


역구조 유기태양전지 버퍼층 응용을 위한 스퍼터링 방법으로 제작된 VOx 박막의 특성

양성수, 박용섭 

조선이공대학교 전자과

Characteristics of VOx Thin Films Fabricated by Sputtering as Buffer Layer in Inverted Organic Solar Cell

Seong-Soo Yang and Yong Seob Park

Department of Electronics, Chosun College of Science and Technology, Gwangju 61453, Korea

(Received August 19, 2022; Revised September 25, 2022; Accepted October 11, 2022)

Abstract: We investigated the properties of vanadium oxide (VOx) buffer layers deposited by a dual RF magnetron sputtering method under various target powers for inverted organic solar cells (IOSCs). Sputter fabricated VOx thin films exhibited higher crystallinity with the increase of target power, resulting in a uniform and large grain size. The electrical properties of VOx films are improved with the increase of target power because of the increase of V content. In the results, the performance of IOSCs critically depended on the target power during the film growth because the crystallinity of the VOx film affects the carrier mobility of the VOx film.

Keywords: VOx, Dual RF magnetron sputtering, Inverted organic solar cell, Efficiency, Contact angle

1. 서론

유기태양전지는 실리콘 태양전지에 비해 가볍고, 풍부한 재료를 바탕으로 저렴한 비용으로 제작할 수 있으며, 제작방법 또한 간단하다. 유기태양전지의 가장 큰 장점은 150°C 이하의 저온공정이며, 유연 기판에 태양전지를 제작할 수 있고, 투과성이 높은 재료 사용으로 투명한 태양전지를 제작할 수 있는 장점들을 가진다 [1,2]. 그러나 유기태양전지의 경우 유기물을 이용하여 전기를 생산하기 때문에 낮은 변환효율을 나타내며, 유기물의 변질은 소자의

수명과 안정성에 영향을 미치기 되며, 이는 유기태양전지의 상용화를 위한 치명적 단점들이다. 유기태양전지에서 가장 많이 사용되고 있는 유기소재로, poly(3-hexylthiophene) (P3HT):phenyl-C61-butrylic acid methyl ester (PCBM) 광활성층은 현재 흡수영역의 한계를 가지고 있어 낮은 밴드갭을 가지는 새로운 고분자 개발을 통해 흡수영역 확대를 시도하여 효율향상을 기대하고 있으며, 유기태양전지가 자외선에 의한 광산화(photo-oxidation) 반응때문에 고유의 색이 변하며, 태양전지의 성능과 효율 급격히 감소시키는 원인이 되기때문에 P-phenylene vinylene (PPV) 계열 유기물 소재보다 polythiophene (PT)와 polyfluorene (PF)계 물질들로 대체하는 연구들이 진행되고 있다. 또한 태양전지 모듈 제작시 blocking 층을 삽입하여 자외선 차단을 통한 태양전지의 광안정성을 확보하는 연구들 역시 진행되고 있다 [3-5].

✉ Yong Seob Park; yongspark@cst.ac.kr

Copyright ©2023 KIEEME. All rights reserved.
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.

이러한 유기태양전지의 단점을 보완하기 위해 역구조유기태양전지(inverted organic solar cell, IOSC)의 구조를 선택하였고, 음극(ITO)과 활성층(ETL) 사이에서 적절히 에너지 수준을 정렬하고 조정할 수 있는 전자수송층을 버퍼층으로써 도입하였으며, 버퍼층은 주변환경에서의 산소와 습기의 침투에서 태양전지를 보호하여 안정적인 효율을 구현하는 역할을 한다. 가장 일반적으로 ZnO [6-8] n형 금속산화물은 높은 투과도와 우수한 전하 수송 특성을 가지고 있어, IOSC의 버퍼층으로서 사용되어지고 있다. 그러나, 높은 효율의 IOSC를 구현하기 위해서는 400°C 이상의 높은 열처리 온도가 필요하기 때문에 새로운 버퍼층들이 요구되어지고 있다. 본 연구에서는 전기적, 광학적 특성이 우수하고, 큰 에너지밴드갭으로 인해 가시광선 영역에서 우수한 투과성을 지니며, 안정적인 결정구조속에 공정방법에 따라 다양한 결정구조를 도출할 수 있는 바나듐산화물(VOx)을 IOSC에서 기능성 버퍼층으로 제시하였으며, 태양전지 내 완충층으로써 광활성층에서 분리된 전자가 단계별로 쉽게 전극으로 이동할 수 있게 하여 유기물과 VOx 박막 계면에서 전기적 특성 손실을 최소화할 수 있도록 하였다. 또한 VOx 버퍼층은 자외선을 흡수하여 태양전지내에 포함된 유기물의 산화를 방지하며, PEDOT:PSS 홀전달층을 제거하여 소자가 수분을 흡수하는 원인을 제거하였다. 결과적으로 소자내 물질들의 산화와 열화를 방지하여 유기태양전지의 효율의 향상과 소자의 장기적 안정성을 확보하고자 하였다. 본 연구에서는 듀얼 마그네트론 스퍼터링장치를 이용하여 VOx 박막을 제작하였으며, RF 파워에 따라 제작되어진 VOx 박막들의 표면과 전기적 특성들을 평가하고 고찰하여 VOx 버퍼층이 적용된 IOSC 소자의 전기적 효율 특성들을 고찰하였다.

2. 실험 방법

VOx 박막은 4인치 VOx 타겟을 이용하여 4×4 cm² 크기의 실리콘 웨이퍼와 유리기판 위에 듀얼 마그네트론 스퍼터링(dual magnetron sputtering) 장치를 이용하여 제작하였으며, 박막 증착을 위한 초기 챔버 진공도는 2.0×10⁻⁵ Torr를 설정하였고, 순도 99.99%의 아르곤(Ar)을 스퍼터링 가스로 사용하여 증착 압력을 3×10⁻² Torr로 설정하였다. 듀얼 VOx 타겟과 기판사이의 거리는 7 cm를 유지하였고, 90 W ~ 120 W의 타겟의 다양한 RF 파워에 따라 박막을 제작하였다. 제작한 VOx 박막의 구조, 표면, 광학적, 전기적 특성들을 측정하고 고찰하였으며, 조건별 VOx 버퍼층이 삽입된 역구조 유기태양전지(IOSC)를 제작

하여 태양전지의 전기적 특성인 에너지 변환효율을 측정하였다. 역구조 유기태양전지를 제작하기 위해 2×2 cm² 크기의 ITO 전도성 유리 기판위에 폴리이미드 테이프를 전극형태로 붙이고, ITO etchant 용액으로서 HCl:HNO₃를 사용하여 15분동안 Wet etching 한 후 전극 형태의 테이프를 제거하고, 이 기판을 아세톤, 메탄올, DI water 순으로 초음파 세척기를 이용하여 5분동안 세척하였다. 세척된 기판은 듀얼 RF 마그네트론 스퍼터링 홀더에 장착한 후, 타겟의 다양한 RF 파워의 크기에 따라 VOx 버퍼층 박막을 증착하였다. 이 버퍼층 위에 광활성층을 코팅하기 위해 P3HT (Polypoly(3-hexylthiophene))와 PCBM([6,6]-phenyl C61butyricacid-methylester)을 1:0.8의 비율로 2 wt% (weight percent)의 클로로벤젠 용매에 혼합하고 24 시간동안 교반기(stirrer)를 이용하여 분산시켰다. 이후 분산된 블렌드 용액을 스프인코팅장치를 사용하여 700 rpm으로 45초간 코팅하였다. 코팅 후 용매를 증발시키기 위해 110°C에서 10분 동안 열처리 과정을 진행하였고, 진공열증착(thermal evaporator) 장치를 사용하여 광활성층 위에 100 nm 두께의 Au 전극을 증착하였다.

제작되어진 VOx 버퍼층의 두께와 표면 형태, 그리고 원자비율은 전계 방출 주사 전자 현미경(FESEM, Hitachi, S-4700)을 이용하였고, 박막의 결정성은 X-ray diffraction (XRD)(Cu K α radiation ($\lambda=0.15418$ nm))를 사용하여 측정하였고, 박막 표면의 접촉각 값과 표면에너지는 SEO (SEO-300A) 장치를 이용하여 고찰하였으며, 박막의 전기적 특성은 4-point probe와 hall measurement를 이용하여 측정하였다. 또한 역구조유기태양전지의 에너지변환 효율 특성은 솔라시뮬레이터(solar simulators: Abet Technologies, 30-W Xe lamp, AM1.5) 장치로 측정, 고찰하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 VOx 타겟의 RF 파워 크기에 따라 제작되어진 VOx 박막들의 FESEM 단면 이미지((a) 90 W, (c) 120 W)와 표면((b) 90 W, (d) 120 W) FESEM 표면 이미지를 나타낸다. VOx 박막의 단면에서 확인할 수 있듯이, 타겟의 RF 파워에 따라 VOx 박막은 일정하고 균일하게 성장된 것을 확인하였으며, 박막의 표면에서도 어떠한 결함이 없이 균일하게 나타났다. 박막의 표면 거칠기를 확인할 있으며, 높은 RF 파워인 120 W에서 제작되어진 VOx 박막 표면에서는 비교적 작은 grain들이 고르게 분포된 것을 확인할 수 있다. 그러나 VOx 박막 전체적인 단면에서 확인할 수

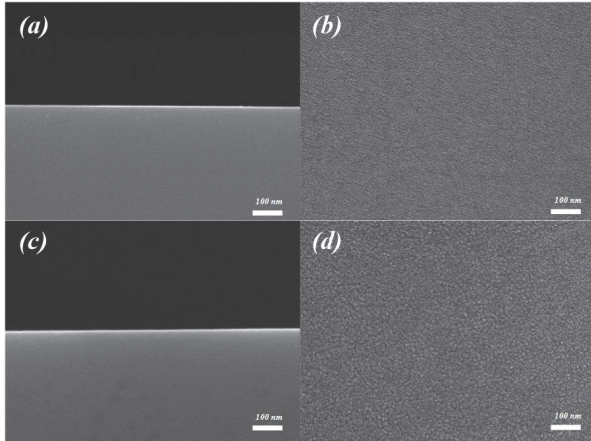


Fig. 1. FESEM surface images of VOx films fabricated at (a) 90 W and (b) 120 W RF powers in VOx target, and cross-sectional images of films prepared at (c) 90 W and (d) 120 W target powers.

있듯이, 일정방향의 column 형태가 보이지 않기 때문에 박막 전체가 결정화 되었다고 판단할 수는 없으며, 결정성이 미비한 박막이라고 판단할 수 있다. 높은 RF 파워에서 제작된 VOx 박막 표면에서 확인되었던 비교적 작은 grain들의 형성은 RF 파워의 크기가 증가함에 따라 플라즈마 내 이온들의 운동에너지가 향상되어 타겟에서부터 스퍼터링되어져진 V 이온들의 기판 주변에서 증착에 참여할 비율이 증가하기 때문에 VOx 박막내 V 함유량은 상대적으로 증가되어지며, 이는 박막의 미세한 결정성에 영향을 미칠 것이라고 판단된다 [9,10].

그림 2는 VOx 타겟의 RF 파워의 크기에 따라 제작되어진 VOx 박막의 XRD 회절패턴을 나타낸다. 모든 VOx 박막은 듀얼마그네트론 스퍼터링 장치를 이용하여 상온에서 증착하여, VOx 박막의 주피크인 $2\theta=34.2^\circ$ 에서 (002) 피크는 보이지 않았으며, 본 실험에서 제작되어진 VOx 박막의 경우 다른 결정 방향인 $V_2O_3(113)$ 피크만 확인되었다. VOx 타겟의 RF 파워 증가와 함께 제작되어진 VOx 박막의 $V_2O_3(113)$ 피크의 강도는 다소 증가된 것을 확인할 있으며, 박막의 결정성을 확인할 수 있는 XRD 회절패턴 반치폭의 확인 결과 RF 파워가 증가함에 따라 반치폭의 크기가 감소하는 것을 확인하였다. 이러한 결과는 박막의 결정성 특성의 향상과 관련되어지며 [10-14], 박막표면에서 분포되어진 grain의 형성과도 관련 있다고 판단된다.

그림 3은 VOx 박막내 포함되어진 V 도핑 농도의 변화를 에너지 분산 X선 분광법(EDS)을 이용하여 측정하였다. RF파워의 크기에 따라 제작되어진 VOx 박막내 포함된 V 원자의 도핑 농도의 변화로서, V 원자는 RF 파워가 증가함에 따라 26%에서 39%로 증가하였다 [12,13]. 결과적으

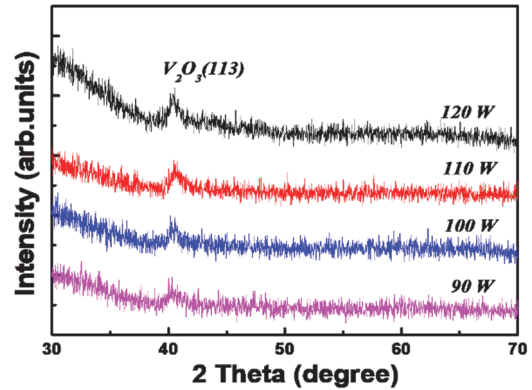


Fig. 2. XRD pattern of VOx films fabricated with various RF powers.

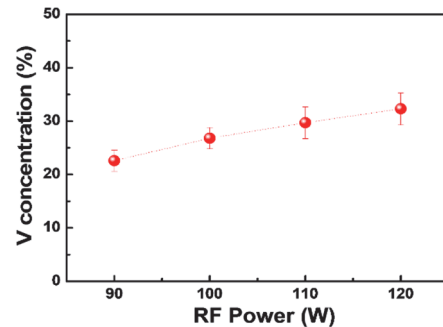


Fig. 3. V concentration change in VOx films fabricated according to VOx RF power.

로, 박막 증착시 RF 파워의 증가는 플라즈마 내 아르곤 이온들에 에너지를 부가하고 타겟으로부터 V 이온들의 활동성이 증대되어 기판까지 도달되어지는 V 이온들의 비율이 증가되었으며, 이러한 이온들의 증가로 기판 근처에서 스퍼터링 효과가 더욱 증가되어 박막내 V 이온 도핑량을 증가되었다고 판단된다.

그림 4(a)와 4(b)는 VOx 박막의 전기적 특성 평가로써, RF 파워에 따라 제작된 VOx 박막의 전기적 특성인 비저항과 면저항, 그리고 carrier concentration과 Hall mobility 값들의 변화를 나타낸다. RF 파워가 증가함에 따라 VOx 박막의 비저항과 면저항 값은 감소하였고, carrier concentration과 Hall mobility 값은 RF 파워 증가에 따라 증가되었다 [14,15]. RF파워에 따라 제작되어진 VOx 박막에서 비저항과 면저항의 최소값은 각각 24 ohm.com와 9,700 ohm/sq.로, 이 VOx 박막은 120 W 타겟 파워에서 제작되었다. RF 파워가 증가는 VOx 박막내 V 이온의 도핑 비율을 증가시키고 이들은 VOx 미소 결정성에 관여하며 박막의 전도 특성에 관여한다고 판단된다.

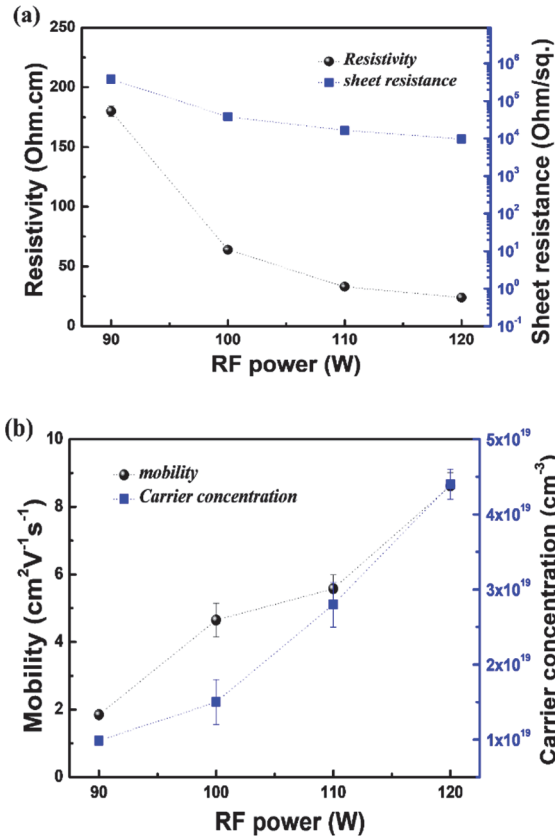


Fig. 4. (a) Resistivity and sheet resistance and (b) carrier concentrations and mobility of VOx films fabricated with various RF powers.

그림 5(a)~(d)는 RF 파워에 따라 제작된 VOx 박막들의 표면 접촉각 이미지와 그림 5(e)는 RF 파워에 따라 측정되어진 접촉각 값의 변화를 나타낸다. 접촉각 값은 RF 파워가 증가함에 따라 54°에서 61°까지 증가하였으며, 상대적으로 부착력을 나타내는 접착일(work of adhesion)의 값은 감소하였다. 일반적으로 부착력은 고체-액체 두 계면에서 접착일이 증가할수록 고체-액체간 계면 장력값이 감소하여 젖힘이 잘 이루어질 수 있게 한다 [16-18]. RF 파워 증가에 따라 제작되어진 VOx 박막에서 RF 파워의 증가에 따라 VOx 박막 표면에서 나타나는 접착일 감소는 접촉각 값의 증가를 가져오게 된다. 이러한 특성은 결과적으로 박막증착시 RF 파워가 증가될수록 기판주변에서 스퍼터링 효과가 향상되어지고, VOx 타겟으로 부터 증가되어지는 V 이온들의 영향이 증가된 결과라고 판단되어진다.

그림 6과 표 1은 다양한 RF 파워에 따라 제작되어진 VOx 박막들을 버퍼층으로 사용하여 제작한 역구조 유기태양전지의 특성을 나타낸다. 제작되어진 역구조 유기태양전지의 에너지 변환 효율은 120 W RF 파워에서 제작한

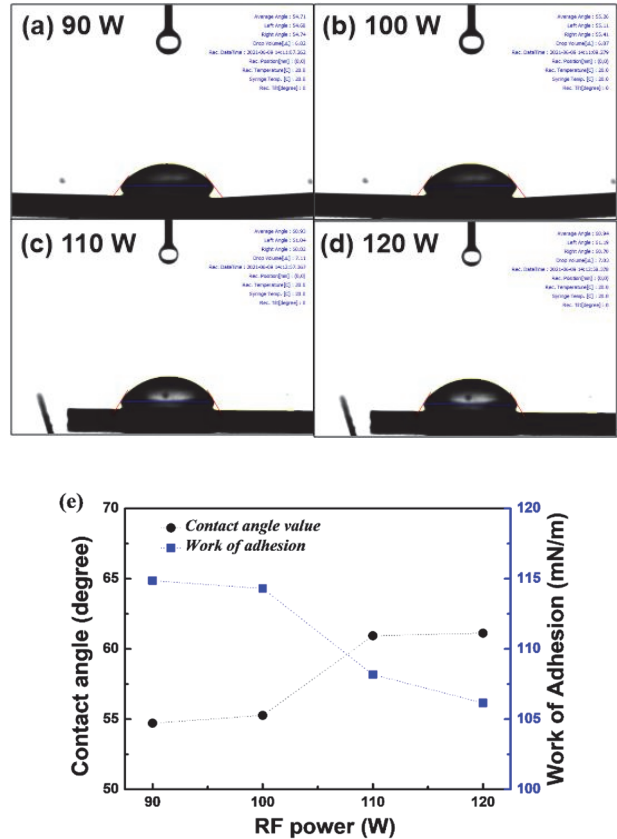


Fig. 5. ((a)~(d)) Contact angle images of VOx films and (e) the change of contact angle value and work of adhesion of VOx films deposited with various RF powers.

VOx 버퍼층을 사용했을 때 가장 높은 값인 2.03%를 나타내었다. 이 값은 90 W에서 제작된 VOx 박막을 버퍼층으로 사용한 역구조 유기태양전지의 효율보다 1.4배 정도 증가되었다. RF 파워의 크기에 따라 제작되어진 VOx 박막을 IOSC 버퍼층으로 적용한 경우 Voc 값은 거의 유사하였고, Jsc 와 FF 값은 RF파워의 증가에 따라 제작된 VOx 버퍼층을 적용한 경우 모두 증가하였다. 이러한 결과들은 VOx 박막 형성시 증가되어지는 RF 파워에 의해 향상되어진 스퍼터링 효과에 의해 박막내의 결함의 감소와 박막의 전기적 특성 중 박막내 캐리어 농도가 증가, 그리고 캐리어 이동도 값의 증가와 관련되어진다. 또한 VOx 박막 표면과 광활성층과 코팅시 VOx 박막의 증가된 표면에너지의 증가는 광활성층과의 접착력을 향상시키며, 이는 역구조유기태양전지가 구동되어질때 소자내에 전류의 흐름이 원활하게 만들어 태양전지의 효율 향상과 직접적으로 연관되어진다. 결론적으로, 반도체 특성과 관련되어지며 태양전지의 효율 특성과 관련이론으로 부터 병렬저항의 향상으로 인한 곡선인자(FF) 증가와 누설전류의 감소에 의해 전

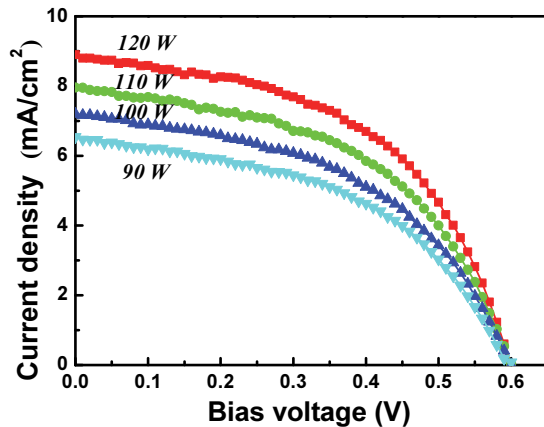


Fig. 6. The current density-voltage (J-V) characteristics of inverted organic solar cells with VOx buffer layers fabricated at various RF powers.

Table 1. The electrical characteristics of inverted organic solar cells fabricated with VOx buffer layers fabricated at various RF powers.

	Jsc (mA/cm ²)	Voc (V)	FF (%)	Efficiency (%)
90 W	5.63	0.59	46.5	1.45
100 W	6.2	0.591	46.7	1.68
110 W	6.81	0.60	47.2	1.87
150 W	7.61	0.60	49.1	2.03

류밀도(Jsc)는 증가되어지고, 버퍼층으로써 VOx 박막의 전기적, 물리적, 표면적 특성들의 향상은 역구조 유기태양전지의 에너지 변환효율 향상에 기여한다.

4. 결론

본 연구에서는 VOx 박막을 역구조 유기태양전지 (inverted organic solar cell)의 버퍼층으로 사용하였고, 듀얼 마그네트론 스퍼터링 장치를 이용하여 RF 파워에 따라 VOx 박막을 제작하고 특성들을 고찰하였다. VOx 타겟의 RF 파워 증가는 박막을 더욱 균일하고 밀도있게 성장하게 하였고, 박막내 V 원자의 함유량을 증가시켰으며, 박막 표면에서 접촉각 감소에 따른 표면에너지 증가에 기여하였다. 또한 RF 파워가 증가할수록 VOx 박막의 전기적 특성인 비저항과 면저항 값은 감소하였고, 캐리어농도와 이동도는 증가되었다. 이러한 측정 결과들을 바탕으로 VOx 버퍼층을 적용하여 역구조유기태양전지를 제작하였고, 그 결과 120 W RF파워에서 제작되어진 VOx 박막을 적용한 소자가 가장 좋은 효율을 나타내었다. 이러한 소자 특성 향

상은 RF 파워 증가에 따라 VOx 박막의 전기적 특성 향상과 관련되어지고, VOx 박막의 표면에너지에 의한 광활성층과의 접착력 향상과 관련되어진다. 역구조태양전지의 버퍼층으로 주로 ZnO 박막이 사용되어지고 있지만, 본 연구에서는 VOx 박막 제작을 위해 저온공정을 진행하였으며, 박막이 나타내는 특성들은 역구조유기태양전지의 제작과 효율면에서 기존 박막을 대체할 수 있음을 확인하였다.

ORCID

Yong Seob Park

<https://orcid.org/0000-0001-5746-4146>

감사의 글

This work was supported by the National Research Foundation of Korea (NRF) grant funded by the Korea government (MSIT) (No. 2020R1F1A1071546).

REFERENCES

- [1] B. C. Thompson and J.M.J. Fréchet, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**, 58 (2008). [DOI: <https://doi.org/10.1002/anie.200702506>]
- [2] J. Nelson, *Mater. Today*, **14**, 462 (2011). [DOI: [https://doi.org/10.1016/S1369-7021\(11\)70210-3](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(11)70210-3)]
- [3] M. P. De Jong, J. van IJzendoorn, and M.J.A. de Voigt, *Appl. Phys. Lett.*, **77**, 2255 (2000). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1315344>]
- [4] S. K. Hau, H.-L. Yip, K. Leong, and A.K.-Y. Jen, *Org. Electron.*, **10**, 719 (2009). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2009.02.019>]
- [5] Z. Xu, L. M. Chen, G. Yang, C. H. Huang, J. Hou, Y. Wu, G. Li, C. S. Hsu, and Y. Yang, *Adv. Funct. Mater.*, **19**, 1227 (2009). [DOI: <https://doi.org/10.1002/adfm.200801286>]
- [6] P. P. Boix, J. Ajouria, I. Etxebarria, R. Pacios, G. Garcia-Belmonte, and J. Bisquert, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2**, 407 (2011). [DOI: <https://doi.org/10.1021/jz200045x>]
- [7] 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, *Adv. Mater.*, **24**, 5267 (2012). [DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.201201958>]
- [8] J. H. Lee, B. Hong, and Y. S. Park, *Thin Solid Films*, **547**, 3 (2013). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2013.06.045>]
- [9] J.A.J. Rupp, E. Janod, M.-P. Besland, B. Corraze, A. Kindsmüller, M. Querré, J. Tranchant, L. Cario, R. Dittmann, R. Waser, and D. J. Wouters, *Thin Solid Films*, **705**, 138063 (2020). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2020.138063>]

- [10] J. P. Schreckenbach and P. Strauch, *Appl. Surf. Sci.*, **143**, 6 (1999). [DOI: [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(99\)00084-7](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(99)00084-7)]
- [11] C. Venkatasubramanian, M. W. Horn, and S. Ashok, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, **267**, 1476 (2009). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2009.01.152>]
- [12] S. Sakata, P. O. Vaccaro, S. Yamaoka, I. Umezu, and A. Sugimura, *Conference on Optoelectronic & Microelectronic Materials and Devices, Proceedings, COMMAD* (Perth, WA, Australia, 1998) pp. 419-421.
- [13] Y. S. Park, Y. G. Kim, S. H. Hwang, Y.-B. Kim, and J. H. Lee, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **19**, 1666 (2019). [DOI: <https://doi.org/10.1166/jnn.2019.16202>]
- [14] G. Stefanovich, A. Pergament, and D. Stefanovich, *J. Phys.: Condens. Matter*, **12**, 8837 (2000). [DOI: <https://doi.org/10.1088/0953-8984/12/41/310>]
- [15] S. Chen, J. Lai, J. Dai, H. Ma, H. Wang, and X. Yi, *Opt. Express*, **17**, 24153 (2009). [DOI: <https://doi.org/10.1364/OE.17.024153>]
- [16] Y. O. Jin, A. Ozcelik, and M. W. Horn, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **32**, 061501 (2014). [DOI: <https://doi.org/10.1116/1.4894268>]
- [17] X. Dong, Y. Su, Z. Wu, X. Xu, Z. Xiang, Y. Shi, W. Chen, J. Dai, Z. Huang, T. Wang, and Y. Jiang, *Appl. Surf. Sci.*, **562**, 150138 (2021). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.150138>]
- [18] H. Miyazaki, F. Utsuno, Y. Shigesato, and I. Yasui, *Thin Solid Films*, **281**, 436 (1996). [DOI: [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(96\)08669-5](https://doi.org/10.1016/0040-6090(96)08669-5)]