Ag의 두께에 따른 V₂O₅/Ag/ITO 구조의 다층 박막의 광학적, 전기적 특성

고영희^{1,2} · 박광훈^{1,2} · 고항주² · 하준석^{1,†}

¹전남대학교 응용화학공학부, ²한국광기술원 광바이오연구센터

The Effect of Ag thickness on Optical and Electrical Properties of $V_2O_5/Ag/ITO$ Multilayer

Younghee Ko^{1,2}, Gwanghoon Park^{1,2}, Hang-Ju Ko² and Jun-Seok Ha^{1,†}

¹Applied Chemical Engineering, Chonnam National University, Gwangju 500-757, Korea ²Korea Photonics Technology Institute, Gwangju 500-460, Korea

(2013년 9월 27일 접수: 2014년 1월 4일 수정: 2014년 3월 15일 게재확정)

초 록: 최근 유기태양전지의 효율향상을 위하여 고분자의 PEDOT:PSS 양극(Anode) 버퍼층이 널리 사용되고 있다. 그러나 고효율 태양전지의 개발과 더불어 새로이 적용되고 있는 역구조 유기 태양전지에는 이 같은 친수성의 PEDOT:PSS 고분자가 소수성의 양극이나 광활성층 상에 균일하게 코팅되는 것이 문제점으로 지적되고 있다. 이러한 문 제점을 극복하기 위해서 양극 버퍼층으로 V₂O₅와 같은 p-type 금속산화물을 사용한 연구가 많이 보고되고 있다. 본 연구 에서는 저항을 낮추고 홀 이동도를 향상 시키기 위해 Ag를 삽입층으로 한 V₂O₅/Ag/ITO 구조의 다층 박막을 제작하고 Ag두께에 따른 전기적, 광학적, 구조적 특성의 변화에 대하여 살펴보았다. 가시광 영역에서는 Ag 두께가 증가함에 따라 광 투과율이 감소하는 반면 전기적 특성은 향상되는 것을 볼 수 있었다. 광소자의 투명전극산화물로 적합한 구조인지 평 가하기 위해 Figure Of Merit(FOM)의 값을 측정하였고, 그 결과 Ag의 두께가 4 nm에서 가장 좋은 특성을 나타냈다. V₂O₅/Ag/ITO 구조의 다층 박막은 가시광 영역에서 Ag의 두께가 4 nm일 때 88%의 광 투과율을 나타내었고 저항 값은 4×10⁴ Ωcm로써 광소자로 적합한 구조임을 확인하였다.

Abstract: Recently, the buffer layers consisting of poly (3,4-ethylenedioxythiophene): poly (styrenesulfonate) (PEDOT-PSS) are extensively used to improve power conversion efficiency (PCE) of organic solar cells. However, PEDOT-PSS is not suitable for mass production of organic solar cells due to its intrinsic acid and hygroscopic properties. Moreover, because of chemical reactions between indium tin oxide (ITO) layer and PEDOT-PSS layer, the interface is not stable. For these reasons, alternative materials such as V_2O_5 have been developed to be an effective buffer layer. In this work, we used $V_2O_5/Ag/ITO$ multilayer structure for the anode buffer layer. With variation of thickness of Ag layer, we investigated the optical and electrical properties of $V_2O_5/Ag/ITO$ multi-layer films. As a result, we found that the electrical properties were improved with increasing Ag thickness while optical transmittance decreases in visible wavelength region. From the calculation of figure of merit (FOM) which is used to evaluate proper structure for transparent of optoelectronic, $V_2O_5/Ag/ITO$ multilayer electrode was optimized with 4 nm thick Ag layer in optical (88% in transmittance) and electrical (4×10⁻⁴ Ω cm) properties. This indicates that $V_2O_5/Ag/ITO$ multilayer electrode could be a candidate for the anode of optoelectronic devices.

Keywords: Solar cells, Ag thickness, V2O5/Ag/ITO Multilayer

1.서 론

태양전지 산업은 실리콘 반도체를 이용하는 1세대 태양 전지로부터 박막의 무기물을 이용하는 2세대 태양전지, 그리고 최근 유기태양전지까지 발전해오고 있다. 특히 유

기 태양전지는 유기물이 제공하는 가격 경쟁력, 공정의 유연성 및 응용 가능성이 높기 때문에 많은 연구가 이루 어지고 있다.¹⁻⁵⁾ 일반적으로, 태양전지는 활성층에 빛이 조사 되면 엑시톤이 생성되고 엑시톤은 전자주게(Doner) 와 전자받게(Accepter)의 경계면에서 분리되어 전자는 음

 $^{^{\}dagger}\mbox{Corresponding}$ author

E-mail: jsha@jnu.ac.kr

^{© 2014,} The Korean Microelectronics and Packaging Society

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License(http://creativecommons.org/ licenses/by-nc/3.0) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

극으로 홀은 양극으로 이동하게 되는 원리를 갖는다. 이 때 전압차가 발생하게 되고 광기전력이 발생된다. 그런 데 유기물 태양전지의 경우는 전자주게와 전자받게 물질 의 접촉 표면적이 작아 생성된 엑시톤이 전자와 홀로 분 리되기 이전에 대부분 재결합을 하게 되어 광전변환 효 율이 매우 낮다고 알려져 있다. 이러한 이유로 전자주게 물질과 전자받게물질이 무작위로 섞여 있는 Bulk Hetero Junction (BHJ)구조에 대한 연구가 많이 연구되고 있다.⁶ 특히 PEDOT:PSS 고분자가 광학적, 전기적 특성의 적합 함과 공정의 용이하기 때문데, 양극 버퍼층으로 많이 적 용되고 있는 추세이다.7) 그러나 역구조 형태의 유기태양 전지가 개발되기 시작하면서 소수성의 광활성층 위에 친 수성의 PEDOT:PSS 박막을 형성시키는 것이 문제가 되 고 있다.8) 뿐만 아니라, 저층 구조의 유기 태양전지 구조 에서도 자체적으로 불안정한 성능을 나타내고 Sulfer기로 인하여 높은 산성을 띠기 때문에 소자의 수명이 짧다는 단점이 있었다. 그렇기 때문에 PEDOT:PSS 고분자 버퍼 층을 대신하여 우수한 특성의 무기물 양극 버퍼층 개발 이 진행되고 있는 실정이다.⁹⁾

이러한 문제점을 극복하고자 최근 높은 일함수를 가지 고 있는 MoO₃와 같은 p-type 금속산화물이 양극 버퍼층 으로 시도되고 있다. 태양전지의 양극으로 사용되는 투 명 전극 산화물(Transparent conduction oxide, TCO)이 가 져야 할 조건으로는 가시광선 영역(400 nm~700 nm)에서 80% 이상의 투과율을 가지는 동시에 10³/Ωcm 이상의 높 은 전기 전도도와 10⁻⁴ Ωcm이하의 저항값을 가지고 있어 야 한다.¹⁰⁾ 현재까지 TCO물질로 가장 많이 연구되고 실 제적으로 응용되어오는 물질에는 Indium Tin Oxide (ITO) 가 있다. ITO 박막은 전기전도가 우수하고 가시광 영역 에서 투명하고 생산성이 좋기 때문에 투명전극으로 가장 많이 이용된다.¹¹⁻¹³⁾ 하지만 ITO 박막 적용의 경우, 원 재 료인 Indium은 고갈에 의한 공급의 한계와 인체 유해한 단점을 가지고 있어서, 현재 이러한 단점을 개선하기 위 한 방안으로 ITO 박막의 두께를 줄이거나 대체할 수 있 는 물질의 개발이 시급하다.

본 연구에서는 위에서 언급된 두 가지 이슈사항에 관 한 연구로서, ITO의 두께를 얇게 하여 ITO의 사용량을 줄이고, 효율 향상을 위해서 양극 버퍼층으로 V₂O₅를 사 용해 보았다. V₂O₅은 에너지 밀도가 높고 취급이 용이하 며 광학적 투과율이 우수한 장점을 가지고 있으며 p-type 금속 산화물계 중에서 안정한 물질이다. 하지만 V₂O₅ 박 막은 이 자체만으로는 상당히 낮은 전기 전도도를 가지 고 있기 때문에 도전 금속인 Ag를 첨가하여 전기 전도도 를 높이고 저항을 낮추어 최종적으로 V₂O₅/Ag/ITO 3층 구조를 가지는 다층 박막을 제조 하고자 한다. 이 때, Ag 의 두께 변화에 따른 위 복합 층의 전기적, 광학적 특성 을 살펴 보았다. 이를 통하여 중착 된 다층박막이 태양전 지 전극으로 쓰기에 적합한 구조인지 분석, 평가하고, 높 은 광 투과율과 낮은 면 저항을 나타내는 최적의 Ag의 두께를 찾아보았다.

2. 실험 방법

Ag의 두께에 따른 V₂O₅/Ag/ITO 구조의 다층 박막의 특 성을 알아 보기 위하여 유리기판 위에 다층 박막을 제작 하였다. 유리 기판은 초음파 세척기를 이용하여 Acetone, Isopropyl Alcohol (IPA) 그리고 DI (deionized) water에 넣 고 각각 10분간 유기세척 후 질소가스를 이용하여 건조 시켰다. 세척된 유리기판 위에 Inline Sputter system을 이 용하여 ITO layer를 9.9×10⁻⁷torr 이하의 기저 압력에서 30 nm 증착하였고, 곧바로 Rapid thermal Annealing (RTA) 를 이용해서 열처리 하였다. 그리고 전도성 금속의 두께 에 따른 박막의 특성을 알아보기 위해서 Ag를 4 nm부터 12 nm까지 7×10⁻⁷torr의 진공도의 e-beam 증착기 안에서 증 착하였고 a-step을 통해서 두께를 확인하였다. Ag가 증착 된 기판위에 RF magnetron sputter를 사용하여 1.0×10⁻⁵Pa 진 공도와 150 W의 Power로 산소와 아르곤 분위기하에서 V2O5를 30 nm 증착 후 Furnace 내에서 in-situ 열처리를 진 행하였다.

전기적 특성을 평가하기 위해서 Hall Effect Measurement System-5000을 이용하여 저항, 홀이동도, 전기 전도 도, Carrier 농도를 관찰하였고 Four Point Probe를 이용하여 면저항을 측정하였다. 또한 UV-spectrophotometer를 이용하 여 광투과율을 측정하였고 이를 통하여 Optical Bandgap 을 구하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 V₂O₅/Ag/ITO 구조의 다층박막에 Ag의 두께에 따른 표면 상태를 나타낸 FE-SEM의 모습이다. Ag가 표 면에 고르게 증착 된 모습을 확인 할 수 있으며 두께가 두꺼워 질수록 Ag입자가 좀 더 밀집되어 연속적인 박막 형태를 이루게 되는 모습을 볼 수 있다.



Fig. 1. FE-SEM images of Ag layer with thickness (a) 4, (b) 8, (c) 12 and (d) 16 nm grown on the ITO electrode.



Fig. 2. Sheet resistance, hall mobility of the V₂O₅/Ag/ITO multilayer films on the Ag layer thickness.

Table 1. Electrical Characteristics of V2O5/Ag/ITO structures.

Ag thickness(nm)	Resistivity (Ωcm)	Carrier concentration(cm ⁻³)	Conductivity (/Ωcm)
4	4.00×10 ⁻⁴	6.44×10 ²⁰	2.50×10 ³
8	3.62×10 ⁻⁴	8.23×10 ²⁰	2.76×10 ³
12	3.59×10 ⁻⁴	8.71×10^{20}	2.79×10 ³
16	3.13×10 ⁻⁴	11.09×10 ²⁰	3.19×10 ³

Fig. 2는 V₂O₅/Ag/ITO 구조의 다층박막에서 Ag두께에 따른 면 저항과 홀 이동도를 보여준다. 결과로부터 Ag증 착이 되지 않은 V₂O₅/ITO의 구조일 때 면저항은 126Ω/ sq. 에서 V₂O₅와 ITO 박막 사이에 Ag를 최대 16 nm까지 증착 했을 때 76.21 Ω/sq. 로 전기전도도가 크게 향상되는 것을 쉽게 확인할 수 있었다. 이와 함께 홀 이동도는 36 cm²/v-s 에서 46 cm²/v-s로 약 27% 향상 된 결과를 보 였다. 이러한 전기적 특성 향상을 Table 1에 정리하여 나 타내었다. Ag의 두께가 증가 할수록 저항은 감소되었고, 캐리어 농도와 전기 전도도는 증가 하였다. 즉, V2O5/Ag/ ITO 구조의 다층박막의 경우 V2O5/ITO의 구조와 비교해 보았을 때 Ag의 두께가 증가할수록 전기적 특성이 모두 향상 되었다는 것을 확인 할 수 있었다. 이는 박막 중간 층에 금속을 첨가시킨 다층 박막의 구조가 전기적 특성 향상효과를 가져온다는 다른 연구자의 연구결과들과도 잘 일치하는 결과이다.14-16)

Fig. 3은 UV-Spectroscopy를 사용하여 V₂O₅/Ag/ITO 구 조의 다층 박막의 광 투과율을 측정한 결과를 나타낸 것 이다. 본 연구에서 Ag의 두께가 증가할수록 Ag 표면에서 산란 및 반사등으로 투과율이 점점 감소되는 것을 볼 수 있었는데, 그럼에도 Ag의 두께가 8 nm이하까지는 85%이 상의 높은 광 투과율을 얻을 수 있음을 확인하였다.

이렇게 측정된 광 투과율을 이용하여 흡수계수(a)를 계 산하고(식 1), (식 2)를 통하여 광학적 밴드갭 에너지를 계 산하였다.



Fig. 3. Optical transmittance of $V_2O_5/Ag/ITO$ multilayer films at the visible rays.

$$(ahv) = A\sqrt{(hv - E_g)} \tag{1}$$

$$T = e^{-\mathrm{ad}} \tag{2}$$

이 때, A는 상수이며 hv는 광자에너지(eV), T는 투과율, d는 박막의 두께이다. 투명전극 산화물에서 에너지 밴드 갭은 3.3eV 이상으로 가시광선 영역에서 빛을 모두 통과 시키고 적외선 영역에 대해서는 높은 반사율을 나타내어 야 한다. Fig. 4는 본 연구에서 제작한 V₂O₅/Ag/ITO 다층 박막의 Ag의 두께에 따라서 흡수계수(ahv)²와 광자 에너 지(hv)를 이용해서 구한 광학적 밴드갭 에너지의 결과를 나타내었다. 일반적으로 흡수계수와 광자 에너지 그래프 의 기울기에서 그은 직선과 (ahv)²가 0이 만나는 지점을 광학적 밴드갭(Eg)이라고 하는데, 그림4로부터 알 수 있 는 바와 같이 Ag의 두께가 증가 할수록 광학적 밴드갭 에너지가 작아지는 것을 볼 수 있다. 광학적 밴드갭은 광 결정에 빛이 입사 할 때 형성되는데, 광 결정의 중요한 특 성 중 하나인 결함 모드(defect mode)와 관계가 있다.¹⁷⁾ 광



Fig. 4. Variation of band-gap energy of the V₂O₅/Ag/ITO multilayer films with Ag layer thickness.



Fig. 5. Dependence of figure of merit of $V_2O_5/Ag/ITO$ multilayer films on Ag layer thickness.

에서 강한 국소결함이 발생되면 기존의 주기성을 인위적 으로 깨뜨려 이 결함 주변에 강한 국소결함모드(localization of defect mode)가 발생하고, 이러한 결함모드의 주파 수는 결함의 구조와 형태에 따라 달라 진다고 알려져 있 는데,¹⁸⁾ 본 연구의 경우 Ag의 두께가 증가 할수록 이러한 VB와 CB 사이의 국소결합의 정도가 강해짐으로 해서 광 학적 밴드갭 에너지가 감소된다고 볼 수 있다. 밴드갭 내 에 결함이 존재할 때 defect ratio가 증대 할수록 진동수가 낮아지고 전자기파의 진행이 느려지면서 밴드갭 에너지 에 영향을 미치는 것을 확인할 수 있다.¹⁷⁾ 결과적으로 본 연구의 경우에는 Ag의 두께가 4 nm와 8 nm일 때, 에너지 밴드 갭이 각각 3.7eV와 3.5eV로서 향 후 소자로 사용되 기 적합한 크기를 나타내었다.

Figure Of Merit(FOM, F_{TC})은 전기적 특성인 면저항(Rs) 과 광학적 특성인 가시광영역에서의 투과도(T_{av})를 이용 해서 투명 전극 산화물의 특성을 평가하는 중요한 수치 로써, 식 3과 같이 표현된다.

$$F_{TC} = T_{av} \frac{10}{R_s} \tag{3}$$

태양전지에 활용되기 위해서는 광 투과율은 높을수록, 면 저항은 작을수록 좋음을 알 수 있는데, 즉, FOM값이 큰 값이 나올수록 소자 제작에 유리한 박막임을 나타낸 다. 본 연구에서 얻어진 data를 사용하여 Figure of Merit 을 구한 결과를 Fig. 5에 나타내었다. V₂O₅/Ag/ITO 구조 의 다층박막에서는 Ag의 두께가 증가할수록 전기적 특 성은 향상 되었지만 광학적 특성은 감소하는 결과를 보 이기 때문에, (식 3)에 의하여 FOM을 구한 결과에서는 Ag의 두께가 4 nm 일 때 가장 좋은 특성을 보였고 태양 전지 제작에 있어서 최적의 조건임을 확인 할 수 있었다.

4.결 론

본 실험에서는 V2O5/Ag/ITO 구조의 다층박막에서 Ag 의 두께변화에 따른 광학적, 전기적 특성 변화를 관찰하 고 광 소자로써 가장 좋은 특성이 나타나는 최적의 Ag의 두께를 찾아 보았다. 광학적 특성으로서, 금속삽입층이 8 nm의 경우까지가 85%이상의 광투과율을 나타내어 소 자 적용이 가능한 정도임을 확인하였다. 전기적 특성으 로는 삽입층이 없었을 때인 V2O5/ITO의 경우와 V2O5/ Ag(16 nm)/ITO 구조를 비교하면, 면저항은 약 40% 감소 하였고 홀 이동도는 약 30% 증가함을 확인할 수 있었다. 결과적으로 V2O5/Ag/ITO 구조의 다층박막의 경우 Ag의 두께가 증가할수록 광 투과율은 감소하였지만 전기적 특 성은 모두 향상되는 모습을 보였다. 이들의 광 소자로의 적용 가능성을 알아보기 위한 광 투과율 및 면저항을 이 용해서 Figure Of Merit의 값을 계산해본 결과, Ag의 두 께가 4 nm에서 가장 좋은 특성을 나타냄을 확인 할 수 있 었다. 이를 통하여 V₂O₅/Ag/ITO 구조의 다층박막이 광 소 자로 사용하기에 적합한 구조이며, 앞으로 태양전지의 전 극으로 활용이 가능할 것으로 판단된다.

감사의 글

본 연구는 교육과학기술부와 한국연구재단의 지역혁 신인력양성사업으로 수행된 연구결과임

참고문헌

- 1. Benanti TL, Venkataraman D. "Organic solar cells: an overview focusing on active layer morphology", Photosynthesis research, 87(1), 73 (2006).
- Bundgaard E, Krebs F. "Low band gap polymers for organic photovoltaics", Solar Energy Materials and Solar Cells, 91(11), 954 (2007).
- Ma W, Yang C, Gong X, Lee K, Heeger AJ. Thermally Stable, "Efficient Polymer Solar Cells with Nanoscale Control of the Interpenetrating Network Morphology", Advenced Functional Materials, 15(1), 1617 (2005).
- 4. S. K. Jang, S. C. Gong and H. J. Chang, "The Post Annealing Effect of Organic Thin Film Solar Cells with P3HT:PCBM Active layer", J. Microelectron. Packag. Soc., 17(2), 63 (2010).
- S. H. Kim, Y. Choi and H. J. Chang, "Fabrication and Characterization of Organic Solar Cells with Gold Nanoparticles in PEDOT:PSS Hole Transport Layer", J. Microelectron. Packag. Soc., 20(2), 39 (2013).
- Martens T, D'Haen J, Munters T, Beelen Z, Goris L, Manca J, *et al.*" Disclosure of the nanostructure of MDMO-PPV:PCBM bulk hetero-junction organic solar cells by a combination of SPM and TEM", Synthetic Metals, 138(1-2), 243 (2003).
- 7. Kawano K, Ito N, Nishimori T, Sakai J. "Open circuit voltage

of stacked bulk heterojunction organic solar cells", Applied Physics Letters, 88(7), 073514 (2006).

- Waldauf C, Morana M, Denk P, Schilinsky P, Coakley K, Choulis SA, *et al.* "Highly efficient inverted organic photovoltaics using solution based titanium oxide as electron selective contact", Applied Physics Letters, 89(23), 233517 (2006).
- You H, Dai Y, Zhang Z, Ma D. "Improved performances of organic light-emitting diodes with metal oxide as anode buffer", Journal of Applied Physics, 101 (2), 026105-3 (2007).
- Liu H, Avrutin V, Izyumskaya N, Özgür Ü, Morkoç H. "Transparent conducting oxides for electrode applications in light emitting and absorbing devices", Superlattices and Microstructures, 48(5), 458 (2010).
- 11. Yu J, Wang N, Zang Y, Jiang Y. "Organic photovoltaic cells based on TPBi as a cathode buffer layer", Solar Energy Materials and Solar Cells, 95(2), 664 (2011).
- Krebs FC. "Roll-to-roll fabrication of monolithic large-area polymer solar cells free from indium-tin-oxide", Solar Energy Materials and Solar Cells, 93 (9), 1636-41 (2009).
- 13. Tvingstedt K, Inganäs O. "Electrode Grids for ITO Free Organic Photovoltaic Devices", Advanced Materials, 19(19),

2893 (2007).

- 14. Mohsen Ghasemi Varnamkhasti, Hamid Reza Fallah, Bojtaba Mostajaboddavati, Ali Hassanzadeh. "Influence of Ag thickness on electrical, optical and structural properties of nanocrystalline MoO3/Ag/ITO multilayer for optoelectronic applications", Vacuum, 86(9), 1318 (2012).
- Jeong J-A, Kim H-K. "Low resistance and highly transparent ITO–Ag–ITO multilayer electrode using surface plasmon resonance of Ag layer for bulk-heterojunction organic solar cells", Solar Energy Materials and Solar Cells, 93(10), 1801 (2009).
- Hung-Wei Wu, Chien-Hsun Chu, Ru-Yuan Yang, Chin-Min Hsiung. "Effects of Mo Thickness on the Properties of AZO/ Mo/AZO Multilayer Thin Films", World Academy of Science, Engineering and Technology, 71, 333 (2012).
- Myoung Rae Lee, Chin Soo Hong, Gyeong Rae Kim, Large Band Gap Stuructures and Line Defect in Two Dimensional Photonic Crystal(2D PC), Journal of Natural Sciences of Soonchunhyang University, 14(2), 133 (2008).
- KIM E, JIANG Z-T, NO K. "measurement and calculation of optical bandgap of Chromium Aluminum Oxide films", The Japan Society of Applied Physics, 39(1), 4820 (2000).