(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2010 년 6 월 17 일 (17.06.2010)

PCT

(10) 국제공개번호
WO 2010/068067 A2

(51) 국제특허분류:
H01L 31/042 (2006.01) *B82B 1/00* (2006.01)
B82B 3/00 (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2009/007437

(22) 국제출원일: 2009 년 12 월 11 일 (11.12.2009)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2008-0126663 2008 년 12 월 12 일 (12.12.2008) KR

(71) 출원인 (US 을(를) 제외한 모든 지정국에 대하여): **한양대학교 산학협력단 (INDUSTRY-UNIVERSITY COOPERATION FOUNDATION, HANYANG UNIVERSITY)** [KR/KR]; 서울시 성동구 행당 1 동 17 번지, 133-791 Seoul (KR).

(72) 발명자; 겸
(75) 발명자/출원인 (US 에 한하여): **김태환 (KIM, Tae-Whan)** [KR/KR]; 서울시 마포구 성산동 181-7, 121-250 Seoul (KR). **푸샨리 (FUSHAN, Li)** [CN/KR]; 서울시 성동구 행당동 13, 133-070 Seoul (KR). **정재훈 (JUNG, Jae-Hoon)** [KR/KR]; 서울시 광진구 자양 2 동 663-21 프라젠스파 아파트 706 호, 143-873 Seoul (KR). **이대욱 (LEE, Dea-Uk)** [KR/KR]; 경기도 고양시 일산동구 백석동 1191 번지 흰돌마을 704-205, 410-360 Gyeonggi-do (KR). **김상욱 (KIM, Sang-Wook)** [KR/KR]; 서울시 송파구 잠실 5 동 주공아파트 516 동 706 호, 138-916 Seoul (KR).

(74) 대리인: **송경근 (SONG, Kyeong-Keun)** 등; 서울시 서초구 서초동 1602-7 대성빌딩 12 층, 137-953 Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

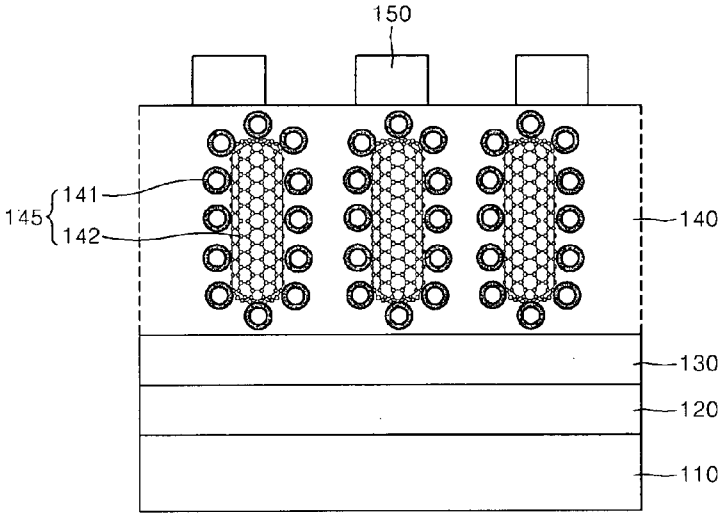
(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 유럽 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT,

[다음 쪽 계속]

(54) Title: SOLAR CELL USING A CARBON NANOTUBE COMPOSITE MATERIAL, AND A PRODUCTION METHOD THEREFOR

(54) 발명의 명칭 : 탄소 나노튜브 복합재료를 이용한 태양 전지 및 그 제조방법

【도 1】



(57) Abstract: The solar cell according to the present invention comprises the following elements, formed in sequence on a substrate: a lower electrode; a hole-transport layer; an active layer comprising carbon nanotubes onto which have been attached nanoparticles having a core-shell structure; and an upper electrode.

(57) 요약서: 본 발명에 따른 태양 전지는 기판 상에 순차 형성된 하부 전극, 정공 수송층, 코어(core)-쉘(shell) 구조 나노입자가 부착된 탄소 나노튜브로 이루어진 활성층, 그리고 상부 전극을 포함한다.

WO 2010/068067 A2

NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서 없이 공개하며 보고서 접수 후 이를 별도 공개함 (규칙 48.2(g))

【명세서】

【발명의 명칭】

탄소 나노튜브 복합재료를 이용한 태양 전지 및 그 제조방법

【기술분야】

<1> 본 발명은 태양 전지에 관한 것으로, 보다 상세하게는, 나노 입자와 탄소 나노튜브를 이용한 태양 전지에 관한 것이다.

【배경기술】

<2> 최근 지구환경문제와 화석에너지의 고갈, 원자력발전의 폐기물처리 및 신규 발전소 건설에 따른 위치선정 등의 문제로 인하여 신 재생에너지에 대한 관심이 고조되고 있으며, 그 중에서도 무공해 에너지원인 태양광발전에 대한 연구개발이 국내외적으로 활발하게 진행되고 있다.

<3> 태양 전지는 태양광 에너지를 직접 전기에너지로 전환시키는 반도체 소자이다. 태양 전지는 비정질 실리콘 또는 다결정 실리콘을 사용하여 p-n 접합 구조로 제작하는 것이 일반적인 것으로서, 그 기본구조는 다이오드와 유사하다.

<4> 전기적 성질이 서로 다른 p형의 반도체와 n형의 반도체를 접합시킨 구조를 갖는 태양 전지에 태양광이 조사되면 광에너지에 의한 전자-정공쌍(electron-hole pair)이 생겨나고, 전자와 정공이 이동하여 n형 반도체층과 p형 반도체층을 가로질러 전류가 흐르게 되는 광발전 효과(photovoltaic effect)에 의해 기전력이 발생하여 외부에 접속된 부하에 전류가 흐르게 된다.

<5> 상세하게는, 외부에서 빛이 태양 전지에 입사되었을 때 p-n 접합부의 p형 반도체의 가전자대(valence band) 전자는 입사된 광에너지에 의해 전도대(conduction band)로 여기된다. 이렇게 여기된 전자는 p-n 접합부 내부에 한 개의 전자-정공쌍을 생성하게 된다. 상기 전자-정공쌍 중 전자와 정공은 각각 p-n 접합부 사이에 존재하는 전기장에 의해 n형 및 p형 반도체로 넘어가게 되어 외부에 전류를 공급하게 된다.

<6> 이러한 실리콘 소재의 태양 전지는 다른 소재에 비해 높은 광발전 효율을 나타내기 때문에 일찍부터 상업화가 이루어졌음에도 불구하고, 태양 전지를 제조하는데 고가의 실리콘을 사용함으로써 태양 전지의 가격이 상승하여 현재까지 한정된 분야에만 사용하고 있으며, 이러한 실리콘 태양 전지의 문제점을 해결하기 위하여 탄소 나노튜브나 나노입자와 같은 새로운 물질과 구조를 이용하는 태양 전지가 연구되고 있다.

<7> 그 중 탄소 나노튜브는 높은 전기전도도를 가지므로 태양 전지에서 전하 수송층 및 투명전극으로 이용되고 있다. 그러나 탄소 나노튜브는 태양광이 조사되었을 때 전자와 정공을 형성할 수 없어 직접적으로 전력을 생산할 수 없으므로, 전력 생산을 위한 별도의 전력생산층(발전층)이 필요하게 된다. 따라서 탄소 나노튜브는 효율이 비교적 낮은 염료 감응형 태양 전지에 주로 이용되고 있다.

<8> 나노입자는 탄소 나노튜브와 달리 태양 전지에서 직접 전력을 생산하는 전력 생산층에 이용될 수 있다. 그리고 나노입자는 고분자 용액을 이용하여 스핀 코팅과 같은 방법으로 간단하게 형성할 수 있다는 장점이 있다. 그러나 나노입자가 이용되는 태양 전지의 전력 효율을 높이기 위해서는 별도의 전하 수송층의 형성이 필요하다. 그리고 나노입자를 제작하기 위해서는 복잡한 공정을 거쳐야 하므로 생산 비용이 높아지는 단점이 있다.

<9> 이러한 단점을 극복하고 나노입자와 탄소 나노튜브의 장점을 이용하기 위하여 나노입자가 부착된 탄소 나노튜브가 이용된 새로운 구조의 태양 전지가 제안되고 있다. 그러나 제안된 태양 전지 역시 염료 감응형 태양 전지로서, 나노입자가 부착된 탄소 나노튜브는 전력 생산 효율을 높이는 데 사용될 뿐 전력을 직접 생산하는 전력생산층으로는 이용되지 않고 있는 실정이다. 그리고 나노입자가 부착된 탄소 나노튜브 자체를 제작하기 위해서는 지나치게 복잡한 제조공정과 많은 장비가 필요하여 생산 단가가 높아지는 문제점이 있다.

【발명의 상세한 설명】

【기술적 과제】

<10> 본 발명이 해결하고자 하는 기술적 과제는 탄소 나노튜브에 나노입자가 부착된 탄소 나노튜브 복합재료가 전자-정공쌍을 생성하는 전력생산층의 역할을 하는 동시에 전자를 수송하는 전하 수송층 역할을 하는 태양 전지 및 그러한 태양 전지를 보다 간단하고 저렴한 방법으로 제조하는 방법을 제공하는 데 있다.

【기술적 해결방법】

<11> 상기의 기술적 과제를 해결하기 위한, 본 발명에 따른 태양 전지는 기판; 상기 기판 상에 형성된 하부 전극; 상기 하부 전극 상에 형성된 정공 수송층; 상기 정공 수송층 상에 형성되며, 코어(core)-쉘(shell) 구조 나노입자가 부착된 탄소 나노튜브로 이루어진 활성층; 및 상기 활성층 상에 형성된 상부 전극;을 포함한다.

<12> 본 발명에 따른 태양 전지 제조방법에서는 기판 상에 하부 전극을 형성한 다음, 상기 하부 전극 상에 정공 수송층을 형성하고, 상기 정공 수송층 상에 코어-쉘

구조 나노입자가 부착된 탄소 나노튜브로 이루어진 활성층을 형성한다. 그런 다음, 상기 활성층 상에 상부 전극을 형성한다.

【유리한 효과】

<13> 본 발명에 따르면, 코어-쉘 구조 나노입자가 부착된 탄소 나노튜브로 이루어진 탄소 나노튜브 복합재료를 이용하여 태양 전지를 제조하므로, 탄소 나노튜브 복합재료가 전력생산층과 전자 수송층 역할을 동시에 하기 때문에 별도의 전자 수송층을 제작할 필요가 없게 되어 태양 전지의 구조가 매우 간단하게 된다. 그리고 탄소 나노튜브 복합재료는 스핀 코팅과 같은 손쉬운 방법으로 박막 형태로 형성하는 것이 가능하고, 태양 전지의 구조가 간단하므로 저렴한 비용으로 고효율의 태양 전지를 제조할 수 있게 된다.

【도면의 간단한 설명】

<14> 도 1은 본 발명에 따른 태양 전지에 대한 바람직한 일 실시예의 개략적인 구조를 나타낸 도면이다.

<15> 도 2는 본 발명에 따른 태양 전지에 이용되는 탄소 나노튜브와 나노입자의 구조도이다.

<16> 도 3 및 도 4는 본 발명에 따른 태양 전지 제조 방법을 설명하기 위한 순서도들이다.

<17> 도 5 및 도 6은 탄소 나노튜브 표면에 나노입자를 부착하는 과정을 보여주는 구조도들이다.

<18> 도 7은 본 발명에 따라 탄소 나노튜브 표면에 나노입자를 부착한 후 관찰한 미세구조 사진이다.

<19> 도 8은 본 발명에 따라 제작한 태양 전지에 자외선을 입사시켰을 때의 전류-전압도이다.

<20> 도 9는 본 발명에 따라 제작한 태양 전지의 에너지 대역도이다.

【발명의 실시를 위한 최선의 형태】

<21> 본 발명에 따른 태양 전지에서 상기 코어-쉘 구조 나노입자는 CdSe/ZnTe, CdSe/ZnSe, CdSe/ZnS, InP/ZnTe, InP/ZnSe, InP/GaAs, InP/CdS, InP/CdSe, AlSb/GaP, AlSb/ZnO, AlSb/ZnS, AlSb/ZnSe, AlSb/CdS, AlSb/CdSe, InGaAs/GaAs, PbTe/PbS, CdTe/ZnTe, GaAs/GaP, GaAs/InP, GaAs/CdSe, GaSb/GaP, GaSb/InP, GaSb/CdS, GaSb/CdSe, ZnTe/GaP, ZnTe/ZnO, ZnTe/ZnS, ZnTe/ZnSe, ZnTe/CdS 및 ZnTe/CdSe 중 어느 하나일 수 있으며, 상기 하부 전극 및 상부 전극 중 적어도 어

느 하나는 Al, Au, Cu, Pt, Ag, W, Ni, Zn, TI, Zr, Hf, Cd, Pd, ITO(indium-tin oxide), Al-도프트(doped) ZnO(AZO), Ga-도프트 ZnO(GZO) 및 Mg-도프트 ZnO(MZO) 중 어느 하나일 수 있다.

<22> 본 발명에 따른 태양 전지 제조방법에서 상기 활성층을 형성하는 단계는, 코어-쉘 구조 나노입자가 부착된 탄소 나노튜브가 용매에 분산된 용액을 준비한 다음, 상기 용액을 상기 정공 수송층 상에 위에 스핀 코팅하여 막을 형성한 후, 상기 막으로부터 용매를 제거하는 단계를 포함할 수 있다.

<23> 이 때, 상기 코어-쉘 구조 나노입자가 부착된 탄소 나노튜브가 용매에 분산된 용액을 준비하는 단계는, 탄소 나노튜브를 산으로 처리한 다음, 용매 안에 상기 탄소 나노튜브와 코어-쉘 구조 나노입자를 혼합하고, 상기 탄소 나노튜브와 코어-쉘 구조 나노입자를 반응시켜 상기 탄소 나노튜브 표면에 코어-쉘 구조 나노입자를 부착시키는 단계를 포함할 수 있다.

<24> 여기서, 상기 탄소 나노튜브를 산으로 처리하는 단계는, 상기 탄소 나노튜브를 질산 용액 안에서 60℃의 열처리하여 표면에 불순물을 제거함과 동시에 카르복실기(-COOH)를 형성하는 단계; 상기 탄소 나노튜브가 포함된 질산 용액을 탈이온수로 희석시킨 후에 필터를 사용하여 탄소 나노튜브만을 걸러내는 단계; 및 걸러낸 탄소 나노튜브를 건조시키는 단계를 포함할 수 있으며, 상기 용매는 1,2-dicloroethane($C_2H_4Cl_2$), 톨루엔(toluene), 아세톤, 클로로포름, 에틸렌글리콜, 이소프로페놀(isopropanol) 및 크실렌 중 어느 하나일 수 있다.

【발명의 실시를 위한 형태】

<25> 이하에서 첨부된 도면들을 참조하여 본 발명에 대해 상세하게 설명한다. 그러나 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 것이며, 단지 본 실시예는 본 발명의 개시가 완전하도록 하며, 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이다.

<26> 도 1은 본 발명에 따른 태양 전지에 대한 바람직한 일 실시예의 개략적인 구조를 나타낸 도면이다.

<27> 도 1을 참조하면, 본 발명에 따른 태양 전지(100)는 기판(110)과 기판(110) 상에 순차 형성된 하부 전극(120), 정공 수송층(130), 활성층(140) 및 상부 전극(150)을 구비한다.

<28> 기판(110)은 절연성 무기물 또는 절연성 유기물로 이루어진다. 절연성 무기

물은 Si, GaAs, InP, InSb, AlAs, AlSb, CdTe, ZnTe, ZnS, CdSe, CdSb, GaP, SiC, Al_2O_3, ZnO, 유리(glass) 및 석영(quartz) 중 어느 하나가 이용될 수 있다. 그리고 절연성 유기물은 PET(poly ethylene terephtalate), PS(poly styrene), PI(poly imide), PVC(poly vinyl chloride), PVP(poly vinyl pyrrolidone), PMMA(poly methyl methacrylate) 및 PE(poly ethylene) 중 어느 하나가 이용될 수 있다.

<29> 하부 전극(120)은 기판(110) 상에 형성되며, Al, Au, Cu, Pt, Ag, W, Ni, Zn, TI, Zr, Hf, Cd, Pd, ITO(indium-tin oxide), Al-도프트(doped) ZnO(AZO), Ga-도프트 ZnO(GZO) 및 Mg-도프트 ZnO(MZO) 중 어느 하나로 형성될 수 있는데, 특히 기판(110)이 유리나 석영과 같은 투명 기판인 경우, 하부 전극(120)으로도 투명한 재질의 ITO, AZO, GZO 또는 MZO를 사용함이 바람직하다.

<30> 정공 수송층(130)은 하부 전극(120) 상에 형성되며, PEDOT:PSS(poly(3,4-ethylenedioxy-thiophene)-poly(styrene sulfonate))와 같은 물질로 이루어질 수 있다. 정공 수송층(130)은 태양광이 조사될 때 활성층(140)에서 생성되는 정공을 수송하는 역할을 한다.

<31> 활성층(140)은 정공 수송층(130) 상에 형성되며, 별도의 다른 물질 없이 탄소 나노튜브 복합재료(145)로 이루어진다. 탄소 나노튜브 복합재료(145)는 탄소 나노튜브(142)에 코어-쉘 구조 나노입자(141)가 부착된 구성을 가진다.

<32> 탄소 나노튜브(142)는 단일 벽면(single-wall) 탄소 나노튜브이거나, 이중 벽면(double-wall) 탄소 나노튜브 또는 다중 벽면(multi-wall) 탄소 나노튜브일 수 있으며 이들의 조합도 물론 가능하다. 도 2의 좌측에는 단일 벽면 탄소 나노튜브(142)를 도시하였다. 그리고, 도 1에 도시한 바와 같이 복수의 탄소 나노튜브들의 묶음(bundle)일 수도 있지만 단일 탄소 나노튜브이어도 된다. 코어-쉘 구조 나노입자(141)는 코어 물질/쉘 물질의 조합이 CdSe/ZnTe, CdSe/ZnSe, CdSe/ZnS, InP/ZnTe, InP/ZnSe, InP/GaAs, InP/CdS, InP/CdSe, AlSb/GaP, AlSb/ZnO, AlSb/ZnS, AlSb/ZnSe, AlSb/CdS, AlSb/CdSe, InGaAs/GaAs, PbTe/PbS, CdTe/ZnTe, GaAs/GaP, GaAs/InP, GaAs/CdSe, GaSb/GaP, GaSb/InP, GaSb/CdS, GaSb/CdSe, ZnTe/GaP, ZnTe/ZnO, ZnTe/ZnS, ZnTe/ZnSe, ZnTe/CdS 및 ZnTe/CdSe 중 어느 하나일 수 있다. 도 2의 우측에는 코어가 CdSe이고 쉘이 ZnSe인 CdSe/ZnSe 코어-쉘 구조 나노입자(141)를 도시하였다.

<33> 코어-쉘 구조 나노입자(141)에서 쉘 구조는 코어 물질에 대한 보호막으로 작용하여 코어 물질만을 사용하여 소자를 제작을 할 때 불가능한 공정에 사용할 수

있고, 코어 물질로 된 나노 구조의 전기적 및 광학적 특성이 개선될 수 있다. 특히 코어-쉘 구조가 p-n 접합을 이루고 있는 경우, 광발전(photovoltaic) 구조로 사용할 수 있어 태양 전지에 활용할 수 있게 된다. 따라서, 태양광이 조사되면, 탄소 나노튜브(142)에 부착된 코어-쉘 구조 나노입자(141)가 태양광을 입사받아 전자와 정공을 생성하여 전력을 생성하며, 코어-쉘 구조 나노입자(141)가 쉘의 형태로 코어 형태인 탄소 나노튜브(142)를 감싸고 있기 때문에 코어-쉘 구조 나노입자(141)에서 생산된 전자는 바로 탄소 나노튜브(142)를 통해 전극으로 이동할 수 있다. 따라서, 탄소 나노튜브(142)는 전자를 수송하는 역할을 하게 되는데, 탄소 나노튜브(142)는 전기 전도도가 매우 높아 저항이 낮으므로 전자를 전극까지 수송하는 과정에서 소자의 내부저항에 의한 전력 손실을 최소화할 수 있다.

<34> 이처럼, 본 발명에서 제시하는 코어-쉘 구조 나노입자와 탄소 나노튜브로 이루어진 탄소 나노튜브 복합재료를 사용하는 태양 전지는 발전 효율을 높일 수 있는 구조이다. 전기를 생산하는 발전층에 코어-쉘 구조 나노입자를 사용하여 보다 효율적으로 나노입자에서 전자와 정공을 형성할 수 있다. 이와 같이 탄소 나노튜브 표면에 부착된 코어-쉘 구조 나노입자는 발전층 역할을 하며, 코어-쉘 구조 나노입자에서 생성된 전자는 탄소 나노튜브를 통해 전극으로 신속하게 이동하게 되므로 탄소 나노튜브는 전자 수송층 역할을 한다. 따라서, 본 발명에서와 같이 코어-쉘 구조 나노입자와 탄소 나노튜브로 이루어진 탄소 나노튜브 복합재료를 사용함으로써 발전 효율과 전자 수송 효율을 증가시켜 전체적인 태양 전지의 전력 생산 효율을 증가시킬 수 있다.

<35> 코어-쉘 구조 나노입자를 사용함으로써 탄소 나노튜브에 직접 부착이 불가능한 나노입자와는 달리 탄소 나노튜브에 부착할 수 있기 때문에 보다 다양한 물질을 태양 전지 제작에 사용할 수 있다. 또한, 쉘에 사용되는 물질은 고정하고 코어에 사용되는 물질만 다른 물질로 바꿀 수도 있기 때문에 보다 높은 광발전 효율을 얻기 위해 다양한 물질을 사용하는 것이 가능하다. 특히 앞에서 예로 든 코어 물질/쉘 물질의 조합 중에서 전기를 생산하는 코어 물질의 에너지 대역이 쉘 물질의 에너지 대역보다 클 경우에는 생산된 전자와 정공의 누설이 적어, 보다 높은 발전 효율을 얻을 수 있다.

<36> 상부 전극(150)은 활성층(140) 상에 형성되며, 하부 전극(120)과 마찬가지로 Al, Au, Cu, Pt, Ag, W, Ni, Zn, TI, Zr, Hf, Cd, Pd, ITO, AZO, GZO 및 MZO 중 어느 하나로 형성될 수 있는데, 특히 기판(110)이 유리나 석영과 같은 투명 기판인

경우, 상부 전극(150)으로도 투명한 재질의 ITO, AZO, GZO 또는 MZO를 사용함이 바람직하다.

<37> 하부 전극(120)과 상부 전극(150)은 다양한 형태로 구성될 수 있는데, 소정의 방향으로 길게 뻗은 직선형일 수 있다. 하부 전극(120)과 상부 전극(150)이 소정의 방향으로 길게 뻗은 직선형인 경우, 하부 전극(120)과 상부 전극(150)은 서로 교차하게 형성될 수 있다. 도 1에는 하부 전극(120)이 지면에 평행한 방향으로 길게 뻗은 직선형이고, 상부 전극(150)은 그에 수직으로 교차하도록 지면에 수직인 방향으로 길게 뻗은 직선형인 것으로 도시하였다.

<38> 이와 같이, 탄소 나노튜브 복합재료(145)가 이용된 태양 전지(100)는 탄소 나노튜브 복합재료(145)에 구비된 코어-쉘 구조 나노입자(141)에서 전자와 정공을 생성함과 동시에 탄소 나노튜브 복합재료(145)에 구비된 탄소 나노튜브(142)가 전자를 수송하는 역할을 하게 된다. 따라서 탄소 나노튜브 복합재료(145)가 이용된 태양 전지(100)는 별도의 전자 수송층이 필요없게 되어 태양 전지(100)의 구조가 간단하게 된다.

<39> 이러한 태양 전지를 제조하는 방법은 도 3 및 도 4의 순서도를 참조하여 다음과 같은 공정 순서를 따를 수 있다.

<40> 기판(110), 실시예로서 도핑되지 않은 (100) 방향의 진성 Si 기판의 표면의 먼지, 기름기 등의 불순물을 제거하기 위해 TCE(trichloroethylene) 용액으로 세정한 후 탈 이온수(de-ionized water)를 사용하여 세척하여 준비한다. 그런 다음, 열 증착법을 사용하여 하부 전극(120), 실시예로서 Al 전극을 형성한다(도 3의 단계 S1).

<41> 기판(110)은 여기서 예로 든 Si 이외에 GaAs, InP, InSb, AlAs, AlSb, CdTe, ZnTe, ZnS, CdSe, CdSb, GaP, SiC, Al_2O_3, ZnO, 유리, 석영, PET, PS, PI, PVC, PVP, PMMA 또는 PE를 이용할 수 있으며, 하부 전극(120)도 예로 든 Al 이외에 Au, Cu, Pt, Ag, W, Ni, Zn, TI, Zr, Hf, Cd, Pd, ITO, AZO, GZO 또는 MZO로 형성할 수 있다. 하부 전극(120)의 형성 방법은 금속 전극인 경우에는 열 증착법을, 투명전극인 경우에는 스퍼터링법을 이용할 수 있다.

<42> 다음으로 하부 전극(120) 상에 정공 수송층(130)을 형성한다(도 3의 단계 S2). 정공 수송층(130)은 정공을 수송하는 박막으로서 PEDOT:PSS로 이루어질 수 있다. 이 때 PEDOT:PSS 정공 수송층(130)은 스핀 코팅을 통해 형성할 수 있다.

<43> 계속하여 정공 수송층(130) 상에 활성층(140)을 형성한다(도 3의 단계 S3).

<44> 이 때, 먼저, 코어-쉘 구조 나노입자(141)가 부착된 탄소 나노튜브(142)가 분산된 용액을 준비한다(도 3의 단계 S3_1). 이 경우, 도 4에 도시한 바와 같은 다음의 t1 내지 t4 순서를 따를 수 있다.

<45> 먼저 도 2와 같은 구조의 탄소 나노튜브(142)를 산으로 처리하여 표면에 불순물을 제거함과 동시에 작용기로서 카르복실기(-COOH)를 형성하여 다른 물질이 결합할 수 있게 처리한다. 실시예로서 단일 벽면 탄소 나노튜브를 질산 용액 안에 30시간 동안 60℃의 열을 가하면서 초음파 교반기를 사용하여 교반한다. 이 과정에서 초음파 교반에 의해 탄소 나노튜브는 쪼개져 작은 부분으로 나뉘며, 동시에 탄소 나노튜브에 존재하는 불순물이 제거된다. 산으로 처리된 탄소 나노튜브 용액을 탈이온수로 희석시킨 후에 필터를 사용하여 탄소 나노튜브만을 걸러낸다(도 4의 단계 t1).

<46> 걸러낸 탄소 나노튜브를 24시간동안 100℃의 열을 가해 건조시킨다. 건조된 탄소 나노튜브는 산으로 인해 표면의 불순물이 산화되어 없어진 상태이다. 산화된 후에 탄소 나노튜브는 그 길이가 짧아짐과 동시에 도 5와 같이 표면에 카르복실기(-COOH)를 띄게 된다(도 4의 단계 t2).

<47> 다음으로 코어-쉘 구조 나노입자(141), 실시예로서 도 2와 같이 코어는 CdSe이며 쉘은 ZnSe인 CdSe/ZnSe 나노입자, 와 단계 t1과 t2를 통해 처리된 탄소 나노튜브를 일반적인 용매, 예를 들어, 1,2-dicloroethane($C_2H_4Cl_2$), 톨루엔(toluene), 아세톤, 클로로포름, 에틸렌글리콜, 이소프로페놀(isopropanol), 크실렌, 바람직하게는 클로로포름에 혼합한다(도 4의 단계 t3).

<48> 그런 다음, 5시간 동안 60℃의 열을 가해 반응시킨다(도 4의 단계 t4). 탄소 나노튜브 표면에 카르복실기(-COOH)가 형성되어 있으므로 여기에 나노입자가 잘 부착될 수 있다. 용액 중의 탄소 나노튜브 및 코어-쉘 구조 나노입자의 농도는 쉽게 변화시킬 수 있으며, 이는 태양 전지 특성을 외부 조건에 맞추어 쉽게 변화시킬 수 있음을 의미한다. 앞의 단계 t3을 통해서 탄소 나노튜브 표면의 2개의 카르복실기와 나노입자의 ZnSe 표면에 있는 Zn 이온이 서로 결합되어 탄소 나노튜브와 나노입자가 서로 연결되어 결합하게 된다. 이 때 코어-쉘 구조 나노입자와 탄소 나노튜브는 도 6과 같이 Zn(II)가 형성되면서 도 7과 같이 서로 연결된다.

<49> 도 7은 위 실시예에 따라 CdSe/ZnSe 나노입자와 결합한 단일 벽면 탄소 나노튜브의 투과 전자현미경(TEM)상이다.

<50> 이상 설명한 바와 같은 간단한 방법을 통해 탄소 나노튜브 표면에 나노입자

를 부착할 수 있으며, 나노입자가 부착된 탄소 나노튜브는 최종적으로 클로로포름과 같은 유기 용매에 포함되어 있기 때문에 별도의 과정 없이 바로 스핀 코팅을 거쳐 박막으로 형성할 수 있다.

<51> 다음, 단계 t1 내지 t4를 통해 형성된 코어-쉘 구조 나노입자(141)가 부착되어 있는 탄소 나노입자(142)가 용매에 분산되어 있는 용액을 정공 수송층(130)이 형성된 기판(110) 위에 스핀 코팅하여 막 형태로 형성한다(도 3의 단계 S3_2). 스핀 코팅시의 회전수 및 회전 시간을 조절하여 형성되는 막의 두께를 변화시킬 수 있다. 예를 들어, 4900 rpm에서 5초 동안 스핀 코팅하여 박막 형태로 형성한다.

<52> 다음으로 막 안에 존재하는 용매를 제거하기 위해 125℃에서 5분 동안 열을 가해 증발시킨다(도 3의 단계 S3_3). 가열은 오븐(oven) 또는 핫 플레이트(hot plate) 등을 이용한다. 용매가 증발된 후 코어-쉘 구조 나노입자(141)가 부착된 탄소 나노튜브(142)는 도 1에서와 같은 구조로 정공 수송층(130) 위에 박막 형태로 존재하게 된다. 이 박막이 활성층(140)이 되는 것이다. 이와 같이 본 발명에서는 스핀 코팅과 같이 용매를 통한 공정을 사용하기 때문에 소자의 제작 방법이 간단하고 저렴해진다.

<53> 다음, 단계 S1과 동일한 방법으로 활성층(140) 위에 상부 전극(150), 실시예로서 Al 전극을 형성한다(도 3의 단계 S4). 이 때 상부 전극(150)인 상단 Al 전극의 방향은 하부 전극(120)인 하단 Al 전극의 방향과 직각을 이루게 한다.

<54> 이렇게 본 발명에 따른 태양 전지 제조 방법에서는, 용매에 녹여 사용할 수 있는 탄소 나노튜브의 특성을 이용하여 용매 안에 탄소 나노튜브를 포함시키고 이를 스핀 코팅을 통해 박막으로 형성할 수 있기 때문에, CVD와 같은 고가의 증착 방식을 이용하지 않아도 되고 공정이 매우 간단하다. 따라서, 공정 비용의 절감과 공정 과정의 단축을 통해 태양 전지의 생산 비용을 줄일 수 있으며 제작된 태양 전지의 재현성과 신뢰성을 높일 수 있다. 이와 같이, 활성층을 스핀 코팅과 같은 손쉬운 방법으로 박막 형태로 형성하는 것이 가능하고, 태양 전지의 구조가 간단하므로 저렴한 비용으로 고효율의 태양 전지를 제조할 수 있게 된다.

<55> 도 1에서 제시한 태양 전지의 동작은 다음과 같다.

<56> 도 8은 본 발명에 따라 제작한 태양 전지에 자외선을 입사시켰을 때의 전류-전압도이다. 6 W의 자외선을 입사시켰을 때의 태양 전지의 개방 회로 전압(V_{OC})은 0.7 V이며, 단락 회로 전류(I_{SC}) 밀도는 46 $\mu A/cm^2$이다. 이 정도 크기의 개방회로

전압과 단락회로 전류는 태양 전지로 이용하기에 충분한 정도이다. 빛이 입사되지 않을 경우는 도 8과 같이 전류가 생성되지 않는다. 따라서 코어-쉘 구조 나노입자가 부착된 탄소 나노튜브는 태양 전지의 발전층으로 사용할 수 있음을 보이고 있다.

<57> 빛이 태양 전지에 입사하면 빛은 태양 전지 내부의 발전층에 있는 탄소 나노튜브 표면에 부착되어 있는 코어-쉘 구조 나노입자로 입사된다. 나노입자로 입사된 빛은 나노입자의 코어 또는 쉘에서 흡수된 후 전자와 정공을 형성한다. 형성된 전자는 도 9의 에너지 대역도와 같이 나노입자 밖으로 이동한 후 탄소 나노튜브를 통해 전극으로 이동하게 된다. 정공의 경우는 PEDOT:PSS 박막을 거쳐 전극으로 이동하게 된다. 탄소-나노튜브 표면에 부착되어 있는 코어-쉘 구조 나노입자는 태양 전지에서 발전에 사용되며, 탄소 나노튜브 표면에 부착되어 있는 코어-쉘 구조 나노입자는 기존의 실리콘 태양 전지에서 전자와 정공을 형성하여 전기를 생성하는 p-n 접합 역할을 한다. 그리고 전자를 수송하는 탄소 나노튜브와 정공을 수송하는 PEDOT:PSS 박막은 각각 n형 반도체와 p형 반도체의 역할을 수행한다.

<58> 이상에서 본 발명의 바람직한 실시예에 대해 도시하고 설명하였으나, 본 발명은 상술한 특정의 바람직한 실시예에 한정되지 아니하며, 청구범위에서 청구하는 본 발명의 요지를 벗어남이 없이 당해 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 누구든지 다양한 변형 실시가 가능한 것은 물론이고, 그와 같은 변경은 청구범위 기재의 범위 내에 있게 된다.

【청구의 범위】

【청구항 1】

기판;

상기 기판 상에 형성된 하부 전극;

상기 하부 전극 상에 형성된 정공 수송층;

상기 정공 수송층 상에 형성되며, 코어(core)-쉘(shell) 구조 나노입자가 부착된 탄소 나노튜브로 이루어진 활성층; 및

상기 활성층 상에 형성된 상부 전극;을 포함하는 것을 특징으로 하는 태양 전지.

【청구항 2】

제1항에 있어서, 상기 코어-쉘 구조 나노입자는 CdSe/ZnTe, CdSe/ZnSe, CdSe/ZnS, InP/ZnTe, InP/ZnSe, InP/GaAs, InP/CdS, InP/CdSe, AlSb/GaP, AlSb/ZnO, AlSb/ZnS, AlSb/ZnSe, AlSb/CdS, AlSb/CdSe, InGaAs/GaAs, PbTe/PbS, CdTe/ZnTe, GaAs/GaP, GaAs/InP, GaAs/CdSe, GaSb/GaP, GaSb/InP, GaSb/CdS, GaSb/CdSe, ZnTe/GaP, ZnTe/ZnO, ZnTe/ZnS, ZnTe/ZnSe, ZnTe/CdS 및 ZnTe/CdSe 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 태양 전지.

【청구항 3】

제1항에 있어서, 상기 하부 전극 및 상부 전극 중 적어도 어느 하나는 Al, Au, Cu, Pt, Ag, W, Ni, Zn, TI, Zr, Hf, Cd, Pd, ITO(indium-tin oxide), Al-도프트(doped) ZnO(AZO), Ga-도프트 ZnO(GZO) 및 Mg-도프트 ZnO(MZO) 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 태양 전지.

【청구항 4】

기판 상에 하부 전극을 형성하는 단계;

상기 하부 전극 상에 정공 수송층을 형성하는 단계;

상기 정공 수송층 상에 코어-쉘 구조 나노입자가 부착된 탄소 나노튜브로 이루어진 활성층을 형성하는 단계; 및

상기 활성층 상에 상부 전극을 형성하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 태양 전지 제조방법.

【청구항 5】

제4항에 있어서, 상기 활성층을 형성하는 단계는,

코어-쉘 구조 나노입자가 부착된 탄소 나노튜브가 용매에 분산된 용액을 준

비하는 단계;

상기 용액을 상기 정공 수송층 상에 위에 스핀 코팅하여 막을 형성하는 단계; 및

상기 막으로부터 용매를 제거하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 태양 전지 제조방법.

【청구항 6】

제5항에 있어서, 상기 코어-쉘 구조 나노입자가 부착된 탄소 나노튜브가 용매에 분산된 용액을 준비하는 단계는,

탄소 나노튜브를 산으로 처리하는 단계;

용매 안에 상기 탄소 나노튜브와 코어-쉘 구조 나노입자를 혼합하는 단계; 및

상기 탄소 나노튜브와 코어-쉘 구조 나노입자를 반응시켜 상기 탄소 나노튜브 표면에 코어-쉘 구조 나노입자를 부착시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 태양 전지 제조방법.

【청구항 7】

제6항에 있어서, 상기 탄소 나노튜브를 산으로 처리하는 단계는,

상기 탄소 나노튜브를 질산 용액 안에서 열처리하여 표면에 불순물을 제거함과 동시에 카르복실기(-COOH)를 형성하는 단계;

상기 탄소 나노튜브가 포함된 질산 용액을 탈이온수로 희석시킨 후에 필터를 사용하여 탄소 나노튜브만을 걸러내는 단계; 및

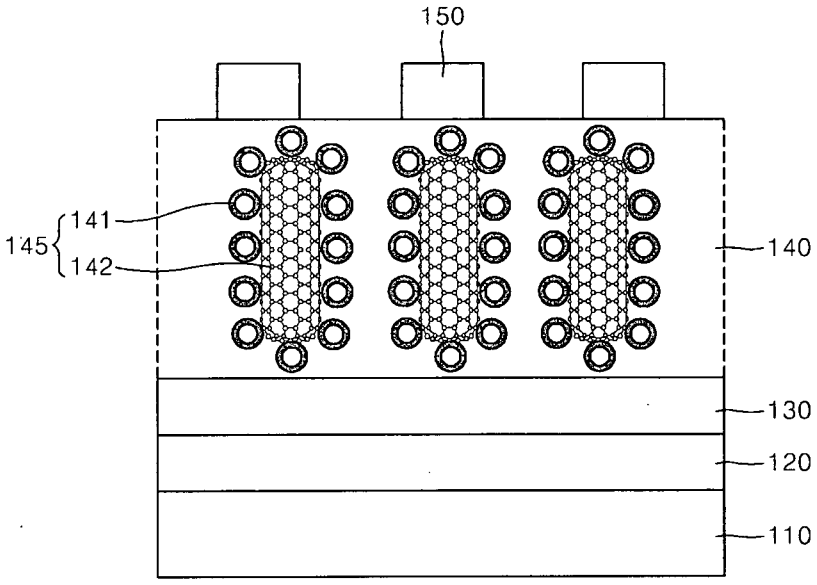
걸러낸 탄소 나노튜브를 건조시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 태양 전지 제조방법.

【청구항 8】

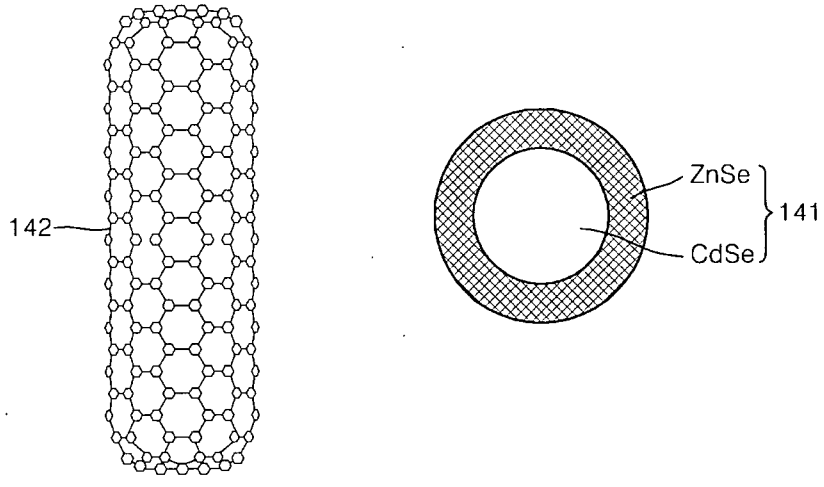
제6항에 있어서, 상기 용매는 1,2-dicloroethane($C_2H_4Cl_2$), 톨루엔(toluene), 아세톤, 클로로포름, 에틸렌글리콜, 이소프로페놀(isopropanol) 및 크실렌 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 태양 전지 제조방법.

【도면】

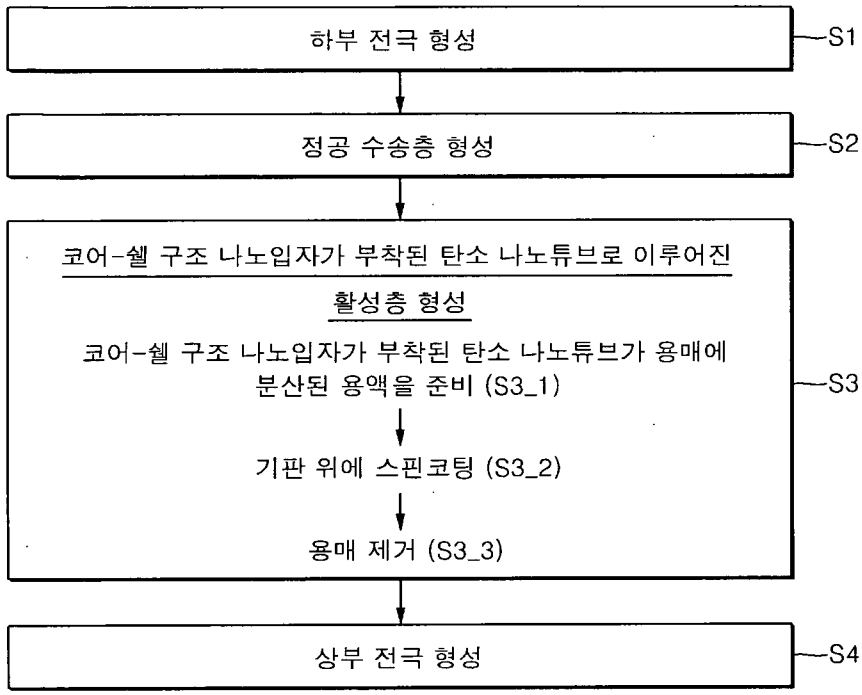
【도 1】


150
141
145
142
140
130
120
110

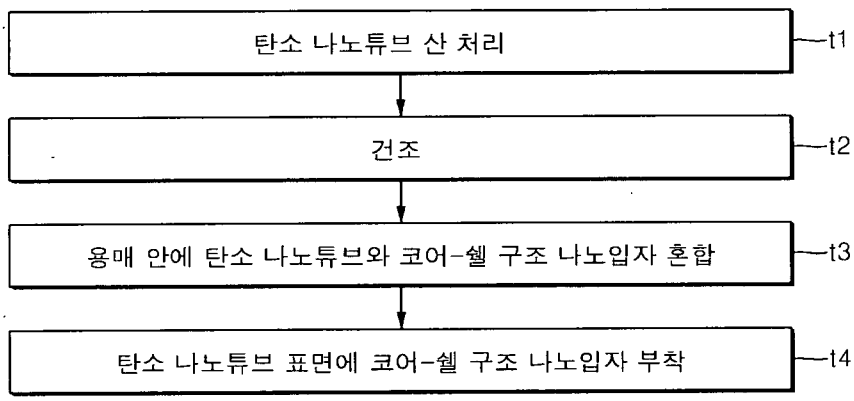
【도 2】


142
ZnSe
CdSe
141
탄소
나노튜브
CdSe/ ZnSe
나노입자

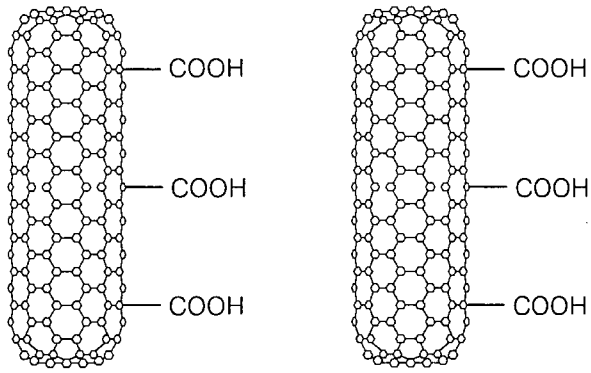
【도 3】


하부 전극 형성
S1
정공 수송층 형성
S2
코어-쉘 구조 나노입자가 부착된 탄소 나노튜브로 이루어진 활성층 형성
코어-쉘 구조 나노입자가 부착된 탄소 나노튜브가 용매에 분산된 용액을 준비 (S3_1)
기판 위에 스핀코팅 (S3_2)
용매 제거 (S3_3)
S3
상부 전극 형성
S4

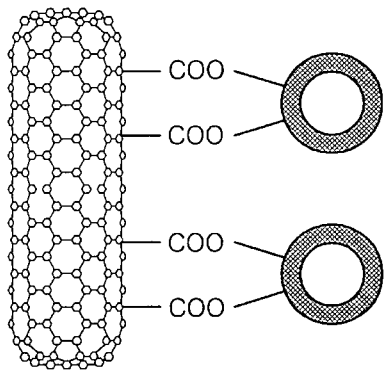
【도 4】


탄소 나노튜브 산 처리
t1
건조
t2
용매 안에 탄소 나노튜브와 코어-쉘 구조 나노입자 혼합
t3
탄소 나노튜브 표면에 코어-쉘 구조 나노입자 부착
t4

【도 5】



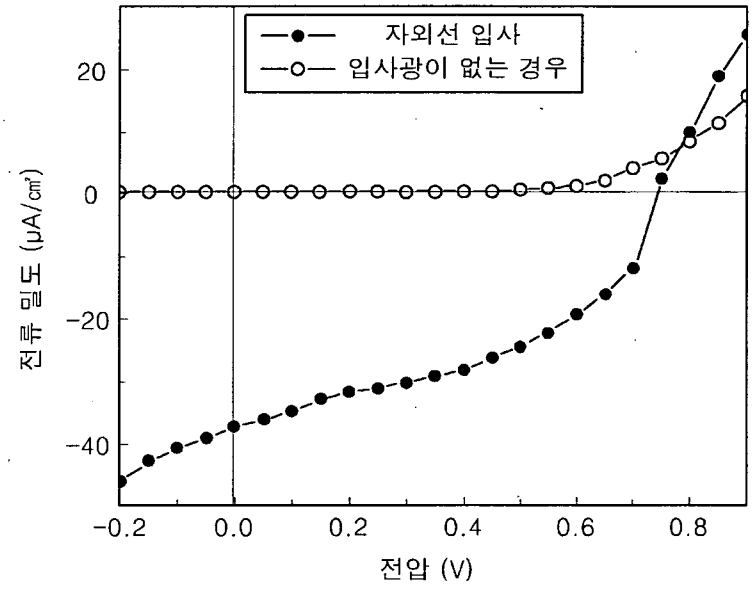
【도 6】



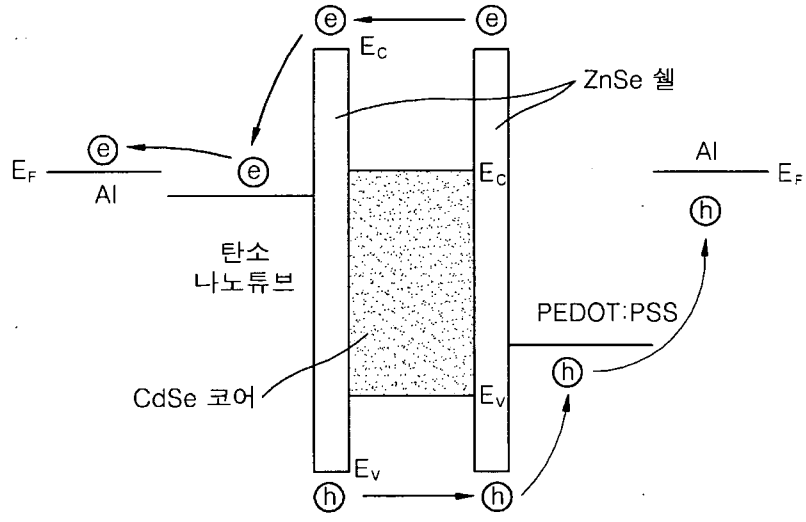
【도 7】



【도 8】


자외선 입사
입사광이 없는 경우
20
0
-20
-40
전류 밀도 (μA/㎠)
-0.2
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
전압 (V)

【도 9】


e
e
E_C
ZnSe 쉘
E_F
Al
e
E_C
Al
E_F
h
탄소
나노튜브
PEDOT:PSS
CdSe 코어
h
E_V
E_V
h
h