

RF 스퍼터링 증착된 TiO₂ 박막의 염료감응형 태양전지 적용 연구

김 미정¹⁾, 서 현웅²⁾, 최 진영³⁾, 조 재석⁴⁾, 김 희제⁵⁾

Sputter Deposition and Surface Treatment of TiO₂ films for Dye-Sensitized Solar Cells using Reactive RF Plasma

Mijeong Kim, Hyunwoong Seo, Jinyoung Choi, Jaesuk Jo, Heeje Kim

Key words : TiO₂(TiO₂), Dye-Sensitized Solar Cell(염료감응형 태양전지), Sputter deposition(스퍼터링), RF magnetron sputtering (RF 스퍼터링), Plasma surface treatment(플라즈마 표면 처리)

Abstract : Sputter deposition followed by surface treatment was studied using reactive RF plasma as a method for preparing titanium oxide(TiO₂) films on indium tin oxide(ITO) coated glass substrate for dye-sensitized solar cells(DSSCs). Anatase structure TiO₂ films deposited by reactive RF magnetron sputtering under the conditions of Ar/O₂(5%) mixtures, RF power of 600W and substrate temperature of 400°C were surface-treated by inductive coupled plasma(ICP) with Ar/O₂ mixtures at substrate temperature of 400°C, and thus the films were applied to the DSSCs. The TiO₂ Films made on these exhibited the BET specific surface area of 95, the pore volume of 0.3cm³/g and the TEM particle size of ~25 nm. The DSSCs made of this TiO₂ material exhibited an energy conversion efficiency of about 2.25% at 100mW/cm² light intensity.

1. 서론

최근 미래의 에너지 문제와 환경 문제를 극복할 수 있는 대체 에너지원으로 태양전지에 대한 관심이 높아지고 있다. 특히 염료감응형 태양전지(DSSC : Dye Sensitized-Solar Cell)는 기존 Si계 태양전지에 비해 저렴한 제조비용, 손쉬운 제조 공정, 투명도 및 유연성 등의 장점으로 가까운 미래에 우려되는 에너지난을 해소할 수 있는 신재생 에너지 중의 하나로 주목 받고 있다.⁽¹⁾ 현재 태양전지 시장의 대부분을 차지하고 있는 Si계 태양전지는 고순도의 Si 결정을 필요로 하고 높은 제조단가와 공정의 복잡성이 요구되어 단위 전력 당 생산단가를 낮추기 위한 기술 개발이 한계에 이르렀다. 반면 DSSC는 단순한 공정과 차별화된 재료로 낮은 단가에 대량생산이 가능하고 흐린 날과 실내에서도 발전 가능한 획기적인 차별성을 지니고 있다. 하지만 DSSC는 상용화를 위한 대면적화에 있어서는 아직 여러 문제점이 있다. 나노 결정체의 DSSC의 특별한 특성은 내부의 나노 입자들이 염료와 전해질과 반응을 하는 작용으로부터 발생한다고 말할 수 있다. DSSC는 염료분자들이 부착된 내부의 아주 넓은 표면의 큰 밴드갭을 가지는 반도체 물질을 기초로 한다. TiO₂는 DSSC의 다공성의 광 전극 물질로써 넓은 표면적, 충분한 광 흡수와 높은 광전자반응 때문에 DSSC의 제작에 있어서

중요한 물질이다.⁽²⁾ 전자는 TiO₂가 약 380nm나 그보다 짧은 파장의 자외선 방사에 노출 되었을 때 valence 밴드부터 conduction 밴드까지 여기되고 전자-홀이 생겨난다. DSSC는 전형적으로 전해질과 접촉되어 있는 염료감응형 TiO₂ 전극과 비활성의 상대 전극으로 구성된다. DSSCs의 효율과 관련된 두드러진 과정은 sol-gel 방법에 의해 준비된 다공성의 나노 결정체의 TiO₂에 의해 가능해졌다. 이 기술에 의해 만들어진 다공성의 TiO₂ 나노결정체는 매우 대면적을 창출하고 같은 크기의 평평한 표면에 흡수된 염료의 단일층과 비교하여 빛의 흡수를 훨씬 증가시킨다. 그러나 임의의 TiO₂의 다공 구조는 낮은 전도성과 충전 밀도과 같은 몇몇 예측하지 못한 특성을 나타내었다. 최근 DSSC의 분야에서 대면적의 다공성 TiO₂박막을 증착할 때 DC 스퍼터링 방식을 사용하기도 한다. 이렇게 증착된 박막들은 비록 높은 에너지 변환 효율을 가지진 않지만 높은 전류를 출력한

- 1) 책임 저자의 소속(돋움체 8pt)
E-mail : kmj0827@pusan.ac.kr
Tel : (051)510-2770 Fax : (051)513-0212
- 2) 저자2의 소속
E-mail : woong_1980@pusan.ac.kr
Tel : (051)510-2770 Fax : (051)513-0212
- 3) 저자3의 소속
E-mail : heeje@pusan.ac.kr
Tel : (051)510-2770 Fax : (051)513-0212

다.⁽³⁾ 이 연구에서 우리는 RF 스퍼터링에 의해 TiO₂와 DSSC를 제작하였다. 이 연구의 주된 목적은 플라즈마 표면 처리에 의해 TiO₂의 광전자 능력의 향상에 있다. 만들어진 TiO₂ 필름의 형태적, 전자적 특성과 DSSC의 광전효과에 대해 알아보았다.

2. DSSC의 제작

2.1 TiO₂의 준비

이 실험에서 공정은 크게 2가지로 나뉘어진다. 주요 공정은 그림 1에서 보는 것과 같이 RF스퍼터링 시스템에 의해 anatase 결정 구조의 TiO₂ 필름으로 구성된다.

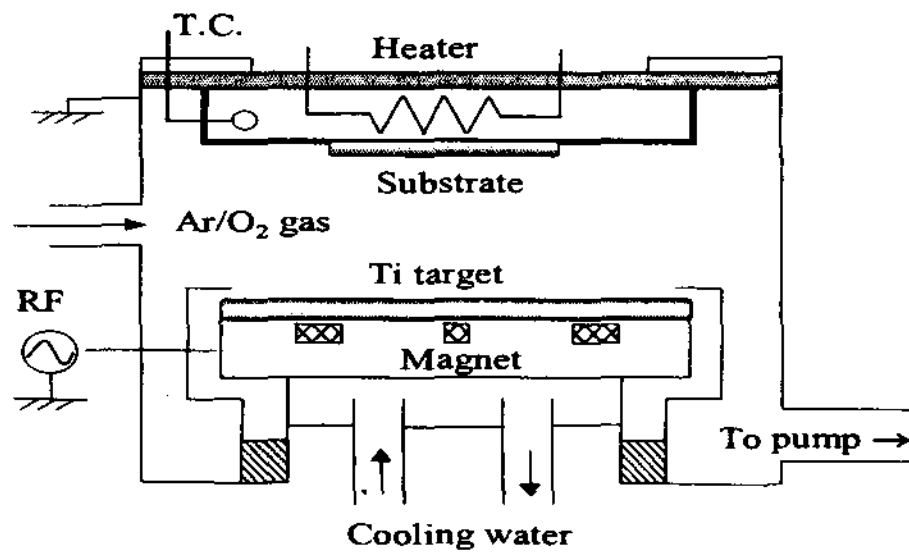


그림 1. RF스퍼터링 시스템의 개략도

두 번째 공정은 single-turn ICP 을 사용하여 플라즈마 표면처리를 하는 것이다. RF 스퍼터링 시스템은 요약하면 다음과 같이 말할 수 있다. 챔버는 직경 300mm의 스테리스 스틸로 구성된다. 600W의 RF 파워(P_{rf})는 100mm의 직경을 가지는 TiO₂에 공급되었다. 타겟과 기판사이의 거리는 150mm였다. 온도 컨트롤러와 히터로 기판 온도를 조절했다. 냉각수는 증착하는 동안 과열을 방지하기 위해 타겟과 챔버를 통해 순환된다. 먼저 챔버는 $2 \cdot 10^{-6}$ Torr 또는 그보다 낮게 거의 진공상태로 만든다. 그리고 20mm \times 20mm ITO 기판의 온도는 400°C로 유지한다. 5:1의 압력비를 가지는 Ar/O₂(5%) 18mTorr 유입시키고 600W의 RF 파워(P_{rf})를 타겟에 공급한다. 그리고 나서 증착된 TiO₂ 필름을 필름의 두께와 구조를 확인하기 위해 챔버 밖으로 꺼낸다. 많은 연구에서 화학적 과정(aquageria, degreasing, and RCA protocol)과 산소나 아르곤 플라즈마를 사용한 물리적 처리를 포함한 다양한 방법에 의해 TiO₂의 표면 특성을 수정해오고 있다.⁽⁴⁾ 그 중 Ar/O₂플라즈마는 가장 높은 일함수, 낮은 표면 저항과 가장 부드러운 표면을 나타내기 때문에 기대되는 처리로 여겨진다.⁽⁵⁾ 두 번째 처리 과정인 플라즈마 표면 처리를 위해 준비된 TiO₂ 필름은 염료용액과 함께 염료 감응되어진다. 염료용액에 담그기 전에 필름은 불순물을 제거하기 위해 플라즈마 처리되고 표면의 활동은 촉진된다. TiO₂ 필름은 ICP 챔버에서 초기화한다.⁽⁶⁾ 그리고 Ar/O₂ 혼합은 18m Torr의 전체 압력을 유입시키고 400W의 P_{rf} 를 공급하고 한 시간 동안 플라즈마 표면 처리한다. 기판의 온도는 400°C가 되게 만든다. 플라즈마 처리 후, TiO₂성질의 결과 분석은 XRD(X-ray diffractometry), SEM(scanning electron micro

scopy), TEM(transmission electron microscope), XPS(X-ray photoelectroscopy)를 이용하여 분석되었다.

2.2 DSSC의 완성

준비된 TiO₂ 박막은 염료용액 즉, 에탄올에 ruthenium(II)의 0.3mM 용액 25°C에서 약 24시간동안 담금으로써 착색한다. Pt 상대전극은 ITO가 코팅된 유리에 준비한다. spin coat 방법으로 isopropanol에서 PtCl 40.5mM으로 구성된 백금 용액의 몇 방울을 기판에 떨어뜨리고, 공기 중에서 30분 동안 450°C에서 가열한다. 태양전지 셀은 염료 착색된 TiO₂와 Pt 상대전극이 실링과 동시에 공간을 넣어주는 60 μ m의 두께의 Surlyn 필름을 이용하여 샌드위치 구조로 구성된다. surlyn 필름의 접합은 약 110°C의 열을 가하고 동시에 압력을 가해준다. 이것은 박막 두께를 약 40 μ m로 감소시킨다. 전해질 용액은 methoxypropionitile에 0.1M의 LiI, 0.1M의 I₂, 0.5M의 1,2-dimethyl-3-propylimidazolium iodine 과 0.5M의 tert-butylpyridine 을 혼합해서 이루어진다. 채널은 Torrseals vacuum sealant 방법으로 실링된다. short-circuit photocurrent(J_{sc})와 open-circuit voltage(V_{oc})는 solar simulator를 이용해 측정된다. 그림 2는 완성된 DSSC를 보여준다.

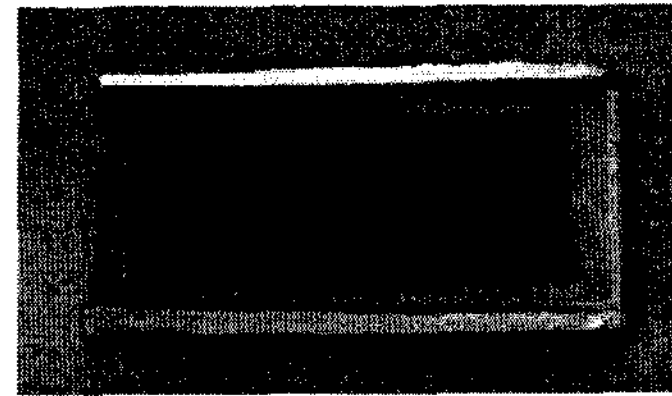


그림 2. 제작된 DSSC

3. 결과 및 분석

플라즈마 처리된 TiO₂막의 구조적인 특징은 XRD(X-ray diffractometry)로 측정하였고, 그 결과는 그림 3에서 보여주고 있다.

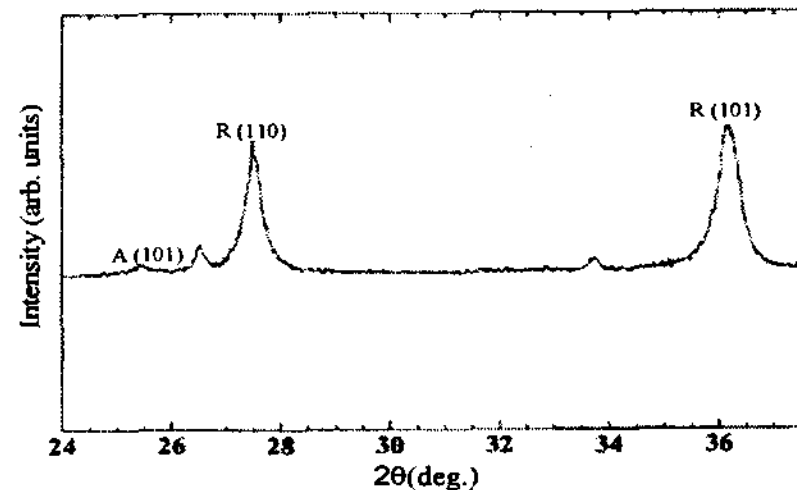


그림 3. 플라즈마 처리된 TiO₂막의 XDR spectra

플라즈마 처리 전의 결과는 rutile(110)과 (101) 반사에 기인하여 두개의 피크(peaks) 뿐만 아니라 anatase(101)에 의한 한 개의 두드러진 피크(peak)를 보인다. 플라즈마 처리 후에 박막은 예상대로 한 개의 약한 anatase peak를 보여주었다. 표면 형태는

SEM (scanning electron microscopy)으로 연구되었다.

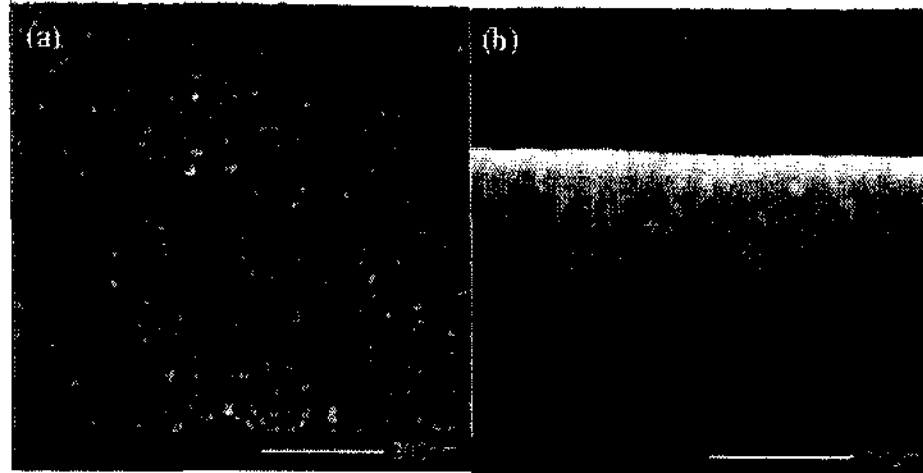


그림 4. 플라즈마 처리가 되지 않은 TiO₂막의 SEM 사진 (a) 표면 (b) 단면

SEM 사진을 보면 TiO₂결정의 증가를 위한 명백한 증거를 나타내고 있다. 그림 4에 보여준 것처럼 상당히 둥근 입자를 가진 표면이 거칠 것이 명백했고 입자크기가 약 25nm인 것을 확인 할 수 있었다. 단면에서 현미경 사진은 결정들이 막의 표면에서 기둥 모양으로 성장했다는 것을 보여준다.

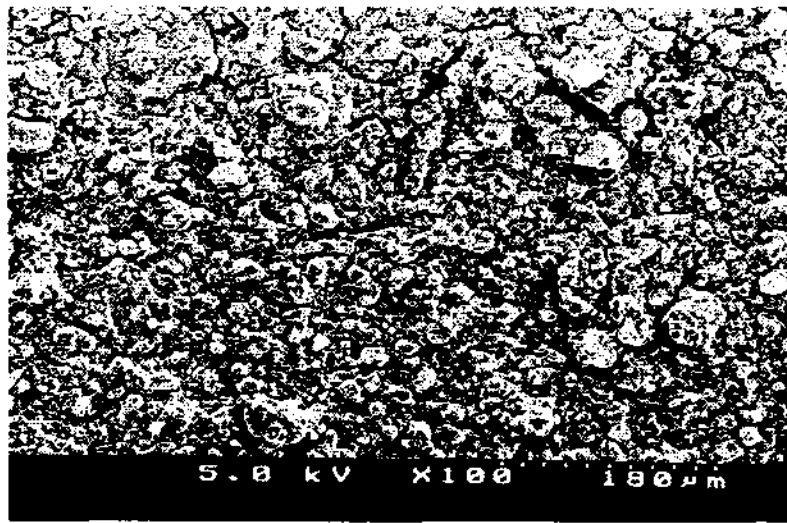


그림 5. 플라즈마 처리된 TiO₂막의 SEM 사진

그림 5는 플라즈마 처리후의 표면 SEM영상을 보여주고 있다. 결정구조가 훨씬 더 명확하게 보인다. 또한 홈(grooves)사이거리는 표면에서 오염된 층의 부분적으로 제거함으로써 길어지게 된다는 것을 설명하고 있다. 이것은 물과 공기와 접하는 면적을 더욱 크게 하는데 기여한다.

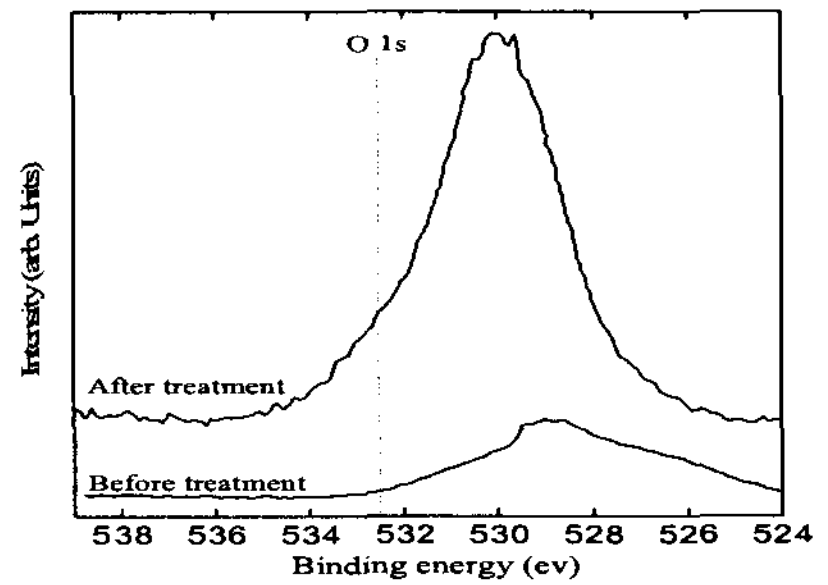


그림 6. 플라즈마 처리된 TiO₂막의 TEM 사진

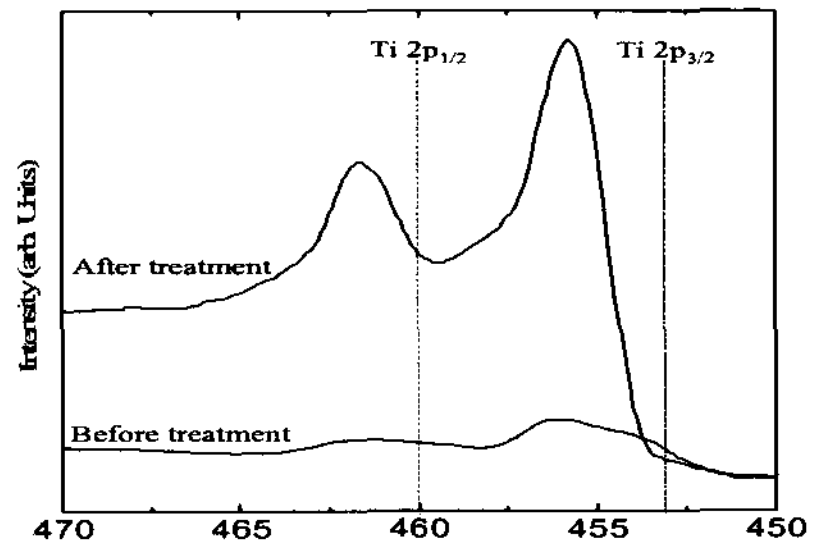
그림6은 표면 처리에 따른 스퍼터 침전물에 의해 증착된 TiO₂막의 TEM영상을 보여주고 있다. TEM영상을 더욱 정밀하게 보면 TiO₂입자의 크기는 약 25nm를 가리키고 있다. 결과적으로 이러한 실험적인 기초에 의해서 만들어진 TiO₂막은 95(m²/g)의 BET (Brunauer, Emmett, and Teller)뚜렷한 표면 면적과 0.3(cm²/g)의 작은 구멍 부피를 나타냈다.

XPS는 TiO₂막의 전기화학특성을 확신 할 수 있는

표면화학을 설명하는데 유용하다. 그림7(a)와 (b)는 플라즈마 처리 전후에서 1s궤도의 산소(O)스펙트럼과 2p궤도의 티타늄(Ti)스펙트럼을 보여주고 있다. XPS 스펙트럼으로부터 TiO₂표면에서 산소와 티타늄의 뚜렷한 증가가 발견되었다. XPS 스펙트럼 측정은 플라즈마 처리된 TiO₂막에서 화학적인 구성에서 변화를 가리키고 있다. 그 결과는 표면 산소증가는 표면 불순물의 제거함으로써 발생했다는 것을 설명한다. 산화처리는 더 많은 산소를 표면위에 혼합되고, 전기화학특성은 산소추가와 더욱 관련이 있다.



(a)



(b)

그림 7. 플라즈마 처리전 후의 TiO₂ film표면에서 O 1s 와 Ti 2p의 XPS spectra (a) O 1s spectra (b) Ti 2p spectra

DSSCs를 준비한 후, 필터를 통해서 Light Drive 1000 lamp를 가지고 빛을 공급한다. 광전자 효율은 직접 일광을 Light Drive 1000램프의 측정으로 태양스펙트럼에 관하여 계산되었다. 광전지 셀의 전체효율 η는 다음 식으로 계산 할 수 있다.

$$\eta = \frac{J_{sc} V_{oc} FF}{P_s}$$

J_{sc}는 광전류 밀도(셀의 면적으로 나누어진 short-circuit 상태에서 얻을 수 있는 전류) 이고, V_{oc}는 open-circuit 전압, FF는 (실용 태양전지의 직렬저항과 관련있는) fill factor이다. 그리고 P_s는 입사광의 강도이다.

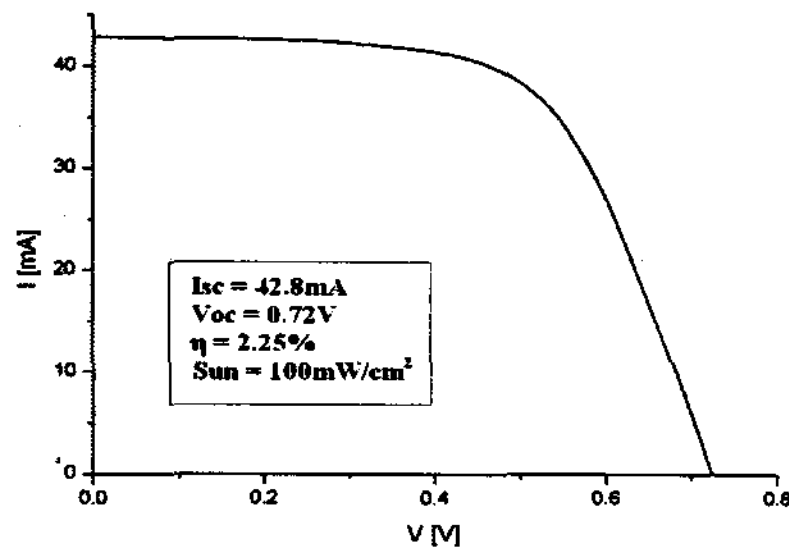


그림 8. DSSC의 I-V curve

그림 8은 셀의 photocurrent-voltage 특성을 나타낸다. 이 TiO_2 물질로 만들어진 DSSCs의 current-voltage 특성의 결과로부터 평균 에너지 변환 효율이 입력 $100\text{mW}/\text{cm}^2$ 의 광량에서 약 2.25% 정도였다. 우리는 보통 사용하는 nano 결정체 태양전지가 7.3%이하의 최대 변환 효율을 가지는 것을 생각해 볼 때⁽⁷⁾, 따라서 이 연구의 방법은 매우 전망이 있고 효과적이라는 것을 알 수 있었다.

4. 결론

이 연구에서는 염료감응형 태양전지(DSSC)의 ITO 코팅된 유리 기판에 TiO_2 를 증착하기 위한 방법으로 RF 플라즈마를 사용하여 스퍼터 증착에 대해 연구하였다. TiO_2 박막은 BET $95\text{m}^2/\text{g}$ 의 특별한 표면 영역, $0.3\text{cm}^2/\text{g}$ 의 다공질, 25nm 이하의 TEM 입자 사이즈의 실험 환경에서 만들어졌다. 이 TiO_2 물질로 만들어진 DSSC는 $100\text{mW}/\text{cm}^2$ 의 광량에서 약 2.25%의 에너지 변환 효율을 나타내었다. 결과적으로 이러한 박막 처리를 한 TiO_2 필름의 광전류 밀도와 특정표면 영역 사이에 최적화가 DSSC의 에너지 변환 효율에 높은 개선효과를 나타내었고, 이로 미루어 보아 TiO_2 의 표면 특성은 DSSC의 성능에 중요한 영향을 미치는 것을 알 수 있었다.

후 기

본 연구는 한국과학재단 기초과학연구사업기금 (No. R01-2004-000 -10318-0)에 의한 염료 감응형 태양전지 연구의 일환으로 수행되었습니다.

References

- [1] B. O'Regan, M. Grätzel, "Optical electrochemistry I: steady-state spectroscopy of conduction band electrons in a metal oxide semiconductor electrode", *Chemical Physics Letters*, Volume 183, Issues 1-2, 23 August 1991, Pages 89-93
- [2] B.O' Regan, M.Gratzel, "A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO_2 films" *Nature* 353 (1991) 737.
- [3] M. M. Gómez, J. Lu, E. Olsson, A. Hagfeldt and C. G. Granqvist, "High efficiency dye-sensitized nanocrystalline solar cells based on sputter deposited TiO_2 films", *Sol.Energy Mater. Sol. Cells* 64 (2000), Pages 385-392.
- [4] J.S.Kim, M.GrantsTrom, R.H.Friend, N.Johansson, W.R.Salaneck, R.Daik, W.J. Feast, F.Cacialli, *J.Appl.Phys.* 84 (1998) 6859.
- [5] J.S.Kim, R.H.Friend, F.Cacialli, "Improved operational stability of polyfluorene-based organic light-emitting diodes with plasma-treated indium-tin-oxide anodes", *Appl. Phys.Lett.* 74 (1999) 3084.
- [6] Y.M.Sung, M.Otsubo, C.Honda, C.H.Park, *Jpn. J.Appl.Phys.* 41 (2002) 6563.
- [7] A.Hagfeldt, B.Didriksson, T.Palmqvist, H.Lindstrom, S.Sodergren, H.Resmo, S.-E.Lindqvist, "Verification of high efficiencies for the Grätzel-cell. A 7% efficient solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO_2 films" *Solar Energy Mater. Solar Cells* 31 (1994), Pages 481-488