

# ZnO:Al 과 ITO 투명전도막을 이용한 플렉시블 타입 DSCs 변환효율 특성

(Some properties on Conversion Efficiency of Flexible Film-Typed DSCs with ZnO:Al / ITO TCO layers)

김지훈\* · 광동주\* · 성열문\* · 김태우\*

(Ji-hoon Kim, Dong-Joo Kwak, Youl-Moon Sung, Tae-Woo Kim)

경성대학교 전기전자공학과

## Abstract

In order to investigate the possible application of ZnO films as a transparent conducting oxide (TCO) electrode, ZnO:Al films were prepared by RF magnetron sputtering method. The effects of surface treatment and doping concentration on the structural and electrical properties of ZnO films were mainly studied experimentally. Five-inch PDP cells using either a ZnO:Al or indium tin oxide (ITO) electrode were also fabricated separately under the same manufacturing conditions. The luminous properties of both the transparent conducting oxide electrode were measured and compared with each other.

By doping the ZnO target with 2 wt% of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, the film deposited at a chemical surface treatment resulted in the minimum resistivity of  $8.5 \times 10^{-4}$  U-cm and a transmittance of 91.7%. And DBD surface treatment resulted in the minimum resistivity of  $8.5 \times 10^{-4}$  U-cm and a transmittance of 91.7%. Although the luminance and luminous efficiency of the transparent conducting oxide electrode using ZnO:Al are lower than those of the cell with the ITO electrode by about 10%, these values are sufficient enough to be considered for the normal operation of TCO.

## 1. 서론

지능형 산업시스템의 발달로 탈·착식 컴퓨터 (Wearable PC)의 보조전원 공급 장치를 비롯하여 유연성을 가지고 있고 또한 투명성이 요구되는 방한복이나 투명 유리창 등에의 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 구성 요소와 관련하여 기반 소재의 개발과 요소별 공정

기술의 확립 등 많은 연구가 병행되어야 한다. 이 중 특히, 기관/전도성광전극은 태양전지의 정상적인 동작 및 효율 상승을 위하여 매우 중요한 요소 기술로 인식되고 있으며, 전도성 유리 기관을 사용하는 기존의 염료감응 태양전지와는 달리 필름형의 경우 PET 및 PEN 등과 같은 플렉시블한 기관 위에 낮은 표면 저항율과 우수한 광투과율을 갖는 투명전도막을 증착해야 한다. 투명전도막은 반도체 산화물로서 SnO<sub>2</sub>, 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 대한 내성, 가시광 영역에서의 높은 광 투과율과 저렴한 가격 등의 장점과 함께 비화학양론적 결합구조, 넓은 band gap, 광학적 투광성 그리고 큰 압전상수 등의 특성으로 인하여 ZnO:Al 박막이 ITO 박막을 대체할 투명전도막 재료로 주목받고 있다[2].

필자들은 선행 연구 등을 통하여 ITO 박막을 대체할 투명전도막 재료로서의 ZnO:Al 박막의 효

용성을 평가하기 위하여, 광범위한 가스 압력 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

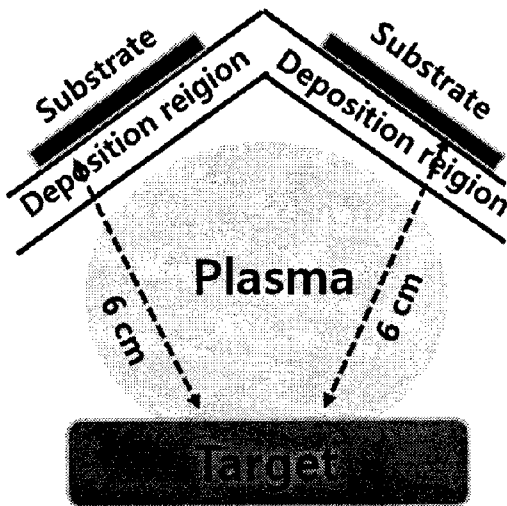


그림 2 스퍼터 시스템의 전극 배치

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

ITO 및 ZnO:Al 박막의 두께와 스퍼터 면적은 설정된 실험환경에서 DEKTAK 300 alpha-step과 direct measurements from SEM photographs

을 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 표면조각은 atomic force microscopy (AFM)을 이용하여 측정하였다. 박막의 분광투과도는 400~800nm의 파장영역에서 Hitachi U 3000UV-spectrophotometer을 이용하여 측정되었다.

### 2.2. 본 론

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 특성에 미치는 가스 압력의 효과를 검토하였다. 그림 2는 ITO 및 ZnO:Al 박막의 X-ray diffraction patterns에 미치는 가스 압력의 영향을 보여 준다. 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 1~20mtorr의 범위에서는 동작압력에 관계없이 (002)면의 우선배향성을 보여주었으며, (002)회절 피크에서의  $2\theta$  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.

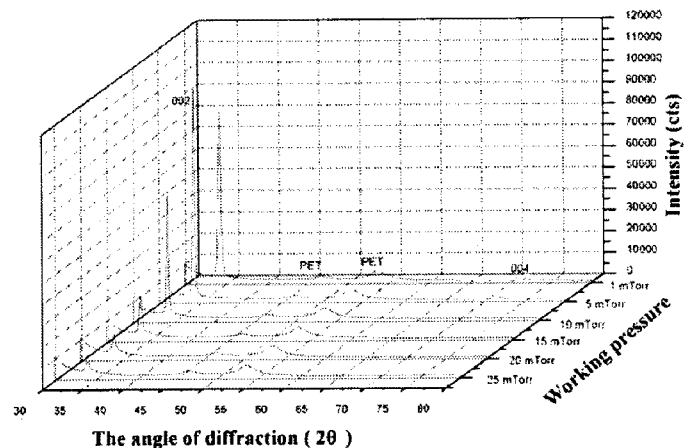


그림 3 가스 압력의 변화에 대한 ZnO:Al 박막의 XRD패턴

그림 3은 방전전력 200W에서 가스압력의 변화에 대한

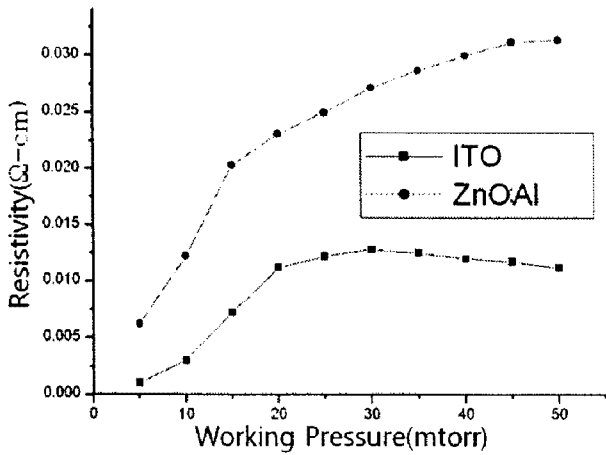


그림 4 동작압력의 변화에 따른 박막의 저항을

ITO 및 ZnO:Al 투명전도막의 전기저항을 특성을 나타낸다. ITO 및 ZnO:Al 박막의 체적 저항율은 가스압력이 감소함에 따라 감소하였으며, ITO 및 ZnO:Al의 경우 각각 5mTorr의 압력 조건에서  $1.67 \times 10^{-3}$  및 1mtorr에서  $2.2 \times 10^{-3} \Omega\text{-cm}$ 의 최소저항율을 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, 비화학양론적인 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.

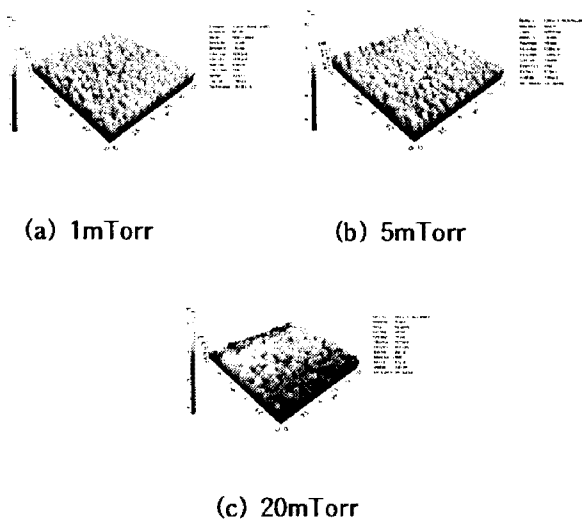


그림 4. r.f. 전력 200W에서 가스압력별 ZnO:Al AFM

이러한 결과들은 그림 4의 AFM사진을 통하여

확인 할 수 있다. 박막에서 가스압력의 효과를 확실하게 하기 위해서 다른 가스압력에서 증착된 박막의 AFM morphologies가 조사되었다. 그림 4에서처럼 가스압력 5m Torr까지 증가는 박막 결정성을 개선시키고 결정크기 또한 커졌다. 이후의 박막은 느슨한 구조와 결정크기를 보여준다.

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

### 3. 결론

이 실험에서 ZnO:Al 투명전도막은 r.f. magnetron 스퍼터 방법에 의한 PET 기판 위에 제작되었다. ZnO:Al 박막의 전기·구조적 특성에 대한 가스 압력의 영향은 실험적으로 나타나졌다. 특히 PET 기판의 위치는 플라즈마 내의 열에너지의 직접 접촉으로부터 PET기판을 보호하기 위해 그리고 증착률의 개선을 위해 target으로부터 6cm 떨어진 곳에 고정되었다. ZnO:Al 박막의 구조·전기적 특성은 뚜렷이 가스 압력에 영향을 받음을 결과적으로 알수있다. 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, ITO투명전도막을 이용한 FT-DSCs는 2.94%의 광 변환효율을 얻었다. 이 값은 ZnO:Al투명전도막이 FT-DSCs의 투명전도막으로써 충분한 전기저항값과 광투과도를 있음을 보여준다.

### 참고 문헌

- [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] Jeayeong 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)
- [7] G.L. Harding, B. Window, E.C. Horrigan, Sol. Energy Mater. Vol.22, p.69, 1991