

수소화된 비정질 탄소 반사방지 코팅층이 염료감응형 태양전지의 효율에 미치는 영향

송재실¹, 김남훈¹ , 박용섭² 

¹ 조선대학교 전기공학과

² 조선이공대학교 전자과

Effects of an a-C:H Anti-Reflective Coating on the Cell Efficiency of Dye-Sensitized Solar Cells (DSSCs)

Jae-Sil Song¹, Nam-Hoon Kim¹, and Yong Seob Park²

¹ Department of Electrical Engineering, Chosun University, Gwangju 61452, Korea

² Department of Electronics, Chosun College of Science & Technology, Gwangju 61453, Korea

(Received March 8, 2019; Revised April 12, 2019; Accepted April 13, 2019)

Abstract: Raman spectra of a-C:H thin films deposited with an unbalanced magnetron sputtering system showed that the G peak shifted to a higher wavenumber as the target power density increased and I_D/I_G ratio increased from 0.902 to 1.012. Moreover, the transmittance of a-C:H films fabricated at 60 nm tended to decrease with increasing target power density; at 550 nm in the visible light region, the transmittance decreased from 69% to 58%. The rms surface roughness values of the a-C:H thin films decreased with increasing target power density, and varied from 1.11 nm to 0.71 nm. In order to achieve efficient light trapping, the light scattering at the rough interface must be enhanced. Consequently, the surface roughness of the thin film will decrease with the target power density. Further, the refractive index and reflectivity of the a-C:H thin films increased with increasing target power density; however, the Brewster angle decreased with the target power density. Hence, dye-sensitized solar cells using an a-C:H antireflective coating increased the CE, V_{OC} , and J_{SC} by approximately 8.6%, 5.5%, and 4.5%, respectively.

Keywords: Hydrogenated amorphous carbon; Dye-sensitized solar cells (DSSCs), Unbalanced magnetron sputtering, Cell efficiency

1. 서론

Diamond-like carbon (DLC) 필름은 매우 높은 경도, 낮은 마찰 계수, 내마모성, 화학적 안정성, 광학 투

명 특성 등을 지니고 있어, 하드 마스크(hard mask)와 트라이볼로지 산업 분야에서 활발한 연구가 진행되고 있다 [1-5].

태양전지는 환경 친화적인 에너지 산업의 핵심으로서, 그중 염료감응형 태양전지(DSSC)는 차세대 에너지 원으로 광범위하게 연구되고 있다. 염료감응형 태양전지는 실리콘 태양전지에 비해 단순한 제조공정과 제작 비용의 경제성이라는 매력적인 특징을 가지고 있다. 그러나 여전히 낮은 효율과 장기간 안정성이 문제되고 있다 [6-9]. 태양전지의 효율을 향상시키는 방안으로

✉ Nam-Hoon Kim; nhkim@chosun.ac.kr
 Yong Seob Park; yongspark@cst.ac.kr

반사방지막(anti-reflective coating, AR coating)을 사용하고 있는데, 반사방지막은 빛의 굴절률이 서로 다른 두 매질 사이의 계면에서 반사되지 않고 투과 또는 흡수되도록 돕는 막을 말한다. 렌즈나 프리즘 등에서 표면 반사를 작게 하여 투과되는 빛의 세기를 증가시키며, 반사효과로 인해 산란광을 제거할 수 역할을 한다. 반사방지막의 경우 태양전지 물질과 화학적인 반응을 하지 않고 전지 표면을 보호할 수 있어야 하며, 특히 오랜 시간 동안 안정성이 유지되어야 한다. 또한 태양전지와 같은 표면 접착성이 좋고, 수분과 온도에 대해서도 안정성을 유지해야 된다. 반사방지막 재료로는 SiO가 많이 사용되고 있으며, 이 물질은 1.8~1.9의 굴절률로 반사율은 1% 미만으로 작은 장점을 가지고 있다. 그러나 가시광선 파장 영역에서 흡광 특성을 갖기 때문에 태양광을 100% 투과시키지 못하며, 물질 자체에서 일부 흡수되어 손실이 생긴다. 또한, Si₃N₄와 Al₂O₃는 가시광선 영역에서 빛을 흡수하지 않고, 굴절률이 1.8~2.0 사이이므로 SiO의 대체 물질로 많이 사용되고 있다. SiO₂는 굴절률이 1.5이고, 실리콘 표면 위에 쉽게 형성시킬 수 있으며 조직화된 실리콘 표면에 적합하기 때문에 반사율을 10%에서 2%로 줄일 수 있으며, BCSC (buried contact solar cell)에서 SiO₂는 반사방지막 역할뿐만 아니라 실리콘 표면 보호막(passivation)으로도 사용한다. 본 연구에서 제안하는 a-C:H의 경우에 Si과 구조적으로 유사하게 제작할 수 있으며, 굴절률 또한 1~2 사이로 조절이 가능하며, 특히 수소의 도핑에 따라 광의 흡수도를 조절할 수 있는 장점을 지니고 있다.

본 연구에서는 태양전지의 효율을 향상시키고 소자의 안정성 문제를 해결하며 입사광의 흡수를 증가시키고 빛을 셀로 효율적으로 전달하기 위해, 광 트래핑(light trapping) 효과를 이용하여 셀 효율을 향상시키기 위한 시도를 하고자 하였다. 광 트래핑 개선을 위한 방안으로 작업 전극의 상단에 실리콘과 가장 유사한 수소화된 비정질 탄소(다이아몬드상 탄소, a-C:H, DLC) 박막을 반사방지 코팅 소재로 제안하였다 [10,11]. 본 연구에서 a-C:H 박막을 증착하기 위해 아세틸렌(C₂H₂) 가스를 반응가스로 사용하였고, 대면적, 고속 증착이 가능한 비대칭 마그네트론 스퍼터링 시스템(unbalanced magnetron sputtering system, UBMS)을 사용하여 타겟 전력밀도의 증가에 따라 증착된 a-C:H 박막을 증착하였고 [12,13]. 이를 반사방지막으로 사용하여 제작한 염료감응형 태양전지의 셀 특성들을 고찰하였다.

2. 실험 방법

작업 전극 제작을 위해 세척된 불소가 도핑된 이산화주석(FTO, Solaronix, 면저항 8 Ω/cm, 두께 130 nm, 1.5 cm × 2 cm) 유리에 13 nm TiO₂ 나노 입자(solaronix)를 갖는 슬러리를 0.25 cm²의 활성 영역에 닥터블레이드법으로 코팅하고 60분 동안 550°C의 온도에서 소결하여 약 10 μm의 두께의 나노 결정질 TiO₂ 박막을 제작하였다. 작업 전극 상부에 60 nm의 a-C:H 박막 증착을 위해 2개의 99.99%의 순수 흑연 타겟을 가진 비대칭 마그네트론 스퍼터링시스템을 사용하였다. 기본 압력 및 공정 압력은 각각 5×10⁻⁴ Pa과 0.3 Pa로 설정하였다. 70 sccm의 아르곤을 스퍼터링 가스로 사용하였고, 30 sccm의 아세틸렌(C₂H₂) 가스를 반응가스로 사용하였다. 기판 지그의 회전 속도를 15 rpm으로 일정하게 유지하였고, 타겟 전력밀도는 20~29 W/cm²로 변화시켰다. 고속 공정을 위해 기판에 -100 V의 바이어스 전압을 인가하였다.

a-C:H 박막 제작 후, 작업 전극을 0.3 mM N719 Ru 착물 염료[Solaronix, cis-bis(isothiocyanato) bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato)-ruth-enium (II) bis-tetrabutyl-ammonium]에 실온에서 24시간 동안 처리하였다. 이후 에탄올로 씻어낸 다음 N₂ 가스를 이용하여 건조하였다. 상대 전극 제작을 위해 10 mM의 염화백금산(chloroplatinic acid) 용액 (aldrich)과 이소프로필알코올을 포함한 PtCl₄ 50 μL를 FTO 유리에 떨어뜨린 후 450°C에서 30분간 퍼니스를 이용하여 소성하였다. 염료가 흡착된 TiO₂ 작업전극과 상대전극을 60 μm 두께의 Surlyn (Solaronix, SX 1170 Hot Melt)을 사용하여 100°C의 온도의 핫 플레이를 이용하여 접착하였다. 그리고 상대전극에 미리 뚫어 놓은 두 개의 구멍 중 한 개의 구멍이 전해질(AN-50, Iodide based low viscosity electrolyte with tri-iodide of 50 mM in acetonitrile)을 주입하였고, 그 구멍을 설린 (surlyn) 및 덮개 유리를 이용하여 밀봉하였다.

a-C:H 박막의 구조적 특성은 라만 분광법(Jobin Yvon, LabRamHr; excitation wavelength of 514 nm)을 이용하였고, a-C:H 박막의 광투과도는 UV/Vis 분광 광도계(S-2100, SCINCO)를 이용하였다. 또한 박막의 굴절률 값은 분광 엘립소미터를 사용하였으며, a-C:H 박막의 표면은 AFM (Atomic force microscope, AFM: PSIA corp., XE-200)을 이용하여 분석하였다. 염료감응형 태양전지 셀의 광전류-전압 특성 평가는 solar simulator (Abet Technologies, 300W Xe 램프 AM 1.5)를 이용하여 고찰하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 타겟전력밀도에 따라 비대칭 마그네트론 스퍼터링으로 제작한 a-C:H 박막을 반사방지막으로 적용한 염료감응형 태양전지의 J-V 특성을 보여준다. 표 1에서 확인할 수 있듯이, 반사방지막이 없는 염료 감응형 태양전지의 경우 전력 변환효율(CE), 개방회로 전압(V_{oc}), 단락 광전류 밀도(J_{sc}) 및 fill factor (FF)는 각각 5.8%, 0.7 V, 13.3 mA/cm² 및 62.3%를 나타내었다. 상대적으로 타겟 전력밀도 20 W/cm²에서 제작한 a-C:H 박막을 반사방지코팅으로 사용한 염료감응형 태양전지의 경우 CE, V_{oc} , J_{sc} 및 FF는 각각 6.3%, 0.74 V, 13.9 mA/cm² 및 60.4%를 나타내었다. 결과적으로 a-C:H 반사방지 코팅을 사용한 염료감응형 태양전지는 CE, V_{oc} 및 J_{sc} 는 각각 약 8.6%, 5.5%, 및 4.5% 증가했다. 결과로써 a-C:H 반사방지막 코팅으로써 염료감응형 태양전지의 전력변환효율이 향상되었다. 그러나 타겟 전력밀도 증가에 따라 제작된 a-C:H 반사방지막을 코팅한 염료감응형 태양전지들의

경우에는 오히려 CE가 감소하였다. 이러한 결과들은 반사방지막으로 사용된 a-C:H 박막의 구조적 특성에서 기인한다고 평가되며, 투과도와 반사도 그리고 표면 거칠기가 영향을 미쳤을 것이라고 판단된다.

그림 2는 타겟 전력밀도에 따라 비대칭 마그네트론 스퍼터링으로 제작한 a-C:H 박막의 투과도를 나타낸다. 타겟 전력밀도에 따라 모든 a-C:H 박막은 60 nm로 제작하였다. a-C:H 막의 투과율은 타겟 전력밀도가 증가함에 따라 다소 감소하는 경향을 나타내었다. 550 nm 영역에서 가시광선 투과율은 69%에서 58%로 감소했다. 높은 타겟 전력밀도에서 제작된 a-C:H 박막의 반사의 반사율 증가는 투과율 감소에 영향을 미쳤을 것이며, 전체 반사는 박막의 반사 지수에 따라 변했다고 판단된다. a-C:H 박막의 투과율은 타겟 전력밀도 증가에 따라 감소되었다. 이러한 결과는 a-C:H 박막 내에 sp³ 결합 비율의 감소를 나타내는 수소의 결합 비율이 감소했다는 것을 의미하게 되며, Raman 결과에서 확인할 수 있다 [14-17]. 결론적으로 타겟 전력밀도의 증가는 a-C:H 박막의 투과도를 감소시켰다.

그림 3은 AFM에 의해 측정된 a-C:H 박막의 표면 거칠기 3D 이미지와 값의 변화를 나타낸다. a-C:H 박막의 표면 거칠기 값은 타겟 전력밀도 증가에 따라 감소되었으며, Rms 표면 거칠기 값이 1.11 nm에서 0.71 nm까지 변화하였다. 타겟 전력밀도 증가는 타겟 전류(target current)의 증가를 의미하며, 이는 결과적으로 기판에 도달되는 이온들의 비율을 증가시킨다. 즉, 타겟에서 기판으로 도달되는 이온들의 이온이식 (ion implantation)을 증가시키고, 기판 주위에서 형성

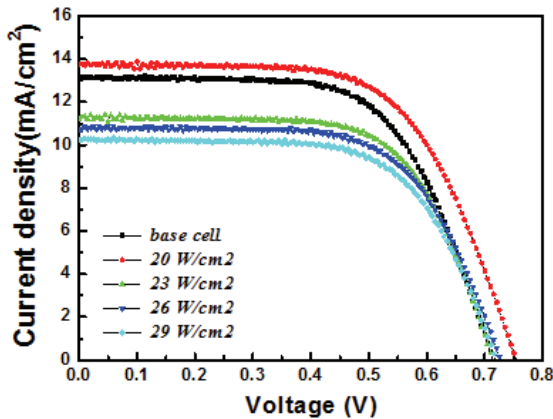


Fig. 1. Characteristics of DSSC using a-C:H AR coating films fabricated with various target power densities.

Table 1. Electrical characteristics of DSSC using a-C:H AR coating films fabricated with various target power densities.

	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	CE (%)
Base cell	0.707	13.3	62.3	5.8
20 W/cm ²	0.746	13.9	60.4	6.3
23 W/cm ²	0.708	11.4	63.9	5.2
26 W/cm ²	0.722	10.9	62.6	4.9
29 W/cm ²	0.715	10.3	62.9	4.7

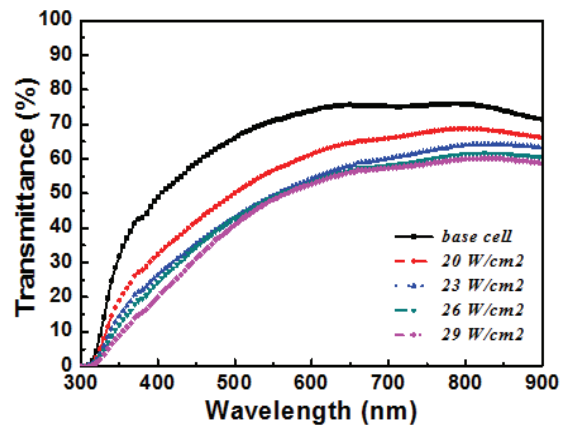


Fig. 2. Transmittance of a-C:H thin films fabricated with various target power densities.

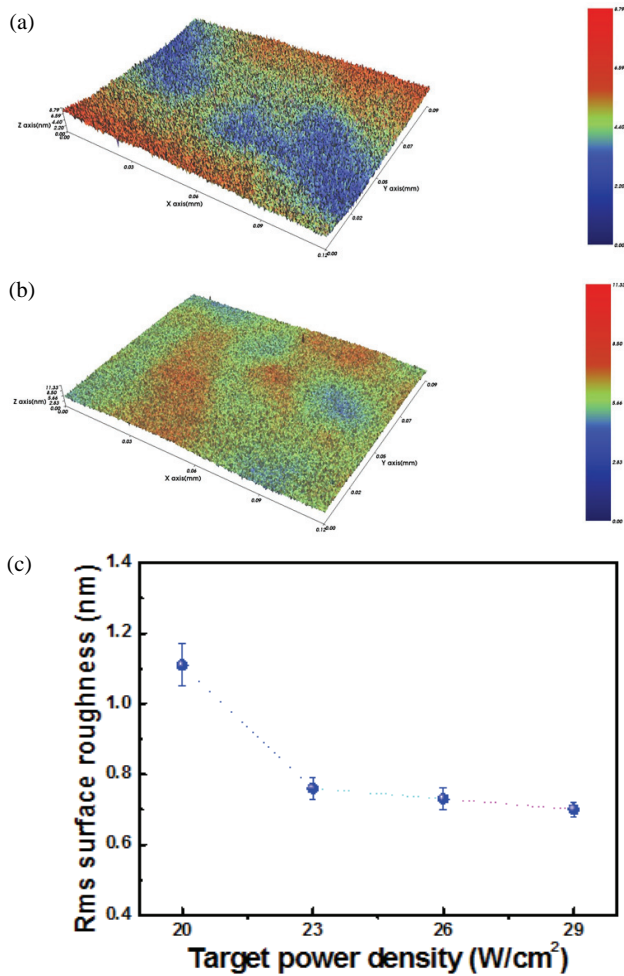


Fig. 3. 3D images of a-C:H thin film fabricated at the conditions (a) 20 W/cm², (b) 29 W/cm² target power densities, and (c) Rms surface roughness of a-C:H thin films fabricated with various target power densities.

되는 수소 이온들의 재충돌(re-sputtering) 효과를 증가시켜 박막 표면의 거칠기를 감소시킨다. 일반적으로 광 트래핑을 효율적으로 달성하기 위해서는 거친 경계면을 이용해 빛의 산란을 증가시켜야 한다. 결과에서 확인할 수 있듯이, 타겟 전력밀도에 따라 표면 거칠기 값이 감소되었다. 20 W/cm²에서 제작된 a-C:H 박막의 경우 다른 조건에서 보다 거친 표면을 가지기 때문에 광의 산란에 작은 영향을 작용했을 것이라고 판단되며, 결과적으로, 표면 거칠기 값이 감소에 따라 광 트래핑 효과가 낮아져 전력 변환효율(CE)이 20 W/cm²에서 제작된 a-C:H 박막을 적용한 셀보다 낮은 효율을 나타내었다고 판단된다 [14,15,18,19].

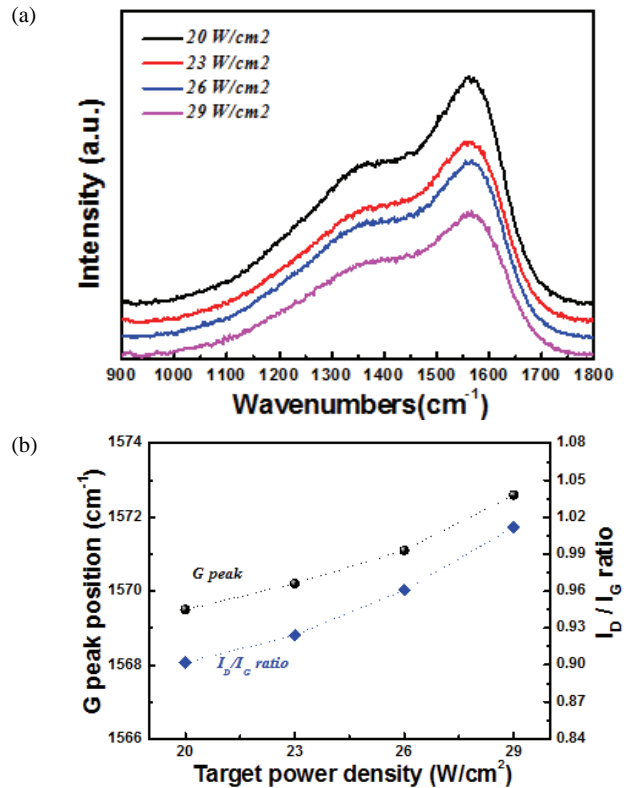


Fig. 4. (a) Raman spectra of a-C:H thin films fabricated with various target power densities and (b) the results of gaussian Raman fitting (G peak position and I_D/I_G ratio).

그림 4는 타겟 전력밀도에 따라 비대칭 마그네트론 스퍼터링으로 제작한 a-C:H 박막의 라만스펙트럼을 나타낸다. a-C:H 박막의 라만스펙트럼을 Gaussian fitting법을 이용하여 2개의 가우시안 곡선으로 deconvolution하였다. G 피크와 D 피크는 각각 1,390 cm⁻¹와 1,570 cm⁻¹ 근처에서 나타났다.

그림 4(b)에서 확인할 수 있듯이, G 피크는 타겟 전력밀도가 증가함에 따라 높은 주파수 범위로 이동하였으며, I_D/I_G 비율은 0.902에서 1.012로 증가하였다. 이러한 결과는 sp³ 대 sp² 결합된 탄소 배열 비율의 감소를 의미한다. 다시 말해 타겟 전력밀도의 증가는 박막 표면에서 이온이식과 재충돌을 증가시켰으며, 증가된 이온들의 활성화로 인해 박막은 더욱 치밀해지고 표면온도가 상승하면서 더욱 탄소의 함량을 증가시키기 때문에 박막에 sp³ 결합비율이 감소하고 상대적으로 sp² 결합수와 크기가 증가된다 [12-14]. 결과적으로, Beeman 등의 연구 결과에 따르면 박막 내 무질서도가 증가하게 되며, 타겟 전력밀도의 증가가 박막 내 sp³ 결합수를 감

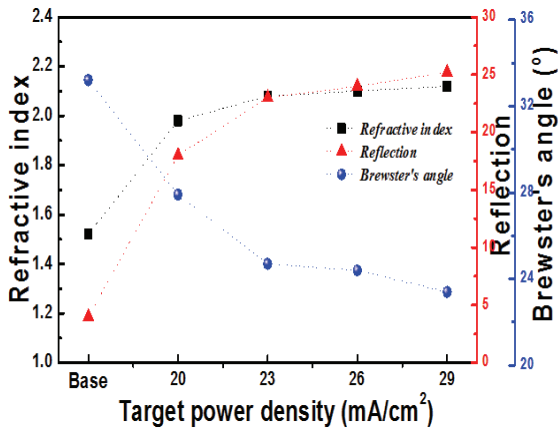


Fig. 5. Refractive index, reflection, and brewster's angle values of a-C:H thin films fabricated with various target power densities.

소시킨다는 것을 알 수 있으며, 이는 주로 sp^3 결합을 이루고 있는 수소의 함량이 낮아진다고 판단할 수 있으며, 투과도에 영향을 미칠 것이라고 판단된다.

그림 5는 타겟 전력밀도에 따라 비대칭 마그네트론 스퍼터링으로 제작한 a-C:H 박막의 굴절률, 반사도, 그리고 brewster's 각을 나타낸다. 결과에서 확인할 수 있듯이, 유리기판의 경우 굴절률, 반사도, 그리고 brewster's 각이 각각 1.5, 4, 그리고 33.2° 의 값을 나타냈다. 또한 타겟 전력밀도 증가에 따라 a-C:H 박막의 굴절률과 반사도는 각각 증가하였고, 그러나 brewster's 각은 타겟 전력밀도에 따라 그 값이 감소하였다. 일반적으로, brewster's 각의 경우 셀 내부로 들어오는 입사광을 포획하고 흡수를 증가시켜 효율적으로 빛을 셀로 전달하는 역할을 한다. 그림에서 확인할 수 있듯이, a-C:H 반사방지막의 경우 기존 유리기판보다 굴절률과 반사도는 증가하였고, brewster's 각은 감소하였다. 특히, 표 1과 그림 5의 결과에서 확인할 수 있듯이, 20 W/cm^2 에서 제작된 a-C:H 박막의 경우 굴절률, 반사도, 그리고 brewster's 각이 각각 2.0, 18, 그리고 28° 의 값을 나타내었고, 이때 염료감응형 태양전지의 가장 높은 효율을 얻었다. 결과적으로 반사방지막의 경우 유리기판보다 높은 굴절률과 반사도를 가지고 낮은 brewster's 각을 나타내었지만, 특정한 굴절률, 반사도, brewster's 각 값을 가지고 거친 표면 거칠기 값을 적용할 때 광 트래핑 현상을 유도할 수 있다고 판단된다. 본 연구에서 제안한 a-C:H 박막의 경우 20 W/cm^2 에서 제작된 a-C:H 박막은 염료감응형 태양전지의 효율 향상에 기여할 수 있는 것을 확인하였다.

4. 결론

비대칭 마그네트론 스퍼터링 시스템으로 증착한 a-C:H 박막의 경우 Raman 스펙트라 분석 결과 G 피크는 타겟 전력밀도가 증가함에 따라 높은 주파수 범위로 이동하였으며, I_D/I_G 비율은 0.902에서 1.012로 증가하였다. 또한 60 nm로 제작된 a-C:H 막의 투과율은 타겟 전력밀도가 증가함에 따라 다소 감소하는 경향을 나타내었고, 550 nm 영역에서 가시광선 투과율은 69%에서 58%로 감소했다. a-C:H 박막의 표면 거칠기 값은 타겟 전력밀도 증가에 따라 감소되었으며, Rms 표면 거칠기 값이 1.11 nm에서 0.71 nm까지 변화하였다. 광 트래핑을 효율적으로 달성하기 위해서는 거친 경계 면에서 빛의 산란을 증가시켜야 하는데, 결과에서 보듯이, 타겟 전력밀도에 따라 박막의 표면 거칠기 값이 감소되었다. 또한 타겟 전력밀도 증가에 따라 a-C:H 박막의 굴절률과 반사도는 각각 증가하였고, 그러나 brewster's 각은 타겟 전력밀도에 따라 그 값이 감소하였다. 결과적으로 20 W/cm^2 에서 제작된 a-C:H 반사방지 코팅을 사용한 염료감응형 태양전지는 CE, V_{oc} 및 J_{sc} 는 각각 약 8.6%, 5.5%, 및 4.5% 증가했다.

ORCID

Nam-Hoon Kim
Yong Seob Park

<https://orcid.org/0000-0001-5042-8214>
<https://orcid.org/0000-0001-5746-4146>

REFERENCES

- [1] L. H. Guo and N. Qu, *Anal. Chem.*, **78**, 6275 (2006). [DOI: <https://doi.org/10.1021/ac060351h>]
- [2] W. Lohmann and U. Karst, *Anal. Chem.*, **79**, 6831 (2007). [DOI: <https://doi.org/10.1021/ac071100r>]
- [3] M. Dequaire, B. Limoges, J. Moiroux, and J. M. Savéant, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 240 (2002). [DOI: <https://doi.org/10.1021/ja0170706>]
- [4] F. C. Walsh, *Pure Appl. Chem.*, **73**, 1819 (2001). [DOI: <https://doi.org/10.1351/pac200173121819>]
- [5] Z. Dai, F. Yan, J. Chen, and H. Ju, *Anal. Chem.*, **75**, 5429 (2003). [DOI: <https://doi.org/10.1021/ac034213t>]
- [6] N. G. Park and K. Kim, *Phys. Status Solidi A*, **205**, 1895 (2008). [DOI: <https://doi.org/10.1002/pssa.200778938>]
- [7] B. O'Regan and M. Grätzel, *Nature*, **353**, 737 (1991). [DOI: <https://doi.org/10.1038/353737a0>]
- [8] H. Greijer, L. Karlson, S. E. Lindquist, and A. Hagfeldt,

- Renewable Energy*, **23**, 27 (2001). [DOI: [https://doi.org/10.1016/S0960-1481\(00\)00111-7](https://doi.org/10.1016/S0960-1481(00)00111-7)]
- [9] F. Gao, Y. Wang, D. Shi, J. Zhang, M. Wang, X. Jing, R. Humphry-Baker, P. Wang, S. M. Zakeeruddin, and M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 10720 (2008). [DOI: <https://doi.org/10.1021/ja801942j>]
- [10] F. F. Sizov, N. I. Klyui, A. N. Luk'yanov, R. K. Savkina, A. B. Smirnov, and A. Z. Evmenova, *Tech. Phys. Lett.*, **34**, 377 (2008). [DOI: <https://doi.org/10.1134/s1063785008050052>]
- [11] N. I. Klyui, V. G. Litovchenko, A. G. Rozhin, V. N. Dikusha, M. Kittler, and W. Seifert, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **72**, 597 (2002). [DOI: [https://doi.org/10.1016/S0927-0248\(01\)00209-4](https://doi.org/10.1016/S0927-0248(01)00209-4)]
- [12] O. A. Hamadi, M. K. Khalaf, F. J. Kadhim, and B. T. Chiad, *Bulg. J. Phys.*, **41**, 24 (2014).
- [13] P. J. Kelly and R. D. Arnell, *Vacuum*, **56**, 159 (2000). [DOI: [https://doi.org/10.1016/S0042-207X\(99\)00189-X](https://doi.org/10.1016/S0042-207X(99)00189-X)]
- [14] T. You, O. Niwa, Z. Chen, K. Hayashi, M. Tomita, and S. Hirono, *Anal. Chem.*, **75**, 5191 (2003). [DOI: <https://doi.org/10.1021/ac034204k>]
- [15] V. Kulikovskiy, P. Bohac, F. Franc, A. Deineka, V. Vorlicek, and L. Jastrabik, *Diamond Relat. Mater.*, **10**, 1076 (2001). [DOI: [https://doi.org/10.1016/S0925-9635\(00\)00525-2](https://doi.org/10.1016/S0925-9635(00)00525-2)]
- [16] A. Czyzniewski, *Thin Solid Films*, **433**, 180 (2003). [DOI: [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(03\)00324-9](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(03)00324-9)]
- [17] A. Grill, *Surf. Coat. Technol.*, **94**, 507 (1997). [DOI: [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(97\)00458-1](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(97)00458-1)]
- [18] A. Grill, *Thin Solid Films*, **355**, 189 (1999). [DOI: [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(99\)00516-7](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(99)00516-7)]
- [19] C. H. Kiang, W. A. Goddard III, R. Beyers, and D. S. Bethune, *Carbon*, **33**, 903 (1995). [DOI: [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(95\)00019-a](https://doi.org/10.1016/0008-6223(95)00019-a)]