

# 비인듐계 태양전지용 투명한극 재료개발 동향

글 \_ 양정도, 최원국  
한국과학기술연구원 계면제어연구센터

터치패널, 디스플레이, 태양전지용 투명전극으로는 주석이 첨가된 인듐산화물(Sn:In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)이 가장 널리 사용되고 있다. 그러나 인듐의 제한된 매장량과 더불어 지속적인 가격 상승은 앞으로도 불가피할 것으로 보여 이를 대체하기 위한 재료 개발이 시급하다. 또한 인듐을 사용하여 만든 투명전극인 ITO는 소성 재료라 향후 산업적으로 크게 예상되는 유연전자 소자(유연 디스플레이, 유연 태양전지) 용 칩 변형에도 전기적 특성을 유지할 수 있는 투명 전극 재료에 대한 연구가 강력히 요구되고 있다.

## 1. 산화물 투명전극

ITO를 대체할만한 재료들로 연구되어온 것들로 ZnO, SnO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>와 같은 금속 산화물 또는 금속산화물/금속/금속 산화물로 구성된 다층박막 투명전극 재료가 있다.

이중 3 족 원소 (B, Al, Ga, In)를 첨가한 ZnO는 가장 많이 연구되는 친환경 재료이다. 펄스 레이저 증착(pulsed laser deposition; PLD)의해 AZO 박막 또는 AZO/GZO 이중 버퍼를 이용하여  $\rho = 8 \sim 8.5 \times 10^{-5} \Omega\text{cm}$ 의 우수한 전기적 특성을 가지는 Al:ZnO 박막 제작이 보고되고 있으나<sup>1,2)</sup>, 일반적으로 Al:ZnO, Ga:ZnO는 같은 두께 대비 ITO보다 더 높은 투과도를 유지하지만 (Fig. 1),  $\rho = 2.5 \sim 4 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$  정도의 고유 비저항 값은 ITO의  $\rho = 1 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ 보다 약간 커서 면저항이 ITO에 비하여 높게되어 소자 성능의 효율이 감소된다. 또한 두께에 따른 결정성과 비저항 값이 일정한 값으로 포화되지(saturated) 않는 점과 화학적으로 안정하지 않아 습식 에칭시의 높은 식각율과 패턴 유지가 어려운 단점이 있다. 이에 비하여 SnO<sub>2</sub>등은 화학적으로는 안정하지만 낮은 비저항을 보이는 투명전극 재료를 얻기 위하여 비교적 고온 공정이 필

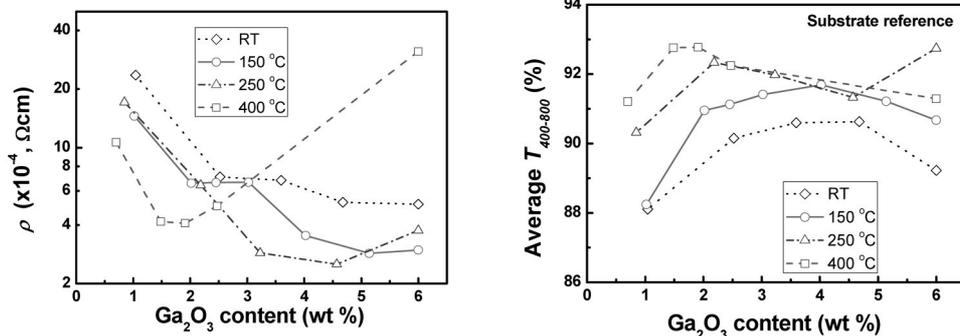


Fig. 1. 상온-400도 기판온도에서 rf sputtering에 의해 제작된 Ga:ZnO 박막의 비저항과 평균 투과도(400-800 nm 파장영역).

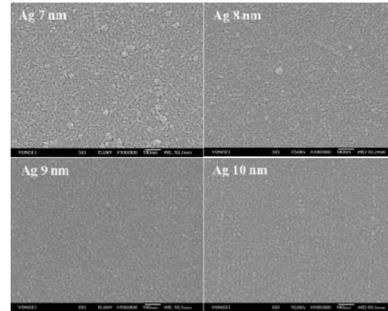
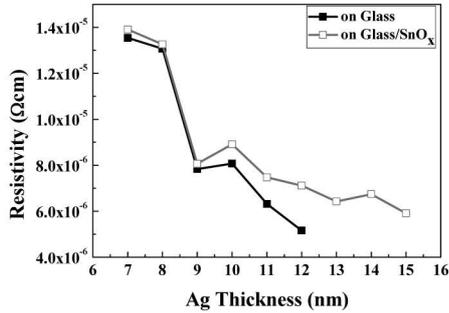


Fig. 2. 스퍼터링 법으로 유리 및 SnO<sub>x</sub> 박막위에 증착된 Ag의 두께에 따른 비저항변화와 표면 미세 구조(유리기판).

요한 단점을 가지고 있다.

최근 실린더형 GZO 타겟으로 230°C에서 RF sputter 로 두께 400nm를 유리 기판위에 증착하여 측정된 결과 약 90%(at 550nm)의 투과도와 11.67 Ω/sq의 면저항을 보였다. 여기에 표준(normal) 유기태양전지 (organic photovoltaic cell; OPV)을 제조한 결과 기판의 온도를 높이지 않았던 샘플에서는 2.7%의 효율을 보인 반면 온도를 높여서 스퍼터한 샘플은 3.1%의 효율을 나타냈다.<sup>3)</sup>

## 2. 금속 산화물/금속/금속 산화물 투명전극

이와 같이 금속 산화물만으로는 ITO에 준하는 투과도와 전도성을 확보하는데 어려움이 있어 최근 금속 산화물 사이에 금속 층을 삽입한 다층박막 DMD 구조 (dielectric/metal/dielectric)가 대안으로 연구되고 있다. 고굴절율 (n<sub>1</sub>)/저굴절율 (n<sub>2</sub>)/고굴절율(n<sub>1</sub>)의 DMD 구조는 광학적

으로 반사 방지 구조를 이루게 되어 투과율을 향상시킬 수 있고, 금속과 산화물 계면에서의 큰 일함수(work function) 차이에 의한 전자 캐리어의 주입이 이루어지게 되어 전기전도도의 향상이 가능한 구조이다. Ag, Cu, Au 등의 금속 중 가시광선 영역에서 굴절율이 가장 낮으며 비저항이 낮은 Ag가 대표적으로 사용되고 있다. Sutthana<sup>4)</sup> 등은 연료 감응형 태양전지 (dye - sensitized solar cell; DSSC)용 투명 전극으로 유리 기판 위에 AZO /Ag/AZO 다층 박막을 사용하여 6.9 × 10<sup>-4</sup> Ω<sup>-1</sup>의 낮은 figure of merit (FOM) 값과 0.61% 정도의 전력 변환율 η (power conversion efficiency;PCE)을 보인바 있다. 한편 Poly (3,4 - ethylenedioxythiophene) (PEDOT): poly(styrene sulfonate) (PSS)을 홀 이동층으로 사용하는 표준 유기태양전지의 경우 ZnO를 사용한 DMD 구조 재료 위에는 제작되지 않고 있는데 이는 산도가 높은 PEDOT:PSS층의 코팅시 ZnO 계열의 소재가 쉽게 화학적 영향을 받기

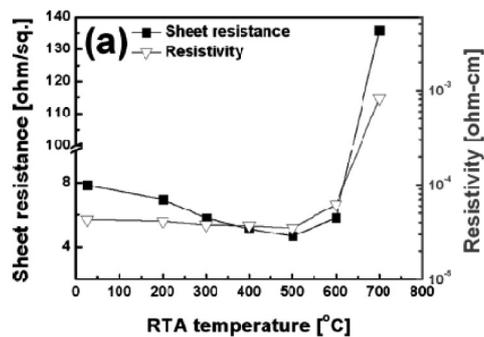
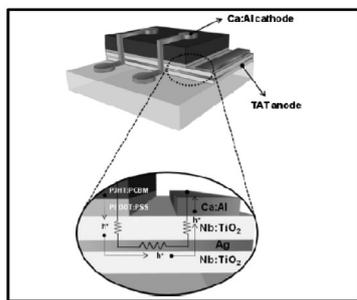


Fig. 3. OPV용 Nb:TiO<sub>2</sub>/Ag/Nb:TiO<sub>2</sub> 다층 구조 투명전도막 및 열처리에 따른 저항 변화<sup>8)</sup>.

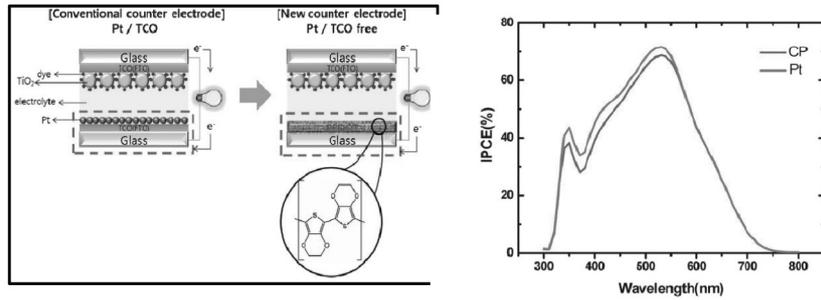


Fig. 4. Pt와 PEDOT(800 S/cm)을 상대전극으로 한 DSSC의 단면과 IPCE 특성.

때문으로 알려지고 있다. 최근 Choi 등은 ZnSnO<sub>3</sub>/Ag/ZnSnO<sub>3</sub> 다층 투명 전도막으로 사용하였고, PEDOT:PSS (pH 1.5 ~ 2.5)층을 광흡수활성층 상부에 코팅한 역전형 유기태양전지 (inverted OPV)를 제작하여  $\eta = 2.55\%$ ,  $FOM = 4.59 \times 10^{-2} \Omega^{-1}$  등을 얻은바 있다.<sup>5)</sup> ZnO 계열의 화학적 불안정성을 고려하여 최근에는 화학적으로 안정한 SnO<sub>x</sub>, TiO<sub>2</sub>계열의 산화물<sup>6,7)</sup>을 사용한 표준형 OPV 제작한 연구가 이루어지고 있다. 최근 Nb:TiO<sub>2</sub> 투명전극의 경우 500°C에서의 후열처리를 통해 Nb 첨가 원소가 활성화될 수 있도록 하였고 이로 인한 Ag층의 확산은 주로 경계면에서만 약하게 일어나 전기적인 특성에는 큰 손상을 주지 않는 것으로 보고 되었다. 이를 이용하여 제작한 유기태양전지의 효율은  $\eta = 2.45\%$ 였고 열처리 온도 증가에 따라 효율 증대를 보였으나 600°C 이후부터는 Ag의 심각한 확산으로 인해 전기적 특성이 저하되면서 다층박막 투명전극으로서의 역할을 하지 못하였다.<sup>8)</sup> 하지만 SnO<sub>x</sub>, TiO<sub>2</sub>의 경우 다른 불순물 원소들을 첨가하여 낮은 비저항을 가지는 박막을 제작시 증착온도가 높은 단점이 있으나 최근 KIST에서는 반응성스퍼터

링(reactive sputtering) 공정으로 상온에서 비교적 낮은 비저항을 가지는 SnO<sub>x</sub>, Nb:TiO<sub>2</sub>를 대면적으로 제작하는 기술 등이 보고되고 있다.

다층 박막 투명전극은 금속과 금속 산화물의 굴절율에 따라 두께를 조절함으로써 최소 두께에서 낮은 면저항과 가시광선 영역에서의 고투과도 값을 가질 수 있다. 그러나 근자외선 영역에서 다층박막의 반사방지 효과가 떨어져 ITO 대비 투과도가 낮고, 유기태양전지에서 흡수층 역할을 하는 P3HT:PCBM의 주요 흡수 파장 영역이 근자외선 영역을 포함하기 때문에 유기태양전지용 투명전극으로 활용하는데 어려움이 따른다. 또한 금속 층의 두께가 1 nm 정도의 변화에도 투과도가 크게 변할 수 있기 때문에 재현성과 대량 생산에 있어서도 걸림돌이 될 수 있다. 그리고 이 역시 세라믹 재료를 포함하고 있기 때문에 부식집과 갈라짐에 취약하여 연성 기판위에 제작하는 것이 어렵다.

### 3. 유기물 투명 전극

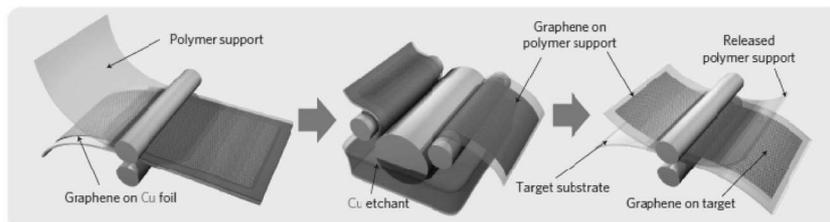


Fig. 5. 롤공정을 이용한 구리 foil 위에 성장시킨 그래핀시트 생산공정<sup>10)</sup>.

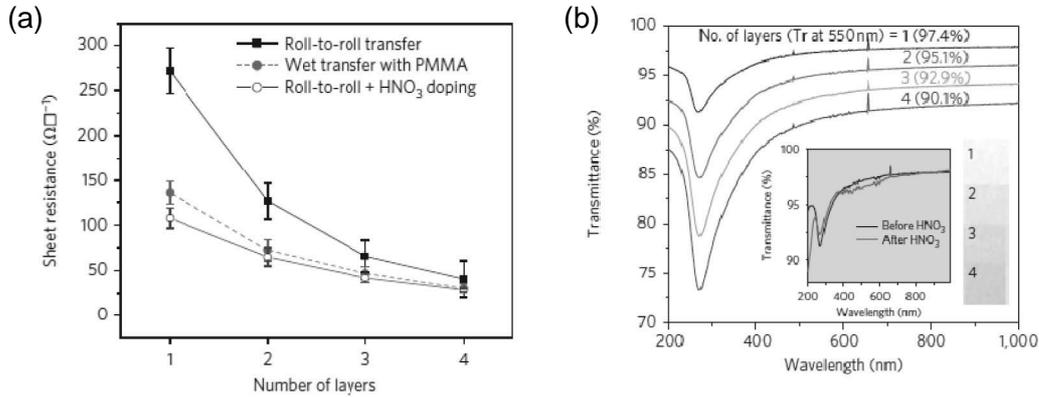


Fig. 6. 롤공정을 이용한 구리 foil 위에 성장시킨 후 전사에 의해 얻은 그래핀시트 및 도핑후의 면저항 및 투과도 변화<sup>10)</sup>.

유기물인 전도성폴리머는 spray 하는 것과 같이 간단한 방법으로 대면적의 유연성 기판 위에 코팅할 수 있다. 파 이 공명 고분자( $\pi$ -conjugated polymer)인 전도성 고분자는 폴리아세틸렌(polyacetylene), 폴리피롤(polypyrrole), 폴리아닐린(polyaniline), 폴리페닐렌(polyphenylene sulfide, PSS), 폴리사이오펜(polythiophene), 그리고 피달계 폴리머(PEDOT) 등의 고유 전도성 고분자 (intrinsically conductive polymer; ICP) 소재가 있다. 그 중 가공성이 우수하고 열안정성이 우수하고 전기 전도도 특성이 높은 PEDOT:PSS는 가장 많이 쓰이는 전도성폴리머로서 500~1,200 S/cm의 전도성을 갖는다. PEDOT계 고분자의 경우 상압플라즈마 방식으로 상온에서 300 Ω/sq(T=80%) 정도 필름이 제작 가능하며, 단일벽 CNT(single wall CNT) 또는 Au 나노 입자들과의 혼합을 통하여 면저항 100~150 Ω/sq (T=80%) 정도의 유연 투명 전도막의 제작이 가능하다. Fig. 4에서와 같이

FTO/glass를 사용하는 대신 PEDOT만을 코팅하여 염료 감응형 태양전지를 제작한 결과 Pt/FTO 전극을 이용한 것은 5.88%, 800 S/cm의 전도성을 갖는 PEDOT 전극을 사용한 것은 5.08%의 효율을 보였다. PEDOT의 접착저항이 더 높음에도 불구하고 셀 면적이 작아서 큰 영향을 미치지 않았고 IPCE spectrum으로 볼 때도 거의 전 영역에서 비슷한 효율을 나타낸다고 보고되었다.<sup>9)</sup>

## 4. 나노 소재를 이용한 투명전극

### 4.1. 나노카본

탄소 동소체중 1차원 카본 나노튜브(carbon nanotube; CNT)와 2차원 그래핀(graphene)은 높은 전기전도도, 열전도도, 투명성 및 화학적 안정성으로 인하여 광전기적 특성이 우수한 투명전극 재료로 각광 받고 있다. 특히 직경이 1nm 정도이며 그 감긴 형태(chirality)에 의해

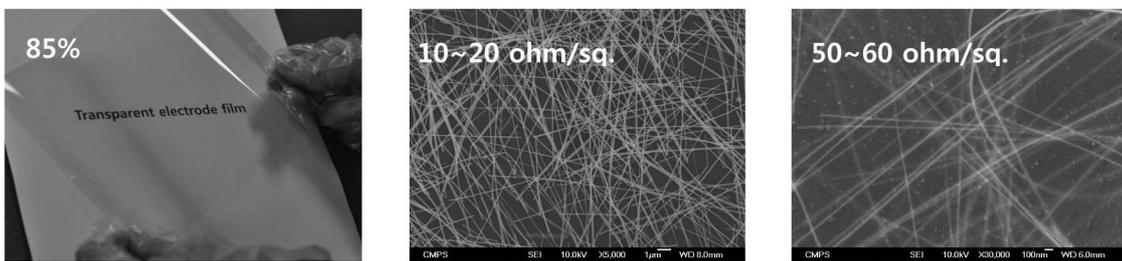


Fig. 7. IPA, MeOH, MEK, H<sub>2</sub>O(5 wt% solid content)에 분산된 Ag 나노선 잉크를 이용하여 제작된 투명전극(직경; 30 nm~50 nm, 길이; 15~20 µm).

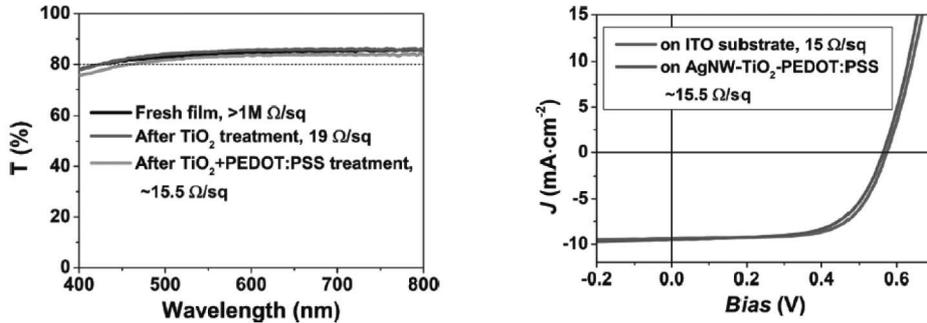


Fig. 8. ITO와 Ag 나노선 투명전극을 이용한 유기 태양전지<sup>11)</sup>.

전기적 특성이 다르지만 단일벽 CNT를 필름으로 제작 시  $1 \times 10^3 \text{ S/cm}$  정도의 전도도를 가진다. 그래핀은 수 nm 두께에서도 높은 전도성을 가지지만 여러 겹으로 이루어진 경우 투과도가 낮고 대면적으로 제작하기 어려워서 소자 제작에 어려움이 있었다. 그러나 최근 대면적에서의 그래핀 전사(transfer) 기술이 개발됨에 따라 불과 2~3 겹으로 이루어진 그래핀 쉬트(sheet)를 대면적으로 제작하는 것이 가능해졌다.

Fig. 5와 같은 방법으로 Cu 기판에 CVD 방법으로 그래핀을 성장시키고 열에 의해 떨어지는 테잎을 이용해 PET 기판 위에 전사함으로써 전사하는 횟수에 따라 원하는 층 수의 그래핀 쉬트를 얻을 수 있다. 또한 위와 같이 Cu를 에칭하는 방식으로  $\text{HNO}_3$ 를 그래핀에 화학적 도핑하여 가시광선 영역에서의 투과도는 큰 변화가 없으면서도 더 낮은 면저항을 갖도록 하였다. 그 결과 4층으로 이뤄진 그래핀쉬트는  $30 \text{ } \Omega/\text{sq}$  정도로 낮은 면저항을 가지면서도 가시광선 영역에서 ITO보다 높은 90%의 광투과도를 보였다.(Fig. 6) 이처럼 roll to roll 공정에 의해 제조된 graphene sheet는 PET와 같은 유연성 기판 위에 대면적으로도 제조 가능할 뿐만 아니라 우수한 광학적, 전기적 특성을 지니므로써 차세대 투명전극 재료로서 각광받고 있다.

#### 4.2. 금속 나노선

CNT, graphene이 단일 투명전극 재료로써 각광받고 있는 한편, Ag, Cu 금속 나노선을 기판에 스프레이 하는

방식으로 투명전도막을 형성하는 것에 대한 연구도 활발히 이루어지고 있다. Ag 나노선 (nanowire;NW)으로 이뤄진 network는 전도성이 높으면서도 유연성 기판 위에 spray 코팅이 가능하기 때문에 한 때 ITO를 대체할 것으로 여겨졌으나 나노선이 교차되는 부분의 접촉 저항을 줄이기 위해 Ag 나노선을 녹이고 기판에 대한 부착성을 확보하기 어려웠다. 그러나 최근 UCLA 연구진이 Ag 나노선을 금속산화물나노입자, 유기 폴리머와 융합시킴으로써 이 두 가지 문제를 모두 해결하였다.

Fig. 7은 Ag 나노선 투명전극과 나노선의 미세구조를 나타내고 있으며, Fig. 8은 상용 Ag 나노선을 기판 위에 분사하고  $\text{TiO}_2$  sol-gel treatment와 PEDOT:PSS 코팅을 함으로써 접착과 전도성 증가를 이루었고, 투과도는 83%(at 550nm)로 유지 되면서 저항은  $15 \text{ } \Omega/\text{sq}$ 까지 감소하였다. 이를 이용하여 제조한 유기태양전지의 효율은 3.4%로 ITO의 3.5%에 거의 유사한 결과치를 보여주었다.<sup>11)</sup>

#### 참고문헌

1. Z. Zhang et al., *Appl. Surf. Sci.*, **257** 7893 (2011).
2. Agura et al., *Thin Solid Films*, **445** 263 (2003).
3. J.-H. Park et al., *Solar Energy Materials & Solar Cells* **95** 657 (2011).
4. S. Sutthanaet al., *Current Appl. Phys.*, **10** 813 (2010).
5. Y.Y. Choiet al., *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **95** 1615 (2011).
6. Q.Kuang et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **129** 6070 (2007).
7. V. Gokulakrishnan et al., *J. Mater. Sci.*, **46** 5553 (2011).

8. Park et al., *J. Appl. Phys.*, **108** 083509 (2010).
9. K. S. Lee et al., *Chem. Commun.*, **46** 4505 (2010).
10. S. B. et al., *Nature Nanotechnology*, **5** Aug (2010).
11. Zhu et al., *ACS NANO*, **5** [12] 9877 (2011).