

Ti 전극의 Lift-off 공정을 이용한 홀 패턴 형성과 TCO-less 염료감응형 태양전지의 응용

정행윤^{1,2}, 기현철¹, 구할본^{2,a}

¹ 한국광기술원 광바이오연구센터

² 전남대학교 전기공학과

A Formation of Hole Pattern on Ti Electrode by Lift-off and Its Application to TCO-less Dye-sensitized Solar Cells

Haeng-Yun Jung^{1,2}, Hyun-Chul Ki¹, and Hal-Bon Gu^{2,a}

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

² Department of Electrical Engineering, Chonnam National University, Gwangju 500-757, Korea

(Received November 5, 2014; Revised December 30, 2014; Accepted February 2, 2015)

Abstract: In this study, we propose Ti hole pattern structure on the transparent conductive oxide (TCO) less dye-sensitized solar cells (DSSCs) using the lift-off process to improve the low light transmittance and low efficiency caused by opaque Ti electrode. The formation of Ti hole patterns make it possible to move the dye adsorption and electrolyte. The DSSCs with Ti hole patterns showed a higher photoelectric conversion efficiency (PCE) than those with general structure by 11.1%. As a result, The Ti hole pattern structure can be improved to increase the light absorption of the dyes and PCE of the TCO-less DSSCs is also increased.

Keywords: Dye-sensitized solar cells, TCO-less, Lift-off, Hole pattern

1. 서론

염료감응형 태양전지 (DSSCs)는 1991년 스위스 로잔 공대의 Gratzel 연구팀에 의해 나노결정의 TiO_2 를 이용한 광전변환효율 7%가 보고되면서 알려졌다 [1,2]. 이후 1993년 빠르게 10% 효율을 달성하였다. 또한 최근까지 세계 최고의 효율은 12% 정도이다 [3]. 염료감응 태양전지의 유효 면적이 증가함에 따른 효율 저하 및 투명 전도성 기판 가격 상승 등의 문제점을

갖고 있다 [4].

염료감응형 태양전지의 제작에는 두 장의 투명 전도성 기판이 필요하며 유리기판, 금속기판, 플라스틱 기판 중 지금까지 투명전도성 막이 코팅되어 있는 유리기판이 가장 많이 사용하고 있다. 유리기판은 코팅된 도전성 물질에 따라 ITO (indium tin oxide), FTO (fluorine-doped tin oxide) 및 기타 (ZnO/SbO)가 있다. 유리기판 중에서 FTO 기판과 ITO 기판이 가장 많이 사용되고 있다. 그러나 ITO는 고온에서 인듐의 휘발로 인해 저항이 크게 올라가는 단점이 있어 고온에 안정적이고 저항이 낮은 FTO 기판을 주로 사용한다 [5-7]. 하지만 FTO 기판은 제조공정이 어려워 양산화가 힘들며 높은 가격 때문에 염료감응형 태양전지 제조단가의 전체 재료비 중 약 60%를 차지한다. 따라

a. Corresponding author; hbg@chonnam.ac.kr

서 투명 전도성 기판을 대체하는 재료 및 구조의 연구가 필요하며, 문제점 해결을 위해 transparent conductive oxide (TCO)-less 염료감응형 태양전지의 구조가 활발히 연구 중이다 [8].

TCO 대체로 사용되는 불투명한 Ti 금속 전극은 TiO₂ 광전극으로 태양광 빛 흡수가 제한되기 때문에 상대전극 방향으로 태양광 빛이 흡수되어 진다. 그러나 상대전극으로 빛이 투과되어지면 platinum (Pt)에 의해 투과율이 낮아져 염료감응형 태양전지로 제작할 시 낮은 효율 특성을 나타낸다. 그러므로 본 연구에서는 불투명한 Ti 금속 전극의 제한적인 태양광 빛 흡수를 해결하고자 소다라임 글라스 위에 TiO₂를 코팅하고 Ti 금속 전극을 전자-빔 증착 장비로 증착한 후 lift-off 공정을 이용하여 홀 패턴을 형성하였다. 홀 패턴의 형성은 염료감응형 태양전지 제작 시 염료 흡착 및 전해질의 이동을 가능하도록 하기 위해서이다. 일반적인 구조의 Ti 금속 전극과 lift-off 공정을 이용한 Ti 전극을 이용하여 염료감응형 태양전지로 제작하였고, 전기화학적 특성을 비교 분석하였다.

2. 실험 방법

2.1 티타늄 증착

Ti를 증착하기 위해 소다라임 글라스를 두께 2.1 mm, 크기는 150×150 mm로 진행하였다. Ti 증착 시 챔버 내의 진공장비의 진공도 1×10^{-6} Torr 이하를 유지하도록 하였고, 증착 속도는 2 Å/sec로 유지하였다. Ti 증착 두께는 300 nm로 증착하였으며, 1.3×1.5 mm로 절단하여 사용하였다. 또한 소다라임 글라스 위에 코팅된 TiO₂ 홀 패턴이 형성된 글라스도 동일한 두께로 증착하여 사용하였다.

2.2 티타니아 나노 분말 합성 및 페이스트 제조

본 연구에서 사용된 티타니아 나노 분말은 졸-겔 방법을 이용하여 합성하였다. 출발 물질로는 TTIP (titanium tetra-isopropoxide, Aldrich)와 증류수를 이용하였으며, HCl (hydrochloric acid, Aldrich)은 촉매로서, TBAOH (tetrabutylammonium hydroxide, Aldrich)는 촉매와 분산제로 사용하였다. 우선 1 L의 증류수에 147 ml의 TTIP를 첨가하고 50°C로 설정한 반응조를 사용하여 300 rpm에서 1시간 동안 교반하였고, 1시간 후 0.05 M의

HCl과 0.0025 M의 TBAOH를 첨가하여 45시간 동안 혼합하였다. 혼합된 용액은 120°C의 공기 분위기에서 28시간 동안 건조하여 TiO₂ 분말을 얻었다.

염료감응형 태양전지의 광전극은 합성한 TiO₂ 분말 2 g과 증류수 7 ml, 증점제인 AA (acetylacetone, Aldrich) 0.68 ml 및 바인더인 HPC (hydroxypropyl cellulose, Aldrich) 0.6 g을 사용하였고 페이스트 믹서 (PDM-300, DAE HWA TECH, Korea)를 이용하여 1,250 rpm으로 3시간 동안 혼합하여 제조하였다.

2.3 Ti lift-off 공정 및 염료감응형 태양전지 제작

Ti 금속 전극과 Ti 홀 패턴을 이용한 염료감응형 태양전지를 제작하여 전기화학적 특성을 비교 관찰하였다. 제조한 TiO₂ 페이스트를 닥터블레이드 방법을 이용하여 0.25 cm²의 크기로 Ti 금속 전극과 소다라임 글라스에 코팅하고 450°C에서 30분 동안 열처리하였다.

소다라임 글라스 위에 코팅된 TiO₂ 기판은 HMDS (AZ Electronic) 용액과 감광용액인 GXR-601 (AZ Electronic)을 도포하여 2,000 rpm 속도로 30초 동안 스핀 코팅하였다. 홀 패턴을 형성하기 위해 마스크를 정렬하고 자외선램프에 8초간 노출시켰다. 감광액이 코팅된 기판은 MIF300 (AZ Electronic) 현상용액을 이용하여 1분 30초 동안 현상하여 홀 패턴을 형성하였다. 감광액으로 홀 패턴이 형성된 TiO₂ 기판 위에 Ti를 증착하기 위해 앞서 언급한 전자-빔 증착 장비를 이용하여 증착하였다. 홀 패턴에 증착된 Ti를 180°C 전열기에 가열된 아세톤을 이용하여 5분 동안 lift-off 하여 Ti 홀 패턴을 제작하였다.

Ti 금속 전극과 Ti 홀 패턴을 이용한 TiO₂박막은 solaronix의 N719 (Ruthenizer 535 bis-TBA, cis-diisothiocyanato-bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarbonylato) ruthenium (II) bis (Tetrabutyl ammonium)) 염료를 에탄올 용매에 0.5 mM로 제조한 후 4시간 동안 침지시켜 염료를 흡착하여 광전극을 제작하였다.

그림 1은 본 연구에서 사용된 두 가지 구조의 이미지이다. 상대전극은 FTO (8 Ωsq, Pilkington) 기판에 백금 촉매 졸 (Pt catalysts sol, Solaronix)을 광전극 제작 시 사용한 닥터블레이드 방법으로 전도성 기판에 코팅하여 450°C에서 30분 동안 열처리하여 제작하였다. 광전극과 상대전극을 샌드위치 모양으로 조립하였고, 그 사이에 I⁻/I₃⁻의 산화/환원 종으로 3-MPN

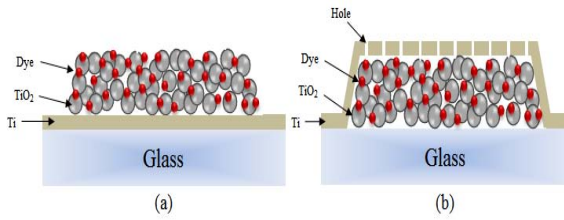


Fig. 1. The structure of (a) existing structure and (b) proposed structure.

(3-methoxy propionitrile, WaKo) 10 ml 용매에 LiI (Lithium iodide, Aldrich), I₂(Iodine, Aldrich), DMP II (1,2-dimethyl-3-n-propylimidazolium iodide, Solaronix) 및 4-TBP (4-tert-butyl pyridine, Aldrich)을 각각 0.5, 0.05, 0.6 및 0.5 M의 비율로 하여 12시간 동안 교반하여 용해시킨 전해질을 주입하여 염료감응형 태양전지 단위 셀을 제작하였다.

2.4 분석 방법

소다라임 글라스에 형성된 TiO₂/Ti 홀 패턴의 단면과 표면은 주사전자현미경 (S-4700, Hitachi, Japan)을 통해 분석되었다. 소다라임 글라스와 Pt 상대전극 글라스의 투과율 특성을 알아보려고 자외선-가시광 분광기 (Cary 500, Varian, Australia)를 이용하여 분석되었다.

제작된 염료감응 태양전지는 내부저항을 관찰하기 위하여 임피던스 분석기 (ZAHNER IM6, Germany)를 이용하였고 측정 조건은 10⁻¹~10⁵ Hz의 주파수 영역에서 5 mV의 진폭으로 측정하였다. 염료감응 태양전지의 전기적 특성인 개방전압 (V_{oc}), 전류밀도 (J_{sc}), 충진율 (FF) 및 광전변환효율 (η)의 측정은 1,000 W Xenon 램프와 AM 1.5 G 필터가 장착된 솔라 시뮬레이터 시스템 (Polaronix K300, McScience, Korea)을 사용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

소다라임 글라스에 형성된 TiO₂/Ti 홀 패턴의 단면과 표면 FE-SEM을 그림 1에 나타내었다.

그림 2의 (a)는 단면이고 (b)는 표면이다. 소다라임 글라스에 코팅된 TiO₂의 두께는 5.48 μm이고, 홀 패

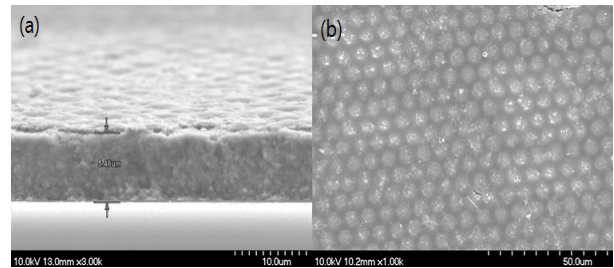


Fig. 2. FE-SEM images of the Ti-electrode hole pattern (a) cross section and (b) surface.

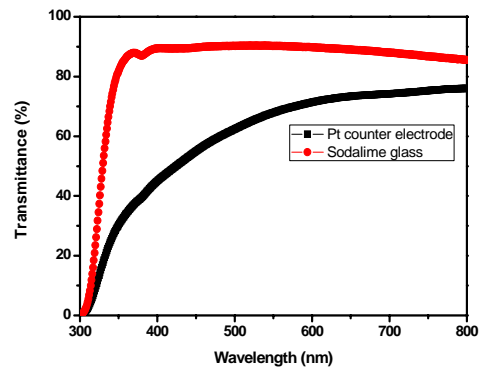


Fig. 3. The transmittance of Pt counter electrode and Sodalime glass.

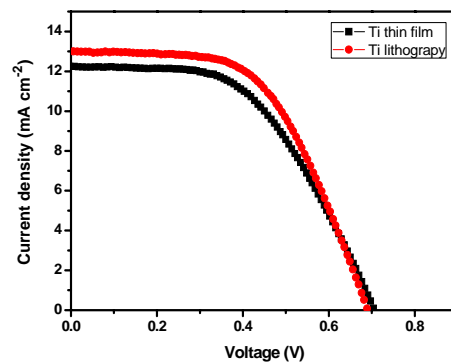


Fig. 4. Photocurrent density-voltage characteristics of DSSCs.

턴이 형성됨을 확인할 수 있었다. 홀 패턴의 형성으로 염료감응형 태양전지 제작 시 홀 사이로 염료 흡착 및 전해질의 이동이 가능하다.

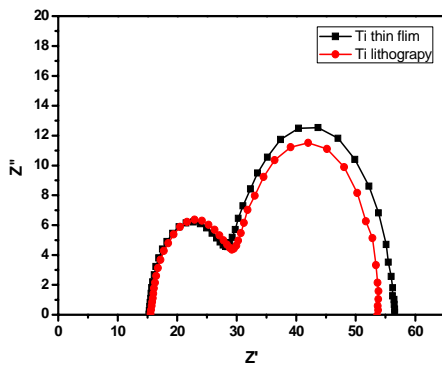
소다라임 글라스와 Pt 상대전극의 투과율 특성을 알아보려고 그림 3에 나타내었다. 소다라임 글라스와 상대적으로 Pt 상대전극의 투과율이 현저히 낮고, 본 연

Table 1. Photovoltaic parameters of DSSCs.

Sample name	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA cm^{-2})	Fill Factor (%)	Efficiency (%)
Ti thin film	0.703	12.24	52.16	4.50
Ti lithography	0.694	12.99	55.80	5.00

Table 2. EISs parameters of DSSCs for on the FTO and Ti-electrode.

Sample name	R_s (Ω)	R_1 (Ω)	R_2 (Ω)
Ti thin film	15.25	13.21	28.09
Ti lithography	15.52	13.83	24.41

**Fig. 5.** EISs of DSSCs made with FTO and Ti-electrode.

구에서 사용되는 N719 염료의 흡수 파장 (530 nm)을 중심으로 확인했을 때 소다라임 글라스에 비해 Pt 상대전극의 투과율 특성이 낮기 때문에 그림 1의 (a) 구조의 경우 효율 특성이 감소할 수 있다고 판단된다.

소다라임 글라스에 증착된 Ti 금속 전극과 TiO_2/Ti 홀 패턴이 형성된 금속 전극을 이용한 염료감응형 태양전지의 성능을 비교, 고찰하기 위해 전압-전류 곡선을 그림 4에 나타냈고, 표 1은 측정된 값을 나타내었다. Ti 금속 전극은 V_{oc} 0.703 V, J_{sc} 12.24 $mAcm^{-2}$, fill factor 52.16%, efficiency 4.50%를 나타내었다. TiO_2/Ti 홀 패턴이 형성된 금속 전극은 V_{oc} 0.694 V, J_{sc} 12.99 $mAcm^{-2}$, fill factor 55.80%, efficiency 5.00%를 나타냈다. TiO_2/Ti 홀 패턴이 형성된 금속 전극이 Ti 금속 전극 보다 광전변환효율 특성이 우수함을 확인하였다.

앞서 서술한 바와 같이 Ti 금속 전극은 상대전극으로 제한적인 빛 투과에 의해 염료의 빛 흡수가 상대적으로 낮아지게 되고 TiO_2/Ti 홀 패턴이 형성된 금속 전극은 빛 투과에 영향을 미치지 않기 때문에 염료의 빛 흡수 또한 영향을 받지 않아 광전변환효율 특성이 우수한 것이다. 또한 투과율 특성에서 투과되는 빛 에너지의 차이에 비해 낮은 효율 차이는 높은 빛 투과에

따라 염료에서 생성되는 전자들이 많아짐에 따라 TiO_2 로의 이동되는 전자들은 많아지지만 포화상태로 인해 전해질의 재결합에 의해 낮은 효율을 나타낸 것으로 생각된다. 이에 따른 염료감응형 태양전지의 효율 특성의 차이 원인을 알아보기 위하여 EIS (electrochemical impedance spectroscopy) 측정을 실시하였다.

임피던스 나이퀴스트 선도를 그림 5에 나타내었고, 표 2에 측정된 값을 나타내었다. 일반적으로 나이퀴스트 선도에서는 전도성 기판의 면저항 영향을 받는(R_s), Pt상대전극/전해질 사이에 발생하는 전하이동(R_1) 및 광전극/염료/전해질 사이의 계면 저항(R_2)을 나타낸다 [9]. 소다라임 글라스에 증착된 Ti 금속 전극과 TiO_2/Ti 홀 패턴이 형성된 금속 전극의 R_2 저항은 각각 28.09 Ω 과 24.41 Ω 의 값을 나타내었다. 이는 투과율 특성에서 상대전극보다 상대적으로 투과되는 약 64%의 낮은 빛 에너지에 비해 소다라임 글라스는 약 90% 정도의 빛이 투과되기 때문에 염료에서 생성되는 전자가 많아지기 때문으로 생각된다.

이 결과 염료감응형 태양전지의 전도성 기판으로 사용되는 FTO를 대신하여 Ti 박막 금속 적용 가능성을 확인하였고, 전해질 주입을 위하여 Ti 박막의 사진현상 공정을 이용하였고, 소다라임 글라스 위에 Ti 박막을 이용한 염료감응형 태양전지 보다 광전변환효율이 높다는 것을 확인할 수 있었다.

4. 결론

본 연구에서는 불투명한 Ti 금속 전극의 제한적인 빛 흡수를 개선하고자 소다라임 글라스에 TiO_2 를 코팅하고 Ti 금속을 전자-빔 증착장비를 이용하여 증착시켜 lift-off 공정을 진행하였고 홀 패턴을 형성하였다. Ti 금속 전극과 TiO_2/Ti 홀 패턴을 형성한 전극을 이용하여 염료감응형 태양전지에 적용하여 그 특성을 비교 분석하였다.

염료감응형 태양전지 응용 시 Ti 금속 전극은 상대 전극으로 빛이 투과되어야 하기 때문에 투과율은 TiO_2/Ti 홀 패턴을 형성한 전극에 비해 낮게 측정되었다. 또한 낮은 빛 투과율에 의해 광전변환효율 또한 TiO_2/Ti 홀 패턴을 형성한 전극이 11.1%의 우수한 효율을 나타냈다. 이는 Ti 금속 박막만으로 염료감응형 태양전지의 전도성 기판을 대체하는 것보다 소다임 글라스 위에 TiO_2/Ti 홀 패턴 구조를 진행함으로써 염료감응형 태양전지에 투과되는 태양광의 투과에 따른 염료의 흡수 증가에 따른 결과라고 판단된다.

이 결과로 본 연구에서 응용된 구조가 빛 투과 감소에 따른 염료의 감소된 빛 흡수를 향상 시킬 수 있으며 TCO-less 염료감응형 태양전지의 광전변환효율 감소 없이 FTO와 상응하는 결과를 나타낼 수 있을 것으로 판단된다.

REFERENCES

- [1] B. O'Regan and M. Gratzel, *Nature*, **353**, 737 (1991).
- [2] A. Kay and M. Gratzel, *Sol. Energ. Mat. Sol. C.*, **44**, 99 (1996).
- [3] A. Yella, H. W. Lee, H. N. Tsao, C. Yi, A. K. Chandiran, Md. K. Nazeeruddin, E.W.G. Diau, C. Y. Yeh, S. M. Zakeeruddin, and M. Grätzel, *Science*, **334**, 629 (2011).
- [4] H. Greijer, L. Karlson, S. T. Lindquist, and A. Hagfeldt, *Renewable Energy*, **23**, 27 (2001).
- [5] B. K. Koo, D. Y. Lee, H. J. Kim, W. J. Lee, J. S. Song, and H. J. Kim, *Journal of Electroceramics*, **17**, 79 (2006).
- [6] J. K. Kim, K. H. Shin, K. S. Lee, and J. H. Park, *Journal of Electrochemical Science and Technology*, **1**, 81 (2010).
- [7] J. Y. Lin, T. J. Chen, and C. K. Hu, *Journal of the Chinese Chemical Society*, **57**, 1176 (2010).
- [8] X. Fang, T. Ma, M. Akiyama, G. Guan, S. Tsunematsu, and E. Abe, *Thin Solid Films*, **472**, 242 (2005).
- [9] N. Koide, A. Islam, Y. Chiba, and L. Han, *J. Photochem. Photobio. A Chem.*, **182**, 296 (2006).