

전도성 기판의 플라즈마 처리에 따른 염료감응형 태양전지 광전변환 효율 특성 변화

기현철^{1,a}, 김선훈¹, 김두근¹, 김태언¹, 홍경진², 소순열³

¹ 한국광기술원 광융합시스템 연구센터

² 광주대학교 신소재에너지공학과

³ 목포대학교 전기공학과

Photoelectric Conversion Efficiency of DSSC According to Plasma Surface Treatment of Conductive Substrate

Hyun-Chul Ki^{1,a}, Seon-Hoon Kim¹, Doo-Gun Kim¹, Tae-Un Kim¹,
Hong-Kyung Jin², and Soon-Yeol So³

¹ Photonic Fusion System Research Center, Korea Photonics Technology Institute, Gwangju 500-779, Korea

² Department of New Reclaimed Energy Engineering, Geangju University, Gwangju 503-703, Korea

³ Department of Electric Engineering, Mok-Po National University, Muan 503-703, Korea

(Received September 25, 2012; Revised October 19, 2012; Accepted October 19, 2012)

Abstract: This study is explore the photoelectric conversion change of dye-sensitized solar cells with surface treatment of the conductive substrate. gases of FTO surface treatment were N₂, and O₂. Treatment conditions of surface were gas flux from 25 sccm to 50 sccm and RF power were from 25 W to 50 W. Treatment time and pressure were fixed 5 min and 100 mtor. The best sheet resistance and surface roughness were obtained by O₂ 50 sccm and 50 W and that result were 7.643 Ω/cm² and 17.113 nm, respectively. The best efficiency result was obtained by O₂ 50 sccm and 50 W and that result of Voc, Jsc, FF and efficiency were 7.03 V, 14.88 mA/cm², 63.75% and 6.67%, respectively.

Keywords: Plasma treatment, Conductive substrate, DSSC, TiO₂

1. 서 론

염료감응 태양전지는 1991년 O'rgan과 Grätzel에 의하여 고효율 염료감응형 태양전지가 제작되었다. 이후 이들은 염료감응형 태양전지가 기존의 실리콘 태양전지 제조 단가의 1/5밖에 되지 않는다고 발표하면서 염료감응형 태양전지가 새로운 화제를 불러일으키고 있다. 또한 염료감응형 태양전지의 경우 다양한 응용가능성이 있기 때문에 세계적으로 많은 연구자와

기업들이 집중적인 연구를 진행하고 있다 [1-4]. 염료감응형 태양전지는 전도성 기판위에 반도체가 코팅되어 있는 광전극과 광전극의 산화물 반도체의 입자 표면에 흡착된 염료 분자, 투명한 전도성 기판 위에 백금 또는 카본 등을 코팅한 상대전극, 샌드위치 구조로 조립된 광전극과 상대전극 사이에 채워진 전해질로 구성되어 있다. 염료감응 태양전지에 태양빛이 입사하면 투명기판과 전극을 투과한 광양자는 염료에 의해 흡수되고 염료는 광자 에너지에 의해 전자를 생성한다 [5]. 이러한 염료감응형 태양전지의 구동 원리

a. Corresponding author: kihc@kopti.re.kr

로에 있어서 전도성 기판이 중요한 역할을 하게 되어진다. 염료감응형 태양전지에 주로 사용되어지는 전도성 기판은 FTO (fluorine doped tin oxide)로써 유리기판 위에 산화주석의 투명 전도막으로 되어 있다.

염료감응형 태양전지의 효율 증가를 위하여 전극에 화학적으로 사염화티탄 $TiCl_4$ 처리를 한다. $TiCl_4$ 처리에는 기판표면 처리와 전극표면 처리가 있는데 주된 목적은 FTO 유리 와 광전극 층 사이에서 일어나는 재결합을 줄이고 표면 거칠기, TiO_2 입자 간의 연결을 강화시켜 염료흡착을 증가시키고 전하의 이동을 도와주어 결과적으로 높은 전류를 얻는 것이다 [6]. 그러나 $TiCl_4$ 의 처리 방법은 용액 제조에 따른 위험성이 있기 때문에 대면적이거나 대량 생산에는 많은 문제점을 가지고 있다. 따라서 본 연구에서는 $TiCl_4$ 의 문제점을 해결하고, 전도성 기판의 물리적 특성인 표면 거칠기, 면 저항 특성을 향상시킴으로써 염료감응형 태양전지의 광전 변화 효율의 변화를 관찰한 후 최적의 전도성 기판 표면처리 조건을 도출하고자 한다.

2. 실험 방법

2.1 표면처리 조건 및 특성 측정

본 실험에서는 전도성 기판인 FTO (Pilkington TEC-8, thickness:2.2 mm)의 표면 처리를 위하여 Plasmasher (plasma lab 100, Oxford사) 장비를 이용하였다. 플라즈마 처리 조건의 주요 인자는 주입 gas의 종류, gas 유량, 압력, RF (radio frequency) 출력 값, 처리 시간이다. 이러한 주요인자 중 본 실험에서는 gas의 종류, gas 유량, RF 출력 값으로 결정하였다. 그리고 압력과 처리시간은 각각 100 mtorr와 5 min으로 고정하였다. 표 1에 플라즈마 처리를 위한 주요 인자의 조건을 표시하였다. 각각의 전도성 기판의 특성을 분석하기 위하여 AFM (atomic force microscope) 장비를 이용하여 표면의 거칠기를 측정하였다. 그리고 표면 저항을 측정하기 위하여 4단자법 (4-point probe)을 이용하였다.

2.2 염료감응형 태양전지 제작

염료감응 태양전지 제작을 위하여 표면 처리한 FTO 기판 위에 $0.5 \times 0.5 \text{ cm}^2$ 의 크기로 squeeze-printing 방

Table 1. Condition of plasma treatment.

| Sample | gas | gas Flow [sccm] | RF Power [W] |
|--------|-------|-----------------|--------------|
| No | - | - | - |
| A-1 | N_2 | 25 | 25 |
| A-2 | N_2 | 25 | 50 |
| A-3 | N_2 | 50 | 25 |
| A-4 | N_2 | 50 | 50 |
| B-1 | O_2 | 25 | 25 |
| B-2 | O_2 | 25 | 50 |
| B-3 | O_2 | 50 | 25 |
| B-4 | O_2 | 50 | 50 |

법을 통해 광 전극 (TiO_2 , DSL 18 NR-T, Dye-Sol사) 코팅한 뒤 450°C 에서 30분 동안 열처리하였다. 코팅된 광전극의 두께는 약 $6.4 \mu\text{m}$ 이며, 열처리하여 얻어진 광 전극 기판은 N719 (Ruthenizer 535 bis-TBA, cis-diisothiocyanato-bis(2,2'-bipyridyl)-4,4'-dicarboxylato) ruthenium(II) bis (Tertabut ylammonium) Dye-Sol사) 염료에 12시간 동안 함침하여 제작되었다. 염료감응 태양전지의 상대 전극 제작을 위해 FTO 기판 위에 백금 촉매졸 (Pt Catalysts Sol, Solaronix SA.)을 squeeze-printing 방법을 통해 코팅한 뒤 450°C 에서 30분 동안 열처리하였다.

광전극과 상대전극은 Solaronix SA의 고분자 필름 (SX 1170-60, $d=60 \mu\text{m}$)을 사용하여 샌드위치 형태로 조립하였고 전해질 주입 구멍을 통해 전해질 주입 후 구멍을 sealing하여 염료감응 태양전지를 완성하였다. 주입된 전해질은 I-/I³⁺-의 산화/환원 종으로 3-methoxy propionitrile (99%, Wako) 10 ml 용매에 옥화리튬 (Lithium iodide, 99.9%, Aldrich). 아이오딘 (Iodine, 99.999%, Aldrich), DMPII (Solaronix), 4-tert-butyl pyridine, Aldrich)을 각각 0.5 M, 0.05 M, 0.6 M, 0.5 M을 넣어서 12시간 동안 교반하여 제조하였다.

2.3 염료감응형 태양전지 광전변환 효율 분석

Solar simulator LAB50, Polaronix K201 (맥사이언스, Korea)을 이용하여 1,000 W Xe Arc 램프와 AM1.5 조건에서 염료감응 태양전지의 광전류-전압 특성을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

플라즈마 처리 조건을 표 1과 같이 변화시켜 처리한 FTO의 면 저항 특성은 4-point probe법을 이용하여 5번 측정 후 평균값을 계산하였다. 그리고 FTO의 표면 거칠기를 측정하기 위하여 AFM을 이용하였다. 표 2에 전도성 기판의 면 저항 특성과 표면 거칠기 값을 나타내었으며 그림 2에 표면 거칠기를 도시하였다.

플라즈마 처리 gas 종류를 변화시켰을 경우 질소 분위기 보다는 산소 분위기에서 처리한 소자의 면 저항 및 표면 거칠기의 특성 변화가 많이 나타났다. 산소 분위기에서 처리할 경우 전도성 기판의 산소 성분과 처리 gas의 산소 성분이 결합되어 면 저항 및 표면 거칠기 특성을 향상시키는 것으로 판단된다. 전도성 기판의 특성의 주요인자는 gas 유량보다 플라즈마 출력 값을 확인하였다. 플라즈마 처리를 함으로써 면 저항 특성 향상은 전도성 기판의 페르미 준위가 낮아져 전하밀도가 감소하고 일함수가 증가하는 것의 요인이며 [7-10], 페르미 준위가 낮아짐에 따라서 염료감응형 태양전지 내부에서 발생하는 전자가 상대전극으로 이동을 원활하게 하여 태양전지의 효율 향상을 할 수 있을 거라고 판단된다.

Table 2. Result of conductive substrate of sheet resistance and surface roughness.

| Sample | Sheet resistance(Ω/cm^2) | Surface roughness [nm] |
|--------|--|------------------------|
| NEU | 7.984 | 41.624 |
| N1 | 7.927 | 40.26 |
| N2 | 7.887 | 31.686 |
| N3 | 7.878 | 31.892 |
| N4 | 7.829 | 20.703 |
| O1 | 7.851 | 28.384 |
| O2 | 7.835 | 26.293 |
| O3 | 7.703 | 21.803 |
| O4 | 7.643 | 17.113 |

본 연구에서는 플라즈마 처리 조건 중 산소 분위기에서 처리한 전도성 기판을 이용하여 제작한 염료감응형 태양전지의 광전변환 효율을 그림 3에 나타내었고 이들의 광전류-전압 특성 데이터는 표 3에 나타내었다. 광전변환 효율 특성은 플라즈마 표면 처리한 소자들이 처리하지 않는 소자보다 높은 특성을 나타냈다.

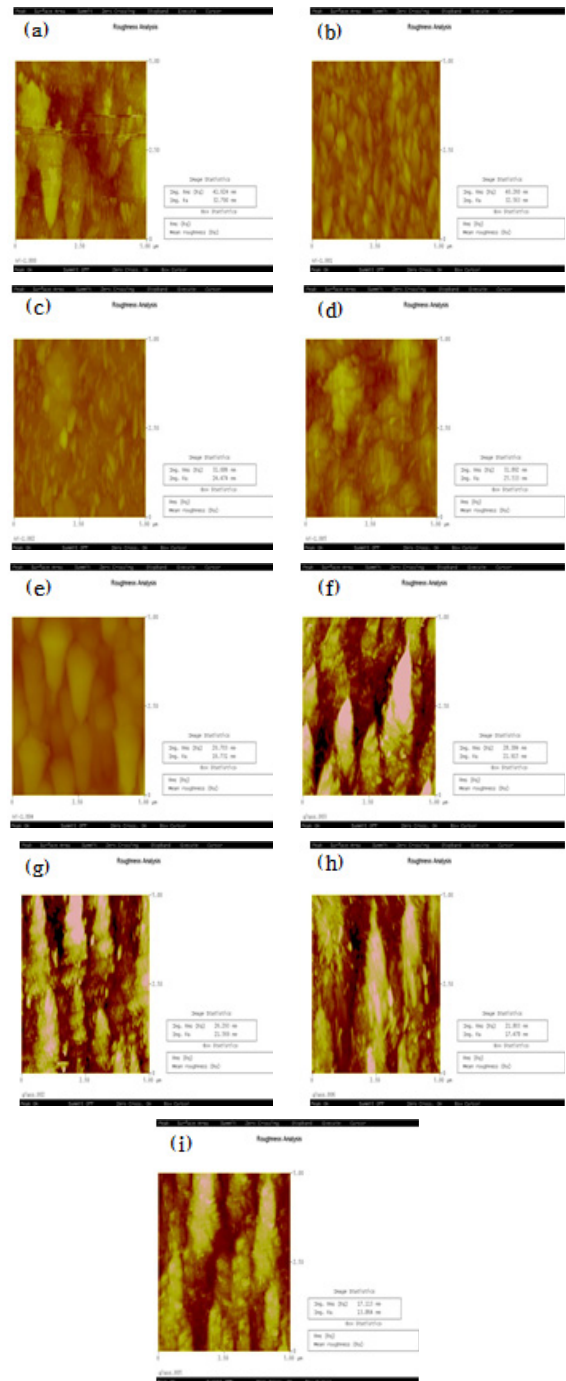


Fig. 1. Image of Surface roughness with AFM(RMS) (a) NEU, (b) N1, (c) N2, (d) N3, (e) N4, (f) O1, (g) O2, (h) O3, (i) O4.

이러한 결과는 앞에서 서술한 바와 같이 플라즈마 표면처리를 함으로써 전도성 기판의 물리적 특성을 향상시키고

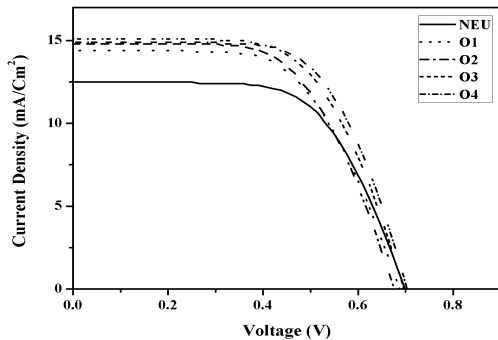


Fig. 2. I-V curve of DSSC prepared by using NEU, O1, O2, O3 and O4.

Table 3. Data of the DSSC prepapred by using no treatment O1, O2, O3 and O4.

| Sample | Voc | Jsc | FF | Efficiency |
|--------|-------|-------|-------|------------|
| NEU | 0.698 | 12.51 | 62.76 | 5.48 |
| O1 | 0.687 | 14.38 | 59.99 | 5.93 |
| O2 | 0.675 | 14.80 | 60.58 | 6.05 |
| O3 | 0.696 | 15.09 | 61.67 | 6.48 |
| O4 | 0.703 | 14.88 | 63.75 | 6.67 |

이러한 특성은 염료감응형 태양전지에서 발생하는 전자를 상대전극으로 원활하게 이동을 시킴으로써 광전변환 효율을 향상시켰다고 판단된다. 전도성 기판의 물리적 특성의 결과와 같이 플라즈마 출력 값보다 처리 gas의 유량의 양의 변화량에 따른 광전변환 효율 특성 변화가 높은 것을 확인할 수 있었다.

결과적으로 플라즈마 처리 조건 중 물리적 특성이 가장 우수한 O4 전도성 기판으로 제작된 염료감응형 태양전지에서 가장 우수한 효율 특성을 확인할 수 있었으며, 이때의 개방전압 (Voc), 전류밀도 (Jsc), FF 및 광전변환 효율이 각각 7.03 V, 14.88 mA/cm², 63.75% 및 6.67%를 나타내었다.

4. 결론

본 연구에서는 염료감응형 태양전지에 사용되는 전도성 기판 (FTO)의 물리적 특성을 향상시키고, 광전변환효율 향상을 위하여 플라즈마 표면처리를 이용하였다. 플라즈마 표면처리 조건 중 처리 gas의 종류, gas의 유량, 플라즈마 출력값을 변화시키면서 최적의

조건을 도출하였고, 표면처리된 전도성 기판을 이용하여 염료감응형 태양전지를 제작하였다. 전도성 기판의 물리적 특성인 면 저항 특성과 표면 거칠기 값이 향상됨에 따라 염료감응형 태양전지의 광전변환효율도 향상됨을 확인할 수 있었다. 특히 면 저항 특성의 향상됨에 따라 염료감응형 태양전지 내부에 발생하는 전자들이 상대전극으로 이동이 원활하게 됨으로써 광전변환 효율의 향상에 많은 영향을 준다고 사료된다.

또한, 전도성 기판의 표면처리의 최적 조건은 gas의 종류, gas의 유량 그리고 플라즈마 출력값은 각각 산소, 50 sccm, 그리고 50 W 이었으며, 이 때의 염료감응형 태양전지의 광전변환 효율은 6.67%의 가장 우수한 값을 나타냈으며, 이때 개방전압, 전류밀도, FF는 각각 7.03 V, 14.88 mA/cm², 63.75%를 나타내었다.

감사의 글

본 연구는 2011년도 지식경제부 재원으로 한국에너지기술평가원 (KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구 과제입니다. (No. 20113030010050)

REFERENCES

- [1] B. O'egan and M. Grätzel, *Nature*, **353**, 737 (1991).
- [2] M. Grätzel, *Nature*, **414**, 338 (2001).
- [3] K. Hara, Y. Tachibana, Y. Ohga, A. Shinpo, S. Suga, K. Sayama, H. Sugihara, and H. Arakawa, *Sol. Energ. Mat. Sol. C.*, **77**, 89 (2003).
- [4] F. L. Qiu, A. C. Fisher, and A. B. Walker, *Electro Chemistry J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **20**, 2, (2009).
- [5] M. K. Nazeeruddin, A. Kay, R. Humpbry-Baker, E. Müller, P. Liska, N. Vlachopoulos, and M. Gratzel, *Am. Chem. Soc.*, **115**, 6382 (1993).
- [6] S. Nakada and S. Yanagida, *J. Phys. Chem.*, **B107**, 8607 (2003).
- [7] H. Y. Yu, X. D. Feng, D. Grozea, Z. H. Lu, R. N. S. Sodhi, A-M. Hor, and H. Aziz, *J. Appl. Phys.*, **78**, 2595 (2001).
- [8] C. C. Wu, C. I. Wu, J. C. Sturm, and A. Kahn, *Appl. Phys.*, **70**, 1348 (1997).
- [9] J. H. Yoo, S. C. Gong, .D. B. Shin, I. S. Shin, S. H. Yang, J. G. Chang, and H. J. Chang, *Kor. Semi. Disp. Tech. Spring Proceeding* (Korea, 2006) p. 259.
- [10] I. M. Chan and F. C. N. Hong, *Thin Solid Films*, **444**, 254 (2003).