



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년04월09일
(11) 등록번호 10-1383417
(24) 등록일자 2014년04월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 31/042 (2014.01) H01L 31/18 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2012-0150965
(22) 출원일자 2012년12월21일
심사청구일자 2012년12월21일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020110105190 A*
KR1020090011331 A
KR1020110132007 A
KR1020120110496 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
인하대학교 산학협력단
인천광역시 남구 인하로 100, 인하대학교 (용현동)
(72) 발명자
최진섭
경기 부천시 원미구 중동로 187, 1212동 401호 (중동, 무지개마을)
김용태
충남 천안시 서북구 직산읍 덕고개길 24-48,
박지영
인천 남구 경원대로 717, 104동 1504호 (주안동, 인천관교한신휴플러스)
(74) 대리인
특허법인태백

전체 청구항 수 : 총 3 항

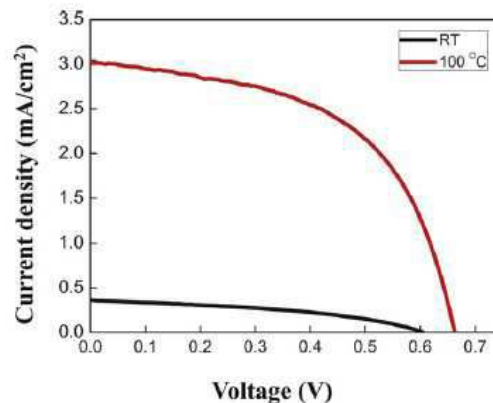
심사관 : 윤난영

(54) 발명의 명칭 나노 네트워크 구조의 ZnO 박막의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 나노 네트워크 구조의 ZnO 박막의 제조방법 및 상기 ZnO 박막을 포함한 염료감응형 태양전지에 관한 것으로, 바인더나 전도성 물질의 사용 없이 간단한 DC 스퍼터링과 열처리를 통해 나노 네트워크 구조를 갖는 ZnO 박막을 제조하므로, 종래 ZnO 박막의 제조방법에 비해 제조공정이 간단할 뿐 아니라, 이렇게 얻어진 나노 네트워크 구조를 갖는 ZnO 박막은 넓은 표면적을 갖고 있어 염료감응형 태양전지에 적용할 경우 염료감응형 태양전지의 효율 또한 크게 향상될 수 있다.

대표도 - 도3



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	44947-03
부처명	지식경제부
연구사업명	지역혁신센터(RIC)
연구과제명	2012년도 열플라즈마환경기술연구센터 사업
기 여 율	1/1
주관기관	인하대학교 산학협력단
연구기간	2005.03.03 ~ 2015.02.28

특허청구의 범위

청구항 1

기판을 세정하여 준비하는 단계;

상기 기판을 진공챔버에 배치시키고, 상기 진공챔버에 불활성 가스를 유입시키는 단계;

상기 기판의 온도를 25 내지 200℃의 온도로 유지하면서 아연 타겟을 스퍼터링하여 증착시키는 단계; 및

상기 아연 타겟이 증착된 기판을 열처리하는 단계

를 포함하는, 나노 네트워크 구조의 ZnO 박막의 제조방법.

청구항 2

청구항 1에 있어서, 상기 스퍼터링은 30 내지 100W의 정전력에서 수행하는 것을 특징으로 하는, 나노 네트워크 구조의 ZnO 박막의 제조방법.

청구항 3

청구항 1에 있어서, 상기 열처리는 250 내지 450℃의 온도에서 1 내지 3 시간 동안 수행하는 것을 특징으로 하는, 나노 네트워크 구조의 ZnO 박막의 제조방법.

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 바인더를 사용하지 않고 스퍼터링 증착을 이용한 나노 네트워크 구조의 ZnO 박막의 제조방법 및 상기 ZnO 박막을 포함한 염료감응형 태양전지에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 염료감응형 태양전지(Dye-sensitized solar cells; DSSCs)는 종래 실리콘 기반의 광전지 장치에 대한 잠재적이고 경제적인 대안으로서 광범위하게 연구되었다. TiO_2 나노입자들(nanoparticles)은 실험실 규모의 실험에서 11% 에너지 전환 효율을 나타내는 광양극 전극 물질로서 일반적으로 사용되었다. 또한, ZnO, SnO_2 및 Nb_2O_5 와 같은 다른 n-타입 금속 산화물 반도체가 염료감응형 태양전지의 광양극 물질로서 사용될 수도 있다. 특히, 와이드 밴드 갭(wide band gap; 3.37eV) 및 큰 엑시톤 결합 에너지(large exciton binding energy; 60 meV)를 가진 II-VI 반도체인 ZnO는 TiO_2 를 대체할 염료감응형 태양전지 광양극 물질의 유망 후보로서 상당한 주목을 끈다.

[0003] 하지만, 낮은 염료 재생 효율 뿐만 아니라 Zn^{2+} /염료 복합체의 축적으로 인해, ZnO 기반의 염료감응형 태양전지의 효율은 TiO_2 에 비해 여전히 낮다. 그럼에도 불구하고, ZnO는 TiO_2 보다 높은 전자 이동성과 합성에 있어서 큰 유연성(flexibility)을 갖기 때문에, 많은 연구자들은 여전히 ZnO 기반의 염료감응형 태양전지에 관심을 가진다.

[0004] 한편, 한국등록특허 제10-1117816호에서는 ZnO 나노로드들을 형성하는 단계, 및 상기 ZnO 나노로드들의 표면에 TiO_2 나노입자들을 형성하여, 상기 ZnO 나노로드들과 상기 TiO_2 나노입자들로 구성된 반도체층을 형성하는 단계를 포함하는 ZnO 나노구조체를 이용한 염료감응형 태양전지의 제조방법 및 이를 이용한 염료감응형 태양전지에 대해 개시하고 있으나, 바인더를 사용하지 않고 스퍼터링 증착을 이용한 나노구조의 ZnO 박막의 제조에 대해서

는 전혀 개시가 없다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0005] 본 발명은 바인더를 사용하지 않고 스퍼터링 증착을 이용한 나노 네트워크 구조의 ZnO 박막의 제조방법을 제공하는 데에 있다.
- [0006] 또한, 본 발명의 다른 목적은 상기 나노 네트워크 구조의 ZnO 박막을 포함한 염료감응형 태양전지를 제공하는 데에 있다.

과제의 해결 수단

- [0007] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 기판을 세정하여 준비하는 단계; 상기 기판을 진공챔버에 배치시키고, 상기 진공챔버에 불활성 가스를 유입시키는 단계; 상기 기판의 온도를 25 내지 200℃의 온도로 유지하면서 아연 타겟을 스퍼터링하여 증착시키는 단계; 및 상기 아연 타겟이 증착된 기판을 열처리하는 단계를 포함하는, 나노 네트워크 구조의 ZnO 박막의 제조방법을 제공한다.
- [0008] 상기 스퍼터링은 30 내지 100W의 정전력에서 수행할 수 있으며, 상기 열처리는 250 내지 450℃의 온도에서 1 내지 3 시간 동안 수행할 수 있다.
- [0009] 또한, 본 발명은 상기 제조방법에 의해 제조된 나노 네트워크 구조의 ZnO 박막을 제공한다.
- [0010] 또한, 본 발명은 상기 나노 네트워크 구조의 ZnO 박막을 포함하는 염료감응형 태양전지를 제공한다.

발명의 효과

- [0011] 본 발명에 따르면, 바인더나 전도성 물질의 사용 없이 간단한 DC 스퍼터링과 열처리를 통해 나노 네트워크 구조를 갖는 ZnO 박막을 제조할 수 있기 때문에 종래 ZnO 박막의 제조방법에 비해 제조공정이 간단할 뿐 아니라, 이렇게 얻어진 나노 네트워크 구조를 갖는 ZnO 박막은 넓은 표면적을 갖고 있어 염료감응형 태양전지(DSSC)에 적용할 경우 DSSC의 효율 또한 크게 향상될 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0012] 도 1은 25℃(a) 및 100℃(b)에서 FTO 기판 상에 증착된 Zn 박막의 FE-SEM 이미지를 나타낸 것이고,
 도 2는 본 발명의 일실시예에 따른 ZnO 박막의 XRD 패턴(a)과, 상기 ZnO 박막을 열처리한 ZnO 박막의 XRD 패턴(b)을 나타낸 것이고,
 도 3은 25℃에서 스퍼터링 증착된 ZnO 박막으로 이루어진 DSSC와 100℃에서 스퍼터링 증착된 ZnO 박막으로 이루어진 DSSC 각각의 광전류-전압 곡선을 나타낸 것이고,
 도 4는 DSSC의 성능에 대한 박막 두께의 영향을 분석한 것이고,
 도 5는 다른 두께를 갖는 스퍼터링-증착 ZnO 광전극을 이용한 DSSC의 $J-V$ 곡선(a)과, 다른 지속시간 동안 스퍼터링-증착된 ZnO 광전극을 이용한 DSSC 효율과 단락 전류 밀도의 변화(b)를 나타낸 것이고,
 도 6은 다른 지속시간 동안 스퍼터링-증착된 ZnO 광전극으로부터 분리된 염료 용액의 흡광도(a)와, 상기 흡광 분석의 강도와 단락 전류 밀도(J_{sc}) 간의 상관관계(b)를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0013] 이하, 본 발명을 보다 상세하게 설명한다.
- [0014] 본 발명은 기판을 세정하여 준비하는 단계; 상기 기판을 진공챔버에 배치시키고, 상기 진공챔버에 불활성 가스를 유입시키는 단계; 상기 기판의 온도를 25 내지 200℃의 온도로 유지하면서 아연 타겟을 스퍼터링하여 증착시키는 단계; 및 상기 아연 타겟이 증착된 기판을 열처리하는 단계를 포함하는, 나노 네트워크 구조의 ZnO 박막의 제조방법을 제공한다.
- [0015] 상기 기판으로는 FTO, ITO와 같은 전도성 기판 등을 사용할 수 있으며, 염산, 아세트론, 탈염수 또는 에탄올 등을

사용하여 세정할 수 있으며, 상기 불활성 가스로는 아르곤 가스, 질소 가스 등을 사용할 수 있다.

[0016] 상기 스퍼터링은 기판의 온도를 25 내지 200℃의 온도로 유지하면서 30 내지 100W의 정전력에서 수행할 수 있으며, 이때, 스퍼터링 조건이 상기 범위를 벗어나면 타겟입자들이 기판과의 밀착력이 떨어져 금방 벗겨지거나, 증착이 되지 않는 문제가 야기될 수 있다.

[0017] 그리고, 상기 열처리는 250 내지 450℃의 온도에서 1 내지 3 시간 동안 수행할 수 있으며, 이때, 열처리 조건이 상기 범위를 벗어나면 전자이동도에 영향을 미치는 ZnO의 결정성 형성 문제와 열에 의한 기판의 손실 문제가 야기될 수 있다.

[0018] 또한, 본 발명은 상기 제조방법에 의해 제조된 나노 네트워크 구조의 ZnO 박막을 제공한다.

[0019] 본 발명에 따라 얻어진 나노 네트워크 구조의 ZnO 박막의 두께는 5 내지 40 μm 일 수 있다.

[0020] 또한, 본 발명은 상기 나노 네트워크 구조의 ZnO 박막을 포함하는 염료감응형 태양전지를 제공한다.

[0021] 이하, 하기 실시예를 통해 본 발명을 보다 상세하게 설명한다. 다만, 이러한 실시예에 의해 본 발명이 한정되는 것은 아니다.

[0022] <실시예 1> ZnO 박막의 제조

[0023] ZnO 박막은 DC 스퍼터링 시스템을 이용하여 FTO 기판 상에 제조하였다. 이때, 상기 FTO 기판은 가시광에서 8 Ω /sq의 시트 저항성과 80% 투과성을 갖는 것으로 준비하였다. 스퍼터링 증착 전에 FTO 기판을 10 부피% HCl 용액에서 30분 동안 담근 후 초음파 수조에서 10분 동안 아세톤, 탈염수(deionized water; DI) 및 에탄올로 각각 세척하였다. 3인치의 직경, 0.25인치의 두께 및 99.99% 순도를 갖는 캐소드 Zn 타겟(Hanaro TR, Korea)을 소재인료로 사용하였다. 먼저, 진공챔버를 10⁻⁷ torr로 유지시킨 후, 상기 진공챔버에 공정가스로서 순수 아르곤을 50 mtorr 및 20 sccm(standard cubic centimeters per minute)로 도입시켰다. 그 후, 알루미늄 마스크를 이용하여 0.25cm²의 활성면적을 갖는 FTO 기판 상에 Zn 필름을 증착시켰다. 상기 증착은 30분 내지 3시간의 지속시간 동안 100W의 정전력에서 DC 스퍼터링하여 수행하였다. 스퍼터링 동안, FTO 기판의 온도는 25℃ 또는 100℃ 중 어느 하나로 유지되었으며, 증착된 Zn 박막은 튜브 전기로(TF-350, INTEC)를 이용하여 공기 하에서 450℃, 3시간 동안 열처리함으로써 ZnO로 성공적으로 변형되었다.

[0024] 이렇게 제조된 스퍼터-증착 Zn 및 ZnO 박막의 형성과 조성은 전계방출형 주사 전자 현미경(FE-SEM, JSM 6700F, JEOL, Japan)과 X-선 회절기(XRD)를 이용하여 분석하였다.

[0025] 도 1은 25℃ 및 100℃에서 FTO 기판 상에 증착된 Zn 박막의 FE-SEM 이미지를 나타낸 것으로서, 도 1a와 같이 Zn이 25℃의 온도에서 스퍼터링 증착될 경우에는 작은 과립으로 이루어진 필름 유사 구조를 얻은 반면, 도 1b와 같이 Zn이 100℃의 온도에서 스퍼터링 증착될 경우에는 높은 공극율을 갖는 랜덤 나노 네트워크 구조를 얻었다.

[0026] 도 2는 본 발명에 따른 ZnO 박막의 XRD 패턴(a)과 상기 ZnO 박막을 100℃에서 3시간 동안 열처리한 ZnO 박막의 XRD 패턴(b)을 나타낸 것으로서, 열처리에 의해 Zn 금속 피크는 완전히 사라지고 단지 명확한 ZnO 피크만이 관찰되었으며, 이는 Zn이 열처리에 의해 완전히 산화되어 ZnO로 변형됨을 의미한다.

[0027] <실시예 2> 염료감응형 태양전지(DSSC)의 제작

[0028] 앞서 얻어진 ZnO 박막을 DSSC의 광전극으로 사용하였다. 먼저, 준비된 ZnO 박막을 실온에서 2시간 동안 0.3 mM 루테튬(II) 535 비스-TBA (N719, Solaronix) 염료의 에탄올 용액에 담구었다. 그리고, 상대전극(counter electrode)은 FTO 기질 상에 Pt 선을 30mA에서 10초 동안 스퍼터-코터(108AUTO, CRESSINGTON)를 이용하여 코팅함으로써 준비하였다. ZnO 광전극과 상대전극의 가장자리는 스페이서(SX1170-60, Solaronix),를 이용하여 성공적으로 실링하였으며, 그후 아세트니트릴에 용해된 50 mM 트리아이오다이드를 갖는 요오드 기반 저점도 전해질을 상대전극의 2개의 작은 구멍에 주사기를 이용하여 주입시켰다. 마지막으로, DCCS의 성능 평가를 위하여, AM 1.5 simulated sunlight 하에서 100 mW/cm²(SAM-EI Electric XEC-301S solar simulator)로 컴퓨터 조절된 Keithley 2400 power source meter를 사용하여 DCCS의 광전류-전압(photocurrent-voltage; $J-V$) 곡선을 측정

하였다.

[0029] 도 3은 25℃에서 스퍼터링 증착된 ZnO 박막으로 이루어진 DSSC와 100℃에서 스퍼터링 증착된 ZnO 박막으로 이루어진 DSSC 각각의 광전류-전압 곡선을 나타낸 것으로서, 100℃에서 스퍼터링 증착된 ZnO 박막으로 이루어진 DSSC는 25℃에서 스퍼터링 증착된 ZnO 박막으로 이루어진 DSSC보다 훨씬 높은 에너지 변환 효율을 나타내었다 (1.09% vs 0.10%). DSSC의 성능 파라미터는 다음 표 1에 나타내었다.

표 1

	RT	100 °C
Eff. (%)	0.10	1.09
OCV (V)	0.61	0.66
J_{sc} (mA/cm ²)	0.36	3.04
FF	0.41	0.54

[0030]

[0031] 100℃에서 스퍼터링 증착된 ZnO 박막으로 이루어진 DSSC의 단락 전류 밀도는 25℃에서 스퍼터링 증착된 ZnO 박막으로 이루어진 DSSC의 그것보다 명확하게 높으며, 따라서 100℃에서 스퍼터링 증착된 ZnO 박막은 다공성 구조로 인하여 25℃에서 스퍼터링 증착된 ZnO 박막보다 더 넓은 내부표면적을 갖는 것을 알 수 있다.

[0032] DSSC의 성능에 대한 박막 두께의 영향을 100℃에서 스퍼터링 증착된 ZnO 박막을 이용하여 측정한 결과, 도 4와 같이 스퍼터링 시간이 증가함에 따라 10 μm/h의 성장속도로 3 μm에서 38 μm의 선형으로 ZnO 박막의 두께가 증가하였다.

[0033] 도 5에서 a는 다른 두께를 갖는 스퍼터링-증착 ZnO 광전극을 이용한 DSSC의 J-V 곡선을 나타낸 것으로서 표 2에 정리하였고, b는 다른 지속시간 동안 스퍼터링-증착 ZnO 광전극을 이용한 DSSC 효율과 단락 전류 밀도의 변화를 나타낸 것으로서, 단락 전류 밀도와 비례하여 필름 두께가 증가함에 따라 1.09%에서 1.82%로 DSSC의 전력 변환 효율이 증가하였다.

표 2

	0.5 h	1 h	2 h	3 h
Eff. (%)	1.09	1.23	1.38	1.82
OCV (V)	0.66	0.65	0.60	0.63
J_{sc} (mA/cm ²)	3.04	3.41	3.88	5.20
FF	0.54	0.56	0.59	0.55

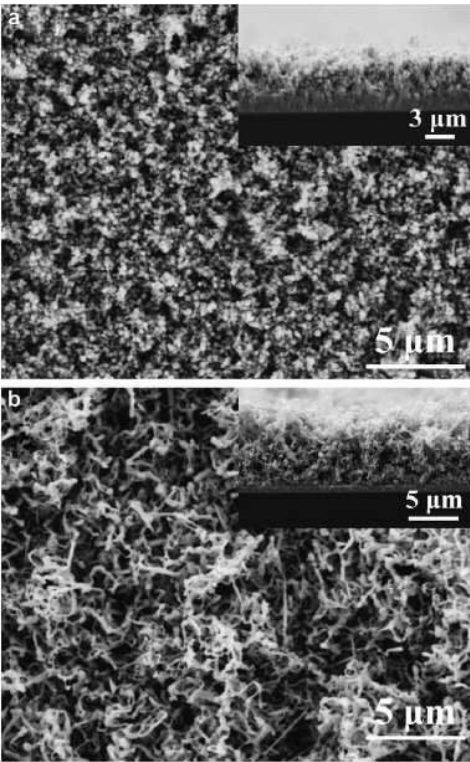
[0034]

[0035] 따라서, 효율의 증가는 염료를 흡수할 수 있는 표면적의 증가에 기인한 것으로 판단된다. 다양한 스퍼터링 시간을 이용하여 준비된 ZnO 박막을 염료에 담근 후, 상기 필름을 0.1 mM의 KOH를 포함한 10 ml의 DI에 담구어 염료를 제거하였다. 그후, 염료가 제거된 용액의 흡광도를 측정한 결과, 도 6a와 같이 보다 두꺼운 필름이 형성될수록 흡광도가 증가하였으며, 이로부터 ZnO 박막의 표면 상에 흡착된 염료 분자의 양은 필름 두께가 증가함에 따라 증가하는 것을 알 수 있었다. 그리고 500 nm의 피크 강도를 도 5a의 Jsc에 대해 프롯한 결과, 도 6b와 같이 효율의 증가가 염료를 흡착할 수 있는 표면적의 증가에 기인한 것임을 다시 한번 확인할 수 있었다.

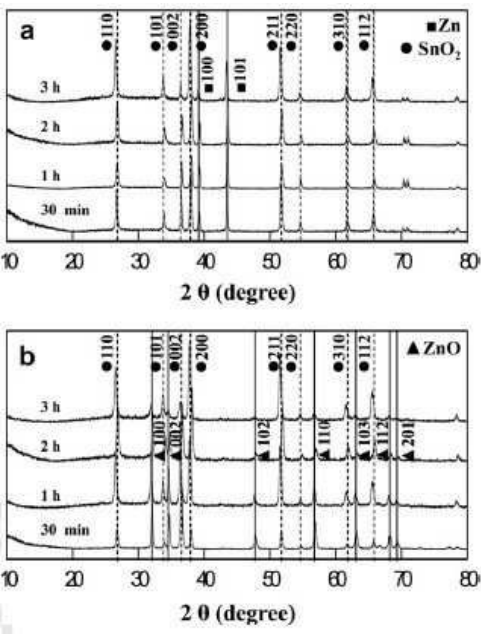
[0036] 본 발명은 한정된 실시예를 참고로 설명되었으나 이는 예시적인 것에 불과하며, 본 기술 분야의 통상의 지식을 가진 자라면 이로부터 다양한 변형 및 균등한 다른 실시예가 가능하다는 점을 이해할 것이다. 따라서, 본 발명의 진정한 기술적 보호 범위는 첨부된 특허청구범위의 기술적 사상에 의하여 정해져야 할 것이다.

도면

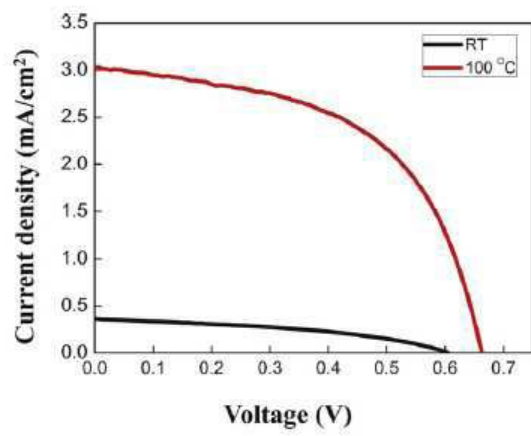
도면1



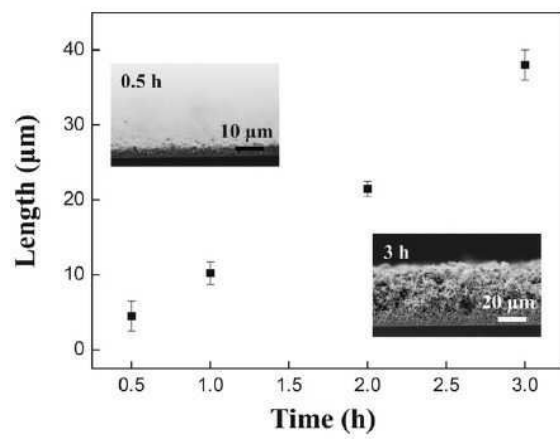
도면2



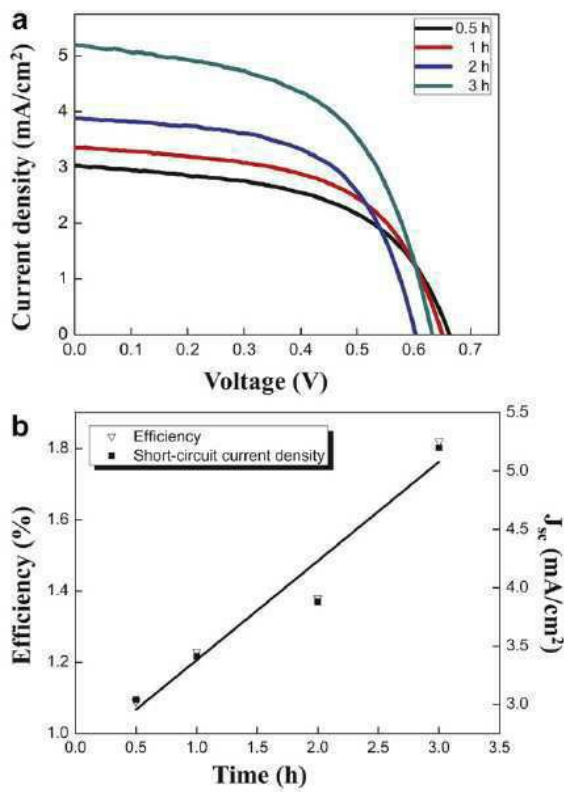
도면3



도면4



도면5



도면6

