(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0088125
(43) 공개일자 2022년06월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01B 13/00 (2006.01) *H01B 1/02* (2006.01)
H01B 5/14 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01B 13/0026 (2013.01)
H01B 1/02 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2020-0178847
(22) 출원일자 2020년12월18일
심사청구일자 2020년12월18일

(71) 출원인
고려대학교 산학협력단
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)
(72) 발명자
이헌
서울특별시 서초구 동광로 89-5, 105동 602호(방배동, 방배3차이편한세상)
전준호
서울특별시 성북구 개운사1길 38, 104호(안암동5가)
주수철
서울특별시 동대문구 무학로49길 42, 102호(용두동, 월드빌)
(74) 대리인
김연권

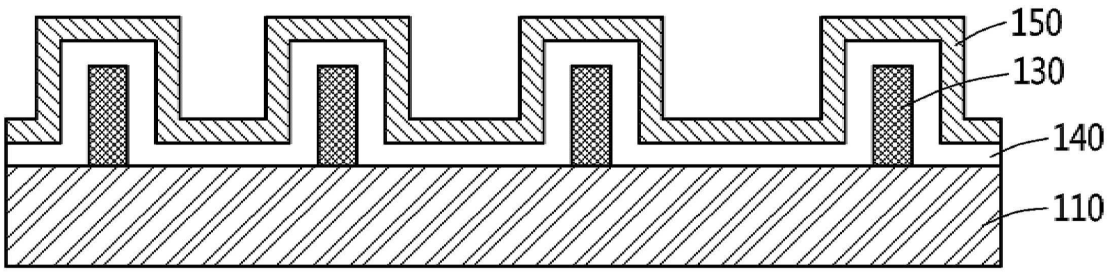
전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 **금속 메쉬를 도입한 저저항 투명전극의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 금속 메쉬를 도입한 저저항 투명전극의 제조방법에 관한 것으로, 금속 메쉬 패턴을 도입함에 따라 대면적의 투명전극 전 영역에 동등한 전압을 분배하며, 이를 통하여 그에 따라 투명전극 전면에서 균일한 품질과 두께를 가지는 도금결과물을 제공할 수 있다.

대 표 도 - 도1f



(52) CPC특허분류
H01B 5/14 (2020.05)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711115236
과제번호 R2001091
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 (이공)(유형2)중견연구(연평균연구비 2억원~4억원이내)
연구과제명 태양광 100% 활용을 위한 광제어 아키텍처 기반 수소생산장치
기 여 율 1/1
과제수행기관명 고려대학교
연구기간 2020.03.01 ~ 2021.02.28

명 세 서

청구범위

청구항 1

방법은 투명기판 상에 나노 임프린팅 리소그래피 공정을 통하여 희생막 패턴을 형성시키는 단계;

상기 희생막 패턴에 통하여 상기 투명기판의 상부 표면을 노출하도록 노출 영역을 형성시키는 단계; 상기 노출 영역 상에 금속 메쉬 패턴을 형성하는 단계;

상기 노출 영역 상에 금속 메쉬 패턴을 형성하는 단계;

상기 투명기판으로부터 상기 희생막 패턴을 제거하는 단계; 및

상기 금속 메쉬 패턴이 형성된 투명기판 상에 광흡수층을 형성시키는 단계를 포함하는 투명전극의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 투명기판은 ITO(Indium doped tin oxide), IZO(Indium doped Zinc Oxide), AZO(antimony doped Zinc Oxide), ATO(antimony doped Tin Oxide) 또는 FTO(Fluorine doped tin oxide)인 투명전극의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 금속 메쉬 패턴의 금속은 구리(Cu), 니켈(Ni), 철(Fe), 아연(Zn), 알루미늄(Al), 금(Au), 백금(Pt), 은(Ag) 및 몰리브덴(Mo)으로 이루어진 군에서 선택되는 것인 투명전극의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 금속 메쉬 패턴의 형성은 전기도금, 스핀코팅(spin coating), 스퍼터링(sputtering), 전자 빔 진공증착(e-beam evaportation), 나노트랜스퍼 프린팅(nano transfer printing, nTP) 또는 열 증착(thermal evaporation)에 의하여 형성되는 것인 투명전극의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 금속 메쉬 패턴은 상기 투명기판의 면적 대비 10%미만인 것인 투명전극의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 금속 메쉬 패턴의 간격은 500 nm 내지 100 ㎛인 것인 투명전극의 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 광흡수층은 TiO_2, ZnO, C_3N_4, WO_3, Bi_2WO_6, $BiVO_4$, CdS, TaON, $CuWO_4$, $ZnFe_2O_4$, Fe_2O_3, Ta_3N_5 및 $CaFe_2O_4$으로 이루어진 군에서 선택되는 것인 투명전극의 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 광흡수층은 전기도금, 스핀코팅(spin coating), 스퍼터링(sputtering), 전자 빔 진공증착(e-beam evaportation) 또는 원자층 증착(atomic layer deposition)에 의하여 형성되는 것인 투명전극의 제조방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 금속 메쉬를 도입한 저저항 투명전극의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 나노 임프린트(nano-imprint) 일련의 공정을 이용한 금속 메쉬 삽입형 고투과-저저항 투명전극의 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0003] 현재 과학기술의 발달로 인해 소량화/경량화 등이 진행되면서, 단순히 전극으로서의 역할이 아닌 다른 기능성이 중요해지고 있다. 특히, 플렉시블 디스플레이나 태양광 흡수체 등의 광학적 특성이 중요해지면서 투명한 전극에 대한 수요가 점차 늘고 있다.

[0004] 기존에 많이 사용되는 투명 전도성 산화물(Transparent Conductive Oxide, TCO) 투명 전극으로는 ITO(Indium doped tin oxide), FTO (Fluorine doped tin oxide)가 있으며, 이는 용도에 따라 광투과도 및 면저항 수치가 다양할 수 있으나, 일반적으로 많이 사용되는 물질이다. 대표적인 사용처인 디스플레이 및 박막형 태양전지에서는 약 10Ω/sq의 면저항이 요구된다.

[0005] 그러나, 보다 우수한 전기적 성질을 요하는 분야도 있으며, 대표적으로 금속 및 비금속물의 전기도금의 경우 점점 더 박막 형태의 기술이 요해지면서 기존의 TCO를 통한 도금을 진행했을 경우, 면적이 커질수록 전기 저항의 차이에 의하여 두께가 고르지못한 현상을 나타낸다.

[0006] 대표적인 예시로, 차세대 대체에너지 기술 중 하나인 수소생산을 위한 광전기화학셀의 경우, TCO 위에 BiOI, NiO, Fe2O3 등의 금속 산화물을 도금하여 광흡수층으로 사용하는데, 이 때 셀(cell)의 크기가 커지면서 효율이 급하게 감소하는 경향이 있다. 이의 가장 큰 요인은 약 수백 nm 두께로 최적화된 산화물층이 고르게 증착되지 않음으로 인하여, 각기 다른 저항값으로 인해 두께에 많은 편차가 생기기 때문이다.

[0007] 또한, 산업의 발전에 의해 소자가 점점 극소화됨에 따라 나노급, 마이크로급의 패턴 도금, 박막도금이 점점 더 유망 분야로 떠오르고 있다. 이와 같은 정밀 도금을 위해서는 전기장의 고른 분포가 무엇보다도 필요하고, 이를 위해서 낮은 전기저항은 필수적이다.

[0008] 대면적에서 고른 전압을 적용할 수 있는 투명전극을 제공하기 위해서는, 현재 투명전극보다 더 낮은 전기저항을 가지면서 투과도를 해치지않는 금속 메쉬 층의 도입이 요구된다. 투명전극의 투과도 손실을 막기 위해서는 TCO 전극층의 전면부의 최소한의 면적을 차지하게 하는 것이 중요하다.

[0009] 기존의 기술을 보면, 태양전지의 전면전극(Ag metal grid)의 경우 주로 스크린 프린팅 (screen printing) 공정을 이용하는데, 공정의 분해능(resolution)이 낮아 버스바의 경우 약 2 ㎜, 그 finger 층의 경우 약 100 ㎛의 크기를 가진다. 이로 인하여, 전극이 해당하는 영역에서 빛의 손실을 막을 수 없으며, 미세한 패턴의 제작 또한 불가능하며 종횡비의 조절 또한 제약이 존재한다.

선행기술문헌

특허문헌

[0011] (특허문헌 0001) 한국공개특허 공보 제10-2018-0109510호(2018.10.08)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0012] 본 발명은 기존의 TCO를 이용한 대면적 도금 공정에서의 부분별 전압 강하 및 이에 의한 불균일한 도금을 해결하는 것에 목적이 있다. 보다 자세하게, 상대적으로 높은 TCO의 면저항으로 인한 대면적에서의 인가된 전압의 차이에 의하여 도금의 두께 및 품질이 일정하지 않은 것을 해결하고자 한다.

[0013] 이를 통하여, 가시광에서의 손실을 최소화하는 금속의 마이크로급 메쉬 전극을 삽입하여 대면적의 도금시에도 전면적에 고른 전압을 가하여 형성되는 결과물의 두께를 갖게 형성하도록 하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0015] 해결하고자 하는 과제의 달성을 위하여, 본 발명의 일 형태에 따른 투명전극의 제조방법은 방법은 투명기판 상에 나노 임프린팅 리소그래피 공정을 통하여 희생막 패턴을 형성시키는 단계; 상기 희생막 패턴에 통하여 상기 투명기판의 상부 표면을 노출하도록 노출 영역을 형성시키는 단계; 상기 노출 영역 상에 금속 메쉬 패턴을 형성하는 단계; 상기 노출 영역 상에 금속 메쉬 패턴을 형성하는 단계; 상기 투명기판으로부터 상기 희생막 패턴을 제거하는 단계; 및 상기 금속 메쉬 패턴이 형성된 투명기판 상에 광흡수층을 형성시키는 단계를 포함한다.

[0016] 상기 투명기판은 ITO(Indium doped tin oxide), IZO(Indium doped Zinc Oxide), AZO(antimony doped Zinc Oxide), ATO(antimony doped Tin Oxide) 또는 FTO(Fluorine doped tin oxide)일 수 있다.

[0017] 상기 금속 메쉬 패턴의 금속은 구리(Cu), 니켈(Ni), 철(Fe), 아연(Zn), 알루미늄(Al), 금(Au), 백금(Pt), 은(Ag) 및 몰리브덴(Mo)으로 이루어진 군에서 선택되는 것일 수 있다.

[0018] 상기 금속 메쉬 패턴의 형성은 전기도금, 스핀코팅(spin coating), 스퍼터링(sputtering), 전자 빔 진공증착(e-beam evaportation), 나노트랜스퍼 프린팅(nano transfer printing, nTP) 또는 열 증착(thermal evaporation)에 의하여 형성되는 것일 수 있다.

[0019] 상기 금속 메쉬 패턴은 상기 투명기판의 면적 대비 10%미만일 수 있다.

[0020] 상기 금속 메쉬 패턴의 간격은 500 nm 내지 100 ㎛일 수 있다.

[0021] 상기 광흡수층은 TiO_2, ZnO, C_3N_4, WO_3, Bi_2WO_6, $BiVO_4$, CdS, TaON, $CuWO_4$, $ZnFe_2O_4$, Fe_2O_3, Ta_3N_5 및 $CaFe_2O_4$으로 이루어진 군에서 선택되는 것일 수 있다.

[0022] 상기 광흡수층은 전기도금, 스핀코팅(spin coating), 스퍼터링(sputtering), 전자 빔 진공증착(e-beam evaportation) 또는 원자층 증착(atomic layer deposition)에 의하여 형성되는 것일 수 있다.

발명의 효과

[0024] 본 발명은 금속 메쉬 패턴을 도입함에 따라 대면적의 투명전극 전 영역에 동등한 전압을 분배하며, 이를 통하여 그에 따라 투명전극 전면에서 균일한 품질과 두께를 가지는 도금결과물을 제공함에 따른 동일면적 대비 전극효율을 향상시킬 수 있다.

[0025] 이에 따라, 목표 두께 및 품질이 중요한 태양광 에너지 소자의 대면적화를 구현할 수 있으며, 이를 통하여 저저항/고투과도의 확보함에 따라 종래의 투명전극보다 낮은 저항을 요구하는 모든 미세도금 형성공정이 필요한 에너지 소자/디스플레이 소자에 응용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0027] 도 1a 내지 도 1f는 본 발명의 일 형태에 따른 투명전극의 제조방법의 공정도를 도시한 것이다.

도 2은 본 발명의 일 실시예에 따른 투명전극의 제조방법으로 제조된 투명전극의 SEM 이미지를 도시한 것이다.

도 3은 본 발명의 일 실시예 따른 투명전극의 제조방법으로 제조된 투명전극의 투과도를 도시한 것이다.

도 4은 본 발명의 일 실시예 따른 투명전극의 제조방법으로 제조된 투명전극의 전압-전류 곡선을 도시한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0028] 이하 첨부 도면들 및 첨부 도면들에 기재된 내용들을 참조하여 본 발명의 실시예를 상세하게 설명하지만, 본 발명이 실시예에 의해 제한되거나 한정되는 것은 아니다.

[0029] 본 명세서에서 사용된 용어는 실시예들을 설명하기 위한 것이며 본 발명을 제한하고자 하는 것은 아니다. 본 명세서에서, 단수형은 문구에서 특별히 언급하지 않는 한 복수형도 포함한다. 명세서에서 사용되는 "포함한다(comprises)" 및/또는 "포함하는(comprising)"은 언급된 구성요소, 단계, 동작 및/또는 소자는 하나 이상의 다른 구성요소, 단계, 동작 및/또는 소자의 존재 또는 추가를 배제하지 않는다.

[0030] 본 명세서에서 사용되는 "실시예", "예", "측면", "예시" 등은 기술된 임의의 양상(aspect) 또는 설계가 다른 양상 또는 설계들보다 양호하다거나, 이점이 있는 것으로 해석되어야 하는 것은 아니다.

[0031] 아래 설명에서 사용되는 용어는, 연관되는 기술 분야에서 일반적이고 보편적인 것으로 선택되었으나, 기술의 발달 및/또는 변화, 관례, 기술자의 선호 등에 따라 다른 용어가 있을 수 있다. 따라서, 아래 설명에서 사용되는 용어는 기술적 사상을 한정하는 것으로 이해되어서는 안 되며, 실시예들을 설명하기 위한 예시적 용어로 이해되어야 한다.

[0032] 또한, 특정한 경우는 출원인이 임의로 선정한 용어도 있으며, 이 경우 해당되는 설명 부분에서 상세한 그 의미를 기재할 것이다. 따라서 아래 설명에서 사용되는 용어는 단순한 용어의 명칭이 아닌 그 용어가 가지는 의미와 명세서 전반에 걸친 내용을 토대로 이해되어야 한다.

[0033] 한편, 제1, 제2 등의 용어는 다양한 구성 요소들을 설명하는데 사용될 수 있지만, 구성 요소들은 용어들에 의하여 한정되지 않는다. 용어들은 하나의 구성 요소를 다른 구성 요소로부터 구별하는 목적으로만 사용된다.

[0034] 또한, 막, 층, 영역, 구성 요청 등의 부분이 다른 부분 "위에" 또는 "상에" 있다고 할 때, 다른 부분의 바로 위에 있는 경우 뿐만 아니라, 그 중간에 다른 막, 층, 영역, 구성 요소 등이 개재되어 있는 경우도 포함한다.

[0035] 다른 정의가 없다면, 본 명세서에서 사용되는 모든 용어(기술 및 과학적 용어를 포함)는 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 공통적으로 이해될 수 있는 의미로 사용될 수 있을 것이다. 또 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 용어들은 명백하게 특별히 정의되어 있지 않는 한 이상적으로 또는 과도하게 해석되지 않는다.

[0036] 한편, 본 발명을 설명함에 있어서, 관련된 공지 기능 또는 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는, 그 상세한 설명을 생략할 것이다. 그리고, 본 명세서에서 사용되는 용어(terminology)들은 본 발명의 실시예를 적절히 표현하기 위해 사용된 용어들로서, 이는 사용자, 운용자의 의도 또는 본 발명이 속하는 분야의 관례 등에 따라 달라질 수 있다. 따라서, 본 용어들에 대한 정의는 본 명세서 전반에 걸친 내용을 토대로 내려져야 할 것이다.

[0038] 이하, 본 발명의 실시예를 첨부된 도면을 참조하여 상세하게 설명한다.

[0039] 본 발명의 일 형태에 따른 투명전극을 제조하는 방법은 투명기판 상에 나노 임프린팅 리소그래피 공정을 통하여 희생막 패턴을 형성시키는 단계; 상기 희생막 패턴에 통하여 상기 투명기판의 상부 표면을 노출하도록 노출 영역을 형성시키는 단계; 상기 노출 영역 상에 금속 메쉬 패턴을 형성하는 단계; 상기 투명기판으로부터 상기 희생막 패턴을 제거하는 단계; 및 상기 금속 메쉬 패턴이 형성된 투명기판 층 상에 광흡수층을 형성시키는 단계를

포함한다.

[0041] 본 발명의 일 형태에 따른 투명전극을 제조하는 방법은 상기 희생막 패턴을 제거한 후, 상기 금속 메쉬 패턴이 형성된 투명기판 상에 기능부가층을 형성시키는 단계를 더 포함할 수 있으며, 상기 광흡수층은 상기 기능부가층 상에 형성되는 것일 수 있다.

[0043] 도 1a은 투명기판 상에 나노 임프린팅 리소그래피 공정을 통하여 희생막 패턴을 형성시키는 단계를 도시한 것이다.

[0044] 투명기판(110)은 투명 전도성 산화물(Transparent Conductive Oxide, TCO) 기판일 수 있으며, 보다 구체적으로는 ITO(Indium doped tin oxide), IZO(Indium doped Zinc Oxide), AZO(antimony doped Zinc Oxide), ATO(antimony doped Tin Oxide) 또는 FTO(Fluorine doped tin oxide)일 수 있다.

[0046] 투명기판(110) 상에 희생막(120)을 형성하며, 이후 희생막에 대하여 나노 임프린트 리소그래피 공정을 통하여 원하는 패턴을 가지는 희생막 패턴(121)을 형성한다. 희생막(120)(또는 희생막 패턴(121))은 후속하는 공정에서 투명기판(110)으로부터 용이하게 제거될 수 있는 물질로 이루어질 수 있다. 보다 상세하게는, 희생막(120)은 포토레지스트(Photoresist) 물질일 수 있으며, 용매, 고분자, 감광제(PAG)로 구성될 수 있으며, 노광 파장, Positive형 고분자 및 Negative형 고분자에 따라 다양하게 선택되는 것일 수 있다. 보다 구체적으로 희생막(120)은 PMMA(polymethyl methacrylate), PBMA(polybenzyl methacrylate) 또는 PMGI SF6(from KAYAKU Advanced materials)일 수 있다.

[0048] 도 1b는 희생막 패턴(121)을 통하여 투명기판(110)의 상부 표면을 노출하도록 노출 영역(122)을 형성시키는 단계를 도시한 것이다.

[0049] 희생막 패턴(121)은 음각으로 형성된 사각 기둥 형상의 빈 공간을 가지는 것이며 상호 이격된 격벽부들을 갖도록 형성될 수 있다. 상기 격벽부들의 사이에는 투명기판(110)의 상면이 노출되도록 하는 노출 영역(121)이 형성된다. 노출 영역(121)이 후술하는 금속 메쉬 패턴(130)의 형성 영역으로 정의될 수 있다.

[0050] 노출 영역(121)은 희생막 패턴(121)을 따라 건식 식각(dry etch)을 통하여 형성되는 것일 수 있다.

[0051]

[0052] 도 1c는 상기 노출 영역 상에 금속 메쉬 패턴을 형성하는 단계를 도시한 것이다.

[0053] 금속 메쉬 패턴(130)의 금속은 구리(Cu), 니켈(Ni), 철(Fe), 아연(Zn), 알루미늄(Al), 금(Au), 백금(Pt), 은(Ag) 및 몰리브덴(Mo)으로 이루어진 군에서 선택되는 것일 수 있다.

[0054] 금속 메쉬 패턴(130)의 형성은 전기도금, 스핀코팅(spin coating), 스퍼터링(sputtering), 전자 빔 진공증착(e-beam evaportation), 나노트랜스퍼 프린팅(nano transfer printing, nTP) 또는 열 증착(thermal evaporation)에 의하여 형성되는 것일 수 있다.

[0055] 금속 메쉬 패턴(130)에 있어서 메쉬(mesh) 패턴은 다수의 개구부(openings)들이 규칙적으로 또는 불규칙적으로 반복되는 패턴으로, 상기 개구부의 형상은 원형, 삼각형, 사각형, 지그재그형 등의 다양한 형태일 수 있으며, 바람직하게는 사각형의 개구부가 규칙적으로 형성된 메쉬 패턴이 바람직할 수 있다.

[0056] 금속 메쉬 패턴(130)은 투명기판(110)의 면적 대비 10%미만일 수 있으며, 바람직하게 있는 5 내지 10%일 수 있다. 이를 통하여 투명전극을 태양전지의 전면전극으로 적용시 온전히 태양광 흡수층의 영역으로 사용할 수 있다.

[0057] 금속 메쉬 패턴(130)의 간격은 500 nm 내지 100 ㎛일 수 있으며, 바람직하게는 10 ㎛ 내지 40 ㎛일 수 있다.

[0059] 도 1d는 상기 투명기판으로부터 상기 희생막 패턴을 제거하는 단계를 도시한 것이다.

[0060] 희생막 패턴(120)은 리프트-오프(lift-off) 법에 의하여 희생막을 식각함으로써 제거할 수 있으며, 이를 통하여, 저저항/고투과 투명전극을 확보할 수 있다.

[0062] 도 1e는 상기 금속 메쉬 패턴이 형성된 투명기판 상에 기능부가층(140)을 형성시키는 단계를 도시한 것이다.

[0063] 기능부가층(140)은 정공 차단층(hole blocking layer) 및 반사최소화층 중 어느 하나 이상을 포함하는 것이며, 상기 정공 차단층은 정공의 유입을 제어하는 것이며 일례로서 SnO_2일 수 있으며, 상기 반사최소화층은 금속반사층과 초박막형 반도체로 구성되어 공명 광 포획(resonant light trapping)에 입사되는 태양광의 반사를 최소화는 것일 수 있다.

[0065] 도 1f는 상기 금속 메쉬 패턴이 형성된 투명기판(110)(또는 기능부가층(140)) 상에 광흡수층(150)을 형성시키는 단계를 도시한 것이다.

[0066] 광흡수층(150)은 TiO_2, ZnO, C_3N_4, WO_3, Bi_2WO_6, $BiVO_4$, CdS, TaON, $CuWO_4$, $ZnFe_2O_4$, Fe_2O_3, Ta_3N_5 및 $CaFe_2O_4$으로 이루어진 군에서 1이상 선택되는 것일 수 있으며, 이로부터 선택된 물질에 추가적으로 주입된 불순물(dopant)을 더 포함할 수 있다.

[0067] 광흡수층(150)은 제1 광흡수층과 제2 광층수층이 적층된 구조일 수 있으며, 상기 제1 광흡수층과 상기 제2 광흡수층은 각각 TiO_2, ZnO, C_3N_4, WO_3, Bi_2WO_6, $BiVO_4$, CdS, TaON, $CuWO_4$, $ZnFe_2O_4$, Fe_2O_3, Ta_3N_5 및 $CaFe_2O_4$으로 이루어진 군에서 1이상 선택되는 것일 수 있으며, 이로부터 선택된 물질에 추가적으로 주입된 불순물(dopant)을 더 포함할 수 있다.

[0068] 상기 제1 광흡수층과 상기 제2 광흡수층은 각각 상이한 물질일 수 있으며, 이를 통하여 이종접합(heterojunction) 구조를 가지는 것일 수 있다.

[0070] 광흡수층(150)은 전기도금, 스핀코팅(spin coating), 스퍼터링(sputtering), 전자 빔 진공증착(e-beam evaportation) 또는 원자층 증착(atomic layer deposition)에 의하여 형성되는 것일 수 있다.

[0071] 광흡수층(150) 형성 후 습식 식각(wet etching) 공정을 수행하여 잔여층을 제거하는 것일 수 있다.

[0073] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 보다 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0075] **실시예 1.**

[0076] 투명기판으로는 FTO, 메쉬 패턴의 금속으로는 금(Au), 광활성층으로 $BiVO_4$로 하여 투명전극을 제조하며, 이때, 금속의 메쉬 패턴 사이 간격은 40 ㎛으로 하였다.

[0077] 금속의 메쉬 패턴의 형성을 위해서는 나노임프린트 리소그래피 법을 사용하였으며, PDMS(Polydimethyl siloxane)를 이용하여 메쉬의 역상을 형성한 후, 형성된 역상의 복제 몰드를 이용하여 스핀코팅(spin-coating)된 PMMA층을 약 10분간 UV와 압력으로 눌러주어 기판상에 희생층으로 이뤄진 패턴을 형성하였다. 이후, O_2 plasma 식각(etching)을 통하여 얇은 잔여층(residual layer)를 제거하고, 약 100 nm의 금(Au)를 전자빔 진공증착법(e-beam evaporation)을 통하여 형성하였다.

[0078] 광활성층($BiVO_4$)은 약 40mM의 $Bi(NO_3)_3$와 400mM KI를 녹인 용액에 50mM의 p-beozoquinone을 첨가한 후에, 약 -0.1 V로 10분간 증착하면 200-300nm의 BiOI층을 확보하며, 이후, 약 0.2M의 vanadium acetylacetonate를 Dimethyl sulfoxide(DMSO) 용액에 용해시킨 후, BiOI 층에 첨가한 후 500 ℃의 온도로 열처리함으로써 $BiVO_4$층과 여분의 V_2O_5층이 형성된다. 이후, 1M NaOH 용액에 약 30 분 동안 습식 식각에 의하여 잔여층인 V_2O_5층을 제거

함으로써 $BiVO_4$ 광흡수층이 형성된 투명전극을 제조하였다.

[0080] **실시예 2.**

[0081] 상기 실시예 1과 동일하게 수행하되, 상기 금속의 메쉬 패턴 사이 간격은 10 ㎛으로 하였다.

[0083] **비교예.**

[0084] 상기 실시예 1과 동일하게 실시하되, 금속 메쉬 패턴을 형성하기 않았다.

[0086] **실험예 1.**

[0087] 실시예 1 및 2에 따라 제조된 투명전극에 대하여 금속 메쉬 패턴 사이의 간격이 40 ㎛인 투명전극(실시예 1, 도 2의 (a))과, 10 ㎛인 투명전극(실시예 2, 도 2의 (b))의 SEM 이미지를 도 2에 도시하였다.

[0088] 도 2를 참조하면, 태양광의 투과도의 감소를 최소화하면서 동시에 넓은 면적에 높은 전도도(낮은 저항)의 투명전극을 확보할 수 있다.

[0090] **실험예 2.**

[0091] 실시예 1 및 2에서 제조된 투명전극에서 금속 메쉬 패턴 사이의 간격이 40 ㎛인 투명전극(실시예 1: '40MESH FTO')과, 10 ㎛인 투명전극(실시예 2: '10MESH FTO')과, 비교예에 따라 금속 메쉬 패턴을 도입하지 않은 투명전극(FTO, BiVO4)(비교예: 'Bare FTO')에 대하여 투과도 및 전기 전도도를 하기 표 1에 정리하였으며, 파장대별 투과도를 도 3에 도시하였다.

표 1

[0092]

	투과도(at 600 nm)	전기전도도
비교예('Bare FTO')	82.4	7 Ω
실시예 1('40MESH FTO')	78.0(-4.4, 94.7%)	4.7~4.8 Ω(-2.2, 148.9%)
실시예 2('10MESH FTO')	65.6(-16.8, 76.6%)	2.3~2.4 Ω(-4.7, 304.3%)

[0093] 표 1에서, 투과도와 전기전도도에서의 괄호의 값은 비교예('Bare FTO')의 측정값 대비, 변화값 및 상대적 비율을 기재한 것이다.

[0094] 도 3 및 표 1을 참조하면, 투과도의 감소를 최소화하면서 동시에 넓은 면적에 높은 전도도(낮은 저항)의 투명전극을 확보할 수 있다.

[0095] 보다 구체적으로, 일례로서 실제로 가해준 전압을 V_{app}, 실제로 샘플(투명전극이 적용된 소자)에 전달되는 전압을 V_{sample}이라고 할 때, 저항이 R, 면적이 A인 투명전극에 가해지는 실제 전압은 $V_{sample} = V_{app} - V_{loss} = V_{app} - (Js \times A \times R)$로 정의할 수 있다. 즉, 투명전극의 면적(A)이 증가할수록, 저항(R)이 증가할수록, 또는 소자의 효율(Js)이 증가할수록 가해준 전압(V_{app})에 비해 손실(V_{loss})이 증가하게 되며 이에 따라 가해준 전압과 실제로 sample에 제공되는 전압과의 전압차($V_{app} - V_{sample}$)가 커지게 된다. 이러한 전압차(전압강하)는 i) 전기도금을 통한 광흡수층의 형성시 불균일한 전압의 인가로 인해 광흡수층의 높이와 광흡수능 형성의 균일성을 저하시키며, ii) 형성된 광전기화학셀의 동작시에도 높은 저항으로 인해 전류밀도의 손실을 야기한다.

[0096] 따라서, 도 2, 도 3 및 표 1에서와 같이 저항이 감소된 투명전극의 형성은 상술한 바와 같은 점에서 의미를 가진다고 할 수 있다.

[0098] **실험예 3.**

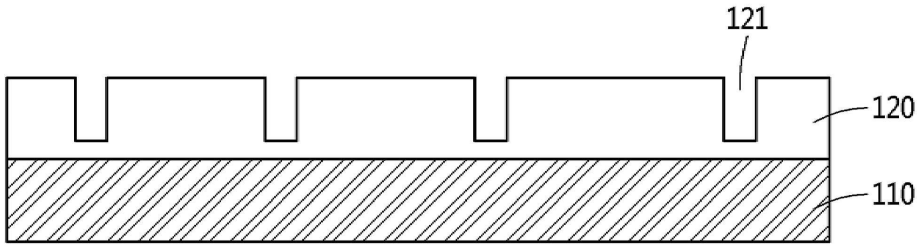
[0099] 실시예 2에서 제조된 금속 메쉬 패턴 사이의 간격이 10 ㎛인 투명전극과, 비교예에 따라 금속 메쉬 패턴을 도입하지 않은 투명전극에 대하여 전극 면적 10 cm^2에서 수소변환효율에 대한 기준전극(Ag/AgCl)에서의 전류-전압 곡선을 도 4에 도시하였다.

[0100] 도 4를 참조하면, 실시예 2(빨강색 라인)의 경우 비교예(검정색 라인)에 비하여 효율이 향상되었음을 확인할 수 있으며, 효율(V_{RHE} vs. 1.23V)이 실시예 2의 경우 1.353이며, 비교예의 경우 0.774로서, 실시예 2의 투명 전극의 경우 동일면적에서의 수소변환효율이 향상되었음을 확인할 수 있다.

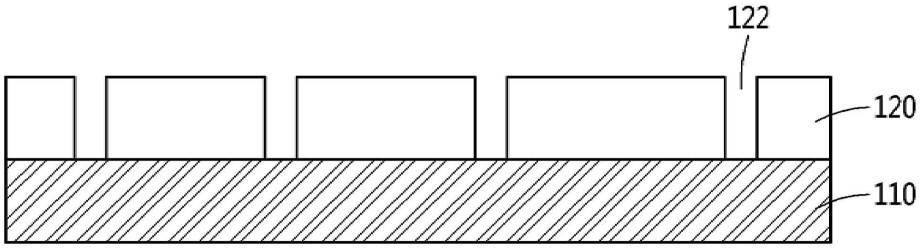
[0102] 한편, 본 명세서와 도면에 개시된 본 발명의 실시 예들은 이해를 돕기 위해 특정 예를 제시한 것에 지나지 않으며, 본 발명의 범위를 한정하고자 하는 것은 아니다. 여기에 개시된 실시 예들 이외에도 본 발명의 기술적 사상에 바탕을 둔 다른 변형 예들이 실시 가능하다는 것은, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 자명한 것이다.

도면

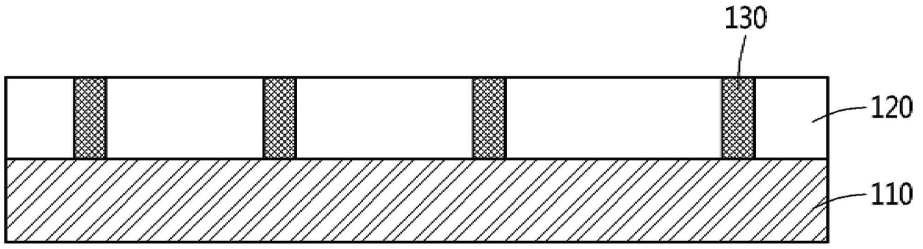
도면1a



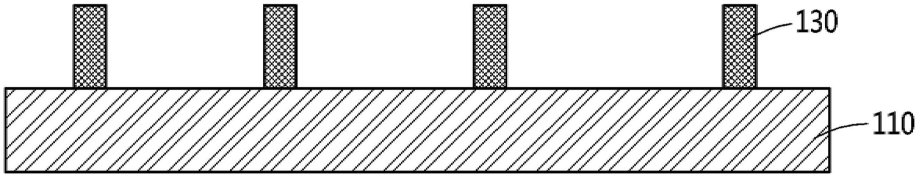
도면1b



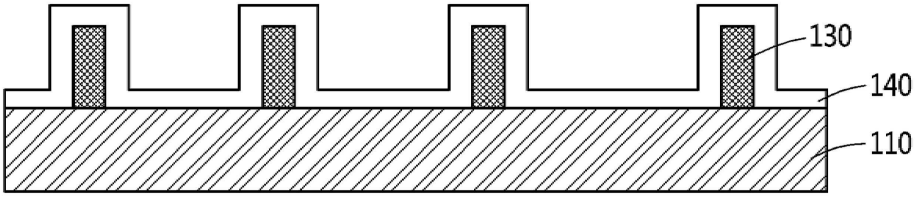
도면1c



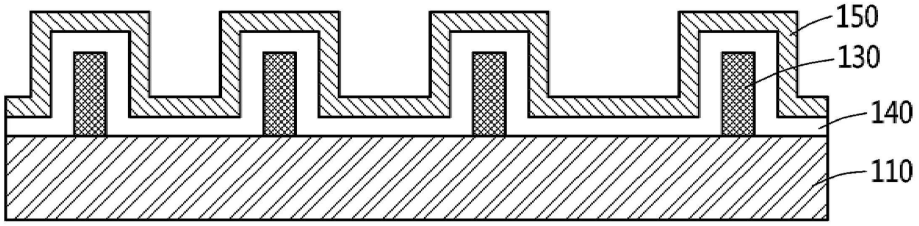
도면1d



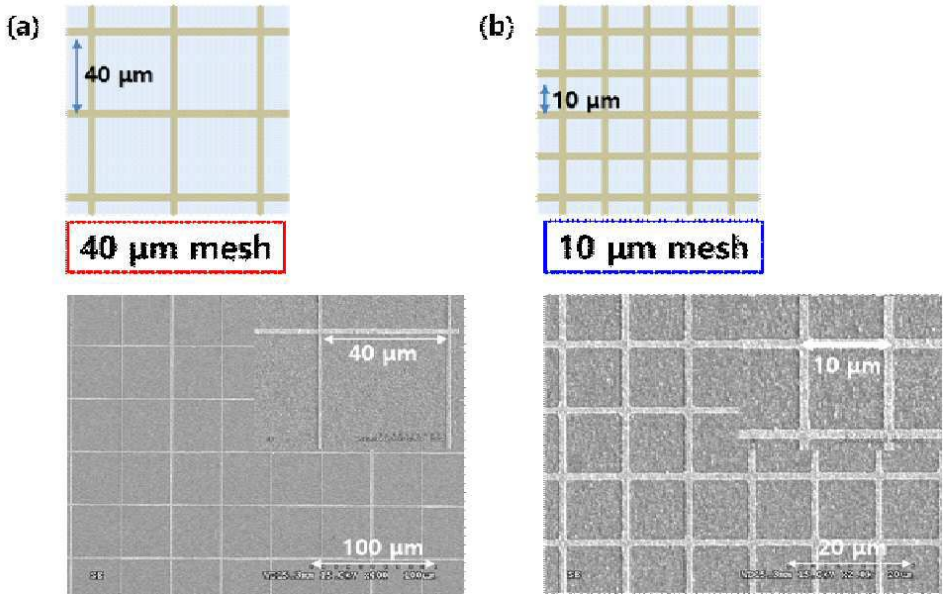
도면1e



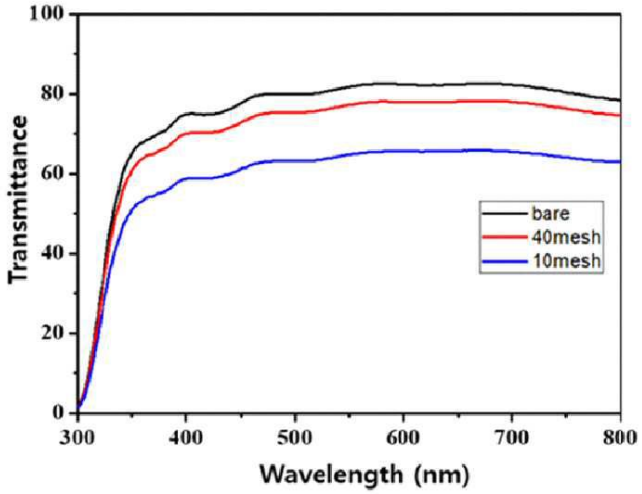
도면1f



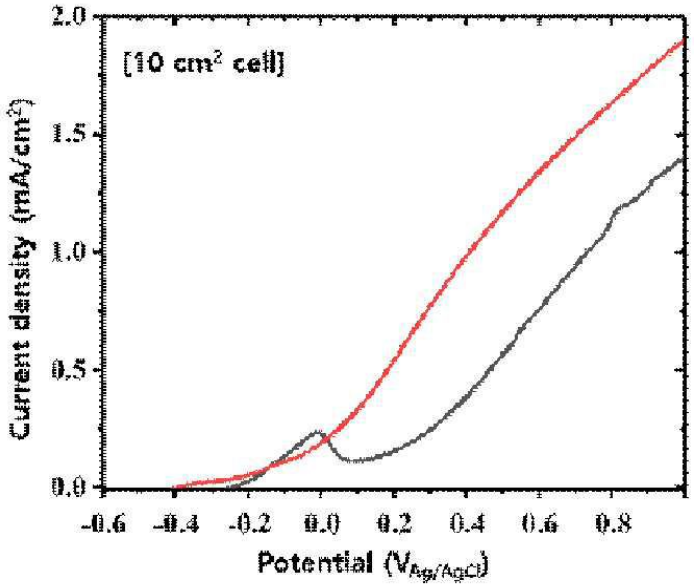
도면2



도면3


Transmittance
Wavelength (nm)
bare
40mesh
10mesh

도면4


[10 cm² cell]
Current density (mA/cm²)
Potential (V Ag/AgCl)