

RF 스퍼터링에 의한 ITiO 박막 제작과 태양전지에의 응용

팽성환*, 광동주*, 성열문*, 이돈규**
 경성대학교*, 동의대학교**

Synthesis of titanium-doped indium oxide (ITiO) films for solar cells application using RF magnetron sputtering technology

Sung-Hwan Paeng*, Dong-Joo Kwak*, Youl-Moon Sung*, Don-Kyu Lee**
 KyungSung University*, DongEui University**

Abstract - Transparent conductive metal oxide films of In_{2-x}Ti_xO₃ (ITiO) and In_{2-x}Sn_xO₃ (ITO) were deposited by RF magnetron sputtering at relatively low substrate temperature (~300°C) and at high rate (~10nm/min). Electrical and optical properties of the films were investigated as well as film structure and morphology, as it is compared with the commercial F:SnO₂ (FTO) glass. Near infrared ray transmittance of ITiO is the highest for wavelengths over 1000nm, which can increase dye sensitized compared to ITiO and FTO. Dye-sensitized solar cells (DSCs) were fabricated using the ITiO, ITO and FTO. Photoconversion efficiency (η) of DSC using ITiO is 5.5%, whereas 5.0% is obtained from DSC with ITO, both at 100 mW/cm² light intensity.

분간 열처리 하였다. 두 전극 사이는 60 μ m 두께의 Surlyn film spacer(Solaronix)로 Sealing 하였다. 전해질은 Acetonitrile, Iodine, Lithium Iodide, 4-tet-Butylpyridine 혼합물을 사용하였다. 제조한 DSC의 크기는 1.25 x 2 cm²이다.

1. 서 론

1991년 M. Grätzel이 제작한 염료감응형 태양전지(DSCs)의 효율(η)은 약 7.1%였다[1, 2]. DSCs는 TiO₂ 나노입자와 염료에 접해 있는 광전극, 전해질, 산화투명전도막(TCO)과 접해있는 광촉매 등으로 구성되어 있다. DSC의 TCO에서 낮은 면저항, 높은 광투과도와 광전기적 반응성은 중요한 특성이다. DSCs에서 TCO는 일반적으로 Fluorine-doped tin-oxide(FTO)와 Indium-tin-oxide(ITO)가 사용되었다. FTO와 ITO는 Physical vapor deposition(PVD)나 Chemical vapor deposition(CVD)로 제작되어진다. 그러나 PVD와 CVD는 제작 비용이 높고, 공정이 복잡하다. 또한 FTO와 ITO는 투명전도체로서 적외선 영역에서의 광투과도에 한계가 있다. 따라서 FTO나 ITO를 사용한 DSCs의 효율을 향상시키기 어렵다.

<표 1> ITiO와 ITO 박막의 증착조건

타겟	ITiO 10wt%	ITO	FTO
RF power	400W	400W	Pilkington Glass(상용)
동작압력	4mTorr	4mTorr	
동작 가스	Ar/O ₂ (5%)	Ar/O ₂ (5%)	
타겟-기판 거리	150mm	150mm	
증착 시간	40min	40min	
열처리 온도	300°C	300°C	

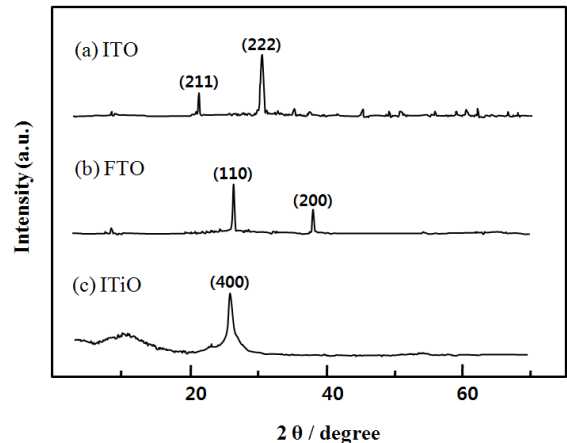
Titanium-doped indium oxide(ITiO)는 면저항이 낮고, 전자의 이동도가 좋으며, 적외선 영역에서의 광투과도가 좋다[3]. 일반적으로 DSCs는 1000-1100nm의 파장에서 반응된다. 따라서, 적외선 영역에서 높은 광투과도를 가지는 TCO를 사용하는 것이 유리하다.

저항률은 4-point probe (CMT-ST1000)로 측정하였으며, 박막의 열적 안정성을 알아보기 위해 10분간 상온~800°C의 열을 가하여 저항률을 측정하였다. X-ray diffraction (XRD; Rigaku Co., D/max 2100H, Japan), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), atomic force microscopy (AFM)을 사용하여 박막의 구조를 알아보았다. 또 박막의 가시광영역과 적외선영역에서의 광투과도를 알아보기 위해 UV-Photospectrometer를 사용하였고, Solar Simulator를 이용하여 DSCs의 효율을 측정하였다.

이번 연구에서는 RF 마그네트론 스퍼터링 법으로 ITiO와 ITO 박막을 증착하였다. 상용FTO glass와 비교하여 ITiO와 ITO박막의 전기적, 광학적 특성을 알아보았고, 박막의 구조를 연구하였다. 또한 ITiO, ITO, FTO를 사용하여 DSCs를 만들었으며, DSCs의 광전기적 특성을 연구하였다.

2.2 결과

2. 본 론



<그림 1> ITO, FTO, ITiO 박막들의 XRD 결과

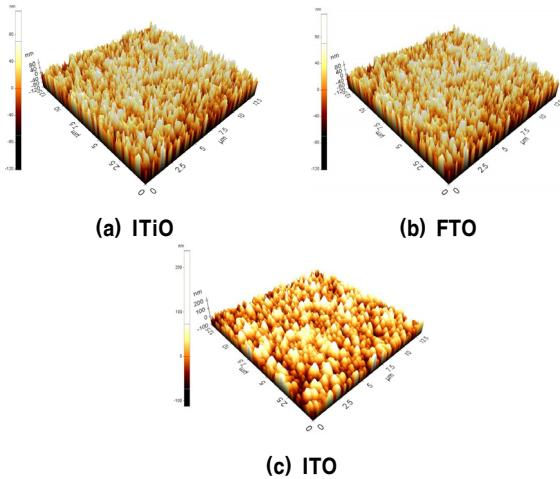
2.1 실험

이번 실험에서는 ITiO, ITO, FTO의 TCO층을 연구했다. FTO glass는 Pilkington사에서 제조한 상용 Glass를 사용했고, ITiO와 ITO 필름은 RF 마그네트론 스퍼터링으로 제조했다.

그림 1과 그림2는 표면과 결정의 구조를 알아보기 위해 측정된 XRD와 AFM의 결과이다. 그림 1은 ITiO와 ITO의 결정면에서 강한 피크를 보였다. 그림 2는 ITiO, ITO, FTO 박막의 표면형태를 측정한 그림이다. ITO박막의 표면 roughness가 최소로 나타났지만, 각 박막들의 이러한 차이점이 적외선영역의 투과도와 박막의 저항률에는 거의 영향을 미치지 않는 것으로 보인다.

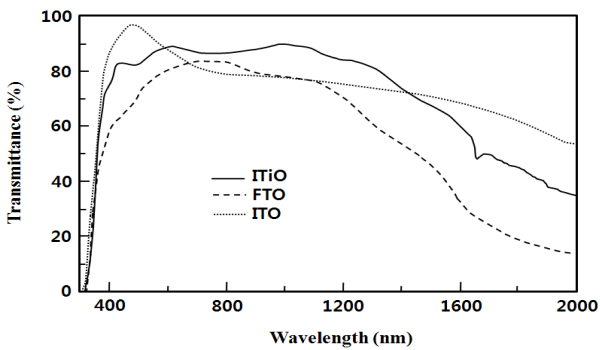
ITiO 박막은 soda-lime glass 기판위에 RF 400W 전력으로 증착하였으며, 직경 3 inch, 두께 0.125 inch, In₂O₃(90wt%)와 TiO₂(10wt%)로 구성된 타겟을 사용했다. 증착을 하는 동안 챔버 내부에는 Ar(95%)과 O₂(5%)로 4mTorr의 압력을 유지하였다. 박막의 성장률은 10nm/min이하로 하였고, 증착을 하는 동안 기판에 300°C의 열을 가하였다. 증착된 기판은 250°C에서 30분간 유지하였다. ITO 박막 또한 ITiO 박막 증착과 같은 조건으로 증착하였다. 자세한 증착 조건은 표1과 이전의 논문[4-6]에 나타내었다.

또한 ITiO, ITO, FTO의 DSC 적용을 알아보기 위하여 준비한 박막을 이용하여 DSCs를 제작하였다. 동작전극에 TiO₂를 도포하고, N3 염료 [cis-bis(thiocyanate)bis(2, 2 ϵ -bipyridyl)-4, 4 ϵ -dicarboxylate) ruthenium(II)]에 24시간동안 흡착시켰다[7]. 상대전극에는 5mM의 PtCl₄ isopropanol platinum solution을 도포하고 450°C에서 30



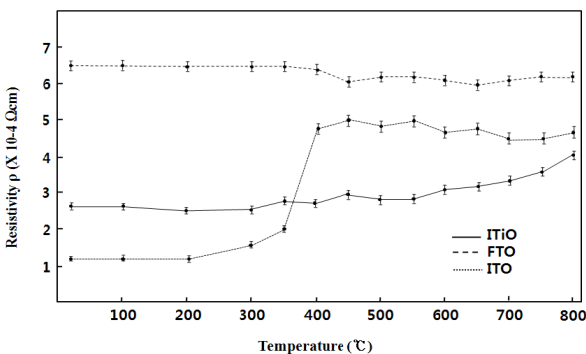
〈그림 2〉 ITO, FTO, ITiO 박막들의 표면 형태 분석 결과 (AFM)

그림3은 각 박막들의 가시광영역과 적외선 영역에서의 광투과도를 측정된 그림이다. ITiO박막은 가시광영역과 적외선영역에서 평균 70%이상의 투과도를 보인다. 이는 TCO전극으로써 상당히 높다. ITiO는 ITO와 FTO에 비해 가시광영역에서 가장 높은 투과도를 가지며, ITO와 ITiO는 1200nm이상의 적외선 영역에서 FTO에 비해 월등히 높은 광투과도를 보인다. 이는 이전의 논문[8]과 일치한다.



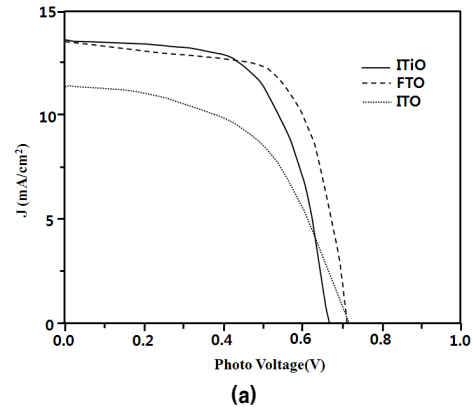
〈그림 3〉 ITiO, ITO, FTO 박막의 가시광영역과 적외선영역에서의 광투과도

각 박막들의 열적 안정도를 알아보기 위해, 10분간 800°C의 열을 가한 후, 저항률을 측정하였다. ITiO의 최소 저항률은 $2.65 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 로 나타났고, ITO는 400°C이상의 온도에서 저항률이 급격히 감소함에 비해 ITiO는 급격한 저항률의 감소를 보이지 않는다.



〈그림 4〉 온도별 ITiO, ITO, FTO 박막의 저항률

그림5은 증착한 박막으로 DSCs를 만들고, I-V 특성을 측정한 결과이다. DSCs의 효율은 각각 6.0 (FTO), 5.5 (ITiO), 5.0% (ITO)로 나타났다. ITiO로 만든 DSC는 FTO로 만든 DSC보다 효율이 떨어지지만, 이는 상용 FTO glass와 비교했기 때문으로 보인다. 상용 FTO glass와 비교했음을 감안한다면, ITiO박막은 FTO를 대신해 DSCs에 적용할 수 있는 좋은 TCO 물질로 생각된다.



(a)

	FTO	ITiO	ITO
Voc (V)	0.715462	0.688429	0.718429
Isc (mA)	3.498421	3.432946	3.294505
Jsc (mA/cm ²)	13.85463	13.72648	12.45168
FF	0.684295	0.621885	0.550885
Eff (%)	6.024382	5.542095	5.042095
Vmax (V)	0.610248	0.645842	0.568012
Area (cm ²)	0.250000	0.250000	0.250000

(b)

〈그림 5〉 각 DSCs의 Current(I)-voltage(V) 특성

3. 결 론

본 실험에서는 ITiO와 ITO를 RF 400W, RF magnetron sputtering법으로 soda-lime glass 기판 위에 증착하였다. 이때 기판온도는 300°C로 설정했다. 증착된 박막의 전기적, 광학적 특성과 필름의 구조, 형태를 조사하였다. 또 각 박막들의 열적 안정성을 알아보기 위해 상온에서 800°C까지 10분간 열을 가한 후 저항률을 측정하였다. ITO는 400°C이상의 열을 가할 경우 저항률이 급격히 올라갔다. ITiO와 FTO는 이에 비해 고온에 안정적인 특성을 보였다. ITiO는 적외선영역(1000nm이상)에서 가장 높은 투과도를 보였다. 또 각 박막으로 DSCs를 제작하였으며, ITiO, ITO, FTO - based DSCs의 효율은 각각 5.5, 5.0, 6.0%로 나타났다. ITiO가 FTO로 만든 DSC 보다 효율이 떨어지지만, 상용 FTO glass를 사용한 점을 감안한다면, 효율이 크게 떨어지지 않는다. 따라서, ITiO는 ITO나 FTO를 대신하여 DSC에 적용할 수 있는 좋은 TCO로 생각된다.

[참 고 문 헌]

- [1] M. Grätzel, "Photoelectrochemical cells", Nature, Vol.414, pp.338-344, 2001.
- [2] B. O'Regan, M. Grätzel, "A low cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films", Nature, Vol.353, pp.737-740, 1991.
- [3] E. Alan et al., "New technologies for CIGS photovoltaics", Solar energy, Vol.77, pp.785-793, 2004.
- [4] C.H. Park, Y.K. Kim, S.H. Lee, W.G. Lee and Y. M. Sung, "Surface Discharge Characteristics of MgO Thin Films Prepared by Reactive RF Unbalanced Magnetron Sputtering," Thin Solid Films, Vol. 366, pp. 88-94, 2000.
- [5] Y.M. Sung et al., "Studies of a reactive sputter ion plating for preparation of TiN films using a facing target sputter and immersed inductive coupled plasma source," Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 41, pp. 6563 - 6569, 2002.
- [6] Y.M. Sung and H.J. Kim, "Sputter deposition and surface treatment of TiO₂ films for dye-sensitized solar cells using reactive RF plasma, Thin Solid Films, Vol.515, No.12, pp.4996-4999, 2007.
- [7] J. H. Heo and Y.M. Sung, "Synthesis of nanoporous TiO₂ materials using sol-gel combustion method and its photovoltaic characteristics," Journal of Electrical Engineering & Technology, Vol. 58, No.2, pp.322-326, 2009.
- [8] K. Goto, T. Kawashima, N. Tanabe, "Heat-resisting TCO films for PV cells," Solar Energy Materials & Solar Cells, Vol.90, pp.3251 - 3260, 2006.