



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년06월23일

(11) 등록번호 10-1633138

(24) 등록일자 2016년06월17일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01L 31/04 (2014.01) H01L 31/0224 (2006.01)

H01L 51/42 (2006.01) H01L 51/50 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2011-7000483

(22) 출원일자(국제) 2009년06월09일

심사청구일자 2014년05월30일

(85) 번역문제출일자 2011년01월07일

(65) 공개번호 10-2011-0038027

(43) 공개일자 2011년04월13일

(86) 국제출원번호 PCT/US2009/046803

(87) 국제공개번호 WO 2010/033281

국제공개일자 2010년03월25일

(30) 우선권주장

61/059,995 2008년06월09일 미국(US)

(56) 선행기술조사문현

US20070025139 A1*

US20070285843 A1

JP2007027625 A*

JP2006339385 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문현

(73) 특허권자

에스디에스유 리서치 파운데이션

미국, 캘리포니아주 92182-1998, 산디에고, 캠퍼
나일 드라이브 5250

(72) 발명자

문, 기, 숙

미국, 캘리포니아주 92128, 산디에고, 카미니토
코리엔테 11456

카센, 사무엘, 키티

미국, 캘리포니아주 92011, 칼드베드, 태내저 드
라이브 7140

모시, 칼레드

미국, 캘리포니아주 92120, 산디에고, 포레스탈
코트 6946

(74) 대리인

한양특허법인

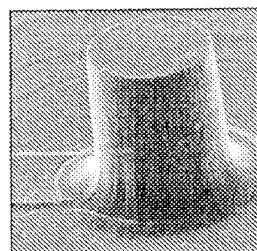
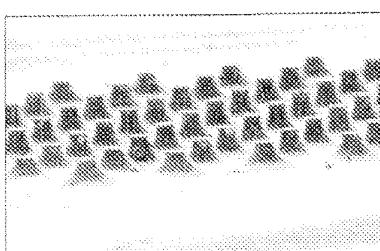
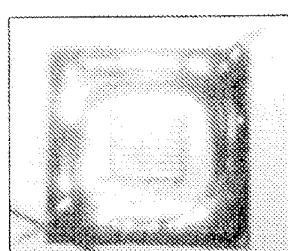
전체 청구항 수 : 총 37 항

심사관 : 박원규

(54) 발명의 명칭 3D로 제조된 전극 어레이를 구비한 유기 광전지 및 발광 다이오드

(57) 요 약

특정 경우들에서, 고유의 마이크로-아키텍처 및 멀티 레이어 기능 디자인을 이용한 새로운 광전지가 여기 개시된다. 나아가, 특정 경우들에서, 3D 전극이 여기 개시된다. 특정 경우들에서, 고유의 마이크로-아키텍처 및 멀티 레이어 기능 디자인을 이용한 새로운 전계 발광 전지가 여기 개시된다. 나아가, 특정 경우들에서, 3D 다이오드가 여기 개시된다.

대 표 도 - 도12

명세서

청구범위

청구항 1

- a) 기판 위의 마이크로 전극들의 어레이로서, 상기 마이크로 전극들은 도전성 또는 반도전성 물질로 구성되고, 상기 마이크로 전극들의 각각은 균일하게 간격을 두고 떨어진 3D 기둥의 형태로 만들어지고, 마이크로 전극들은 양극들 및 음극들 둘 다를 포함하고, 도전성 또는 반도전성 물질은 탄소, 탄소 동소체, 유기 폴리머, 금속, 금속 합금, 금속간 화합물, 금속 유리, 복합 물질, 폴리머, 생체 적합성 재료, 또는 이의 조합들로부터 선택되고, 균일하게 간격을 두고 떨어진 3D 기둥들은 높이가 지름보다 크며,
 3D 기둥들 사이의 균일한 간격은 50 μm 내지 350 μm 인, 마이크로 전극들의 어레이; 및
- b) 상기 마이크로 전극들과 결합한 적어도 하나의 광활성 물질을 포함하는 광전지(photovoltaic cell)로서,
 상기 양극들의 적어도 일부는 PEDOT:PSS로 선택적으로 코팅되고,
 둘 이상의 마이크로 전극 기둥들을 연결하는 기판 위에 또는 내에 층을 이룬 하나 이상의 와이어 트레이스를 더 포함하는, 광전지.

청구항 2

삭제

청구항 3

청구항 1에 있어서,

- a. 2개의 투명층을 더 포함하고, 이에 따라 상기 전극들과 상기 광활성 물질이 상기 2개의 투명층 사이에 샌드 위치 되며,
- b. 전자기 방사는 상기 투명층들 가운데 적어도 2개를 통과하고, 상기 전자기 방사의 적어도 일부는 에너지로 변환되며,
- c. 상기 전자기 방사로부터의 광자는 상기 광활성 물질에 의해서 흡수되며,
- d. 상기 광활성 물질이 도너 폴리머를 포함하고, 상기 광자의 흡수는 상기 도너 폴리머 내의 전자를 여기하며;
- e. 여기된 전자는 음극으로 이동하여 전위차를 생성하는, 광전지.

청구항 4

청구항 1에 있어서,

- a. 상기 양극들 가운데 적어도 일부는 5eV 이상의 일함수를 가지며;
- b. 상기 음극들 가운데 적어도 일부는 5eV 이하의 일함수를 가지며;
- c. 상기 마이크로 전극들 가운데 적어도 일부는 원통, 피라미드, 다이아몬드, 구, 반구, 또는 사각형 프리즘 모양으로 되어 있는, 광전지.

청구항 5

삭제

청구항 6

청구항 1에 있어서, 상기 광활성 물질은 결정질 실리콘, 카드뮴 텔루라이드 구리-인듐 셀레나이드, 구리 인듐/갈륨 디셀레나이드, 루테늄 유기금속 다이, P3HT (폴리(3-헥실싸이오펜)), PCBM (페닐-C61-부티릭산메틸에스테르), 또는 이의 조합들을 포함하는, 광전지.

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

청구항 1에 있어서, 제1 및 제2 광활성 물질을 포함하고, 상기 제1 광활성 물질의 흡수 스펙트럼과 상기 제2 광활성 물질의 흡수가 서로 다른, 광전지.

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

청구항 25

삭제

청구항 26

삭제

청구항 27

삭제

청구항 28

삭제

청구항 29

삭제

청구항 30

삭제

청구항 31

삭제

청구항 32

삭제

청구항 33

삭제

청구항 34

청구항 1에 있어서, 상기 전지는 태양 전지인, 광전지.

청구항 35

삭제

청구항 36

삭제

청구항 37

기판 위의 마이크로 전극들의 어레이로서, 상기 마이크로 전극들은 도전성 또는 반도전성 물질로 구성되고,

상기 마이크로 전극들의 각각은 균일하게 간격을 두고 떨어진 3D 기둥의 형태로 만들어지고,

마이크로 전극들은 양극들 및 음극들 둘 다를 포함하고,

도전성 또는 반도전성 물질은 유기 폴리머, 탄소, 탄소 동소체, 흑연, 다이아몬드, 비정질 탄소, 벽민스터플러

린, 유리상 탄소, 탄소 나노폼, 론스다레이트, 선형 아세틸렌탄소, 또는 이의 조합들로부터 선택되고, 균일하게 간격을 두고 떨어진 3D 기둥들은 높이가 지름보다 크며, 3D 기둥들 사이의 균일한 간격은 50 μm 내지 350 μm 인, 마이크로 전극들의 어레이를 포함하는, 3D 다이오드 어레이.

청구항 38

삭제

청구항 39

삭제

청구항 40

삭제

청구항 41

삭제

청구항 42

삭제

청구항 43

삭제

청구항 44

청구항 37에 있어서, 상기 마이크로 전극은

- a. 도전성 폴리머로 코팅되며,
- b. 원통, 피라미드, 다이아몬드, 구, 반구, 또는 사각형 프리즘 모양이며;
- c. 도전성 폴리머로 코팅된 양극이 5eV 이상의 일함수를 가지거나 또는 음극이 5eV 이하의 일함수를 가지는, 3D 다이오드 어레이.

청구항 45

삭제

청구항 46

삭제

청구항 47

기판 위의 마이크로 전극들의 어레이로서,

상기 마이크로 전극들은 도전성 또는 반도전성 물질로 구성되고,

상기 마이크로 전극들의 각각은 균일하게 간격을 두고 떨어진 3D 기둥의 형태로 만들어지고,

마이크로 전극들은 양극들 및 음극들 둘 다를 포함하고,

양극들의 도전성 또는 반도전성 물질은 전자 수용체(acceptor) 물질이고 음극들의 도전성 또는 반도전성 물질은 전자 도너(donor) 물질이고,

균일하게 간격을 두고 떨어진 3D 기둥들은 높이가 지름보다 크며,

돌출부들 사이의 균일한 간격은 50 μm 내지 350 μm 이고,

양극들은 도전성 폴리머로 선택적으로 코팅되는, 마이크로 전극들의 어레이; 및
마이크로 전극 돌출부들을 전류원에 연결하여 양극들과 음극들 사이에 전위를 생성하는 하나 이상의 와이어 트
레이스를 포함하는, 전계 발광 전지.

청구항 48

청구항 37에 있어서, 양극들은 투명한, 3D 다이오드 어레이.

청구항 49

삭제

청구항 50

삭제

청구항 51

삭제

청구항 52

삭제

청구항 53

삭제

청구항 54

삭제

청구항 55

삭제

청구항 56

삭제

청구항 57

삭제

청구항 58

삭제

청구항 59

삭제

청구항 60

삭제

청구항 61

삭제

청구항 62

삭제

청구항 63

삭제

청구항 64

삭제

청구항 65

청구항 37에 있어서, 양극들을 코팅하는 도전성 폴리머는 PEDOT:PSS인, 3D 다이오드 어레이.

청구항 66

삭제

청구항 67

청구항 37에 있어서, 도전성 또는 반도전성 물질은 폴리머인, 3D 다이오드 어레이.

청구항 68

삭제

청구항 69

삭제

청구항 70

삭제

청구항 71

삭제

청구항 72

삭제

청구항 73

삭제

청구항 74

삭제

청구항 75

삭제

청구항 76

청구항 37에 있어서, 양극의 도전성 또는 반도전성 물질은 음극의 도전성 또는 반도전성 물질과 다른, 3D 다이오드 어레이.

청구항 77

삭제

청구항 78

삭제

청구항 79

삭제

청구항 80

삭제

청구항 81

삭제

청구항 82

삭제

청구항 83

삭제

청구항 84

삭제

청구항 85

삭제

청구항 86

삭제

청구항 87

삭제

청구항 88

삭제

청구항 89

삭제

청구항 90

삭제

청구항 91

삭제

청구항 92

삭제

청구항 93

삭제

청구항 94

삭제

청구항 95

삭제

청구항 96

삭제

청구항 97

삭제

청구항 98

청구항 37에 있어서, 마이크로 전극들의 적어도 일부는 수직축을 따라 모양이 변하며, 상기 모양은 원통 모양, 피라미드 모양, 구 모양, 반구 모양 또는 사각형 모양을 포함하는, 3D 다이오드 어레이.

청구항 99

청구항 37에 있어서, 마이크로 전극들의 어레이는 5×5 어레이; 10×10 어레이; 30×30 어레이; 50×50 어레이; 75×75 어레이; 100×100 어레이; 200×200 어레이; 250×250 어레이; 500×500 어레이; 및 750×750 어레이로 구성되는 군으로부터 선택되는 어레이로서 단일 칩 위에 구성되는, 3D 다이오드 어레이.

청구항 100

삭제

청구항 101

삭제

청구항 102

삭제

청구항 103

삭제

청구항 104

삭제

청구항 105

삭제

청구항 106

삭제

청구항 107

삭제

청구항 108

삭제

청구항 109

삭제

청구항 110

삭제

청구항 111

삭제

청구항 112

삭제

청구항 113

삭제

청구항 114

삭제

청구항 115

청구항 37에 있어서, 마이크로 전극들의 어레이는 $350 \mu\text{m}$; $150 \mu\text{m}$; $75 \mu\text{m}$; $50 \mu\text{m}$; $20 \mu\text{m}$; $10 \mu\text{m}$; $1 \mu\text{m}$; 및 $0.5 \mu\text{m}$ 로 구성되는 군 중 하나 이상으로부터 선택되는 간격을 갖는 돌출부들의 어레이로서 단일 칩 위에 구성되는, 3D 다이오드 어레이.

청구항 116

청구항 37에 있어서, 마이크로 전극들은 비트레이스 아키텍처(no trace architecture)로 형성되는, 3D 다이오드 어레이.

청구항 117

청구항 37에 있어서, 마이크로 전극 돌출부들을 전류원에 연결하여 양극들과 음극들 사이에 전위를 생성하는 하나 이상의 와이어 트레이스를 더 포함하는, 3D 다이오드 어레이.

청구항 118

청구항 37에 있어서, 마이크로 전극들은 도전성 또는 반도전성 물질의 복수의 층들을 포함하는, 3D 다이오드 어레이.

청구항 119

청구항 37에 있어서, 어레이는 칩의 일부인, 3D 다이오드 어레이.

청구항 120

청구항 119에 있어서, 칩은 와이어에 의해 연결된 3D 다이오드 어레이들의 복수의 수직으로 쌓인 층들로 구성되는, 3D 다이오드 어레이.

청구항 121

청구항 119에 있어서, 칩은 복수의 수직으로 쌓인 층들에 연결된 하나 이상의 3D 다이오드 어레이 층으로 구성되는, 3D 다이오드 어레이.

청구항 122

청구항 37에 기재된 3D 다이오드의 제조방법으로서,

(i) 기판 위의 파우더 형태의 도전성 또는 반도전성 물질이 스탬핑, 압출, 프린팅, 석판인쇄, 롤링, 또는 이의 조합들로부터 선택되는 패터닝 공정을 거치게 하는 단계로서, 패터닝 공정은, 높이가 지름보다 크며 각 돌출부 사이의 간격이 $50 \mu\text{m}$ 내지 $350 \mu\text{m}$ 인, 균일하게 간격을 두고 떨어진 돌출부들의 형태로 만들어지는 마이크로 전

극들의 어레이를 제조하며, 양극들의 도전성 또는 반도전성 물질은 전자 수용체(acceptor) 폴리머이고 음극들의 도전성 또는 반도전성 물질은 전자 도너(donor) 폴리머인, 단계;

(ii) 패터닝된 도전성 또는 반도전성 물질을 소결, 열분해 또는 베이킹으로 가열하는 단계; 및

(iii) 양극들을 도전성 폴리머로 선택적으로 코팅하는 단계를 포함하는, 3D 다이오드의 제조방법.

청구항 123

청구항 122에 있어서, (iv) 마이크로 전극 돌출부들을 하나 이상의 와이어 트레이스에 연결하여 양극들과 음극들 사이에 전위를 생성하는 부가 단계를 더 포함하는, 3D 다이오드의 제조방법.

청구항 124

청구항 47에 있어서, 전지는 유기 LED인, 전계 발광 전지.

청구항 125

청구항 47에 있어서, 양극들은 투명한, 전계 발광 전지.

청구항 126

청구항 47에 있어서, 양극들을 코팅하는 도전성 폴리머는 PEDOT:PSS인, 전계 발광 전지.

청구항 127

청구항 47에 있어서, 도전성 또는 반도전성 물질은 폴리머인, 전계 발광 전지.

청구항 128

청구항 47에 있어서, 양극의 도전성 또는 반도전성 물질은 음극의 도전성 또는 반도전성 물질과 다른, 전계 발광 전지.

청구항 129

청구항 47에 있어서, 마이크로 전극들의 적어도 일부는 수직축을 따라 모양이 변하며, 상기 모양은 원통 모양, 피라미드 모양, 구 모양, 반구 모양 또는 사각형 모양을 포함하는, 전계 발광 전지.

청구항 130

청구항 47에 있어서, 마이크로 전극들의 어레이는 5×5 어레이; 10×10 어레이; 30×30 어레이; 50×50 어레이; 75×75 어레이; 100×100 어레이; 200×200 어레이; 250×250 어레이; 500×500 어레이; 및 750×750 어레이로 구성되는 군으로부터 선택되는 어레이로서 단일 칩 위에 구성되는, 전계 발광 전지.

청구항 131

청구항 47에 있어서, 마이크로 전극들의 어레이는 $350\ \mu\text{m}$; $150\ \mu\text{m}$; $75\ \mu\text{m}$; $50\ \mu\text{m}$; $20\ \mu\text{m}$; $10\ \mu\text{m}$; $1\ \mu\text{m}$; 및 $0.5\ \mu\text{m}$ 로 구성되는 군 중 하나 이상으로부터 선택되는 간격을 갖는 돌출부들의 어레이로서 단일 칩 위에 구성되는, 전계 발광 전지.

청구항 132

청구항 47에 있어서, 도전성 또는 반도전성 물질은 유기 폴리머, 탄소, 탄소 동소체, 또는 이들의 조합으로부터 선택되는, 전계 발광 전지.

청구항 133

청구항 47에 있어서, 도전성 또는 반도전성 물질은 흑연, 다이아몬드, 비정질 탄소, 벽민스터플러린, 유리상 탄소, 탄소 나노폼, 론스다레이트 및 선형 아세틸렌탄소로부터 선택되는, 전계 발광 전지.

청구항 134

청구항 47에 있어서, 도전성 또는 반도전성 물질은 흑연 또는 유리상 탄소인, 전계 발광 전지.

청구항 135

청구항 47에 있어서, 도전성 또는 반도전성 물질은 금속, 금속 합금, 금속간 화합물, 금속 유리, 복합 물질, 폴리머, 생체 적합성 재료, 유기 폴리머, 탄소 또는 탄소 동소체 물질, 또는 이의 조합들로부터 선택되는, 전계 발광 전지.

청구항 136

청구항 47에 기재된 전계 발광 전지의 제조방법으로서,

- (i) 기판 위의 파우더 형태의 도전성 또는 반도전성 물질이 스템핑, 압출, 프린팅, 석판인쇄, 롤링, 또는 이의 조합들로부터 선택되는 패터닝 공정을 거치게 하는 단계로서, 패터닝 공정은 균일하게 간격을 두고 떨어진 돌출부의 형태로 만들어지는 마이크로 전극들의 어레이를 제조하며, 마이크로 전극들은 양극들 및 음극들 둘 다를 포함하며, 양극들의 도전성 또는 반도전성 물질은 전자 수용체 물질이고 음극들의 도전성 또는 반도전성 물질은 전자 도너 물질이고, 균일하게 간격을 두고 떨어진 돌출부로 제조되는 마이크로 전극들은 높이가 지름보다 크며, 돌출부들 사이의 균일한 간격이 $50 \mu\text{m}$ 내지 $350 \mu\text{m}$ 인, 단계;
- (ii) 패터닝된 도전성 또는 반도전성 물질을 소결, 열분해 또는 베이킹으로 가열하는 단계;
- (iii) 양극들을 도전성 폴리머로 선택적으로 코팅하는 단계; 및
- (iv) 마이크로 전극 돌출부들을 하나 이상의 와이어 트레이스에 연결하여 양극들과 음극들 사이에 전위를 생성하는 단계를 포함하는, 전계 발광 전지의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 출원은, 2008년 6월 9일자로 출원된, 저가의 폴리머 및 탄소계 광전지들의 타당성 연구(Feasibility Study of Low-Cost Polymeric and Carbon-Based Photovoltaic Cells)라는 제목의 미국 출원 번호 61/059,995의 우선권을 주장하고, 상기 출원의 내용들이 여기에 참고로 병합되어 있다.

[0002]

본 발명은 미국국립과학재단(National Science Foundation)에 의해서 번호 0826532로 미국 정부의 지원 하에 이루어졌다.

배경 기술

[0003]

태양 에너지는 자연 환경에서 충분히 공급 가능하고, 광전지들은 이러한 태양 에너지를 전기로 바꿔주는 주요 장치들이다. 미국에서, 전체 에너지의 약 6%가 재생 가능한 소스들에 의해서 제공되고 있는데, 그 중 6%만이 태양광 전지들이다.

발명의 내용

과제의 해결 수단

[0004]

여기, 특정 경우들에서, 마이크로-아키텍처 및 멀티 레이어 기능 디자인을 이용한 새로운 광전지가 개시된다. 현재, 기성품인 실리콘계 태양광 전지 모듈들은 kWh당 30 센트 내지 40센트의 비용(계통연계 미국 전기의 경우, ~10센트/kWh)으로 15%의 범위에서 에너지 효율성을 가져온다. 여기에 제시된 전지들은 약 4000달러/kWp의 목표 비용, 즉, 대량 생산된다면, 20 센트/kWh 아래에서 공급될 수 있을 것이다. 이것은 현재 시장에 출시된 최신식의 실리콘계 광전지들의 비용의 약 50%에 해당한다.

[0005]

나아가, 특정 경우들에서, 3D 전극이 개시된다. 전통적인 평면 전극들과 비교하여, 여기에 개시된 3D 전극의 디자인은 전기 저항을 증가시키지 않고서, 두꺼운 광활성 층들에 대해 표면 접촉 면적을 증가시키고(예를 들어, 3 내지 6배) 이에 따라 에너지 변환 효율을 향상시킨다.

[0006]

여기, 특정 경우들에서, 고유의 마이크로-아키텍처 및 멀티 레이어 기능 디자인을 이용한 새로운 전계 발광 전지가 개시된다.

[0007] 나아가, 여기, 특정 경우들에서, 3D 다이오드가 개시된다. 전통적인 평면 다이오드들과 비교하여, 여기 개시된 3D 전극 디자인은 표면적을 증가시킨다.

[0008] 여기, 특정 실시예들에서, a) 도전성 또는 반도전성 물질을 포함하는 복수개의 3D 전극들-상기 도전성 또는 반도전성 물질은 탄소, 탄소 동소체, 또는 유기 폴리머 중에서 선택된다; 및 b) 적어도 하나의 광활성 물질을 포함하고, 상기 전극들의 모양은 수직 측을 따라 변하는 광전지(photovoltaic cell)가 개시된다. 일부 실시예들에서, 상기 광전지는 적어도 5%, 7%, 10%, 15%, 20%, 25%, 30%, 40%, 또는 50%의 에너지 변환 효율을 제공한다. 일부 실시예들에서, 상기 3D 전극들 가운데 적어도 일부는 도전성 폴리머로 코팅된다. 일부 실시예들에서, 상기 전극들은 양극들 및 음극들로 구성되며, 상기 양극들은 상기 도전성 폴리머로 선택적으로 코팅된다. 일부 실시예들에서, 상기 양극들의 적어도 일부는 PEDOT:PSS로 코팅된다. 일부 실시예들에서, 상기 광전지는 2개의 투명층을 더 포함하고, 이에 따라 상기 양극들과 상기 광활성 물질이 상기 2개의 투명층 사이에 샌드위치 된다. 일부 실시예들에서, 전자기 방사 상기 투명층들 가운데 적어도 2개를 통과하고, 상기 전자기 방사의 적어도 일부는 에너지로 변환된다. 일부 실시예들에서, 상기 전자기 방사는 가시광이다. 일부 실시예들에서, 상기 전자기 방사로부터의 광자는 상기 광활성 물질에 의해서 흡수된다. 일부 실시예들에서, 상기 광활성 물질이 도너 폴리머를 포함하고, 상기 광자의 흡수는 상기 도너 폴리머 내에서 전자를 여기한다. 일부 실시예들에서, 여기된 전자는 전위차를 생성하는 음극으로 이동한다. 일부 실시예들에서, 전하를 이동하기 위한 확산 길이는 100nm 이하이다. 일부 실시예들에서, 상기 3D 전극들이 양극들 및 음극들로 구성되는 어레이를 형성한다. 일부 실시예들에서, 상기 양극들 가운데 적어도 일부는 5 eV 이상의 일함수를 가진다. 일부 실시예들에서, 상기 음극들 가운데 적어도 일부는 5 eV 이하의 일함수를 가진다. 일부 실시예들에서, 상기 3D 전극들 가운데 적어도 일부는 원통, 피라미드, 다이아몬드, 구, 반구, 또는 사각형 프리즘 모양으로 된다. 일부 실시예들에서, 상기 3D 전극들은 피라미드 모양이 된다. 일부 실시예들에서, 상기 3D 전극들은 원통 모양이 된다. 일부 실시예들에서, 상기 전극들은 패터닝 공정을 거쳐야 하는 도전성 또는 반도전성 물질을 이용하여 제조된다. 일부 실시예들에서, 상기 전극들은 스탬핑, 압출, 프린팅, 석판인쇄, 롤링, 또는 이의 조합들 가운데 선택되는 패터닝 공정을 거쳐야 하는 도전성 또는 반도전성 물질을 이용하여 제조된다. 일부 실시예들에서, 상기 전극들은 가열에 앞서 패터닝 공정을 거쳐야 하는 도전성 또는 반도전성 물질을 이용하여 제조된다. 일부 실시예들에서, 상기 전극들은 소결(sintering), 열분해(pyrolysis), 또는 베이킹(baking)에 앞서 패터닝 공정을 거쳐야 하는 도전성 또는 반도전성 물질을 이용하여 제조된다. 일부 실시예들에서, 상기 전극들은 열분해에 앞서 패터닝 공정을 거쳐야 하는 도전성 또는 반도전성 물질을 이용하여 제조된다. 일부 실시예들에서, 상기 전극들은 소결에 앞서 패터닝 공정을 거쳐야 하는 도전성 또는 반도전성 물질을 이용하여 제조된다. 일부 실시예들에서, 상기 전극들은 흑연 또는 유리상 탄소를 포함한다. 일부 실시예들에서, 상기 전극들은 그룹핑된 패턴으로 배열된다. 일부 실시예들에서, 상기 전극들은 분리된 패턴으로 배열된다. 일부 실시예들에서, 상기 전극들은 비트레이스 아키텍처(no trace architecture)로 형성된다. 일부 실시예들에서, 상기 전극들 가운데 적어도 일부는 트레이스 아키텍처(trace architecture)로 형성된다. 일부 실시예들에서, 상기 전극들 가운데 적어도 일부는 투명하다. 일부 실시예들에서, 상기 전극들 가운데 적어도 일부는 다공성이다. 일부 실시예들에서, 상기 광활성 물질이 상기 전극들 가운데 적어도 일부를 둘러싼다. 일부 실시예들에서, 상기 광활성 물질이 이종접합 광활성 물질의 매트릭스를 포함한다. 일부 실시예들에서, 상기 광활성 물질은 결정질 실리콘, 카드뮴 텔루라이드, 구리-인듐 셀레나이드, 구리 인듐/갈륨 디셀레나이드, 루테늄 유기금속 다이, P3HT(폴리(3-헥실싸이오펜)), PCBM(페닐-C61-부티릭산메틸에스테르), 또는 이의 조합들을 포함한다. 일부 실시예들에서, 상기 광활성 물질은 P3HT(폴리(3-헥실싸이오펜)) 및 PCBM(페닐-C61-부티릭산메틸에스테르)을 포함한다. 일부 실시예들에서, 상기 광활성 물질은 P3HT(폴리(3-헥실싸이오펜)) 및 PCBM(페닐-C61-부티릭산메틸에스테르)을 1 : 1 중량으로 포함한다. 일부 실시예들에서, 제1 및 제2 광활성 물질을 포함하고, 상기 제1 광활성 물질의 흡수 스펙트럼 및 상기 제2 광활성 물질의 흡수는 서로 다르다. 일부 실시예들에서, 상기 제1 및 제2 광활성 물질들은 정의된 층들에 있다. 일부 실시예들에서, 상기 광활성 물질의 표면적은 약 3 내지 약 6의 팩터 만큼 증가된다. 일부 실시예들에서, 상기 광전지는 투명물질을 더 포함하고, 상기 투명 물질이 상기 전지를 산화로부터 보호한다. 일부 실시예들에서, 상기 광전지는 유리, 플라스틱, 세라믹, 또는 이의 조합으로 된 투명 물질을 더 포함한다. 일부 실시예들에서, 상기 광전지는 유리로 된 투명물질을 더 포함하고, 상기 유리가 상기 전지를 산화로부터 보호한다. 일부 실시예들에서, 상기 광전지는 플라스틱으로 된 투명 물질을 더 포함하고, 상기 유리가 상기 전지를 산화로부터 보호한다. 일부 실시예들에서, 상기 전지는 태양광 전지이다. 일부 실시예들에서, 상기 전지는 태양전지판을 만드는데 이용된다.

[0009] 여기, 일부 실시예들에서, 여기에 개시된 복수개의 광전지들을 포함하는 태양전지판이 개시된다.

[0010] 여기, 특정 실시예들에서, 도전성 또는 반도전성 물질을 포함하는 3D 전극에 있어서, 상기 도전성 또는 반도전

성 물질은, 탄소, 탄소 동소체, 또는 유기 폴리머로부터 선택되고, 상기 전극의 모양은 수직 축을 따라서 변하는 3D 전극이 개시된다. 일부 실시예들에서, 상기 3D 전극은 도전성 폴리머로 코팅된다. 일부 실시예들에서, 상기 전극은 음극이다. 일부 실시예들에서, 상기 전극은 양극이고, 상기 양극은 상기 도전성 폴리머로 코팅된다. 일부 실시예들에서, 상기 전극은 PEDOT:PSS로 코팅된다. 일부 실시예들에서, 양극은 5 eV 이상의 일함수를 가진다. 일부 실시예들에서, 음극은 5 eV 이하의 일함수를 가진다. 일부 실시예들에서, 상기 전극들은 탄소 물질을 포함한다. 일부 실시예들에서, 상기 전극들은 흑연 또는 유리상 탄소를 포함한다. 일부 실시예들에서, 상기 전극은 원통, 피라미드, 다이아몬드, 구, 반구, 또는 사각형 프리즘 모양이 된다. 일부 실시예들에서, 상기 전극은 피라미드 모양이 된다. 일부 실시예들에서, 상기 전극은 원통 모양이 된다. 일부 실시예들에서, 상기 전극은 패터닝 공정을 거쳐야 하는 도전성 파우더를 이용하여 제조된다. 일부 실시예들에서, 상기 전극은 스템핑, 압출, 프린팅, 석판인쇄, 롤링, 또는 이의 조합들 가운데 선택되는 패터닝 공정을 거쳐야 하는 도전성 또는 반도전성 물질을 이용하여 제조된다. 일부 실시예들에서, 상기 전극은 가열에 앞서 패터닝 공정을 거쳐야 하는 도전성 또는 반도전성 물질을 이용하여 제조된다. 일부 실시예들에서, 상기 전극은 소결, 열분해, 또는 베이킹에 앞서 패터닝 공정을 거쳐야 하는 도전성 또는 반도전성 물질을 이용하여 제조된다. 일부 실시예들에서, 상기 전극은 열분해에 앞서 패터닝 공정을 거쳐야 하는 도전성 또는 반도전성 폴리머를 이용하여 제조된다. 일부 실시예들에서, 상기 전극은 소결에 앞서 패터닝 공정을 거쳐야 하는 도전성 파우더를 이용하여 제조된다. 일부 실시예들에서, 상기 전극들의 적어도 일부는 다공성이다.

[0011]

여기, 특정 실시예들에서, 도전성 또는 반도전성 물질을 포함하는 복수개의 3D 다이오드들-상기 도전성 또는 반도전성 물질은 탄소, 탄소 동소체, 또는 유기 폴리머 중에서 선택된다; 및 전류원을 포함하는 전계 발광 전지에 있어서, 상기 다이오드들의 모양은 수직 축을 따라 변하고, 상기 전계 발광 전지는 적어도 10%의 에너지 변환 효율을 제공하는 전계 발광 전지가 개시된다. 일부 실시예들에서, 상기 전계 발광 전지는 적어도 5%, 10%, 15%, 20%, 25%, 30%, 40%, 또는 50%의 에너지 변환 효율을 제공한다. 일부 실시예들에서, 상기 다이오드는 양극과 음극을 포함한다. 일부 실시예들에서, 상기 다이오드는 도너(donor) 폴리머 및 수용체(acceptor) 폴리머를 포함한다. 일부 실시예들에서, 상기 다이오드의 적어도 일부는 도전성 폴리머로 코팅된다. 일부 실시예들에서, 상기 양극들은 PEDOT:PSS로 코팅된다. 일부 실시예들에서, 전류는 도너 물질내의 전자들을 여기한다. 일부 실시예들에서, 상기 도너 물질내의 상기 전자들은 정공과 결합한다. 일부 실시예들에서, 전자 및 정공의 결합은 결과적으로 상기 전자가 더 낮은 에너지 레벨로 떨어지게 한다. 일부 실시예들에서, 더 낮은 에너지 레벨로 떨어지는 전자는 광자를 방출(release)한다. 일부 실시예들에서, 상기 3D 다이오드들은 어레이를 형성한다. 일부 실시예들에서, 상기 3D 다이오드들 가운데 적어도 일부는 원통, 피라미드, 다이아몬드, 구, 반구, 또는 사각형 프리즘 모양이 된다. 일부 실시예들에서, 상기 3D 다이오드들은 피라미드 모양이 된다. 일부 실시예들에서, 상기 3D 다이오드들은 원통 모양이 된다. 일부 실시예들에서, 상기 다이오드들은 패터닝 공정을 거쳐야 하는 도전성 또는 반도전성 물질을 이용하여 제조된다. 일부 실시예들에서, 상기 다이오드들은 스템핑, 압출, 프린팅, 석판인쇄, 롤링, 또는 이의 조합들 가운데 선택되는 패터닝 공정을 거쳐야 하는 도전성 또는 반도전성 물질을 이용하여 제조된다. 일부 실시예들에서, 상기 다이오드들은 가열에 앞서 패터닝 공정을 거쳐야 하는 도전성 또는 반도전성 물질을 이용하여 제조된다. 일부 실시예들에서, 상기 다이오드들은 소결, 열분해, 또는 베이킹에 앞서 패터닝 공정을 거쳐야 하는 도전성 또는 반도전성 물질을 이용하여 제조된다. 일부 실시예들에서, 상기 다이오드들은 흑연 또는 유리상 탄소를 포함한다. 일부 실시예들에서, 상기 다이오드들은 그룹핑된 패턴으로 배열된다. 일부 실시예들에서, 상기 다이오드들은 분리된 패턴으로 배열된다. 일부 실시예들에서, 상기 다이오드들은 비트레이스 아키텍처(no trace architecture)로 형성된다. 일부 실시예들에서, 상기 다이오드들은 트레이스 아키텍처(trace architecture)를 형성한다. 일부 실시예들에서, 상기 다이오드를 가운데 적어도 일부는 투명하다. 일부 실시예들에서, 상기 다이오드를 가운데 적어도 일부는 다공성 표면을 가진다. 일부 실시예들에서, 상기 다이오드를 가운데 적어도 일부는 비다공성 표면을 가진다. 일부 실시예들에서, 상기 전계 발광 전지는 투명 물질을 더 포함하고, 상기 투명 물질이 상기 전지를 산화로부터 보호한다. 일부 실시예들에서, 상기 전계 발광 전지는 유리, 플라스틱, 세라믹, 또는 이의 조합으로 된 투명 물질을 더 포함한다. 일부 실시예들에서, 상기 전계 발광 전지는 유리로 된 투명 물질을 더 포함하고, 상기 유리가 상기 전지를 산화로부터 보호한다. 일부 실시예들에서, 상기 전계 발광 전지는 플라스틱으로 된 투명 물질을 더 포함하고, 상기 유리가 상기 전지를 산화로부터 보호한다.

[0012]

여기, 일부 실시예들에서, 도전성 또는 반도전성 물질을 포함하고, 상기 도전성 또는 반도전성 물질은 탄소, 탄

소 동소체, 또는 유기 폴리미로부터 선택되고, 상기 다이오드의 모양은 수직 축을 따라서 변하는 3D 다이오드가 개시된다. 일부 실시예들에서, 상기 3D 다이오드의 적어도 일부는 도전성 폴리미로 코팅된다. 일부 실시예들에서, 상기 다이오드는 양극 및 음극을 포함한다. 일부 실시예들에서, 상기 다이오드는 상기 도전성 폴리미로 코팅된다. 일부 실시예들에서, 상기 양극은 PEDOT:PSS로 코팅된다. 일부 실시예들에서, 상기 도전성 또는 반도전성 물질은 흑연 또는 유리상 탄소이다. 일부 실시예들에서, 상기 다이오드는 원통, 피라미드, 다이아몬드, 구, 반구, 또는 사각형 프리즘 모양이 된다. 일부 실시예들에서, 상기 다이오드는 피라미드 모양이 된다. 일부 실시예들에서, 상기 다이오드는 원통 모양이 된다. 일부 실시예들에서, 상기 다이오드는 패터닝 공정을 거쳐야 하는 도전성 파우더를 이용하여 제조된다. 일부 실시예들에서, 상기 다이오드는 스탬핑, 압출, 프린팅, 석판인쇄, 롤링, 또는 이의 조합들 가운데 선택되는 패터닝 공정을 거쳐야 하는 도전성 또는 반도전성 물질을 이용하여 제조된다. 일부 실시예들에서, 상기 다이오드는 가열에 앞서 패터닝 공정을 거쳐야 하는 도전성 또는 반도전성 물질을 이용하여 제조된다. 일부 실시예들에서, 상기 다이오드는 소결, 열분해, 또는 베이킹에 앞서 패터닝 공정을 거쳐야 하는 도전성 또는 반도전성 물질을 이용하여 제조된다. 일부 실시예들에서, 상기 다이오드는 열분해에 앞서 패터닝 공정을 거쳐야 하는 도전성 폴리미를 이용하여 제조된다. 일부 실시예들에서, 상기 다이오드는 소결에 앞서 패터닝 공정을 거쳐야 하는 도전성 파우더를 이용하여 제조된다. 일부 실시예들에서, 상기 다이오드들 가운데 적어도 일부는 다공성 표면을 가진다. 일부 실시예들에서, 상기 다이오드들 가운데 적어도 일부는 비다공성 표면을 가진다.

[0013]

여기, 특정 실시예들에서, 도전성 또는 반도전성 물질을 포함하는 복수개의 3D 전극들-상기 도전성 또는 반도전성 물질은 금속, 금속 합금, 금속간 화합물, 금속 유리, 복합 물질, 폴리미, 생체 적합성 재료, 또는 이의 조합들 중에서 선택된다; 및 적어도 하나의 광활성 물질을 포함하고, 상기 전극들의 모양은 수직 축을 따라 변하는 광전지가 개시된다.

[0014]

여기, 특정 실시예들에서, 도전성 또는 반도전성 물질을 포함하는 3D 전극에 있어서, 상기 도전성 또는 반도전성 물질은 금속, 금속 합금, 금속간 화합물, 금속 유리, 복합물질, 폴리미, 생체 적합성 재료, 또는 이의 조합들로부터 선택되고, 상기 전극의 모양은 수직 축을 따라 변하는 3D 전극이 개시된다.

[0015]

여기, 특정 실시예들에서, 도전성 또는 반도전성 물질을 포함하는 복수개의 3D 다이오드들-상기 도전성 또는 반도전성 물질은 금속, 금속 합금, 금속간 화합물, 금속 유리, 복합물질, 폴리미, 생체 적합성 재료, 또는 이의 조합들 중에서 선택된다; 및 전류원을 포함하고, 상기 다이오드들의 모양은 수직 축을 따라 변하는 전계 발광전지가 개시된다.

[0016]

여기, 특정 실시예들에서, 도전성 또는 반도전성 물질을 포함하는 3D 다이오드에 있어서, 상기 도전성 또는 반도전성 물질은 금속, 금속 합금, 금속간 화합물, 금속 유리, 복합물질, 폴리미, 생체 적합성 재료, 또는 이의 조합들로부터 선택되고, 상기 다이오드의 모양은 수직 축을 따라 변하는 3D 다이오드가 개시된다.

[0017]

본 발명의 새로운 특징들은, 특히, 첨부된 청구항에 기재되어 있다. 본 발명의 특징들 및 이점들에 대한 더 나은 이해는, 발명의 원칙들이 활용되어 있고 도시적인 실시예들을 제시하는 아래의 상세한 설명 및 첨부된 도면들을 참조하여 얻어질 것이다.

도면의 간단한 설명

[0018]

도 1은 3D로 제조된 마이크로 전극들의 어레이를 도시하고 있다.

도 2는 3D 전극들을 구비한 유기 PV 전지의 3D 아키텍처를 도시하고 있다.

도 3은 여기에 개시된 전극의 제조 단계들을 도시하고 있다. 마이크로(또는 나노) 스탬핑 공정은 소결 공정(여기서는, 전류)에 이어진다.

도 4는 분리된 트레이스 패턴을 구비한 3D 탄소 전극 아키텍처의 어레이의 계략도이다.

도 5는 3D 전극들 및 폴리미 광전지 상호작용을 이용한 전자 하비스팅(harvesting)의 계략적 구조이다.

도 6은 가시광 내에서 서로 다른 스펙트럼 피크들을 흡수하기 위하여 서로 다른 형태의 복수개의 광활성 층들을 구비한 3D 아키텍처를 도시하고 있다.

도 7은 증가된 OLED 표면적을 가진 3D 전극 아키텍처를 도시하고 있다.

도 8은 복수개의 전자 발광층들을 직렬로 수직으로 적층함으로써 새로운 흰색 직렬(tandem) OLED들을 구비한 3D

아키텍처를 도시하고 있다.

도 9는 '올-폴리머(all-polymer)' 유기-MEMS/NEMS에 기초한 유기 광전지의 2D 단면도이다. 'd'는 전지의 깊이를 나타내고 5 μm 내지 25 μm 로 변한다. 전자들은 흑연 음극의 깊이를 통해서 모이는 반면, 정공들은 양극들의 깊이를 지나는 PEDOT:PSS 층으로 이동한다. 이 희로는 전자 및 정공 도전 경로들의 역할을 하는 흑연 와이어 트레이스를 통해서 완성된다.

도 10은 평평한 밴드 조건에서 올폴리(AllPoly) 시스템을 위한 진공 레벨에 대한 페르미(Fermi) 에너지 레벨 및 광 하비스팅을 도시하고 있다. 광 에너지 노출 동안, 전자는 HOMO(가장 에너지가 높은 결합성 궤도(highest occupied molecular orbital))에 정공을 남겨두고, LUMO(가장 에너지가 낮은 결합성 궤도(lowest unoccupied molecular orbital))로 촉진된다. 전자들은 열분해된 탄소(흑연) 전자에 모이고, 정공들은 PEDOT:PSS 전극에 모인다.

도 11(a)는 3D 흑연 마이크로-전극에 기반한 광전지의 기초를 형성하는 칩의 기하학을 도시하고 있다. 전극들은 350 μm 간격으로 150 μm 의 직경을 가지고 있고, 75 μm 폭의 트레이스들 및 1 $\text{mm} \times 1 \text{mm}$ 크기의 범프 패드를 구비하고 있다. 도 11(b)는 패터닝 후의 SEM 영상이다. 도 11(c)는 3D 전극들의 SEM영상이다.

도 12(a)는 3D 흑연 전극들의 10x10 어레이를 구비한 완성된 올-폴리머 광전지를 도시하고 있다. 도 12(b)는 PEDOT:PSS가 적용된 후 샘플 양극의 SEM 영상이다.

도 13은 광활성 물질들을 지닌 3D 흑연 전극들의 영상들을 도시하고 있다. 도 13(a)는 열공정이 더 평坦한 토폴로지를 제공한다는 것을 보여준다. 도 13(b)는 공기 견조된 광활성 물질들이 결정화되는 경향이 있다는 것을 도시하고 있다.

도 14는 5A+5C, 10A+10C, 및 50A+50C(1-3 층들)에 대한 전류 읽기를 도시하고 있다.

도 15는 열공정 효과를 보여주는 50A+50C(3 층들)에 대한 전류 읽기를 도시하고 있다.

도 16은 전극 수에 따른 효과를 보여주는 50A+50C, 10A+10C, 및 5A+5C(모두 1 층)에 대한 전류 읽기를 도시하고 있다.

도 17은 전극 수에 대한 전류의 변화를 도시하고 있다.

도 18은 광활성 물질 층들의 효과를 보여주는 50A+50C에 대한 전류 읽기를 도시하고 있다.

도 19는 올-폴리머 태양광 전지의 3D아키텍처에서 노출된 영역들을 최적화하기 위한 서로 다른 구성들을 도시하고 있다.

도 20은 칩의 수직 기울기에 대한 생성된 전류의 변화를 도시하고 있다. 칩들은 수평면에서 45°로 지지된다.

도 21은 전극들의 간격에 대한 생성된 전류의 변화를 도시하고 있다.

도 22는 광원의 수평 입사각의 기능으로 5x5 3D 전극들의 어레이 상에서 입사광의 변화를 도시하고 있다.

도 23(a)는 정지 및 이동 텁 구성들에 대한 소결 셋업을 도시하고 있다. 도 23(b)는 이동 텁 구성(C)에 대한 표면(~50 μm 두께) 아래(beneath) 소결된 니켈 층 일부의 SEM 영상이다.

도 24(a)는 구성 A 하에서 국지적으로 소결된(텅 바로 아래의 물질 표면) 니켈의 미소 경도에 대한 사이를 수의 효과를 도시하고 있다. 경도가 성형체(green compact)에 대해 ~38 HV에서 상당히 소결된 로컬 영역에 대해 70 전류 사이를 후 200 HV 이상으로 증가하는 것은 분명하다. 경도에서의 증가는 30 사이를 이후에는 상당해 진다. 도 24(b)는 소결이 진행됨에 따라서 관찰되었던 그레인(grain) 성장을 도시하고 있다.

도 25(a)는 구성 B를 이용하여 텁 아래의 소결된 영역의 단면도의 SEM 마이크로 그래프이다. 도 25(b)는 해당 단면도의 경도 맵이다.

도 26(a)는 구성 C를 이용하여 텁 경로를 따라 소결된 부표면의 SEM 마이크로 그래프이다. 도 26(b)는 구성 C를 이용하여 국지적으로 소결된 스퀘어 임프레션들(square impressions)을 구비한 성형체를 도시하고 있다.

도 27은 네 개의 테스트된 칩들의 상세도이다. 도 27(a)는 각 5개의 전극들로 구성되는 4개 세트들에 각각 연결되는 4개의 와이어들을 구비한 칩의 상세도를 도시하고 있다; 양극들의 역할을 하는 5개의 전극들로 구성된 2개 세트들은 PEDOT:PSS로 덮여 있고; 칩은 7개의 층들을 가지고 있다. 도 27(b)는 5개의 층들을 가진 칩의 상세도를 도시하고 있다; 칩은 음극들을 형성하도록 연결된 5개의 전극들의 열 및 양극들을 형성하도록 구성된 5개의

전극들의 다른 열로 구성되었다; 전지는 양극들과 음극들을 연결하는 2개의 와이어들을 포함했다; 그리고, 전극들은 다이아몬드 모양으로 되어 있고 열처리 되었다. 도 27(c)는 3개의 층을 구비하는 칩의 상세도이다; 상기 칩은 양극을 형성하도록 연결된 각 5개의 전극들로 구성된 10개의 열(즉, 50개의 전극들)을 구비했다. 음극들은 유사한 방식으로 형성되었고, 전극들은 다이아몬드 모양으로 되어 있고 열처리 되었다. 도 27(d)는 양극을 형성하도록 연결된 5개의 전극들로 구성된 10개의 열(즉, 50개의 전극들)을 구비했다. 음극들은 유사한 방식으로 형성되었고, 전극들은 다이아몬드 모양으로 되어있고 열처리되지는 않았다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0019]

여기, 특정 경우들에서, 마이크로-아키텍처 및 멀티 레이어 기능 디자인을 이용한 새로운 광전지가 개시된다. 현재, 기성품인 실리콘계 태양광 전지 모듈들은 kWh당 30 센트 내지 40센트의 비용(계통연계 미국 전기의 경우, ~10센트/kWh)으로 15%의 범위에서 에너지 효율성을 가져온다. 이 새로운 전지들은 약 4000달러/kWp의 목표 비용, 즉, 대량 생산된다면, 20 센트/kWh 아래에서 공급될 수 있을 것이다. 이것은 현재 시장에 출시된 최신식의 실리콘계 광전지들의 비용의 약 50%에 해당한다.

[0020]

나아가, 특정 경우들에서, 3D 전극이 개시된다. 전통적인 평면 전극들과 비교하여, 여기에 개시된 3D 전극의 디자인은 전기 저항을 증가시키지 않고서, 두꺼운 광활성 층들에 대해 표면 접촉 면적을 증가시키고(3 내지 6배) 이에 따라 에너지 변환 효율을 향상시킨다.

[0021]

여기, 특정 경우들에서, 고유의 마이크로-아키텍처 및 멀티 레이어 기능 디자인을 이용한 새로운 전계 발광 전지가 개시된다.

[0022]

나아가, 여기, 특정 경우들에서, 3D 다이오드가 개시된다. 전통적인 평면 다이오드들과 비교하여, 여기 개시된 3D 전극 디자인은 표면적을 증가시킨다.

[0023]

I. 전극들(Electrodes)

[0024]

여기, 특정 실시예들에서, 도전성 또는 반도전성 물질을 포함하고, 도전성 또는 비도전성 물질은 탄소, 탄소 동소체, 또는 유기 폴리머로부터 선택되고, 전극의 모양은 수직 축을 따라 변하는 3D전극이 개시된다. 일부 실시예들에서, 전극은 올-폴리머(all-polymer) 전극이다.

[0025]

일부 실시예들에서, 광전지는 적어도 5%, 10%, 15%, 20%, 25%, 30%, 40%, 또는 50%의 에너지 변환 효율을 제공한다. 일부 실시예들에서, 광전지는 적어도 5%의 에너지 변환 효율을 제공한다. 일부 실시예들에서, 광전지는 적어도 7%의 에너지 변환 효율을 제공한다. 일부 실시예들에서, 광전지는 적어도 10%의 에너지 변환 효율을 제공한다. 일부 실시예들에서, 광전지는 적어도 15%의 에너지 변환 효율을 제공한다. 일부 실시예들에서, 광전지는 적어도 20%의 에너지 변환 효율을 제공한다. 일부 실시예들에서, 광전지는 적어도 25%의 에너지 변환 효율을 제공한다. 일부 실시예들에서, 광전지는 적어도 30%의 에너지 변환 효율을 제공한다. 일부 실시예들에서, 광전지는 적어도 40%의 에너지 변환 효율을 제공한다. 일부 실시예들에서, 광전지는 적어도 50%의 에너지 변환 효율을 제공한다.

[0026]

일부 실시예들에서, 전극은 양극 또는 음극이다. 일부 실시예들에서, 양극은 5 eV 이상의 일함수를 가진다. 일부 실시예들에서, 음극은 5 eV 이하의 일함수를 가진다.

[0027]

모양(Shape)

[0028]

일부 실시예들에서, 전극은 3D전극이다. 일부 실시예들에서, 3D전극들은 원통, 피라미드, 다이아몬드, 구, 반구, 또는 사각형 프리즘 모양이 된다. 일부 실시예들에서, 3D전극들은 피라미드 모양이 된다. 일부 실시예들에서, 3D전극들은 원통 모양이 된다. 일부 실시예들에서, 3D 전극의 이용은 전극/폴리머 접촉 표면적을 증가시키고 이에 따른 상호 작용을 증가시킨다. 일부 실시예들에서, 3D 전극들 간의 좁은 틈은 저항을 증가시키지 않으면서, 두꺼운 광활성 층들을 구비한 풀-동작 장치들을 가능하게 한다. 일부 실시예들에서, 전극/폴리머 접촉 표면적의 증가는 효율을 증가시킨다.

[0029]

제조(Manufacturing)

- [0030] 일부 실시예들에서, 전극은 가열에 앞서 패터닝 공정을 이용하여 제조된다. 일부 실시예들에서, 상기 가열은 소결, 열분해, 또는 베이킹에 의해서 수행된다.
- [0031] 일부 실시예들에서, 전극들은 먼저 도전성 파우더 또는 폴리머를 패터닝함으로써 제조된다. 일부 실시예들에서, 패터닝은 2개의 층으로 구성된다. 일부 실시예들에서, 바닥층은 양극들 및 음극들의 시리즈를 별도로 연결하는 와이어 트레이스들을 위한 것이다. 일부 실시예들에서, 제2 층은 높은 종횡비(aspect ratio) 전극들로 구성된다.
- [0032] 일부 실시예들에서, 패터닝된 폴리머 또는 파우더는 가열(예, 소결, 열분해, 또는 베이킹)을 거쳐야 한다. 여기에 사용된 바와 같이, “소결(sintering)”은 파우더 입자들이 서로 붙을 때까지 용융점 아래에서 파우더를 가열하는 것을 의미한다. 여기서 사용된 바와 같이, “열분해(pyrolysis)”는 가열에 의해 응축된 물질의 화학적 분해를 의미한다.
- [0033] 일부 실시예들에서, 도전성 또는 반도전성 물질은 파우더이다. 일부 실시예들에서, 폴리머는 파우더이고 가열은 소결에 의해서 수행된다. 일부 실시예들에서, 소결은 파우더 입자들이 서로 붙어서 하나의 물체를 형성하게 한다. 일부 실시예들에서, 소결은 패터닝된 파우더에 대한 열 및 압력의 적용을 포함한다. 일부 실시예들에서, 소결은 패터닝된 파우더에 대한 줄 가열(Joule Heating) 및 압력을 포함한다. 일부 실시예들에서, 파우더층들은 각 소결 경로를 따르도록 순차적으로 연속 증착된다.
- [0034] 일부 실시예들에서, 소결은 스파크-플라즈마 소결(spark-plasma sintering(SPS))이다. 일부 실시예들에서, SPS는 팁을 통해서 수행된다. 일부 실시예들에서, 팁은 적어도 1 nm이다. 일부 실시예들에서, 팁은 1 nm이상이다. 일부 실시예들에서, 팁 및 파우더 베드 사이에 작은 접촉 면적이 있는 경우, 전류 요구는 낮다. 일부 실시예들에서, 종래에 가능했던 것보다 훨씬 높은 가열속도(heating rate)를 이용하면서, SPS는 짧은 시간 동안 저온에서 나노 파우더(및 나노 구조의 유지), 마이크로 파우더(및 마이크로 구조의 유지), 또는 매크로 파우더의 소결을 가능하게 한다. 일부 실시예들에서, SPS는 팁 크기, 위치, 경로, 및 속도를 제어함으로써 전극의 모양 및 크기를 제어할 수 있게 한다.
- [0035] 전자이동 이론에 따른 확산 풀럭스(diffusion flux)(J_i)에 대한 전계의 영향은 아래의 수학식에 자세히 나와 있다:
- $$J_i = -\frac{D_i C_i}{RT} \left[\frac{RT \partial \ln C_i}{\partial x} + F z^* E \right]$$
- [0036] D_i 은 확산 계수이고, C_i 은 농도이고, F 는 패러데이 상수이고, z^* 는 확산종(diffusion species)에 대한 유효 전하(effective charge)이고, T 는 온도이고, E 는 필드이고, R 은 가스 상수이다.
- [0037] 일부 실시예들에서, 도전성 또는 반도전성 물질은 폴리머이다. 일부 실시예들에서, 가열은 열분해에 의해서 수행된다. 일부 실시예들에서, 열분해는 무산소 또는 최소 산소(예, 화학량론적 분량의 산소 이하) 및 430°C 이상의 동작 온도에서 압력하에 일어난다. 일부 실시예들에서, 유기 물질들은 가스, 소량의 액체, 및 고정 탄소 및 재를 함유한 고체 잔유물(코크)로 변형된다. 일부 실시예들에서, 열분해는 어떠한 적절한 장치(예, 회전 가마, 회전 평로, 또는 유동 바닥로)에서도 일어난다.
- [0038] 일부 실시예들에서, 일단 3D 전극이 제조되면, 도전성 폴리머(예, 폴리(3,4-에틸렌다이옥시싸이오펜) 폴리(스티렌슬포네이트), 또는 PEDOT:PSS) 전극의 표면에 증착되어야 한다(예, 양극들의 제조를 위해). 일부 실시예들에서, 전극은 웨이퍼, 금속 또는 비금속 기판, 시트, 또는 필름 상에 제조된다. 일부 실시예들에서, 석판 기술이 원하는 전극 부근(1-2 마이크론)을 제외한 모든 영역에서 모든 도전성 폴리머를 제거하기 위하여 사진 석판술에 이어, 웨이퍼, 금속 또는 비금속 기판, 시트 또는 필름을 통해 두꺼운 도전성 폴리머 층을 증착하는데 이용된다.
- [0040] 일부 실시예들에서, 도전성 폴리머를 전극에 증착하는 것은 전극 표면을 스코어링(scoring)하는 것을 요구한다. 일부 실시예들에서, 건식 가스 에칭이 탄소 전극들상에 거친 표면을 형성하는데 이용된다. 일부 실시예들에서, 광활성-폴리머는 전극 상에 회전 코팅된다. 일부 실시예들에서, 도전성 폴리머는 PEDOT:PSS이다. 일부 실시예들에서, 양극은 5 eV 이상의 일함수를 가진다.
- [0041] 일부 실시예들에서, 전극은 다공성 표면을 가진다. 일부 실시예들에서, 다공성은 표면적을 증가시킨다. 일부 실

시예들에서, 전극은 비다공성 표면을 가진다.

[0042] 물질들(*Materials*)

일부 실시예들에서, 전극들은 도전성 또는 반도전성 물질을 포함한다. 일부 실시예들에서, 전극들은 탄소, 탄소동소체, 또는 유기 폴리머로부터 선택되는 도전성 또는 반도전성 물질을 포함한다. 일부 실시예들에서, 전극들은 흑연, 다이아몬드, 비정질 탄소, 베픽스터플라린, 유리상 탄소, 탄소 나노폼, 론스다레이트, 선형 아세틸렌 탄소, 또는 이의 조합들로부터 선택되는 도전성 또는 반도전성 물질을 포함한다. 일부 실시예들에서, 전극들은 흑연을 포함한다. 일부 실시예들에서, 전극들은 유리상 탄소를 포함한다. 알루미늄 및 인듐 주석 화합물(indium tin oxide)과 같은 종래의 금속 전극과는 반대로, 탄소계 전극들은 제조 비용이 더 저렴하다. 탄소는 지구상에서 4번째로 가장 풍부한 원소로서 충분한 공급이 가능하다. 반면 인듐 주석 화합물(ITO)은 매우 희박하여 전세계 공급량도 10년 분만 남아 있다. 나아가, 좋은 품질의 ITO를 얻기 위해서는 고가의 공정이 요구된다. 부가적으로, 탄소는 뛰어난 전기 화학적 안정성, 우수한 열, 및 전기 도전성을 가지고 있다.

[0044] 일부 실시예들에서, 전극들은 금속, 금속 합금, 금속간 화합물, 금속 유리, 복합물질, 폴리머, 생체 적합성 재료, 또는 이의 조합들에서 선택되는 도전성 또는 반도전성 물질을 포함한다. 일부 실시예들에서, 전극들은 SU-8 네가티브 포토레지스트를 포함한다. 일부 실시예들에서, 전극들은 금속을 포함한다. 일부 실시예들에서, 전극들은 금속 합금을 포함한다. 일부 실시예들에서, 전극들은 금속간 화합물을 포함한다. 일부 실시예들에서, 전극들은 금속 유리를 포함한다. 일부 실시예들에서, 전극들은 복합물질을 포함한다. 일부 실시예들에서, 전극들은 생체 적합성 재료를 포함한다. 일부 실시예들에서, 전극들은 반도체, 초전도체, 또는 이의 조합을 포함한다.

[0045] 제조 방법들(*Methods for Manufacturing*)

[0046] 여기, 특정 실시예들에서, 원하는 3D 모양으로 도전성 또는 반도전성 물질을 패터닝하는 단계; 및 패터닝된 도전성 또는 반도전성 물질을 가열하는 단계로 이루어진, 3D 전극 제조 방법이 개시된다. 일부 실시예들에서, 전극은 중합체 전구체(polymer precursor)로 만들어진다. 일부 실시예들에서, 전극은 통합된(consolidated) 또는 부분적으로 통합된 파우더 전구체로 만들어진다. 일부 실시예들에서, 전극은 탄소 또는 탄소 동소체로 만들어진다.

[0047] 일부 실시예들에서, 전극은 가열에 앞서 패터닝 공정을 이용하여 제조된다. 일부 실시예들에서, 전구체를 소결, 열분해, 또는 베이킹하기 위해 가열을 수행한다.

[0048] 일부 실시예들에서, 패터닝 공정은 모든 폴리머 3D 쇼이핑 공정에 해당된다. 일부 실시예들에서, 패터닝 공정은 모든 파우더 3D 쇼이핑 공정에 해당된다. 일부 실시예들에서, 패터닝 공정은 스템핑, 압출, 프린팅, 석판인쇄, 롤링, 또는 이의 조합들이다. 일부 실시예들에서, 패터닝 공정은 잉크젯 프린팅이다. 일부 실시예들에서, 패터닝 공정은 스템핑이다. 일부 실시예들에서, 패터닝 공정은 롤-투-롤(roll-to-roll)이다. 일부 실시예들에서, 패터닝 공정은 사진 석판술이다.

[0049] 일부 실시예들에서, 전극들은, 먼저 도전성 파우더 또는 폴리머를 패터닝함으로써 제조된다. 일부 실시예들에서, 패터닝은 2개의 층으로 구성된다. 일부 실시예들에서, 바닥층은 양극들 및 음극들의 시리즈를 별도로 연결하는 와이어 트레이스들을 위한 것이다. 일부 실시예들에서, 제2 층은 높은 종횡비(aspect ratio) 전극들로 구성된다.

[0050] 일부 실시예들에서, 패터닝된 폴리머 또는 파우더는 특징(feature)을 소결 또는 열분해, 그리고 베이킹하기 위해 가열을 거쳐야 한다. 여기에 사용된 바와 같이, “소결”은 파우더 입자들이 서로 붙을 때까지 하나 이상의 구성요소들의 용융점 아래에서 파우더를 가열하는 것을 의미한다. 여기서 사용된 바와 같이, “열분해”는 가열에 의해 응축된 물질의 화학적 분해를 의미한다.

[0051] 일부 실시예들에서, 도전성 또는 반도전성 물질은 파우더이다. 일부 실시예들에서, 폴리머는 파우더이고 가열은 전구체를 소결하기 위해서 수행된다. 일부 실시예들에서, 소결은 파우더 입자들이 서로 붙어서 하나의 물체를 형성하게 한다. 일부 실시예들에서, 소결은 패터닝된 파우더에 대한 열(종래의 열 또는 전류/필드 보조 가열) 및 압력의 적용을 포함한다. 일부 실시예들에서, 소결은 패터닝된 파우더에 대한 줄 가열(Joule Heating) 및 압력을 포함한다. 일부 실시예들에서, 파우더층들은 각 소결 경로를 따르도록 순차적으로 연속 증착된다.

[0052] 일부 실시예들에서, 소결은 스파크-플라즈마 소결(spark-plasma sintering(SPS))이다. 일부 실시예들에서, SPS는 팁을 통해서 수행된다. 일부 실시예들에서, 팁은 적어도 1 nm이다. 일부 실시예들에서, 팁은 1 nm이상이다. 일부 실시예들에서, 팁 및 파우더 베드 사이에 작은 접촉 면적이 있는 경우, 전류 요구는 낮다. 일부 실시예들에서, 종래에 가능했던 것보다 훨씬 높은 가열속도(heating rate)를 이용하면서, SPS는 짧은 시간 동안 저온에서 나노 파우더(및 나노 구조의 유지), 마이크로 파우더(및 마이크로 구조의 유지), 또는 매크로 파우더의 소결을 가능하게 한다. 일부 실시예들에서, SPS는 팁 크기, 위치, 경로, 및 속도를 제어함으로써 전극의 모양 및 크기를 제어할 수 있게 한다.

[0053] 일부 실시예들에서, 소결은 종래의 노(furnace)에서 수행된다.

[0054] 일부 실시예들에서, 패터닝된 특징들의 모든 또는 일부의 소결은 대체로 전류를 충화된 구조에 통과시킴으로써 수행된다.

[0055] 일부 실시예들에서, 팁은 듀얼 기능을 위해 이용될 수 있다. 이것은 제어된 밀도의 효율적인 통합을 위한 열분해된 폴리머 및 파우더의 소결 단계에 앞서 폴리머 및 파우더 폴리머의 열분해 단계를 포함한다.

[0056] 전자이동 이론에 따른 확산 플럭스(J_i)에 대한 전계의 영향은 아래의 수학식에 자세히 나와 있다:

$$J_i = -\frac{D_i C_i}{RT} \left[\frac{RT \partial \ln C_i}{\partial x} + F z^* E \right]$$

[0057]

[0058] D_i 은 확산 계수이고, C_i 은 농도이고, F 는 패러데이 상수이고, z^* 는 확산종(diffusion species)에 대한 유효 전하(effective charge)이고, T 는 온도이고, E 는 필드이고, R 은 가스 상수이다.

[0059]

일부 실시예들에서, 도전성 또는 반도전성 물질은 폴리머이다. 일부 실시예들에서, 가열은 전구체를 열분해 하도록 적용된다. 일부 실시예들에서, 열분해는 무산소 또는 최소 산소(예, 화학량론적 분량의 산소 이하) 및 400 °C 이상의 동작 온도에서 압력하에 일어난다. 일부 실시예들에서, 유기 물질들은 가스, 소량의 액체, 및 고정탄소 및 재를 함유한 고체 잔유물(코크)로 변형된다. 일부 실시예들에서, 열분해는 어떠한 적절한 장치(예, 회전 가마, 회전 평로, 또는 유동 바닥로)에서도 일어난다.

[0060]

일부 실시예들에서, 일단 3D 전극이 제조되면, 도전성 폴리머(예, 폴리(3,4-에틸렌다이옥시싸이오펜) 폴리(스티렌슬포네이트), 또는 PEDOT:PSS) 전극의 표면에 증착되어야 한다(예, 양극들의 제조를 위해). 일부 실시예들에서, 전극은 웨이퍼, 금속 또는 비금속 기판, 시트, 또는 필름 상에 제조된다. 일부 실시예들에서, 석판 기술이 원하는 전극 부근(1-2 마이크론)을 제외한 모든 영역에서 모든 도전성 폴리머를 제거하기 위하여 사진 석판술에 이어, 웨이퍼, 금속 또는 비금속 기판, 시트 또는 필름을 통해 두꺼운 도전성 폴리머 층을 증착하는데 이용된다.

[0061]

일부 실시예들에서, 도전성 폴리머를 전극에 증착하려면 전극 표면을 스코어링해야 한다. 일부 실시예들에서, 전식 가스 애칭이 탄소 전극들상에 거친 표면을 형성하는데 이용된다. 일부 실시예들에서, 광활성-폴리머는 전극 상에 회전 코팅된다. 일부 실시예들에서, 도전성 폴리머는 PEDOT:PSS이다. 일부 실시예들에서, 양극은 5 eV 이상의 일함수를 가진다.

[0062]

광전지들(Photovoltaic Cells)

[0063]

현재의 광전지들은 전형적으로 2개의 금속 전극들 사이에 샌드위치 형으로 배치된 짧은 광활성층(예, 약 100 나노미터)으로 구성된다. 특정 경우들에서, 양극은 투명한 도전성 금속 산화물(예, 인듐 주석 화합물)이다. 특정 경우들에서, 음극은 알루미늄이다.

[0064]

광전지들(예, 평면 전지들)의 현재 아키텍처는 전자 이동 길이가 극히 작은 영역(예, 약 10 내지 약 20 나노미터)으로 제한되도록 되어 있다. 그 결과, 유기 광전지들에서 광전변환은 폴리머 광활성 블렌드의 도너들 및 수용체들 간의 인터페이스 주변에 있는 이러한 작은 영역들로 종종 제한된다. 광학적 흡수 길이가 수백 나노미터의 순서로 되어 있기 때문에 그러한 짧은 층들은 흡수 스펙트럼의 피크에서 조차 제한된 흡수를 가진다.

[0065]

여기, 특정 실시예들에서, a) 도전성 또는 반도전성 물질을 포함하는 복수개의 3D 전극들; 및 b) 적어도 하나의

광활성 물질을 포함하고, 전극들의 모양은 수직 또는 수평축을 따라 변하는 광전지가 개시된다.

[0066] 일부 실시예들에서, 광전지는 적어도 5%, 10%, 15%, 20%, 25%, 30%, 40%, 또는 50%의 에너지 변환 효율을 제공한다. 일부 실시예들에서, 광전지는 적어도 5%의 에너지 변환 효율을 제공한다. 일부 실시예들에서, 광전지는 적어도 7%의 에너지 변환 효율을 제공한다. 일부 실시예들에서, 광전지는 적어도 10%의 에너지 변환 효율을 제공한다. 일부 실시예들에서, 광전지는 적어도 15%의 에너지 변환 효율을 제공한다. 일부 실시예들에서, 광전지는 적어도 20%의 에너지 변환 효율을 제공한다. 일부 실시예들에서, 광전지는 적어도 25%의 에너지 변환 효율을 제공한다. 일부 실시예들에서, 광전지는 적어도 30%의 에너지 변환 효율을 제공한다. 일부 실시예들에서, 광전지는 적어도 40%의 에너지 변환 효율을 제공한다. 일부 실시예들에서, 광전지는 적어도 50%의 에너지 변환 효율을 제공한다.

[0067] 일부 실시예들에서, 전극은 올-폴리머(all-polymer) 전극이다. 일부 실시예들에서, 전극들은 탄소, 탄소동소체, 또는 유기 폴리머이다. 일부 실시예들에서, 전극들은 흑연 또는 유리상 탄소를 포함한다. 일부 실시예들에서, 전자기 방사가 적어도 두 개의 측면에서 전지로 진입하여 광활성 물질과 접촉한다. 일부 실시예들에서, 여기에 개시된 광전지는 확산 길이를 감소시키고 광 흡수 영역을 증가시켰다.

[0068] 일부 실시예들에서, 전자기 방사는 가시광(즉, 약 380 nm 내지 약 750 nm의 파장을 갖는 EM)이다. 일부 실시예들에서, 전자기 방사는 적외선 방사(즉, 약 700 nm 내지 약 1 mm의 파장을 갖는 EM)이다. 일부 실시예들에서, 전자기 방사는 자외선(즉, 약 10 nm 내지 약 400 nm의 파장을 갖는 EM)이다.

[0069] 일부 실시예들에서, 전자기 방사는 광활성 물질에 의해서 흡수된다. 일부 실시예들에서, 광자들의 흡수는 전자들을 자신들의 궤도에서 느슨하게 하면서 도너 폴리머내에서 전자들을 여기한다. 일부 실시예들에서, 전자들이 궤도에서 느슨해지는 경우, 전자 정공이 생성된다. 일부 실시예들에서, 정공은 양극으로 흐른다. 일부 실시예들에서, 여기된 전자들이 음극으로 이동한다. 일부 실시예들에서, 정공들의 양극으로의 이동 및 전자들의 음극으로의 이동은 전위차를 발생시킨다. 일부 실시예들에서, 전하를 이동하는 확산 길이는 100 nm이하이다.

전극들(Electrodes)

[0070] 일부 실시예들에서, 전극들은 투명하고, 광활성 물질들에 도달하려는 전자기 방사의 능력에 간섭하지 않는다. 현재의 광전지들은 ITO계 양극들을 이용한다. 특정 경우들에서, ITO계 양극들은 좀더 많은 전자기 방사가 광활성 물질들에 도달하게 하면서, 광 에너지 전송을 감소시킨다. 나아가 현재의 광전지들은 알루미늄계 음극들을 이용한다. 특정 경우들에서, 알루미늄계 음극들은 불투명하다. 따라서, 일부 실시예들에서, 여기에 개시된 광전지는 전지의 복수개의 측면을 통해 태양 에너지를 흡수할 수 있게 한다. 이러한 구조는 전극/광활성 물질 상호 작용을 상당히 증가시킨다.

[0071] 일부 실시예들에서, 제1 전극은 양극이고 제2 전극은 음극이다. 일부 실시예들에서, 양극은 5 eV 이상의 일함수를 가진다. 일부 실시예들에서, 양극들은 정공 이동을 가능하게 한다. 일부 실시예들에서, 음극은 5 eV이하의 일함수를 가진다.

[0072] 일부 실시예들에서, 양극은 얇은 도전성 폴리머로 코팅된다. 일부 실시예들에서, 양극은 PEDOT:PSS로 코팅된다.

[0073] 일부 실시예들에서, 3D전극들은 원통, 피라미드, 다이아몬드, 구, 반구, 또는 사각형 프리즘 모양이 된다. 일부 실시예들에서, 3D전극들은 피라미드 모양이 된다. 일부 실시예들에서, 3D전극들은 원통 모양이 된다. 일부 실시예들에서, 3D 전극의 이용은 전극/폴리머 접촉 표면적을 증가시키고 이에 따른 상호 작용을 증가시킨다. 일부 실시예들에서, 3D 전극들 간의 좁은 틈은 저항을 증가시키지 않으면서, 두꺼운 광활성 층들을 구비한 풀-동작 장치들을 가능하게 한다. 일부 실시예들에서, 전극/폴리머 접촉 표면적의 증가는 효율을 증가시킨다.

[0074] 일부 실시예들에서, 전극들은 먼저 도전성 파우더 또는 폴리머를 패터닝함으로써 제조된다. 일부 실시예들에서, 패터닝은 2개의 층으로 구성된다. 일부 실시예들에서, 바닥층은 양극들 및 음극들의 시리즈를 별도로 연결하는 와이어 트레이스들을 위한 것이다. 일부 실시예들에서, 제2 층은 높은 종횡비(aspect ratio) 전극들로 구성된다. 일부 실시예들에서, 패터닝은 사진 석판술을 통해 일어난다.

[0075] 일부 실시예들에서, 전극은 가열에 앞서 패터닝 공정을 이용하여 제조된다. 일부 실시예들에서, 전구체를 소결, 열분해, 또는 베이킹 하도록 가열을 수행한다.

[0076] 일부 실시예들에서, 패터닝 공정은 모든 폴리머 3D 쉐이핑 공정에 해당된다. 일부 실시예들에서, 패터닝 공정은

모든 파우더 3D 케이핑 공정에 해당된다. 일부 실시예들에서, 패터닝 공정은 스템핑, 압출, 프린팅, 석판인쇄, 롤링, 또는 이의 조합들이다. 일부 실시예들에서, 패터닝 공정은 잉크젯 프린팅이다. 일부 실시예들에서, 패터닝 공정은 스템핑이다. 일부 실시예들에서, 패터닝 공정은 롤-투-롤(roll-to-roll)이다. 일부 실시예들에서, 패터닝 공정은 사진 석판술이다.

[0078] 일부 실시예들에서, 패터닝된 폴리머 또는 파우더는 특징을 소결 또는 열분해, 그리고 베이킹하기 위해 가열을 거쳐야 한다. 여기에 사용된 바와 같이, “소결”은 파우더 입자들이 서로 붙을 때까지 하나 이상의 구성요소들의 용융점 아래에서 파우더를 가열하는 것을 의미한다. 여기서 사용된 바와 같이, “열분해”는 가열에 의해 응축된 물질의 화학적 분해를 의미한다.

[0079] 일부 실시예들에서, 도전성 또는 반도전성 물질은 파우더이다. 일부 실시예들에서, 폴리머는 파우더이고 가열은 전구체를 소결하기 위해서 수행된다. 일부 실시예들에서, 소결은 파우더 입자들이 서로 붙어서 하나의 물체를 형성하게 한다. 일부 실시예들에서, 소결은 패터닝된 파우더에 대한 열(종래의 열 또는 전류/필드 보조 가열) 및 압력의 적용을 포함한다. 일부 실시예들에서, 소결은 패터닝된 파우더에 대한 줄 가열(Joule Heating) 및 압력을 포함한다. 일부 실시예들에서, 파우더층들은 각 소결 경로를 따르도록 순차적으로 연속 증착된다.

[0080] 일부 실시예들에서, 소결은 스파크-플라즈마 소결(spark-plasma sintering(SPS))이다. 일부 실시예들에서, SPS는 텁을 통해서 수행된다. 일부 실시예들에서, 텁은 적어도 1 nm이다. 일부 실시예들에서, 텁은 1 nm 이상이다. 일부 실시예들에서, 텁 및 파우더 베드 사이에 작은 접촉 면적이 있는 경우, 전류 요구는 낮다. 일부 실시예들에서, 종래에 가능했던 것보다 훨씬 높은 가열속도(heating rate)를 이용하면서, SPS는 짧은 시간 동안 저온에서 나노 파우더(및 나노 구조의 유지), 마이크로 파우더(및 마이크로 구조의 유지), 또는 매크로 파우더의 소결을 가능하게 한다. 일부 실시예들에서, SPS는 텁 크기, 위치, 경로, 및 속도를 제어함으로써 전극의 모양 및 크기를 제어할 수 있게 한다.

[0081] 일부 실시예들에서, 소결은 종래의 노(furnace)에서 수행된다.

[0082] 일부 실시예들에서, 패터닝된 특징들의 모든 또는 일부의 소결은 대체로 전류를 충화된 구조에 통과시킴으로써 수행된다.

[0083] 일부 실시예들에서, 텁은 듀얼 기능을 위해 이용될 수 있다. 이것은 제어된 밀도의 효율적인 통합을 위한 열분해된 폴리머 및 파우더의 소결 단계에 앞서 폴리머 및 파우더 폴리머의 열분해 단계를 포함한다.

[0084] 전자이동 이론에 따른 확산 풀렉스(J_i)에 대한 전계의 영향은 아래의 수학식에 자세히 나와 있다:

$$J_i = -\frac{D_i C_i}{RT} \left[\frac{RT \partial \ln C_i}{\partial x} + F z^* E \right]$$

[0085] D_i 은 확산 계수이고, C_i 은 농도이고, F 는 패러데이 상수이고, z^* 은 확산종(diffusion species)에 대한 유효 전하(effective charge)이고, T 는 온도이고, E 는 필드이고, R 은 가스 상수이다.

[0086] 일부 실시예들에서, 도전성 또는 반도전성 물질은 폴리머이다. 일부 실시예들에서, 가열은 전구체를 열분해 하도록 적용된다. 일부 실시예들에서, 열분해는 무산소 또는 최소 산소(예, 화학량론적 분량의 산소 이하) 및 400 °C 이상의 동작 온도에서 압력하에 일어난다. 일부 실시예들에서, 유기 물질들은 가스, 소량의 액체, 및 고정 탄소 및 재를 함유한 고체 잔유물(코크)로 변형된다. 일부 실시예들에서, 열분해는 어떠한 적절한 장치(예, 회전 가마, 회전 평로, 또는 유동 바닥로)에서도 일어난다.

[0087] 일부 실시예들에서, 일단 3D 전극이 제조되면, 도전성 폴리머(예, 폴리(3,4-에틸렌다이옥시싸이오펜) 폴리(스티렌슬포네이트), 또는 PEDOT:PSS) 전극의 표면에 증착되어야 한다(예, 양극들의 제조를 위해). 일부 실시예들에서, 전극은 웨이퍼, 금속 또는 비금속 기판, 시트, 또는 필름 상에 제조된다. 일부 실시예들에서, 석판 기술이 원하는 전극 부근(1-2 마이크론)을 제외한 모든 영역에서 모든 도전성 폴리머를 제거하기 위하여 사진 석판술에 이어, 웨이퍼, 금속 또는 비금속 기판, 시트 또는 필름을 통해 두꺼운 도전성 폴리머 층을 증착하는데 이용된다.

[0088] 일부 실시예들에서, 도전성 폴리머를 전극에 증착하려면 전극 표면을 스코어링해야 한다. 일부 실시예들에서, 건식 가스 에칭이 탄소 전극들상에 거친 표면을 형성하는데 이용된다. 일부 실시예들에서, 광활성-폴리머는 전

극 상에 회전 코팅된다. 일부 실시예들에서, 도전성 폴리머는 PEDOT:PSS이다. 일부 실시예들에서, 양극은 5 eV 이상의 일함수를 가진다.

[0090] 일부 실시예들에서, 전극은 다공성이다. 일부 실시예들에서, 다공성은 전극의 표면적을 증가시킨다.

[0091] 일부 실시예들에서, 전극들은 도전성 또는 반도전성 물질을 포함한다. 일부 실시예들에서, 전극들은 탄소, 탄소동소체, 또는 유기 폴리머로부터 선택되는 도전성 또는 반도전성 물질을 포함한다. 일부 실시예들에서, 전극들은 흑연, 다이아몬드, 비정질 탄소, 베민스터플라린, 유리상 탄소, 탄소 나노폼, 루스다레이트, 선형 아세틸렌 탄소, 또는 이의 조합들로부터 선택되는 도전성 또는 반도전성 물질을 포함한다. 일부 실시예들에서, 전극들은 흑연을 포함한다. 일부 실시예들에서, 전극들은 유리상 탄소를 포함한다. 알루미늄 및 인듐 주석 화합물과 같은 종래의 금속 전극과는 반대로, 탄소계 전극들은 제조 비용이 더 저렴하다. 탄소는 지구상에서 4번째로 가장 풍부한 원소로서 충분한 공급이 가능하다. 반면 인듐 주석 화합물(ITO)은 매우 희박하여 전세계 공급량도 10년 분만 남아 있다. 나아가, 좋은 품질의 ITO를 얻기 위해서는 고가의 공정이 요구된다. 부가적으로, 탄소는 뛰어난 전기 화학적 안정성, 우수한 열 및 전기 도전성을 가지고 있다.

[0092] 일부 실시예들에서, 전극들은 금속, 금속 합금, 금속간 화합물, 금속 유리, 복합물질, 폴리머, 생체 적합성 재료, 또는 이의 조합들에서 선택되는 도전성 또는 반도전성 물질을 포함한다. 일부 실시예들에서, 전극들은 SU-8 네가티브 포토레지스트를 포함한다.

[0093] 일부 실시예들에서, 전극들은 금속을 포함한다. 일부 실시예들에서, 전극들은 금속 합금을 포함한다. 일부 실시예들에서, 전극들은 금속간 화합물을 포함한다. 일부 실시예들에서, 전극들은 금속 유리를 포함한다. 일부 실시예들에서, 전극들은 복합물질을 포함한다. 일부 실시예들에서, 전극들은 생체 적합성 재료를 포함한다. 일부 실시예들에서, 전극들은 반도체, 초전도체, 또는 이의 조합을 포함한다.

[0094] 일부 실시예들에서, 개별적인 3D전극들의 크기들은 수 나노미터에서 수 μm 이다. 일부 실시예들에서, 전극들의 간격은 수 나노미터에서 수 μm 이다.

광활성 물질(Photocactive material)

[0096] 일부 실시예들에서, 광활성 물질은 제1 전극 및 제2 전극을 둘러싼다.

[0097] 일부 실시예들에서, 제1 광활성 물질은 이종접합 광활성 물질의 매트릭스를 포함한다. 일부 실시예들에서, 제1 광활성 물질은 결정질 실리콘, 카드뮴 텔루라이드, 구리-인듐 셀레나이드, 구리 인듐/갈륨 디셀레나이드, 루테늄 유기금속 다이, P3HT(폴리(3-헥실싸이오펜)), PCBM(페닐-C61-부티릭산메틸에스테르), 또는 이의 조합들을 포함한다. 일부 실시예들에서, 광활성 물질은 P3HT(폴리(3-헥실싸이오펜)) 및 PCBM(페닐-C61-부티릭산메틸에스테르)을 포함한다. 일부 실시예들에서, 광활성 물질은 P3HT(폴리(3-헥실싸이오펜)) 및 PCBM(페닐-C61-부티릭산메틸에스테르)을 1 : 1 중량으로 포함한다.

[0098] 일부 실시예들에서, 전지의 3D아키텍처는 복수개의 광활성 층들을 지지한다. 일부 실시예들에서, 전지는 제2 광활성 물질을 더 포함하고, 제1 광활성 물질의 흡수 스펙트럼 및 제2 광활성 물질의 흡수는 서로 다르다. 일부 실시예들에서, 복수개의 광활성 층들의 이용은 광자 에너지의 증가를 가능하게 하고 이에 따라 효율을 증가시켰다. 특정 경우들에서, 가시광은 평균 51%의 광자 에너지를 가지는 경향이 있는 반면, 적외선(IR)은 45% 정도의 광자 에너지를 가질 수 있다. 따라서, 일부 실시예들에서, 광활성 영역의 깊이를 변하게 한다면 스펙트럼에서 더 많은 대역폭의 하비스팅이 가능하게 될 것이다.

[0099] 일부 실시예들에서, 광활성 물질의 표면적은 약3 내지 약6의 팩터만큼 증가된다.

[0100] 웨이퍼, 금속 또는 비금속 기판, 시트 또는 필름 상에서의 전극들의 패턴들(Patterns of the Electrodes on the Wafer, metal or non-metal substrate, sheet or film)

[0101] 일부 실시예들에서, 제1 전극 및 제2 전극은 평면 구조로 배열된다.

[0102] 일부 실시예들에서, 제1 전극 및 제2 전극은 그룹핑된 패턴으로 배열된다.

[0103] 일부 실시예들에서, 제1전극 및 제2 전극은 분리된 패턴으로 배열된다.

[0104] 일부 실시예들에서, 전극들은 비트레이스 아키텍처(no trace architecture)로 형성된다. 일부 실시예들에서, 다

이오드들은 트레이스 아키텍처로 형성된다. 여기에 사용된 바와 같이, “트레이스(trace)”는 도전성 신호들을 위한 와이어와 동등한 개념을 의미한다. 일부 실시예들에서, 트레이스는 에칭 후에 남는 구리 포일의 평평하고 좁은 부분으로 구성된다.

[0105] 일부 실시예들에서, 전지는 하나의 광활성 물질층을 가지고, 트레이스 패턴은 없다. 일부 실시예들에서, 전지는 하나의 광활성 물질층 및 분리된 패턴을 가진다. 일부 실시예들에서, 전지는 하나의 광활성 물질층 및 그룹핑된 패턴을 가진다.

[0106] 일부 실시예들에서, 전지는 하나 이상의 광활성 물질층을 가지고, 트레이스 패턴은 없다. 일부 실시예들에서, 전지는 하나 이상의 광활성 물질층 및 분리된 패턴을 가진다. 일부 실시예들에서, 전지는 하나 이상의 광활성 물질층 및 그룹핑된 패턴을 가진다.

[0107] **투명 물질(Transparent Material)**

[0108] 일부 실시예들에서, 광전지는 투명 물질로 둘러싸인다. 이때, 투명물질이 전지를 산화로부터 보호한다. 일부 실시예들에서, 광전지는 유리, 플라스틱, 세라믹, 또는 이의 조합으로 된 투명 물질로 둘러싸인다. 일부 실시예들에서, 광전지는 유리로 된 투명물질로 둘러싸인다. 이때, 유리가 전지를 산화로부터 보호한다. 일부 실시예들에서, 광전지는 플라스틱으로 된 투명물질로 둘러싸인다. 이때, 유리가 전지를 산화로부터 보호한다.

[0109] **이용(Uses)**

[0110] 일부 실시예들에서, 전지는 태양광 모듈을 만드는데 이용된다. 여기 사용된 바와 같이, “태양광 모듈(solar module)”은 태양광 전지들의 서로 연결된 어셈블리를 의미한다.

[0111] **II. 다이오드들(Diodes)**

[0112] 여기, 특정 실시예들에서, 투명한 도전성 또는 반도전성 물질을 포함하고, 다이오드의 모양은 수직축을 따라 변하는 3D 다이오드가 개시된다. 일부 실시예들에서, 다이오드는 올-폴리머 다이오드이다.

[0113] 일부 실시예들에서, 광전지는 적어도 5%, 10%, 15%, 20%, 25%, 30%, 40%, 또는 50%의 에너지 변환 효율을 제공한다. 일부 실시예들에서, 광전지는 적어도 5%의 에너지 변환 효율을 제공한다. 일부 실시예들에서, 광전지는 적어도 7%의 에너지 변환 효율을 제공한다. 일부 실시예들에서, 광전지는 적어도 10%의 에너지 변환 효율을 제공한다. 일부 실시예들에서, 광전지는 적어도 15%의 에너지 변환 효율을 제공한다. 일부 실시예들에서, 광전지는 적어도 20%의 에너지 변환 효율을 제공한다. 일부 실시예들에서, 광전지는 적어도 25%의 에너지 변환 효율을 제공한다. 일부 실시예들에서, 광전지는 적어도 30%의 에너지 변환 효율을 제공한다. 일부 실시예들에서, 광전지는 적어도 40%의 에너지 변환 효율을 제공한다. 일부 실시예들에서, 광전지는 적어도 50%의 에너지 변환 효율을 제공한다.

[0114] 일부 실시예들에서, 다이오드는 탄소, 탄소 동소체, 또는 유기 폴리머를 포함한다. 일부 실시예들에서, 다이오드는 흑연 또는 유리상 탄소를 포함한다. 일부 실시예들에서, 다이오드는 양극 및 음극을 포함한다.

[0115] **모양(Shape)**

[0116] 일부 실시예들에서, 다이오드는 원통, 피라미드, 다이아몬드, 구, 반구, 또는 사각형 프리즘 모양이 된다. 일부 실시예들에서, 다이오드는 피라미드 모양이 된다. 일부 실시예들에서, 3D 전극들은 원통 모양이 된다.

[0117] **제조(Manufacturing)**

[0118] 일부 실시예들에서, 다이오드들은, 먼저 도전성 파우더 또는 폴리머를 패터닝함으로써 제조된다. 일부 실시예들에서, 패터닝은 2개의 층으로 구성된다. 일부 실시예들에서, 바닥층은 다이오드 시리즈를 연결하는 와이어 트레이스들을 위한 것이다. 일부 실시예들에서, 제2 층은 높은 종횡비(aspect ratio) 다이오드들로 구성된다.

- [0119] 일부 실시예들에서, 패터닝 공정은 모든 폴리머 3D 쇼이핑 공정에 해당된다. 일부 실시예들에서, 패터닝 공정은 모든 파우더 3D 쇼이핑 공정에 해당된다. 일부 실시예들에서, 패터닝 공정은 스템핑, 압출, 프린팅, 석판인쇄, 롤링, 또는 이의 조합들이다. 일부 실시예들에서, 패터닝 공정은 잉크젯 프린팅이다. 일부 실시예들에서, 패터닝 공정은 스템핑이다. 일부 실시예들에서, 패터닝 공정은 롤-투-롤(roll-to-roll)이다. 일부 실시예들에서, 패터닝 공정은 사진 석판술이다.
- [0120] 일부 실시예들에서, 패터닝된 폴리머 또는 파우더는 가열(예, 소결, 열분해, 또는 베이킹)을 거쳐야 한다. 여기에 사용된 바와 같이, “소결”은 파우더 입자들이 서로 붙을 때까지 용융점 아래에서 파우더를 가열하는 것을 의미한다. 여기서 사용된 바와 같이, “열분해”는 가열에 의해 응축된 물질의 화학적 분해를 의미한다.
- [0121] 일부 실시예들에서, 도전성 또는 반도전성 물질은 파우더이다. 일부 실시예들에서, 폴리머는 파우더이고 가열은 소결에 의해서 수행된다. 일부 실시예들에서, 소결은 파우더 입자들이 서로 붙어서 하나의 물체를 형성하게 한다. 일부 실시예들에서, 소결은 패터닝된 파우더에 대한 열 및 압력의 적용을 포함한다. 일부 실시예들에서, 소결은 패터닝된 파우더에 대한 줄 가열(Joule Heating) 및 압력을 포함한다. 일부 실시예들에서, 파우더층들은 각 소결 경로를 따르도록 순차적으로 연속 증착된다.
- [0122] 일부 실시예들에서, 소결은 스파크-플라즈마 소결(spark-plasma sintering(SPS))이다. 일부 실시예들에서, SPS는 텁을 통해서 수행된다. 일부 실시예들에서, 텁은 적어도 1 nm이다. 일부 실시예들에서, 텁은 1 nm이상이다. 일부 실시예들에서, 텁 및 파우더 베드 사이에 작은 접촉 면적이 있는 경우, 전류 요구는 낮다. 일부 실시예들에서, 종래에 가능했던 것보다 훨씬 높은 가열속도(heating rate)를 이용하면서, SPS는 짧은 시간 동안 저온에서 나노 파우더(및 나노 구조의 유지), 마이크로 파우더(및 마이크로 구조의 유지), 또는 매크로 파우더의 소결을 가능하게 한다. 일부 실시예들에서, SPS는 텁 크기, 위치, 경로, 및 속도를 제어함으로써 다이오드의 모양 및 크기를 제어할 수 있게 한다.
- [0123] 전자이동 이론에 따른 확산 플럭스(J_i)에 대한 전계의 영향은 아래의 수학식에 자세히 나와 있다:
- $$J_i = -\frac{D_i C_i}{RT} \left[\frac{RT \partial \ln C_i}{\partial x} + F z^* E \right]$$
- [0124] D_i 은 확산 계수이고, C_i 은 농도이고, F 는 캐리데이 상수이고, z^* 은 확산종(diffusion species)에 대한 유효 전하(effective charge)이고, T 는 온도이고, E 는 필드이고, R 은 가스 상수이다.
- [0125] 일부 실시예들에서, 도전성 또는 반도전성 물질은 폴리머이다. 일부 실시예들에서, 가열은 열분해에 의해서 수행된다. 일부 실시예들에서, 열분해는 무산소 또는 최소 산소(예, 화학량론적 분량의 산소 이하) 및 430°C 이상의 동작 온도에서 압력하에 일어난다. 일부 실시예들에서, 유기 물질들은 가스, 소량의 액체, 및 고정 탄소 및 채를 함유한 고체 잔유물(코크)로 변형된다. 일부 실시예들에서, 열분해는 어떠한 적절한 장치(예, 회전 가마, 회전 평로, 또는 유동 바닥로)에서도 일어난다.
- [0126] 일부 실시예들에서, 일단 3D 다이오드가 제조되면, 도전성 폴리머(예, 폴리(3,4-에틸렌다이옥시싸이오펜) 폴리(스티렌슬포네이트), 또는 PEDOT:PSS) 다이오드의 표면에 증착되어야 한다(예, 양극부의 제조를 위해). 일부 실시예들에서, 다이오드는 웨이퍼, 금속 또는 비금속 기판, 시트, 또는 필름 상에 제조된다. 일부 실시예들에서, 석판 기술이 원하는 다이오드 부근(1-2 마이크론)을 제외한 모든 영역에서 모든 도전성 폴리머를 제거하기 위하여 사진 석판술에 이어, 웨이퍼, 금속 또는 비금속 기판, 시트 또는 필름을 통해 두꺼운 도전성 폴리머 층을 증착하는데 이용된다.
- [0127] 일부 실시예들에서, 도전성 폴리머를 다이오드에 증착하는 것은 다이오드 표면을 스코어링하는 것을 요구한다. 일부 실시예들에서, 전식 가스 애칭이 탄소 다이오드들상에 거친 표면을 형성하는데 이용된다. 일부 실시예들에서, 광활성-폴리머는 다이오드 상에 회전 코팅된다. 일부 실시예들에서, 도전성 폴리머는 PEDOT:PSS이다. 일부 실시예들에서, 양극은 5 eV 이상의 일함수를 가진다.
- [0128] 일부 실시예들에서, 다이오드는 다공성이다. 일부 실시예들에서, 다공성은 표면적을 증가시킨다.
- [0129] 일부 실시예들에서, 다이오드는 다공성이다. 일부 실시예들에서, 다공성은 표면적을 증가시킨다.
- [0130] 물질들(Materials)

[0131] 일부 실시예들에서, 다이오드들은 도전성 또는 반도전성 물질을 포함한다. 일부 실시예들에서, 다이오드들은 탄소, 탄소 동소체, 또는 유기 폴리미로부터 선택되는 도전성 또는 반도전성 물질을 포함한다. 일부 실시예들에서, 다이오드들은 흑연, 다이아몬드, 비정질 탄소, 베픽스터플러린, 유리상 탄소, 탄소 나노폼, 론스 다레이트, 선행 아세틸렌탄소, 또는 이의 조합들로부터 선택되는 도전성 또는 반도전성 물질을 포함한다. 일부 실시예들에서, 다이오드는 흑연을 포함한다. 일부 실시예들에서, 다이오드는 유리상 탄소를 포함한다. 알루미늄 및 인듐 주석 화합물과 같은 종래의 금속 다이오드들과는 반대로, 탄소계 다이오드들은 제조 비용이 더 저렴하다. 탄소는 지구상에서 4번째로 가장 풍부한 원소로서 충분한 공급이 가능하다. 반면 인듐 주석 화합물(ITO)은 매우 희박하여 전세계 공급량도 10년 분만 남아 있다. 나아가, 좋은 품질의 ITO를 얻기 위해서는 고가의 공정이 요구된다. 부가적으로, 탄소는 뛰어난 전기 화학적 안정성, 우수한 열 및 전기 도전성을 가지고 있다.

[0132] 일부 실시예들에서, 다이오드들은 금속, 금속 합금, 금속간 화합물, 금속 유리, 복합물질, 폴리머, 생체 적합성 재료, 또는 이의 조합들에서 선택되는 도전성 또는 반도전성 물질을 포함한다. 일부 실시예들에서, 다이오드들은 SU-8 네가티브 포토레지스트를 포함한다. 일부 실시예들에서, 다이오드들은 금속을 포함한다. 일부 실시예들에서, 다이오드는 금속 합금을 포함한다. 일부 실시예들에서, 다이오드는 금속간 화합물을 포함한다. 일부 실시예들에서, 다이오드는 금속 유리를 포함한다. 일부 실시예들에서, 다이오드는 복합물질을 포함한다. 일부 실시예들에서, 다이오드는 생체 적합성 재료를 포함한다. 일부 실시예들에서, 다이오드는 반도체, 초전도체, 또는 이의 조합을 포함한다.

[0133] 도전성 폴리머 코팅(*Conductive Polymer Coatings*)

[0134] 일부 실시예들에서, 양극은 얇은 도전성 폴리머 층으로 코팅된다. 일부 실시예들에서, 양극은 PEDOT:PSS로 코팅된다.

제조 방법들(Methods for Manufacturing)

[0136] 여기, 특정 실시예들에 있어서, 원하는 3D 모양으로 도전성 또는 반도전성 물질을 패터닝하는 단계; 및 패터닝된 도전성 또는 반도전성 물질을 가열하는 단계로 이루어진, 3D 다이오드 제조 방법이 개시된다. 일부 실시예들에서, 다이오드는 올-폴리미이다. 일부 실시예들에서, 다이오드는 탄소, 탄소 동소체, 또는 유기 폴리미를 포함한다. 일부 실시예들에서, 다이오드는 흑연 또는 유리상 탄소를 포함한다.

[0137] 일부 실시예들에서, 패터닝 공정은 모든 폴리머 3D 쉐이핑 공정에 해당된다. 일부 실시예에서, 패터닝 공정은 모든 파우더 3D 쉐이핑 공정에 해당된다. 일부 실시예들에서, 패터닝 공정은 스템핑, 압출, 프린팅, 석판인쇄, 롤링, 또는 이의 조합들이다. 일부 실시예들에서, 패터닝 공정은 잉크젯 프린팅이다. 일부 실시예들에서, 패터닝 공정은 스템핑이다. 일부 실시예들에서, 패터닝 공정은 롤-투-롤(roll-to-roll)이다. 일부 실시예들에서, 패터닝 공정은 사진 석판술이다.

[0138] 일부 실시예들에서, 가열은 소결, 열분해, 또는 베이킹에 의해서 수행된다.

[0139] 일부 실시예들에서, 도전성 또는 반도전성 물질은 파우더이다. 일부 실시예들에서, 폴리미는 파우더이고 가열은 소결에 의해서 수행된다. 일부 실시예들에서, 소결은 결과적으로 파우더를 하나의 물체로 통합한다. 일부 실시예들에서, 소결은 열 및 압력의 적용을 포함한다. 일부 실시예들에서, 소결은 줄 가열(Joule Heating) 및 압력을 포함한다. 일부 실시예들에서, 소결은 스파크 플라즈마 소결(spark-plasma sintering)이다. 일부 실시예들에서, 파우더층들은 각 소결 경로를 따르도록 순차적으로 연속 증착된다.

[0140] 일부 실시예들에서, 소결은 텁을 통해서 수행된다. 일부 실시예들에서 텁은 1 nm이다. 일부 실시예들에서, 텁은 1 nm 이상이다. 일부 실시예들에서, 소결은 텁의 크기, 위치, 경로, 및 속도를 변형함으로써 제어된다.

[0141] 일부 실시예들에서, 도전성 또는 반도전성 물질은 폴리미이다. 일부 실시예들에서, 가열은 열분해에 의해서 수행된다. 일부 실시예들에서, 열분해는 무산소 또는 최소 산소(예, 화학량론적 분량의 산소 이하) 및 430°C 이상의 동작 온도에서 압력하에 일어난다. 일부 실시예들에서, 유기 물질들은 가스, 소량의 액체, 및 고정 탄소 및 재를 함유한 고체 잔유물(코크)로 변형된다. 일부 실시예들에서, 열분해는 어떠한 적절한 장치(예, 회전 가마, 회전 평로, 또는 유동 바닥로)에서도 일어난다.

[0142] 일부 실시예들에서, 상기 다이오드 제조 방법은 다이오드를 스코어링 하는 단계를 더 포함한다. 일부 실시예들

에서, 다이오드는 건식 가스 에칭에 의해 스코어링 된다. 일부 실시예들에서, 상기 다이오드 제조 방법은 광활성 폴리머를 다이오드의 일부에 증착하는 단계를 포함한다. 일부 실시예들에서, 광활성 폴리머는 PEDOT:PSS이다.

[0143] LED 전지들(LED CELLS)

여기 특정 실시예들에서, a) 도전성 또는 반도전성 물질을 포함하는 복수개의 3D다이오드들 및 b) 전류원을 포함하고, 다이오드들의 모양은 수직 축을 따라 변하고, 전계 발광 전지는 적어도 10%의 에너지 변환 효율을 제공하는 전계 발광전지가 개시된다. 일부 실시예들에서, 다이오드는 올-폴리머 전극이다. 일부 실시예들에서, 다이오드는 탄소, 탄소 동소체, 또는 유기 폴리머를 포함한다. 일부 실시예들에서, 다이오드는 흑연 또는 유리상 탄소를 포함한다. 일부 실시예들에서, 전지는 유기 LED이다. 일부 실시예들에서, 다이오드는 투명하다.

일부 실시예들에서, 제1 폴리머는 도너 물질이다. 일부 실시예들에서, 도너 물질은 전자들을 방출한다. 일부 실시예들에서, 제2 폴리머는 수용체 물질이다. 일부 실시예들에서, 수용체 물질은 정공들을 포함한다. 일부 실시예들에서, 전자는 정공과 재결합된다. 일부 실시예들에서, 전자 및 정공의 재결합은 결과적으로 전자가 더 낮은 에너지 레벨로 떨어지게 한다. 일부 실시예들에서, 전자의 더 낮은 에너지 레벨로의 하락은 광자를 방출(release)한다.

[0146] 다이오드들(Diodes)

일부 실시예들에서, 다이오드는 양극 및 음극을 포함한다. 일부 실시예들에서, 양극은 얇은 도전성 폴리머 층으로 코팅된다. 일부 실시예들에서, 양극은 PEDOT:PSS로 코팅된다.

일부 실시예들에서, 3D 다이오드는 원통, 피라미드, 다이아몬드, 구, 반구, 또는 사각형 프리즘 모양이 된다. 일부 실시예들에서, 3D 다이오드는 피라미드 모양이 된다. 일부 실시예들에서, 3D 전극들은 원통 모양이 된다.

일부 실시예들에서, 전극들은, 먼저 도전성 파우더 또는 폴리머를 패터닝함으로써 제조된다. 일부 실시예들에서, 패터닝은 2개의 층으로 구성된다. 일부 실시예들에서, 바닥층은 양극들 및 음극들의 시리즈를 별도로 연결하는 와이어 트레이스들을 위한 것이다. 일부 실시예들에서, 제2 층은 높은 종횡비(aspect ratio) 전극들로 구성된다. 일부 실시예들에서, 패터닝은 사진 석판술을 통해 일어난다.

일부 실시예들에서, 패터닝 공정은 모든 폴리머 3D 쉐이핑 공정에 해당된다. 일부 실시예들에서, 패터닝 공정은 모든 파우더 3D 쉐이핑 공정에 해당된다. 일부 실시예들에서, 패터닝 공정은 스템핑, 압출, 프린팅, 석판인쇄, 롤링, 또는 이의 조합들이다. 일부 실시예들에서, 패터닝 공정은 잉크젯 프린팅이다. 일부 실시예들에서, 패터닝 공정은 스템핑이다. 일부 실시예들에서, 패터닝 공정은 룰-투-롤(roll-to-roll)이다. 일부 실시예들에서, 패터닝 공정은 사진 석판술이다.

일부 실시예들에서, 패터닝된 폴리머 또는 파우더는 가열(예, 소결, 열분해, 또는 베이킹)을 거쳐야 한다. 여기에 사용된 바와 같이, "소결"은 파우더 입자들이 서로 붙을 때까지 용융점 아래에서 파우더를 가열하는 것을 의미한다. 여기서 사용된 바와 같이, "열분해"는 가열에 의해 응축된 물질의 화학적 분해를 의미한다.

일부 실시예들에서, 도전성 또는 반도전성 물질은 파우더이다. 일부 실시예들에서, 폴리머는 파우더이고 가열은 소결에 의해서 수행된다. 일부 실시예들에서, 소결은 결과적으로 파우더를 하나의 물체로 통합한다. 일부 실시예들에서, 소결은 열 및 압력의 적용을 포함한다. 일부 실시예들에서, 소결은 줄 가열(Joule Heating) 및 압력을 포함한다. 일부 실시예들에서, 소결은 스파크-플라즈마 소결(spark-plasma sintering)이다. 일부 실시예들에서, 파우더층들은 각 소결 경로를 따르도록 순차적으로 연속 증착된다.

일부 실시예들에서, 소결은 팁을 통해서 수행된다. 일부 실시예들에서 팁은 1nm이다. 일부 실시예들에서, 팁은 1nm 이상이다. 일부 실시예들에서, 소결은 팁의 크기, 위치, 경로, 및 속도를 변경함으로써 제어된다.

일부 실시예들에서, 도전성 또는 반도전성 물질은 폴리머이다. 일부 실시예들에서, 가열은 열분해에 의해서 수행된다. 일부 실시예들에서, 열분해는 무산소 또는 최소 산소(예, 화학량론적 분량의 산소 이하) 및 430⁰를 초과하는 동작 온도에서 압력하에 일어난다. 일부 실시예들에서, 유기 물질들은 가스, 소량의 액체 및 고정 탄소 및 채를 함유한 고체 잔유물(코크)로 변형된다. 일부 실시예들에서, 열분해는 어떠한 적절한 장치(예, 회전 가

마, 회전 평로, 또는 유동 바닥로)에서도 일어난다.

[0155] 일부 실시예들에서, 다이오드의 일부 또는 전부는 스코어링된다. 일부 실시예들에서, 다이오드의 일부 또는 전부는 건식 가스 에칭에 의해 스코어링된다. 일부 실시예들에서, 다이오드의 일부 또는 전부는 광활성 폴리머를 포함한다. 일부 실시예들에서, 광활성 폴리머는 PEDOT:PSS 이다.

[0156] 일부 실시예들에서, 다이오드들은 도전성 또는 반도전성 물질을 포함한다. 일부 실시예들에서, 다이오드들은 탄소, 탄소 동소체, 또는 유기 폴리머로부터 선택되는 도전성 또는 반도전성 물질을 포함한다. 일부 실시예들에서, 다이오드들은 흑연, 다이아몬드, 비정질 탄소, 베픽스터플리린, 유리상 탄소, 탄소 나노폼, 론스 다레이트, 선형 아세틸렌탄소, 또는 이의 조합들로부터 선택되는 도전성 또는 반도전성 물질을 포함한다. 일부 실시예들에서, 다이오드는 흑연을 포함한다. 일부 실시예들에서, 다이오드는 유리상 탄소를 포함한다. 알루미늄 및 ITO와 같은 종래의 금속 다이오드들과는 반대로, 탄소계 다이오드들은 제조 비용이 더 저렴하다. 탄소는 지구상에서 4번째로 가장 풍부한 원소로서 충분한 공급이 가능하다. 반면 ITO는 매우 희박하여 전세계 공급량도 10년 분만 남아 있다. 나아가, 좋은 품질의 ITO를 얻기 위해서는 고가의 공정이 요구된다. 부가적으로, 탄소는 뛰어난 전기 화학적 안정성, 우수한 열 도전성 및 전기 도전성을 가지고 있다.

[0157] 일부 실시예들에서, 다이오드들은 금속, 금속 합금, 금속간 화합물, 금속 유리, 복합물질, 폴리머, 생체 적합성 재료, 또는 이의 조합들에서 선택되는 도전성 또는 반도전성 물질을 포함한다. 일부 실시예들에서, 다이오드들은 SU-8 네가티브 포토레지스트를 포함한다. 일부 실시예들에서, 다이오드들은 금속을 포함한다. 일부 실시예들에서, 다이오드는 금속 합금을 포함한다. 일부 실시예들에서, 다이오드는 금속간 화합물을 포함한다. 일부 실시예들에서, 다이오드는 금속 유리를 포함한다. 일부 실시예들에서, 다이오드들은 복합물질을 포함한다. 일부 실시예들에서, 다이오드는 생체 적합성 재료를 포함한다. 일부 실시예들에서, 다이오드는 반도체, 초전도체, 또는 이의 조합을 포함한다.

[0158] 일부 실시예들에서, 다이오드는 다공성이다. 일부 실시예들에서, 다공성은 표면적을 증가시킨다.

[0159] 일부 실시예들에서, 개별적인 3D다이오드들의 크기들은 수 나노미터에서 수mm이다. 일부 실시예들에서, 다이오드들의 간격은 수 나노미터에서 수 mm이다.

[0160] 웨이퍼, 금속 또는 비금속 기판, 시트 또는 필름 상에서의 다이오드들의 패턴들(*Patterns of the Diodes on the Wafer, metal or non-metal substrate, sheet or film*)

[0161] 일부 실시예들에서, 전지는 하나 이상의 다이오드를 포함한다.

[0162] 일부 실시예들에서, 제1 전극 및 제2 다이오드는 평면 구조로 배열된다.

[0163] 일부 실시예들에서, 제1 다이오드 및 다이오드 전극은 그룹핑된 패턴으로 배열된다.

[0164] 일부 실시예들에서, 제1다이오드 및 제2 다이오드는 분리된 패턴으로 배열된다.

[0165] 일부 실시예들에서, 전극들은 비 트레이스 아키텍처(no trace architecture)로 형성된다. 일부 실시예들에서, 다이오드들은 트레이스 아키텍처로 형성된다. 여기에 사용된 바와 같이, "트레이스(trace)"는 도전성 신호들을 위한 와이어와 동등한 개념을 의미한다. 일부 실시예들에서, 트레이스는 에칭 후에 남는 구리 포일의 평평하고 좁은 부분으로 구성된다.

[0166] 투명 물질(*Transparent Material*)

[0167] 일부 실시예들에서, 전계 발광 전지는 투명 물질로 둘러싸인다. 이때, 투명물질이 전지를 산화로부터 보호한다. 일부 실시예들에서, 전계 발광 전지는 유리, 플라스틱, 세라믹, 또는 이의 조합으로 된 투명 물질에 의해서 둘러싸인다. 일부 실시예들에서, 전계 발광 전지는 유리로 된 투명물질로 둘러싸인다. 이때, 유리가 전지를 산화로부터 보호한다. 일부 실시예들에서, 전계 발광 전지는 플라스틱으로 된 투명물질로 둘러싸인다. 이때 유리가 전지를 산화로부터 보호한다.

[0168] 이 용(Uses)

- [0169] 일부 실시예들에서, 전지는 플렉서블 디스플레이, 광원, 벽 장식, 또는, 빛광 직물(light-emitting cloth)을 만드는데 이용된다.
- [0170] 예들(Examples)
- [0171] 예 1(Example 1) -유기 광전지(Organic Photovoltaic Cell)
- [0172] 제조(Fabrication)
- [0173] C-MEMS (유기 MEMS) 공정이 3D 전극 마이크로 어레이의 마이크로 가공에 이용되었다. 실리콘 기판의 위에 200 μm 높이의 3D 포토레지스트-유도 탄소 전극들이 열분해에 이은 종래의 사진 석판술을 이용하여 마련되었다. 전극들은 350 μm 간격으로 150 μm 의 직경을 가지고 있고, 폭 75 μm 의 트레이스들 및 1 mm x 1 mm 크기의 범프 패드를 가지고 있다. 열분해 중의 수축 때문에, 전극 포스트(post)들에 대한 포토레지스트 층은 200 μm 의 최종적 높이를 얻기 위해 먼저 220 μm 두께로 스판 코팅되었다. 전체적인 칩 크기는 1cm x 1cm이다.
- [0174] 재료들(Materials)
- [0175] PCBM은 나노(Nano)-C(웨스트우드, 매사추세츠)에서 구매되었고, 더 이상의 세정 없이 이용되었다. P3HT는 릭스 금속 회사(Rieks Metal Inc.,)에서 구매되었다(링컨, 네브라스카). PEDOT:PSS (폴리-3,4-에틸렌다이옥시-싸이오펜)은 시그마-알드리히(Sigma-Aldrich)(세인트루이스, 미주리)에서 구매되었다. 용매 디이클로로벤젠은 시그마-알드리히(세인트루이스, 미주리)에서 구매되었다.
- [0176] 재료들의 준비(preparation of Materials)
- [0177] P3HT/PCBM의 블렌드는 P3HT 및 PCBM을 1:1 중량비로 혼합하고 혼합물을 클로로벤젠에 용해시킴으로써 준비되었다. 각각 0.0133 그램의 P3HT 및 PCBM이 1mL의 디이클로로벤젠에 용해되었고, 27시간 동안 배양되었다. 혼합물이 배양실(incubator) 안에서 3시간 동안 흔들어(shake)졌다. 추가로, 각각 0.0133 그램이 혼합물에 추가되었고, 48시간 동안 다시 흔들어졌다.
- [0178] 재료들의 조제(Dispensing of Materials)
- [0179] 니트로겐 가스 플로우에서 건조되기 전에, 기판은 20 분 동안 아세톤(HPLC 그레이드)의 초음파 세척으로 세정되고, 상온에서 20 분 동안 이소프로필 알코올(IPA) (고성능액체크로마토그래피(hight performance liquid chromatography) HPLC 그레이드) 린싱되었다. 음극들은 포토레지스트로 마스크 처리 되었다. PEDOT:PSS 가 스판-코팅 층을 통해 적용되었고, 다음 5분 동안 120°C에서 건조되었다.
- [0180] 다음, P3HT 및 PCBM의 블렌드로 구성되는 광활성층은 (양극들용) PEDOT:PSS 및 열분해 된 탄소층 및 음극들용 열분해 된 탄소층을 덮는 40 마이크로 리터 피펫(pipette)을 이용하여 칩 기판에 적용되었다. 이것은 흡후드(fume hood) 아래 상온에서 수행되었고, 흔들기(shaking) 또는 교반(stirring)은 없었다. 칩들 중 절반은 2.5 시간 동안 대류를 통해 공기 중에서 건조되었고, 나머지 절반은 20분 동안 65°C로 가열된 핫 플레이트 상에서 건조되었다. 몇 개의 광활성 층들은 200 μm 깊이에 이르도록 배열되었다. 각 폴리머 블렌드층의 두께는 약 30 μm 였고, 결과적으로 7개의 층을 이루었다.
- [0181] 와이어 본딩 - 이것은 PEDOT:PSS 및 폴리머 블렌드의 증착 전에 수행되었다. 2개의 도전성 에폭시 수지의 1:1 볼륨을 이용하여 2시간 동안 100°C에서 가열된 스테이지와 와이어 본더를 이용하였다. 건조 후, 도전성 접착제(glue)가 적용되었고 100°C에서 15분 동안 더 건조 되었다.
- [0182] 테스트 및 측정(Testing and Measurements)
- [0183] 총 4개의 타입들이 만들어졌다. 각 칩은 칩들을 평평한 표면에 놓고, AM1.5 필터를 가지고 1000 W/m²로 노출함으로써 테스트되었다. 와이어들이 멀티미터로 연결되었다. 칩들은 최적의 전류 생성 조건을 결정하기 위하여 수평 및 수직면 모두에서 회전되었다. 수평면에서는 45° 가 최적인 것으로 드러난 반면, 수직면에서는 45° 까지 매 10° 마다 읽기가 수행되었다.
- [0184] 제어 칩은 각 5개의 전극들로 구성되는 4개 세트들에 각각 연결되는 4개의 와이어들을 구비했다. 양극들의 역할을 하는 5개의 전극들로 구성된 2개 세트들은 PEDOT:PSS로 덮여 있다. 칩은 7개의 층들을 가지고 있다. 바닥의 6개 층들은 좋은 구조를 가졌다. 마지막 층은 결정체(crystals)로 의심되는 소구체들(globules)을 보여졌다. 도 27(a) 참조.

- [0185] 스파이더 칩은 5개의 층들을 가졌다. 칩은 음극들을 형성하도록 연결된 5개의 전극들의 열 및 양극들을 형성하도록 구성된 5개의 전극들의 다른 열로 구성되었다. 나아가, 전지는 양극들과 음극들을 연결하는 2개의 와이어들을 포함했다; 그리고, 전극들은 다이아몬드 모양으로 되어 있고 열처리 되었다. 도 27(b) 참조.
- [0186] 열처리된 50C+50A 전지는 3개의 층들을 가졌다. 칩은 양극을 형성하도록 연결된 각 5개의 전극들로 구성된 10개의 열(즉, 50개의 전극들)을 구비했다. 음극들은 유사한 방식으로 형성되었다. 전극들은 다이아몬드 모양으로 되어 있고 열처리 되었다. 도 27(c) 참조.
- [0187] 열처리된 50C+50A 전지는 3개의 층들을 가졌다. 칩은 양극을 형성하도록 연결된 각 5개의 전극들로 구성된 10개의 열(즉, 50개의 전극들)을 구비했다. 음극들은 유사한 방식으로 형성되었다. 전극들은 다이아몬드 모양으로 되어 있고 열처리 되지는 않았다. 도 27(d) 참조.

예2(Example 2) - 표면 형상(Surface Morphology)

- [0189] 서로 다른 칩들의 표면 형상이 광전지 블렌드 및 PEDOT:PSS 층의 적용 후 광학적 현미경법(optical microscopy)을 이용하여 조사되었다. 도 12는 그러한 결과를 5개의 광활성 블렌드 층들이 추가된 후 칩 세트들(10x10 어레이) 중 하나의 광학적 현미경 영상들을 이용하여 보여준다.
- [0190] 광활성 폴리머 블렌드의 1개 층, 2개 층 및 5개 층들을 가진 3D 전극들의 5x5 및 10x10 어레이들이 생성되었다. 열처리가 더 평坦한 토폴로지를 제공하는 경향이 있는 반면, 공기 건조된 광활성 물질들은 자신들의 구성요소인 P3HT 및 PCBM로 분리되는 경향이 있다는 것이 관찰되었다.

예(Example 3) - 광전지 특징들(Photovoltaic Properties)

- [0192] 샘플들은 AM1.5 필터로 1000 W/m²의 광세기를 받아야 했고, 전류는 멀티 미터로 측정되었다.
- [0193] 새로운 칩의 광전지 반응에 대한 파라미터 개수의 영향을 조사했다. 이러한 파라미터들은 깊이, 광활성 층의 개수, 열처리, 전하 수집을 위해 와이어드된 전극의 개수(5/10/50 음극들/양극들), PEDOT:PSS의 영향이다.
- [0194] 이 결과들은 도 13~20에 요약되어 있다. 도 13은 모든 테스트된 칩들의 전류 읽기를 도시하고 있다. 도 14는 열처리가 더 많은 전류 운반 용량을 생성한다는 것을 보여준다. 흑연 전극들이 중간 정도로 가열되는 경우 더 나은 도전성을 가진다고 알려져 있다. 전극 개수의 영향은 도 15 및 16에 도시되어 있다. 350 마이크론 간격의 50-음극 및 50-양극 구성은 최대 20 마이크로 앰프의 전류를 가져온다는 것이 관찰될 수 있다. 1cmx1cm 칩이 동일한 간격의 총 30x30 어레이를 가질 수 있고, 이것이 결과적으로 200 마이크로 Amps/cm²의 전류 생성을 갖는 450-양극 및 450-음극 구성이 된다는 것을 유추할 수 있다. 간격의 효과는 훨씬 더 조밀한 어레이들을 구성함으로써 조사되었다.
- [0195] 다음으로 전극 간격 및 전극 밀도의 영향이 조사되었다(표 1 참조). 고려된 전극 간격의 범위는 350 μm에서 50 μm까지 내려갈 수 있다. 칩들의 순차적인 생성에 있어, 간격을 마이크론 및 부-마이크론 레벨로 더 타이트하게 내려가는 것이 고려될 것이다. 이러한 범위들에 해당하는 전류 밀도들은 20 mA/cm² 내지 100 mA/cm²이다.

표 1

칩 크기	어레이 크기	전극 간격	전류(A)	전류 밀도 (A/cm ²)
1cm x 1cm	10x10	350 μm	20 mA	20 mA/cm ²
	30x30	350 μm	200 mA	200 mA/cm ²
	50x50	150 μm	2 mA	2 mA/cm ²
	75x75	75 μm	10 mA	10 mA/cm ²
	100x100	50 μm	100 mA	100 mA/cm ²
1cm x 1cm	200x200	20 μm	Generation II	Generation II
	250x250	10 μm	상동	상동
	500x500	1 μm	상동	상동
	750x750	0.5 μm	상동	상동
폴리머 Ref [41]	-	-	-	10 mA/cm ²

[0197] **예 4(Example 4) - 나노스코픽 니켈 파우더의 소결(Sintering of Nanoscopic Nickel Powder)**

[0198] 200-500nm 입경(particle size)의 니켈 파우더가 (INCO 210H) 모든 실험에서 이용되었다. 이러한 실험/샘플 구성들이 조사되었고, 표 2에 나와 있다.

표 2

구성	전류 주파수(Hz)	팁 속도 (mm/s)	팁 직경 (mm)	성형체(green compact) 크기(mm)	압분체(green) 밀도(% 이론상의)
A	0.083 (2s 온: 10s 오프)	0.0 (정지)	2.00	직경: 19.2 두께: 2.5	51
B	0.083 (2s 온: 10s 오프)	0.0 (정지)	1.02	직경: 14.3 두께: 2.7	62
C	60 (AC)	16.7 (이동)	0.021	직경: 14.3 두께: 3.0	75

[0200] 성형체들이 도전성 홀더에 배치되었고, 텅스텐(구성 A 및 B) 또는 구리(구성 C) 팁이 접촉 압력 및 전류를 적용하는데 이용되었다.

[0201] 이동 팁 구성 (C)에 대해, 팁은, 16.7 mm/sec의 주행속도 및 ~1 mN의 추정 접촉력(estimated contact force)으로 스퀘어 모양을 그렸으며 결과적으로 소결된 스퀘어 임프레션이 된 CNC프로그램을 XYZ 스테이지로 연결되었다. 정지 팁에 대해, 직류(구성 A에 대해 1,833 A/cm² 및 구성 B에 대해 12,732 A/cm²의 명목 전류 밀도를 주는)가 오프 브레이크 사이클 10s에 대한 2s(2s on 10s)로 이용되었고, 반면 이동 팁(구성C)에 대해, 계속적인 AC 전류(60Hz)가 ~1 x 10⁷ A/cm²의 추정 전류 밀도로 이용되었다.

[0202] 정지 팁 및 이동 칩 구성 모두에 대해, 입력 전압은 2-5V가 이용되었다. 이 셋업은 도23에 도시되어 있다. 미세 구조의 관찰을 위해, 시료들(specimens)이 분할(section)되고 1 μm 피니시로 연마(polish)되었다. 미소 경도는 500g 로드를 이용하여 실시되었다.

[0203] 구성 B에 대해, 도24(b)에 도시된 바와 같이 (팁 아래 250 μm의 거리에서) 소결된 영역의 미소 경도는 사이클 수에 대해 갑자기 증가한다. 0 사이클에서의 경도는 성형체에 대한 경도인데, 이것은 표 4에 나타난 바와 같이 더 높은 초기 압분체 밀도 때문에 구성 A에서의 성형체의 경도 보다 더 높다. 소결 레벨 및 해당 경도는 5 사이클만 지나면 구성 A의 것과 같다. 이것은 대체로, 구성 A와 비교하여 팁 크기를 줄임으로써 얻어진 상당히 높은 전류 밀도 때문이다. 전류 밀도에서의 증가는 소결율을 실질적으로 증가시킨다. 이것은 전류의 영향 하에 증가된 대량 이동의 관찰과 연계된다. 팁 크기를 더 줄이면 결과적으로 더 높은 소결율을 증가 및 소결 시간 감소를 가져올 것으로 기대된다. 이것은 아래 이동 팁 구성C에 예로 나와 있으며, 이것은 빠른 나노 및 마이크로 제조에 있어 상당한 의미를 가질 수 있다. 또한, 팁 아래 소결 깊이가 사이클 수에 대해 증가한다는 것이 관찰되었다.

[0204] 도 25(a)는 국부적으로 소결된 팁(구성B)의 아래 부표면 단면의 SEM 마이크로 그래프이다. 팁 아래에서 수축이 일어났고, 반면 결과적으로 부피의 수축이 크랙들을 형성한 것으로 나타난 것은 분명해 보인다. 이러한 크랙들은 소결 영역을 나머지 성형체로부터 분리한다. 또한, 국부적 소결이 실현되는 전류의 터널링 효과를 보여준다. 미소 경도 맵핑은 주변의 성형체에 비교하여 국부 영역 내에서의 소결 정도를 확정한다. 이것은 도 25(b)에서 확실히 보이는데, 포인트 A 및 B는 대략적으로 같은 경도 값을 가지는 반면, 국부적으로 소결된 영역의 밖에 위치한 포인트 E는 성형체의 경도 값을 가진다. 포인트 D의 경도 값은 포인트 C의 경도 값보다 낮고, 이것은 표면 아래 깊이에 대해 소결 영역이 좁아지는 것을 나타낸다.

[0205] 이동 팁 구성 (C)에 대해, 국부적 콤팩트 수축/임프레션이 소결로 인해 자신의 경로를 따르는 구리 팁 아래서 관찰되었다(도 26(b) 참조). 그러나, 이것은 팁이 전류가 없는 상태에서 같은 경로를 보였을 경우에는 관찰되지 않았다. CATS에 이어, 팁 아래의 영역을 관찰/특징짓기 위하여 시료들이 소결된 경로를 따라/경로와 평행하게 분할되었다(도26(a) 참조). 도26(a)는 팁 아래 ~ 50 μm 영역이 콤팩트내 남은 영역들에 비해서 소결되었다는 것을 보여준다. 구성 C에서 보이는 국부화 및 빠른 소결 효과는, 대체로, 대단히 빠른 소결율을 촉진시키는 극히 높은 전류 밀도(~1 x 10⁷ A/cm²) 및 높은 팁 속도(16.7mm/s) 때문이다. 이 팁 속도는 팁에서 멀리 도전성을 제

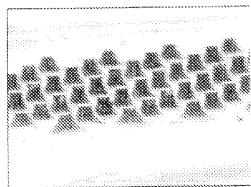
한하는 역할을 하며 이에 따라 소결의 국부성을 텁 아래의 작은 영역으로 촉진한다. 그러나, 일부 잔여 다공성이 비소결된 콤팩트의 나머지와 비교하여 다른 레벨 및 규모로 도26(a)에서 관찰되었다. 도26(b)에서 보이는 바와 같이, 텁이 작은 퍼트(minor pit) 형성에 이르는 전류 비활성화 전에 일어나는 경우 스파킹이 발생할 수 있음이 언급되어야 한다. 따라서, 소결 중에 텁 및 파우더 표면 간에 접촉을 유지하는 것이 중요하다.

[0206]

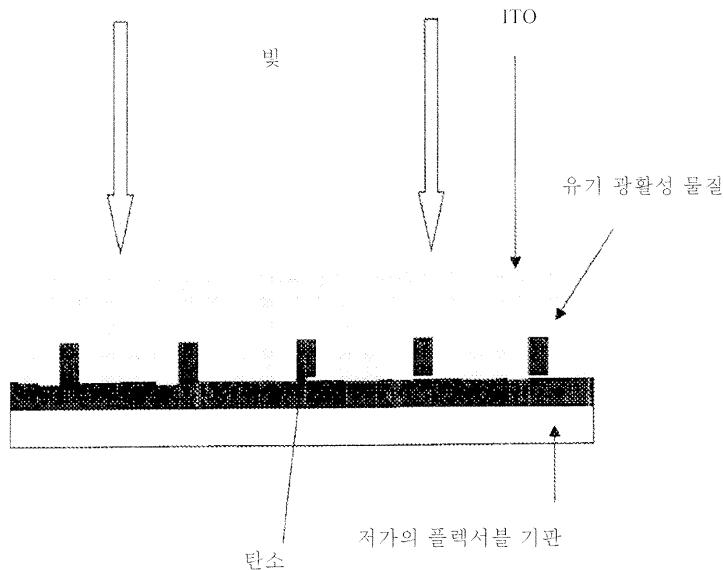
본 발명의 바람직한 실시예들이 본 명세서에서 도시되고 설명되었으나, 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면, 이러한 실시예들이 예로써만 제시되었음을 명백하며, 또한, 본 발명의 범위를 벗어나지 않는 한해서 다양한 변화, 변형, 및 대체들이 가능하다는 것이 명백하다. 여기에 기재된 발명의 실시예들에 대한 다양한 대안들이 발명을 실시하는데 있어서 이용될 수 있다는 점이 이해되어야 한다. 아래의 특허청구범위는 발명의 범위를 한정하고, 특허청구범위 내의 방법들 및 구조들 및 이의 균등한 것들이 그에 따라 포함된다.

도면

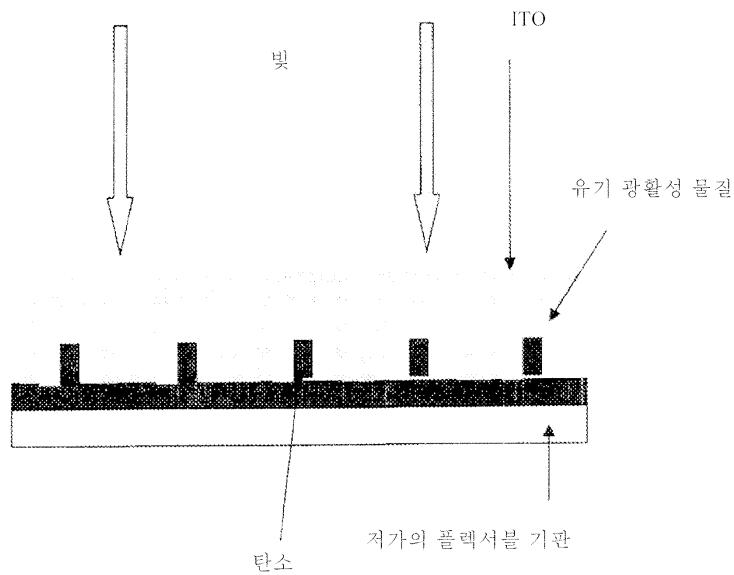
도면1



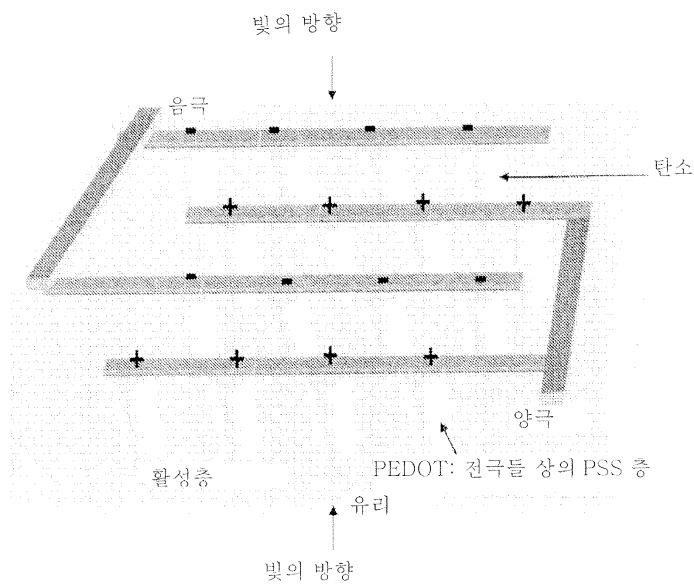
도면2



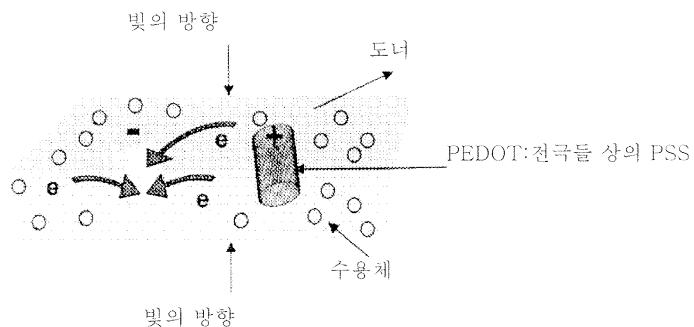
도면3



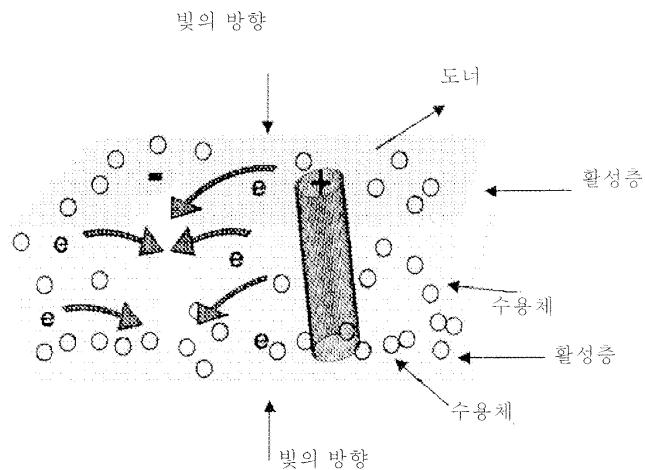
도면4



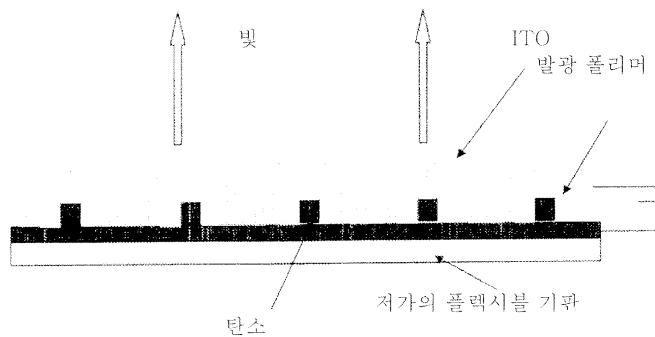
도면5



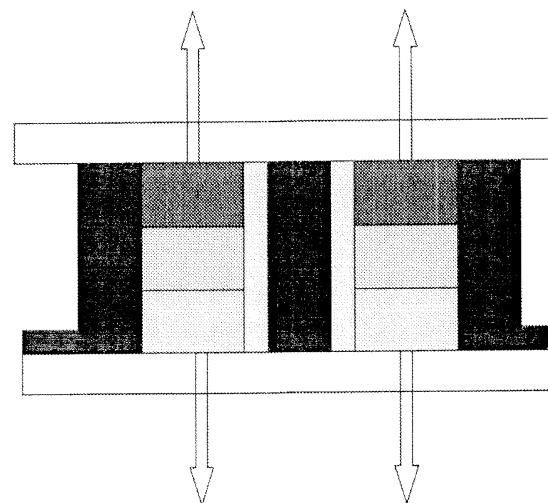
도면6



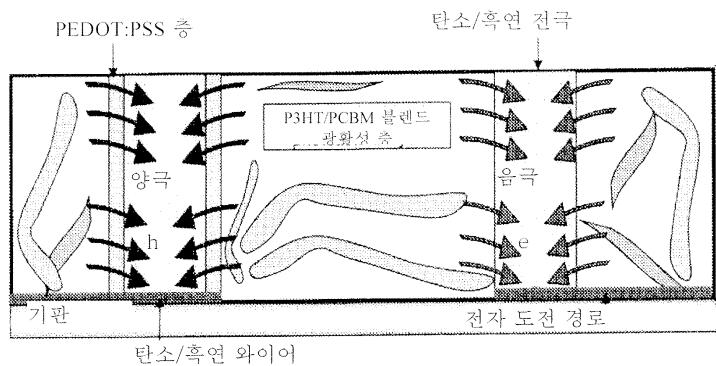
도면7



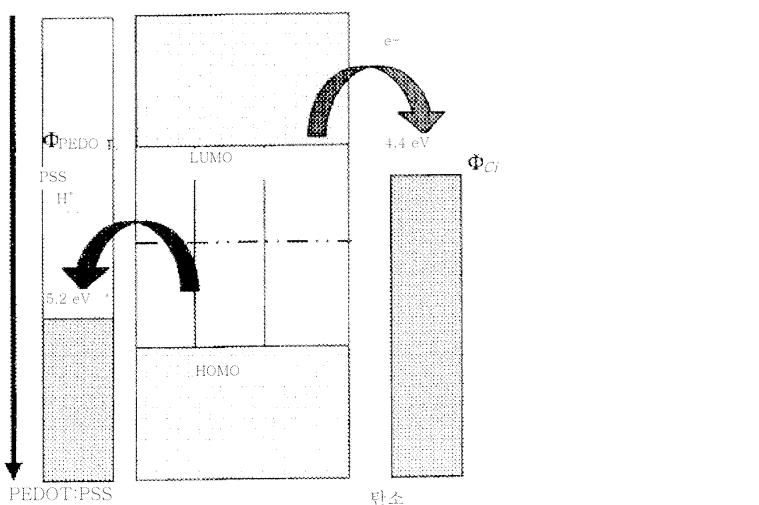
도면8



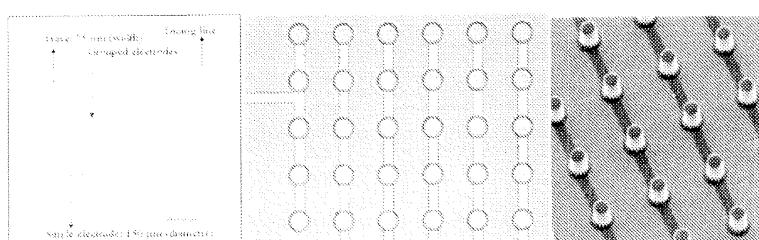
도면9



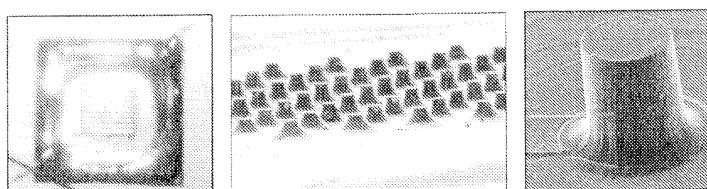
도면10



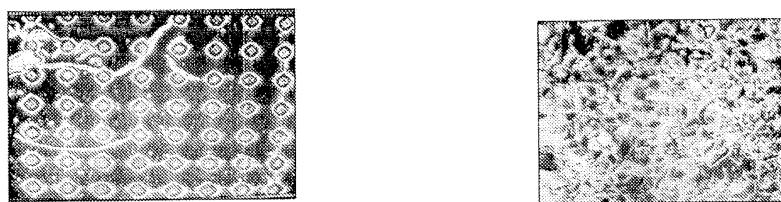
도면11



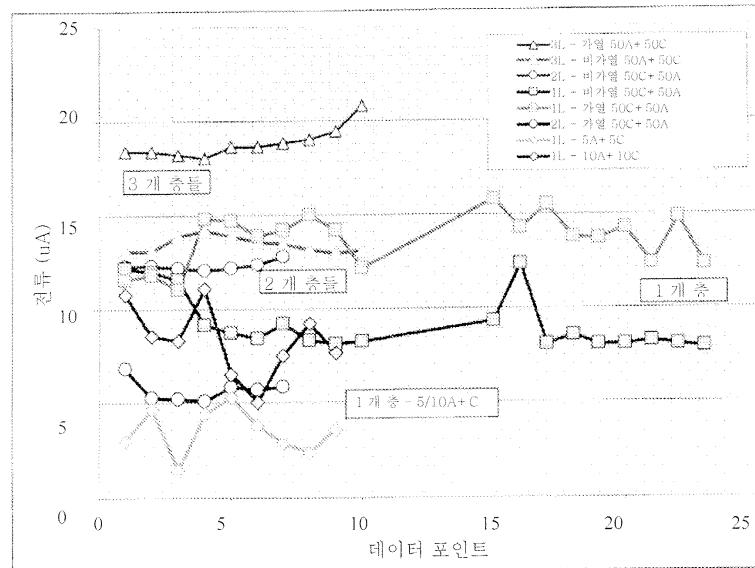
도면12



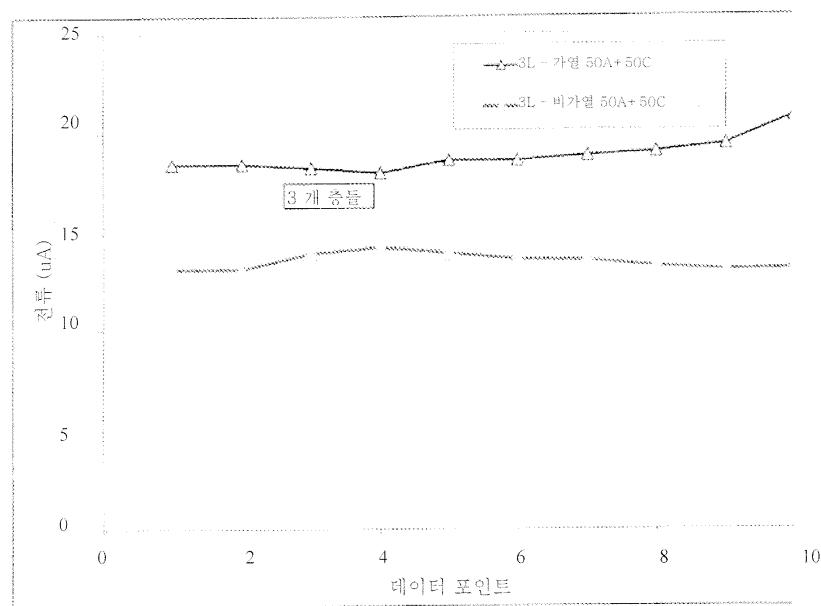
도면13



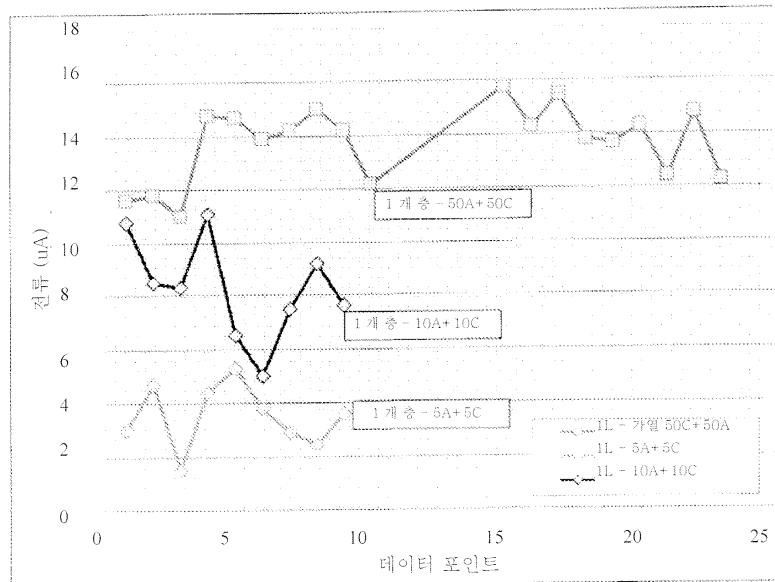
도면14



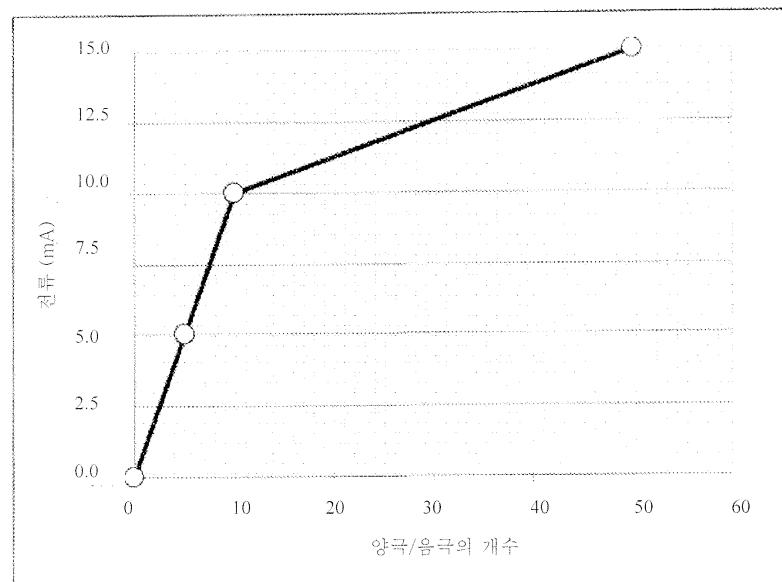
도면15



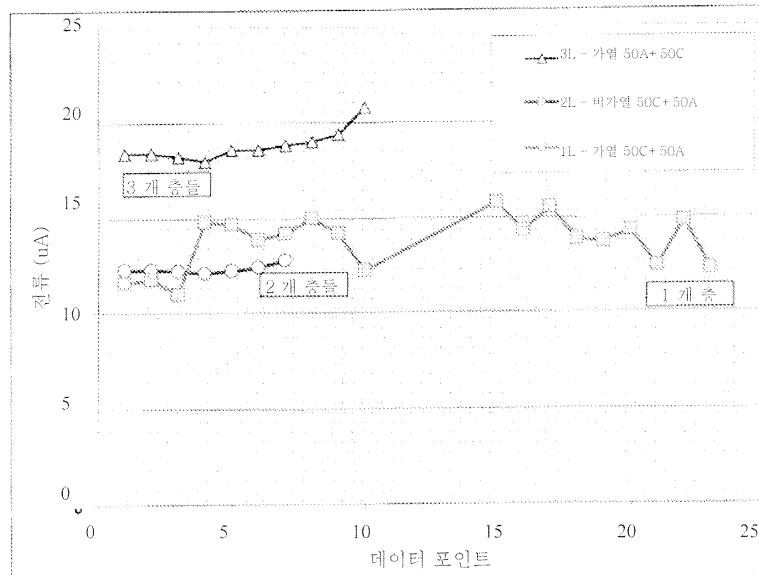
도면16



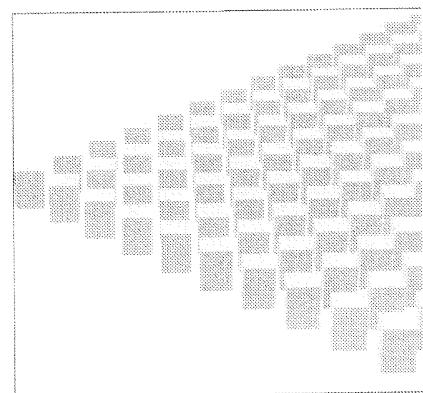
도면17



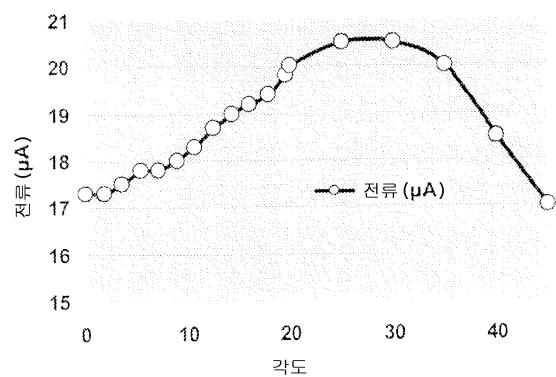
도면18



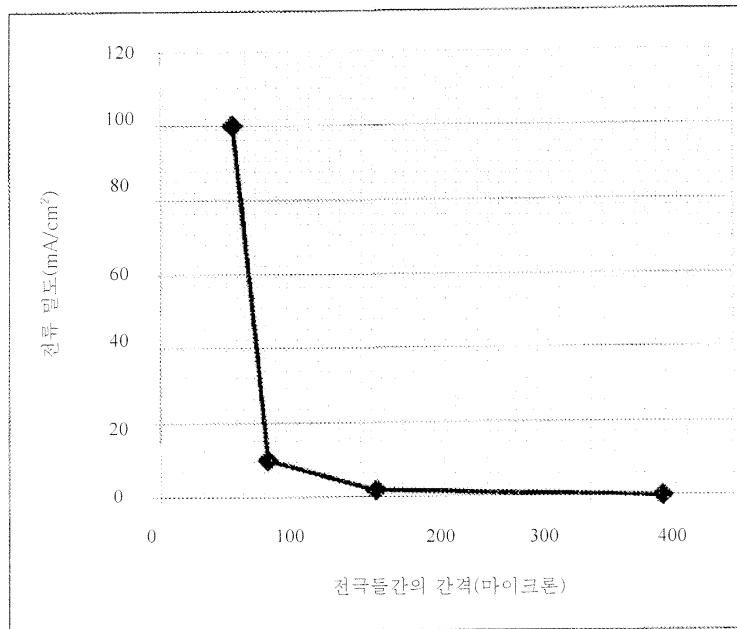
도면19



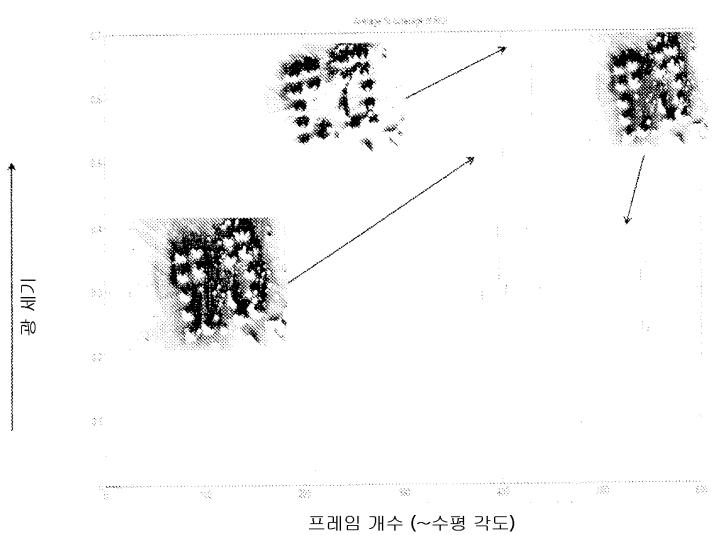
도면20



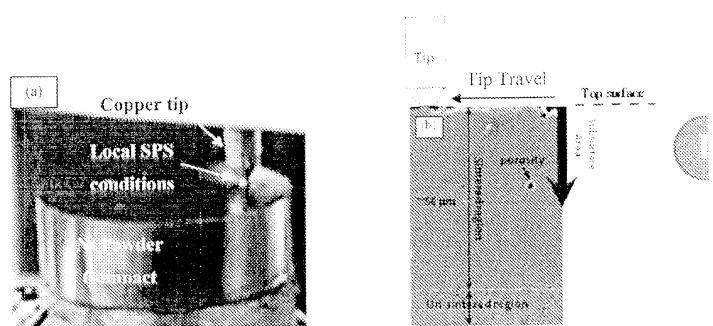
도면21



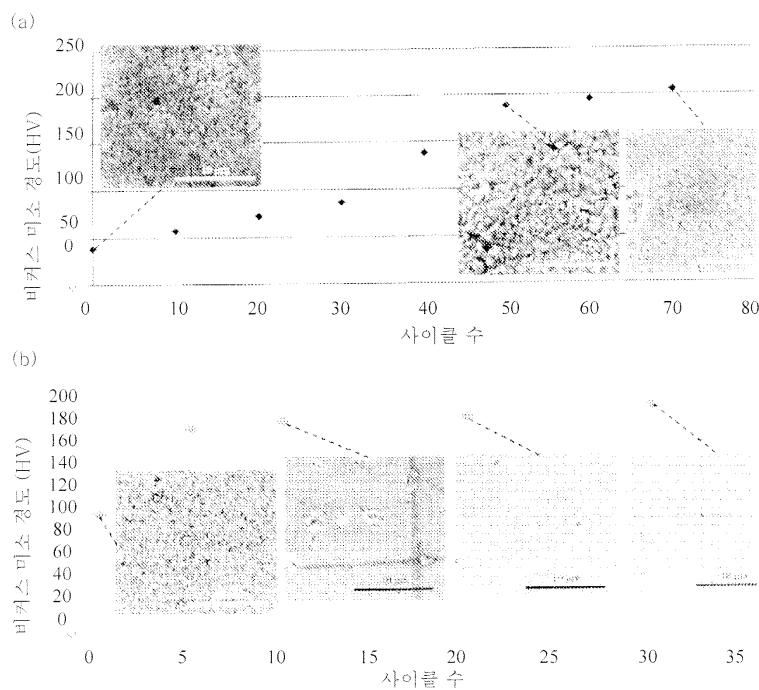
도면22



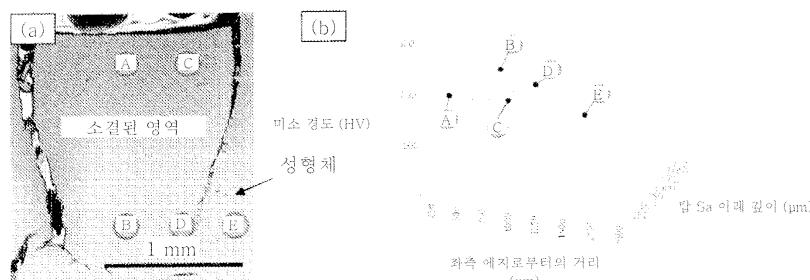
도면23



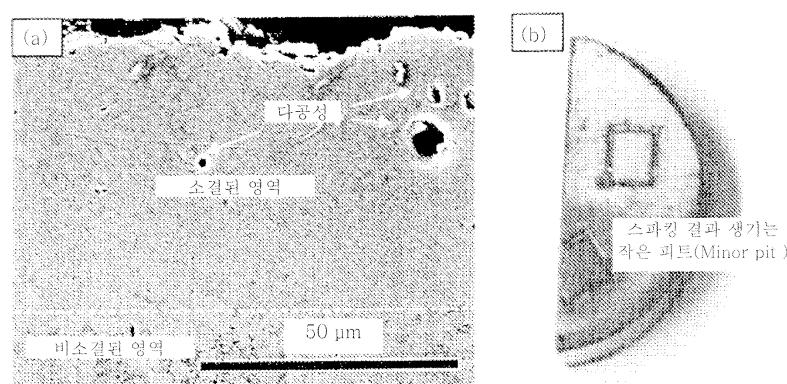
도면24



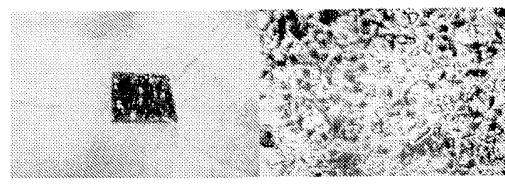
도면25



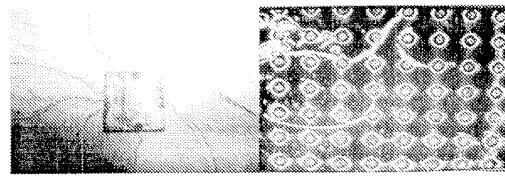
도면26



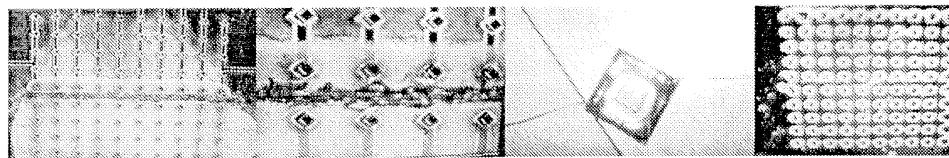
도면27



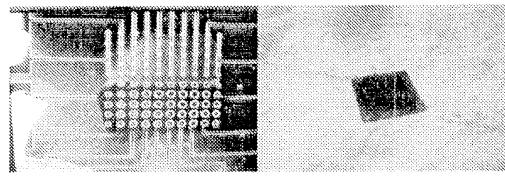
(a)



(b)



(c)



(d)