

# 이중층 티타늄 전극으로 구성된 TCO-less 염료감응형 태양전지 제작에 관한 연구

논 문
60-1-18

## Fabrication of Transparent Conductive Oxide-less Dye-Sensitized Solar Cells Consisting of Titanium Double Layer Electrodes

심 충 환\* · 김 윤 기\*\* · 김 동 현\*\*\* · 이 해 준§ · 이 호 준†  
(Choung-Hwan Shim · Yun-Gi Kim · Dong-Hyun Kim · Hae June Lee · Ho-Jun Lee)

**Abstract** - Dye-Sensitized Solar Cells(DSSCs) consist of a titanium dioxide(TiO<sub>2</sub>) nano film of the photo electrode, dye molecules on the surface of the TiO<sub>2</sub> film, an electrolyte layer and a counter electrode. But two transparent conductive oxide(TCO) substrates are estimated to be about 60[%] of the total cost of the DSSCs. Currently novel TCO-less structures have been investigated in order to reduce the cost. In this study, we suggested a TCO-less DSSCs which has titanium double layer electrodes. Titanium double layer electrodes are formed by electron-beam evaporation method. Analytical instruments such as electrochemical impedance spectroscopy, scanning electron microscope were used to evaluate the TCO-less DSSCs. As a result, the proposed structure decreases energy conversion efficiency and short-circuit current density compared with the conventional DSSCs structure with FTO glass, while internal series impedance of TCO-less DSSCs using titanium double layer electrodes decreases by 27[%]. Consequently, the fill factor is improved by 28[%] more than that of the conventional structure.

**Key Words** : Dye-sensitized solar cells, Titanium double layer electrodes, Electron-beam evaporation

### 1. 서 론

기후변화 위기에 대처하기 위해 기존 화석연료 기반의 에너지 대신 태양, 바람, 물 등 청정자원을 이용한 신재생에너지에 대한 수요가 갈수록 높아지고 있다. 특히 태양광 발전은 향후 에너지 부족을 해결할 수 있는 유망한 대안으로 주목받고 있다. 태양광 발전은 햇빛을 받으면 광전효과에 의해 전기에너지를 생산하는 태양전지를 이용하는 발전 방식이다. 현재 주로 이용되는 태양전지는 실리콘 반도체를 이용한 것이지만, 최근 실리콘을 사용하지 않고 천연염료를 사용하는 염료감응형 태양전지에 대한 관심이 높아지고 있다.

염료감응형 태양전지는 간단한 구조와 낮은 가격, 비교적 높은 효율 때문에 차세대 태양전지로서 많은 연구가 진행되고 있다.[1] M.Grätzel의 연구가 보고된 이후 염료감응형 태양전지의 효율 향상에 관한 연구가 많이 이루어졌으며 최근 11.1[%]의 높은 효율이 보고되었다.[2] 많은 연구소와 기업들이 염료감응형 태양전지의 상업화에 노력을 기울이고 있다. 그러나 아직 염료감응형 태양전지의 유효 면적 증가 및 모듈화에 따른 효율 저하 및 투명 전도성 기판(TCO glass) 가격 상승 등의 문제를 가지고 있다. 특히 염료감응형 태양

전지의 제작에는 2장의 투명 전도성 기판이 필요하며, 이는 전체 재료비 중 60[%]를 차지한다.[3] 또한 상압화 진행에 따라 제조 공정이 자동화되면 전체 제작비용 중 투명 전도성 기판이 차지하는 비율이 점차 증가한다.[4] 따라서 투명 전도성 기판 가격 저감이나 이를 대체하는 재료 및 구조의 연구가 필요하며, 이러한 문제를 해결하기 위한 TCO-less 염료감응형 태양전지의 구조가 활발히 연구 중이다.[5]

작업 전극(working electrode)의 투명 전도성 기판을 Ti 금속판(metal plate)으로 대체한 구조와 작업 전극의 투명 전극 대신 금속 전극을 적용하고, 이를 cell 내부로 이동시킨 구조 등 여러 가지 구조에 대한 연구가 진행 중이다. 특히 cell 내부로 이동시킨 금속 전극의 경우 진공증착법 또는 스퍼터링법으로 제작한 연구가 발표되었다.[4, 6, 7, 8]

본 연구에 앞서 우리는 전자빔 증착법에 의한 TCO-less 염료감응형 태양전지를 보고한바 있다.[9] 기존 염료 태양전지와 달리 투명전극이 없는 일반 유리 기판을 적용하였으며, 작업 전극과 상대 전극 모두 Ti 금속 전극으로 구성하였다. 불투명한 Ti 금속 전극으로 인해 TiO<sub>2</sub> 광전극으로의 태양광 흡수가 방해받지 않도록 Ti 금속 전극은 cell 내부에 위치하고 있으며, 이 금속 전극은 형성 후 TiO<sub>2</sub>의 염료 흡착 및 전해질의 이동이 가능하도록 다공성의 특성이 요구된다. 전자빔 증착법을 통해 다공성이 뛰어난 Ti 금속 전극을 형성할 수 있었다. 그러나 전자빔 증착법의 경우 step coverage가 나빠 종종 전극 open 현상이 발생하여 cell 구동이 되지 않는 경우가 발생하였다.

따라서 본 연구에서는 TCO-less 염료감응형 태양전지 제작을 위해 이중층 Ti 전극 구조를 제안하였다. 첫 번째 Ti 금속 전극은 TiO<sub>2</sub> 광전극과 증착되게 형성되며, 이후 TiO<sub>2</sub>

\* 준 회원 : 부산대학교 전기공학과 석사과정  
\*\* 정 회원 : 부산대학교 전기공학과 박사과정  
\*\*\* 정 회원 : 부산대학교 PDP연구소 연구원  
§ 정 회원 : 부산대학교 전기공학과 부교수  
† 교신저자, 정회원 : 부산대학교 전기공학과 교수  
E-mail : hedo@pusan.ac.kr  
접수일자 : 2010년 11월 30일  
최종완료 : 2010년 12월 12일

광전극 위에 두 번째 Ti 금속 전극이 증착되는 구조이다. Step coverage가 나빠 전극이 open될 경우 첫 번째 Ti 전극이 TiO<sub>2</sub> 광전극과 일부 중첩되어 있어 전자 이동 경로를 형성하여준다.

### 2. 실험 방법

그림 1은 본 연구에서 제안한 염료감응형 태양전지의 구조 및 제작된 단위 cell 이미지를 나타내고 있다. 기존 염료감응형 태양전지와 달리 투명전극이 없는 일반 유리 기판이 적용되었으며, 작업 전극과 상대 전극 모두 전자빔 증착법을 통해 형성된 Ti 금속 전극으로 구성되었다. 불투명한 Ti 금속 전극으로 인해 TiO<sub>2</sub> 광전극으로의 태양광 흡수가 가능하도록 Ti 금속 전극은 cell 내부에 위치하였다. 작업 전극과 상대 전극은 전해질 주입을 위해 일정 간격을 유지하여 합착하였다.

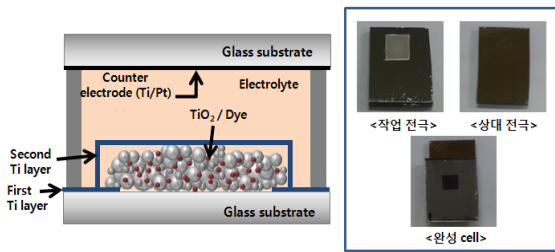


그림 1 TCO-less 염료 태양전지의 구조와 단위 cell 이미지  
Fig. 1 The structure of TCO-less DSSCs and the cell image

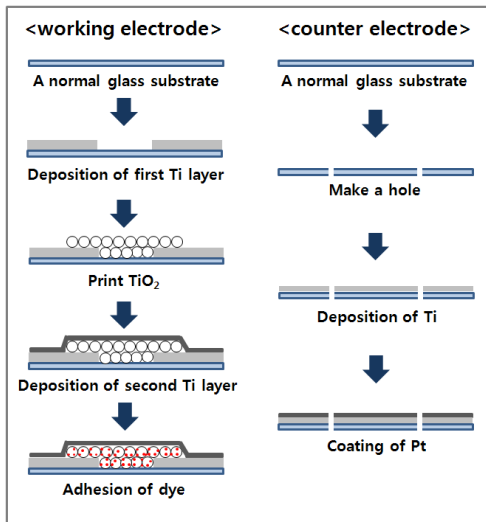


그림 2 TCO-less 염료 태양전지 제작 개략도  
Fig. 2 The fabrication flowchart of TCO-less DSSCs

제안된 구조의 태양전지 제작 과정은 그림 2와 같다. 먼저 투명전극이 없는 유리 기판 위에 Ti 금속 전극을 형성하기 위해 전자빔 증착법을 이용하였다. Ti 금속 전극은 불투명하기 때문에 TiO<sub>2</sub> 광전극의 태양광 흡수를 위한 창을 형성하기 위하여 mask를 이용하여 유리 기판의 일부를 가린 후 Ti 금속 전극을 증착한다. 이때 Ti 금속 전극을 증착하

지 않는 부분의 크기는 4×4[mm]로 제작한다. 첫 번째 Ti 금속 전극 증착 후 나노다공성 TiO<sub>2</sub>를 스크린 프린팅 법으로 인쇄한다. TiO<sub>2</sub> 광전극은 5×5[mm] 면적으로 형성하여 첫 번째 Ti 금속 전극과 서로 1[mm]씩 겹치도록 제작한다. TiO<sub>2</sub>가 형성된 기판은 450[°C], 30분간 소성시키며 소성 후 TiO<sub>2</sub> 두께는 약 15[μm] 정도이다. 두 번째 Ti 금속 전극 또한 전자빔 증착법을 이용하여 TiO<sub>2</sub> 층 위에 증착한다. Ti 금속 전극은 증착 시 전자빔 출력은 4[kV], 40[ mA] 일정하게 유지하였으며, 증착 후 두께는 약 3000[Å] 정도이다. 작업 전극에 사용된 염료는 N719 염료(Ruthenium 535-bisTBA, Acetonitrile, tert-Butanol 혼합용액)이며, 24시간동안 다공성 Ti 금속 전극을 통과시켜 TiO<sub>2</sub> 광전극에 흡착시키면 작업 전극이 완성된다.

상대 전극의 제작을 위해 먼저 유리 기판에 전해질 주입을 위한 구멍을 형성한다. Ti 금속 전극을 전자빔 증착법으로 증착한 후 전해질의 산화/환원 과정의 촉매 역할을 담당하는 백금(Solaronix, Platisol, Transparent Platinum Catalyst Paint)을 도포하고 400[°C], 5분간 소성하여 상대 전극을 완성한다.

작업 전극 기판과 상대 전극 기판이 단락되지 않도록 60 [μm]두께의 sealing sheet(Solaronix, Meltonix 1162-60 Series)를 사용하여 합착 후, 상대 전극 기판에 형성된 구멍으로 전해질(Dysol, EL-HPE, Iodide/tri-iodide organic solvent based electrolyte)을 주입한다.

완성된 태양전지의 광전변환 특성은 source meter(2400, KEITHLEY Co. Ltd)을 이용하여 AM 1.5(100mW/cm<sup>2</sup>) 조건 하에서 측정하였다. 그리고 내부 임피던스 특성 분석을 위해 electrochemical impedance spectroscopy (EIS)를 electrochemical analyzer(IVIUMSTAT, Ivium Technologies)를 이용하여 측정하였고, Ti 금속 전극의 표면 저항은 4 point probe(CMT-ST1000, CHANG MIN CO. LTD.)를 이용하여 측정하였다.

### 3. 실험 결과 및 고찰

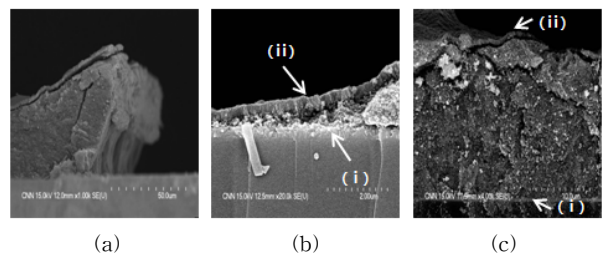


그림 3 작업 전극 단면 SEM 이미지  
Fig. 3 SEM images of the cross section of working electrode

그림 3은 TiO<sub>2</sub> 광전극과 Ti 금속 전극으로 구성된 작업 전극의 단면 SEM 이미지이다. 그림 3(a)는 TiO<sub>2</sub> 광전극 인쇄 후 Ti 금속 전극이 1회 증착된 작업 전극의 경계 부분이며, 3-(b)는 본 연구에서 제안한 이중층 Ti 전극이 적용된 작업 전극의 경계 부분이다. 그림 3(a)에서와 같이 Ti 금속 전극의 두께가 TiO<sub>2</sub> 광전극 두께에 비해 상당히 얇아 TiO<sub>2</sub>

광전극 위에 증착된 Ti 금속 전극과 기판 위에 증착된 Ti 금속 전극의 연결이 되지 않는 경우가 발생한다. 그러나 그림 3(b), (c)와 같이 제안된 Ti 이중층 구조에서는 Ti 금속 전극이 TiO<sub>2</sub> 광전극의 윗면과 아랫면에 모두 위치하고 있어 step coverage가 좋지 않은 경우에도 TiO<sub>2</sub> 광전극에서 발생된 전자의 이동 경로를 확보할 수 있게 된다.

기존 투명 전극 기판(FTO)이 적용된 구조와 Ti 금속 전극이 적용된 새로운 구조의 태양전지 성능 비교를 위하여 개방전압(Voc), 단락전류밀도(Jsc), 곡선인자(FF) 및 광전변환효율( $\eta$ )을 측정하여 표 1에 정리하였고, 그림 4는 전류-전압 특성 곡선을 나타내고 있다. 기존 구조는 0.70[V]의 개방전압, 12.33[mA/cm<sup>2</sup>]의 단락전류밀도, 0.58의 곡선인자와 5.02[%]의 광전변환효율을 나타내고 있으며, 본 연구에서 제안한 TCO-less 구조는 0.71[V]의 개방전압, 7.80[mA/cm<sup>2</sup>]의 단락전류밀도, 0.74의 곡선인자와 4.11[%]의 광전변환효율을 나타내고 있다. 기존 구조와 TCO-less 구조의 개방전압은 유사한 값을 보이지만 단락전류밀도와 곡선인자의 차이 때문에 광전변환효율의 차이가 나타나고 있다.

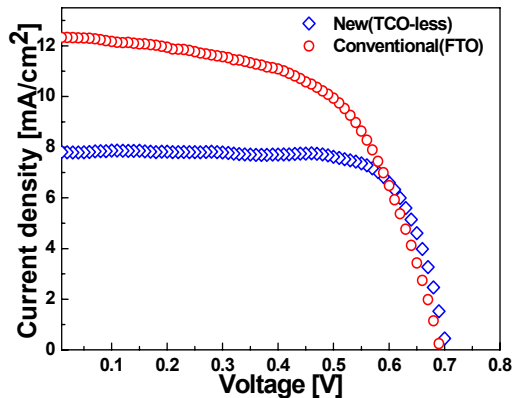


그림 4 태양전지 전류-전압 특성 곡선  
Fig. 4 The current-voltage characteristics curves of DSSCs

표 1 태양전지 성능 특성  
Table 1 The photovoltaic properties of DSSCs

	Voc [V]	Jsc [mA/cm <sup>2</sup> ]	FF	$\eta$ [%]
Conventional (FTO)	0.70	12.33	0.58	5.02
New (TCO-less)	0.71	7.80	0.74	4.11

본 연구에서 제안한 TCO-less 구조의 곡선인자는 기존 구조에 비해 28[%] 정도 향상된 0.74의 값을 보였다. 곡선인자는 태양전지 내부의 직렬 저항이 감소할 경우 증가하는 경향이 있으며, 태양전지 내부의 직렬 저항은 전해질의 두께와 관련된 저항(R<sub>3</sub>), 작업 전극 및 상대 전극의 표면 저항(R<sub>h</sub>)과 산화·환원 반응 촉매 역할의 백금이 도포되는 상대 전극의 표면적과 관련 있는 저항(R<sub>1</sub>)으로 구성되어 있다고 알려져 있다.[10, 11, 12]

기존 구조와 제안된 TCO-less 염료감응형 태양전지의 직

렬 저항 비교를 위해 그림 5와 같이 Electrochemical Impedance Spectrum을 측정하였고, 내부 저항의 각 성분을 표 2에 정리하였다.

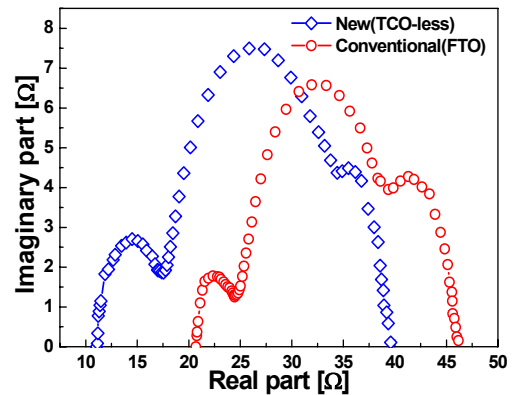


그림 5 염료감응형 태양전지의 전기화학 임피던스 스펙트럼  
Fig. 5 The electrochemical impedance spectroscopy spectra of DSSCs

그림 5에서 첫 번째 반원이 시작되는 지점이 R<sub>h</sub>, 첫 번째 반원의 지름이 R<sub>1</sub>, 두 번째 반원의 지름이 R<sub>2</sub>, 세 번째 반원의 지름이 R<sub>3</sub>에 해당하는 저항값을 나타낸다. 염료감응형 태양전지의 직렬 저항은 R<sub>1</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>h</sub>의 합으로 나타낼 수 있다. 표 2에 나타난 바와 같이 본 연구에서 제안한 TCO-less 구조는 기존 구조에 비해 R<sub>1</sub>과 R<sub>2</sub>는 증가하나 R<sub>3</sub>와 R<sub>h</sub>는 감소함을 알 수 있다.

표 2 태양전지 내부 저항 성분

Table 2 The internal resistance of DSSCs

	R <sub>1</sub> [Ω]	R <sub>2</sub> [Ω]	R <sub>3</sub> [Ω]	R <sub>h</sub> [Ω]	R <sub>s</sub> = R <sub>1</sub> +R <sub>3</sub> +R <sub>h</sub> [Ω]
Conventional 1 (FTO)	3.76	14.92	6.82	20.69	31.27
New (TCO-less)	6.40	16.86	5.19	11.15	22.74

R<sub>h</sub> 저항은 작업 전극과 상대 전극의 표면 저항과 관련된 값으로서, 표면 저항을 측정하였을 때 Ti 금속 전극 2.69[Ω/sq.], FTO 7.68[Ω/sq.]로 TCO-less 구조의 전극 표면 저항이 낮아 R<sub>h</sub>가 감소된다.

R<sub>1</sub> 저항은 백금 촉매가 도포되는 상대 전극의 표면적과 관련 있는 저항이며, 전극 표면의 거칠기에 반비례한다고 알려져 있다.[12] 그림 6에서와 같이 Ti 금속 전극의 표면은 FTO에 비해 입자의 크기가 작고 표면이 부드러워 R<sub>1</sub> 저항이 70[%] 정도 증가하였으나 전체 직렬 저항 성분 중 차지하는 비율이 가장 낮다.

R<sub>3</sub> 저항은 전해질의 두께와 관련된 저항이며, 동일 두께의 sealing sheet를 사용하였을 경우 TiO<sub>2</sub> 광전극 위에 Ti 금속 전극이 증착되어 있는 TCO-less 구조의 전해질 층의 두께가 다소 얇아져 R<sub>3</sub> 값이 감소된다.

따라서 TCO-less 구조의 전체 직렬 저항은 기존 구조에

비해 약 27[%] 감소하여 곡선인자 향상에 기여하였다.

R<sub>2</sub> 저항은 TiO<sub>2</sub>/염료/전해질 간의 저항 성분으로 알려져 있으며, 본 연구에서 제안된 TCO-less 구조의 R<sub>2</sub> 저항은 기존 구조에 비해 약 13[%] 증가하였다. 이는 기존 구조에 비해 제안된 구조에서는 TiO<sub>2</sub> 광전극 위에 Ti 금속 전극이 증착되어 있어, 동일 시간 염료 흡착을 진행할 경우 기존 구조에 비해 제안된 구조의 염료 흡착량이 감소되고 이는 R<sub>2</sub> 저항 증가의 원인으로 예상된다.

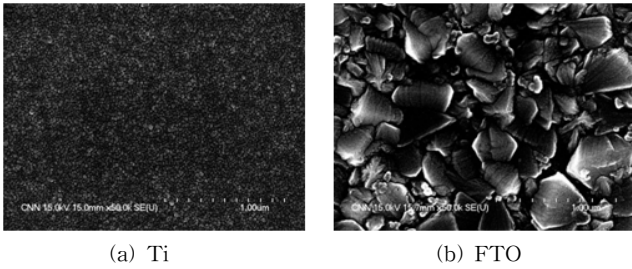


그림 6 Ti 금속 전극과 FTO 표면 SEM 이미지  
Fig. 6 SEM images of Ti electrode and FTO

#### 4. 결 론

본 연구에서는 이중층 Ti 금속 전극으로 구성된 TCO-less 염료감응형 태양전지 제작 방법 및 그 특성에 대해 고찰하였다. Step coverage가 나쁜 전자빔 증착법의 단점을 극복하기 위해 Ti 금속 전극과 TiO<sub>2</sub> 광전극의 일부를 중첩하여 제작하였다. 광전변환효율 및 단락전류밀도는 기존 구조에 비해 낮은 특성을 보였으나, 곡선인자는 28[%] 향상됨을 알 수 있었다. 곡선인자 향상 원인 분석을 위해 EIS spectra를 측정하여 비교하였으며, Ti 금속 전극이 적용된 TCO-less 염료감응형 태양전지의 내부 직렬 저항 성분이 기존 구조에 비해 27[%] 낮아짐을 알 수 있었다. 본 연구는 간단한 전자빔 증착법으로 Ti 금속 전극을 증착하여 TCO-less 염료감응형 태양전지를 제작하였으며, 제조 공정이 다른 연구의 결과에 비해 간단하여 향후 염료감응형 태양전지의 상업화 및 대형화 제작에 유리하다고 할 수 있다.

#### 감사의 글

이 논문은 부산대학교 자유과제 학술연구비(2년)에 의하여 연구되었음.

#### 참 고 문 헌

[1] B. O'Regan and M. Grätzel, "A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO<sub>2</sub> films", *Nature*, Vol 353, pp. 737-740, Oct. 1991.  
[2] Y. Chiba, A. Islam, Y. Watanabe, R. Komiya, N. Koide and L. Han, "Dye-Sensitized Solar Cells with

Conversion Efficiency of 11.1%", *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 45, No. 25, pp. L638-L640, 2006.

[3] H. Greijer, L. Karlson, S.-T. Lindquist, A. Hagfeldt, "Environmental aspects of electricity generation from a nanocrystalline dye sensitized solar cell system", *Renewable Energy*, Vol. 23, pp. 27-39, 2001.  
[4] J. M. Kroon, N. J. Bakker, H. J. P. Smit, P. Liska, K. R. Thampi, P. Wang, S. M. Zakeeruddin, M. Graetzel, A. Hinsch, S. Hore, U. Wurfel, R. Sastrawan, J. R. Durrant, E. Palomares, H. Pettersson, T. Gruszecki, J. Walter, K. Skupien, and G. E. Tulloch, "Nanocrystalline Dye-sensitized Solar Cells Having Maximum Performance", *Progress In Photovoltaics: Research And Applications*, Vol 15, pp. 1-18, 2007.  
[5] 팽성환, 김두환, 박민우, 성열문, "티타늄 메쉬 전극구조를 이용한 염료 태양전지 제작", *대한 전기학회 논문지*, 12호, 제 58권, pp. 2436-2440, 2009. 12.  
[6] Y. Kashiwa, Y. Yoshida and S. Hayase, "All-metal-electrode-type dye sensitized solar cells (transparent conductive oxide-less dye sensitized solar cell) consisting of thick and porous Ti electrode with straight pores", *Applied Physics Letters*, Vol, 92, 033308, 2008.  
[7] K. Onoda, S. Ngamsinlapasathian, T. Fujieda, and S. Yoshikawa, "The superiority of Ti plate as the substrate of dye-sensitized solar cells", *Solar Energy Materials & Solar Cells*, Vol. 91, pp. 1176-1181, 2007.  
[8] N. Fuke, A. Fukui, Y. Chiba, R. Komiya, R.Hamanaka, and L. Han, "Back Contact Dye-Sensitized Solar Cells", *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 46, No. 18, pp. L420-L422, 2007.  
[9] 김윤기, 심충환, 김현규, 성열문, 김동현, 이해준, 박정후, 이호준, "전자빔 증착법에 의한 티타늄 전극 구조 염료 태양전지 제작에 관한 연구", *대한 전기학회 논문지*, 4호, 제 59권, pp. 754-758, 2010.  
[10] N. Koide, A. Islam, Y. Chiba, L. Han, "Improvement of efficiency of dye-sensitized solar cells based on analysis of equivalent circuit", *J. Photochem. Photobio. A Chem.* 182, pp. 296-305, 2006  
[11] L. Han, N. Koide, Y. Chiba, and T. Mitate, "Modeling of an equivalent circuit for dye-sensitized solar cells", *Appl. Phys. Lett.* 84, pp. 2433-2435, 2004  
[12] L. Han, N. Koide, Y. Chiba, A. Islam, R. Komiya, N. Fuke, A. Fukui, and R. Yamanaka, "Improvement of efficiency of dye-sensitized solar cells by reduction of internal resistance", *Applied Physics Letters* 86, pp. 213501, 2005

저 자 소 개



**심 충 환 (沈 忠 煥)**

1980년 8월 4일생. 2009년 부산대 공대 전자전기공학과 졸업. 현재 동 대학원 전자전기공학과 석사과정

Tel : 051-510-2746

Fax : 051-510-1498

E-mail : yasi123a@naver.com



**김 윤 기 (金 允 基)**

1978년 2월 18일생. 2000년 부산대 공대 전기공학과 졸업. 2002년 동 대학원 전기공학과 졸업(석사). 현재 동 대학원 전자전기공학과 박사과정

Tel : 051-510-1544

Fax : 051-510-1498

E-mail : yungi@pusan.ac.kr



**김 동 현 (金 東 鉉)**

1961년 1월 9일생. 1984년 부산대 공대 전기공학과 졸업. 1998년 동 대학원 전기공학과 졸업(석사). 2001년 동 대학원 전기공학과 졸업(공학박). 현재 부산대 PDP 연구소 연구원

Tel : 051-510-1544

Fax : 051-510-1498

E-mail : dhkim11@pusan.ac.kr



**이 해 준 (李 海 準)**

1972년 2월 25일생. 1994년 서울대 공대 원자핵공학과 졸업. 1996년 포항공대 대학원 물리학과 졸업(석사). 1998년 포항공대 대학원 물리학과 졸업(이박). 현재 부산대 공대 전자전기공학부 부교수

Tel : 051-510-3516

Fax : 051-513-0212

E-mail : haejune@pusan.ac.kr



**이 호 준 (李 晁 駿)**

1966년 10월 14일생. 1989년 서울대 공대 전기공학과 졸업. 1991년 동 대학원 전기공학과 졸업(석사). 1996년 동 대학원 전기공학부 졸업(공학박). 현재 부산대 공대 전자전기공학부 교수

Tel : 051-510-2301

Fax : 051-513-0212

E-mail : hedo@pusan.ac.kr