

실리콘 고분자 수지의 버클링을 통한 스틸기반 태양전지의 효율 향상

박영준* · 오경석**†

*포스코 광양연구소 표면처리 연구그룹
57807 전라남도 광양시 폭포사랑길 8
**인하공업전문대학 화공환경과
22212 인천광역시 미추홀구 인하로 100
(2019년 2월 28일 접수, 2019년 4월 15일 채택)

Buckling Formation on Steel-Based Solar Cell Induced by Silicone Resin Coat and Its Improvement on Performance Efficiency

Young Jun Park* and Kyeongseok Oh**†

*POSCO Kwangyang R&D Center, 8, Pokposarang-gil, Gwangyang-si, Jeollanam-do, 57807, Korea

**Department of Chemical and Environmental Technology, Inha Technical College, 100, Inha-ro, Michuhol-gu, Incheon, 22212, Korea

(Received 28 February 2019; accepted 15 April 2019)

요 약

스테인리스 스틸을 사용한 태양전지는 효율성이 낮지만, 패시베이션을 방지하는 목적의 추가적인 막을 설치하지 않아도 되는 장점을 가지고 있다. 본 연구에서는 스테인리스 스틸을 기반으로 하는 a-Si:H 박막 태양전지 제조에 고분자 재료인 실리콘 수지를 도입하였다. 실리콘 수지의 사용 목적은 스틸표면의 평탄화와 전기 절연성을 도입하는 것이다. 초기 공정에서, 스테인리스 스틸의 표면에 실리콘 수지를 스펀코팅을 통해 2~3 μm 두께로 코팅하였다. 이후 증착법을 이용하여 알루미늄 박막 코팅을 시도하였다. 알루미늄 증착시, 마이크로미터 크기의 실리콘 수지 표면위에 버클링이 형성되었다. 형성된 실리콘 수지 위로 반도체층 도입 등 추가적인 박막 공정을 실시하였으며, 박막층에 유지된 버클링은 광산란 효과를 증가시켜 태양전지의 효율 향상으로 연계되었음을 알 수 있었다.

Abstract – Even though stainless steel foil is not a highly efficient material for film-type solar cell, it has strong passivation capability without additional process. In this study, silicone resin was employed during a-Si:H thin film solar cell fabrication for the purpose of planarization and electrical insulation. In the first stage of process, silicone resin was coat onto the stainless steel (STS) using spin coater with thickness of 2~3 μm and followed by aluminum deposition using ion beam application. Unexpectedly buckling was formed during aluminum deposition process. After subsequent fabrication processes, solar cell performance was evaluated. In voltage-current data, slight increase of cell performance was obtained and interpreted by the increase of light scattering.

Key words: Buckling, Stainless steel, Silicone resin, Efficiency, Solar cell

1. 서 론

태양전지 1세대는 실리콘 웨이퍼에 서로 다른 불순물을 도핑한 p형 반도체와 n형 반도체를 접합한 p-n 접합체로 구성되며, 상업적으로 가장 많이 사용되었다[1]. 태양전지에 사용되는 p-n 접합 반도체에 일정 수준 이상의 태양광을 조사하면, 반도체내 전자들은 자유롭게

이동할 수 있는 가전자대로 여기된다. 이때, 생성된 전자와 정공은 각각 반대쪽에 위치한 전극으로 이동하여 기전력을 발생시킨다. 태양전지 1세대의 장점으로는 높은 에너지 전환효율로 알려져 있으며, 단점으로는 전기 제조공정의 복잡성과 이로 인한 높은 제조비용을 들 수 있다[1]. 태양전지 2세대는 박막형으로 알려져 있다. 기판위에 순차적인 박막층을 적층하는 형태로 제조된다. 초기 박막형 태양전지는 유리 기판에 사용되는 것이 제안되었다. 그러나, 유리 기판은 충격에 약하고, 연속공정 적용이 어렵다는 단점을 가지고 있다[2]. 유리 기판을 대신하여 금속재질의 활용이 시도되었다. 금속재질 중 대표주자는 스틸 소재를 들 수 있다[3,4]. 특히, 스테인레스 스틸 (STS)을 기판으로 사용하는 태양전지의 제조는 다양한 곡면에 적용

† To whom correspondence should be addressed.

E-mail: kyeongseok.oh@inhac.ac.kr

‡ 이 논문은 연세대학교 설용건 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다. This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

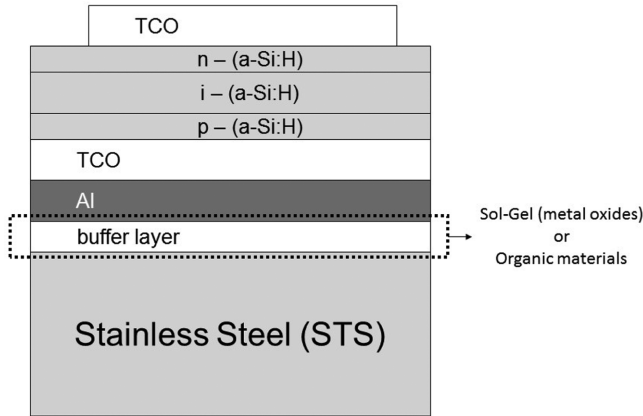


Fig. 1. Exemplary structure of solar cell fabricated on stainless steel substrate.

이 가능하다는 장점이 있기에 태양전지 이외에도 디스플레이와 전자 장비로 영역이 확대되고 있다. Fig. 1에서 STS 기판으로 제조되는 태양전지 구조의 일례를 나타내었다[3].

STS는 열팽창계수가 낮으며, 고분자를 STS 기판위에 사용할 경우에도 높은 화학 안정성을 갖고 있으며, 고온 응용성이 뛰어나다. 또한, STS 기판을 사용할 경우에는 고분자 기판을 사용하는 경우와 비교하여 산소와 수분을 통과하지 못하게 하는 장점이 있기 때문에 박막형 태양전지에 추가적인 패시베이션(passivation)이 필요 없다[3,4]. 그러함에도 불구하고 STS는 공정상의 특징으로 인하여, 고유의 성질인 표면이 거칠다는 단점을 갖고 있다. 주로 압연 롤 진행 방향으로 미세한 줄무늬와 홈이 약 0.1 μm 에서 수 μm 까지 나타나 있다[3]. 따라서, 박막형 태양전지를 제조하기 위해서는 먼저 STS 표면에 평탄화 작업이 필요하다. 또한 STS는 높은 전기전도도로 인하여 절연 코팅도 필요하다. 절연층을 만드는 방법으로는 금속산화물의 박막을 형성하는 졸겔법(sol-gel method)이 시도되었었다[3]. 졸겔법으로 코팅한 이후 전극과 투명전극을 적층한 후 최종에는 산용액(acid)을 이용한 에칭공정이 진행되었다. 에칭공정이 필요한 이유는 광산란 효과를 높이기 위한 것으로 텍스처링(texturing)이라고도 하며, 태양전지의 효율을 높이려는 목적도 가지고 있다. 이전에 발표된 결과는 STS 기판에 평탄화를 위한 졸겔법 코팅시 약 4.9% 향상, 졸겔법과 함께 텍스처링이 도입된 에칭공정 도입으로 약 5.6% 향상되었다[3]. 본 연구는 이전에 발표되었던 STS 기판을 이용한 태양전지 제조공정 중 에칭공정을 보완하려는 목적도 가지고 있다. 에칭공정의 단점으로는 산패부 발생과 연속공정시 진공상태 유지의 어려움을 들 수 있다.

본 논문에서는 STS 기판의 평탄화와 절연효과를 기대하며, 고내열성 실리콘수지를 STS에 코팅을 시도하였다. 여기서 언급된 실리콘수지는 고분자 소재이며, 무기물인 실리콘 기판과는 관련이 없다[5]. 그런데, 이후 연속된 알루미늄 증착공정을 통해 실리콘수지 표면에 요철이 발생하였다. 이 요철형태의 구조를 버클링(buckling)이라 하며, 표면의 버클링 구조로 인하여 에칭공정을 거치지 않고도 텍스처링이 구현되었다는 장점을 가지게 되었다. 결국 실리콘 수지의 코팅을 통해서 STS 기판의 평탄화 및 절연 효과와 함께 마이크로 크기의 버클링까지 함께 구현되었다. 버클링 효과에 대해서는 기존에 발표된 졸겔법으로 절연코팅 된 태양전지와 비교하여 태양전지 성능을 비교하였다.

Table 1. Characteristics of Silres REN60, silicone resin [5]

Characteristics	Silres [®] REN60
Main functionality	Butoxy
Silicon dioxide content based on resin (wt.%)	54
Degree of crosslinking (%)	66
Substituent type	Phenyl, methyl
Phenyl/methyl ratio	0.82
Molecular weight (Mw)	20,000~60,000
Resin solids (wt.%)	60
Solvent	xylene
Specific gravity	1.05
Viscosity (mm^2/s)	45-75
Flash point ($^{\circ}\text{C}$)	25

2. 실험

2-1. 박막 제조

STS 포일(foil)은 포스코에서 생산하는 127 μm 두께의 전극용 스틸(STS-430, POSCO solar grade)을 사용하였다[3]. STS-430 위에 내열성 고분자 소재인 실리콘 수지(Wacker, Silres[®] REN60)를 코팅하여 절연층을 형성하였다[5]. 실리콘 수지의 물성에 대해서 Table 1에 제시하였다[5]. 계속하여 절연층 위에 금속산화층, 금속전극 물질, 투명전극 물질을 증착한 후 열처리 및 압력을 가하여 금속전극과 투명전극을 제조하였다. 선택된 실리콘 수지는 a-Si 태양전지 공정 온도인 200~250 $^{\circ}\text{C}$ 에서도 열분해되지 않는 조건을 고려하여 선정하였다. STS-430 재질의 조도(surface roughness, Ra)치는 2~3 μm 이며, 실리콘 수지의 두께가 3~10 μm 로 제조되기 위하여 슬롯다이코팅(slot die coating) 장비를 사용하였다. 실리콘 수지 코팅 후 100~150 $^{\circ}\text{C}$ 에서 건조하였다. 비교를 위한 산처리 에칭공정에는 STS-430 위에 졸겔법(Sol-Gel method)을 이용하여 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 박막을 형성시켰다[3]. Ag 금속전극층을 300 nm 두께로 형성하였다. 그리고 ZnO:Ga 투명전극층을 1200 nm 두께로 형성하였다. 추가적으로, 질산을 사용하여 텍스처링을 시도하였다.

2-2. 이온빔 증착

태양전지는 Fig. 1에서 나타낸 바와 같이 Al bottom electrode / back reflector / p-Si:H / i-Si:H / n-Si:H / transparent top electrode로 구성되었다. STS-430 기판 위에 실리콘 수지를 코팅한 후 200 $^{\circ}\text{C}$ 에서 1시간동안 어닐링(annealing)하였다. 이후 이온빔을 통해 알루미늄(Al) 전극을 증착하였다. 이온빔 작동 조건은 3×10^{-6} Torr 진공조건을 가진 챔버(chamber)에서 5×10^{-3} Torr 운전조건을 유지하였다. Al 박막층은 20~200 nm 두께로 150~250 $^{\circ}\text{C}$ 에서 형성시켰다. 챔버 하부의 크루시블(crucible)에서 이온빔의 전류를 증가시키면 용융된 Al 증기가 발생된다. 이때 STS 기판은 가열하지 않고, 증착속도는 0.5 nm/s 이하로 조절하였다. 이후 Ga이 도핑된 ZnO (ZnO:Ga)이 TCO 및 back reflector로 사용되었다. 투명전극은 RF-Magnetron sputtering (Road-locked chamber) 증착법으로 Ga_2O_3 가 3~8 wt.% 포함된 ZnO 다결정 타겟을 사용하였다. ZnO:Ga 투명전극 박막은 600~1200nm 두께로 형성되었으며, 가시광선 투과율은 90% 이상, 비저항값은 $2 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ 이상을 나타내도록 조절하였다. Window 층으로는 30 mm n-type a-Si:H 가 사용되었다.

2-3. 분석과 성능 평가

박막의 두께 측정은 SEM을 통해서 확인하였다. 표면 분석을 위해서는 광학현미경(OLYMPUS DSX510), 주사전자 현미경(SEM, scanning electron microscopy, PHILIPS/FEI SIRION-400), 그리고 원자간력 현미경(AFM, atomic force microscopy, MultiMode Scanning Probe Microscope)을 사용하였다. 태양전지 성능은 제논램프(Xenon lamp)와 air-mass 필터를 이용한 solar simulation (XEC-301S, SAN-EI Electric Co. Ltd.)을 사용하였다. 인공 태양광원 상에서 박막 태양전지의 광상태에 따른 I-V 특성을 측정하기 위하여 소스미터(Keithley 2400 SourceMeter, Tektronix, Inc.)와 PC를 연동하여 V_{oc} (개방전압), J_{sc} (단락전류밀도), 그리고 FF(fill factor, 채움인자)를 측정하였다. 이런 특성 요소들은 전류밀도-전압 곡선에서 정의된다. Diode 구조의 태양전지에서 빛을 흡수하면 흡수한 에너지에 의해 전자-정공쌍이 분리하여 전자는 n-층으로 정공은 p-층으로 분리된다. 이때 전압이 발생된다. 이 전압차가 0인 점이 개방전압(V_{oc})에 해당된다. 양단 사이의 저항성분(load)이 연결되어 닫힌 회로가 되면 단락전류(J_{sc})가 흐르게 된다. J_{sc} 를 면적으로 나누어 주면 단락전류밀도(J_{sc})가 된다. 또한 이 특성곡선에서 최대출력 값을 $V_{oc} \times J_{sc}$ 로 나눈 값을 FF로 정의한다. 그리고 Eff(efficiency)는 아래와 같이 정의할 수 있다.

$$\eta(\%) = \frac{V_M J_M}{P_{input}} \times 100 = \frac{V_{oc} J_{sc} FF}{P_{input}} \times 100(\%) \quad (1)$$

3. 결과 및 고찰

본 연구에서는 STS 기판을 사용하여 박막형 태양전지를 제조하는 방법을 소개하였다. STS의 경우, 제조공정의 특수성으로 인하여 표면이 고르지 못하다는 단점을 가지고 있다. 연구에 사용된 STS-430 제품의 표면은 Fig. 2에서 나타내었다. 압연 롤 방향인 가로방향으로 짙은 색으로 구별되는 선과 흠이 불규칙적으로 나타나 있다.

Fig. 3에서는 STS-430 기판위에 박막형 태양전지를 제조한 개념도를 나타내었다. Fig. 3(a)는 이전 논문에서 sol-gel 법을 활용한 박막제조를 나타내었다[3]. Sol-Gel 박막은 STS-430 기판 표면의 깊게 파인 부분을 보완하기 위한 일종의 평탄화 방안으로 SiO_2 를 STS 위에 박막형태로 제조하였다. 그리고 SiO_2 위에 Al를 이온빔을 활용하



Fig. 2. Surface image of SST-430. Horizontal lines as well as deep scratches were observed, which is typical in case of flat-rolled product.

여 박막을 입혔다. 이중 금속 물질간의 접합에 대해서만 살펴본다면, 즉 Al 박막과 STS 표면과의 접착성을 높이기 위하여, STS 위에 표면 처리를 이용한다. 또한 앞서 소개하였듯 STS 기판 위에 SiO_2 를 박막형태로 입히기 위해서는 Al_2O_3 를 함께 사용하여 접착성을 높인 연구결과도 보고되어 있다[3]. 계속하여 3번째 층에는 반도체 박막($ZnO:Ga$)을 올렸다. 이와 비교하여 Fig. 3(b)에서는 STS-430 기판위에 SiO_2 대신 절연성 고분자 재료인 실리콘 수지를 사용한 공정을 나타내었다. STS-430 기판위에 첫 번째 층에 실리콘 수지를 입히고, 두 번째 층에 이온빔을 이용하여 알루미늄 박막을 제조하였다. 이때, 버클링이 형성된다. 버클링이 형성된 표면에 세 번째 층에는 반도체를 올린 형태를 나타내었다. 이후 식각공정은 생략되었다. 결과적으로 sol-gel법으로 제조한 경우와 유사한 텍스처링 효과가 진행된 결과를 얻게 된 것을 나타내었다.

3-1. 버클링 현상

버클링은 실리콘 수지로 인해서 발생된다. STS-340 표면에 실리콘 수지를 스핀 코팅 한 후 이어서 어닐링(annealing)을 수행하였다.

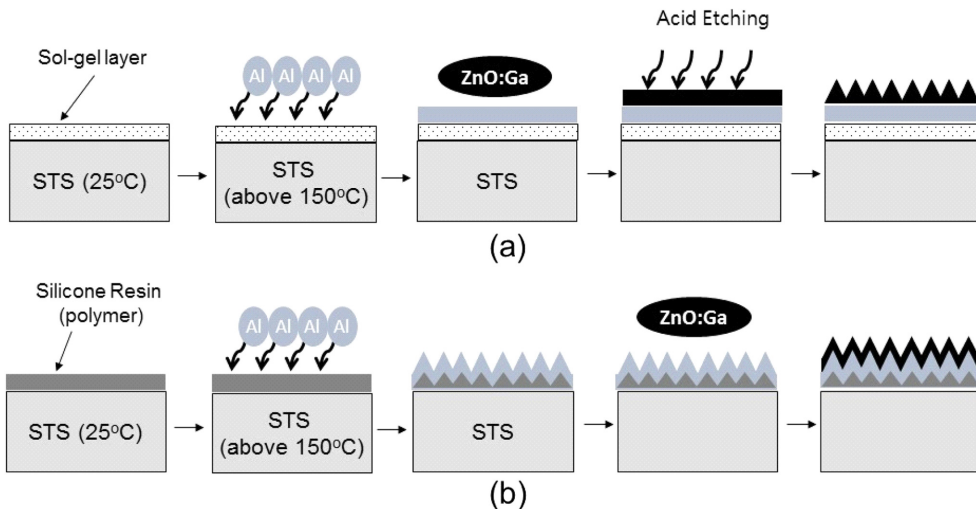


Fig. 3. Conceptual diagram of current solar cell fabrications. It should be noted that the comparison of solar cells were the material substitution of oxides buffer layer by silicone resin in this study. (a) Planarization by sol-gel method, (b) Planarization by silicone resin application.

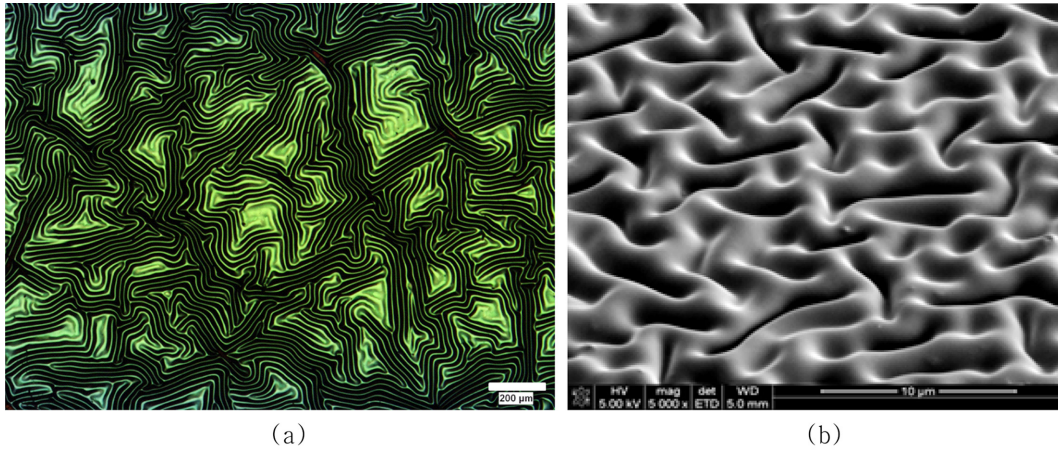


Fig. 4. Surface images of silicone resin coated STS-430 observed by (a) optical microscope and (b) scanning electron microscope.

아닐링 조건은 200 °C에서 3분 열처리 후, 상온으로 6분간 냉각하였다. Al 박막이 실리콘 수지위에 코팅되어 구조적으로 STS-430과 Al 박막 사이에 감금(confinement)조건이 만들어진 상태에서, 냉각으로 인한 수축응력(compressive stress)에 의해서 형성된 것으로 여겨진다[6-9]. 즉, 실리콘 수지가 코팅된 상태에서 고분자 소재는 열에 의해 팽창상태가 된다. 표면이 팽창된 상태, 즉 고온에서 늘어난 상태에서 Al 코팅이 이어진다. 아닐링 이후 냉각조건은 Al 박막과 실리콘 수지의 수축으로 이어지고 수축과정에서 응력이 발생되기에 버클링이 생성되는 것으로 이해된다[6,7]. 수축응력은 Al 박막보다는 실리콘 수지가 더 크게 작용하였다고 이해된다. 냉각되었다가 박막 표면의 온도를 올릴 경우 버클링이 사라질 수도 있다. 그러나, 다시 냉각된 조건하에서는 버클링이 다시 발생된다[6,7]. 보고된 바에 의하면, PDMA (polydimethylsiloxane)의 경우 고분자의 가교 정도가 증가하거나, 필름두께가 두꺼워 질수록 버클링의 파장이 늘어나는 것으로 보고 하였다. 아래의 식은 대표적인 버클링 해석에 사용된다[8].

$$\lambda_c = 2\pi h_f \left[\frac{(1-\nu_s^2)E_f}{3(1-\nu_f^2)E_s} \right]^{1/3} \quad (2)$$

여기서, λ_c 는 버클링의 파장을 의미하며, h_f 는 필름두께를 나타낸다.

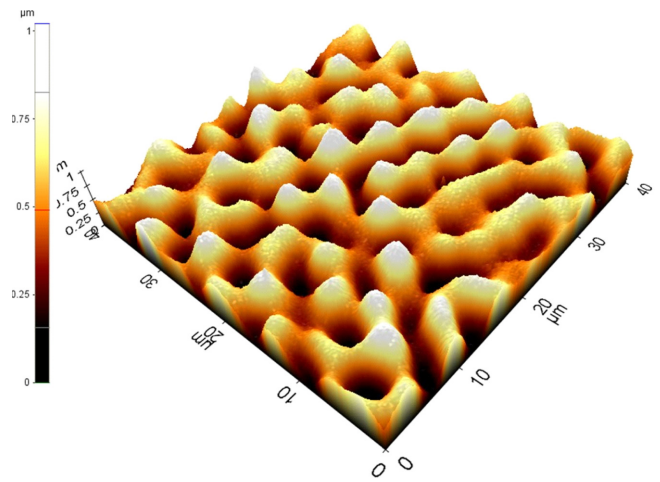


Fig. 5. FM image of the surface of silicone resin fabricated.

E 와 ν 는 탄성계수(elastic modulus)와 Poisson's ratio를 나타내며, 아래첨자 f, s 는 각각 필름(film)과 기판(substrate)을 나타낸다. 식 (2)을 통해 버클링 파장과 박막의 두께는 비례관계를 나타내고 있다. 비례

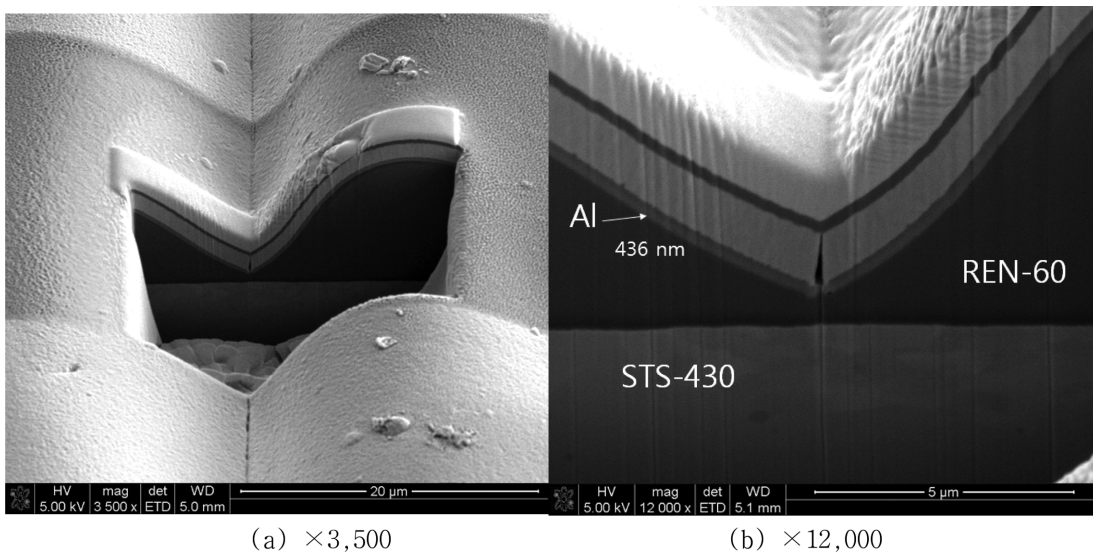


Fig. 6. Cross-sectional images of buckled solar cell taken by SEM.

Table 2. Performance data of solar cell fabricated with silicone resin

Item	Prior study [3]		This study (silicone resin buckling)
	Before TCO etching	After TCO etching	
Voc (V)	0.72	0.793	0.82
Jsc (mA/cm ²)	13.58	11.58	12.35
FF(%)	50.0	61.2	59.1
Eff (%)	4.88	5.62	5.99

관계는, 박막 두께가 20 mm 까지라는 제한된 영역에서 적용되었다[6]. 본 실험에서는 2~3 μm의 실리콘 수지가 코팅되었으며, 마이크로 범위의 높이와 과장을 가진 버클링이 형성되었다.

Fig. 4에서는 실리콘 수지를 코팅한 이후 알루미늄 코팅과정을 통해서 버클링이 형성된 표면을 나타내었다. 현미경과 주사전자현미경(SEM)으로 버클링이 형성된 것을 확인하였다. Fig. 4의 버클링의 크기는 그림 하단의 스케일바(scale bar)를 통해서 알 수 있으며, 각각 200 μm와 10 μm가 사용되었다. 버클링의 형태는 규칙적이지는 않으나, 이미지 전체적으로 고르게 형성된 것을 알 수 있다. Fig. 5에서는 원자간력 현미경(AFM)으로 관찰된 이미지를 나타내었다. 여기에서도 수 μm의 버클링 크기가 측정되었다.

Fig. 6에서는 태양전지 단명을 주사전자 현미경으로 찍은 사진을 나타내었다. 박막에 형성된 층은 아래부터 위 방향으로 STS-430, REN-60, Al, TCO, 그리고 반도체층 등을 나타내고 있다. Fig. 6(b)에 STS-430, REN-60, 그리고 Al 층을 표시하여 나타내었다. Fig. 6를 통해서, 실리콘 수지 층이 STS-430과 층분리는 일어나지는 않았음을 알 수 있었다. 또한, 버클링이 일어난 곡면을 따라서 순차적으로 형성된 박막들이 고르게 층을 이루고 있음을 알 수 있었다. 박막형 태양전지의 박막층 중 TCO에는 ZnO:Ga이 사용되었다[10,11].

Fig. 7과 Table 2에서는 태양전지 성능 결과를 나타내었다. Fig. 7에서는 V-I 측정에서 curve 형태가 전형적인 형태로 나타내었다. Table 2에서 정리한 내용은, 기존에 STS 기판을 이용한 태양전지에 줄겔법을 이용한 평탄화 공정과 산처리기를 통한 예칭공정을 사용한 경우의 태양전지 효율을 비교한 값을 함께 제시하였다. 앞서 언급하였듯 TCO 표면에 텍스처링이 포함되지 않은 경우와 비교하였을 때, 줄겔법과 예칭공정을 통한 텍스처링 결과는 5.62% 향상되는 결과를 나타내었다[3]. 한편, 실리콘 고분자 수지를 사용한 태양전지의 경우, 성능평가에서 5.99% 향상되는 결과를 얻었다.

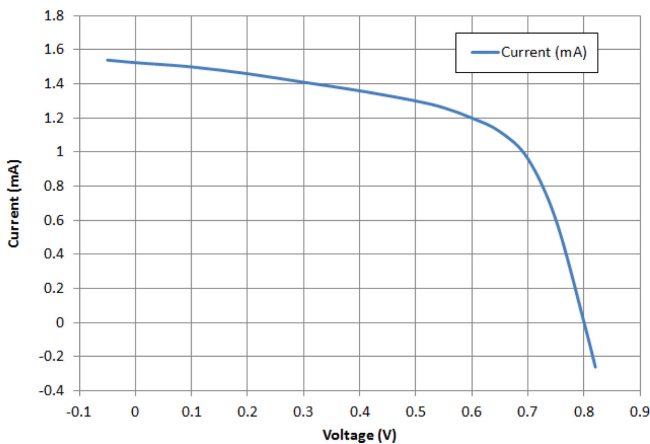


Fig. 7. Performance (current-voltage) data of silicone resin coated solar cell. Efficiency is recorded to 5.99%.

4. 결 론

박막형 태양전지는 2세대 태양전지로 분류된다. 본 연구에서는 스테인레스 스틸(STS) 기판을 사용하여 박막형 태양전지를 제조하였다. STS 기판은 STS 제조공정상 표면이 거칠게 만들어지는 특성을 가지고 있다. STS 기판을 이용하여 태양전지를 구성할 경우, 일반적으로 거친 표면의 평탄화 작업과 함께 STS가 가진 전기전도성을 차단하는 절연체를 코팅한다. 본 연구에서는 절연성 고분자소재인 실리콘 수지를 STS 기판위에 스프인코팅을 통해 박막형태로 도입하였다. 이후 실리콘 수지층 위로 알루미늄 증착, TCO 박막, 그리고 반도체 박막, 그리고 TCO 박막 등의 공정을 거쳐 태양전지를 제조하였다. 특이하게도, 코팅된 실리콘 수지위에 알루미늄 증착시 실리콘 수지의 도입으로 인한 버클링이 형성되었다. 버클링이 구현된 표면은 연속된 반도체 박막 코팅에서도 버클링 형태가 유지되었다. 이전에 보고되었던 STS 기반 태양전지 표면의 인위적인 텍스처링 효과를 위하여 산처리 공정을 도입했던 결과와 비교하여, 실리콘 수지로 인한 버클링은 자발적인 텍스처링으로 이어졌다. 이후 태양전지의 성능평가를 거쳐, 버클링 효과가 포함된 태양전지의 효율은 텍스처링이 포함되지 않은 태양전지에 비하여 5.99% 향상된 결과를 나타내었다. 본 연구를 통해, STS 기판을 사용한 태양전지 제조공정에서 고분자 소재인 실리콘 수지를 활용한 공정도 고려될 가능성을 제시하였다. 한편, STS 기판 박막형 태양전지의 상업화를 위해서는 추가적인 박막형 태양전지의 강도를 향상시키려는 연구도 함께 진행해야 할 것으로 사료된다.

References

1. <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>.
2. Jäger, K., Isabella, O., Smets, A. H. M., van Swaij, R. A. C. M. M. and Zeman, M., Solar Energy Fundamentals, Technology, and Systems,” *Deft University of Technology*, 163-205(2014).
3. Yun, S. J., Lee, Y. J., Lim, J. W., Yun, J. H., Baek, J., Kim, K. B. and Park, Y. J., “Insulating Oxide Buffer Layer Formed by Sol-gel Method for Planarization of Stainless Steel Substrate of a-Si:H Thin Film Solar Cell,” *Materials Research Bulletin*, **47**, 3044-3047(2012).
4. Lee, Y. J., Yeon, C. B., Yun, S. J., Lee, K.-S., Lim, J. W., Kim, K.-B. and Baek, J., “High Roughness Ag Back Reflector on a Metal Underlayer for Thin Film Solar Cell Applications,” *Materials Research Bulletin*, **48**, 5093-5098(2013).
5. <https://www.wacker.com/cms/en/products/product/product.jsp?product=10109>.
6. Bowden, N., Brittain, S., Evans, A. G., Hutchinson, J. W. and Whitesides, G. M., “Spontaneous Formation of Ordered Structures in Thin Films of Metals Supported on An Elastomeric Polymer,”

- Nature*, **393**, 146-149(1998).
7. Hendricks, T. R. and Lee, I., "Wrinkle-free Nanomechanical Film: Control and Prevention of Polymer Film Buckling," *Nano Letters*, **7**, 372-379(2007).
 8. Hyun, D. C. and Jeong, U., "Substrate Thickness: An Effective Control Parameter for Polymer Thin Buckling on PDMS Substrates," *Journal of Applied Polymer Science*, **112**, 2683-2690(2009).
 9. Takahashi, M., Maeda, T., Uemura, K., Yao, J., Tokuda, Y., Yoko, T., Kaji, H., Marcelli, A. and Innocenzi, P., "Photoinduced Formation of Wrinkled Microstructures with Long-Range Order in Thin Oxide Films," *Adv. Mater.*, **19**, 4343-4346(2007).
 10. Minami, T., New N-type Transparent Conducting Oxides, *MRS Bull.*, **149**, 38-44(2000).
 11. de Souza, A. G, Davolos, M. R., Masaki, N., Yanagina, S., Morandeira, A., Durrant, J. R., Freitas, J. N., Nogueira, A. F., "Synthesis and Characterization of ZnO and ZnO:Ga Films and Their Application in Dye-Sensitized Solar Cells," *Dalton Trans.*, **11**(11), 1487-1491(2008).
 12. Hirasaka, M., Suzuki, K., Nakatani, K., Asano, M., Yano, M. and Okaniwa, H., "Design of Textured Al Electrode for a Hydrogenated Amorphous Silicon Solar Cell," *Solar Energy Materials*, **20**, 99-110(1990).
 13. Brand, V., Levi, K., McGehee, M. D. and Dauskardt, R. H., "Film Stresses and Electrode Buckling in Organic Solar Cells," *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **103**, 80-85(2012).