

## 나노 다공질 FTO 제작 및 광전변환특성 고찰

(Synthesis of Nanoporous F:SnO<sub>2</sub> Materials and its Photovoltaic Characteristic)

한덕우\* · 성열문\*\*

(Deok-Woo Han · Youl-Moon Sung)

### 요 약

본 연구에서는 염료 태양전지(Dye-sensitized solar cells; DSCs)에 적용하기 위한 나노-다공질의 FTO(F:SnO<sub>2</sub>) 재료를 Sol-gel 연소법을 이용하여 다양한 열처리 온도를 변수로 제작하였으며, 각각의 결과물들에 대한 물성적 특성을 고찰하였다. FTO nano-powder는 SnCl<sub>4</sub>-98.0[%]와 HF-48~51[%]가 교반된 것에 NH<sub>4</sub>OH를 Sol-gel법의 촉매로 사용하였고, 첨가제로써 Ketjen Black을 사용하였다. 얻어진 결과물에 대한 XRD 측정 결과, 열처리 온도가 상승함에 따라 SnO<sub>2</sub>의 회절각인 25.6°(2θ) 부근에서 강한 peak값이 나타났다. XPS 측정 결과에 의하면, 각각의 F 1s, Sn 3d, O 1s의 binding energy는 682, 484, 528[eV]에서 광전자 피크가 확인되었다. 열처리 온도가 증가함에 따라 표면적이 감소하며, pore size는 증가함을 BET 측정 결과로 알 수 있었다. 본 실험을 통해 열처리 온도조절에 따른 나노-다공성 FTO powder의 특성제어가 용이함이 확인되었고, Sol-gel 연소법에 의한 간단하고 효과적인 방법으로 나노-다공성 소재의 제작이 가능하여, DSCs의 응용에도 유용할 것으로 기대된다.

### Abstract

In this work, a new type of DSCs based on nanoporous FTO structure is being developed for research aimed at low-cost high-efficiency solar cell application. The nanoporous FTO materials have been prepared through the sol-gel combustion method followed by thermal treatment at 450~850[°C]. The properties of the nanoporous FTO materials were investigated by IR spectra, BET and TEM analyses, and the photovoltaic performance of the prepared DSCs were examined. It can be seen from the result that the nanoporous FTO exhibited good transparent conductive properties, well suited for DSCs application.

Key Words : 염료태양전지(Dye Sensitized Solar Cells), FTO, Sol-gel, Nanoporous Powder

### 1. 서 론

태양전지는 구성하는 물질에 따라 크게 무기 태양전지와 유기 태양전지로 나눌 수 있다. 현재의 상용 실리콘 태양전지는 무기 태양전지에 속하며, 높은 가격과 원료고갈 문제 및 고가의 공정설비, 복잡한 제조과정 등으로 실용적 측면에서 몇 가지 문제점을

\* 주저자 : 경성대학교 전기전자공학과  
 \*\* 교신저자 : 경성대학교 전기전자공학과 부교수  
 Tel : 051-620-4777, Fax : 051-624-5980  
 E-mail : ymsung@ks.ac.kr  
 접수일자 : 2008년 12월 8일  
 1차심사 : 2008년 12월 10일  
 심사완료 : 2008년 12월 24일

내포하고 있다. 유기물질을 포함하고 있는 유기 태양전지는 불안전성과 낮은 에너지 변환효율로 인해 아직까지는 순수 기초연구에 주력하고 있는 상황인데, 이들 가운데 광전기화학적 구조의 염료감응 태양전지(Dye-sensitized solar cells: DSCs)는 낮은 제조비용과 비교적 높은 에너지 변환 효율로 인해 많은 기업 및 연구자들로부터 관심을 받고 있다[1]. 현재 단일전지 효율 10[%]수준의 변환효율이 보고되고 있는 염료 감응 태양전지(DSCs)는 실리콘계 태양전지와 비교하여 공정과정의 단순화와 저가의 재료로 인해, 매우 낮은 가격(실리콘계의 약 1/3배)에 제작이 가능하며, 다양한 응용 가능성을 지닌 것으로 기대되고 있다[2]. DSCs에서 최근 이슈가 되는 분야 중 하나가  $TiO_2$ 를 비롯한 광전극에 관한 연구인데, 광전극에서의 전자 전달구조는 염료, 나노입자 반도체 산화물 그리고 전도성 전극의 구조와 밀접한 상관관계를 가진다. 염료분자에 의해 생성된 광전자는 나노입자 반도체로 주입되고, 반도체 계면을 통하여 확산되어 전도성 전극으로 수집된다. DSCs의 광전극 소재의 하나인 투명 전도성 산화막(Transparent Conductive Oxide; TCO)층은 낮은 저항과 표면 광 투과능, 그리고 높은 광전응답속도를 요구하게 되어 DSCs 효율적 관점에서 중요한 부분을 차지하고 있다. TCO 소재 중에서 DSCs에 보편적으로 사용되는 것은 fluorine-doped tin-oxide (FTO)이다. FTO층은 Physical Vapor Deposition (PVD) 혹은 Chemical Vapor Deposition (CVD) 방법으로 제작이 가능하나, CVD방식의 것이 성능이 우수하여 CVD로 주로 제작되고 있다. 그러나 어느 쪽이든 모두 제작비용이 높고 공정이 복잡하다는 문제점이 지적되고 있다[3]. 더욱이, DSCs의 효율적 수행에 있어서 TCO의 표면 상태는 광전자의 거동에 중요한 영향을 미친다. 염료로부터 발생된 광전자가  $TiO_2$ 의 산화물 반도체로 주입되는 과정은 femto초에서 pico초로 매우 빠르다. 이에 비해, 산화물 반도체에 주입된 전자는 아무런 방해받지 않고 나노입자 네트워크를 통하여 TCO층으로 순조롭게 전달되기 보다는  $TiO_2$ 의 수많은 표면 요철(凹凸) 구조에 트랩(trap)되거나 전도대로 다시 열적 방출되는 detrapp 과정을 거치게 된다. 한편, 전자가 산화

물 반도체의 표면 구조를 거쳐 전해질로 손실되는 재결합 속도는 micro, milli초로 다소 느리기 때문에 대부분의 광전자는 반도체 전도대로 주입되어 전자 전달에 참여하게 된다[4].

본 연구에서는 이러한 DSCs의 광전극 및 TCO로서의 응용이 가능한 나노-다공성의 FTO 재료를 Sol-gel 연소법을 통하여 제작하고자 한다. Sol-gel 법에 의해 제작된 FTO( $F:SnO_2$ )의 나노 크기의 입자를 가지는 powder를 제작하고, 제작과정 중 열처리 온도의 변화에 따라 FTO powder에 미치는 구조적 특성과 물성 등을 분석하였다. 그리고 제작된 FTO를 기반으로, DSCs 단일 셀을 제작하여 광전변환 특성 등에 대해 고찰하였다.

## 2. 실험 방법

나노 다공질의 FTO powder의 제작 공정은 Sol-gel법[5]으로 제작되었다. FTO powder의 제작 방법은 그림 1에 나타내었다. 나노 크기의 입자를 가지는 다공질의 FTO powder의 제작은 우선,  $SnCl_4$  (98.0[%]: Junsei Chem. Co., Ltd) 21.8[g]와 HF (49~51[%]: J.T.Baker Inc. Co., Ltd) 1.52[g]을 미열처리를 해주면서 재료 시약들을 10분간 교반시킨다. 그 후, FTO powder의 다공질 특성을 향상시키기 위해 Ketjen Black(EC 300J: Mitsibish Chem. Co., Ltd)을 1.6[g] 첨가 시키고, 다시 약 15분간 교반을 하여 3가지 물질이 잘 섞이도록 한다. 여기에 염기성의 촉매 용액인 Ammonium Hydroxide ( $NH_4OH$ ) 수용액 (Samchun Pure Chem. Co., Ltd) 20[ml]를 한 방울씩 떨어뜨려 주면서 용액을 Sol 상태로 변화시킨다. Sol 상태로의 진행을 위해 일정시간 교반시켜준 뒤, 완성된 Sol을 다시 120[°C]에서 120분간 건조시킨다. 마지막으로 이 건조물을 가열로를 이용하여 150분 동안의 열처리 과정을 거치고, 그 고체 결과물을 분말 형태로 만들게 되면, Sol-gel 법을 이용한 FTO powder가 완성된다. 이러한 Ketjen Black을 함유시킨 Sol-gel 연소복합법은 powder로의 소결과정시에 gel상태의 물질에 존재하는 ketjen black의 연소됨에 따라 그 공간이 형성된 결과로써, powder 내에 다공성의 특성을 지니게 하는 공정 방

## 나노 다공질 FTO 제작 및 광전변환특성 고찰

법이다.

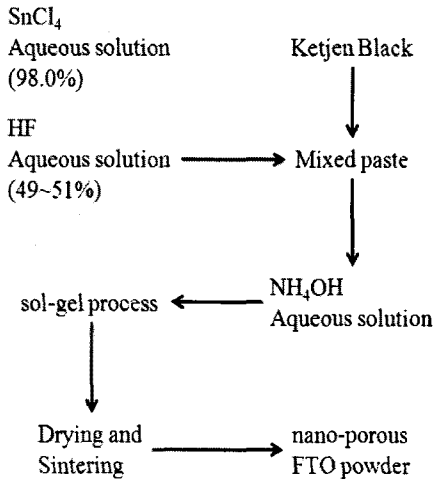


그림 1. nano-porous FTO powder 제작  
Fig. 1. Fabrication process of nano-porous FTO powder

### 3. 실험결과 및 고찰

#### 3.1 소결 온도에 따른 FTO powder의 제작

Sol-gel 연소법을 이용한 FTO powder의 제작 공정에서 소결 온도는 powder 입자의 크기나 다공성 등의 구조적 특성을 제어하는 매우 중요한 요인이 될 수 있다. 그리하여 본 실험에서는 소결 온도를 변수로 하여 다양한 온도 조건에서 FTO

표 1. FTO powder 제작 조건  
Table 1. Fabrication condition of FTO powder

	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)
SnCl <sub>4</sub> ([g])	21.8	21.8	21.8	21.8	21.8
HF([g])	1.52	1.52	1.52	1.52	1.52
Ketjen Black([g])	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6
NH <sub>4</sub> OH([ml])	20	20	20	20	20
Dry temperature([°C]) / time (min)	120 /120	120 /120	120 /120	120 /120	120 /120
Sintering temperature([°C]) / time(min)	450 /150	550 /150	650 /150	750 /150	850 /150

powder를 제작하였고, 그 외의 제작 조건들은 모두 일정하게 유지하였다. 표 1은 전체적인 제작조건을 정리한 것이다.

#### 3.2 제작된 FTO powder의 특성 측정 방법

제작된 Powder 상태의 반도체 산화물과 이를 기반으로 제작한 DSCs의 광전변환 특성을 고찰하기 위하여 다음의 실험적 방법들이 사용되었다. Powder 상태의 반도체 산화물의 결정 구조, 결정 성분과 결정 분말의 Grain size 측정을 위해 X-ray Diffraction(XRD; Rigaku Co., D/max 2100H, Japan)을 사용하였고, particle morphology와 particle size, 응집현상을 Field Emission Scanning Electron Microscope System(FE-SEM; FEI Co., Quanta 200 FEG, Netherlands)으로 관찰하였으며, 표면적 분석 장치(Brunauer-Emmet-Halenda; BET), Micromeritics Co., ASAP 2010, USA)를 이용하여 분말의 비 표면적과 pore size를 측정하였다. 제작된 powder의 정확한 성분 조사와 결합 농도는 X-ray photoelectron Spectroscopy(XPS; ESCALAB 220i-XL)를 사용하여 측정하였다.

#### 3.3 FTO powder의 결정

FTO powder의 결정 구조 및 입자의 크기는 X-ray Diffraction을 이용하여 측정하였다. 그림 2는 다양한 소결온도에 따라 제작된 FTO powder의 XRD 회절패턴을 보여준다. 그림 2에서 나타낸 바와 같이 FTO powder는 SnO<sub>2</sub>의 회절각인 26.5[°] 부근에서 강한 peak값을 나타내었다. 그러나 750[°C] 이상의 범위를 넘어서는 온도에서 소결된 FTO powder는 두드러진 회절각의 변화는 없지만, 높은 열에너지로 인해 FTO powder의 성분마저 연소가 되어 갈색의 powder 입자가 생성됨을 확인할 수 있었다. 그리고 가장 낮은 온도인 450[°C]에서 소결된 powder는 회절각의 peak값이 낮고 그 강도 또한 매우 약한 성향을 보임을 알 수 있었다. 이는 FTO powder의 결정 구성이 낮은 소결온도에서는 불안정

하게 생성됨을 알 수 있다. 또한 그림에서 나타낸 바와 같이 750[°C]의 소결온도에서 FTO powder의 peak값은 가장 강하고 높은 Intensity를 나타내고 있다. XRD 측정결과로부터 Grain size는 온도의 상승에 따라 입자의 크기가 커지는 것을 peak의 FWHM 값을 통해 확인되어졌다. FWHM이라는 것은 full width of half maximum을 의미하는 용어로서 반폭치 또는 반치전폭이라고도 한다. XRD 결과 그래프 안의 peak의 intensity의 반이 되는 지점에서의 두 점간의 거리를 수치로써 나타낸 것이다.

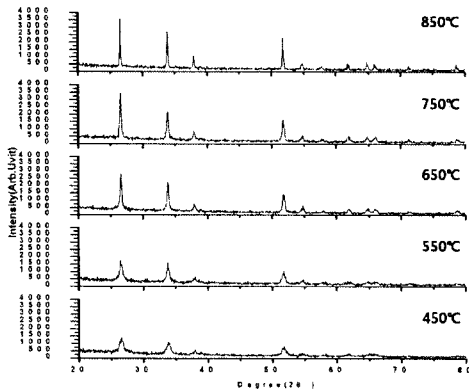


그림 2. 소결 온도에 따른 FTO powder의 XRD patterns  
 Fig. 2. XRD patterns of FTO powder for various heat-temperatures

### 3.4 FTO powder의 구조적 특성

Sol-gel 연소법을 이용하여 제작된 FTO powder의 구조적 특성은 FE-SEM, XPS 그리고 BET 분석 등을 통하여 고찰되었다. 그림 3은 FE-SEM으로 FTO powder의 표면 구조 및 응집 상태를 관찰한 결과이다. 소결 온도의 증가에 따라 FTO 입자의 크기는 커지고, 입자 간의 간격이 좁아져 입자간 접촉면이 증가하여 비 표면적이 감소하는 것으로 나타나서, powder의 다공성을 향상시킬 수 있음을 확인할 수 있다. 또한 입자의 크기가 증가하면서 입자 각각의 결정구조는 높은 온도 조건에서 더욱 결정형태를 보이는 것으로 나타났다.

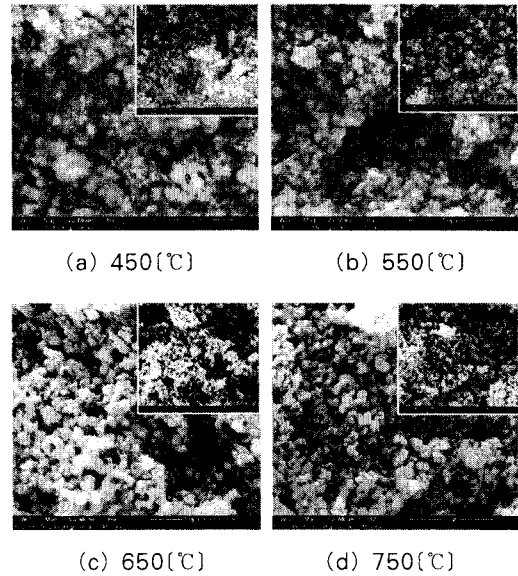


그림 3. 제작된 FTO powder의 FE-SEM 사진  
 Fig. 3. FE-SEM images of the fabricated FTO powder

그림 4는 소결 온도에 따른 FTO powder의 F 1s 성분의 [A%]의 비율을 나타내고 있다. FTO powder의 구성성분의 종류와 결합 에너지 및 각 성분 비율([A%])을 X-ray photoelectron spectroscopy를 이용해 분석하였다. XPS의 측정으로 Sn과 O의 구성비율과 특히 도핑된 F의 성분비율을 알 수 있었다. 제작된 FTO powder의 XPS 측정 결과, 결합 에너지 0~1,200[eV] 범위 내에서 Sn 3d, O 1s, F 1s 그리고 C 1s의 광전자 peak 값이 얻어졌다. 각각의 Sn 3d, O 1s, F 1s의 결합 에너지는 484, 528, 682[eV]에서 각각의 광전자 peak를 확인할 수 있었다. 그리고 C 1s의 성분을 모든 결과에서 확인할 수 있었는데, 그 이유는 Sol-gel 연소법 과정에서 함유되는 Ketjen black의 잔유성분이 검출되었을 가능성이 높은 것으로 생각된다[6]. 그리고 이 powder들의 제작완료 후, 대기 공기와의 접촉도 하나의 이유로 생각할 수 있다. 484[eV]에서 Sn 3d의 결합 에너지가 측정되는 이유는 SnO<sub>2</sub>에서의 결합 상태인 Sn<sup>2+</sup>에 기인된다[7].

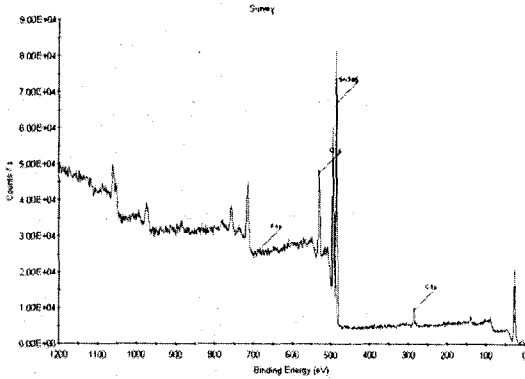


그림 4. 750[°C]에서 얻어진 FTO powder의 XPS spectra

Fig. 4. XPS spectra of the FTO powder obtained 750[°C] condition

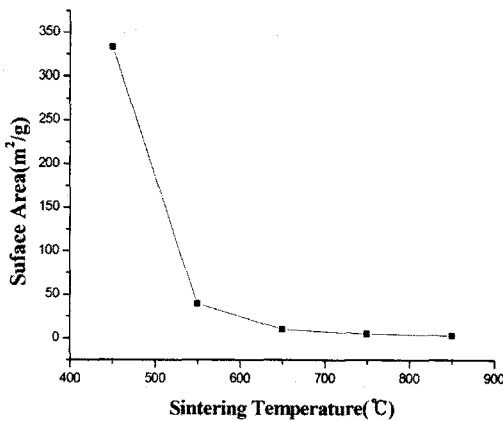


그림 5. 소결 온도에 따른 FTO powder의 비표면적  
Fig. 5. BET surface of FTO powder for various heat-temperatures

그림 5와 6은 각각 BET 분석기로 측정된 FTO powder의 비표면적과 pore size의 결과를 나타낸다. 제작된 powder는 소결 온도가 증가함에 따라서 비표면적이 감소하는 것을 알 수 있다. 그 이유는 FE-SEM의 결과에서도 알 수 있듯이 소결 온도의 증가는 그 입자들의 크기를 증대시켜 그 결과, 입자들 간의 접촉 면적이 증대된다. 이러한 입자간 접촉 면적의 증가는 단위 면적당 입자들 사이의 공간을 더욱 증대시키고, 비표면적의 감소로 나타난다. 또한 Sol-gel의 공정과정에서 함유시킨 ketjen black의

연소와 함께 제작된 powder에서는 모두 다공성을 가진다는 것을 확인할 수 있었다. 이에 반하여, 소결 온도에 따른 pore size는 온도의 증가에 따라 점점 커지는 결과를 가져왔다. 이에 대한 내용은 그림 6에서도 확인 할 수 있듯이, Adsorption과 Desorption 측정결과, 모두 동일한 결과를 나타내었다. 그러나 750[°C] 이상의 소결온도에 도달하면 증가하던 pore size는 다시 큰 폭으로 감소하였는데, 이는 일정 범위 이상의 높은 소결 온도에서는 입자의 응집 현상으로 인해, 입자 간의 다공질 공간을 감소되기 때문으로 사료된다.

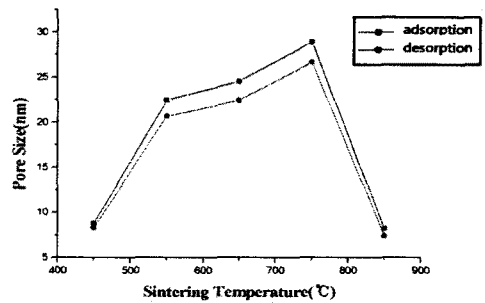


그림 6. 소결 온도에 따른 FTO powder의 pore size  
Fig. 6. Pore size of FTO powder for various annealing temperature

### 3.5 F:SnO<sub>2</sub> 기반의 DSCs 제작

그림 7은 FTO powder를 사용하여 5×5[mm] 크기로 제작된 DSCs의 샘플 사진이다. DSCs의 FTO 박막은 동일한 두께의 제작을 위하여 screen printing 공정을 사용하였으며, 전해질은 WWS, 염료는 N719와 FTO glass를 사용하여 제작되었다. 그리고 그림 8은 제작된 DSCs 샘플의 전류-전압 특성 곡선을 나타내고 있다. DSCs의 광전변환 특성은 광원 AM 1.5에서 2,400 Sourcemeter(KEITHLEY Co., Ltd)로 측정하였다. 전류-전압 특성곡선으로부터 Nano-porous FTO 기반의 DSCs 샘플(100[mW/cm<sup>2</sup>] 표면적 조건)에서 약 2[%] 정도의 변환 효율을 확인할 수 있었다.

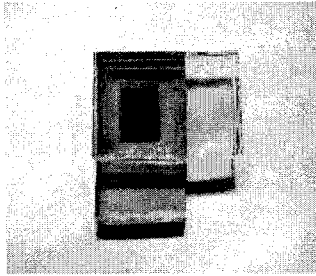


그림 7. nano-porous FTO 기반의 DSCs 샘플  
(cell size : 5X5(mm))  
Fig. 7. nano-porous FTO-based DSCs sample  
(cell size : 5X5(mm))

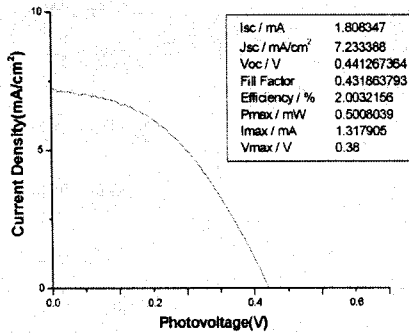


그림 8. FTO-based DSCs 샘플의 전류-전압 특성 곡선  
그림 8. I-V characteristics curve of FTO-based DSCs sample

#### 4. 결 론

본 연구에서는 Sol-gel 연소법을 이용하여, 다양한 소결 온도를 변수로 하여 제작된 나노 다공질 구조의 FTO powder를 제작하고, 제작된 FTO powder의 물성 및 광전변환 특성을 고찰하였다. 실험 결과, Sol-gel 연소법 공정과정에서의 열처리 온도는 제작되는 FTO powder의 결정성분이나 구조, 그리고 입자의 크기 등에 밀접한 영향을 주는 것으로 확인되었고, 연소공정의 첨가물로서 사용된 Ketjen black의 함유량 또한 FTO powder의 다공성과 결정구조에 큰 영향을 주는 것으로 나타났다. 얻어진 결과물에 대한 XRD 측정 결과, 열처리 온도가 상승함에 따라 SnO<sub>2</sub>의 회절각 25.6[°](2θ) 부근에서 강한 Peak 값이 나타났고, XPS 분석에 의하면, FTO의 F 1s,

Sn 3d, O 1s의 결합 에너지는 각각 682, 484, 528[eV]에서 광전자 피크를 확인할 수 있었다. 열처리 온도의 상승에 따라 비표면적이 감소하며, pore size는 증가함을 알 수 있었고, 열처리 온도로서 나노 다공성 구조의 FTO powder의 특성 제어가 용이함이 확인되었다. 본 연구 결과를 통해 Sol-gel 연소법에 의한 간단하고 효과적인 방법으로 나노-다공성 소재의 제작이 가능하며, 응용적 측면에서 나노 다공성 FTO 재료는 DSCs의 광전극에 활용될 수 있음을 확인하였다.

#### References

- [1] 柳田洋三等, “大阪大學先端科學イノベーションセンター 名譽教授・特任教授 關西學院大學理工學部 客員教授”, 薄膜太陽電池開發最前線 NTS出版, Mar 2005.
- [2] B. O. Regan, M. Grätzel, “A low cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO<sub>2</sub> films”, Nature, vol. 353, pp. 737-740, October 1991.
- [3] Alan E. Delahoy et al., “New technologies for CIGS photovoltaics”, Solar Energy, vol. 77, issue. 6, pp.785-793, December 2004.
- [4] A. Hinsch, J. M. Kroon, R. Kern, I. Uhlendorf, J. Holzbock, A. Meyer, and J. Ferber, “Long-term stability of dye-sensitised solar cells”, Prog. Photovolt. Res. Appl., vol. 9, issue. 6, pp. 425-438 October 2001.
- [5] Chi-Hwan Han, et al., “Synthesis of indium tin oxide (ITO) and fluorine-doped tin oxide (FTO) nano-powder by sol-gel combustion hybrid method”, Material Letter (Elsevier) vol. 61, no. 8-9, pp. 1701-1703, August 2007.

#### ◆ 저자소개 ◆

##### 한덕우 (韓惠宇)

1981년 7월 25일생. 2007년 경성대학교 공과대학 전기전자공학과 졸업. 현재 2008년 경성대학교 대학원 전기전자공학과 석사과정.

Tel & Fax : (051)620-4777

E-mail : dog2314@nate.com

##### 성열문 (成烈文)

1966년 11월 2일생. 1992년 2월 부산대학교 전기공학과 졸업. 1994년 2월 동대학교 대학원 졸업(석사). 1996년 8월 동대학교 대학원 졸업(박사). 1998년 7월 큐슈대학 Post-doc.(한국과학재단지원). 1999년 7월 큐슈대학 조수. 2006년 2월 미야자키대학 전기전자공학과 조교수. 현재 경성대학교 전기전자공학과 부교수.

Tel : (051)620-4777

Fax : (051)624-5980

E-mail : ymsung@ks.ac.kr