

RF-마그네트론 스퍼터링으로 증착된 산화주석 전자수송층의 광학적 및 전기적 특성에 대한 증착 전력의 영향

황지성¹⁾ · 이원규¹⁾ · 황재근¹⁾ · 이상원¹⁾ · 현지연¹⁾ · 이슬희¹⁾ · 정석현¹⁾ · 강윤묵²⁾ · 김동환¹⁾ · 이해석^{2)*}

¹⁾신소재공학과, 고려대학교, 서울특별시, 02841

²⁾KU-KIST 그린스쿨대학원, 고려대학교, 서울특별시, 02841

Effect of Sputtering Power on Optical and Electrical Properties of SnO_x Electron Transport Layer Deposited by RF-magnetron Sputtering

Ji Seong Hwang¹⁾ · Wonkyu Lee¹⁾ · Jae Keun Hwang¹⁾ · Sang-Won Lee¹⁾ · Ji Yeon Hyun¹⁾ · Solhee Lee¹⁾ ·
Seok Hyun Jeong¹⁾ · Yoonmook Kang²⁾ · Donghwan Kim¹⁾ · Hae-Seok Lee^{2)*}

¹⁾Department of Materials Science and Engineering, Korea University, Seoul 02841, Korea

²⁾KU-KIST Green School, Graduate School of Energy and Environment, Korea University, Seoul 02841, Korea

Received November 25, 2020; Revised December 29, 2020; Accepted February 17, 2021

ABSTRACT: The properties of the electron transport layer (ETL) have a great effect on perovskite solar cell performance. Depositing conformal SnO₂ ETL on bottom textured silicon cells is essential to increase current density in terms of the silicon-perovskite tandem solar cells. In the recent study, the SnO₂ electron transport layer deposited by the sputtering method showed an efficiency of 19.8%. Also, an electron transport layer with a sputtered TiO₂ electron transport layer in a 4-terminal tandem solar cell has been reported. In this study, we synthesized SnO_x ETL with a various sputtering power range of 30-60W by Radio-frequency (RF)-magnetron sputtering. The properties of SnO_x thin film were characterized using ellipsometer, UV-vis spectrometer, and IV measurement. With a sputtering power of 50W, the solar cell showed the highest efficiency of 13.3%, because of the highest fill factor by the conductivity of SnO_x film.

Key words: Electron transport layer, Sputtering, SnO_x, Perovskite

Nomenclature

FF : Fill factor

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

V_{oc} : Open circuit voltage, V

Subscript

ETL : Electron transport layer

FTO : Fluorine doped tin oxide

Li-TFSI : Lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide

PCE : Power conversion efficiencies

PSCs : Perovskite solar cells

spiro-OMeTAD : 2,2',7,7'-tetrakis-(N,N-di-4-methoxyphenyl-
amino)-9,9'-spirobifluorene

RF : Radio - frequency

1. 서론

페로브스카이트 태양전지는 최근 25.5%의 광전변환 효율이 보고되며¹⁾ 앞으로 실리콘 태양전지를 대체할 차세대 태양전지로 주목받고 있다. 페로브스카이트 물질은 ABX₃의 분자식을 가지는 격자 구조를 보이며²⁾, 높은 전자 이동도³⁾, 긴 캐리어 확산 길이, 높은 흡수 계수^{4,5)}, 낮은 엑시톤 결합 에너지⁶⁾, 긴 캐리어 수명, 조절 가능한 밴드갭 등의 태양전지의 광활성 층으로서 적합한 특성들을 가지고 있다⁷⁾. 페로브스카이트 태양전지의 구성 요소에서 전자전달층은 페로브스카이트 층에서 광여기된 전자

*Corresponding author: lhseok@korea.ac.kr

를 전극으로 이동시키고, 정공의 이동을 막아 재결합을 막으며 태양전지의 성능을 결정하는 데 큰 역할을 한다. 산화주석은 TiO_2 에 비해 저온에서 공정이 가능하며, TiO_2 가 UV를 받음으로써 발생하는 열화^{8,9)}가 일어나지 않는다는 장점이 있다. 또한, $240 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 의 높은 벌크 전자 이동도와 높은 전도성은 전자 전달을 효율적이게 해준다¹⁰⁾.

일반적으로 산화주석 전자전달층을 형성하는 방법에는 용액 기반 증착법, 원자층증착법(Atomic layer deposition, ALD), 화학적 용액 증착법(Chemical bath deposition), 전기화학증착법(Electrochemical deposition), 연소 증착법(Combustion method), 그리고 RF (Radio frequency) 마그네트론 스퍼터링(Magnetron sputtering) 등이 있다¹⁰⁾. 스퍼터링 방법은 특히 대면적, 저비용, 균일한 박막 증착이 가능하다는 장점이 있어 대면적 모듈화, 실리콘-페로브스카이트 탠덤 구조 태양전지를 위한 방법으로 주목받고 있다. 최근 연구에서는 RF 마그네트론 스퍼터링 방법을 통해서 증착된 산화주석 전자수송층 기반의 19.8% 효율을 가지는 페로브스카이트 태양전지가 보고되었으며¹¹⁾, 이는 ALD 방법으로 증착된 산화주석 전자수송층을 가지는 태양전지의 20.3%와 비교하였을 때¹²⁾, 스퍼터링 방법이 비용대비 효율 측면에서 우수하다는 장점이 있다. 스퍼터로 산화티타늄으로 구성된 전자수송층을 증착하여 4-terminal 탠덤구조 태양전지에 적용된 사례 또한 보고된 바 있다¹³⁾.

본 연구에서는 전자수송층으로서의 산화주석을 RF 마그네트론 스퍼터링 방법을 통해 다양한 증착 전력(30-60 W)으로 증착하였고, 증착 전력이 박막의 광학적, 전기적 특성에 미치는 영향과 태양전지 효율에 미치는 영향을 연구하였다.

2. 실험 방법

산화주석 박막은 RF-마그네트론 스퍼터링 시스템으로 증착되었다. 증착 전 기판을 아세톤, 에탄올, 이소프로필알코올로 각각 15분간 초음파 세척기로 세척하였고, 그 후 30분간 자외선/오존 처리를 하여 오염물을 제거하였다. 산화주석(4인치 타겟, 4N, Toshiba) 박막은 2 mtorr 압력의 아르곤 조건에서 증착되었다.

1) 증착속도 확인

기판으로는 polished 실리콘 웨이퍼(100)가 사용되었으며, 다양한 증착 전력(60/50/40/30 W)에서 15, 60분간 증착되었다.

2) 투과도 확인

기판으로 소다석회유리가 사용되었으며, 산화주석 박막은 다양한 증착 전력(60/50/40/30 W)에서 1)에서 확인한 평균 증착 속도(15분)를 이용하여 15 nm 두께를 목표로 하여 증착되었다.

3) 굴절률 확인

기판으로 polished 실리콘 웨이퍼(100)가 사용되었으며, 1)에서 확인한 평균증착속도(15분)를 이용하여 15 nm 두께를 목표로 하여 증착되었다.

4) 전도도 확인

기판으로 소다석회유리, Fluorine doped tin oxide (FTO) ($7 \Omega/\square$) 기판이 사용되었으며, 산화주석 박막은 다양한 증착 전력(60/50/40/30 W)에서 유리기판에 60분간, FTO 기판에 15 분간 증착되었다. 산화주석 박막 증착 후, 열증착을 통해서 100 nm 두께의 금 전극을 증착하였다. 전도도(S)는 전류-전압 곡선의 기울기를 이용하여 결정되었고, 1)에서 측정된 두께를 고려하여 박막의 전도율 경향성을 확인하였다.

5) 페로브스카이트 태양전지의 제조

페로브스카이트 태양전지에는 FTO($7\Omega/\square$)기판이 사용되었으며, 산화주석 박막은 다양한 증착 전력(60/50/40/30 W)에서 증착되었다. Methylammonium lead iodide (MAPbI₃) 페로브스카이트 박막 제조를 위해 dimethyl sulfoxide (DMSO)와 N, N-dimethyl formamide (DMF)의 1:9 (v/v) 혼합용액에 MAI와 PbI₂를 각각 1.41 M의 농도로 용해시켰다. 페로브스카이트 전구체 용액은 증착된 산화주석 박막 위에 4500 rpm으로 85초간 스핀코팅 되었으며, 스핀코팅 시작 7초 후에 diethyl ether를 분사하여 60°C에서 1분, 100°C에서 5분간 열처리하였다. 정공수송층은 0.52 g/mL 농도의 Li-TFSI acetonitrile 용액 17.5 μL , 73 mg의 spiro-OMeTAD, 1 mL의 클로로벤젠, 28.8 μL 의 4-tert-butylpyridine을 혼합하여 만든 용액을 페로브스카이트 광흡수층 위에 4000 rpm으로 20초간 스핀코팅하여 형성시켰다. 마지막으로 100 nm의 금을 열증착을 통하여 증착시킴으로써 0.075 cm^2 의 active layer를 가지는 n-i-p 구조의 페로브스카이트 태양전지를 제작하였다¹³⁾.

산화주석 박막의 두께는 엘립소미터(ellipsometer, RUDOLPH, AUTOEL-IV)를 이용하여 632.8 nm의 파장의 빛에서 측정되었다.

산화주석 박막 및 제작된 페로브스카이트 태양전지의 I-V 특성곡선은 Keithley 238 electrometer를 이용하여 측정되었으며, 태양전지의 측정을 위해 solar simulator (WACOM, WXS-155S-10)가 사용되었다(AM 1.5 G, 100 mW/cm^2).

산화주석 박막의 광학적 특성 측정은 300 nm ~ 1200 nm의 파장 범위에서 자외선-가시광선-근적외선 분광 광도계(Ultraviolet-visible-near infrared spectrophotometer, UV-Vis-NIR, Jasco, V-670)를 사용하여 측정된 투과도와, 엘립소미터를 이용하여 632.8 nm의 파장의 빛에서 측정된 굴절률을 이용하여 연구하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 증착 전력에 따른 증착속도

Table 1은 다양한 증착 전력에서 15분, 1시간 동안 산화주석 박막을 증착하여 평균 증착 속도를 측정한 결과이다. 두께는 엘립소미터를 이용하여 측정되었다. 증착 전력이 높을수록 같은 시간 동안 더 두꺼운 박막이 증착되는 현상을 확인하였다. 또한 증착 시간이 증가할수록 평균 증착 속도가 느려짐을 확인하였다. 이는 충돌에 의해 생성된 산화주석 입자들의 부착력이 SnO_x 박막보다 Si 기판에서 더 크게 작용하여 증착 초기의 속도가 빠른 것으로 생각된다.

3.2 증착 전력에 따른 광학적 특성

Table 2는 Table 1에서 계산된 평균증착속도(15분)로 15 nm

Table 1. Deposition rate of SnO_x thin film

Sputtering power (W)	Thickness (15 min, nm)	Average Deposition rate (15 min, nm/min)	Thickness (60 min, nm)	Average Deposition rate (60 min, nm/min)
30 W	11.4	0.76	41.4	0.69
40 W	17.3	1.15	62.4	1.04
50 W	20.9	1.39	82.2	1.37
60 W	24.8	1.65	94.8	1.58

Table 2. Properties of sputtered SnO_x film

Sputtering power (W)	Deposition time (sec)	Thickness (nm)	Refractive index (n) (at 632.8 nm)
30 W	1184	15.6	1.72
40 W	782	15.5	1.74
50 W	647	17.0	1.78
60 W	545	20.0	1.83

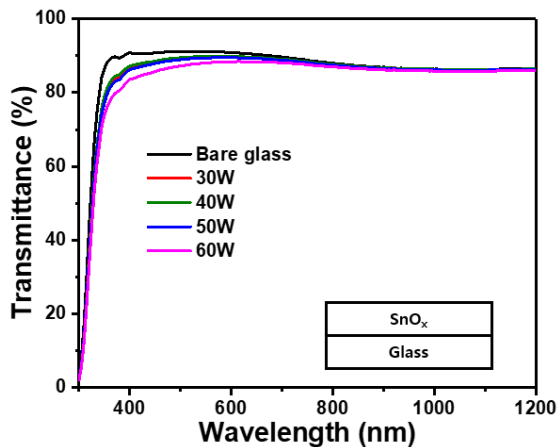


Fig. 1. Transmittance of SnO_x thin film

증착을 위한 증착 시간, 실제 증착된 두께, 증착된 박막의 굴절률을 나타낸다.

증착 전력이 증가할수록 박막의 굴절률이 증가하는 경향을 보였다. Fig. 1은 Table 2에서 증착된 산화주석 박막의 투과도를 UV-vis spectrometer를 사용하여 확인한 결과이다.

두께가 비슷한 30, 40 W에서 증착된 산화주석 박막은 같은 투과도 개형을 나타내었고, 50 W에서 증착된 산화주석 박막은 두께가 다름에도 불구하고 30, 40 W에서 증착된 산화주석 박막과 같은 투과도 개형을 나타내었다. 60 W에서 증착된 박막에서 투과도가 감소하였는데, 이는 두께가 증가하여 흡수되는 비율이 증가하였기 때문이다.

3.3 증착 전력에 따른 전기적 특성

Fig. 2는 (A) 유리기판 위에 60분간 다양한 증착 전력으로 증착된 산화주석 박막의 전류-전압 곡선과 (B) FTO 기판 위에 15분간 다양한 증착 전력으로 증착된 산화주석 박막의 전류-전압 곡선을 나타낸다. 전류-전압 곡선의 기울기로부터 시편의 전도도를 구할 수 있다. 서로 다른 증착 전력에서 증착된 산화주석 박

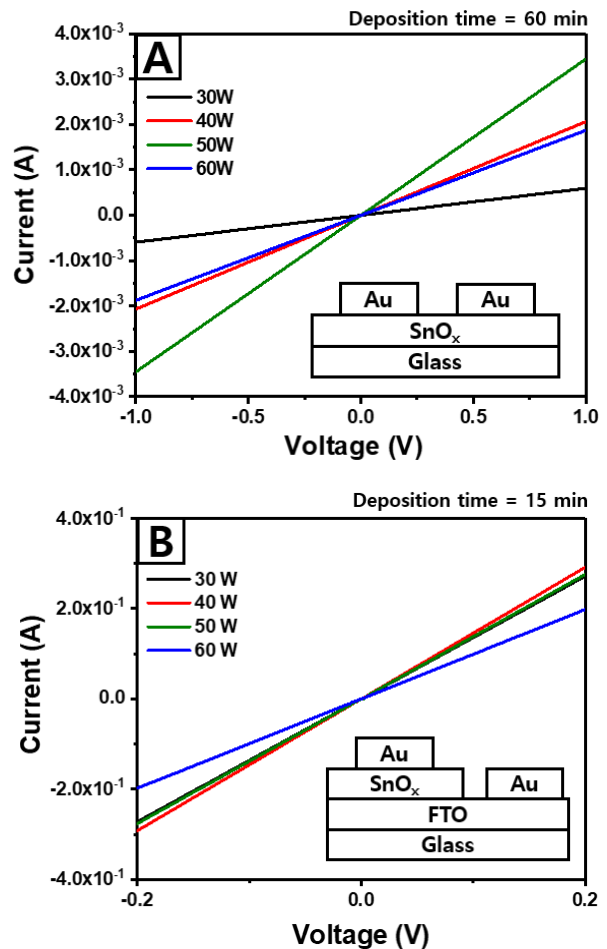
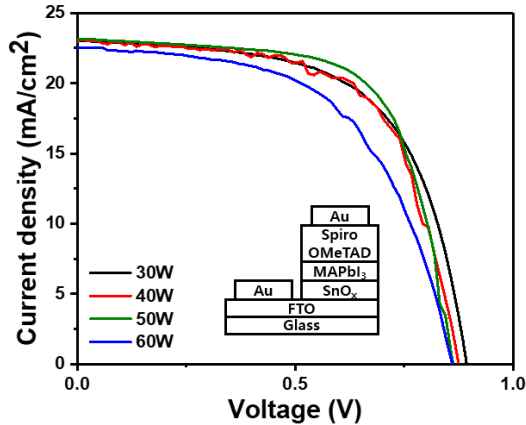


Fig. 2. I-V curves of SnO_x thin films sputtered by various sputtering power (30/40/50/60 W) (A) on glass substrate (B) on FTO/glass (7 Ω/□) substrate

Table 3. Electrical characteristics of SnO_x thin film

Sputtering power	Au/SnO _x /Au Conductivity (S)	Conductivity / thickness (S/cm)	Au/FTO/SnO _x /Au Conductivity (S)	Conductivity * thickness (S · nm)
30 W	5.95×10^{-4}	1.44×10^2	1.36	15.5
40 W	2.07×10^{-3}	3.32×10^2	1.46	25.2
50 W	3.46×10^{-3}	4.21×10^2	1.38	28.8
60 W	1.88×10^{-3}	1.98×10^2	0.99	24.6

**Fig. 3.** Device performance of SnO_x ETL PSCs

막의 두께는 서로 다르므로, 전극의 구조를 고려해 보았을 때, 전류-전압 곡선으로부터 얻어진 전도도를 유리 기판에 증착된 시편의 경우 증착된 산화주석 박막의 두께(Table 1)로 나누고, FTO 기판에 증착된 시편의 경우 증착된 산화주석 박막의 두께로 곱하여 박막의 전도율을 비교하였다. 이는 각 층 사이의 접촉 저항 등이 변하지 않는다고 가정하였을 때, 두께가 고려된 시편의 전도도의 크기로 산화주석 박막의 비저항 경향성을 판단할 수 있기 때문이다. 그 결과는 Table 3과 같다. 유리 기판, FTO 기판에 증착된 샘플 모두 증착전력이 증가할수록 전도율이 증가하는 경향을 보였고, 50 W 에서 가장 큰 전도율을 보이고, 60 W 에서 다시 감소하였다.

3.4 증착 전력에 따른 태양전지 특성

Fig. 3은 다양한 증착 전력(Table 2)에서 증착된 산화주석 전자수송층을 가지는 페로브스카이트 기반 태양전지의 각 증착 전력별 최고효율을 가지는 시편의 전류밀도-전압 곡선을 나타낸다. Table 4는 Fig. 3에서 확인된 광전기적 특성을 자세히 나타낸다. 증착 전력이 증가할수록 V_{oc} 가 낮아지는 경향을 보이는데, 이는 빠른 증착 속도에 의해 박막의 coverage가 좋지 않고, 또한 박막의 두께가 증가함에 의해 캐리어 재결합 수 증가로 인해 누설전류가 증가하는 효과가 지배적이기 때문으로 여겨진다. 또한 FF의 경우, 증착 전력에 따라 증가하고 50 W에서 최대를 나타내며, 이는 Table 3에서의 전도율 경향에서 50 W에서 증착된 산화주석 박막이 가장 전도율이 높은 것으로 설명될 수 있다.

Table 4. Photovoltaic properties of PSCs with SnO_x ETL

	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF	PCE (%)
30 W	23.05	0.89	0.61	12.6
40 W	22.98	0.88	0.63	12.7
50 W	23.16	0.86	0.66	13.3
60 W	22.56	0.86	0.56	10.9

4. 결론

본 연구에서는 다양한 스퍼터링 전력(30/40/50/60 W)에 따른 산화주석 박막의 증착 속도 변화와 광학적 특성, 전도도 변화 평가를 진행하였다. 증착 전력이 증가함에 따라 증착 속도, 전도성, 굴절률이 증가하였으며, 산화주석 박막의 전도율은 50 W에서 최댓값을 나타내었다.

전류-전압 특성곡선에서 측정된 전도도를 이용하여 계면 간 접촉 저항이 변하지 않는다는 가정하에 유리기판, FTO 기판 위에 증착된 산화주석 박막의 전도율을 평가하였다. 그 결과, 50 W의 증착 전력에서 증착된 산화주석 박막이 가장 낮은 비저항을 나타내었다. 스퍼터링으로 증착한 산화주석 박막을 가지는 MAPbI₃ 기반 페로브스카이트 태양전지에서는 증착 전력이 증가할수록 소자의 효율이 향상하는 경향을 보이며, 이는 증착 전력이 증가함에 따라 박막의 전도율이 증가하여 FF가 향상된 영향이 지배적이기 때문으로 생각된다. 반면 60 W에서는 효율이 다시 감소하는 현상을 보였는데, 이는 증착된 박막의 coverage가 좋지 않아 낮은 V_{oc} 를 보이는 영향과 Table 1)에서 15분을 기준으로 측정된 평균 증착 속도보다 더 짧은 시간을 증착하여 박막이 목표한 두께인 15 nm 보다 더 두껍게 증착되어 캐리어 재결합 수 증가로 인해 누설전류가 증가하는 효과에 의한 것으로 생각된다. 그래프 개형을 통해서 60 W에서 병렬 저항이 낮아짐을 확인하였다. 추후 연구에서는 박막 초기 증착 속도가 빠른 현상에 대한 원인 규명과 증착 전력에 따른 박막의 전도율 경향의 이유를 설명하고, 추가로 전자 전달 층의 홀블로킹 능력을 고려하여 더 높은 효율의 소자를 제작할 수 있을 것으로 기대된다.

후 기

본 연구는 2020년도 산업통상자원부의 재원으로 한국에너지

지기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구 과제입니다
(No.20193091010490).

References

1. "NREL Best Research- Cell Efficiencies," <https://www.nrel.gov/pv/assets/pdfs/best-research-cell-efficiencies.20200925.pdf> (accessed:November, 2020).
2. Jishi, R. A., Ta, O. B., Sharif, A. A., "Modeling of lead halide perovskites for photovoltaic applications," *The Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 118, No. 49, pp. 28344-28349, 2014.
3. Levine, I., Gupta, S., Brenner, T. M., Azulay, D., Millo, O., Hodes, G., Cahen, D., Balberg, I., "Mobility-Lifetime Products in MAPbI₃ Films," *The Journal of Physical Chemistry Letters*, Vol. 7, No. 24, pp. 5219-5226, 2016.
4. Chung, T., Kim, S., Bae, S., Lee, S. W., Cho, K., Lee, S., Kang, Y., Lee, H. S., Kim, D., "Characterization of methylammonium lead iodide perovskite solar cells by surface morphology changes," *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, Vol. 17, No. 7, pp. 4817-4821, 2017.
5. Wang, Y., Zhang, Y., Zhang, P., Zhang, W., "High intrinsic carrier mobility and photon absorption in the perovskite CH₃NH₃PbI₃," *Physical Chemistry Chemical Physics*, Vol. 17, No. 17, pp. 11516-11520, 2015.
6. Yang, Y., Yang, M., Li, Z., Crisp, R., Zhu, K., Beard, M. C., "Comparison of recombination dynamics in CH₃NH₃PbBr₃ and CH₃NH₃PbI₃ perovskite films: influence of exciton binding energy," *The Journal of Physical Chemistry Letters*, Vol. 6, No. 23, pp. 4688-4692, 2015.
7. Roy, P., Sinha, N. K., Tiwari, S., Khare, A., "A review on perovskite solar cells: Evolution of architecture, fabrication techniques, commercialization issues and status," *Solar Energy*, Vol. 198, pp. 665-688, 2020.
8. Lee, S. W., Kim, S., Bae, S., Cho, K., Chung, T., Mundt, L. E., Lee, S., Park, S., Park, H., Schubert, M. C., Glunz, S. W., "UV degradation and recovery of perovskite solar cells," *Scientific Reports*, Vol. 6, No. 1, pp. 1-10, 2016.
9. Lee, S. W., Kim, S., Bae, S., Cho, K., Chung, T., Hwang, J. K., Song, I., Lee, W., Park, S., Jung, J., Lee, Y. J., Moon, Y. J., Lee, H. S., Kim, D., Mo, C. B., Kang, Y. Chun, J. "Enhanced UV stability of perovskite solar cells with a SrO interlayer," *Organic Electronics*, Vol. 63, pp. 343-348, 2018.
10. Jiang, Q., Zhang, X., You, J., "SnO₂: A wonderful electron transport layer for Perovskite Solar Cells," *Small*, Vol. 14, No. 31, 11801154, 2018.
11. Qiu, L., Liu, Z., Ono, L. K., Jiang, Y., Son, D. Y., Hawash, Z., He, S., Qi, Y., " Scalable fabrication of stable high efficiency perovskite solar cells and modules utilizing room temperature sputtered SnO₂ electron transport layer," *Advanced Functional Materials*, Vol. 29, No. 47, 1806779, 2019.
12. Wang, C., Xiao, C., Yu, Y., Zhao, D., Awni, R. A., Grice, C. R., Ghimire, K., Constantinou, I., Liao, W., Cimaroli, A. J., Liu, P., Chen, J., Podraza, N. J., Jiang, C. S., Al-Jassim, M. M., Zhao, X., Yan, Y., "Understanding and eliminating hysteresis for highly efficient planar perovskite solar cells," *Advanced Energy Materials*, Vol. 7, No. 17, 1700414, 2017.
13. Lee, S. W., Bae, S., Cho, K., Kim, S., Hwang, J. K., Lee, W., Lee, S., Hyun, J. Y., Lee, S., Choi, S. B., Chun H., Kim, W. M., Kang, Y., Lee, H. S., Kim D., "Sputtering of TiO₂ for high-efficiency perovskite and 23.1% perovskite/silicon 4-terminal tandem solar cells," *ACS Applied Energy Materials*, Vol. 2, No. 9, pp. 6263-6268, 2019.