

SPM을 이용한 태양전지 재료의 전기적 특성평가

허진희 선임연구원 (한국기계연구원 부설 재료연구소)



1. 서론

주사탐침현미경 (Scanning Probe Microscopy, SPM)은 다양한 고체 시료 표면에 뾰족한 탐침을 매우 가깝게 접근시켜 스캐닝할 때 시료와 탐침 사이에 상호작용하는 물리량 (힘 또는 전류)의 변화를 측정 및 모니터링 하여 얻은 정보를 처리하여 시료 표면의 형상과 물리적 특성을 2차원 또는 3차원 이미지로 변환하는 장치이다. 이러한 SPM은 광학현미경이나 SEM과 같은 전자현미경보다 분해능이 우수하다고 알려져 있는데, 수평분해능은 약 0.1 nm 미만이고 수직 분해능은 수평분해능보다 더 정밀한 0.01 nm 정도이다. 또한, SPM은 단순히 나노미터 크기의 작은 물체를 관찰하는 현미경 기능뿐만 아니라, 분석하고자 하는 시료의 전기적, 자기적 특성이나, 기계적 특성의 관찰 및 측정이 가능하다는 장점을 지니고 있기 때문에 다양한 학문분야에서 광범위하게 이용되고 있다. 이러한 특성은 국소 영역의 형상 (Topography)과 재료의 물리적 특성과의 상관관계를 이해할 수 있도록 해주며, 나노미터 스케일에서 물질의 구조적 특징을 파악할 수 있는 정보를 제공해 준다. 이와 더불어 상압이나 진공, 액체 속에서도 측정이 가능하고 시료의 온도도 $-150^{\circ}\text{C} \sim 300^{\circ}\text{C}$ 범위 내에서 가변이 가능하며, 측정 전후에 시

료의 파괴가 일어나지 않는 장점이 있다.

SPM은 벌크 재료의 거시적 측정과 미시적 측정사이의 간격을 이어주는 측정 장치이다. 일반적으로 재료표면의 형상을 관찰하는데 사용되지만, 마찰력, 자기력, 탄성, 소성변형 등 다양한 표면 특성을 관찰할 수 있다. 더욱 흥미로운 것은 에너지 재료와 관련해서는 표면 전위, 전기 전도도 변화 또는 국소 영역의 광전류와 같은 전기적 특성을 분석할 수 있다는 점이다. SPM을 이용한 나노스케일에서의 전기적 특성 분석의 특징은 표면의 구조적 특징과 전기적 특징의 상호 연관성을 관찰할 수 있다는 것이다. 이러한 특징을 바탕으로, SPM을 이용한 에너지 재료의 분석은 더욱 더 주목을 받을 것으로 예상된다.

본고에서는 광전에너지 재료의 특성을 나노스케일에서 시각화하기 위하여 SPM을 어떻게 활용할 수 있는지에 대하여 살펴볼 것이다. Conductive-AFM (C-AFM)과 Kelvin probe force microscopy (KPFM)의 동작원리에 대하여 간략히 소개한 후에, 이들이 태양광 재료의 특성분석에 어떻게 응용되는지 알아본다.

2. SPM 분석법

가장 널리 알려진 SPM 분석법은 원자힘 현미경 (Atomic force microscopy, AFM)이다.



AFM은 나노미터 크기의 팁과 시료 표면 사이에 작용하는 힘을 측정한다. 간단한 힘 측정 센서는 Micromechanical 캔틸레버와 나노미터 크기의 팁으로 구성되어 매우 높은 힘 측정 감도를 가진다. 팁에 가해지는 힘은 캔틸레버의 휨 정도에 따라 결정되며, 이때 Optical lever 방식이 주로 쓰인다. 이 방식은 캔틸레버의 윗면에서 반사된 레이저 빛이 광검출 센서에 맺히는 위치를 측정하는 방법이다.

팁에 가해지는 힘을 정량적으로 측정하는 방식은 여러 가지가 있다. 가장 쉬운 방법은 캔틸레버가 팁-시료간 힘에 의해 수직으로 굴절되는 것을 측정하는 것이다. 표면의 이미지를 얻기 위해서, 팁이 특정 영역 위를 스캐닝 하는 동안 Feedback 회로를 이용하여 팁의 수직방향 위치 (h)를 조정하여 팁-시료간 힘을 일정하게 유지시킨다 (그림 1(a)). 이러한 방식을 Contact mode AFM이라고 하는데 두 가지의 단점을 가지고 있다. 첫 번째는 팁과 시료간의 마찰로 인하여 팁이 마모되어 빨리 뭉뚱해질 수 있다는 것이며, 두 번째는 매우 작은 힘이라 해도 시료 표면의 구조를 변형시키거나 파괴할 수 있다는 것이다. 게다가 스캐닝에 의해 팁에 수평으로 가해지는 힘을 조절할 수 없다는 단점도 가지고 있다.

이러한 단점을 극복하기 위해, 캔틸레버가 가지는 고유 공진 주파수로 진동시키며 측정하는 방식이 사용되는데, 이를 Dynamic mode라 한다. 일반적으로 캔틸레버는 수직 방향으로 진동하며 이를 Tapping 또는 Intermittent contact mode라 한다 (그림 1(b)). 팁이 시료 표면과 평행한 방향으로 진동하도록 한 방식은 Torsion mode라 한다 (그림 1(c)). Vertical mode는 시료 표면에 수직으로 작용하는 힘을 검출하는데 유리하며, Torsion mode는 마찰과 같이 In-plane 방향으로 작용하는 힘을 측정하는데 유리한 특성이 있다. 시료 표면의 3차원 형상을 제공

해주는 AFM은 재료의 특성평가에 매우 유용한 분석방법이다. 에너지 재료와 관련해서는 AFM이 터빈 휠 또는 열차페 코팅의 불량 분석과 같은 산업적 목적으로 사용되기도 한다. 그러나 마이크로 또는 나노구조의 에너지 재료의 기능을 시각화하기 위해서는 단순한 표면형상만으로는 충분하지 않기 때문에 AFM을 이용한 전기적 특성분석 방법이 재료 특성분석의 범위를 확장시킬 수 있다.

2.1 Conductive Atomic Force Microscopy

Contact mode AFM을 측정하는 동안 팁은 기계적으로 시료 표면과 접촉된 상태에서 스캐닝이 이루어진다. 그렇기 때문에 시료 표면의 전도도가 충분히 좋다면, 전도성 팁과 시료사이에 전기적인 회로가 구성될 수 있다. AFM 팁을 Current amplifier와 연결하고 시료에 바이어스 전압 (U_s)을 인가했을 때, 팁과 시료사이에 흐르는 전류 I_{tip} 를 측정할 수 있다 (그림 1(d)). 그리고 일정한 전압을 시료에 인가한 상태에서 스캐닝 하면, Local conductance $G = I_{tip}/U_s [Ω^{-1}]$ 의 변화를 측정할 수 있다. 이러한 동작 구성을 Conductive atomic force microscopy (C-AFM)이라 한다. C-AFM의 장점은 두 가지의 독립된 신호를 사용한다는 점이며, 그것은 캔틸레버의 휨과 전기적 전류에 의한 신호이다. 반면 Scanning tunneling microscopy (STM)에서는 표면형상 정보가, 팁-시료간 터널링 전류를 일정하게 유지하기 위해 거리를 조절하는 과정에서 얻어지므로 시료표면의 국부적인 전도도 차이가 표면형상 이미지 왜곡의 원인이 될 수 있다. 그리고 시료가 절연체인 경우, 터널링 커런트의 Breakdown이 발생하고 결과적으로 팁과 시료의 충돌이 발생한다.

C-AFM에서는 팁과 시료가 동일한 전기회로 내에서 Current amplifier와 연결되어 있다 (그림 1(d)). 시료쪽에는 전극역할을 위



해 금속이 코팅된 실리콘 웨이퍼와 같은 전도성 기판이 사용되는데, 태양광 소자 재료 분석을 위해서는 Indium tin oxide (ITO)나 Fluorine tin oxide (FTO)와 같은 투명금속 산화물이 코팅된 유리나 플라스틱 기판이 사용되기도 한다. 캔틸레버 쪽에는 일반적으로 금속이 코팅된 팁이 사용된다. 금 (Au)이 코팅된 팁의 경우 산화 (Oxidation)에 대한 안전성은 뛰어나지만 기계적인 마모에는 취약한 특성이 있다. Platinum-iridium이 코팅된 팁은 금속자체의 녹는점과 경도가 매우 높고 내부식성이 강해 C-AFM 측정에 자주 사용된다. 기계적 마모에 강한 팁을 제조하기 위해서는 전도성 다이아몬드를 코팅한다. 최근에는 PtSi이 코팅된 팁이 개발되었으며, 이는 우수한 내마모성과 더불어 팁 끝의 직경이 수 나노미터에 불과해 일반적인 금속코팅 팁보다 측정 해상도가 뛰어난 장점을 지니고 있다.

AFM을 이용 하여 표면형상과 전류측정을 동시에 측정한 연구는 1990년 C.F Quate 그룹에 의해 수행되었다. 1993년에는 SiO_2 게이트 절연막의 터널링 전류를 검출하는데 C-AFM의 개념이 최초로 도입되었고, 이후 C-AFM은 반도체 소자의 특성분석을 위한 표준 기술로 자리 잡게 되었다. 일반적으로 팁이 시료표면을 스캐닝할 때, 고정된 인가 전압 조건에서 전류 이미지가 Mapping된다. 그리고 팁을 측정하고자하는 시료표면의 특정 영역에 위치시키고 I-V 특성곡선을 측정할 수 있다. 이를 이용하여 Charge injection 메커니즘과 재료의 Carrier transfer 특성을 분석할 수 있다. 이러한 분석방법을 이용하여 표면, 계면 및 국소영역에 대한 추가적인 재료 특성 정보를 얻을 수 있다 [1,2].

2.2 Kelvin Probe Force Microscopy

Kelvin probe force microscopy (KPFM)는 캔틸레버 팁을 Kelvin probe로 사용하는 AFM의 한 종류이다. Kelvin probe는 시

료 표면의 전위와 기준이 되는 팁전위의 Contact potential difference (U_{CPD})를 정량화할 수 있다. 측정된 U_{CPD} 또는 Surface potential (ϕ)은 다음과 같이 다양한 원인에 의해 발생한다. (1) 물질 자체의 Work function 차이 또는 페르미 레벨차이, (2) 표면 전하 및 다이폴 또는 (3) Photoinduced charge separation과 같은 비평형 Charging 등이다.

KPFM에서는 팁과 시료 사이에 AC 전압 U_{AC} 가 인가되는데, 팁과 시료사이에 존재하는 정전기장과 AC 전압에 의해 캔틸레버가 진동하게 된다. 이때, 정전기장을 상쇄할 수 있는 크기의 직류전압 U_{DC} 를 팁과 시료사이에 인가하면 캔틸레버의 진동이 최소화된다. 이렇게 진동이 최소화되는 인가전압 $U_{DC}=U_{CPD}$ 가 Contact potential 차이가 된다 (그림 1(e)). 이러한 원리를 바탕으로 팁을 스캐닝하면 Surface potential을 10-100 nm 분해능으로 Mapping 할 수 있다. 일반적으로 Feedback 전자회로는 Lock-in amplifier를 사용하여 캔틸레버 진동의 진폭 변화를 감지하므로 Amplitude modulation (AM) KPFM이라고 한다. 이와 달리, 캔틸레버 진동 주파수 변화를 바탕으로 측정하는 방법을 Frequency modulation (FM) KPFM이라 한다. 캔틸레버의 공진주파수 f_0 근처의 주파수 (f_m)를 가지는 AC 전압을 인가하면, 캔틸레버 진동 스펙트럼의 $f_0 \pm f_m$ 에서 Satellite peak 신호가 생성되는데, 인가되는 DC 전압 U_{DC} 와 U_{CPD} 가 동일한 값을 갖도록 하면 Peak 신호가 최소화된다. FM 방식이 AM 방식에 비해 가지는 장점은, Force signal 자체보다 시료와의 거리에 따라 급격히 감쇄하는 Force gradient signal에 더 민감하다는 것이다. 하지만 AM 방식보다 시료와 팁 사이에 인가하는 AC 전압이 상대적으로 높아 Band-bending effect가 발생할 확률이 높은 단점이 있다.

이러한 KPFM이 태양광소자 분석에도 다양

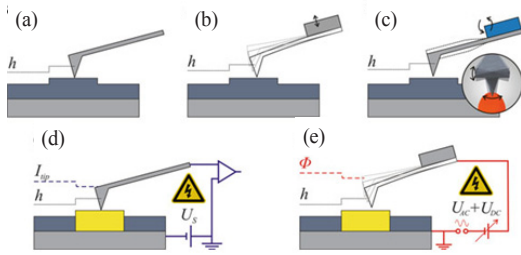


그림 1. AFM operation modes: (a) (static) contact mode, (b) (dynamic) tapping/intermittent contact mode, (c) torsion mode, (d) conductive AFM, and (e) Kelvin probe force microscopy.

하게 응용되고 있다. 빛이 조사되었을 때와 없을 때에 U_{CPD} mapping 이미지를 비교하여 Photoinduced charge 효과를 관찰하였으며, Surface photovoltage mapping 분석을 통해 에너지 물질 내부에서 발생하는 전하 분리 현상을 나노스케일에서 관찰할 수 있게 되었다.

3. SPM을 이용한 무기 및 하이브리드 태양전지 분석

무기 물질을 SPM으로 분석하는 것은 상대적으로 간단하다. 일반적으로 무기물질의 형태와 크기는 수백 nm 범위이고, 스캐닝 중에 팁에 의한 표면 마모가 거의 일어나지 않기 때문에 Contact mode나 Noncontact mode 모두 사용할 수 있다.

SPM을 이용하여 무기 태양전지의 광전효과를 최초로 관찰한 연구는 1991년에 Weaver와 Wickramasinghe에 의해 이루어졌다. 그들은 공기 중에서 서로 다른 타입의 반도체 시료를 Scanning surface photovoltage microscopy를 이용하여 처음으로 관찰하였다 [3]. 시료 표면과 경계면으로 확산되는 Hole-electron 쌍을 생성시키기 위해 He-Ne 레이저 빔이 사용되었으며, 그때의 Surface potential을 빛이 있을 때와 없을 때 AM-

KPFM으로 측정하였다. 이 방법으로 반도체 시료의 미세 균열, 도핑 프로파일 그리고 Dislocation을 관찰하였다. 이후 2001년에는 Ballif 연구그룹에서 n-CdS/p-CdTe로 제작된 막막 태양전지를 Electrostatic force microscopy로 분석하였다 [4]. 이들은 태양전지 전극에 외부 전압을 인가했을 때 팁과 CdTe 및 CdS층 사이에 존재하는 정전기력이 서로 다름을 확인하였으며, 시료 표면에 백색광원을 조사했을 때, Open circuit voltage (V_{OC})가 약 0.56 V임을 측정하였다. 주목할 만한 연구결과는 백색광원이 조사된 상태에서 n-CdS/p-CdTe층의 Interface에서 Potential drop이 발생한다는 사실을 규명한 것이다. 태양전지의 n-type층과 p-type층의 경계에서 Potential drop이 발생할 것이라 예측되었는데, 소자가 동작하는 동안에 측정된 결과는 태양광 재료의 표면과 벌크 효과를 이해하는데 중요한 정보를 제공하였다.

또한, 2002년에 Lux-Steiner 연구그룹은 이 분야에 중요한 기여를 하였다. 그들은 CuGaSe₂ 반도체 표면에 존재하는 Single grain의 고분해능 Work function 이미지를 얻었다. [5] 이 실험을 통해 반도체 표면의 Single grain이 가지는 서로 다른 방향의 결정면들이 각각 다른 Work function을 가진다는 사실을 확인하였다. 이는 광전 재료의 계면과 결정방향을 잘 조절하면 에너지 밴드 정렬이 개선되고 결과적으로 태양광 소자의 효율이 개선될 수 있음을 의미한다. 이와 더불어, 재료 표면과 벌크 내부에서 KPFM으로 측정된 Contact potential 차이와 페르미 준위와의 상관관계에 대한 연구도 이루어졌다. Loppacher 연구그룹은 n-type과 p-type 도핑이 번갈아서 반복적으로 패터닝된 시료를 제작하였다. 이 시료에 488 nm와 514 nm의 파장을 가지는 Ar 레이저를 조사했을 때, n-type 영역에서는 Surface photovoltage가 감소해야 함에도 불구하고, 두 도핑 영역 모두에서 Surface photovoltage가 증

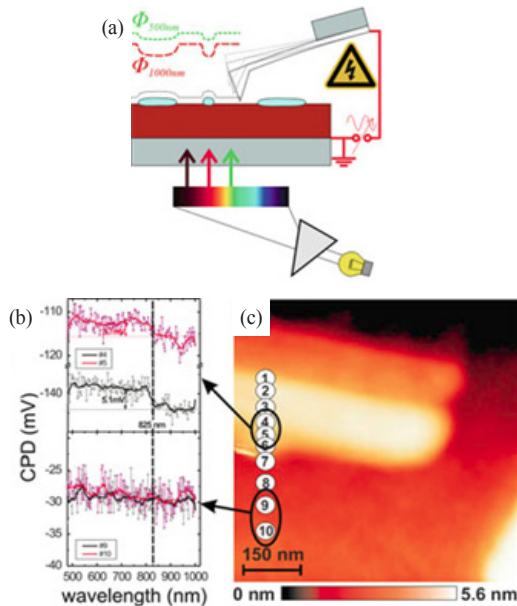


그림 2. (a) Schematic of the surface photovoltage spectroscopy setup used by Sadewasser and coworkers. (b) Surface photovoltage spectra taken at the points indicated in the topography image (c).[6] The upper spectra taken on top of the CuPc cluster show a clear photovoltage shift when illuminated with light of wavelengths below 850 nm. On the substrate (Si(100), lower graph), this effect was not observed.

가한다는 사실을 발견하였다. 이러한 결과에 대하여, 시료 표면에 빛이 조사되었을 때 p-n 접합 전체에 대하여 발생하는 Surface photovoltage 증가에 의하여 과잉보상 되었기 때문이라고 결론지었다. 게다가 투사되는 빛의 파장을 변화시켰을 때, 낮은 파워에서 Surface photovoltage가 로그함수 형태로 증가한다는 사실을 확인하였다.

다양한 빛의 파장과 포톤 에너지를 이용한 KPFM 분석기법은 최근 SadeWasser 연구 그룹에 의하여 하이브리드 시스템까지 확대되었다. 그들은 다양한 기판에 준비된 Cu-phthalocyanine (CuPc) 클러스터를 이용하

여 실험하였으며, 이러한 물질들은 염료감응형 태양전지에 일반적으로 사용되는 염료 분자이다 [6]. 이들은 시료에 조사되는 빛의 파장을 500 nm에서 1,000 nm까지 변화시키며 KPFM 분석을 수행하였다 (그림 2). 분석결과 820 nm 파장 근처에서 약 1.5 eV의 Surface photovoltage 감소가 발생함을 확인하였으며, 이는 CuPc 염료에 의한 빛의 흡수와 이로 인한 Si 계면에서의 전하분리가 발생할 수 있는 최소의 에너지임을 확인하였다. 또한, 연구자들은 측정된 Surface photovoltage가 변화하는 원인은 빛이 조사되었을 때 CuPc분자가 음전하를 띠는 반면 양전하는 실리콘 또는 ITO기판으로 이동하기 때문인 것으로 결론지었다.

4. SPM을 이용한 유기 태양전지 분석

무기 태양전지와는 대조적으로, 유기 또는 하이브리드 유기 태양전지를 구성하는 물질의 크기는 수십 nm 범위이며, 대기에 노출되었을 때 불안정한 특성을 보인다. 특히, 대기 중에서 빛에 노출되는 경우 Photooxidation이 발생하여 특성이 열화되는 경우도 있다. 게다가, 대부분의 유기 태양광 물질은 소프트하고 캔틸레버 팁에 의해 쉽게 마모되는 경향이 있다. 따라서 무기 태양광 물질과 비교하여 Non-contact mode를 사용한 비파괴적 분석 방법을 이용한 연구가 활발히 진행되고 있다.

4.1 Kelvin Probe Force Microscopy

앞서 연구 결과를 소개한 Lux-Steiner 연구 그룹은 유기 태양광 소자에 대한 연구도 함께 수행하였다. Hoppe와 연구자들은 톨루엔과 클로로벤젠을 용매로 사용한 MDMO-PPV:PCBM 혼합물로 구성된 유기 폴리머 태양전지를 제작하고 UHV에서 파장이 473 nm인 레이저를 시료에 조사할 수 있는 KPFM

시스템으로 연구를 수행하였다 [7]. 그 결과 클로로벤젠을 이용하여 제작한 박막이 톨루엔을 이용한 경우보다 훨씬 미세한 phase 분리가 발생함을 확인하였으며, 그에 따른 성능저하의 주된 원인은 고립된 PCBM 도메인에 트랩된 전하들이라는 것을 조사된 빛의 유무에 따른 Surface photovoltage 이미지 비교를 통해 확인하였다 (그림 3). 또한, Chiesa 연구그룹은 F8BT와 PFB의 혼합층으로 이루어진 소자를 제작하여, 파장 473 nm 및 최대세기 140 W/cm²를 가지는 빛의 세기를 변화시키며 KPFM 분석법을 이용해 극부영역에서 Surface photovoltage를 측정하였다. 이 연구를 통해 KPFM surface photovoltage 값은 소자에서 측정된 V_{oc}와 매우 깊은 연관관계가 있음을 확인하였다. 빛이 조사된 영역과 그렇지 않은 영역에서의 Surface potential 패턴을 비교한 결과, 마이크로미터 크기의 PFB-rich 및 F8BT-rich 상태의 서로 다른 도메인을 구분할 수 있었다. 이 결과로부터 Surface photovoltage와 표면형상과의 상관관계를 통해 유기 폴리머 광활성층의 3차원구조 모델을 유추하였다.

앞선 연구와 유사하게, KPFM 분석을 좀더 정량적으로 활용하기 위한 연구도 수행되었다. Maturova 연구그룹은 MDMO-PPV:PCBM 혼합층의 Surface photovoltage mapping 분석 후에, 백색광을 수 시간 동안 조사한 후 Surface photovoltage값의 변화를 기록하였다 [8]. MDMO-PPV와 PCBM의 Grain boundary에서의 에너지 레벨 분포에 대한 수학적 모델이 제시되었으며, 실험 결과를 통해 전자 이동이 태양광 소자의 성능을 결정하는 가장 중요한 인자중의 하나라는 사실을 확인하였다.

SPM 분석기법이 태양광 재료와 관련하여 다양하게 응용되고 있으며, 지금까지는 새로 개발된 나노구조 활성층이 광전효과를 가지고 있는지 확인하는 것 만으로도 유기 태양광 소자의 물질 구조와 동작 메커니

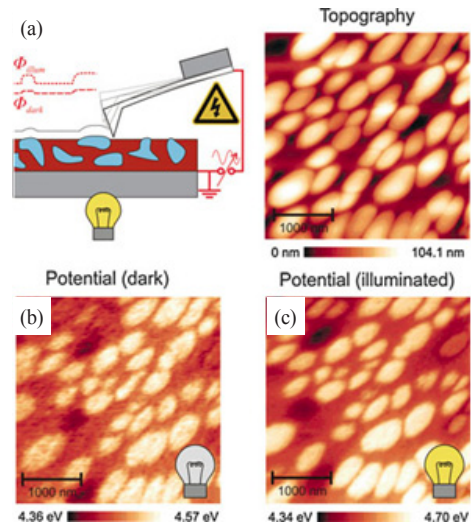


그림 3. Topography and surface potential measured on MDMO-PPV:PCBM cast from toluene. The effect of the laser sample illumination ($\lambda = 473$ nm) can be seen in the lower images.[7] The brighter spots were attributed to PCBM-rich domains. The potential images indicate strong charge trapping in the isolated PCBM domains.

즘에 대한 유용한 정보를 제공하는데 충분하지만, 정성적인 분석 외에도 정량적인 특성 평가와 정보에 대한 요구가 커지고 있다. 그러나 KPFM을 이용한 정량적인 분석은 여전히 어려운 과제로 남겨져 있는데 그 이유는 다음과 같다. 우선 KPFM 분석방법의 수평분해능에 한계가 있기 때문이다. 시료 표면에 존재하는 다른 힘에 비해 정전기력 (Electrostatic force)은 매우 먼 범위까지 힘이 미치기 때문에 팁과 캔틸레버가 감지하는 신호에 심각한 영향을 미칠 수 있으며, 이 때문에 팁 끝의 면적보다 훨씬 넓은 영역이 받는 정전기력의 평균값이 신호로 기록되어 결과적으로 수평분해능이 저하되기 때문이다. 또 다른 이유는 시료표면의 전도도가 충분히 좋은 경우, 광전효과에 의해 생성된 전하들이 순간적으로 넓은 영역으로 분산되어버리

기 때문이다. 따라서 시료표면의 아주 작은 일부분에서 광전하가 생성되더라도 정전기적 반발력에 의해 표면 전체로 퍼지기 때문에 마치 시료표면 전체가 광활성층으로 동작하는 것처럼 보이기 때문에 정확한 정량적인 분석이 어렵게 된다.

4.2 유기 태양전지 분석을 위한 새로운 SPM 분석법

태양광 재료 내에서의 광전하 생성에 대한 구조적인 원인을 좀 더 자세히 확인하기 위해서 기능이 더 보완된 형태의 SPM이 요구되었다. 이러한 요구를 성공적으로 충족할 수 있는 SPM 기술을 Ginger 연구그룹의 Coffey가 제안하였다 [9]. 그들은 Conductive AFM과 시료 표면에 레이저 빛 ($\lambda = 532 \text{ nm}$, Intensity $I=104 \text{ W/m}^2$)을 조사하는 장치를 결합하였다. 그리고 캔틸레버 팁에 연결된 증폭기를 통해 광전류를 측정할 수 있도록 하였으며 Photooxidation 효과를 최소화하기 위해 실험은 질소 분위기의 챔버 안에서 이루어졌다. 광전류는 개방회로 조건에서 측정되었으며, 이때 시료에는 어떠한 바이어스 전압도 인가하지 않았다.(그림 4(a)) 이러한 분석 장치를 Photoconductive AFM (PC-AFM)이라 불렀으며, 이를 이용해 MDMO-PPV:PCBM 혼합층의 각각 다른 상 분리 (Phase separation) 정도를 관찰하였다. 시료에 조사되는 빛의 세기를 여러 단계로 조정하며 광전류 Mapping을 수행하고 그 결과로부터 광전류 값은 태양광 소자의 단락 전류 (Short-circuit current, I_{sc})와 매우 상관관계가 높음을 확인하였다 (그림 4(b)). 또한, 톨루엔을 이용해 제작한 박막의 상 분리 정도를 광전류 Mapping한 결과 MDMO-PPV:PCBM 계면 주위 20 nm 정도의 영역에서만 측정 가능한 광전류가 생성됨을 확인하였다.

이후 수행된 연구에서는 PC-AFM 분석법이 나노스케일의 Morphology와 소자 성능 사이의 상호작용을 밝히는데 사용되었다. 태

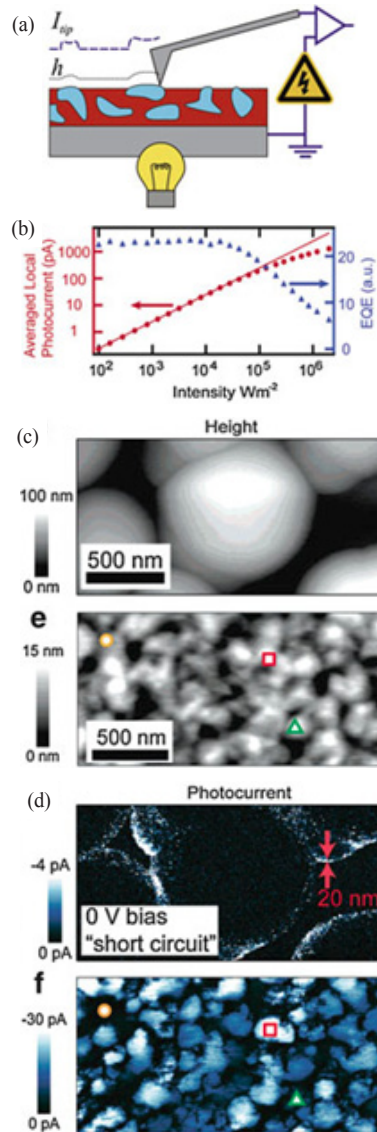


그림 4. (a) Schematic of the photoconductive AFM(PC-AFM) setup.[9] (b) The local photocurrent measured by PC-AFM correlates well with the external quantum efficiency (EQE) measured on bulk devices. (c) Topography and (d) photocurrent data collected on toluene cast MDMO-PPV:PCBM, demonstrating that charge carriers are mainly generated close to the interface between MDMO-PPV and PCBM. On the xylene cast film (e and f), the phase separation is much finer and the current generation more homogeneous.



양광 소자 제작과정에서 최고의 Morphology를 달성하기 위하여 광활성층을 형성한 이후 소자를 열처리한다. 열처리 과정은 도너와 억셉터 Phase 분리를 증가시킨다 [10]. Pingree 연구그룹은 P3HT:PCBM 혼합층에서 홀, 전자 그리고 광전류의 분포에 대하여 연구하였다 [11]. 열처리 공정을 오랜 시간동안 수행하였을 때, Dark current와 광전류 모두에서 불균질도 (Degree of heterogeneity)가 증가하며 소자 성능도 향상됨을 발견하였다. 최근에는 PC-AFM을 이용한 연구 결과가 증가하고 있으며, P3HT 나노와이어 또는 나노물질과의 조합을 이용한 Morphology 개선방법에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다.

PC-AFM 분석법이 나노스케일의 광전류를 시각화할 수 있는 매우 유용한 기술이지만 몇 가지의 단점을 가지고 있다. 서론에서 언급한 것과 같이 C-AFM은 Contact mode를 기반으로 동작하므로 잠재적으로 시료 표면을 파괴할 가능성을 가지고 있다. 이런 영향을 줄이기 위해 소프트한 캔틸레버를 사용하고 팁이 접촉하는 힘을 최소한으로 조정하지만, 안정적인 이미지 측정과 충분한 전기적 접촉을 형성하기 위해서는 일정 정도의 힘이 필요하다. 따라서 PC-AFM 분석은 충분히 안정적이고 매끄러운 표면을 가진 시료의 분석에 적합하다 할 수 있다. 게다가 측정 가능한 광전류를 생성하기 위해서는 시료가 비교적 높은 광변환 효율을 가져야 한다. 그러지 않으면 태양 복사 에너지 (10^3 W/m^2)보다 더 강한 세기의 빛을 소자에 조사해야 한다. 따라서 PC-AFM 분석은 이미 소자 제작 완료 후 광전재료 합성이나 소자공정 파라미터를 최적화하는 단계에서 활발히 활용할 수 있다. 이러한 이유로 완전히 새로운 물질이나 시스템 개발단계에서 PC-AFM을 활용하기란 쉽지 않다.

Coffey 연구그룹은 Noncontact mode인 KPFM의 장점과 국소영역의 Charge carrier

생성물을 Mapping 할 수 있는 PC-AFM을 결합한 Time-resolved electrostatic force microscopy (trEFM)을 개발하였다 [12]. 그들은 분석 분해능을 최대화하기 위해 FM 방식의 EFM을 사용하였으며, 캔틸레버는 시료표면 위 5-100 nm에서 공진 주파수로 기계적인 진동을 한다. 예를 들어 표면전하에 의해 생성된 정전기력은 기계적으로 진동하고 있는 캔틸레버의 공진 주파수를 Δf 만큼 변화시키고, 이 주파수 변화는 Phase-locked loop (PLL)에 의하여 추적된다. PLL은 Lock-in amplifier로 구성되어있으며, 진동자의 여기 주파수를 조정하여 신호와 레퍼런스 사이의 위상 변화를 항상 일정한 값으로 유지할 수 있도록 하는 역할을 하고, SPM 시스템에서 캔틸레버의 공진주파수를 추적하는 데 사용된다 (그림 5(a)). ITO기판 위에 제작된 F8BT:PFB 활성층에 빛을 비추었을 때, Δf 신호는 지수함수 형태로 감쇠하여 새로운 평형상태의 주파수로 변화한다 (그림 5(b)). 이때 Δf 가 감쇠하는 시간은 조사된 빛의 강도에 반비례한다는 사실을 발견하였으며, 이러한 시간의존적인 신호는 팁과 시료 사이에 전하들이 Charging되는 특성과 관련 있는 것으로 해석되었다. 전하 Carrier들은 광활성층 전체에서 생성되어 팁 또는 하부전극으로 이동하여 시료표면에서 전기장을 형성한다. 이때 Charging rate는 전하 Carrier 생성률과 팁-시료간 인가전압에 영향을 받는다. 더 많은 전하 Carrier들이 생성될수록, Charging이 더 빨리 일어나게 된다. 따라서 주어진 인가전압에서 측정된 Δf 신호의 감쇠시간은 전하 Carrier 생성률이라고 할 수 있다. 이러한 측정을 2차원 배열형태의 포인트에서 실시하면, 전하 Carrier 생성률을 Mapping 할 수 있다 (그림 5(c)).

앞서 설명한 trEFM을 이용하여 Reid는 trEFM이 F8BT:PFB 혼합층의 열화 패턴을 연구하는데 있어서 KPFM보다 높은 민감도를 가지고 있음을 확인하였다 [13]. 그는 포커

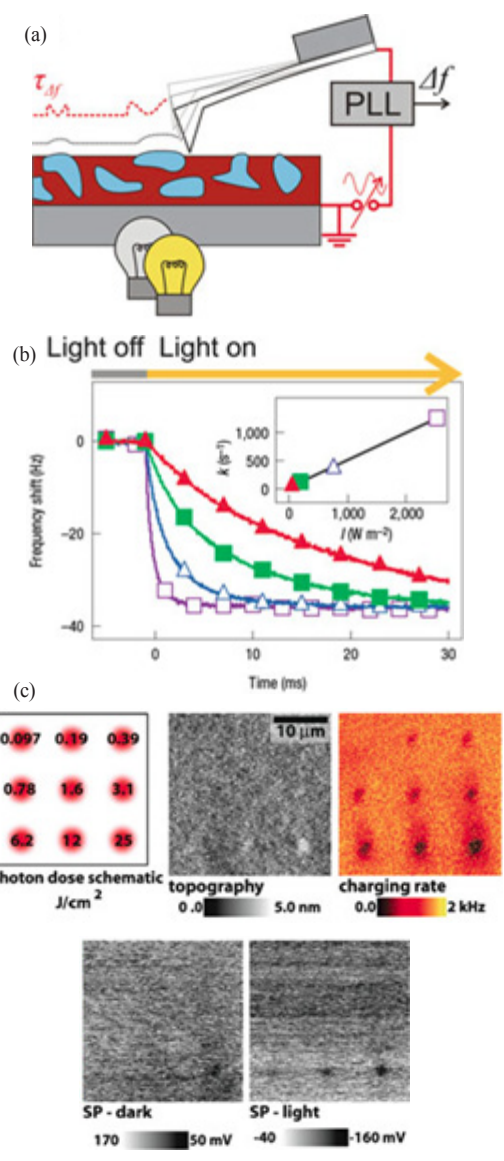


그림 5. (a) Schematic of time-resolved electrostatic force microscopy (trEFM). (b) Switching on the sample illumination leads to a reorganization of charges in the vicinity of the tip and thus to a change of the resonance frequency. The decay constant is a measure of the charge carrier generation rate and seems to be linear in illumination intensity (inset, [12]). (c) Comparative study of KPFM and trEFM [13].

싱된 강한 UV를 대기 중의 시료 표면에 조사하여 유기 합성층을 국부적으로 열화시켰다. Photooxidation 현상은 유기태양전지의 수명을 단축시키는 주요원인으로 알려져 있다. 각기 다른 빛의 세기로 점 형태의 열화된 영역을 생성하였으며 trEFM과 KPFM으로 분석하였다. KPFM 분석결과 강한 세기로 열화된 3개의 지점만 구분이 되었지만 trEFM 측정결과 모든 열화된 지점을 확인할 수 있었다 (그림 5(c)). 더욱 흥미로운 결과는, 넓은 영역이 열화된 소자에서 관찰된 전하 Carrier 생성률의 감소는 External quantum efficiency (EQE)의 감소와 큰 상관관계를 보였지만, KPFM으로 측정된 Surface potential값은 상관관계가 거의 없었다는 것이다.

5. 결론

지금까지 다양한 SPM 분석기법을 소개하고 이를 활용한 유기 및 무기 태양광소자의 특성분석 연구 동향과 의미를 살펴보았다.

이밖에도 태양광소자 제작에 필요한 기반 재료를 비롯하여 금속전극 및 투명전도막에 대한 SPM 분석이 활발히 이루어지고 있다. 기존에는 SPM이 나노스케일에서의 표면형상과 이로 인한 전기적특성과의 상관관계 규명에 주로 활용된 반면, 최근 개발된 PC-AFM은 나노스케일에서 직접 재료의 광전효과를 측정함으로써 보다 다양하고 진일보한 분석이 가능하게 되었다.

PC-AFM 기술을 적극적으로 활용한다면, 미래 태양광소자의 주요 트렌드로 주목받고 있는 나노태양광소자 즉, 나노재료나 나노구조물을 이용하여 수광면적과 광전효율을 극대화한 나노기술 기반의 태양광소자와 나노기반 재료의 특성분석을 전문적이고 효과적으로 수행할 수 있으리라 기대된다. 또한, 현재 활발한 연구와 생산이 이루어지고 있는 Si 기반 박막 태양전지 내부의 결정구조와



결함 그리고 CIGS 박막 태양전지 내부의 결정구조 및 결정계면에서의 전하거동과 구성물질 조성비율과의 상관관계 규명에 SPM 기술이 적용되고 있으며, 이를 통해 최고효율을 위한 최적의 공정조건을 확립하는데 큰 기여를 할 수 있다. 더 나아가 축적된 최적조건에 대한 연구결과를 바탕으로 불량 태양광소자의 Failure analysis에도 활용될 수 있리라 전망된다. 이밖에도 저가 태양광소자를 위한 Si-ribbon 등 표면이 거칠고 불규칙한 형태의 태양광 재료의 도핑 프로파일과 농도 등 기존의 SIMS나 4-point probe로는 정확한 분석이 어려운 분야에 SPM 기술이 적용되고 있다. 이처럼 향후 태양광 기술 분야에 SPM 기술이 더욱 광범위하게 활용되어 두 기술 분야의 발전에 시너지 효과가 극대화되기를 기대해본다.

참고 문헌

[1] O. G. Reid, K. Munehika, D. S. Ginger, Space charge limited current measurements on conjugated polymer films using conductive atomic force microscopy. *Nano Lett.* 8(6), 1602-1609 (2008).

[2] C. Li, Y. Bando, D. Golberg, Current imaging and electromigration-induced splitting of GaN nanowires as revealed by conductive atomic force microscopy. *ACS Nano* 4(4), 2422-2428 (2010).

[3] J. M. R. Weaver, H. K. Wickramasinghe, Semiconductor characterization by scanning force microscope surface photovoltage microscopy. *J. Vac. Sci. Technol. B* 9(3), 1562-1565 (1991).

[4] C. Ballif, Cross-sectional electrostatic force microscopy of thin-film solar cells. *J. Appl. Phys.* 89(2), 1418 (2001).

[5] S. Sadewasser et al., High-resolution work function imaging of single grains of semiconductor surfaces. *Appl. Phys. Lett.* 80(16), 2979-2981 (2002).

[6] S. Sadewasser, M. C. Lux-Steiner, Local surface photovoltage spectroscopy of Cuphthalocyanine clusters on different

substrates. *J. Vac. Sci. Technol. B* 28(3), C4D29-C4D33 (2010).

[7] H. Hoppe et al., Kelvin probe force microscopy study on conjugated polymer/fullerene bulk heterojunction organic solar cells. *Nano Lett.* 5(2), 269-274 (2005).

[8] K. Maturova et al., Scanning Kelvin probe microscopy on bulk heterojunction polymer blends. *Adv. Funct. Mater.* 19(9), 1379-1386 (2009).

[9] D. C. Coffey et al., Mapping local photocurrents in polymer/fullerene solar cells with photoconductive atomic force microscopy. *Nano Lett.* 7(3), 738-744 (2007).

[10] X. Yang, J. Loos, Toward high-performance polymer solar cells: the importance of morphology control. *Macromolecules* 40(5), 1353-1362 (2007).

[11] L. S. C. Pingree, O. G. Reid, D. S. Ginger, Imaging the evolution of nanoscale photocurrent collection and transport networks during annealing of polythiophene/fullerene solar cells. *Nano Lett.* 9(8), 2946-2952 (2009).

[12] D. C. Coffey, D.S. Ginger, Time-resolved electrostatic force microscopy of polymer solar cells. *Nat. Mater.* 5(9), 735-740 (2006).

[13] O. G. Reid et al., Imaging local trap formation in conjugated polymer solar cells: a comparison of time-resolved electrostatic force microscopy and scanning Kelvin probe imaging. *J. Phys. Chem. C* 114(48), 20672-20677 (2010).

저자약력



성명 : 허진희

◆ 학력

- 2001년 성균관대학교 공과대학 전자공학과 공학사
- 2003년 성균관대학교 대학원 전기전자공학과 공학석사
- 2006년 성균관대학교 대학원 전기전자공학과 공학박사

◆ 경력

- 2006년 - 2008년 한국과학재단(현 한국연구재단) 연구원
- 2008년 - 2009년 성균관대학교 정보통신공학부 연구교수
- 2009년 - 현재 한국기계연구원 부설 재료연구소 선임연구원