



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2011-0087166
(43) 공개일자 2011년08월02일

(51) Int. Cl.

H01L 31/042 (2006.01) H01L 31/0224 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2010-0006675

(22) 출원일자 2010년01월25일

심사청구일자 2010년01월25일

(71) 출원인

서강대학교산학협력단

서울 마포구 신수동 1-1 서강대학교

(72) 발명자

문준혁

서울특별시 구로구 개봉동 476번지 25/6 한마을
아파트 114동 402호

진우민

부산광역시 해운대구 우2동 동부윔픽타운 116동
904호

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인 엠에이피에스

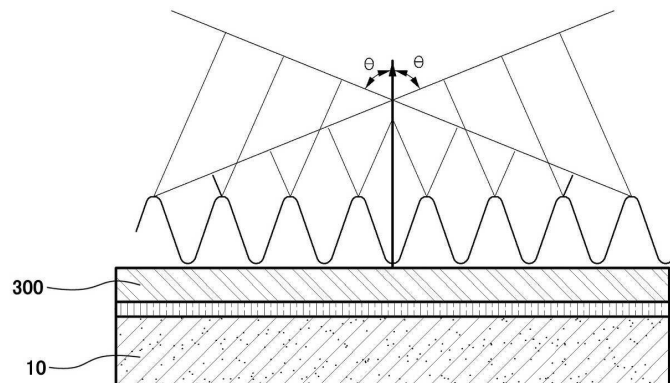
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 공간섭 리소그래피를 이용한 광전극의 제조 방법 및 이에 의한 광전극을 포함하는 염료감응 태양전지

(57) 요약

광전극의 제조 방법 및 이에 의하여 제조된 광전극을 포함하는 염료감응 태양전지에 관한 것으로서, 3차원 공간 섭 리소그래피를 이용하여 형성된 3차원 다공성 포토레지스트 패턴을 주형으로서 이용하여 다공성 전이금속 산화물층을 형성하는 것을 포함하는, 염료감응 태양전지용 광전극의 제조 방법, 및 이에 의하여 제조된 광전극을 포함하는 염료감응 태양전지에 관한 것이다.

대표도 - 도3



(72) 발명자

신주환

서울특별시 송파구 송파동 98-17번지

강지환

서울특별시 마포구 신수동 1번지 서강대학교

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 20093020030010 / 2009-0069998

부처명 지식경제부 한국에너지기술평가원 / 한국연구재단

연구관리전문기관

연구사업명-신진연구지원사업 지식경제 기술혁신사업(신재생에너지기술개발사업) / 기초연구사업-일반연구자지원사업

연구과제명-전극 형성 및 특성연구 나노구조의 고효율 탄소전극제조 / 연료전지에 응용가능한 멀티스케일 미세구조의 탄소

기여율

주관기관 성균관대학교산학협력단 / 서강대학교산학협력단

연구기간 2009년 04월 01일 ~ 2012년 03월 31일 / 2009년 05월 01일 ~ 2012년 04월 30일

특허청구의 범위

청구항 1

전도성 투명 기관 상에 포토레지스트 층을 형성하는 단계;

상기 포토레지스트 층에 3차원 공간섭 리소그래피를 이용하여 3차원 공간섭 패턴을 조사함으로써 3차원 다공성 포토레지스트 패턴을 형성하는 단계;

상기 3차원 다공성 포토레지스트 패턴 내로 전이금속 산화물 전구체 용액을 주입하는 단계;

소성 처리에 의하여 상기 포토레지스트 패턴을 제거함으로써 다공성 전이금속 산화물 층을 형성하는 단계; 및

상기 다공성 전이금속 산화물 층에 감광성 염료를 흡착시키는 단계:

를 포함하는, 염료감응 태양전지용 광전극의 제조 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 3차원 공간섭 패턴은,

상기 포토레지스트 층에 광로차를 갖는 4개의 간섭성 평행광을 조사하여 형성되는 것인, 염료감응 태양전지용 광전극의 제조 방법.

청구항 3

제 2 항에 있어서,

상기 형성되는 3차원 다공성 포토레지스트 패턴의 격자 상수는 상기 조사되는 간섭성 평행광의 입사각에 따라 조절되는 것인, 염료감응 태양전지용 광전극의 제조 방법.

청구항 4

제 2 항에 있어서,

상기 형성되는 3차원 다공성 포토레지스트 패턴의 기공 크기는 상기 조사되는 간섭성 평행광의 세기 및 조사 시간에 따라 조절되는 것인, 염료감응 태양전지용 광전극의 제조 방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 3차원 다공성 포토레지스트 패턴을 형성하는 단계는,

상기 3차원 공간섭 패턴이 조사된 상기 포토레지스트 층을 현상하는 것을 추가 포함하는 것인, 염료감응 태양전지용 광전극의 제조 방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 3차원 다공성 포토레지스트 패턴은,

상기 포토레지스트 층에 3차원의 규칙적인 패턴이 면심입방 구조로 배열되어 있는 것인, 염료감응 태양전지용 광전극의 제조 방법.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 전도성 투명 기관 및 상기 포토레지스트 층 사이에 차단층을 형성하는 것을 추가 포함하는, 염료감응 태양전지용 광전극의 제조 방법.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 전이금속 산화물은 Ti, Zr, Sr, Zn, In, Yr, La, V, Mo, W, Sn, Nb, Mg, Al, Y, Sc, Sm, Ga 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 전이금속의 산화물인, 염료감응 태양전지용 광전극의 제조 방법.

청구항 9

제 1 항에 있어서,

상기 포토레지스트 층은 네거티브 타입(negative type) 또는 포지티브 타입(positive type)의 포토레지스트를 이용하여 형성되는 것인, 염료감응 태양전지용 광전극의 제조 방법.

청구항 10

제 1 항에 있어서,

상기 전도성 투명 기관 상에 포토레지스트 층을 형성하기 전에, 상기 전도성 투명 기관 상에 나노 결정형 전이금속 박막을 형성하는 것을 추가 포함하는, 염료감응 태양전지용 광전극의 제조 방법.

청구항 11

광전극, 상기 광전극에 대향되는 상대 전극, 및 상기 광전극과 상기 상대 전극 사이에 위치하는 전해질을 포함하는 염료감응 태양전지에 있어서,

제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 따른 방법에 의하여 제조된 광전극을 포함하여, 상기 광전극은 전도성 투명 기관 및 상기 전도성 투명 기관 상에 형성된 염료가 흡착된 다공성 전이금속 산화물 층을 포함하는 것을 특징으로 하는, 염료감응 태양전지.

명세서

기술분야

[0001] 본원은 염료감응 태양전지용 광전극의 제조 방법 및 이에 의한 염료감응 태양전지에 관한 것으로서, 보다 상세하게는, 3차원 공간적 리소그래피를 이용하여 형성된 3차원 다공성 포토레지스트 패턴을 주형으로서 이용하여 다공성 전이금속 산화물층을 형성하는 것을 포함하는, 염료감응 태양전지용 광전극의 제조 방법 및 이에 의하여 제조된 광전극을 포함하는 염료감응 태양전지에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 일반적으로 태양전지는 태양에너지를 전기에너지로 변화시키는 소자이다. 태양전지는 무한한 에너지원인 태양광을 이용해 전기를 생산하는 것으로서, 이미 우리 생활에 널리 이용되고 있는 실리콘 태양전지가 대표적이며,

최근 차세대 태양전지로 염료감응 태양전지가 연구되고 있다.

[0003] 염료감응 태양전지는 스위스 그라첼(Gratzel) 등에 의하여 발표된 것이 대표적이며 [미국등록특허 제 5350644호], 구조는 두 개의 전극 중 하나의 전극은 염료가 흡착되어 있는 반도체 산화물 반도체 산화물층이 형성된 전도성 투명 기판을 포함하는 광전극이며, 상기 두 개의 전극 사이의 공간에는 전해질이 채워져 있다. 작동 원리를 살펴보면, 태양 에너지가 반도체 산화물 전극에 흡착된 염료에 의해 흡수됨으로써 광전자가 발생하며, 상기 광전자는 반도체 산화물층을 통해 전도되어 투명 전극이 형성된 전도성 투명 기판에 전달되고, 전자를 잃어 산화된 염료는 전해질에 포함된 산화-환원 쌍에 의해 환원 된다. 한편, 외부 전선을 통하여 반대편 전극(상대 전극)에 도달한 전자는 산화된 전해질의 산화-환원 쌍을 다시 환원 시켜서 작동 과정이 완성된다.

[0004] 한편, 염료감응 태양전지의 경우 기존 태양전지에 비해 여러 계면(반도체|염료, 반도체|전해질, 반도체|투명전극, 전해질|상대전극)을 포함하고 있어 각각의 계면에서의 물리화학 작용을 이해하고 조절하는 것이 염료감응 태양전지 기술의 핵심이다. 또한, 염료감응 태양전지의 에너지 변환 효율은 광흡수에 의해 생성된 전자의 양에 비례하기 때문에, 광흡수에 의해 많은 양의 전자를 생성하기 위해서는 염료 분자의 흡착량을 증가시킬 수 있는 광전극의 제조가 요구되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본원은 염료감응 태양전지용 광전극의 신규 제조 방법 개발에 관한 것으로서, 3차원 공간섭 리소그래피 공정을 통하여 제조된 3차원 기공 구조를 갖는 다공성 전이금속 산화물층에 염료를 흡착시켜 광전극을 형성하는 것을 포함하는, 염료감응 태양전지용 광전극의 제조 방법 및 이에 의하여 제조되는 광전극을 포함하는 염료감응 태양전지를 제공한다.

[0006] 그러나, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0007] 상술한 기술적 과제를 달성하기 위한 기술적 수단으로서, 본원의 제 1 측면은, 전도성 투명 기판 상에 포토레지스트 층을 형성하는 단계; 상기 포토레지스트 층에 3차원 공간섭 리소그래피를 이용하여 3차원 공간섭 패턴을 조사하여 3차원 다공성 포토레지스트 패턴을 형성하는 단계; 상기 3차원 다공성 포토레지스트 패턴 내로 전이금속 산화물 전구체 용액을 주입하는 단계; 가열 소성 공정을 이용하여 상기 포토레지스트 패턴을 제거함으로써 다공성 전이금속 산화물 층을 형성하는 단계; 및, 상기 다공성 전이금속 산화물 층에 감광성 염료를 흡착시키는 단계를 포함하는, 염료감응 태양전지용 광전극의 제조 방법을 제공할 수 있다.

[0008] 예시적 구현예에 있어서, 상기 3차원 공간섭 패턴은, 상기 포토레지스트 층에 광로차를 갖는 4개의 간섭성 평행광을 조사하여 형성되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 조사되는 간섭성 평행광의 입사각을 조절하여, 상기 형성되는 3차원 다공성 포토레지스트 패턴의 격자 상수를 조절할 수 있다. 또는, 예를 들어, 상기 조사되는 간섭성 평행광의 세기 및 조사 시간을 조절하여, 상기 형성되는 3차원 다공성 포토레지스트 패턴의 기공 크기를 조절할 수 있다.

[0009] 예시적 구현예에 있어서, 상기 3차원 다공성 포토레지스트 패턴을 형성하는 단계는, 상기 포토레지스트 층에 3차원 공간섭 리소그래피를 이용하여 3차원 공간섭 패턴을 조사한 후 상기 3차원 공간섭 패턴이 조사된 상기 포토레지스트 층을 현상하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0010] 예시적 구현예에 있어서, 상기 3차원 다공성 포토레지스트 패턴은, 상기 포토레지스트 층에 3차원의 규칙적인 패턴이 면심입방 구조로 배열되어 형성되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0011] 예시적 구현예에 있어서, 상기 전도성 투명 기판 및 상기 포토레지스트 층 사이에 차단층을 형성하는 단계를 추가 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0012] 예시적 구현예에 있어서, 상기 전도성 투명 기판 상에 포토레지스트 층을 형성하는 단계 전에, 상기 전도성 투명 기판 상에 나노 결정형 전이금속 박막을 형성하는 것을 추가 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 나노 결정형 전이금속 박막은 전이금속 나노입자를 도포하여 형성할 수 있으며, 그 두께는 대략 수 마이크로에서 수십마이크로미터일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

- [0013] 예시적 구현예에 있어서, 상기 전이금속 산화물은 Ti, Zr, Sr, Zn, In, Yr, La, V, Mo, W, Sn, Nb, Mg, Al, Y, Sc, Sm, Ga 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 전이금속의 산화물일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0014] 예시적 구현예에 있어서, 상기 포토레지스트 층은 네거티브 타입(negative type) 또는 포지티브 타입(positive type)의 포토레지스트를 이용하여 형성되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0015] 또한, 본원의 제 2 측면은, 광전극, 상기 광전극에 대향되는 상대 전극, 및 상기 광전극과 상기 상대 전극 사이에 위치하는 전해질을 포함하는 염료 감응 태양 전지로서, 상기 광전극은 상기 포토레지스트 층에 3차원 광간섭 패턴을 조사하여 3차원 다공성 포토레지스트 패턴을 형성하고; 상기 3차원 다공성 포토레지스트 패턴 내로 전이금속 산화물 전구체 용액을 주입하고; 가열 소성 공정을 이용하여 상기 포토레지스트 패턴을 제거함으로써 다공성 전이금속 산화물 층을 형성하여 제조된 것으로서, 상기 전도성 투명 기판 상에 형성된 감광성 염료가 흡착된 다공성 전이금속 산화물 층을 포함하는 것을 특징으로 하는, 염료 감응 태양 전지를 제공할 수 있다.

발명의 효과

- [0016] 본원에 의하면, 3차원 광간섭 리소그래피 공정을 통하여 제조된 3차원의 기공 구조를 갖는 다공성 전이금속 산화물 층에 염료를 흡착시켜 광전극을 형성함으로써, 상기 광전극을 형성하기 위한 다공성 전이금속 산화물층의 형성에 소요되는 공정 시간을 단축하고 염료 흡착을 위한 기공 구조를 개선하여 이러한 광전극을 포함하는 염료 감응 태양전지의 광전환 효율 등을 향상시킬 수 있다.
- [0017] 본원에 의하면, 조사하는 간섭광의 세기 및 조사 조건에 따라 다양한 형태의 기공을 정밀하게 제어하여 상기 다공성 전이금속 산화물층을 형성하여 광전극을 형성함으로써, 최적화된 염료감응 태양전지용 광전극을 제조할 수 있다.
- [0018] 본원에 의하면, 광전극을 형성하기 위한 상기 다공성 전이금속 산화물층에 있어서, 나노미터 내지 마이크로미터 단위의 기공 크기를 갖는 3차원의 기공 구조를 형성함으로써, 광산란 유도가 가능하며 염료감응 태양전지의 광 흡수 효율을 증가시킨다.
- [0019] 상기 광전극 형성을 위한 다공성 전이금속 산화물 층의 기공 크기의 제어가 가능하여, 점성이 높은 고분자 또는 고체 전해질의 침투에 효율적인 통로를 제공함으로써, 전기 안정성이 향상된 염료감응 태양전지의 제조가 가능하다.

도면의 간단한 설명

- [0020] 도 1은 본원의 일 실시예에 따른 염료감응 태양전지의 세부 구성도이다.
- 도 2는 본원의 일 실시예에 따른 염료감응 태양전지용 광전극의 제조 방법의 세부 흐름도이다.
- 도 3은 본원의 일 실시예에 따른 포토레지스트층에 간섭광을 조사하는 방법의 일례를 도시한 도면이다.
- 도 4는 본원의 일 실시예에 따른 3차원 리소그래피(광간섭 리소그래피)의 개념도이다.
- 도 5는 본원의 일 실시예에 따른 광간섭 리소그래피를 통해 형성된 3차원 기공을 포함하는 포토레지스트의 전자현미경 사진이다.
- 도 6은, 도 5의 3차원 기공을 포함하는 포토레지스트를 희생층으로 하여 형성된 다공성 이산화티타늄 층의 전자현미경 사진이다.
- 도 7은 본원의 일 실시예에 따른 광간섭 리소그래피를 통해 형성된 광전극을 포함하는 염료감응 태양전지의 광전류-전압 특성 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0021] 아래에서는 첨부한 도면을 참조하여 본원이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본원의 실시예를 상세히 설명한다. 그러나 본원은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다. 그리고 도면에서 본원을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.
- [0022] 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다

른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.

[0023] 이하 첨부된 도면을 참고하여 본원을 상세히 설명하기로 한다.

[0024] 도 1은 본원의 일 실시예에 따른 염료감응 태양전지의 세부 구성도이다.

[0025] 도 1에 도시된 바와 같이, 본원의 일 실시예에 따른 염료감응 태양전지는, 전도성 투명 기관(10)과 광감응 염료가 흡착된 다공성 전이금속 산화물층(20)을 포함하는 광전극(30); 전도성 투명 기관(40)과 전도층(50)을 포함하는 상대 전극(60); 전해질(70); 및, 밀봉부(80)를 포함할 수 있다.

[0026] 전도성 투명 기관(10)과 다공성 전이금속 산화물층(20) 사이에는 필요한 경우 차단층(미도시)이 형성될 수 있다. 차단층은 산화물을 포함할 수 있으며, 전도성 투명 기관(10)과 다공성 전이금속 산화물층(20) 사이에 접착력을 강화하는 역할을 할 수 있다. 상기 차단층은, 예를 들어, 이산화티타늄을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0027] 또한, 다공성 전이금속 산화물층(20)에는 복수의 염료 분자가 흡착되어 있다.

[0028] 광전극(30)을 형성함에 있어서 사용되는 전도성 투명 기관(10)은 투명한 반도체 전극용 기관 상에 전도성의 투명 전극이 형성되어 있는 구조를 갖는다.

[0029] 반도체 전극용 기관으로는 투명한 유리 기관 또는 유연성을 갖는 투명 고분자 기관이 사용될 수 있으며, 예를 들어, 상기 고분자 기관의 재료로는 폴리에틸렌테레프탈레이트(polyethyleneterephthalate, PET), 폴리에틸렌 나프탈레이트(polyethylene naphthalate, PEN), 폴리카보네이트(polycarbonate, PC), 폴리프로필렌(polypropylene, PP), 폴리이미드(polyimide, PI), 트리아세틸 셀룰로오스(triacetylcellulose, TAC), 또는 이들의 공중합체 등을 들 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 또한, 상기 반도체 전극용 기관은 Ti, In, Ga 및 Al로 이루어진 군에서 선택된 물질로 도핑될 수 있다. 이러한 반도체 전극용 기관 상에 형성된 투명 전극은, 예를 들어, 인듐 틴 옥사이드(indium tin oxide: ITO), 플루오린 틴 옥사이드(fluorine tin oxide: FTO), 안티몬 틴 옥사이드(antimony tin oxide, ATO), 산화아연(zinc oxide), 산화주석, ZnO-Ga₂O₃, ZnO-Al₂O₃, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 전도성 금속 산화물을 포함하며, 바람직하게는 전도성, 투명성 및 내열성이 우수한 SnO₂ 또는 비용 면에서 저렴한 ITO를 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 여기서, 전도성 투명 기관(10)을 채용하는 이유는 태양광이 투과되어 내부로 입사될 수 있도록 하기 위함이다. 그리고, 본원을 설명하는 명세서에서 투명이라는 단어의 의미는 소재의 광투과율이 100%인 경우뿐만 아니라 광투과율이 높은 경우를 모두 포함한다.

[0030] 다공성 전이금속 산화물층(20)에는 복수의 염료 분자가 흡착될 수 있다. 다공성 전이금속 산화물층(20)의 기공은, 예를 들어, 전체적으로 면심입방 구조로 배열될 수 있다. 즉, 다공성 전이금속 산화물층(20)은 3차원 다공성을 갖는 구조로 마련될 수 있다. 다공성 전이금속 산화물층(20)의 기공은 3차원 면심입방 구조를 가짐에 따라 3차원 광 결정체(photonic crystal)를 형성하여 광증폭 효과를 기대할 수 있다. 구체적으로, 일정한 규칙을 갖는 다공성의 3차원 면심입방 구조의 기공에 의하여 효과적인 전자 전달 통로가 형성되어 염료감응 태양전지의 광전 변환 효율이 향상된다. 또한, 3차원 면심입방 구조로 형성된 기공을 통하여 점성이 높은 고분자 또는 고체 전해질의 침투에 효율적인 통로를 제공해 줌으로써 염료감응 태양전지의 전기 안정성이 향상된다.

[0031] 한편, 3차원 면심입방 구조를 이루고 있는 상기 다공성 전이금속 산화물층(20)의 기공의 크기는 작을수록 바람직하다. 다공성 전이금속 산화물층(20)의 기공 크기가 작을수록 표면적이 늘어나 더 많은 염료 분자가 흡착될 수 있고, 더 많은 염료 분자가 흡착되는 경우에 더 많은 전자가 생성되어 염료감응 태양전지의 에너지 변환 효율이 향상되기 때문이다. 본원의 일 실시예에 따른 상기 다공성 전이금속 산화물층(20)에 포함되는 전이금속 산화물로서, 예를 들어, Ti, Zr, Sr, Zn, In, Yr, La, V, Mo, W, Sn, Nb, Mg, Al, Y, Sc, Sm, Ga 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 전이금속의 산화물을 포함할 수 있다. 그러나, 이에 한정되지 않고 다른 종류의 전이금속 산화물도 적용 가능하다.

[0032] 본원에 따르는 일 실시예에서는 상기 다공성 전이금속 산화물층(20)은 이산화티타늄을 포함할 수 있으며, 이러한 이산화티타늄은 전자 전달 능력이 좋은 아나타제(anatase) 결정성을 갖는 것을 선택하여 사용하는 것이 바람직하다.

- [0033] 다공성 전이금속 산화물층(20)을 이루는 전이금속 산화물 (입자)의 표면에 염료가 흡착되며, 상기 염료 분자에 광이 입사되어 흡수되면 전자가 생성되고, 생성된 전자는 다공성 전이금속 산화물층(20)을 통로로 하여 전도성 투명 기판(10)으로 전달된다.
- [0034] 필요한 경우, 전도성 투명 기판(10) 또는 전도성 투명 기판(10) 상에 형성된 차단층 상에 나노 결정형 전이금속 박막을 형성한 후 상기 포토레지스트 층을 형성하여 상기 다공성 전이금속 산화물층(20)을 형성할 수 있다. 예를 들어, 상기 나노 결정형 전이금속 박막은 이산화티타늄 등과 같은 전이금속의 나노입자를 도포하여 형성할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 이후, 염료를 흡착시키는 단계, 상기 다공성 전이금속 산화물층(20)과 상기 나노 결정형 전이금속 박막 모두에 염료가 흡착될 수 있다. 이 경우, 상기 다공성 전이금속 층(20) 의해 입사광이 산란되어 빛 흡수 효율이 증가함으로써 흡착된 염료로부터 발생하는 전자의 양이 증가하고 이러한 전자들이 상기 나노 결정형 전이금속 박막을 통하여 전달됨으로써 염료감응 태양전지의 광전환 효율이 증가될 수 있다.
- [0035] 상대 전극(60)은 광전극(30)에 대향하여 배치되어 있다. 상대 전극(60)은 반도체 전극용 기판 상에 투명 전극이 형성되어 있는 전도성 투명 기판(40) 및 상기 투명전극 상에 형성된 전도층(50)을 포함할 수 있다. 상대 전극(60)을 형성하는 반도체 전극용 기판은 유리 기판이거나 투명 고분자 기판일 수 있다. 상기 투명 고분자 기판으로서, 예를 들어, 폴리에틸렌테레프탈레이트(polyethylene terephthalate, PET), 폴리에틸렌 나프탈레이트(polyethylene naphthalate, PEN), 폴리카보네이트(polycarbonate, PC), 폴리프로필렌(polypropylene, PP), 폴리 이미드(polyimide, PI), 트리아세틸 셀룰로오스(triacetylcellulose, TAC), 또는 이들의 공중합체 등의 고분자를 포함하는 투명 고분자 기판을 들 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 그리고, 상대 전극(60) 형성을 위한 반도체 전극용 기판에 형성되는 투명 전극은 인듐 틴 옥사이드(indium tin oxide: ITO), 플루오린 틴 옥사이드(fluorine tin oxide: FTO), 안티몬 틴 옥사이드(antimony tin oxide, ATO), 산화아연(zinc oxide), 산화주석, ZnO-Ga₂O₃, ZnO-Al₂O₃, 또는 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 전도성 금속 산화물을 포함할 수 있다.
- [0036] 광전극(30)의 염료가 흡착된 다공성 전이금속 산화물 층(20)에 대향 배치되는 상대 전극(60)의 일면에 전도층(50)이 형성될 수 있다. 예를 들어, 상기 전도층(50)은 산화-환원쌍(redox couple)을 활성화시키는 역할을 하는 것으로, 백금(Pt), 금(Au), 루테튬(Ru), 팔라듐(Pd), 로듐(Rh), 이리듐(Ir), 오스뮴(Os), 탄소(C), WO₃, TiO₂ 또는 전도성 고분자 등의 전도성 물질을 포함할 수 있다. 이러한 상대 전극(60)의 일면에 형성된 전도층(50)은 반사도가 높을수록 효율이 우수하므로, 반사율이 높은 재료를 선택하는 것이 좋다.
- [0037] 다공성 전이금속 산화물층(20)과 상대 전극(60) 사이에는 전해질(70)이 형성되어 있다. 전해질(70)은, 예를 들어, 요오드화물(iodide)을 포함하며, 산화, 환원에 의해 상대 전극(60)으로부터 전자를 받아 전자를 잃었던 염료 분자에 받은 전자를 전달하는 역할을 수행한다.
- [0038] 밀봉부(80)는 광전극(30)과 상대 전극(60) 사이에 채워져 있는 전해질(70) 및 두 전극 사이의 간격을 유지하는 역할을 한다. 밀봉부(80)는, 예를 들어, 열 또는 자외선에 의하여 경화되는 열가소성 고분자물질을 포함할 수 있다. 그의 구체적인 예로, 밀봉부(80)는 에폭시 수지를 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다
- [0039] 이하에서는, 도 2 내지 도 4를 참조하여, 본원의 일 실시예에 따른 염료감응 태양전지용 광전극의 제조 방법에 대하여 설명하도록 한다.
- [0040] 도 2는 본원의 일 실시예에 따른 염료감응 태양전지용 광전극의 제조 방법의 세부 흐름도이다. 또한, 도 3은 본원의 일 실시예에 따른 포토레지스트층에 간섭광을 조사하는 방법의 일례를 도시한 도면이며, 도 4는 본원의 일 실시예에 따른 3차원 리소그래피(광간섭 리소그래피)의 개념도이다.
- [0041] 단계 S200은 전도성 투명 기판(10)을 마련하는 단계이다.
- [0042] 단계 S200에서는, 도 3에 도시된 바와 같이, 먼저, 예를 들어, 유리 기판 또는 투명 고분자 기판 상에 투명 전극을 증착하여 전도성 투명 기판(10)을 마련한다. 여기서, 상기 투명 고분자 기판의 재료로는, 예를 들어, 폴리에틸렌테레프탈레이트(polyethylene terephthalate, PET), 폴리에틸렌 나프탈레이트(polyethylene naphthalate, PEN), 폴리카보네이트(polycarbonate, PC), 폴리프로필렌(polypropylene, PP), 폴리이미드

(polyimide, PI), 트리아세틸 셀룰로오스(triacetylcellulose, TAC), 또는 이들의 공중합체 등을 들 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 또한, 이러한 반도체 전극용 기판 상에 형성된 투명 전극은 인듐 틴 옥사이드(indium tin oxide: ITO), 플루오린 틴 옥사이드(fluorine tin oxide: FTO), 안티몬 틴 옥사이드(antimony tin oxide, ATO), 산화아연(zinc oxide), 산화주석, $\text{ZnO-Ga}_2\text{O}_3$, $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3$, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 전도성 금속 산화물을 포함하며, 보다 바람직하게는 전도성, 투명성 및 내열성이 우수한 SnO_2 또는 비 용면에서 저렴한 ITO를 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

- [0043] 또한, 단계 S200에서는 전도성 투명 기판(10) 상에 산화물을 일정한 두께로 코팅하여 차단층을 형성할 수 있다. 차단층의 재료, 차단층을 형성하기 위한 열처리 횟수나 조건 등은 본원의 목적을 달성할 수 있는 범위 내에서 다양하게 변형 가능하다. 이러한 차단층은 광전극(30)의 형성 시 전도성 투명 기판(10)과 다공성 전이금속 산화물층(20) 사이에 접착력을 강화하는 역할을 한다. 그리고, 차단층은 증착, 전기 분해, 습식법 중 어느 하나의 방법에 의하여 형성될 수 있다.
- [0044] 단계 S202는 포토레지스트층(300)에 3차원 공간섭 패턴을 조사하여 3차원 다공성 포토레지스트 패턴을 형성하는 단계이다. 필요한 경우, 상기 3차원 공간섭 패턴을 조사 후 베이킹 및 에칭 과정을 추가 수행하여 3차원 다공성 포토레지스트 패턴을 현상할 수 있다.
- [0045] 단계 S202에서는, 전도성 투명 기판(10) 상에 일정한 두께의 포토레지스트층(300)을 형성하고, 형성된 포토레지스트층(300)에 3차원 공간섭 패턴을 조사하여 3차원 다공성 포토레지스트 패턴을 형성할 수 있다.
- [0046] 단계 S202에서, 코팅된 포토레지스트층(300)의 두께는 제조하고자 하는 염료감응 태양전지의 크기에 따라 달라질 수 있으나, 예를 들어, 약 10 μm 내지 30 μm 의 두께로 형성될 수 있다. 또한, 상기 포토레지스트는 전도성 투명 기판에 코팅하거나, 상기 전도성 투명 기판에 수 나노미터로 코팅된 이산화티타늄과 같은 차단층에 코팅할 수도 있다.
- [0047] 또한, 단계 S202에서는, 도 3에 도시된 바와 같이, 광로차가 부여된 복수의 간섭성 평행광으로 이루어지는 공간섭 패턴을 조사하여, 공간섭 리소그래피 방식으로 포토레지스트층(300)에 3차원의 다공성 패턴을 형성할 수 있다. 또한, 도 4에 도시된 바와 같이, 4개의 간섭성 평행광을 이용하여 형성된 3차원 공간섭 패턴을 포토레지스트층(300)에 조사하여 3차원의 다공성 패턴을 형성할 수 있으며, 이 경우 4개 이상의 빛은, 하나의 평행광을 복수의 광으로 분할하거나, 하나의 평행광을 다면체의 프리즘에 조사하는 방법 등을 적용하여 생성할 수 있다. 또한, 본원의 일 실시예에 따른 공간섭 리소그래피를 통해 형성된 3차원 다공성 패턴이 형성된 포토레지스트를 전자 현미경으로 촬영한 사진을 도 5에 도시하였다.
- [0048] 이 경우, 포토레지스트층(300)에 형성된 패턴은 면심입방 구조의 기공이 반복되는 형태를 가질 수 있으며, 조사되는 빛의 각도 및 방향을 조절하여 다양한 격자 구조로 형성 가능하다. 나아가, 조사되는 간섭광의 조사(exposure) 시간 및 가교(post-exposure baking) 시간 등을 조절하여, 패턴의 크기를 효과적으로 조절할 수 있다.
- [0049] 이러한, 다공성의 면심입방 구조에서 기공의 크기 및 연결은 3차원 공간섭 리소그래피 조건을 달리하여 자유롭게 제어할 수 있으며, 기존의 나노 입자 배열을 통한 기공 제어의 한계를 극복 할 수 있다. 예를 들어, 기공의 배열은 구형 또는 실린더 형태의 기공들이 면심입방구조로 배열되어 있으며 기공들 간에는 6개의 파이프 형태의 기공으로 연결되어 있다. 여기서 기공 및 연결기공의 크기는 공간섭 리소그래피 조건을 달리하여 자유롭게 제어할 수 있다.
- [0050] 또한 다공성 구조는 크기는 수백 나노미터 정도까지 형성되어 전해질을 도포할 때 원활하게 기공을 채울 수 있는 장점이 있고, 점성이 높은 고분자 또는 고체 전해질의 침투에 효율적인 기공을 제공할 수 있다. 본원의 일 실시예에 따른 리소그래피에 의해 형성된 기공의 평균 지름은 약 100 nm 내지 약 10 μm 의 범위일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0051] 포토레지스트 층(300)은 광반응에 의해 가교 또는 용해도가 변화하는 다양한 고분자 포토레지스 용액을 사용하여 형성될 수 있으며, 네거티브(negative) 타입 및 포지티브(positive) 타입의 포토레지스트가 모두 사용 가능하다.
- [0052] 단계 S204는 3차원 다공성 포토레지스트 패턴 내로 전이금속 산화물 전구체 용액을 주입하는 단계이다.
- [0053] 단계 S204에서는, 3차원의 기공이 형성된 포토레지스트 패턴 내에 전이금속 산화물 전구체 용액을 주입하고 수

분 간 건조시킬 수 있다. 이 경우, 솔-젤 반응을 일으킬 수 있는 전이금속 산화물 전구체가 사용될 수 있다.

[0054] 단계 S206은 가열 소정 공정을 이용하여 상기 포토레지스트 패턴을 제거함으로써 다공성 전이금속 산화물 층을 형성하는 단계이다.

[0055] 단계 S206에서는, 포토레지스트를 제거하는 동시에 다공성 구조를 형성할 수 있다. 예를 들어, 400℃ 이상의 온도에서 10분 이상 소결하여 다공성 전이금속 산화물층을 형성할 수 있다. 이 때, 상기 전이금속 산화물층으로서, 예를 들어, 이산화티타늄을 이용할 수 있으며, 특히, 상기 소결에 의하여 아나타제(anatase) 결정성을 갖는 이산화티타늄을 제조하는 것이 바람직하다.

[0056] 한편, 본 발명의 다른 실시예에서는, 투명 전도성 기관(10) 상에 나노 결정형 전이금속 산화물층(예를 들어, 나노 결정형 이산화티타늄 박막)을 형성한 후, 상기 전이금속 산화물층 상에 포토레지스트층(300)을 도포하고 간섭광을 조사함으로써 포토레지스트 패턴을 형성할 수 있으며, 상기 포토레지스트 패턴 내에 전이금속 산화물 전구체 용액을 주입하여 이중층(bilayer) 구조의 전이 금속 산화물층(20)을 형성할 수 있다.

[0057] 단계 S208는 다공성 전이금속 산화물층 상에 감광성 염료를 흡착시키는 단계이다. 단계 S208에서는, 예를 들어, 상기과 같이 형성된 다공성 전이금속 산화물층을 염료가 포함된 용액에 침지하여 염료를 코팅할 수 있다. 상기 염료는, 예를 들어, 알루미늄(Al), 백금(Pt), 팔라듐(Pd), 유로퓸(Eu), 납(Pb), 이리듐(Ir), 루테튬(Ru) 등을 포함하는 금속 복합체로 이루어질 수 있다. 여기서, 루테튬을 포함하는 염료로는, 예를 들어, Ru(etc bpy)₂(NCS)₂·CH₃CN 타입을 사용할 수 있다. 여기서 etc는 (COOEt)₂ 또는 (COOH)₂로서 다공질막(예를 들어, TiO₂) 표면과 결합 가능한 반응기이다. 또한, 유기 색소 등을 포함하는 염료가 사용될 수도 있는데, 이러한 유기 색소로는, 예를 들어, 쿠마린(coumarin), 포르피린(porphyrin), 크산틴(xanthene), 리보플라빈(riboflavin), 트리페닐메탄(triphenylmethane) 등이 있다. 본원의 일 실시예에 따른 이산화티타늄 광전극을 전자 현미경으로 촬영한 사진은 도 6에 도시되어 있다.

[0058] 한편, 상대 전극(60)으로는 상기한 바와 같은 전도성 투명 기관에 백금층이 코팅된 것을 사용할 수 있다.

[0059] 광전극(30)과 상대전극(60)의 가장 자리에는 밀봉부(80)가 형성될 수 있다. 밀봉부(80)는 열가소성 고분자물질을 포함하며, 열 또는 자외선에 의하여 경화된다. 구체적인 예로, 밀봉부는 에폭시 수지를 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 밀봉부(80)로서 수십 마이크로 두께의 고분자 필름을 광전극(30)과 상대전극(60) 두 전극 사이에 끼워 넣어 간격을 유지할 수 있다. 상기 고분자 필름은 염료감응 태양전지의 가장자리에만 형성할 수 있다. 이후, 전해질(70)을 주입하고 밀봉하여 염료감응 태양전지를 제조한다.

실시예 1

[0060] 투명 유리 기관 상에 TiO₂ 층을 코팅하여 차단층을 형성하였다. 구체적으로 전도성 투명 기관을 70℃ 오븐에서 0.1 M TiCl₄ 수용액에 30분 동안 침지하여 차단층으로서 TiO₂ 층을 코팅하였다.

[0061] 이후, 상기 차단층 상에 광감응 염료가 흡착된 다공성의 이산화티타늄층을 형성하였다. 여기에서 상기 다공성 이산화티타늄 층은 3차원 광간섭 리소그래피로 형성된 패턴이 역전된 다공성 구조로 형성하였다.

[0062] 구체적으로, 먼저 스핀 코팅 방법을 적용하여, RPM에 따라 두께 조절이 가능하도록 하여 상기 차단층 상에 SU-8 네가티브 포토레지스트를 도포하였으며, 구체적으로 2000 RPM을 적용하여 7 μm의 두께를 갖도록 SU-8을 도포하였다. 그리고, 95℃의 핫플레이트(hot plate)에서 10분 동안 열처리 한 후 3차원 광간섭 패턴을 조사하였다. 이어서, 노광 후 베이킹(post-exposure baking) 과정을 60℃의 핫플레이트(hot plate)에서 실시한 후 유기 용매를 이용하여 가교되지 않은 SU-8 포토레지스트 부분을 용해시켜 제거하고 2-프로판올(propanol)을 이용하여 불순물을 씻어 내어 3차원 다공성 포토레지스트 패턴을 형성하였다.

[0063] 상기 형성된 3차원 다공성 포토레지스트 패턴의 기공 내로 이산화티타늄 전구체를 주입하였다. 상기 이산화티타늄 전구체로서 솔-젤 반응을 일으킬 수 있는 용액 상태의 전구체 또는 용매에 희석된 것을 사용하였으며, 구체적으로 2.5 M TiCl₄ 용액을 사용하였다. 상기 3차원 다공성 포토레지스트 패턴의 기공 내로 이산화티타늄 전구체를 주입한 뒤 500℃에서의 소성 처리를 1시간 동안 실시하여 3차원 다공성 이산화티타늄 층을 형성하였다.

[0064] 이어서, 상기 다공성 이산화티타늄 층에 염료를 흡착하였다. 상기 염료로는 루테튬계 염료 분자인 N719 염료를 Dyesol 회사로부터 구입하여 사용하였다. N719를 무수 에탄올(anhydrous ethanol)에 분산시켜 0.5 mM의 농도로

맞추어 상기 형성된 다공성 이산화티타늄 층이 형성된 기판을 상기 염료 용액 내에 하루 동안 담가 상기 염료를 흡착시킨 후 세척 및 건조하여, 염료가 흡착된 다공성 이산화티타늄 층을 포함하는 광전극을 제조하였다.

[0065] 한편, 유리 기판에 ITO 전도성 투명 전극층을 형성한 후 백금층을 형성하여 상대 전극을 제조하였다. 이어, 상기 상대전극의 백금층이 상기 광전극의 염료가 흡착된 다공성 이산화티타늄 층에 대향하도록 평행하게 배치하였다. 구체적으로, ITO 전도성 투명 전극이 형성된 유리 기판에 H_2PtCl_6 용액을 도포하고 130℃의 핫플레이트에 놓고 용매를 증발시켰으며, 450℃에서 30분 동안의 열처리를 하여 백금층을 형성하여 상기 상대 전극을 제조하였다.

[0066] 이어서, 상기 광전극과 상대 전극 사이에 전해질을 주입하였으며, 상기 전해질은 상기 다공성 이산화티타늄 층을 포함하는 광전극의 기공 내부에도 침투할 수 있다. 구체적으로, 전해질은 요오드계 산화-환원 쌍을 갖는 액체 전해질로서, 0.7 M의 1-부틸-3-메틸이미다졸륨 (1-butyl-3-methylimidazolium), 0.03 M의 요오드화물 (iodide)/요오드(I_2)와 0.1 M 과니디움 티오시아네이트(Guanidium thiocyanate: GSCN), 0.5 M의 4-tert-부틸피리딘(4-tert-buthylpyridine: TBP)을 아세토니트릴(ACN)와 발레로니트릴(VN)을 5:1로 혼합한 용액에 용해시킨 후 사용하였으며, 전해질 용액이 새어 나오지 않도록 하기 위해 25 μm 두께의 설린(Surlyn)을 밀봉부로서 사용하였다.

[0067] 상기 실시예에 따라 제조된 염료감응 태양전지를 AM 1.5, 100 mW/cm^2 조건에서 전류 밀도(J_{sc}), 전압(V_{oc}), 충전 계수(FF) 및 광전 변환 효율(EFF.) 값을 측정하였고, 그 결과는 표 1에 나타난 바와 같다. 하기 표 1에 나타난 비교예로서, 대한민국 공개특허 10-2009-0047300호에 기재된 염료감응 태양전지의 실시예 결과와 비교하였다.

표 1

[0068]	공극직경	전극두께	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm^2)	FF	Eff. (%)
비교예	1 μm	12 μm	0.726	6.42	74.4	3.47
본 특허	560 nm	5 μm	0.822	7.28	66.5	3.98

[0069] 또한, 본원에 따른 3차원 공간섭 리소그래피에 의해 형성된 다공성 이산화티타늄 층을 이용하여 제조된 광전극을 포함하는 염료감응 태양전지의 광 전류-전압 특성을 도 7에 도시하였다.

[0070] 상기 표 1의 결과로부터, 본원 실시예에 따라 제작된 염료감응 태양전지는 최고 3.98%(약 5 μm 의 두께)의 광전 변환 효율을 가짐을 알 수 있으며, 이는 비슷한 구조를 형성할 수 있는 상기 비교예보다 약 15% 향상된 결과이다. 또한, 상기 표 1의 결과로부터, 본원에 염료감응 태양전지의 광전 변환 효율은 기존의 줄-겔 법으로 제조되었던 역오팔 구조의 염료감응 태양전지의 최고효율(0.6%) [C. Huisman, J. Schoonman, A. Goossens, Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 85, 2005, 115-24]보다 광전 변환 효율이 약 663% 향상된 결과이다.

[0071] 전술한 본원의 설명은 예시를 위한 것이며, 본원이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본원의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 예를 들어, 단일형으로 설명되어 있는 각 구성 요소는 분산되어 실시될 수도 있으며, 마찬가지로 분산된 것으로 설명되어 있는 구성 요소들도 결합된 형태로 실시될 수 있다.

[0072] 본원의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본원의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

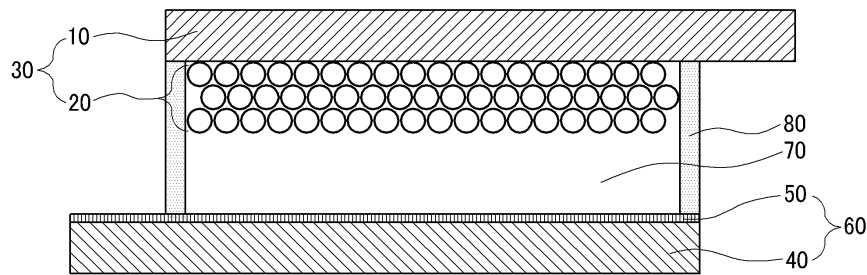
부호의 설명

- [0073] 10: 전도성 투명 기판
20: (염료가 흡착된) 다공성 전이금속 산화물층

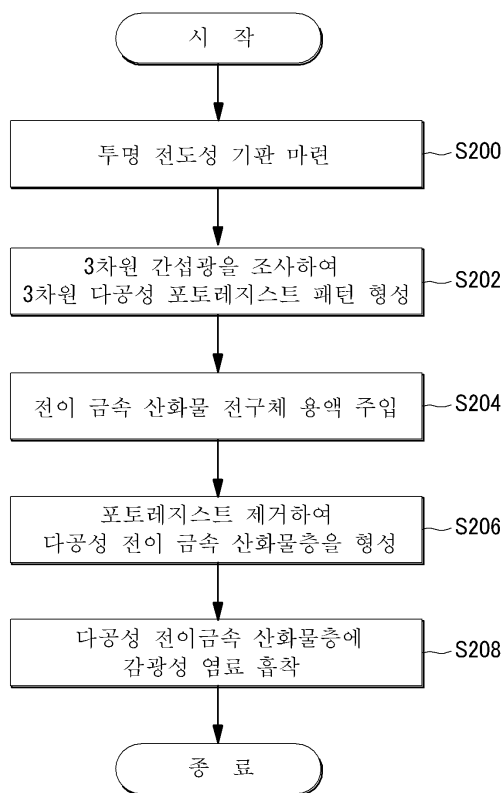
- | | |
|---------|---------------|
| 30: 광전극 | 40: 전도성 투명 기판 |
| 50: 전도층 | 60: 상대 전극 |
| 70: 전해질 | 80: 밀봉부 |

도면

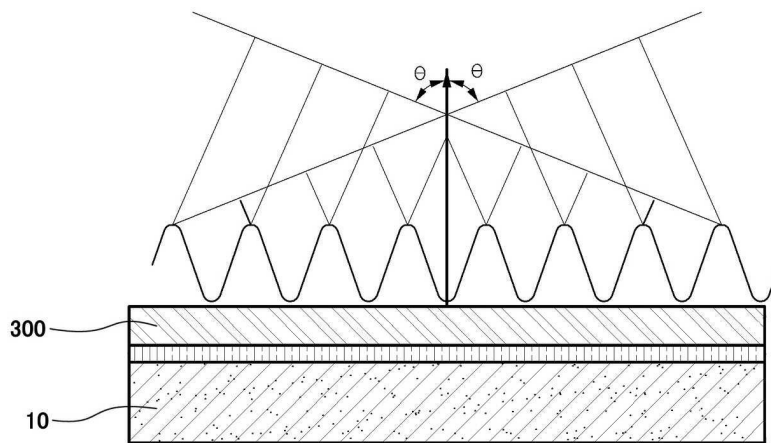
도면1



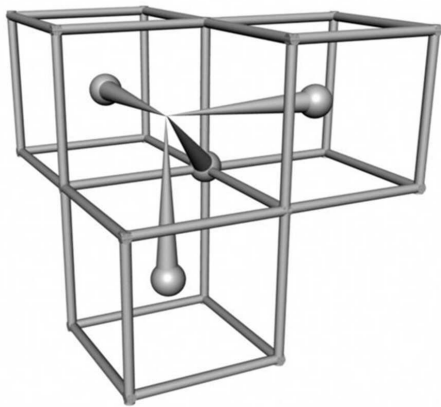
도면2



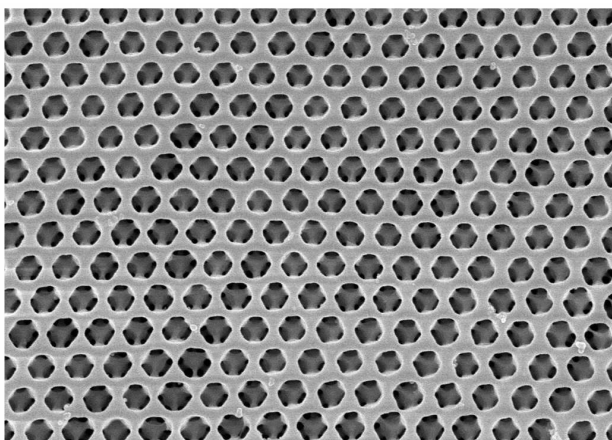
도면3



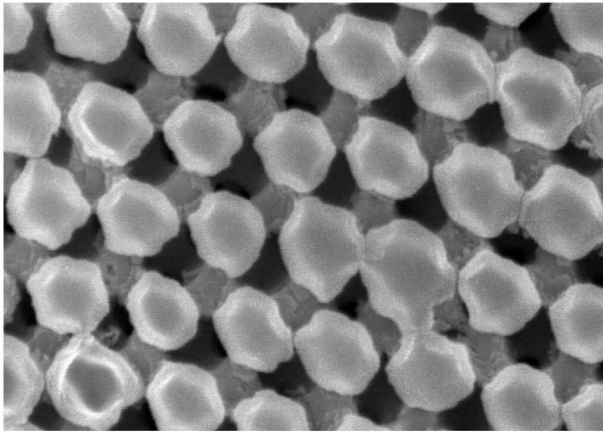
도면4



도면5



도면6



도면7

