

플렉시블 염료태양전지 특성에 미치는 ZnO 및 ITO의 영향

김지훈*, 추영배**, 성열문*, 광동주*
 경성대학교*, 거제 대학**

Some properties on Conversion Efficiency of Flexible Film-Typed DSCs with ZnO:Al and ITO Transparent Conducting layers

Ji-Hoon Kim*, Dong-Joo Kwak*, Youl-Moon Sung*, Young-Bae Choo**
 Kyungsung University*, Koje Colleague**

Abstract - Aluminium doped zinc oxide(ZnO:Al) thin film, which is mainly used as a transparent conducting electrode in electronic devices, has many advantages compared with conventional indium tin oxide(ITO). In this paper in order to investigate the possible application of ZnO:Al thin films as a transparent conducting electrode for flexible film-typed dye sensitized solar cell (FT-DSCs), ZnO:Al and ITO thin films were prepared on the polyethylene terephthalate (PET) substrate by r. f. magnetron sputtering method. Specially one-inched FT-DSCs using either a ZnO:Al or ITO electrode were also fabricated separately under the same manufacturing conditions. Some properties of both the FT-DSCs with ZnO:Al and ITO transparent electrodes, such as conversion efficiency, fill factor, and photocurrent were measured and compared with each other. The results showed that by doping the ZnO target with 2 wt% of Al₂O₃, the film deposited at discharge power of 200W resulted in the minimum resistivity of $2.2 \times 10^{-3} \Omega / \text{cm}$ and at transmittance of 91.7%, which are comparable with those of commercially available ITO. Two types of FT-DSCs showed nearly the same tendency of I-V characteristics and the same value of conversion efficiencies. Efficiency of FT-DSCs using ZnO:Al electrode was around 2.6% and that of fabricated FT-DSCs using ITO was 2.5%. This means that ZnO:Al thin film can be used in FT-DSCs as a transparent conducting layer.

1. 서 론

최근, 유비쿼터스 시대의 도래와 함께 웨어러블 컴퓨터(Wearable PC)의 보조전원 공급 장치를 비롯하여 구부림이 가능하고 또한 투명함이 요구되는 방한복이나 투명 유리창 등에서의 응용이 기대되는 플렉시블(flexible)한 필름형 염료감응 태양전지(Dye Sensitized Solar Cell : DSC)에 대한 연구가 관심을 끌고 있다[1]. 염료 감응 태양전지란 화학적으로 흡착된 n형 나노입자 반도체 산화물 전극에 태양광선이 흡수되면 표면의 염료분자가 전자-홀 쌍을 생성하게 되며, 이 중 반도체 산화물의 전도대로 주입된 전자는 나노 입자간 계면을 통하여 투명 전도막으로 전달되어 전류를 발생시키게 된다. 한편, 염료 분자에서 생성된 홀은 전해질을 통해 전자를 받아 다시 환원되어 염료 감응형 태양전지의 동작과정이 완성된다[2]. 따라서 효율 높은 염료감응 태양전지의 개발을 위해서는 광전극을 비롯한 상대전극, 염료와 전해질 등 태양전지의 구성요소와 관련하여 기판 소재의 개발과 요소별 공정 기술의 확립 등 많은 연구가 병행되어야 한다. 이 중 특히, 기판/전도성광전극은 태양전지의 정상적인 동작 및 효율 상승을 위하여 매우 중요한 요소기술로 인식되고 있으며, 전도성 유리 기판을 사용하는 기존의 염료감응 태양전지와는 달리 필름형의 경우 PET 및 PEN 등과 같은 플렉시블한 기판 위에 낮은 표면 저항율과 우수한 광투과율을 갖는 투명전도막을 증착해야 한다. 투명전도막은 반도체 산화물로서 SnO₂, ITO, CdO, ZnO:Al 등의 재료가 주로 이용되고 있으며, 낮은 비저항율과 우수한 식각특성 등의 장점으로 ITO(Indium tin oxide) 박막이 널리 이용되어 왔다[1]. 그러나 최근 체적저항율은 다소 높으나 환원성 분위기에 대한 내성, 가시광 영역에서의 높은 광 투과율과 저렴한 가격 등의 장점과 함께 비화학적 결정 구조, 넓은 band gap, 광학적 투광성 그리고 큰 압전상수 등의 특성으로 인하여 ZnO:Al 박막이 ITO 박막을 대체할 투명전도막 재료로 주목받고 있다[2].

필자 들은 선행 연구 등을 통하여 ITO 박막을 대체할 투명전도막 재료로서의 ZnO:Al 박막의 효율성을 평가하기 위하여, 광범위한 가스 압

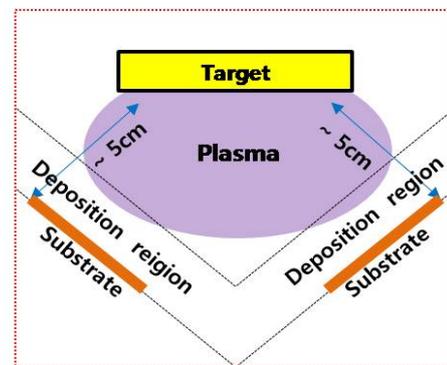
력 및 기판 온도 그리고 Al 도핑 농도의 변화에 대한 ZnO:Al 박막의 전기 전도 메커니즘을 명확히 하였으며[7,8], 본 연구에서는 ZnO:Al 박막의 필름형 염료감응 태양전지의 투명전극으로서의 적용 가능성을 타진하기 위하여 PET 기판을 이용하여 ITO 및 ZnO:Al 박막을 r. f. 마그네트론 스퍼터법에 의해 제작하는 한편 ZnO:Al 및 ITO 투명 전도막을 가진 필름형 염료 감응 태양전지를 동일한 조건하에서 제작하여 그 특성을 비교하였다.

2. 본 론

2.1 실험

FT-DSCs의 투명전도막으로써 ITO 및 ZnO:Al박막은 RF 마그네트론 스퍼터링 방법으로 증착되었다. ZnO:Al과 ITO 투명전극을 이용한 One-inch DSCs는 같은 공정으로 준비되었다. 투명전도막의 스퍼터에 있어 증착율의 향상과 증착 중인 박막의 고에너지의 플라즈마 입자로부터 직접적인 충격을 피하기 위하여 기판을 그림과 같이 배치하였다. 이 때 타겟과 기판의 평균적인 거리는 5cm였다. PET기판은 증착전에 ultrasonic cleaner과 질소 가스에 의해 세척되었다. 스퍼터링에 앞서 스퍼터링 chamber는 10^{-6} Torr까지 배기 하였다. 각 증착 이전에 동일한 타겟의 상태를 유지하기 위하여 10분간 pre-sputtering을 행하였으며, 동작 기체는 argon(99,999%)을 사용 하였다.

ITO 및 ZnO:Al 박막의 두께와 스퍼터 면적은 설정된 실험환경에서 DEKTAK 300 alpha-step 과 direct measurements from SEM photographs을 이용하여 측정하였다. 박막의 결정구조는 X'Pert PRO MPD (Multi-Purpose High Resolution X-ray Diffractometer)을 이용하여 측정되었다. 홀 이동도와 캐리어 집중도는 HEM-2000 (Hall Effect Measurement System)에 의해 측정되었다. 면 저항성은 CMT-ST1000 four point probe에 의해 측정되었다. 박막의 표면조직은 atomic force microscopy (AFM)을 이용하여 측정하였다. 박막의 분광투과도는 400~800nm의 파장영역에서 Hitachi U 3000UV-spectrophotometer을 이용하여 측정되었다.

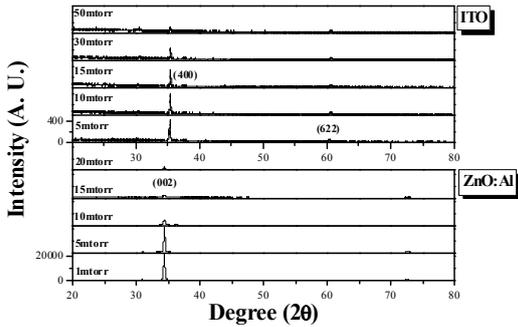


〈그림 1〉 스퍼터 시스템의 전극 배치

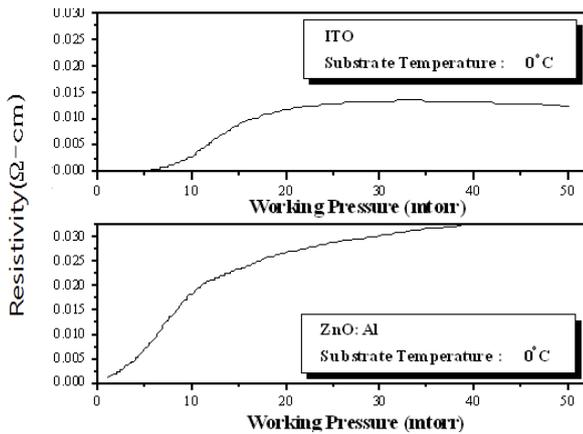
2.2 본론

선행된 연구로부터 투명 전도막의 전기적 특성은 약 200[W]의 방전전력 조건하에서 최적의 특성을 나타내었다. 따라서 본 연구에서는 200[W]의 RF 전력 조건하에서 투명전도막의 제 특

성에 미치는 가스 압력의 효과를 검토하였다. 그림 2는 ITO 및 ZnO:Al 박막의 X-ray diffraction patterns에 미치는 가스 압력의 영향을 보여준다. 그림으로부터 ITO 박막은 주 성장면인 (400)면을 비롯하여 (222), (331), (622)면의 회절피크가 관찰되었으며, 동작압력이 감소할수록 주 배향면인 (400)배향이 강하게 성장하고 다른 면들의 성장은 억제되었다. 한편, ZnO:Al 박막은 1~20mtorr 의 범위에서는 동작압력에 관계없이 (002)면의 우선배향성을 보여주었으며, (002)회절 피크에서의 2θ 값은 standard ZnO crystal(34.45°)과 일치하였다. 그림으로부터 ITO 및 ZnO:Al 박막은 동작압력이 감소할수록 주 배향면으로의 배향이 강하게 성장함을 알 수 있는데, 동작압력의 감소에 따라 회절피크가 증가하는 것은 스퍼터 원자가 가스 입자에 산란될 확률이 감소하여 평균자유행정이 길어지게 됨으로써 원자의 에너지가 커진 결과로 생각된다.

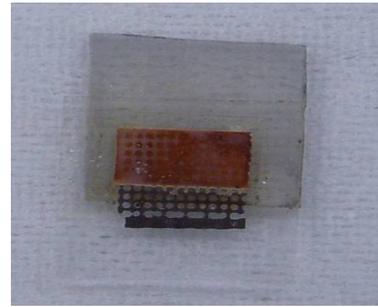


〈그림 2〉 가스 압력의 변화에 대한 ITO 및 ZnO:Al 박막의 XRD 패턴



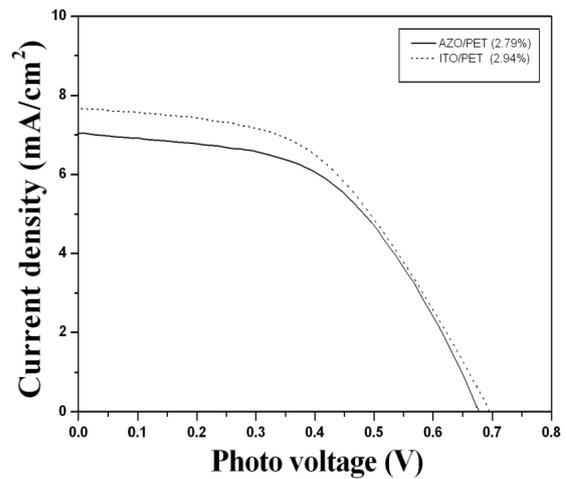
〈그림 3〉 동작압력의 변화에 따른 박막의 저항률

그림 3은 방전전력 200W에서 가스압력의 변화에 대한 ITO 및 ZnO:Al 투명전도막의 전기저항을 특성을 나타낸다. ITO 및 ZnO:Al 박막의 체적 저항률은 가스압력이 감소함에 따라 감소하였으며, ITO 및 ZnO:Al의 경우 각각 5mTorr의 압력 조건에서 1.67×10^{-3} 및 1mtorr에서 $2.2 \times 10^{-3} \Omega\text{-cm}$ 의 최소저항률을 얻었다. 동작압력이 감소함에 따라 저항률이 감소하는 것은 박막 형성시 동작 가스의 압력이 감소함에 따라 방출된 스퍼터 원자가 아르곤 기체입자에 산란될 확률이 감소하게 되어 증착률이 증가하게 된다. 따라서 높은 증착률로 인하여 스퍼터 입자들이 적당한 위치를 찾기 전에 성막이 이루어지고, 비확산적인 조성을 갖게 되어 이로 인한 캐리어의 발생으로 저항률이 감소하는 것으로 생각된다. 한편, ITO 및 ZnO:Al 투명전도막의 광 투과율은 동일한 기체 압력 조건하에서 각각 89.6% 및 90.8% 정도였다. 이러한 전기·광학적 특성을 갖는 ITO 및 ZnO:Al 투명전극을 가지고 1인치 크기의 필름형 염료감응 태양전지를 그림 4와 같이 제작하였다.



〈그림 4〉 ZnO:Al 투명전도막을 가진 FT-DSC

FT-DSCs에 이용된 ZnO:Al 박막은 $2.6 \times 10^{-3} \Omega/\text{cm}$ 의 저항값과 91.7%의 광투과도 값을 얻었으며, 이를 이용해 제작된 FT-DSCs는 2.79%의 변환효율을 나타냈다. 그리고 ITO 박막은 $1.5 \times 10^{-3} \Omega/\text{cm}$ 의 저항값과 92.1%의 광투과도를 값을 얻었으며, 이를 이용해 제작된 FT-DSCs는 2.94%의 변환효율을 나타냈다.



〈그림 5〉 ITO 및 ZnO:Al 투명전도막을 가진 FT-DSC의 광전 변환효율 특성

3. 결 론

이 논문에서 ZnO:Al 전도막은 r.f. magnetron 스퍼터 방법에 의한 PET 기판 위에 증착되었다. ZnO:Al 박막의 전기·구조적 특성에 대한 가스 압력의 영향은 실험적으로 나타나졌다. 특히 PET 기판의 위치는 플라즈마 내의 열에너지의 직접 접촉으로 PET 기판을 보호하기 위해 그리고 증착물의 개선을 위해 target 으로부터 6cm 떨어진 곳에 고정되었다. ZnO:Al 박막의 구조·전기적 특성은 뚜렷이 가스 압력에 영향을 받음을 결과적으로 알 수 있다. 최소 저항은 $2.1 \times 10^{-3} \Omega/\text{cm}$ 은 가스 압력 5m Torr에서 얻어진다. 5m Torr의 가스압력에서 ZnO:Al 박막의 증착률은 25nm/min이며 이는 25m Torr와 비교 하여 3배이다.

실험에 의해 ZnO:Al 투명전도막을 이용한 FT-DSCs는 2.79%의 광 변환효율과, ITO 투명전도막을 이용한 FT-DSCs는 2.94%의 광 변환효율을 얻었다. 이 값은 ZnO:Al 투명전도막이 FT-DSCs의 투명전도막으로써 충분한 전기저항값과 광투과도를 있음을 보여준다.

【참 고 문 헌】

[1] B.O'Regan, et. al., Nature, 353, 737(1991).
 [2] Takao Nagatomo, et al., Thin Solid Films, Vol.192, P.17, (1990)
 [3] Yasuhiro Igasaki, et. al., Applied Surface Science, Vol.169, P.508, (2001).
 [4] Jaeyoung Lee et al., Thin Solid Films 515, 6094-6098 (2007)
 [5] D. J. Kwak, et. al., Vacuum, 83(2008), 113-118
 [6] D. Song, et. al., Solar Energy Materials & Solar Cells, 73, 1-2, (2002)