



(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。 Int. Cl. (11) 공개번호 10-2007-0060800
H01L 31/04 (2006.01) (43) 공개일자 2007년06월13일

(21) 출원번호 10-2005-0120831
(22) 출원일자 2005년12월09일
심사청구일자 없음

(71) 출원인 고려대학교 산학협력단
서울 성북구 안암동5가1 고려대학교 내

(72) 발명자 김동환
서울 성북구 안암동5가 1번지 고려대학교 신소재공학과
강운목
서울 성북구 안암동5가 1번지 고려대학교 신소재공학과
임영석
서울 성북구 안암동5가 고려대학교 신소재공학과
김성진
서울 성북구 안암동5가 고려대학교 신소재공학과

(74) 대리인 현종철

전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 유무기 하이브리드 태양전지 및 그 제조방법

(57) 요약

유무기 하이브리드 태양전지가 제공된다.

본 발명에 따른 유무기 하이브리드 태양전지는 CdTe보다 일함수가 작은 작업전극; 상기 작업전극 위에 수직으로 배열되어 있고, 내부가 전도성 고분자로 채워져 있는 CdTe 복합나노튜브; 상기 CdTe 복합나노튜브들이 그 내부에 함침되어 있는 전기중합 전도성 고분자층; 및 상기 전도성 고분자층 상부에 구비되며, 일함수가 상기 전기중합전도성 고분자보다 큰 금속전극을 포함하는 것을 특징으로 하며, 본 발명에 따른 유무기 하이브리드 태양전지는 가시광선 영역 파장의 흡수율이 높고, 전자 수송체와 전도성 고분자 간에 디펙트가 거의 존재하지 않으며, 전자 수송체와 전도성 고분자 간의 접촉 면적이 매우 넓기 때문에 광변환효율이 매우 우수하다는 장점이 있다.

대표도

도 2

특허청구의 범위

청구항 1.

n-타입 CdTe보다 일함수가 작은 작업전극;

상기 금속전극 위에 수직으로 배열되어 있고, 내부가 전도성 고분자로 채워져 있는 CdTe 복합나노튜브;

상기 CdTe 복합나노튜브들이 그 내부에 함침되어 있는 전기중합 전도성 고분자층; 및

상기 전도성 고분자층 상부에 구비되며, 일함수가 상기 전기중합전도성 고분자보다 큰 금속전극을 포함하는 유무기 하이브리드 태양전지.

청구항 2.

제 1항에 있어서, 상기 작업전극은 티타늄으로 이루어져 있고, 상기 금속전극은 금으로 이루어져 있는 것을 특징으로 하는 유무기 하이브리드 태양전지.

청구항 3.

제 1항에 있어서, 상기 CdTe 나노튜브 내부의 전도성 고분자는 상기 전도성 고분자층에 사용되는 전도성 고분자와 다른 것을 특징으로 하는 유무기 하이브리드 태양전지.

청구항 4.

제 1항에 있어서, 상기 CdTe 나노튜브 내부의 전도성 고분자는 PPV 또는 PTV이고 상기 전도성 고분자층을 형성하는 전도성 고분자는 PPV, PDMTT 또는 P3HT인 것을 특징으로 하는 유무기 하이브리드 태양전지.

청구항 5.

제 1항에 있어서, 상기 전도성 고분자층에 사용되는 전도성 고분자는 흡수 파장대가 350~650nm인 것을 특징으로 하는 유무기 하이브리드 태양전지.

청구항 6.

제 1항에 있어서, 상기 CdTe 나노튜브 내부의 전도성 고분자는 PPV이고 상기 전도성 고분자층을 형성하는 전도성 고분자는 PDMTT인 것을 특징으로 하는 유무기 하이브리드 태양전지.

청구항 7.

제 1항에 있어서, 상기 CdTe 복합나노튜브와 인접하는 다른 CdTe 복합나노튜브와의 평균 간격은 50nm 이하인 것을 특징으로 하는 유무기 하이브리드 태양전지.

청구항 8.

(a) 나노단위의 다공성 멤브레인의 일면상에 작업전극층을 증착하는 단계;

(b) 상기 멤브레인의 공극 내에 CdTe 나노튜브를 형성시키는 단계;

- (c) 상기 나노튜브 내부에 화학기상증착중합을 통하여 전도성 고분자 나노튜브 또는 나노와이어를 형성시키는 단계;
- (d) 상기 CdTe 복합나노튜브상에 전기적 중합에 의하여 전도성 고분자층을 형성시키는 단계; 및
- (e) 상기 전도성 고분자층 상에 금속전극을 형성시키는 단계를 포함하는 유무기 하이브리드 태양전지의 제조방법.

청구항 9.

제 8항에 있어서, 상기 (b)의 CdTe 나노튜브를 형성하는 단계는 CdSO_4 와 TeO_2 수용액 상에서 수행되는 것을 특징으로 하는 유무기 하이브리드 태양전지의 제조방법.

청구항 10.

제 8항에 있어서, 상기 (C)의 화학기상증착중합 단계는 상기 멤브레인을 석영튜브 내의 증착영역에 위치시키고 석영튜브 내의 기화영역에서, 염소가 치환되어 있는 단위체를 기화시키는 단계; 상기 기화된 단위체를 운반기체에 의해 열분해 영역으로 이동시킨 다음, 열분해하여 중간체를 형성하는 단계; 상기에서 생성된 중간체를 운반기체에 의해 증착영역으로 이동시킨 다음, 다공성 기재를 거치면서 전구 고분자를 형성하는 단계; 및 열처리를 통해 탈염화수소화함으로써 전도성 고분자 나노튜브 또는 나노와이어를 형성하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 유무기 하이브리드 태양전지의 제조방법.

청구항 11.

제 10항에 있어서, 상기 염소가 치환되어 있는 단위체는 α, α' -디클로로크실렌 또는 2,5-비스(클로로메틸)티오펜인 것을 특징으로 하는 유무기 하이브리드 태양전지의 제조방법.

청구항 12.

제 10항에 있어서, 상기 탈염화수소화를 위한 열처리 온도는 $100 \sim 350^\circ\text{C}$ 인 것을 특징으로 하는 유무기 하이브리드 태양전지의 제조방법.

청구항 13.

제 8항에 있어서, 상기 (d)의 전기적 중합시 단량체는 p-크실렌비스(트리페닐 포스포늄 브로마이드) 또는 3,6-디메톡시-티에노[3,2-b]티오펜인 것을 특징으로 하는 유무기 하이브리드 태양전지의 제조방법.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 유무기 하이브리드 태양전지에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 반도체 나노튜브와 전도성 고분자를 이용하여 효율이 향상된 하이브리드 태양전지 및 그 제조방법에 관한 것이다.

유기 태양전지에 관한 대표적인 종래기술로는 미국특허 5,331,183호가 있다. 도 1은 종래 유기 태양전지의 단면도로서, 이에 도시된 바와 같이, 종래 유기 태양전지는 기판 및 그 위에 형성된 주석도핑 산화인듐(ITO : tin-doped indium oxide) 박막과 같은 투명전극(양극)(1)과 알루미늄 전극(음극)(2)의 사이에 전자수용체(electron acceptor)(3)와 정공수용체(hole acceptor)(4)가 혼재되어 있는 벌크 이종접합 구조를 가지고 있다. 정공수용체(4)로는 피피비(PPV:poly-para-phenylene vinylene)와 같은 도전성을 갖는 공액 고분자(conjugated polymer)가 사용되고, 전자수용체로(3)는 풀러렌(fullerene, 60)을 사용한다. 상기 공액고분자와 풀러렌은 두 전극 사이에 혼합되어 있는데, 공액고분자가 빛을 흡수하여 전자-정공쌍(exciton)이 생성되고 전자와 정공은 각각 풀러렌과 공액고분자를 경유하여 양극 및 음극에 수집되는 구조를 가진다. 그러나, 상기 기술에서 전자수용체로 사용하는 풀러렌은 탄소원자 60개가 축구공 모양으로 결합되어 있는 구조이며 분리된 전자를 잘 받아들이는 이상적인 전자수용체이지만 전극으로 전자를 전달하기에 적합한 재료는 아니다. 따라서 전자수용체가 받아들인 전자가 음극으로 충분히 전달되지 못함으로 인해 유기 고분자 태양전지의 효율이 낮은 문제점이 있었다.

한편, Alivisatos 등은 CdSe 나노로드와 폴리(3-헥실티오펜)을 이용한 유무기 하이브리드 태양전지에 대한 연구결과를 발표(Science 295 (2002) 2425)하였지만, 상기 CdSe의 밴드갭은 약 2.3eV로서 가시광선 영역의 빛을 잘 흡수하지 못할 뿐만 아니라, 상기 CdSe가 음극에 수직으로 배향되어 있는 것이 아니기 때문에 캐리어의 이동 경로가 길어서 광변환 효율이 떨어지며, 특히 상기 CdSe 나노로드와 폴리(3-헥실티오펜)의 접합 표면적이 충분하지 않다는 문제점이 있었다.

또한, 대한민국 공개특허공보 제2005-87247호에는 음극상에 수직으로 배열된 탄소나노튜브, 음극 및 양극 사이에 위치하고 정공수용체 및 전자수용체가 혼합된 광전변환층을 포함하는 유기 태양전지가 개시되어 있으나, 탄소나노튜브 자체가 광흡수를 거의 하지 못하기 때문에 광변환효율이 떨어지며, 전도성 고분자 및 풀러렌을 포함하는 광전변환층을 상기 탄소나노튜브 상에 스핀 코팅 등을 통해 도포하는데, 상기 전도성 고분자를 포함하는 광전변환층 형성용 조성물의 점도가 높아서 상기 탄소나노튜브의 간극에 균일하게 도포되지 않아 디펙트가 발생할 염려가 있고, 이로 인해 탄소나노튜브와 광전변환층 간의 접촉이 충분하지 않아서 광전환 효율이 예상보다 떨어지는 문제점이 있었다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

따라서, 본 발명이 이루고자 하는 첫 번째 기술적 과제는 가시광선 영역 파장의 흡수율이 높고, 전자 수송체와 전도성 고분자 간에 디펙트가 거의 존재하지 않으며, 전자 수송체와 전도성 고분자 간의 접촉 면적이 매우 넓기 때문에 광변환효율이 우수한 유무기 하이브리드 태양전지를 제공하는 것이다.

본 발명이 이루고자 하는 두 번째 기술적 과제는 상기 유무기 하이브리드 태양전지의 제조방법을 제공하는 것이다.

발명의 구성

본 발명은 상기 첫 번째 기술적 과제를 달성하기 위하여,

n-타입 CdTe보다 일함수가 작은 작업전극;

상기 작업전극 위에 수직으로 배열되어 있고, 내부가 전도성 고분자로 채워져 있는 CdTe 복합나노튜브;

상기 CdTe 복합나노튜브들이 그 내부에 함침되어 있는 전기중합 전도성 고분자층; 및

상기 전도성 고분자층 상부에 구비되며, 일함수가 상기 전기중합전도성 고분자보다 큰 금속전극을 포함하는 유무기 하이브리드 태양전지를 제공한다.

본 발명은 상기 두 번째 기술적 과제를 달성하기 위하여,

- (a) 나노단위의 다공성 멤브레인의 일면상에 작업전극층을 증착하는 단계;
- (b) 상기 멤브레인의 공극 내에 CdTe 나노튜브를 형성시키는 단계;
- (c) 상기 나노튜브 내부에 화학기상증착중합을 통하여 전도성 고분자 나노튜브 또는 나노와이어를 형성시키는 단계;

(d) 상기 CdTe 복합나노튜브상에 전기적 중합에 의하여 전도성 고분자층을 형성시키는 단계; 및

(e) 상기 전도성 고분자층 상에 금속전극을 형성시키는 단계를 포함하는 유무기 하이브리드 태양전지의 제조방법을 제공한다.

이하, 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.

본 발명에 따른 유무기 하이브리드 태양전지는 가시광선 영역의 태양광 흡수 및 이에 의해 생성된 전자의 이동경로를 최소화하기 위해 금속전극 위에 CdTe 나노튜브를 수직으로 직접 성장시키고, 상기 CdTe 나노튜브의 내부에 전도성 고분자를 증착시킴으로써 전자수용체와 정공수용체의 접촉계면 면적을 대폭 증가시키는 한편, 상기 CdTe 나노튜브를 둘러싸며 증착되는 전도성 고분자층을 전기적 중합에 의해 형성함으로써, 상기 CdTe 복합나노튜브와 전도성 고분자의 계면에 디펙트가 거의 존재하지 않도록 하는 것에 의해 효율이 대폭 향상된 것을 특징으로 한다.

본 발명에 사용되는 작업전극으로 채용할 수 있는 물질은 n-타입 CdTe 보다 일함수(work function)가 작은 금속으로서 당업계에서 통상적으로 사용되는 것이면 특별히 제한되지 않는다. 예를 들어, 티타늄을 사용할 수 있는데, 상기 티타늄은 그 상부에 수직으로 증착된 CdTe와의 스트레스를 줄이는 역할도 하며, n-타입 CdTe 보다 일함수(work function)가 작기 때문에 오믹컨택트(ohmic contact)를 이루어 전자의 수송이 원활하기 때문이다. 따라서, 티타늄과 비슷한 성질의 금속이면 특별한 제한없이 사용할 수 있다. 한편, 상기 금속전극은 일함수가 상기 전기중합전도성 고분자보다 큰 금속이면 특별히 제한되지 않으며 예를 들어 금(Au)을 사용할 수 있다.

본 발명에 사용되는 CdTe는 밴드갭 에너지가 1.45eV이며 가시광선에 대한 흡수계수가 10^4 cm^{-1} 로서 높기 때문에 태양전지에 사용하기에 적합한 무기물질이다. 홀효과측정(Hall effect measurement)에 의하면, 상기 CdTe 나노튜브의 저항은 $2 \times 10^6 \Omega \text{ cm}$ 이고 전자밀도는 $1.3 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ 이다. 한편, 칼코겐 화합물에서 칼코겐 이온이 부족한 경우에는 n-타입 반도체의 특성을 가지게 되며, 본 발명에 따른 CdTe 나노튜브에 대하여 에너지분산스펙트럼(Energy Dispersive Spectroscopy:EDS)을 측정한 결과 Cd의 농도는 54%이었으므로, 본 발명에 따른 태양전지에 사용되는 CdTe 나노튜브는 n-타입 반도체임을 알 수 있다.

본 발명에 따른 유무기 하이브리드 태양전지에서 상기 CdTe 나노튜브는 전자수용체로서의 역할을 하고, 상기 CdTe 나노튜브의 내부 및 외부에 있는 전도성 고분자는 정공수용체로서의 역할을 하는데, 이러한 양자의 역할 때문에 빛에 의해 형성된 엑시톤이 상기 CdTe와 전도성 고분자의 계면에서 빠르게 분해되며, 다시 재결합되지 않고 전자의 전달에 기여하게 되므로 전지의 효율이 상승하게 된다. 또한, 상기 CdTe 나노튜브의 내부에는 전도성 고분자로 이루어진 나노튜브 또는 나노와이어가 존재하기 때문에 상기 전자수용체와 정공수용체가 접촉하는 계면이 더욱 늘어나게 되어, 효율이 한층 상승하게 되는 것이다.

상기 CdTe 복합나노튜브와 인접하는 다른 CdTe 복합나노튜브의 평균 간격은 50nm 이하인 것이 바람직한데, 더 바람직하게는 20nm 이하이다. 그 이유는 빛에 의해 생성된 엑시톤의 분산 거리가 약 10nm 이며, 상기 CdTe 복합나노튜브의 간격이 작을수록 엑시톤이 신속히 분해될 수 있기 때문이다.

한편, 상기 CdTe 복합나노튜브의 외면을 둘러싸면서 광전변환층으로서의 역할을 하는 전도성 고분자층은 일반적으로 스핀코팅 등에 의해 벌크단위로 증착이 되며 상기 전도성 고분자층을 형성하는 고분자 용액의 점도가 충분히 낮지 않기 때문에 실제 공정이 완료된 후에 상기 CdTe 복합나노튜브와 전도성 고분자의 계면에 공극이 형성될 가능성이 높고, 이것이 디펙트로 작용할 수 있는데, 이러한 공극이 존재하는 때에는 빛에 의해 형성된 엑시톤이 즉시 분해되기 어려우며, 상기 CdTe 나노튜브로 전자가 전달되는 것을 방해하게 되기 때문에 전지의 효율이 떨어지게 된다. 그러나, 본 발명에서는 이처럼 벌크 상태의 전도성 고분자를 스핀코팅하는 것이 아니라, 모노머를 전기적 중합에 의해 중합시킴으로써 상기 공극 또는 디펙트를 거의 없도록 증착시킬 수 있다는 것을 특징으로 한다. 따라서, 생성된 엑시톤을 신속히 분해하여 전자의 전달에 기여하도록 할 수 있다.

상기 CdTe 복합나노튜브와 이를 둘러싸고 있는 전도성 고분자와의 계면의 특성은 EBIC(Electron beam induced current) 분석방법을 활용하여 간접적으로 측정할 수 있는데, CdTe와 전도성 고분자사이에 pn junction으로 인한 built-in-potential 이 생성되었음을 확인할 수 있고, 생성된 built-in-potential의 크기는 대략 1eV 이다.

도 1에는 본 발명에 따른 유무기 하이브리드 태양전지의 개략도와 전도성 고분자 및 CdTe 나노튜브와의 에너지 밴드의 관계를 도시하였다. 도 1에서 알 수 있듯이, 상기 CdTe 나노튜브는 전자 수송 채널(electron transfer channel)로서의 역할을 하고 상기 전도성 고분자는 정공 수송 채널(hole transfer channel)로서의 역할을 한다.

상기 CdTe 나노튜브 내부의 전도성 고분자는 CVDP에 의해 CdTe 나노튜브의 내부에 형성시킬 수 있는 전도성 고분자인 한 특별히 제한되지 않으며, 예를 들어 PPV 또는 PTV(Polythienylenevinylene, 이하 PTV라 한다)일 수 있다. CVDP란 기체상의 단위체가 주어진 표면위에서 화학반응을 통하여 고분자 상태의 필름을 형성하게 하는 증착방법을 말한다.

또한, 상기 CdTe 나노튜브 내부의 전도성 고분자는 상기 전도성 고분자층에 사용되는 전도성 고분자와 동일하거나 다를 수 있는데, 태양광에 대한 흡수파장이 서로 다른 전도성 고분자를 사용하는 것이 태양전지의 효율면에서 바람직하다. 예를 들어, CdTe 나노튜브 내부의 전도성 고분자를 PPV로 하는 경우에는 상기 PPV의 흡광 스펙트럼이 약 370~520nm 파장 범위이기 때문에 이보다 장파장 대의 흡수스펙트럼을 갖는 전도성 고분자를 전도성 고분자층에 사용하는 것이 태양광 중 가시광선의 흡수효율을 향상시키기 위하여 바람직하다. 이처럼 전도성 고분자층에 사용되는 전도성 고분자는 전기적 중합에 의해 형성시킬 수 있는 것이면 특별히 제한되지 않는데, 예를 들어, PPV, PDMTT(Poly(3,6-dimethoxy-thieno[3,2-b]thiophene) 또는 P3HT(Poly(3-hexylthiophene)일 수 있다. 상기, 전도성 고분자층에 사용되는 전도성 고분자의 흡수 파장대는 350~650nm인 것이 바람직하다.

본 발명에 따른 유무기 하이브리드 태양전지의 제조방법은 (a) 나노단위의 다공성 멤브레인의 일면상에 작업전극층을 증착하는 단계; (b) 상기 멤브레인의 공극 내에 CdTe 나노튜브를 형성시키는 단계; (c) 상기 나노튜브 내부에 화학기상증착 중합을 통하여 전도성 고분자 나노튜브 또는 나노와이어를 형성시키는 단계; (d) 상기 CdTe 복합나노튜브상에 전기적 중합에 의하여 전도성 고분자층을 형성시키는 단계; 및 (e) 상기 전도성 고분자층 상에 금속전극을 형성시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.

상기 (a)단계에서 상기 다공성 멤브레인은 당업계에서 통상적으로 사용되는 것인 한 특별히 제한되지는 않으며, 예를 들어 양극산화알루미늄(Anodic Aluminium Oxide: AAO) 멤브레인일 수 있다. 이러한 양극산화알루미늄 멤브레인은 25℃, 0.2M의 인산 전해질 하에서 100 μ A/cm²의 전류를 가하는 알루미늄 양극 산화법에 의해 제조될 수 있다.

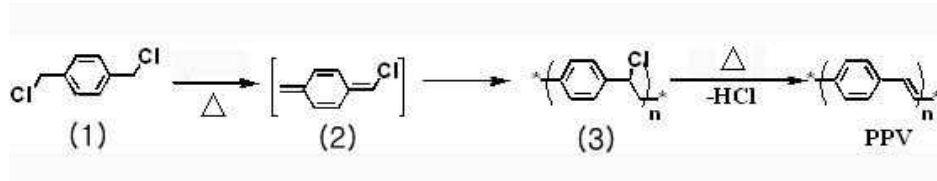
다음으로, 이처럼 제조된 양극산화알루미늄 멤브레인 상에 작업전극으로서 티타늄을 진공증착시킨 후, 1M의 CdSO₄와 5x10⁻⁴M의 TeO₂ 수용액 상에서 음극 증착법을 이용하여 CdTe 나노튜브를 상기 양극산화알루미늄 멤브레인의 공극 내부에 형성시킨다.

도 3에는 본 발명에 사용되는 CVDP장치에 대한 개략도를 도시하였다. 상기 석영 튜브(21)내의 압력은 진공펌프(27)를 사용하여 조절할 수 있으며, 좌측의 매스 플로우 콘트롤러(MKS instrument사 제조:28)를 이용하여 아르곤 기체를 일정한 속도로 흘러 보내면서 상기 기화영역의 온도를 50~100℃로 조절한다. 상기 매스플로우 콘트롤러에는 매우 플로우 콘트롤러를 제어하는 리더(reader)가 구비되어 있다. 상기 열분해 영역의 온도는 외부의 온도조절장치(Sanup사 제조, SDM-9000:29)를 사용하여 조절할 수 있다. 본 발명에서는 CVDP를 수행하기 전에 튜브로(24)를 가열해 놓은 다음, 상기 기화영역에서 단위체를 기화시킨 후, 상기 기화된 단위체를, 일정한 속도로 흐르는 아르곤 기체에 의해 열분해 영역으로 이동시킨다. 이처럼 열분해 영역으로 이동한 단위체는 상기 튜브로(24) 내부에서 반응성이 높은 중간체로 변환된다.

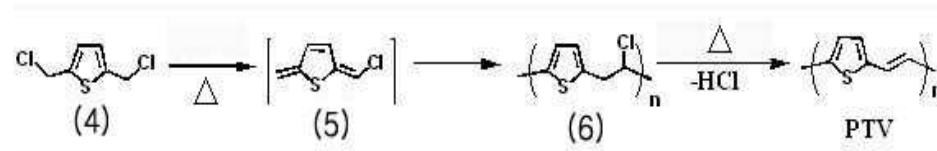
다음으로, 상기 중간체가 상기 튜브로(24)를 지나 증착영역에 구비되어 있는 다공성 기재에 닿는 순간 전구고분자(precursor polymer)로 중합이 일어나게 되며, 다공성 기재(26)의 기공의 크기에 따라 나노 튜브의 직경이 결정되게 된다. 이처럼 생성된 전구고분자는 맨틀(25)를 사용하여 소정의 시간동안 열처리를 하게 되면 탈염화수소화 되어 전도성 고분자가 형성된다.

하기 화학식 1에는 본 발명에 따라 α,α' -디클로로크실렌을 단위체로 사용하여 PPV가 형성되는 과정을 나타내었으며, 화학식 2에는 2,5-비스(클로로메틸)티오펜을 단위체로 사용하여 PTV가 형성되는 과정을 나타내었다.

화학식 1



화학식 2



상기 화학식 1 및 2에서 (1)은 α, α' -디클로로크실렌이고, (4)는 2,5-비스(클로로메틸)티오펜이며, (2)와 (5)는 중간체, (3)과 (6)은 전구 고분자이다.

본 발명에서는 CVD를 이용하여, 상기 CdTe 나노튜브의 내부에 전도성-공액 고분자 나노튜브 또는 나노와이어를 형성시키고, 100~350℃의 온도에서 열처리하여 탈염화수소화함으로써 CdTe 복합나노튜브를 제조한다. 맨 마지막으로는 상기 다공성 기재를 제거해야 하는데, AAO 멤브레인인 경우에는, 수산화나트륨 용액으로 용해시키면 된다.

상기 탈염화수소화를 위한 열처리 온도는 100~350℃일 수 있는데, 상기 열처리 온도는 상기 전구 고분자의 종류에 따라 달라진다. 예를 들어, PPV 전구 고분자의 경우에는 약 250℃이고, PTV 전구 고분자의 경우에는 약 150℃이며, 열처리 시간은 특별히 한정되는 것은 아니지만 상기 온도에서는 약 5~6시간이 소요되며, 열처리 온도가 낮아질수록 필요한 열처리 시간이 길어지게 된다. 상기 온도가 100℃ 미만인 때에는 탈염화수소화가 잘 일어나지 않으며, 350℃를 초과하게 되면 고분자 자체가 분해될 염려가 있다.

이어서, 상기 CdTe 복합나노튜브상에 전기적 중합에 의하여 전도성 고분자층을 형성시키는 단계는 이하와 같이 진행된다. 예를 들어, PPV를 중합하는 경우에는 모노머로서 p-크실렌비스(트리페닐 포스포늄 브로마이드)(p-xylylenebis(triphenyl phosphonium bromide)) 또는 α, α' -디클로로-p-크실렌(α, α' -dibromo- α, α' -dichloro-p-xylene)을 사용하여 전기적 중합에 의해 PPV 전도성 고분자층을 형성할 수 있고, PDMTT를 중합하는 경우에는 3,6-디메톡시-티오펜 [3,2-b]티오펜을 사용하여 전기적 중합에 의해 전도성 고분자층을 형성할 수 있는데, 이 이외에도 당업계에 통상적으로 알려져 있는 전기적 중합이 가능한 모노머라면 특별히 제한되지 않고 사용할 있다.

상기 전도성 고분자층을 형성한 후에는 어닐링을 하는 것이 필요한데, 이는 카보닐 디펙트의 형성을 억제하기 위함이다. 상기 카보닐 디펙트는 컨주게이션 길이(conjugation length)를 감소시킴으로써 전도성을 떨어뜨리게 되기 때문에 이를 억제하는 것이 바람직하다. 마지막으로, 상기 전도성 고분자층 상에 새도우 마스크를 이용하여 금 전극을 증착시킴으로써 본 발명에 따른 유무기 하이브리드 태양전지를 제조할 수 있다.

이하, 바람직한 실시예를 들어 본 발명을 더욱 상세하게 설명하지만, 본 발명이 이에 의해 제한되는 것은 아니다.

실시예 1

1-(1) AAO 멤브레인의 제조

25℃, 0.2M의 인산 전해질 하에서 100 μ A/cm²의 전류를 가하는 알루미늄 양극 산화법에 AAO 멤브레인을 제조하였으며, 상기 AAO 멤브레인의 공극의 직경은 200nm이고, 길이는 30 μ m이며, 밀도는 5 x 10⁸cm⁻²였고 평균 공극 간격은 약 40nm였다.

1-(2) CdTe 나노튜브의 제조

상기 AAO 멤브레인의 일면에 티타늄을 진공증착시켜 1cm x 1cm 크기의 작업전극을 형성하고, 1M의 CdSO_4 와 5×10^{-4} M의 TeO_2 수용액에 농염산을 이용하여 pH를 2 내지 3으로 조절한 후, -0.7V의 전압을 상기 티타늄 전극에 약 1분간 인가하는 음극증착법을 이용하여 CdTe 나노튜브를 상기 양극산화알루미늄 멤브레인의 공극 내부에 형성시켰다.

1-(3) CdTe 복합나노튜브의 제조

상기 CdTe 나노튜브 내부에 전도성 고분자 나노튜브 또는 와이어를 증착시키기 위하여 도 3과 같은 CVDP 장치를 마련하였다. 석영 튜브내의 압력은 0.8torr로 조절하였으며 매스 플로우 콘트롤러(MKS instrument사 제조:28)를 이용하여 아르곤 기체를 8 SCCM의 속도로 흘려보내면서 기화영역의 온도를 80℃로 설정하였다. 단위체로는 α, α' -디클로로크실렌 40mg을 사용하였고, 상기 열분해 영역의 온도는 650℃로 설정하였으며 상기 증착영역의 온도는 상온으로 설정하였다. 반응시간은 1시간이었다. 상기 다공성 멤브레인에 전구 고분자 증착이 완료된 후에, 750℃의 아르곤 분위기 하에서 1시간 동안 열처리함으로써 탈염화수소화시켜, PPV 나노튜브를 제조하였다. 마지막으로 25℃의 1M NaOH 수용액 중에서 1시간 동안 상기 멤브레인을 용해시켜 최종적으로 전극상에 수직으로 배열된 CdTe 복합나노튜브 및 전도성 고분자 복합체를 제조하였다. 상기에서 제조된 CdTe 복합나노튜브의 SEM 사진을 도 4에 도시하였으며, 도 5에는 상기 CdTe 복합나노튜브의 이층구조를 자세히 관찰하기 위하여 복합나노튜브의 일면의 층을 확대한 TEM 사진을 도시하였다. 도 5를 참조하면, 외부의 CdTe 나노튜브 내부에 PPV 나노튜브가 형성되어 있다는 것을 확인할 수 있다.

1-(4) 유무기 하이브리드 태양전지의 제조

0.05g p-크실렌비스(트리페닐 포스포늄 브로마이드)(p-xylynebis(triphenyl phosphonium bromide))를 50ml의 아세토니트릴에 용해시킨 후 상기에서 제조된 티타늄 작업전극과 Pt상대전극을 함침시키고 5.5V의 전압을 약 2시간 동안 인가함으로써 상기 작업전극 상에 약 30 μm 두께의 PPV 전도성 고분자층을 전기적 중합에 의하여 형성하였다. 다음으로, 상기 PPV 전도성 고분자층 상에 새도우 마스크를 이용하여 지름 약 1mm의 금 전극을 진공 증착시킴으로써 유무기 하이브리드 태양전지를 제조하였다.

실시에 2

2-(1) AAO 멤브레인의 제조

25℃, 0.2M의 인산 전해질 하에서 100 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 의 전류를 가하는 알루미늄 양극 산화법에 AAO 멤브레인을 제조하였으며, 상기 AAO 멤브레인의 공극의 직경은 200nm이고, 길이는 30 μm 이며, 밀도는 $5 \times 10^8 \text{cm}^{-2}$ 였고 평균 공극 간격은 약 40nm였다.

2-(2) CdTe 나노튜브의 제조

상기 AAO 멤브레인의 일면에 티타늄을 진공증착시켜 1cm x 1cm 크기의 작업전극을 형성하고, 1M의 CdSO_4 와 5×10^{-4} M의 TeO_2 수용액에 농염산을 이용하여 pH를 2 내지 3으로 조절한 후, -0.7V의 전압을 상기 티타늄 전극에 약 1분간 인가하는 음극증착법을 이용하여 CdTe 나노튜브를 상기 양극산화알루미늄 멤브레인의 공극 내부에 형성시켰다.

2-(3) CdTe 복합나노튜브의 제조

상기 CdTe 나노튜브 내부에 전도성 고분자 나노튜브 또는 와이어를 증착시키기 위하여 도 3과 같은 CVDP 장치를 마련하였다. 석영 튜브내의 압력은 0.8torr로 조절하였으며 매스 플로우 콘트롤러(MKS instrument사 제조:28)를 이용하여 아르곤 기체를 8 SCCM의 속도로 흘려보내면서 기화영역의 온도를 80℃로 설정하였다. 단위체로는 α, α' -디클로로크실렌 40mg을 사용하였고, 상기 열분해 영역의 온도는 650℃로 설정하였으며 상기 증착영역의 온도는 상온으로 설정하였다. 반응시간은 1시간이었다. 상기 다공성 멤브레인에 전구 고분자 증착이 완료된 후에, 750℃의 아르곤 분위기 하에서 1시간 동안 열처리함으로써 탈염화수소화시켜, PPV 나노튜브를 제조하였다. 마지막으로 25℃의 1M NaOH 수용액 중에서 1시간 동안 상기 멤브레인을 용해시켜 최종적으로 전극상에 수직으로 배열된 CdTe 복합나노튜브 및 전도성 고분자 복합체를 제조하였다.

2-(4) 유무기 하이브리드 태양전지의 제조

10mM의 3,6-dimethoxy-thieno[3,2-b]thiophene을 0.1M Bu₄NPF₆/CH₂Cl₂ 용액에 용해시킨 후 상기에서 제조된 티타늄 작업전극과 Pt상대전극을 함침시키고 -0.3V의 전압을 약 2시간 동안 인가함으로써 상기 작업전극 상에 약 30 μ m 두께의 PDMTT 전도성 고분자층을 전기적 중합에 의하여 형성하였다. 다음으로, 상기 PDMTT 전도성 고분자층 상에 새도우 마스크를 이용하여 지름 약 1mm의 금 전극을 진공 증착시킴으로써 유무기 하이브리드 태양전지를 제조하였다.

비교예 1

티타늄 전극상에 CdTe 복합나노튜브 대신에 CdTe 나노로드를 수직으로 형성한 후에, 전도성 고분자층으로서 벌크 MEH-PPV를 클로로 포름에 용해시킨 용액을 스핀코팅함으로써 MEH-PPV층을 형성한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 유무기 하이브리드 태양전지를 제조하였다.

시험예 1

X선-회절 테스트

상기 실시예 1-(2)에서 제조된 CdTe 나노튜브에 대하여 X-선 회절 테스트를 하고 그 결과를 도 6에 도시하였다. 도 6을 참조하면, JCPDS number : 15-0770에 해당하는 CdTe의 피크와 일치하기 때문에 본 발명에 따른 태양전지에 형성되어 있는 나노튜브는 CdTe로 이루어져 있다는 것을 확인할 수 있다.

시험예 2

흡수 스펙트럼의 측정

UV-visible 스펙트로포토미터(Hewlett-Packard사 제조, 8453)를 이용하여, 상기 실시예 1-(3)에서 제조된 CdTe 복합나노튜브에 대한 흡수스펙트럼을 측정하고 그 결과를 도 7에 도시하였다. 도 7을 참조하면, 약 370~520nm의 흡수피크가 PPV의 흡수피크에 해당하고, CdTe 튜브의 흡수피크는 약 650~950nm 사이에 형성되어 있으며, 따라서, 흡수 스펙트럼의 영역이 상당히 넓기 때문에 본 발명에 따른 태양전지의 광흡수 영역이 가시광선 영역에 걸쳐 넓게 분포하고 있다는 것을 알 수 있다.

시험예 3

PL 측정

상기 실시예 1 및 비교예 1에 의해 제조된 금전극 형성전의 유-무기 복합필름과 순수한 PPV에 대하여, 488nm의 아르곤 이온 레이저(1mW)를 사용하여 여기시킨 후, 광발광(Photoluminescence)을 측정하여 그 결과를 도 8에 도시하였다. 이때 각각의 라이프 타임을 측정한 결과 순수한 PPV의 경우에는 라이프타임이 약 13 ns인데 반하여, 비교예 1에서 제조된 유-무기 복합필름의 경우에는 라이프 타임이 약 250 ps이고, 실시예 1에서 제조된 유-무기 복합필름의 경우에는 라이프 타임이 약 210 ps이었다. 따라서, 본 발명에 따라 제조된 유-무기 복합필름의 경우에는 CdTe 나노튜브 내부에도 전도성 고분자가 존재하며, 상기 CdTe 복합나노튜브와 외부의 전도성 고분자층의 계면특성이 매우 우수하기 때문에, 빛에 의해 형성된 엑시톤이 비교예 1의 경우보다도 더 신속히 분해된다는 것을 알 수 있다.

시험예 4

단락전류밀도, V_{OC} 및 전력전환효율의 측정

상기 실시예 1, 2 및 비교예 1에서 제작된 태양전지의 양 전극을 KEITHLY 장비(전류-전압, 전압-전류 측정장비)에 연결한 후, 외부와의 빛이 차단된 공간(test box)에서 할로겐램프를 이용하여 Air mass 1.5 표준 조건의 빛을 조사한 후 voltage를 0부터 1V 까지 서서히 증가시키면서(약 0.01V/sec 정도) 전류값을 측정하여, 단락전류밀도와 V_{OC}를 및 전력전환효율에 대한 값을 도 9 및 하기 표 1에 도시하였다.

[표 1]

	단락전류밀도 (mA/cm^2)	V_{oc}	전력전환효율
실시예 1	3.48	0.725V	1.35%
실시예 2	3.75	0.726V	1.21%
비교예 1	3.12	0.714V	1.06%

도 9 및 하기 표를 참조하면, 비교예 1의 경우 단락전류밀도가 $3.12\text{mA}/\text{cm}^2$ 이고, 전력전환효율이 1.06%임에 반하여, 본 발명의 실시예 1의 경우에는 단락전류밀도가 $3.75\text{mA}/\text{cm}^2$ 이고, 전력전환효율이 1.21%이며, 실시예 2의 경우에는 그보다 더 큰 값을 보이기 때문에 본 발명에 따른 태양전지의 효율이 매우 우수하다는 것을 확인할 수 있다.

발명의 효과

상기에서 살펴본 바와 같이, 본 발명에 따른 유무기 하이브리드 태양전지는 가시광선 영역 파장의 흡수율이 높고, 전자 수송체와 전도성 고분자 간에 빈공간이 거의 존재하지 않으며, 전자 수송체와 전도성 고분자 간의 접촉 면적이 매우 넓기 때문에 광변환효율이 매우 우수하다는 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

도 1은 종래 유기 태양전지의 단면도이다.

도 2는 본 발명에 따른 유무기 하이브리드 태양전지의 개략도 및 전도성 고분자와 CdTe 나노튜브와의 에너지 밴드의 관계를 나타낸 도면이다.

도 3은 본 발명에 사용되는 CVDP장치에 대한 개략도이다.

도 4는 실시예 1에서 제조된 CdTe 복합나노튜브의 SEM 사진이다.

도 5는 실시예 1에서 제조된 CdTe 복합나노튜브의 TEM 사진이다.

도 6은 실시예 1-(2)에서 제조된 CdTe 나노튜브에 대한 X-선 회절 스펙트럼이다.

도 7은 실시예 1-(3)에서 제조된 CdTe 복합나노튜브에 대한 흡수스펙트럼이다.

도 8은 실시예 1, 비교예 1에 의해 제조된 태양전지와 단순히 PPV에 대하여 광발광(Photoluminescence)을 측정한 결과를 나타내는 도면이다.

도 9는 실시예 1, 2 및 비교예 1에 의해 제조된 태양전지에 대한 전압-전류밀도곡선을 나타낸다.

<도면의 주요부분에 대한 부호의 설명>

1...투명전극 2...알루미늄 전극

3...전자수용체 4...정공수용체

10...금 전극 11...CdTe 나노튜브

12...전도성 고분자 나노튜브 13...전도성 고분자층

21...석영튜브 23...보트

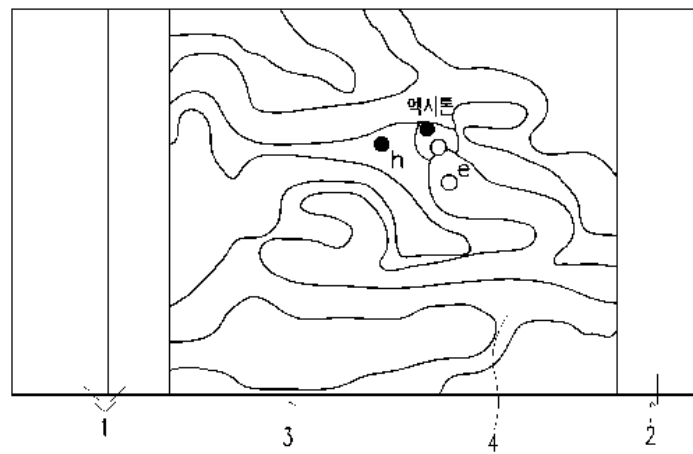
24...튜브로 25...맨틀

26...다공성 기재 27...진공펌프

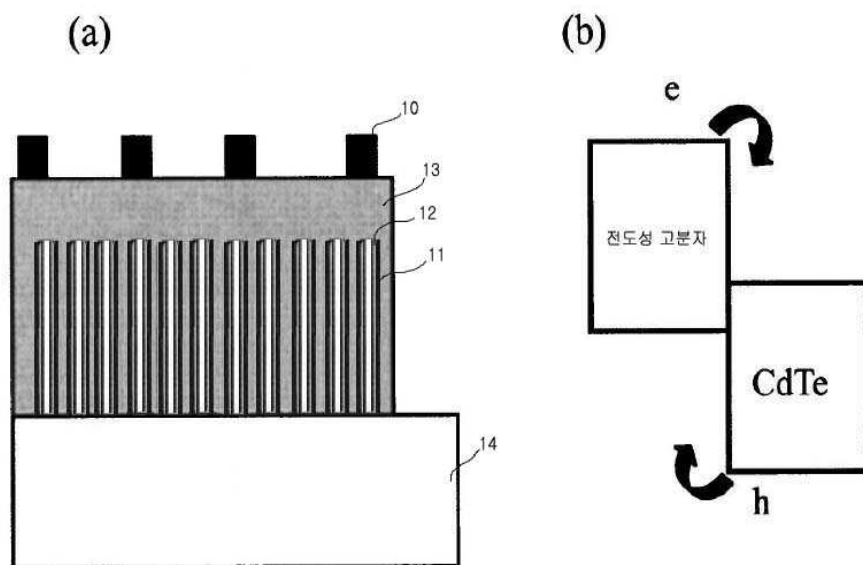
28...매스플로우 콘트롤러

도면

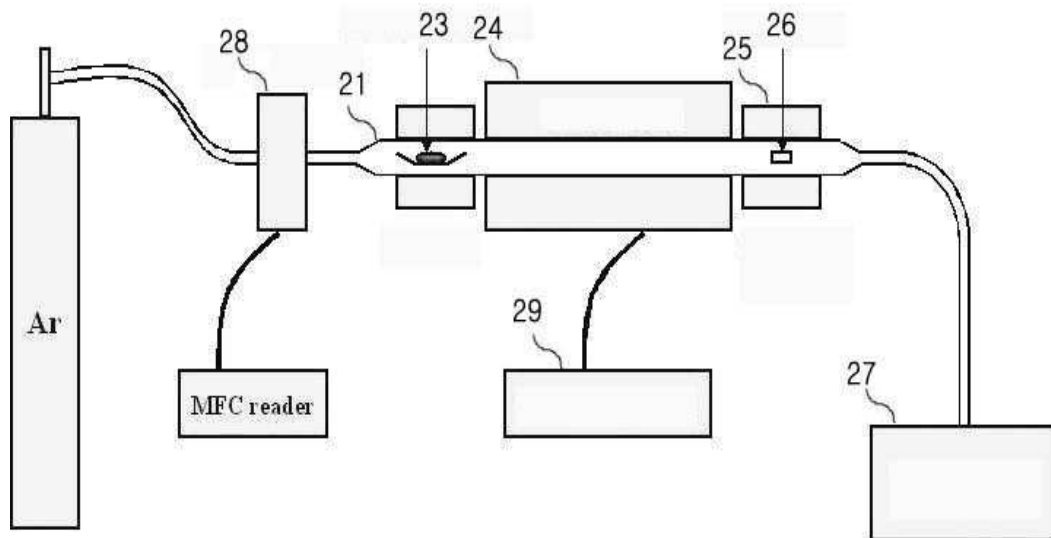
도면1



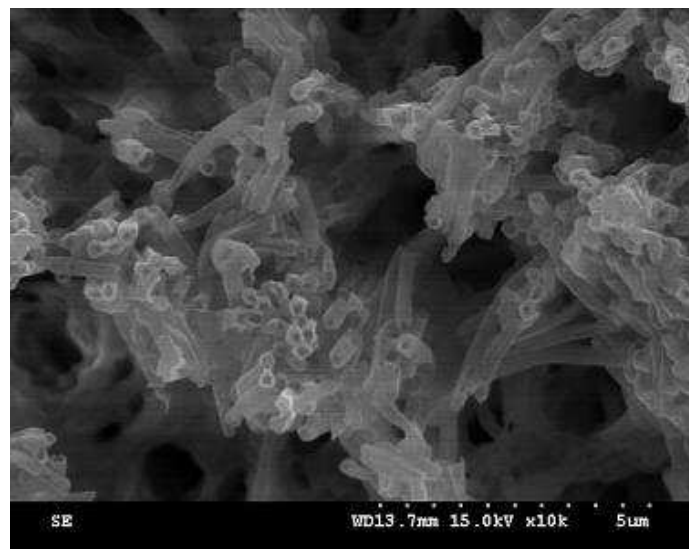
도면2



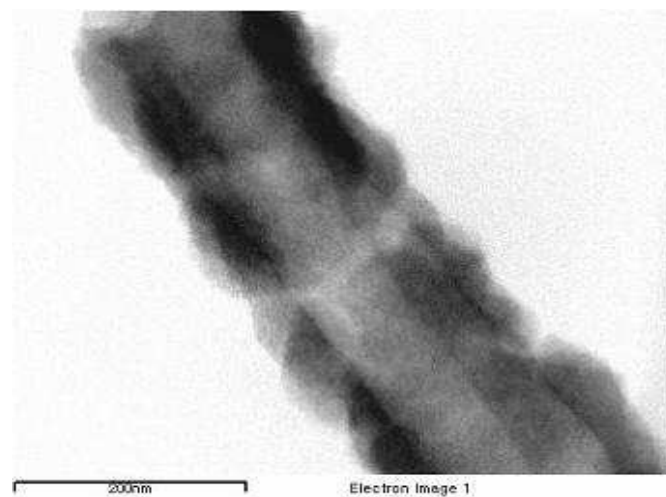
도면3



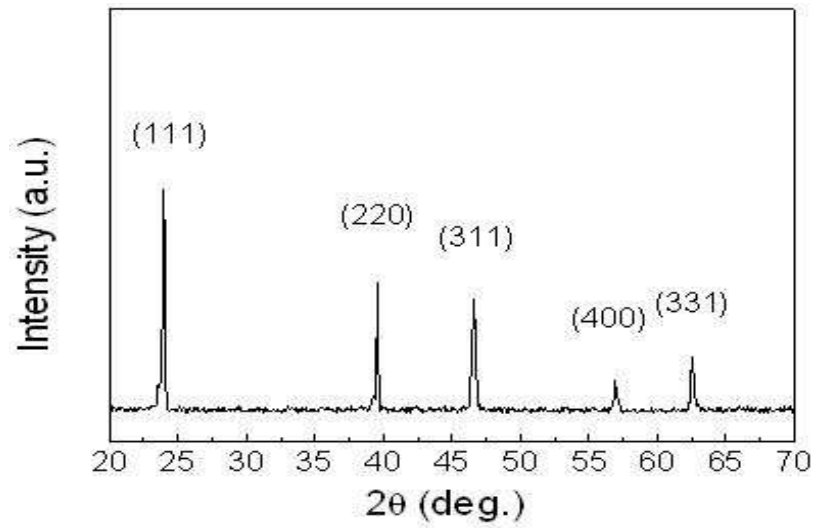
도면4



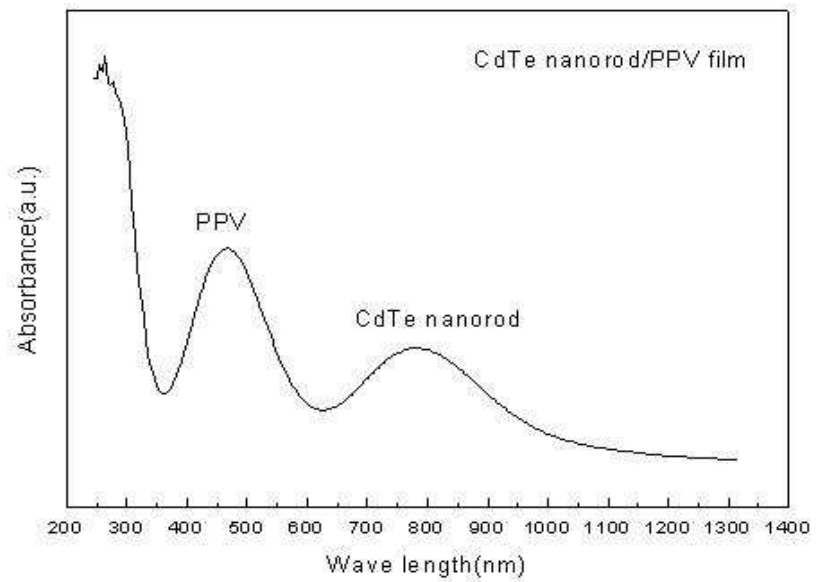
도면5



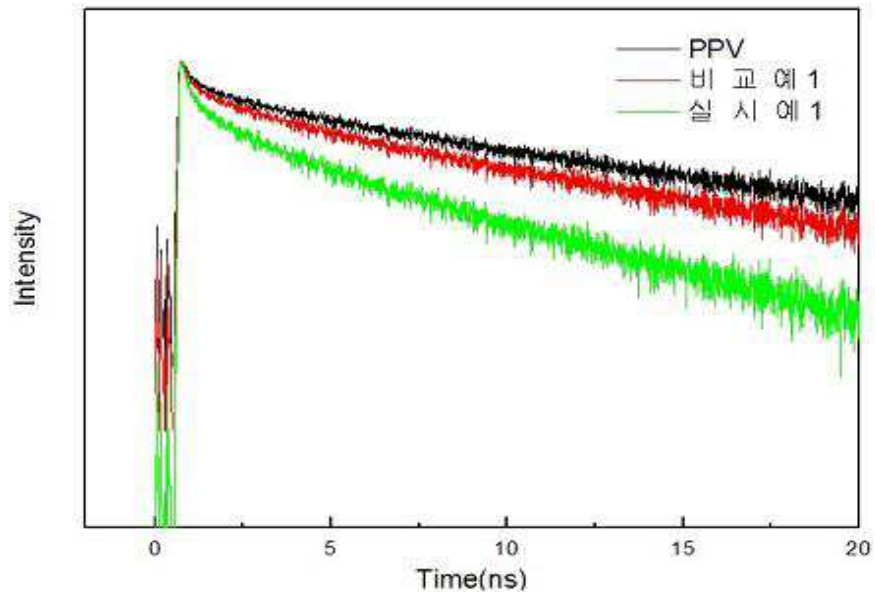
도면6



도면7



도면8



도면9

