 2013

제가 있고, 낮은 일함수를 가지는 음극 전극이 쉽게 산화될 수가 있어서 고분자 태양전지의 수명이 낮게 된다^{6, 7}.

이러한 문제를 해결하기 위해 ITO 전극과 금속 전극으로 역할을 뒤바꾼 역구조 고분자 태양전지(inverted polymer solar cell)에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다^{2, 8-10}. 이 경우 일함수가 높은 Al 또는 Ag를 양극으로 사용할 수 있는 장점이 있으나, 일함수가 높은 ITO 전극을 음극으로 사용해야 하므로 전자 추출 효율이 낮아지는 어려움이 있다. 따라서 전자주입 및 전자 수송 특성이 우수하고, 고분자/플러렌 박막을 용액공정으로 형성할 때 손상이 되지 않는 n-형 박막을 ITO 전극 위에 형성하는 것이 중요한 과제이다. ZnO^(8, 9), TiO_x⁽¹⁰⁾와 같은 n-형 금속 산화물 반도체는 가시광 영역에서 투명하고, 전기전도성이 우수하여 전자추출층(electron extraction layer)으로 주로 사용되고 있다. 이러한 n-형 산화물 반도체 박막은 다양한 방법으로 형성될 수 있으나, 이에 의한 고분자 태양전지의 특성 변화에 대한 체계적인 연구가 부족하다.

본 논문에서는 ZnO 나노입자를 이용한 스핀 코팅(spin coating) 방법, 졸-젤(sol-gel) 방법, atomic layer deposition (ALD) 방법을 통해 ZnO 박막을 형성하여 박막 특성을 분석하고, 이렇게 형성한 ZnO 박막을 전자 추출층으로 사용한 역구조 Poly(3-hexylthiophene)(P3HT):PCBM 태양전지의 특성 변화를 분석하였다.

2. 실험

2.1 소자 제작

역구조 P3HT:PCBM 태양전지를 제작하기 위해 먼저 유리 기판에 스퍼터링 방법으로 ITO 박막을 증착한 후, 포토리소그 래피공정을 통해 전극 모양으로 패터닝하였다. ITO 전극과 Al 전극이 겹치는 부분인 태양전지의 면적은 0.2 cm²이다. ITO의 면저항은 15 Ω/□ 이하였다. ITO 기판을 아세톤(acetone), Isopropyl Alcohol(IPA), 3차 증류수(deionized water) 순으로 각각 10분 동안 초음파 세척한 후, 120°C 오븐에서 1시간 동안 건조하였다. 건조가 끝난 ITO 기판 위에 전자주입층으로 ZnO 박막을 ZnO 나노입자를 이용한 스핀 코팅 방법, 졸-젤 방법, ALD 방법을 통해 형성하였다.

ZnO 나노입자는 Pacholski 등이 발표한 방법으로 합성하였다¹¹. TEM으로 분석한 결과 ZnO 나노입자의 크기는 약 3~5 nm 였다. ZnO 나노입자를 10 mg/mL의 농도로 부탄올(butanol)에 분산하여 2000 rpm으로 스핀 코팅한 후, 150°C의 hot plate 위에서 약 20분간 건조하였다.

졸-젤 방법을 통해 형성한 ZnO 박막의 경우, ZnO precursor 로 zinc acetate dehydrate(0.5487 g, 0.5 molar)와 ethanolamine (0.15 mL, 0.5 molar)을 메탄올(methanol, 5 mL)에 녹여서 준비

하였다¹². ZnO precursor 용액을 2000 rpm의 회전속도로 스핀 코팅한 뒤, 전기로에서 500°C로 1시간 동안 건조하였다.

ALD 방법을 통해 형성된 ZnO 박막의 경우는 diethylzinc (DEZ, 52.0 wt%), H₂O, ammonia(NH₃, 99.999%) 가스를 ALD 전구체로 사용하였다. 100°C, 2 torr의 분위기에서 Ar 가스를 캐리어(carrier) 및 퍼징(purging) 가스로 사용하였다¹³.

세 가지 방법으로 형성된 ZnO 박막 위에 P3HT:PCBM 박막을 Ar 가스로 채워진 글러브박스 안에서 형성했다. P3HT와 PCBM을 1:0.8의 무게 비율로 혼합하여 monochlorobenzene에 5시간 이상 충분히 녹인 용액을 1000 rpm의 회전속도로 스핀 코팅하여 박막을 형성했다. P3HT:PCBM 박막을 상온에서 건조한 후, 진공 증착 방법을 사용하여 홀추출층(hole extraction layer)인 MoO₃ 박막과 Al 전극을 차례로 증착하였다. MoO₃와 Al박막은 진공도 10⁻⁶ torr에서 각각 0.5, 3~5 Å/sec의 속도로 증착하였다. 제작된 소자는 150°C의 오븐 속에서 30분간 열처리(post annealing)를 하여 소자를 완성하였다.

2.2 ZnO 박막 및 소자 특성 분석

ZnO 박막의 표면 형상은 AFM(Park systems XE-100)을 통해 분석하였다. P3HT:PCBM 태양전지의 전류-전압(I-V) 특성은 solar simulator(Newport, 91160A)와 Keithley 237 source measure unit을 사용하여 측정하였다. 교정된 Si reference cell을 사용하여 Solar simulator의 빛의 세기를 AM 1.5G(100 mW/cm²)로 보정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 세 가지 방법으로 형성한 ZnO 박막의 표면 형상 비교

Fig. 1은 ZnO 나노입자를 이용한 스핀 코팅 방법, 졸-젤 방법, ALD 방법을 통해 형성한 ZnO 박막의 AFM 표면 형상(topography) 및 위상(phase) 사진이다. ZnO 박막의 RMS 표면 거칠기(root mean square roughness)는 ZnO 나노입자를 이용한 스핀 코팅한 경우가 5.07 nm로 가장 컸고, ALD 방법을 통해 형성한 경우에는 약간 작은 값(4.98 nm)을 보였고, 졸-젤 방법으로 형성한 경우에는 2.60 nm로 가장 작은 값을 보였다. ZnO 나노입자를 이용한 박막의 거칠기는 ZnO 나노입자의 크기와 비슷한 것을 알 수 있다.

ZnO 박막의 AFM 위상 사진을 보면 ALD 방법을 통해 형성된 ZnO 결정 입자(grain) 크기가 다른 방식에 비해 가장 크게 나타나는 것을 알 수 있다. ALD 방법의 경우에는 하부층의 모폴로지를 원형으로 박막이 형성되는 특징을 가지 때문에 하부층인 ITO 박막의 모폴로지에 의해 이와 같은 ZnO 박막이 형성된 것으로 생각된다. 반면에 ZnO 나노입자를 이용한 스핀 코팅한 박막의 경우 가장 작은 결정입자 크기를 보였다.

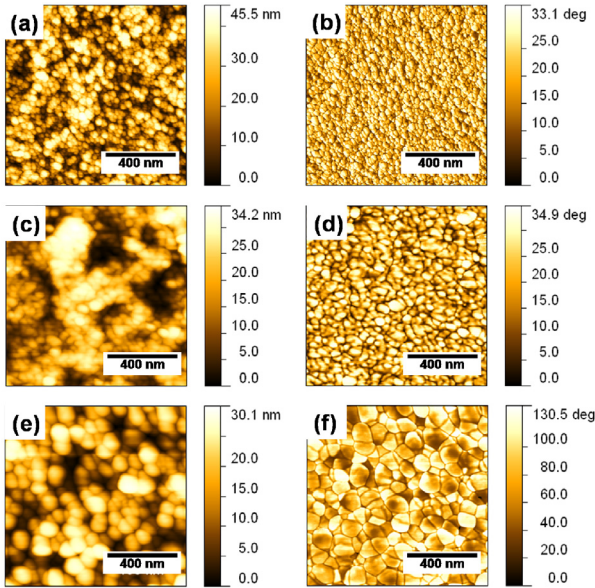


Fig. 1. AFM topography(a, c, e) and phase(b, d, f) image of various ZnO thin film deposition method: nanoparticle (a, b), sol-gel(c, d), ALD(e, f).

3.2 ZnO 박막을 전자 추출층으로 사용한 역구조 P3HTLPCBM 태양전지의 특성 분석

Fig. 2는 ZnO 박막을 전자주입층으로 사용한 역구조 P3HT:PCBM 태양전지의 구조이다. 이와 같이 역구조로 태양전지를 제작할 경우, 다양한 방법으로 ZnO 박막을 형성할 수 있으며, 일함수가 큰 금속을 상부 전극으로 사용할 수 있으므로 정구조 (standard structure)에 비해 태양전지의 수명과 안정성이 크게 향상된다.

Fig. 3은 세 가지 방법으로 형성한 ZnO 박막을 전자주입층으로 사용한 역구조 P3HT:PCBM 태양전지에 AM 1.5G(100 mW/cm²)의 빛이 조사되었을 때의 광전류-전압 특성이다. ZnO 박막을 나노입자를 스핀코팅 방법으로 형성하였을 때 전력변환 효율(power conversion efficiency, PCE)이 3%로 가장 높았다. ALD 방법으로 ZnO 박막을 형성한 경우에는 비슷한 단락전류(J_{sc})와 개방전압(V_{oc})을 보였지만 곡선인자(FF)가 감소하여 전력변환효율이 2.68%로 조금 작았다. 그리고 졸-겔 방법으로 ZnO 박막을 형성한 경우에는 곡선인자가 크게 감소하여 가장 낮은 전력변환효율을 보였다. 광활성층인 P3HT:PCBM 박막은 세 경우 모두 동일하므로 이와 같은 태양전지 특성의 차이는 ZnO 박막 형성 방법의 차이에 의한 것으로 볼 수 있다.

곡선인자는 태양전지의 직렬 저항(R_s)과 병렬 저항(R_{sh})에 영향을 받는데, R_s와 R_{sh}는 태양전지의 전류-전압 곡선에서 추출할 수 있다. R_s의 경우 V_{oc} 이상의 전압에서 전류-전압 곡선의 기울기에서 추출할 수 있고, R_{sh}의 경우 0V 근처에서의 전류-전압 곡선의 기울기로부터 추출 가능하다. R_{sh}는 누설전류가 증가

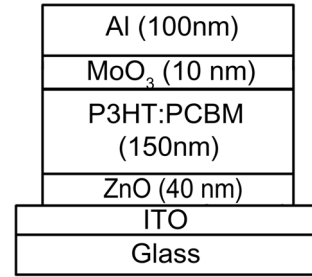


Fig. 2. Device structure of inverted polymer solar cell

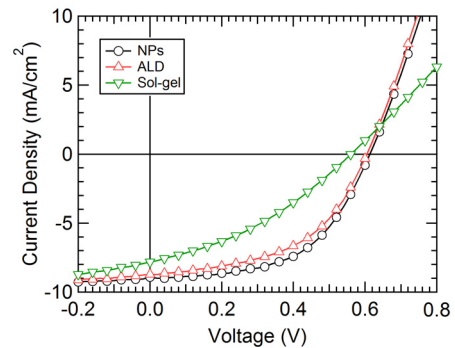


Fig. 3. Current-voltage characteristics of inverted P3HT:PCBM solar cells using ZnO electron extraction layer constructed by three different deposition methods.

Table 1. Efficiency parameters of polymer solar cells using ZnO electron extraction layer constructed by various deposition method

	NPs	ALD	Sol-gel
J _{sc} (mA/cm ²)	8.91	8.71	7.83
V _{oc} (V)	0.61	0.61	0.56
FF	0.55	0.51	0.36
PCE(%)	3.00	2.68	1.56
R _s (Ω·cm ²)	11.6	10.9	31.4
R _{sh} (Ω·cm ²)	822.8	433.0	172.6

하거나 광흡수에 의해 생성된 전자와 홀이 재결합에 의한 손실이 클수록 작은 값을 가진다. Table 1에 세 종류 소자의 태양전지 특성과 R_s와 R_{sh} 값을 나타냈다.

졸-겔 방법으로 형성한 ZnO 박막을 사용한 태양전지의 경우 가장 큰 R_s=31.4 Ω·cm²와 가장 작은 R_{sh}=172.6 Ω·cm² 값을 보였다. 또한 V_{oc}도 낮아졌다. 이것은 졸-겔 박막을 형성 과정에서 필요로 하는 고온(500 °C)의 열처리로 인해 ITO 박막의 저항이 증가했기 때문으로 해석된다. 또한 전극의 저항이 커짐에 따라 광활성층 내부에서 생성된 전자와 홀이 외부 전극으로 빠져나오기 어려워져서 재결합 손실이 크게 증가한 것으로 해석된다.

ALD 방법으로 ZnO 박막을 형성한 경우 R_{sh}가 ZnO 나노입

자를 스핀 코팅한 경우에 비해 작은 것을 알 수 있다. 이것은 ALD를 통해 형성한 ZnO 박막을 사용한 소자가 ZnO 나노입자를 사용한 소자보다 전자-홀의 재결합 손실이 더 크다는 것을 의미한다. 이 결과는 ZnO 나노입자를 사용하여 형성한 ZnO 박막이 P3HT:PCBM 박막과 더 밀접한 접촉 계면을 가져서 ITO 전극으로의 전자 추출을 더 효율적으로 한다는 것을 의미한다. 그리고 이 특성은 ZnO 나노입자를 사용하여 형성한 ZnO 박막이 Fig. 1에서 보인 것과 같이 더 큰 표면 거칠기와 더 작은 결정 입자 크기를 가지기 때문인 것으로 해석할 수 있다.

4. 결론

본 연구에서는 역구조 P3HT:PCBM 태양전지의 전자추출층으로 사용된 ZnO 박막을 세 가지 방법(나노입자 스핀 코팅, ALD, 졸-겔 방법)으로 형성하여 태양전지 특성에 미치는 영향을 비교 분석했다. 졸-겔 방법의 경우 가장 작은 표면 거칠기를 가지는 박막을 형성할 수 있으나, 고온(500 °C)의 공정과정에서 발생하는 ITO의 저항 증가로 인해 태양전지의 효율이 감소한다는 것을 보였다. 따라서 낮은 온도에서 ZnO 박막을 형성하는 것이 필요하다는 것을 알 수 있다. ALD 방법의 경우 졸-겔 방법에 비해 태양전지 특성이 크게 향상되었으나, ZnO 나노입자를 사용한 경우에 비해 R_{sh} 가 감소하여 곡선인자가 낮아진다. 이것은 광활성층 내부에 생성된 전자 추출 효율이 좋지 않아서 전자-홀의 재결합 손실이 일어나기 때문이라고 해석된다. ZnO 나노입자를 사용하여 ZnO 박막을 형성한 경우 P3HT:PCBM 박막과 더 밀접한 접촉 계면을 가져서 ITO 전극으로의 전자 추출을 효율적으로 하기 때문에 가장 높은 전력변환 효율을 보인다는 것을 밝혔다. 또한 ZnO 나노입자를 스핀 코팅하여 형성한 ZnO 박막은 고온의 열처리가 필요없기 때문에 공정상에도 유리하여 태양전지뿐만 아니라 다양한 광전자 소자의 전자추출층으로서 활용도가 매우 높을 것으로 예상된다.

후 기

본 연구는 2012년도 지식경제부의 재원으로 한국에너지기술연구원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구 과제입니다.(No. 20124010203170)

References

1. C. J. Brabec, V. Dyakonov, and J. Parisi, N.S. Sariciftci,

- “Organic Photovoltaics: Concepts and Realization,” Springer, Berlin, Germany, 2003.
2. J. Y. Kim, S. Noh, Y. M. Nam, J. Y. Kim, J. Roh, M. Park, J. J. Amsden, D. Y. Yoon, C. Lee, and W. H. Jo, “Effect of nanoscale SubPc interfacial layer on the performance of inverted polymer solar cells based on P3HT/PC71BM,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, Vol. 3, No. 11, pp. 4279-4285, 2011.
 3. D. Lee, W. K. Bae, I. Park, D. Y. Yoon, S. Lee, and C. Lee, “Transparent electrode with ZnO nanoparticles in tandem organic solar cells,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, Vol. 95, No. 1, pp. 365-368, 2011.
 4. L. E. Lyons and O. M. G. Newman, “Photovoltages in tetracene films,” *Aust. J. Chem.*, Vol. 24, No. 1, pp.13-22, 1971.
 5. G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelen, F. Wudl, and A. J. Heeger, “Polymer photovoltaic cells: Enhanced efficiencies via a network of internal donor-Acceptor heterojunctions,” *Science*, Vol. 270, No. 5243, pp. 1789-1791, 1995.
 6. K. Norrman, N. B. Larsen, and F. C. Krebs, “Lifetimes of organic photovoltaics: Combining chemical and physical characterisation techniques to study degradation mechanisms,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, Vol. 90, No. 17, pp. 2793-2814, 2006.
 7. M. Jørgensen, K. Norrman, F. C. Krebs, “Stability/degradation of polymer solar cells,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, Vol. 92, No. 7, pp. 686-714, 2008.
 8. Y. Sun, J. H. Seo, C. J. Takacs, J. Seifert, and A. J. Heeger, “Inverted polymer solar cells integrated with a low-temperature-annealed sol-gel-derived ZnO Film as an electron transport layer,” *Adv. Mater.*, Vol. 23, No. 14, pp. 1679-1683, 2011.
 9. Z. Liang, Q. Zhang, O. Wiranwetchayan, J. Xi, Z. Yang, K. Park, C. Li, and G. Cao, “Effects of the morphology of a ZnO buffer layer on the photovoltaic performance of inverted polymer solar cells,” *Adv. Funct. Mater.*, Vol. 22, No. 10, pp. 2194-2201, 2012.
 10. J. You, C.-C. Chen, L. Dou, S. Murase, H.-S. Duan, S. A. Hawks, T. Xu, H. J. Son, L. Yu, G. Li, and Y. Yang, “Metal oxide nanoparticles as an electron-transport layer in high-performance and stable inverted polymer solar cells,” *Adv. Mater.*, Vol. 24, No. 38, pp. 5267-5272, 2012.
 11. C. Pacholski, A. Kornowski, and H. Weller, “Self-assembly of ZnO: From nanodots to nanorods,” *Angew. Chem. Int. Ed.*, Vol. 41, No. 7, pp. 1188-1191, 2002.
 12. J. Y. Kim, H. Lee, J. Park, D. Lee, H.-J. Song, J. Kwak, and C. Lee, “Effect of sol-gel-derived ZnO interfacial layer on the photovoltaic properties of polymer solar cells,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 51, No. 10, p. 10NE29, 2012.
 13. B. H. Lee, and M. M. Sung, “Selective atomic layer deposition of metal oxide thin films on patterned self-assembled monolayers formed by microcontact printing,” *J. Nanosci. Nanotechnol.*, Vol. 7, No. 11, pp. 1-7, 2007.