

금속나노입자-유전체 이층 구조 구현을 위한 반투명 Cu 나노입자층 형성에 관한 연구

윤혜련, 조운이, 윤회진, 이승윤 

한밭대학교 신소재공학과

Study on Formation of Semitransparent Cu Nanoparticle Layers for Realizing Metal Nanoparticle-Dielectric Bilayer Structures

Hye Ryeon Yoon, Yoon Ee Jo, Hoi Jin Yoon, and Seung-Yun Lee

Department of Materials Science and Engineering, Hanbat National University, Daejeon 34158, Korea

(Received August 12, 2020; Revised August 29, 2020; Accepted September 10, 2020)

Abstract: This study reports the fabrication and application of semitransparent Cu nanoparticle layers. Spin coating and subsequent drying of a Cu colloid solution were performed to deposit Cu nanoparticle layers onto Si and glass substrates. As the spin speed of the spin coating increases, the density of the nanoparticles on the substrate decreases, and the agglomeration of nanoparticles is suppressed. This microstructural variation affects the optical properties of the nanoparticle layers. The transmittance and reflectance of the Cu nanoparticle layers increase with increasing spin speed, which results from the trade-off between the exposed substrate area and surface coverage of the Cu nanoparticles. Since the glass substrates coated with Cu nanoparticle layers are semitransparent and colored, it is anticipated that the application of a Cu nanoparticle-dielectric bilayer structure to transparent solar cells will improve the cell efficiency as well as aesthetic appearance.

Keywords: Nanoparticle, Cu, Dielectric, Structure

1. 서론

광전변환효과를 기반으로 하여 태양에너지를 전기에너지로 변환시키는 역할을 하는 태양전지의 활용도가 지속적으로 높아지고 있다. 특히 여러 종류의 태양전지 중에서 입사광의 일부가 투과되는 투명 태양전지는 전기에너지 확보와 더불어 건축물 등에 적용되어 외관을 유려하게 하는 특성으로 인해 건축물의 구성요소로서 활용이 기대된다 [1,2]. 한편, 투명 태양전지는 태양광

의 일부가 광흡수층을 통과하여 흡수되지 않으므로 변환효율이 낮은 단점이 있으며, 빌딩이나 자동차 등의 창에 실제로 응용되기 위해서는 효율 문제가 해결되어야 한다 [3]. 또한 색상을 다양화하여 심미성을 향상시킬 필요성이 존재한다.

이제까지 투명 태양전지의 심미성을 향상시키기 위한 다양한 연구들이 시도되어 왔다. 최초의 투명 태양전지는 불투명한 태양전지의 일부분을 패터닝(patterning)하여 빛이 투과하는 부분과 그렇지 않은 부분이 나뉘도록 하여 투명도가 구현되도록 한 것으로 이때 투명 태양전지는 중립적 색상(neutral color)을 띠게 된다 [4]. 이후에 광흡수층의 두께를 감소시킴으로써 태양전지를 투명하게 하는 기술이 개발되었으며, 이러한 태양전지에 광학적으로 투명한 유전체 박막을 추가하여 투명도를

✉ Seung-Yun Lee; sy_lee@hanbat.ac.kr

높이고 색상을 부여한 결과가 보고되었다 [5,6]. 한편, 유전체 박막의 두께 또는 조성을 변화시킴으로써 전술한 효과를 얻을 수 있었으나 유전체 박막이 존재함에 따라 태양전지의 변환효율은 오히려 감소하는 현상이 발생하였다. 기존의 태양전지와 비교하여 변환효율이 낮은 투명 태양전지의 특성을 고려할 때 심미성 향상을 위해 추가하는 유전체 박막으로 인해 변환효율이 더 낮아지는 것은 투명 태양전지의 상용화를 가로막는 요인이 되며, 이에 심미성을 향상시킴과 동시에 변환효율을 유지시키거나 높이는 기술이 필요하다. 유전체 박막과 금속 나노입자층을 조합하여 이층 구조를 만드는 것이 이러한 기술의 하나로 알려져 있다 [7]. 금속 나노입자는 표면 플라즈몬 공명(surface plasmon resonance)을 촉진하고 [8] 불투명한 특성이 있어서 투명 태양전지에서 투과되는 빛의 일부를 광흡수층으로 재반사시켜 변환효율을 증가시키는 효과가 있다. 최근에 Ag 나노입자층을 적용하여 투명 태양전지의 변환효율을 약 1.4% 향상시킨 결과가 보고되었다 [9]. 이에 본 연구에서는 Ag 및 Au와 더불어 강한 플라즈몬 효과를 가지면서 상대적으로 경제성이 높은 Cu를 구성소재로 하는 반투명 Cu 나노입자층을 형성하고 그 특성을 평가하였다. Cu 나노입자층을 태양전지 후면에 배치함으로써 전술한 Ag 나노입자와 마찬가지로 투과광 재반사에 의해 태양전지 효율 증가가 가능하고 Cu 나노입자 분포 조절을 통해 색상을 포함하는 태양전지 광학 특성의 제어가 가능할 것으로 기대된다. 따라서 기판 위에 Cu 나노입자 콜로이드 용액을 스핀코팅(spin coating)하여 Cu 나노입자층을 증착하고, 스핀코팅 조건에 따른 Cu 나노입자층의 구조 및 광학 특성을 조사하였다. 또한 유리 기판에 반투명 Cu 나노입자층을 적용하여 색상을 구현하였다.

2. 실험 방법

P-type Si <100> 웨이퍼와 Boro 33 유리 웨이퍼를 $2 \times 2 \text{ cm}^2$ 의 크기로 절단하여 기판을 제작하고, 그 위에 Cu 나노입자층을 형성하였다. Ethylene glycol을 용매로 하는 30 wt%의 Cu 나노입자 콜로이드 용액(Nanoleader Inc., Korea)을 사용하여 스핀코팅으로 Cu 나노입자층을 기판 위에 증착하였다. 스핀코팅 회전 속도를 100~2,000 rpm, 스핀코팅 시간을 15~60s 범위에서 조절하여 스핀코팅 조건에 따른 Cu 나노입자층의 구조 및 광학 특성의 변화를 조사하였다. 용매

의 증발을 위해 스핀코팅 직후 시편을 상온에서 20분 동안 건조하였다. 유리 기판 위에 AlTiO 유전체 박막과 Cu 나노입자층을 차례대로 적층하여 프로토타입(prototype) 금속나노입자-유전체 광투과 이층 구조를 제작하였다. Al 타겟과 Ti 타겟을 산소와 아르곤 분위기에서 동시에 스퍼터링(sputtering)하여 유리 기판 위에 AlTiO 유전체 박막을 증착하였다. 공정 압력을 1.5×10^{-3} torr로 하여 상온에서 증착을 실시하였다. 스퍼터링 시 mass flow controller를 이용하여 산소와 아르곤의 유량비를 1:9로 고정하여 절연체이면서 광학적으로 투명한 특성을 갖는 40 nm 두께의 AlTiO 유전체 박막을 얻었다. 그 위에 반투명 Cu 나노입자층을 증착하여 이층 구조를 완성하였다. Scanning electron microscopy (SEM: Hitachi, S-4800, Japan)와 energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS: Horiba, EX-250, UK)를 이용하여 표면형상을 관찰하고 성분을 분석하였다. Ultraviolet-visible spectrophotometer (Shimadzu, UV-3600, Japan)와 적분구를 이용하여 실리콘 기판 위에서의 반사율과 유리 기판 위에서의 투과율을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 Cu 나노입자 콜로이드 용액을 스핀코팅하여 형성한 Cu 나노입자층의 EDS 스펙트럼과 분석 지점이 표시된 Cu 나노입자층의 표면 SEM 사진이다. Cu L_{α} , Cu K_{α} 및 Cu K_{β} 피크가 용매 증발을 위해 자연건조시킨 시편 및 자연건조에 더하여 아세톤 세척을 추가로 실시한 시편 모두에서 관찰되며, 이러한 EDS 결과는 스핀코팅을 통해 Cu로 구성되는 나노입자층이 형성되었다는 사실을 의미한다. 한편, Cu와 탄소(C) 피크의 상대적인 강도를 비교하여 아세톤 세척의 효과를 확인하였다. 일반적으로 SEM-EDS에서는 시편에 탄소가 존재하지 않더라도 artifact에 의한 탄소 피크가 나타난다 [10]. 두 종류의 시편에 대해 동일한 정도의 artifact가 발생한다고 가정하면 Cu와 C 피크의 상대적인 강도로부터 어느 시편에서 C 농도가 더 높은지를 결정할 수 있다. 그림 1로부터 구한 Cu K_{α} 피크 강도 I_{Cu} 와 C 피크 강도 I_C 의 비(I_{Cu}/I_C)는 자연건조 시편의 경우 2.3이고 아세톤 세척 시편의 경우 3.1이다. 이 수치로부터 자연건조 시 Cu 나노입자와 함께 잔류하는 유기용매 성분이 아세톤 세척에 의해 감소한다고 결론내릴 수 있다. 그림 2는 회전 속도 500

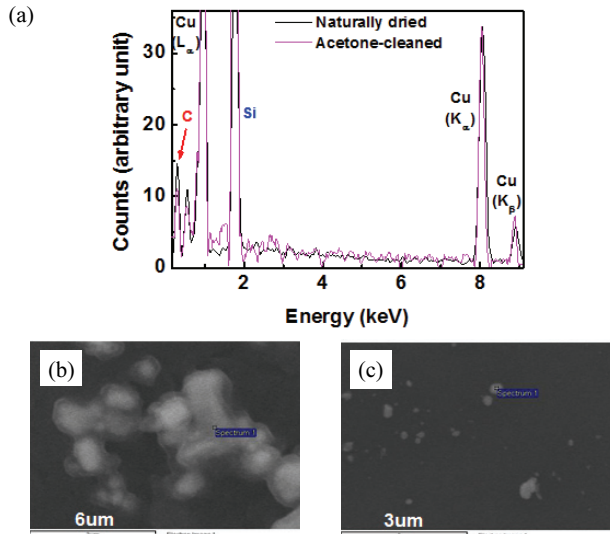


Fig. 1. (a) EDS spectra of specimens including Cu nanoparticle layers, naturally dried and acetone-cleaned. Plan-view SEM images of specimens including Cu nanoparticle layers (b) naturally dried and (c) acetone-cleaned. Blue rectangles in (b) and (c) denote the EDS analysis points.

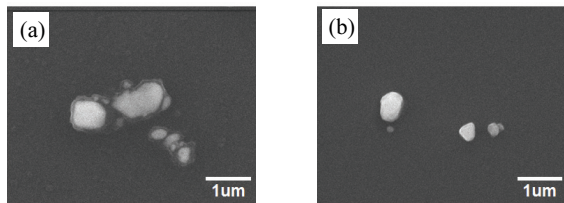


Fig. 2. Plan-view SEM images of specimens including Cu nanoparticle layers, (a) naturally dried and (b) acetone-cleaned (spin speed: 500 rpm, spin time: 30s).

rpm, 스펀코팅 시간 30s의 동일한 조건에서 형성한 Cu 나노입자층의 표면 SEM 사진으로, 아세톤 세척 전후의 표면형상 변화를 나타낸다. 자연건조 시편에서는 나노입자와 접하면서 뚜렷하게 구분되는 별개의 형상이 관찰되는 반면에 아세톤 세척 시편에서는 나노입자만이 관찰된다. 자연건조 시편에서 관찰되는 형상은 잔류 유기용매 성분으로 추측되며, 아세톤 세척 시 아세톤에 용해되어 제거되는 것이다. 이러한 표면형상의 변화는 아세톤 세척에 의해 C 농도가 감소하는 것을 보여주는 EDS 스펙트럼 결과와 부합한다.

그림 3은 Si 기판 위에 스펀코팅으로 형성한 Cu 나노입자층의 회전 속도 변화에 의한 표면형상 변화를 나타내는 SEM 사진이다. 100 rpm에서 1,000 rpm으로 회전 속도가 증가함에 따라 나노입자 간의 거리가 증가하면서 기판 위에 잔존하는 나노입자의 수가 현저

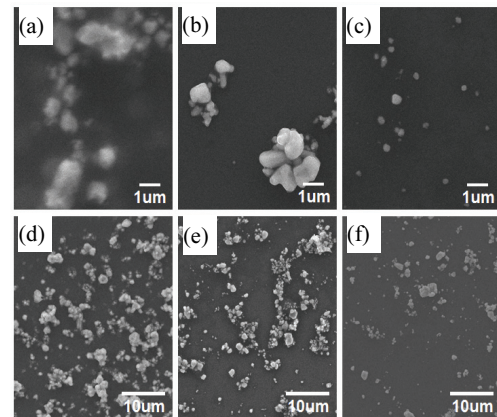


Fig. 3. Plan-view SEM images of specimens including Cu nanoparticle layers spin-coated at (a) 100 rpm, (b) 500 rpm, (c) 1,000 rpm, (d) 100 rpm, (e) 500 rpm, and (f) 1,000 rpm (spin time: 30s, acetone-cleaned).

히 감소하는 것이 관찰된다. 또한 낮은 회전 속도에서는 다수의 나노입자 집합체(aggregate)가 형성되지만 높은 회전 속도에서는 나노입자가 응집하는 경향이 상대적으로 작은 것이 확인된다. 회전 속도가 증가함에 따라 나노입자 콜로이드 용액에 작용하는 원심력이 증가하게 되고 이에 따라 나노입자층 형성 전에 기판에서 이탈하는 콜로이드 용액이 많아지므로 나노입자의 밀도는 감소하게 된다. Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek (DLVO) 이론에 의하면 Van der Waals 힘과 electrostatic double layer 힘에 의해 콜로이드 용액 내의 나노입자가 응집하는데 [11,12] 회전 속도가 큰 경우에는 회전 속도에 비례하는 원심력이 두 힘에 비해서 더 크게 작용하여 나노입자의 응집을 억제하는 것으로 판단된다.

그림 4(a)는 회전 속도 변화에 따른 Si 기판 상의 Cu 나노입자층의 반사율 변화를 나타낸 그래프이다. 모든 파장 영역에 걸쳐서 회전 속도가 증가함에 따라 반사율이 증가하며, 2,000 rpm이 되면 Si 기판의 반사율에 매우 근접하는 값을 보인다. 이러한 회전 속도와 나노입자층 반사율의 상관관계는 회전 속도에 따른 표면형상의 변화 및 구성 소재들의 굴절률과 상관관계가 있다. 계면을 공유하는 두 물질의 굴절률을 각각 n_1 및 n_2 라고 할 때 수직 입사에 대한 반사율 R 은 식 (1)로 표시된다 [13].

$$R = \left| \frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2} \right|^2 \quad (1)$$

Cu, Si, air의 굴절률은 500 nm 파장에서 각각 1.22, 4.30, 1.00이며 식 (1)로부터 air/Cu 및 air/Si

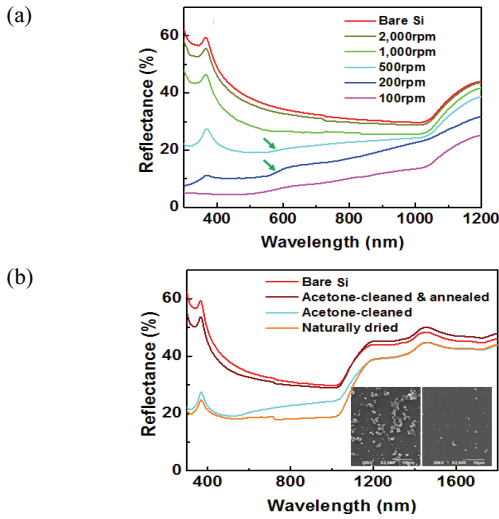


Fig. 4. Reflectance changes of specimens including Cu nanoparticle layers (a) spin-coated at different spin speeds (spin time: 30s, acetone-cleaned) and (b) processed by different treatments (spin speed: 500 rpm, spin time: 30s). Insets in (b) are plan-view SEM images of specimens, acetone-cleaned (left-hand side) and additionally annealed at 120°C for 5 min (right-hand side), respectively.

계면에서의 반사율을 계산하면 그 값은 각각 0.01과 0.40이다. 그림 3에 의하면 회전 속도가 증가할수록 반사율이 작은 air/Cu 계면 면적은 감소하는 반면에 반사율이 큰 air/Si 계면 면적은 증가하므로 결국 그림 4(a)와 같이 반사율이 회전 속도에 비례하는 관계가 성립한다. 특히 2,000 rpm에서 Cu 나노입자층의 반사율이 Si 기판의 반사율과 비슷한 것은 이 회전 속도에서는 기판 위에 남게 되는 나노입자 수가 매우 적다는 사실을 의미한다. 그림 4(b)는 후처리 방식에 따른 Cu 나노입자층의 반사율 변화를 나타낸 그래프이다. 자연 건조 시편에 비해 아세톤 세척 시편의 반사율이 더 크며 아세톤 세척 후에 120°C 열처리를 추가한 경우에는 그 반사율이 Si 기판의 반사율과 비슷한 정도로 매우 큰 값을 나타낸다. 앞에서 언급하였듯이 아세톤 세척을 실시하면 잔류 유기용매 성분이 제거되는데 이때 Cu 나노입자의 일부가 기판으로부터 떨어져 나오게 되어 Cu 나노입자층의 반사율이 다소 증가하게 되는 것으로 추측된다. 그림 4(b)에 inset으로 포함되어 있는 아세톤 세척 시편과 열처리를 추가한 시편의 표면 SEM 사진에 의하면 열처리 추가 시 나노입자의 밀도가 매우 작아지는 것을 확인할 수 있으며 이는 반사율 변화와 일치하는 결과이다. 추가 열처리에 의해 나노입자 밀도가 감소하는 이유는 Cu가 Si 및 유리에 대해 접촉

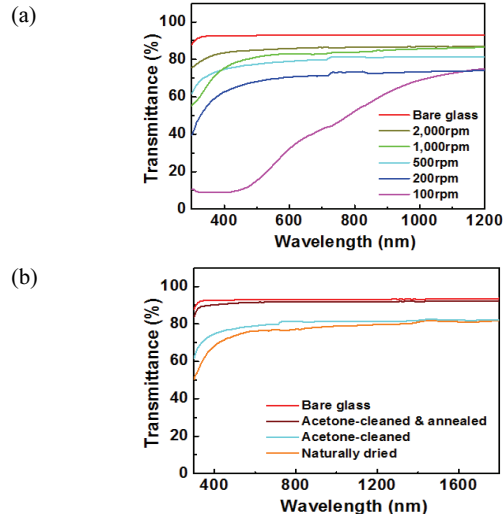


Fig. 5. Transmittance change of specimens including Cu nanoparticle layers (a) spin-coated at different spin speeds (spin time: 30s, acetone-cleaned) and (b) processed by different treatments (spin speed: 500 rpm, spin time: 30s).

력이 낮아서 [14,15] 열충격으로 인해 나노입자와 기판 사이의 접촉력이 감소하기 때문으로 생각된다. 따라서 용매 증발 및 제거 등 다양한 목적으로 후속 열처리를 실시할 때에는 나노입자의 접촉력 감소에 대한 주의가 필요하다고 할 수 있다.

그림 5는 유리 기판 상의 Cu 나노입자층의 투과율 변화를 나타낸 그래프로, 반사율과 마찬가지로 투과율 또한 회전 속도가 증가함에 따라 커지고 후처리 방식에 따라 동일한 변화 경향을 보인다. 높은 회전 속도 조건에서는 Cu 나노입자의 밀도가 작은 층이 형성되는데 Cu는 광학적으로 불투명한 특성이 있으므로 투과율은 높은 값을 나타내게 된다. 또한 아세톤 세척 후 후속 열처리를 실시하면 나노입자 밀도가 감소하는 현상이 발생하므로 투과율은 유리 기판의 투과율과 비슷한 수준으로 증가하게 된다. 스펀코팅 회전 속도 및 시간, 후처리 방식을 조절하여 형성한 Cu 나노입자층에 의하여 유리 기판은 그림 6(a)~(c)와 같이 반투명하면서 색상을 띠게 된다. 회전 속도에 비해 시간은 스펀코팅으로 형성하는 금속 나노입자층에 미치는 영향이 미미한 것으로 알려져 있으며 [9] 본 연구에서도 1분 이하의 시간 범위 내에서는 Cu 나노입자층의 광학적 특성에 미치는 뚜렷한 효과는 관찰되지 않았다. 회전 속도가 증가함에 따라 유리 기판의 색상은 짙은 붉은색에서 옅은 노란색으로 변화하는 경향을 보이며 이것은 200 rpm 및 500 rpm 조건의 반사율 곡선에서

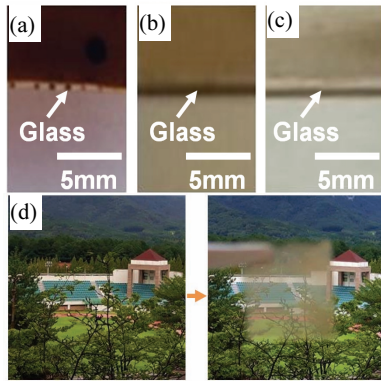


Fig. 6. Photographs of specimens including Cu nanoparticle layers: (a) glass substrate, spin speed: 100 rpm, spin time: 30s, acetone-cleaned, (b) glass substrate, spin speed: 300 rpm, spin time: 50s, acetone-cleaned, (c) glass substrate, spin speed: 600 rpm, spin time: 15s, acetone-cleaned, and (d) Cu nanoparticle-AlTiO bilayer structure, spin speed: 600 rpm, spin time: 30s, acetone-cleaned.

노란색에 해당하는 580 nm 파장 부근에서 반사율이 상승하는 영역이 나타나는 것[그림 4(a) 화살표]에 대응하는 결과라고 판단된다. 그림 6(d)는 유리 기판 위에 AlTiO 유전체 박막과 Cu 나노입자층을 차례대로 적층하여 제작한 프로토타입 금속나노입자-유전체 광투과 이층 구조의 사진으로 반투명하면서 주황색을 띠고 있음을 확인할 수 있다. 전술한 바와 같이 금속나노입자-유전체 광투과 이층 구조를 투명 태양전지의 후면에 배치하면 색상 변화와 더불어 불투명한 Cu 나노입자로 인한 투과광 재반사에 의해 변환효율 향상의 효과가 기대되며 이에 후속 연구가 진행 중에 있다.

4. 결론

반투명 Cu 나노입자층을 형성하고 광학 특성과 미세구조를 분석하였다. Cu 나노입자 콜로이드 용액을 Si 및 유리 기판 위에 스펀코팅하고 자연건조하여 나노입자층을 증착하였다. EDS 분석을 통해 나노입자층은 주로 Cu로 구성되며 아세톤 세척을 추가로 실시하면 잔류 유기용매 성분이 감소하는 것을 확인하였다. 스펀코팅 회전 속도가 증가하면 원심력 증가에 의해서 기판 위에서의 나노입자 밀도가 감소하고 나노입자 응집이 억제되었다. 이러한 표면형상의 변화는 Cu 나노입자층의 광학 특성 변화를 유발하였다. Cu 나노입자의 Si 기판 위에서의 반사율과 유리 기판 위에서의 투과율은 회전 속도 증가에 따라 모두 증가하였으며, 이

는 기판 표면과 광학적으로 불투명한 Cu 나노입자들이 입사광에 노출되는 정도가 회전 속도 변화에 따라 서로 정반대로 변화하는 것에서 기인한다. Cu 나노입자가 포함된 금속나노입자-유전체 이층 구조는 반투명하고 색상을 띠므로 태양전지 후면에 배치되어 변환 효율 및 심미성 향상에 기여할 것으로 기대된다.

ORCID

Seung-Yun Lee

<https://orcid.org/0000-0002-4435-0796>

REFERENCES

- [1] A.A.F. Husain, W.Z.W. Hasan, S. Shafie, M. N. Hamidon, and S. S. Pandey, *Renewable Sustainable Energy Rev.*, **94**, 779 (2018). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.06.031>]
- [2] J. Sun and J. J. Jasieniak, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **50**, 093001 (2017). [DOI: <https://doi.org/10.1088/1361-6463/aa53d7>]
- [3] S. B. Kang, J. H. Kim, M. H. Jeong, A. Sanger, C. U. Kim, C. M. Kim, and K. J. Choi, *Light: Sci. Appl.*, **8**, 121 (2019). [DOI: <https://doi.org/10.1038/s41377-019-0234-y>]
- [4] K. Lee, N. Kim, K. Kim, H. D. Um, W. Jin, D. Choi, J. Park, K. J. Park, S. Lee, and K. Seo, *Joule*, **4**, 235 (2019). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.joule.2019.11.008>]
- [5] J. W. Lim, G. Kim, M. Shin, and S. J. Yun, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **163**, 164 (2017). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2017.01.017>]
- [6] S. Y. Lee, K. S. Bang, and J. W. Lim, *J. Electron. Mater.*, **43**, 3204 (2014). [DOI: <https://doi.org/10.1007/s11664-014-3286-z>]
- [7] S. Y. Lee, Korean Patent No. 1015436570000 (2015).
- [8] S. Pillai, K. R. Catchpole, T. Trupke, and M. A. Green, *J. Appl. Phys.*, **101**, 093105 (2007). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.2734885>]
- [9] H. J. Yoon, Y. Jo, S. Jeong, J. W. Lim, and S. Y. Lee, *Appl. Phys. Express*, **11**, 052302 (2018). [DOI: <https://doi.org/10.7567/APEX.11.052302>]
- [10] Y. Liao, *Practical Electron Microscopy and Database 2nd ed.* (Global Sino, 2018) p. 1853. <http://www.globalsino.com/EM/>
- [11] M. Hermansson, *Colloids Surf., B*, **14**, 105 (1999). [DOI: [https://doi.org/10.1016/S0927-7765\(99\)00029-6](https://doi.org/10.1016/S0927-7765(99)00029-6)]
- [12] E. M. Hotze, T. Phenrat, and G. V. Lowry, *J. Environ. Qual.*, **39**, 1909 (2010). [DOI: <https://doi.org/10.2134/jeq2009.0462>]
- [13] H. A. Macleod, *Thin-Film Optical Filters 3rd ed.* (CRC Press, Boca Raton, USA, 2001) p. 23.
- [14] H. Sirringhaus, S. D. Theiss, A. Kahn, and S. Wagner, *IEEE Electron Device Lett.*, **18**, 388 (1997). [DOI: <https://doi.org/10.1109/55.605448>]
- [15] M. Chen and J. Gao, *Mod. Phys. Lett. B*, **14**, 103 (2000). [DOI: <https://doi.org/10.1142/S0217984900000161>]