



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2012-0001456
(43) 공개일자 2012년01월04일

(51) Int. Cl.

H01L 31/042 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2010-0062247

(22) 출원일자 2010년06월29일

심사청구일자 2010년06월29일

(71) 출원인

서강대학교산학협력단

서울특별시 마포구 백범로 35 (신수동, 서강대학교)

(72) 발명자

문준혁

서울특별시 구로구 경인로 382, 114동 402호 (개봉동, 한마을아파트)

조창열

인천광역시 연수구 해송로 143, 119동 1001호 (송도동, 송도웰카운티1단지)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인엠에이피에스

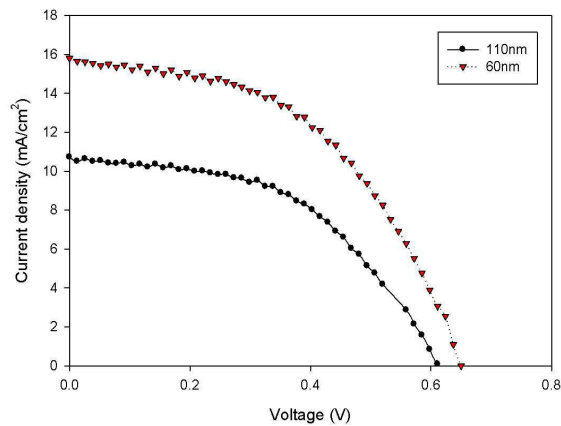
전체 청구항 수 : 총 23 항

(54) 광전극, 이의 제조 방법, 및 이를 포함하는 염료감응 태양전지

(57) 요약

광전극, 상기 광전극의 제조 방법, 및 상기 광전극을 포함하는 염료감응 태양전지에 관한 것으로서, 나노미터 내지 마이크로미터 범위의 기공이 연결된 3차원 다공성 광전극, 광간섭 리소그래피 및 콜로이드 입자의 자기조립법을 이용하여 상기 광전극을 제조하는 방법, 및 상기 광전극을 포함하는 염료감응 태양전지에 관한 것이다.

대표도 - 도8



(72) 발명자

진우민

부산광역시 해운대구 해운대로 428, 116동 904호
(우동, 동부울림픽타운)

강지환

서울특별시 마포구 백범로 35 (신수동,
서강대학교)

신주환

서울특별시 송파구 가락로18길 11-1 (송파동)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2010-0011024 / 2008-E-AP-HM-P-23-0000 / KRF-2008-

부처명 교육과학기술부(한국연구재단) / 한국에너지기술평가원 / 교육과학기술부(재단법인 한국연구재단)

연구관리전문기관

연구사업명 일반연구자지원사업 / 에너지자원인력양성사업 / 기초연구과제지원사업

연구과제명 광밴드갭에 의해 광흡수율이 극대화된 고효율 광촉매 연구 / 집적형 광자결정을 이용한 태양전지소자의 에너지효율향상 / 태양전지에 응용 가능한 3차원 광자결정기반의 계층구조 제조 및 특성연구

기여율

주관기관 서강대학교 / 서강대학교산학협력단 / 서강대학교산학협력단

연구기간 2010년 05월 01일 ~ 2013년 04월 30일 / 2008년 08월 01일 ~ 2011년 07월 31일 / 2008년 11월 01일 ~ 2010년 10월 31일

특허청구의 범위

청구항 1

전도성 투명 기관 상에 포토레지스트 층을 형성하고;

상기 포토레지스트 층에 3차원 광간섭 패턴을 조사하는 것을 포함하는 광간섭 리소그래피를 이용하여 3차원 다공성 포토레지스트 패턴을 형성하고;

상기 3차원 다공성 포토레지스트 패턴의 기공 내에 고분자 콜로이드 입자를 삽입하여 고분자 콜로이드 자기조립체를 형성하고;

상기 고분자 콜로이드 자기조립체가 형성된 3차원 다공성 포토레지스트 패턴 내로 전이금속 산화물 전구체를 주입하고; 및

가열 소성 공정을 이용하여 상기 포토레지스트 패턴 및 상기 고분자 콜로이드 자기조립체를 제거하여 복수의 다공성 전이금속 산화물 구형 구조체를 포함하는 3차원 다공성 전이금속 산화물 층을 형성하는 것:

을 포함하는, 광전극의 제조 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 포토레지스트 층을 형성하기 전에 상기 전도성 투명 기관 상에 차단층을 형성하는 것을 추가 포함하는, 광전극의 제조 방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 3차원 다공성 포토레지스트 패턴의 기공의 크기는 수십 나노미터 내지 수 마이크로미터 범위인, 광전극의 제조 방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 고분자 콜로이드 입자의 크기는 상기 3차원 다공성 포토레지스트 패턴의 기공의 크기보다 작은 것인, 광전극의 제조 방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 3차원 광간섭 패턴은 단순입방구조, 면심입방구조 또는 체심입방구조를 가지는 것인, 광전극의 제조 방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 포토레지스트 층은 포지티브 타입(positive type)의 포토레지스트 레지스트 또는 네거티브 타입(negative type) 포토레지스트를 포함하는 것인, 광전극의 제조 방법.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 3차원 다공성 포토레지스트 패턴을 형성하는 것은, 노광후 베이킹(post-exposure baking) 및 현상(development) 공정을 추가 포함하는 것인, 광전극의 제조 방법.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 3차원 다공성 포토레지스트 패턴의 기공의 크기는 상기 3차원 광간섭 패턴의 조사 시간에 의하여 조절되는 것인, 광전극의 제조 방법.

청구항 9

제 7 항에 있어서,

상기 3차원 다공성 포토레지스트 패턴의 기공의 크기는 상기 노광후 베이킹 시간에 의하여 조절되는 것인, 광전극의 제조 방법.

청구항 10

제 1 항에 있어서,

상기 전이금속 산화물 전구체는 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 화합물을 포함하는 것인, 광전극의 제조 방법.

청구항 11

제 1 항에 있어서,

상기 고분자 콜로이드 입자는 폴리스타이렌(PS), 폴리메틸메싸크릴레이트(PMMA), 폴리스타이렌/폴리디비닐벤젠(PS/DVB = polystyrene/divinylbenzene), 폴리아미드, 폴리(부틸메타크릴레이트-디비닐벤젠)(PBMA) 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함하는 것인, 광전극의 제조 방법.

청구항 12

제 1 항에 있어서,

상기 고분자 콜로이드 자기조립체를 형성하는 것은, 상기 3차원 다공성 포토레지스트 패턴에 상기 고분자 콜로이드 입자가 분산된 용액을 코팅하는 것을 포함하는 공정에 의하여 수행되는 것인, 광전극의 제조 방법.

청구항 13

제 1 항에 있어서,

상기 3차원 다공성 포토레지스트 패턴의 기공 내에 고분자 콜로이드 입자를 삽입하기 전에, 상기 3차원 다공성 포토레지스트 패턴의 기공 표면을 친수성으로 개질하는 것을 추가 포함하는, 광전극의 제조 방법.

청구항 14

제 1 항 내지 제 13 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 3차원 다공성 전이금속 산화물 층에 감광성 염료를 흡착시키는 것을 추가 포함하는, 광전극의 제조 방법.

청구항 15

전도성 투명 기판 상; 및

상기 전도성 투명 기판 상에 형성된, 복수의 다공성 전이금속 산화물 구형 구조체를 포함하는 3차원 다공성 전이금속 산화물 층;

을 포함하는, 광전극.

청구항 16

제 15 항에 있어서,

상기 복수의 다공성 전이금속 산화물 구형 조립체들 사이의 기공들이 서로 연결되어 있으며, 상기 구형 구조체 각각의 내부의 기공들이 서로 연결되어 있는 것인, 광전극.

청구항 17

제 15 항에 있어서,

상기 전도성 투명 기판과 상기 3차원 다공성 전이금속 산화물 층 사이에 형성된 차단층을 추가 포함하는, 광전극.

청구항 18

제 15 항에 있어서,

상기 복수의 다공성 전이금속 산화물 구형 구조체는 단순입방구조, 면심입방구조 또는 체심입방구조로 배열되어 있는 것인, 광전극.

청구항 19

제 15 항에 있어서,

상기 다공성 전이금속 산화물 구형 구조체 각각에 포함된 기공의 크기는 10 nm 내지 300 nm인, 광전극.

청구항 20

제 15 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 산화물을 포함하는 것인, 광전극.

청구항 21

제 15 항 내지 제 20 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 3차원 다공성 전이금속 산화물 층에 흡착된 감광성 염료를 추가 포함하는, 광전극.

청구항 22

제 21 항에 따른 광전극, 상기 광전극에 대향되는 상대 전극, 및 상기 광전극과 상기 상대 전극 사이에 위치하는 전해질을 포함하는 염료감응 태양전지.

청구항 23

광전극, 상기 광전극에 대향되는 상대 전극, 및 상기 광전극과 상기 상대전극 사이에 위치하는 전해질을 포함하는 염료감응 태양전지의 제조 방법에 있어서,

제 14 항에 따른 방법에 의하여 상기 광전극을 제조하고;

상기 광전극에 이격되어 상대전극을 대향시키고;

상기 광전극과 상기 상대전극 사이에 전해질을 주입하는 것;

을 포함하는, 염료감응 태양전지의 제조 방법.

명세서

기술분야

[0001] 본원은 광전극, 상기 광전극의 제조 방법, 및 상기 광전극을 포함하는 염료감응 태양전지에 관한 것으로서, 보다 상세하게는, 나노미터 내지 마이크로미터 범위의 기공이 연결된 3차원 다공성 광전극, 광간섭 리소그래피 및 콜로이드 입자의 자기조립법을 이용하여 상기 광전극을 제조하는 방법, 및 상기 광전극을 포함하는 염료감응 태양전지에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 일반적으로 태양전지는 태양에너지를 전기에너지로 변화시키는 소자이다. 태양전지는 무한한 에너지원인 태양 광을 이용해 전기를 생산하는 것으로서, 이미 우리 생활에 널리 이용되고 있는 실리콘 태양전지가 대표적이며, 최근 차세대 태양전지로 염료감응 태양전지가 연구되고 있다.

[0003] 염료감응 태양전지는 스위스의 그라첼(Gratzel) 등에 의하여 발표된 것이 대표적이며 [미국등록특허 제 5350644 호], 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] 염료감응 태양전지에서 산화물 전극은 일반적으로 다공성 메조기공을 갖는 이산화티타늄 전극이 많이 사용되며, 일반적으로 이산화티타늄 나노입자를 코팅하여 얻어진다. 메조기공은 비표면적을 증가시켜 염료흡착을 증가시켜 궁극적으로 광-전기 변환효율을 높일 수 있다.

[0005] 다공성 이산화티타늄 구조체의 제조는 나노입자의 코팅뿐만 아니라 최근에 주형법을 통해서도 이루어지고 있으며, 주형법은 계면활성제 및 고분자 나노입자 등의 자기조립을 통해 틀을 만들고, 이산화티타늄을 주입하고, 틀을 제거하여 다공성 이산화티타늄 구조를 획득하는 방법이다 [Advanced Functional Materials 2009, 19, p1913-1099].

[0006] 그러나, 이러한 방법은 기공 제어의 재현성이 떨어지며 또한 비교적 오랜 시간(수시간)의 기공형성의 시간이 필요

요하다는 문제점이 있다. 또한 메조기공은 작인 크기로 인해 전해질 주입시 침투가 용이하지 않으며 이것은 고분자 또는 젤 형태의 전해질 주입시 문제가 된다.

[0007] 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. 또한, 광전극의 비표면적의 극대화를 위한 메조기공의 형성뿐만 아니라 잘 연결된 기공구조, 또한 전해질 주입 등을 용이하게 하고, 또한 부가적으로 산란에 의한 광흡수효율을 증가시킬 수 있는 매크로 크기의 기공구조를 적절히 포함하는 광전극 구조의 개발이 요구되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명자들은, 나노미터 내지 마이크로미터 범위의 기공이 연결된 3차원 다공성 전이금속 산화물 층을 포함하는 광전극을 광간섭 리소그래피 및 콜로이드 입자의 자기조립법을 이용한 간단한 공정에 의하여 용이하게 제조할 수 있음을 발견하여 본원을 완성하였다. 이에, 본원은, 나노미터 내지 마이크로미터 범위의 기공이 연결된 3차원 다공성 광전극, 광간섭 리소그래피 및 콜로이드 입자의 자기조립법을 이용하여 상기 광전극을 제조하는 방법, 및 상기 광전극을 포함하는 염료감응 태양전지에 관한 것이다.

과제의 해결 수단

[0009] 상술한 기술적 과제를 달성하기 위한 기술적 수단으로서, 본원의 일 측면은, 하기를 포함하는, 광전극의 제조 방법을 제공한다:

[0010] 전도성 투명 기판 상에 포토레지스트 층을 형성하고;

[0011] 상기 포토레지스트 층에 3차원 광간섭 패턴을 조사하는 것을 포함하는 광간섭 리소그래피를 이용하여 3차원 다공성 포토레지스트 패턴을 형성하고;

[0012] 상기 3차원 다공성 포토레지스트 패턴의 기공 내에 고분자 콜로이드 입자를 삽입하여 고분자 콜로이드 자기조립체를 형성하고;

[0013] 상기 고분자 콜로이드 자기조립체가 형성된 3차원 다공성 포토레지스트 패턴 내로 전이금속 산화물 전구체를 주입하고; 및

[0014] 가열 소성 공정을 이용하여 상기 포토레지스트 패턴 및 상기 고분자 콜로이드 자기조립체를 제거하여 복수의 다공성 전이금속 산화물 구형 구조체를 포함하는 3차원 다공성 전이금속 산화물 층을 형성함.

[0015] 상기 제조 방법에 의하여 형성되는 상기 3차원 다공성 전이금속 산화물 층은 상기 복수의 다공성 전이금속 산화물 구형 구조체를 포함하며, 상기 구형 조립체들 사이의 기공들이 서로 연결되어 있으며, 또한, 상기 복수의 다공성 전이금속 산화물 구형 구조체 각각의 내부의 기공들도 서로 연결되어 있을 수 있다. 상기 복수의 다공성 전이금속 산화물 구형 구조체 각각의 내부의 기공은 상기 고분자 콜로이드 입자의 크기에 의하여 조절가능하며, 예를 들어, 메조기공일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0016] 예시적 구현예에 있어서, 상기 광전극의 제조 방법은, 상기 포토레지스트 층을 형성하기 전에 상기 전도성 투명 기판 상에 차단층을 형성하는 것을 추가 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0017] 예시적 구현예에 있어서, 상기 3차원 다공성 포토레지스트 패턴의 기공의 크기는 수십 나노미터 단위 내지 수 마이크로미터 단위 범위일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 3차원 다공성 포토레지스트 패턴의 기공의 크기는 10 nm 내지 10 μ m, 또는 10 nm 내지 5 μ m, 또는 10 nm 내지 1 μ m, 또는 50 nm 내지 약 10 μ m, 또는 100 nm 내지 약 10 μ m범위에서 조절될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0018] 예시적 구현예에 있어서, 상기 고분자 콜로이드 입자의 크기는 상기 3차원 다공성 포토레지스트 패턴의 기공의 크기보다 작은 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0019] 예시적 구현예에 있어서, 상기 3차원 광간섭 패턴은 단순입방구조, 면심입방구조 또는 체심입방구조를 가지는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

- [0020] 예시적 구현예에 있어서, 상기 3차원 다공성 포토레지스트 패턴을 형성하는 것은, 노광후 베이킹(post-exposure baking) 및 현상(development) 공정을 추가 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0021] 예시적 구현예에 있어서, 상기 3차원 다공성 포토레지스트 패턴의 기공의 크기는 상기 3차원 공간섭 패턴의 조사 시간에 의하여 조절되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0022] 예시적 구현예에 있어서, 상기 전이금속 산화물 전구체는 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 화합물을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0023] 예시적 구현예에 있어서, 상기 고분자 콜로이드 입자는 폴리스타이렌(PS), 폴리메틸메싸크릴레이트(PMMA), 폴리스타이렌/폴리디비닐벤젠(PS/DVB = polystyrene/divinylbenzene), 폴리아미드, 폴리(부틸메타크릴레이트-디비닐벤젠) (PBMA) 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0024] 예시적 구현예에 있어서, 상기 고분자 콜로이드 자기조립체를 형성하는 것은, 상기 3차원 다공성 포토레지스트 패턴에 상기 고분자 콜로이드 입자가 분산된 용액을 코팅하는 것을 포함하는 공정에 의하여 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 일 구현예에 있어서, 상기 고분자 콜로이드 입자가 분산된 용액의 코팅은 스핀 코팅에 의하여 수행될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 스핀 코팅의 속도를 조절하거나 또는 상기 캐스팅 방법의 수행 시 사용되는 상기 고분자 콜로이드 용액의 양을 조절함으로써 상기 고분자 콜로이드 자기조립체의 크기를 조절할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 일 구현예에 있어서, 약 100 nm 내지 200 nm 크기의 콜로이드 입자의 경우 3000 RPM, 100 nm 크기의 콜로이드 입자의 경우 2000 RPM으로 3 차례 이상 스핀코팅하여 상기 고분자 콜로이드 자기조립체를 형성할 수 있다.
- [0025] 예시적 구현예에 있어서, 상기 가열 소성은 사용되는 상기 전이금속 산화물 전구체가 그의 대응 산화물로 전환되기에 충분한 온도에서 수행되며, 이러한 소성 온도는, 예를 들어, 400℃ 내지 600℃의 온도에서 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않고, 당업자가 적의 선택할 수 있다.
- [0026] 예시적 구현예에 있어서, 상기 다공성 전이금속 산화물 구형 구조체 각각의 크기는 상기 사용되는 고분자 콜로이드 입자의 크기에 따라 조절될 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 고분자 콜로이드 입자의 크기는 약 10 nm 내지 300 nm일 수 있으며, 이 경우 수득되는 상기 다공성 전이금속 산화물 구형 구조체 각각에 포함된 기공은 상기 고분자 콜로이드 입자의 크기와 동일한 10 nm 내지 300 nm 범위 또는 이와 거의 동일한 범위의 크기를 가질 수 있다. 예를 들어, 경우에 따라, 상기 다공성 전이금속 산화물 구형 구조체 각각에 포함된 기공의 일부는 상기 가열 소성 과정에 의한 약간의 부피 수축으로 인하여 상기 고분자 콜로이드 입자의 크기보다 약 10% 이하 또는 약 5% 이하 정도 작은 크기를 가질 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0027] 예시적 구현예에 있어서, 상기 전이금속 산화물 전구체는 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 화합물을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0028] 예시적 구현예에 있어서, 상기 광전극의 제조 방법은, 상기 3차원 다공성 포토레지스트 패턴의 기공 내에 고분자 콜로이드 입자를 삽입하기 전에, 상기 3차원 다공성 포토레지스트 패턴의 기공 표면을 친수성으로 개질하는 것을 추가 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0029] 예시적 구현예에 있어서, 상기 광전극의 제조 방법은, 상기 3차원 다공성 전이금속 산화물 층에 감광성 염료를 흡착시키는 것을 추가 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0030] 본원의 다른 측면은, 전도성 투명 기관 상; 및 상기 전도성 투명 기관 상에 형성된, 복수의 다공성 전이금속 산화물 구형 구조체를 포함하는 3차원 다공성 전이금속 산화물 층;을 포함하는, 광전극을 제공한다.
- [0031] 예시적 구현예에 있어서, 상기 복수의 다공성 전이금속 산화물 구형 구조체들 사이의 기공들이 서로 연결되어 있으며, 상기 구형 구조체 각각의 내부의 기공들이 서로 연결되어 있는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0032] 예시적 구현예에 있어서, 상기 전도성 투명 기관과 상기 3차원 다공성 전이금속 산화물 층 사이에 형성된 차단층을 추가 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

- [0033] 예시적 구현예에 있어서, 상기 복수의 다공성 전이금속 산화물 구형 구조체는 단순입방구조, 면심입방구조 또는 체심입방구조로 배열되어 있는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0034] 예시적 구현예에 있어서, 상기 다공성 전이금속 산화물 구형 구조체 각각의 크기는 상기 사용되는 고분자 콜로이드 입자의 크기에 따라 조절될 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 고분자 콜로이드 입자의 크기는 약 10 nm 내지 300 nm일 수 있으며, 이 경우 수득되는 상기 다공성 전이금속 산화물 구형 구조체 각각에 포함된 기공은 상기 고분자 콜로이드 입자의 크기와 동일한 10 nm 내지 300 nm 범위 또는 이와 거의 동일한 범위의 크기를 가질 수 있다.
- [0035] 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 산화물을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0036] 예시적 구현예에 있어서, 상기 광전극은, 상기 3차원 다공성 전이금속 산화물 층에 흡착된 감광성 염료를 추가 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0037]
- [0038] 본원의 또 다른 측면은, 상기 광전극, 상기 광전극에 대향되는 상대 전극, 및 상기 광전극과 상기 상대 전극 사이에 위치하는 전해질을 포함하는 염료감응 태양전지를 제공한다.
- [0039] 본원의 또 다른 측면은, 상기 광전극의 제조 방법에 따라 광전극을 제조하고;
- [0040] 상기 광전극에 이격되어 상대 전극을 대향시키고; 상기 광전극과 상기 상대 전극 사이에 전해질을 주입하는 것:을 포함하는, 염료감응 태양전지의 제조 방법을 제공한다.

발명의 효과

- [0041] 전술한 본원의 과제 해결 수단에 의하면, 3차원 광간섭 리소그래피 및 고분자 콜로이드 자기조립법을 이용한 공정을 통하여 다양한 기공을 가지며 이들 기공이 서로 연결되어 있는 3차원의 기공 구조를 갖는 다공성 전이금속 산화물 층을 포함하는 광전극을 단시간에 용이하게 제조할 수 있다. 이러한 광전극은 비표면적이 증가하고 다양한 크기의 서로 연결된 기공들을 가짐으로써 태양전지용 광전극으로서 효율적으로 이용될 수 있으며, 특히, 상기 광전극에 염료를 흡착시켜 염료감응 태양전지용 광전극으로서 효율적으로 사용할 수 있다. 또한, 3차원 광간섭 리소그래피를 이용함으로써 조사하는 간섭광의 세기 및 조사 조건에 따라 다양한 형태의 기공을 정밀하게 제어하여 상기 다공성 전이금속 산화물층을 형성하여 광전극을 형성함으로써, 최적화된 광전극을 제조할 수 있고, 또한 이러한 광전극을 염료감응 태양전지에 효율적으로 이용할 수 있다. 또한 주입하는 콜로이드 입자의 크기를 조절하여 메조기공의 크기를 쉽게 제어할 수 있다.
- [0042] 상기 광전극은 나노미터 내지 마이크로미터 단위의 기공 크기를 갖는 3차원의 기공 구조를 형성함으로써, 광산란 유도가 가능하여 광흡수율을 증가시킬 수 있고 특히 가시광선의 광산란을 극대화 할 수 있어 염료감응 태양전지의 효율을 증가시킬 수 있다. 또한, 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

- [0043] 도 1a 내지 도 1f는 본원의 일 실시예에 따른 광전극의 제조 방법을 나타내는 모식도이고,
- 도 2는 본원의 일 실시예에 따른 광전극의 제조 방법을 나타내는 순서도이고,
- 도 3은 본원의 일 실시예에 따른 염료감응 태양전지의 구성도이고,
- 도 4는 본원의 일 실시예에 따른 3차원 리소그래피(광간섭 리소그래피)의 개념도이고,
- 도 5는 본원의 일 실시예에 따른 광간섭 리소그래피를 통해 형성된 3차원 기공을 포함하는 포토레지스트 패턴의 전자 현미경 사진이고,

도 6a 내지 6c는 본원의 일 실시예에 따른 공간섭 리소그래피를 통해 형성된 토리지스트와 포토레지스트 패턴 내에 콜로이드 입자가 침투되어 조립된 상태를 나타내는 전자 현미경 사진이고,

도 7a 내지 7c는 본원의 일 실시예에 따른 공간섭 리소그래피를 통해 형성된 포토레지스트와 스핀코팅법을 이용한 콜로이드 입자의 조립법을 회생층으로 하여 형성된 이산화티타늄 광전극의 전자현미경 사진이고,

도 8은 본원의 일 실시예에 따른 공간섭 리소그래피를 통해 형성된 광전극을 포함하는 염료감응 태양전지의 광전류-전압 특성 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0044] 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.
- [0045] 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.
- [0046] 이하 첨부된 도면을 참고하여 본원을 상세히 설명하기로 한다.
- [0047] 도 1a 내지 도 2를 참조하여, 본원의 일 실시예에 따른 염료감응 태양전지용 광전극의 제조 방법에 대하여 설명하도록 한다.
- [0048] 도 1a 내지 1e는 본원의 일 실시예에 따른 광전극 제조 방법의 모식도이다. 또한, 도 2는 본원의 일 실시예에 따른 광전극의 제조 방법을 나타내는 순서도이다.
- [0049] 단계 S200은 전도성 투명 기판(10) 상에 포토레지스트 층을 형성하는 단계이다. 단계 S200에서는, 도 1에 도시된 바와 같이, 먼저, 예를 들어, 유리 기판 또는 투명 고분자 기판 상에 투명 전극을 증착하여 전도성 투명 기판(10)을 마련한다(도 1a). 여기서, 상기 투명 고분자 기판의 재료로는, 예를 들어, 폴리에틸렌테레프탈레이트(poly ethylene terephthalate, PET), 폴리에틸렌 나프탈레이트(poly ethylene naphthalate, PEN), 폴리카보네이트(poly carbonate, PC), 폴리프로필렌(poly propylene, PP), 폴리 이미드(poly imide, PI), 트리아세틸 셀룰로오스(tri acetyl cellulose, 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, ZnO-(Ga₂O₃ 또는 Al₂O₃), 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 전도성 금속 산화물을 포함하며, 보다 바람직하게는 전도성, 투명성 및 내열성이 우수한 SnO₂ 또는 비용면에서 저렴한 ITO를 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0050] 단계 S200에서는 전도성 투명 기판(10) 상에 산화물을 일정한 두께로 코팅하여 차단층(미도시)을 형성할 수 있다. 차단층의 재료, 차단층을 형성하기 위한 열처리 횟수나 조건 등은 본원의 목적을 달성할 수 있는 범위 내에서 다양하게 변형 가능하다. 예를 들어, 상기 차단층은, 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 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 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.
- [0051] 단계 S202에서는 포토레지스트층(12)에 3차원 간섭 패턴을 조사하여 3차원 다공성 포토레지스트 패턴을 형성한다. 필요한 경우, 상기 3차원 간섭 패턴을 조사 후 노광후 베이킹 및 현상 과정을 추가 수행하여 3차원 다공성 포토레지스트 패턴을 형성할 수 있다.
- [0052] 단계 S202에서는, 전도성 투명 기판(10) 상에 일정한 두께의 포토레지스트층(12)을 형성하고(도 1b), 형성된 포

트레이지스트층(12)에 3차원 간섭 패턴을 조사하여 3차원 다공성 포토레이지스트 패턴(14)을 형성할 수 있다(도 1c).

[0053] 단계 S202에서, 코팅된 포토레이지스트층(12)의 두께는 제조하고자 하는 광전극의 두께에 따라 조절될 수 있으며, 예를 들어, 약 10 μm 내지 30 μm 의 두께로 형성될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 또한, 상기 포토레이지스트는 전도성 투명 기판에 코팅하거나, 상기 전도성 투명 기판(10)에 수 나노미터로 코팅된 이산화티타늄과 같은 차단층 상에 코팅할 수도 있다.

[0054] 또한, 단계 S202에서는, 광로차가 부여된 복수의 평행광으로 이루어지는 간섭 패턴을 조사하여, 광간섭 리소그래피 방식으로 포토레이지스트층(12)에 3차원의 다공성 패턴(14)을 형성할 수 있다. 또한, 도 3에 도시된 바와 같이, 4개의 평행광을 이용하여 형성된 3차원 간섭 패턴을 포토레이지스트층(12)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 광간섭 리소그래피를 통해 형성된 3차원 다공성 패턴이 형성된 포토레이지스트를 전자 현미경으로 촬영한 사진을 도 5에 도시하였다.

[0055] 이 경우, 포토레이지스트층(12)에 형성된 패턴(14)은 예를 들어, 상기 패턴의 기공이 단순입방구조, 면심입방구조 또는 체심입방구조로 배열된 3차원 광결정 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.

[0056] 이러한 3차원 광결정 구조에서 상기 패턴 내 기공의 크기 및 연결은 3차원 광간섭 리소그래피 조건을 달리하여 자유롭게 제어할 수 있으며, 기존의 나노 입자 배열을 통한 기공 제어의 한계를 극복할 수 있다. 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.

[0057] 포토레이지스트층(12)은 광반응에 의해 가교 또는 용해도가 변화하는 다양한 고분자 포토레이스 용액을 사용하여 형성될 수 있으며, 네거티브(negative) 타입 및 포지티브(positive) 타입의 포토레이지스트가 모두 사용 가능하다.

[0058] 단계 S204는 3차원 다공성 포토레이지스트 패턴(14) 내에 고분자 콜로이드 입자(16)의 자기조립체를 형성하는 단계이다(도 1d). 콜로이드 입자(16)는 구형태와 입자의 균일도를 충족하고, 높은 온도를 가하였을 때, 기화되어 날아간다면 상기 조건을 충족하는 어떤 입자를 사용하여도 무방하다. 예를 들어, 상기 고분자 콜로이드 입자(16)는 폴리스타이렌(PS), 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA), 폴리스타이렌/폴리디비닐벤젠 (PS/DVB = polystyrene/divinylbenzene), 나일론 6(Nylon 6) 등과 같은 폴리아미드, 폴리(부틸메타크릴레이트-디비닐벤젠)(PBMA), 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함하는 고분자 콜로이드 입자(16)를 포함하는 것일 수 있다. 상기 고분자 콜로이드 자기조립체를 형성하는 것은, 상기 3차원 다공성 포토레이지스트 패턴에 상기 고분자 콜로이드 입자(16)가 분산된 용액을 코팅하는 것을 포함하는 공정에 의하여 수행될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 고분자 콜로이드 입자(16)가 분산된 용액에 포함되는 용매로서 물과 알코올의 혼합 용매 등의 휘발성 용매를 사용할 수 있다. 상기 고분자 콜로이드 입자(16)가 분산된 용액 중 분산된 고분자 콜로이드의 농도는 20 중량% 이상의 고농도로 분산된 것을 사용할 수 있으며, 이로 인하여 상기 고분자 콜로이드 용액의 도포 후 단시간 내에 건조시킬 수 있다. 이때 고농도의 콜로이드 입자(16)의 경우 저장 안전성이 좋지 않을 수 있으므로 계면활성제를 추가할 수 있다. 또한, 전도성 투명 기판(10) 또는 수 나노미터로 코팅된 이산화티타늄과 같은 차단층 상에 상기 고분자 콜로이드 입자(16)를 코팅하기 전에 플라즈마 세정 등을 통해 상기 기판 또는 차단층 표면을 세척하면 고분자 콜로이드 입자(16)의 퍼짐성을 좋게 할 수 있다. 콜로이드 입자(16)를 삽입하는 것은 소수성의 성질을 가지는 광간섭 패턴에 황산 처리 또는 O_2 플라즈마 처리를 통해, 광간섭 패턴에 친수성의 성질을 갖는 개질변화를 한 후, 물 용매에 분산되어 있는 콜로이드 입자(16)들을 패턴(14) 근방에 떨어뜨려, 콜로이드 입자(16)들이 패턴의 기공 내에 침입하게 할 수 있다. 상기 콜로이드 입자(16)를 조립하는 것은 스핀 코팅 또는 캐스팅 방법에 의하여 수행될 수 있다.

[0059] 단계 S206은 3차원 다공성 포토레이지스트 패턴 내로 전이금속 산화물 전구체 용액(18)을 주입하는 단계이다(도 1e).

- [0060] 단계 S206에서는, 3차원의 기공이 형성된 포토레지스트 패턴 내에 전이금속 산화물 전구체 용액(18)을 주입하고 수분 간 건조시킬 수 있다. 이 경우, 솔-젤 반응을 일으킬 수 있는 전이금속 산화물 전구체가 사용될 수 있다. 상기 고분자 콜로이드 자기조립 결정층 내로 전이금속 산화물 전구체 용액(18)을 주입할 때 상기 전도성 투명 기판을 진공으로 고정하는 것을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0061] 단계 S208은 가열 소정 공정을 이용하여 상기 포토레지스트 패턴 및 상기 고분자 콜로이드 자기조립체를 제거하여 복수의 다공성 전이금속 산화물 구형 구조체를 포함하는 3차원 다공성 전이금속 산화물 층(20)을 형성하는 단계이다(도 1e).
- [0062] 단계 S208에서는, 포토레지스트(12)를 제거하는 동시에 다공성 구조를 형성할 수 있다. 예를 들어, 400℃ 이상의 온도에서 10분 이상 소결하여 다공성 전이금속 산화물층(20)을 형성할 수 있다. 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. 전이금속 산화물층(20)으로서, 예를 들어, 이산화티타늄을 이용할 수 있으며, 특히, 상기 소결에 의하여 아나타제(anatase) 결정성을 갖는 이산화티타늄을 제조하는 것이 바람직하다.
- [0063] 상기 제조 방법에 의하여 형성되는 상기 3차원 다공성 전이금속 산화물 층(20)은 상기 복수의 다공성 전이금속 산화물 구형 구조체를 포함하며, 상기 구형 조립체들 사이의 기공들이 서로 연결되어 있으며, 또한, 상기 복수의 다공성 전이금속 산화물 구형 구조체 각각의 내부의 기공도 서로 연결되어 있을 수 있다.
- [0064] 다공성 구조는 리소그래피 조건과 콜로이드 입자의 크기 변화를 달리하여 기공의 크기 및 연결을 자유롭게 제어할 수 있으며, 기존의 나노입자배열을 통한 기공 제어의 한계를 극복할 수 있다. 또한 다공성 구조는 광간섭 방법으로 형성된 크게 수백 나노미터 기공이 형성되어, 전해질을 도포할 때 원활하게 기공을 채울 수 있는 장점이 있고, 수십 나노미터에서 수백 나노미터까지의 크기를 가지는 콜로이드 입자를 삽입시켜, 작은 기공을 추가적으로 형성, 광전극의 비표면적을 넓힐 수 있는 장점이 있다.
- [0065] 이후에, 다공성 전이금속 산화물층(20) 상에 감광성 염료를 흡착시키는 단계를 추가 포함하여 광전극을 형성할 수 있다. 예를 들어, 상기와 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, $\text{Ru}(\text{etc bpy})_2(\text{NCS})_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ 타입을 사용할 수 있다. 여기서 etc는 $(\text{COOEt})_2$ 또는 $(\text{COOH})_2$ 로서 다공질막(예를 들어, TiO_2) 표면과 결합 가능한 반응기이다. 또한, 유기 색소 등을 포함하는 염료가 사용될 수도 있는데, 이러한 유기 색소로는, 예를 들어, 쿠마린(coumarin), 포피린(porphyrin), 키산틴(xanthene), 리보플라빈(riboflavin), 트리페닐메탄(triphenylmethan) 등이 있다. 본원의 일 실시예에 따른 이산화티타늄 광전극을 전자 현미경으로 촬영한 사진은 도 5에 도시되어 있다.
- [0066] 상기와 같은 방법으로 제조된 광전극(10)을 포함하는 본원의 일 실시예에 따른 염료감응 태양전지(1)는, 도 4에 도시된 바와 같이, 전도성 투명 기판(10)과 광감응 염료가 흡착된 다공성 전이금속 산화물층(20)을 포함하는 광전극(30); 전도성 투명 기판(40)과 전도층(50)을 포함하는 상대 전극(60); 전해질(70); 및, 밀봉부(80)를 포함할 수 있다.
- [0067] 전도성 투명 기판(10)과 다공성 전이금속 산화물층(20) 사이에는 필요한 경우 차단층(미도시)이 형성될 수 있다. 차단층은 산화물을 포함할 수 있으며, 전도성 투명 기판(10)과 다공성 전이금속 산화물층(20) 사이에 접착력을 강화하는 역할을 할 수 있다. 또한, 다공성 전이금속 산화물층(20)에는 복수의 염료 분자가 흡착되어 있다.
- [0068] 광전극(30)을 형성함에 있어서 사용되는 전도성 투명 기판(10)은 투명한 반도체 전극용 기판 상에 전도성의 투명 전극이 형성되어 있는 구조를 갖는다.
- [0069] 반도체 전극용 기판으로는 투명한 유리 기판 또는 유연성을 갖는 투명 고분자 기판이 사용될 수 있으며, 예를 들어, 상기 고분자 기판의 재료로는 폴리에틸렌테레프탈레이트(poly ethylene terephthalate, PET), 폴리에틸렌 나프탈레이트(poly ethylene naphthalate, PEN), 폴리카보네이트(poly carbonate, PC), 폴리프로필렌(poly propylene, PP), 폴리이미드(poly imide, PI), 트리아세틸 셀룰로오스(tri acetyl cellulose, TAC), 또는 이들의 공중합체 등을 들 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 또한, 상기 반도체 전극용 기판은 Ti, In, Ga 및

Al로 이루어진 군에서 선택된 물질로 도핑될 수 있다. 이러한 반도체 전극용 기판 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 비유 면에서 저렴한 ITO를 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 여기서, 전도성 투명 기판(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.

[0070] 다공성 전이금속 산화물층(20)에는 복수의 염료 분자가 흡착될 수 있다. 다공성 전이금속 산화물층(20)의 기공은, 예를 들어, 전체적으로 단순입방구조, 면심입방구조 또는 체심입방구조로 배열될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 즉, 다공성 전이금속 산화물층(20)은 3차원 다공성을 갖는 구조로 마련될 수 있다. 다공성 전이금속 산화물층(20)의 기공은 3차원 단순입방구조, 면심입방구조 또는 체심입방구조를 가짐에 따라 3차원 광 결정체(photonic crystal)를 형성하여 광증폭 효과를 기대할 수 있다. 구체적으로, 일정한 규칙을 갖는 다공성의 3차원 단순입방구조, 면심입방구조 또는 체심입방구조의 기공에 의하여 효과적인 전자 전달 통로가 형성되어 염료감응 태양전지의 광전 변환 효율이 향상된다. 또한, 상기 3차원 기공을 통하여 점성이 높은 고분자 또는 고체 전해질의 침투에 효율적인 통로를 제공해 줌으로써 염료감응 태양전지의 전기 안정성이 향상된다.

[0071] 한편, 상기 3차원 기공 구조를 가지는 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. 예를 들어, 상기 다공성 전이금속 산화물층(20)은 이산화티타늄을 포함하는 경우, 이러한 이산화티타늄은 전자 전달 능력이 좋은 아나타제(anatase) 결정성을 갖는 것을 선택하여 사용하는 것이 바람직하다.

[0072] 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.

[0073] 상대전극(60)은 광전극(30)에 대향하여 배치되어 있다. 상대전극(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. 상대전극(60)을 형성하는 반도체 전극용 기판은 유리 기판이거나 투명 고분자 기판일 수 있다. 상기 투명 고분자 기판으로서, 예를 들어, 폴리에틸렌테레프탈레이트(poly ethylene terephthalate, PET), 폴리에틸렌 나프탈레이트(poly ethylene naphthalate, PEN), 폴리카보네이트(poly carbonate, PC), 폴리프로필렌(poly propylene, PP), 폴리 이미드(poly imide, PI), 트리아세틸 셀룰로오스(tri acetyl cellulose, 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.

[0074] 광전극(30)의 염료가 흡착된 다공성 전이금속 산화물 층(20)에 대향 배치되는 상대전극(60)의 일면에 전도층(50)이 형성될 수 있다. 예를 들어, 상기 전도층(50)은 산화-환원 쌍(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 상대전극(60)의 일면에 형성된 전도층(50)은 반사도가 높을수록 효율이 우수하므로, 반사율이 높은 재료를 선택하는 것이 좋다.

[0075] 광전극(30)과 상대전극(60) 사이에는 전해질(70)이 주입되어 있다. 상기 전해질(30)은 예를 들어, 요오드화물(iodide)을 포함하며, 산화, 환원에 의해 상대 전극으로부터 전자를 받아 전자를 잃었던 염료분자에 받은 전자를 전달하는 역할을 수행한다. 도 4에서는 편의상 전해질(70)을 하나의 층으로 도시하였으나, 실제로는 광전극

(30)의 기공 내부로 균일하게 분산되어 있을 수 있다. 예를 들어, 전해질의 제조 방법은 다음과 같다. 상기 전해질(70)은 전해액으로 이루어지며, 상기 전해액은 요오드화물(iodide)/삼요오드화물(triiodide) 쌍으로서 산화, 환원에 의해 상대전극(60)으로부터 전자를 받아 염료 분자에 전달하는 역할을 수행한다. 예를 들어, 상기 전해질로서는 요오드를 아세토니트릴에 용해시킨 용액 등을 사용할 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니며, 홀 전도 기능이 있는 것이라면 어느 것이나 제한없이 사용할 수 있다. 또는, 상기 전해질로서는 0.7 M 1-부틸-3-메틸이미다졸륨 요오드화물(1-butyl-3-methylimidazolium iodide = BMI), 0.03 M 요오드(Iodine, I_2), 0.1 M 과니디움 티오사이아네이트(Guanidium thiocyanate, GSCN), 0.5 M 4-tert-부틸피리딘(tert-butylpyridine, TBP)) 등 4개의 시약을 아세토나이트릴(CAN)과 발레노나이트릴(VN) 혼합액(부피비 85 : 15)에 용해하여 제조하여 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0076] 광전극(30)과 상대전극(60)의 가장 자리에는 전해질(70)이 새어 나오지 않도록 밀봉부(80)가 형성될 수 있다. 밀봉부(80)는 열가소성 고분자물질을 포함하며, 열 또는 자외선에 의하여 경화된다. 구체적인 예로, 밀봉부(80)는 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.

[0077] [실시예]

[0078] 유리기관 상에 전도성 투명전극이 형성하여 전도성 투명 기관을 형성하였다. 상기 전도성 투명 기관 상에 이산화티타늄을 포함하는 차단층을 형성하였다. 구체적으로, 스핀 코팅 방법을 적용하여, 전도성 투명 기관에 0.1 M $TiCl_4$ 수용액을 스핀코팅하여 형성하였다. 차단층 상에는 광전극이 형성되어 있고, 염료분자가 흡착되어 있다. 여기에서 광전극은 콜로이드 입자가 삽입된 공간섭 리소그래피로 패턴이 역전된 구조로 되어 있으며, 다공성으로 형성되었다. 이와 같이, 리소그래피에 의해 형성된 기공의 평균 지름은 100 nm 초과 내지 10 μm 이하의 범위이며, 콜로이드 입자에 의해 형성된 기공의 지름은 20 nm 내지 300 nm 이하의 범위였다.

[0079] 공간섭 리소그래피에 의한 포토레지스트 패턴의 형성을 위하여, 먼저, 네가티브 포토레지스트인 SU-8을 도포하고 이때 스핀코팅을 적용하며 RPM에 따라 수십 μm 의 두께 조절이 가능하도록 하여 상기 차단층 상에 2000 RPM을 적용 후, 2번 스핀 코팅하여, 8 μm 의 두께를 갖도록 SU-8을 도포하였다. 그리고, 95℃ 핫플레이트(hot plate)에서 3분 동안 열처리 한 후, 488 nm 파장의 레이저를 사면을 갖는 사다리꼴 형태의 프리즘에 굴절시켜, 1초간 3차원 공간섭 패턴을 조사하였다. 노광 후 베이킹(post-expose baking) 과정을 95℃ 핫플레이트에서 실시한 후 유기용매를 이용하여 가교되지 않은 SU-8 포토레지스트 부분을 용해시켜 제거하고 2-프로판올(2-propanol)을 이용하여 불순물을 씻어 내어 공간섭 리소그래피 패턴을 형성하였다 (도 5).

[0080] 공간섭 리소그래피 패턴의 기공 내에 콜로이드 입자의 침투는 스핀 코팅 방법을 이용하였다. 콜로이드 입자로 폴리스타이렌 입자를 사용하였으며, 입자의 지름이 각각 60 nm, 80 nm, 110 nm가 되는 콜로이드 입자를 사용하였다. 공간섭 리소그래피의 패턴에 콜로이드 입자를 떨어뜨려, 패턴 내부로 콜로이드를 침투시켰다. 2000 RPM에 30초간 스핀 코팅하였다. 도 6a 내지 6c는 공간섭 리소그래피 법으로 형성된 포토레지스트와 상기 포토레지스트 패턴 내에 콜로이드 입자가 삽입되어 조립된 상태를 나타내는 전자 현미경 표면 사진이다. 도 6a 내지 6c에서 콜로이드 입자의 직경은 각각 60 nm, 80 nm, 110 nm이었다.

[0081] 광전극의 형성을 위하여 상기 콜로이드 입자가 주입된 포토레지스트 패턴에 이산화티타늄 전구체를 주입하였다. 상기 이산화티타늄 전구체는 솔-젤 반응을 일으킬 수 있는 용액 상태의 전구체 또는 용매에 희석된 것을 사용하였으며, 구체적으로, 상기 이산화티타늄 전구체로 에탄올과 물을 용매로 사용한 1 M 사염화티타늄($TiCl_4$) 수용액을 사용하였다. 상기 포토레지스트 패턴에 상기 이산화티타늄 전구체를 주입한 뒤 500℃의 가열 소성 공정을 1 시간 동안 실시하여 상기 콜로이드 입자가 주입된 포토레지스트 패턴을 제거함으로써 다공성 이산화티타늄 층을 포함하는 광전극을 형성하였다.

[0082] 이어서, 상기 광전극에 포함되는 이산화티타늄 표면에 염료를 흡착하였다. 상기 염료로는 루테늄계 염료분자인 N719 염료를 Dyesol 회사로부터 구입하여 사용하였다. N719를 무수 에탄올(anhydrous ethanol)에 분산시켜 0.5 mM의 농도로 맞추어 리소그래피로 만든 광전극을 하루 동안 담가 상기 염료를 흡착시킨 후 세척 및 건조하여, 염료가 흡착된 다공성 이산화티타늄층을 포함하는 광전극을 제조하였다. 도 7a 내지 도 7c는 상기 포토레지스트 패턴과 콜로이드 자기조립층을 제거하여 다공성 이산화티타늄 층을 포함하는 광전극의 전자 현미경 사진이다. 상기 제조 방법에 의하여 형성되는 상기 3차원 다공성 이산화티타늄 층은 복수의 다공성 이산화티타늄 구형 구조체를 포함하며, 상기 구형 조립체들 사이의 기공들이 서로 연결되어 있으며, 또한, 상기 복수의 다공성

이산화티타늄 구형 구조체 각각의 내부에도 기공들이 서로 연결되어 있다. 도 7a 내지 도 7c에서 복수의 다공성 이산화티타늄 구형 구조체 내의 기공의 직경은 각각 약 60 nm, 80 nm, 110 nm이었다.

[0083] 한편, 전도성 투명 기판에 평행하게 배치되어 있는 반대전극은 유리 기판에 투명전극이 형성한 후, 백금층을 형성하여 상대전극을 제조하였다. 구체적으로, 백금층의 형성은 염화백금산(H_2PtCl_6) 용액을 전도성 투명 기판에 붓을 이용해 바르고 130℃ 핫플레이트에 놓고 용매를 증발시켰으며, 450℃에서 30분 동안의 열처리를 하여 백금층을 형성하여 상기 상대전극을 제조하였다.

[0084] 이어서, 상기 광전극과 백금이 도포된 상대전극 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, 0.1 M의 리튬요오드화물(Lithium iodide), 0.05 M 아이오딘(Iodine), 0.5 M의 4-터트부틸피리딘(4-tertbutylpyridine, TBP)을 아세토니트릴(Acetonitrile)에 용해 시킨 후 사용하였으며, 전해질 용액이 새어 나오지 않도록 하기 위해 25 μm 두께의 설린(Surlin)을 밀봉부로서 사용하였다.

[0085] 상기 실시예에 따라 제조된 염료감응 태양전지를 AM 1.5, 100 mW/cm² 조건에서 전류밀도(J_{sc}), 전압(V_{oc}), 충전 계수(FF) 및 에너지 변환효율(EFF.) 값을 측정하였고, 그 결과는 도 8 및 하기 표 1에 나타난 바와 같다.

표 1

메조공극직경(nm)	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF	Eff. (%)
60	0.65	15.80	0.49	5.03
110	0.62	10.73	0.49	3.24

[0086]

[0087] 또한, 본원에 따른 3차원 공간섭 리소그래피 및 콜로이드 입자 자기조립법에 의해 형성된 다공성 이산화티타늄 층을 이용하여 제조된 광전극을 포함하는 염료감응 태양전지의 광 전류-전압 특성을 도 8에 도시하였다.

[0088] 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.

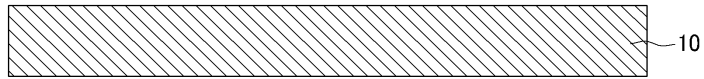
[0089] 본원의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본원의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

부호의 설명

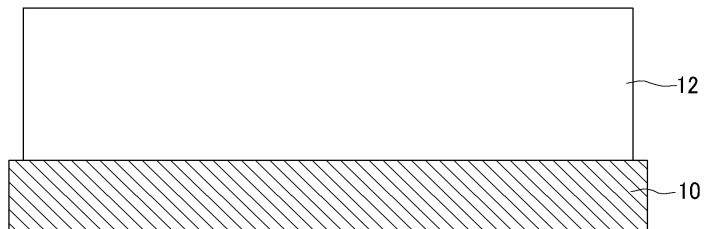
- [0090]
- 1: 염료감응 태양전지
 - 10: 전도성 투명 기판
 - 12: 포토레지스트층
 - 14: 3차원 다공성 포토레지스트 패턴
 - 16: 고분자 콜로이드 입자
 - 18: 전이금속 산화물 전구체 용액
 - 20: (광감응 염료가 흡착된) 다공성 전이금속 산화물층
 - 30: 광전극
 - 40: 전도성 투명 기판
 - 50: 전도층
 - 60: 상대전극
 - 70: 전해질
 - 80: 밀봉부

도면

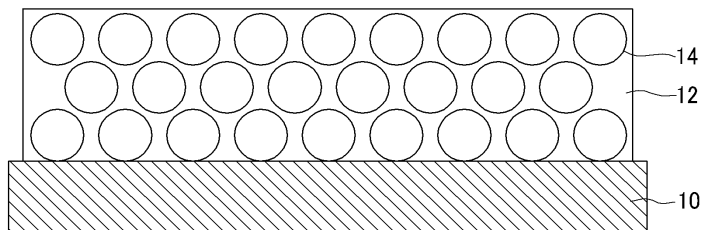
도면1a



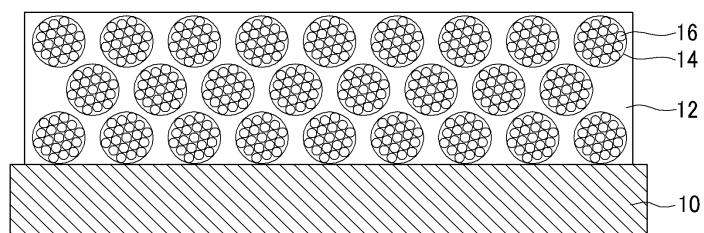
도면1b



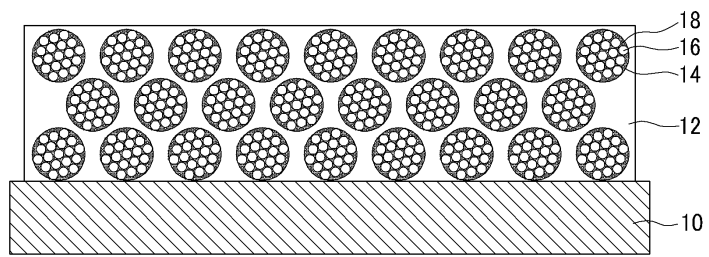
도면1c



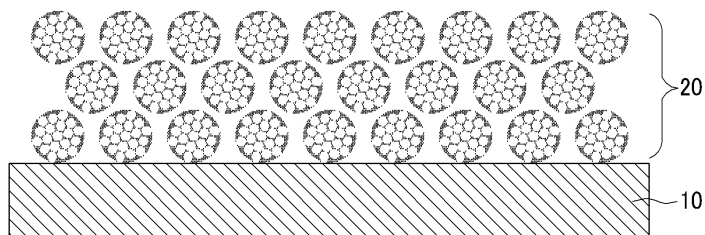
도면1d



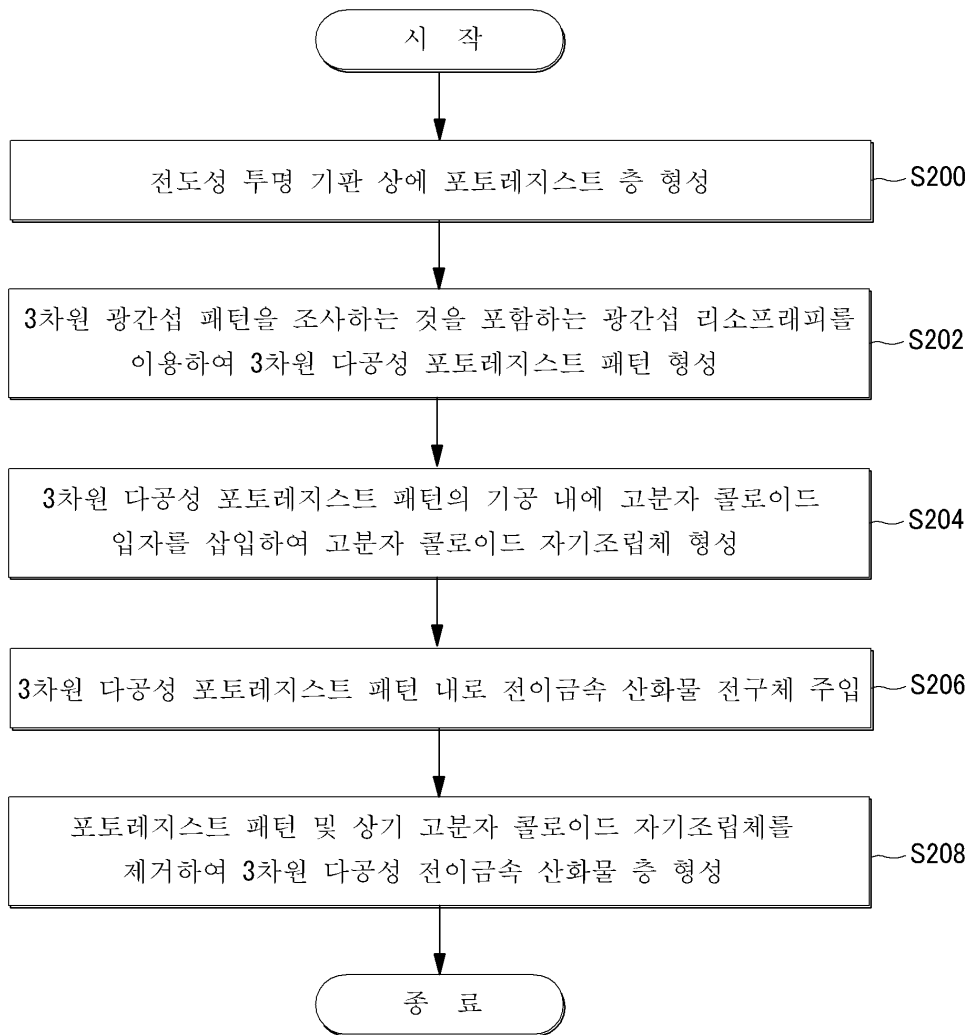
도면1e



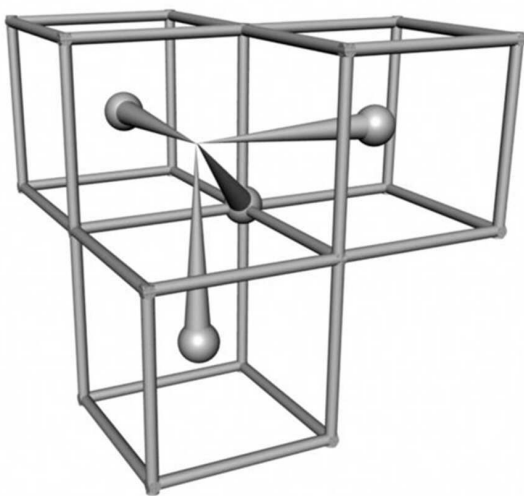
도면1f



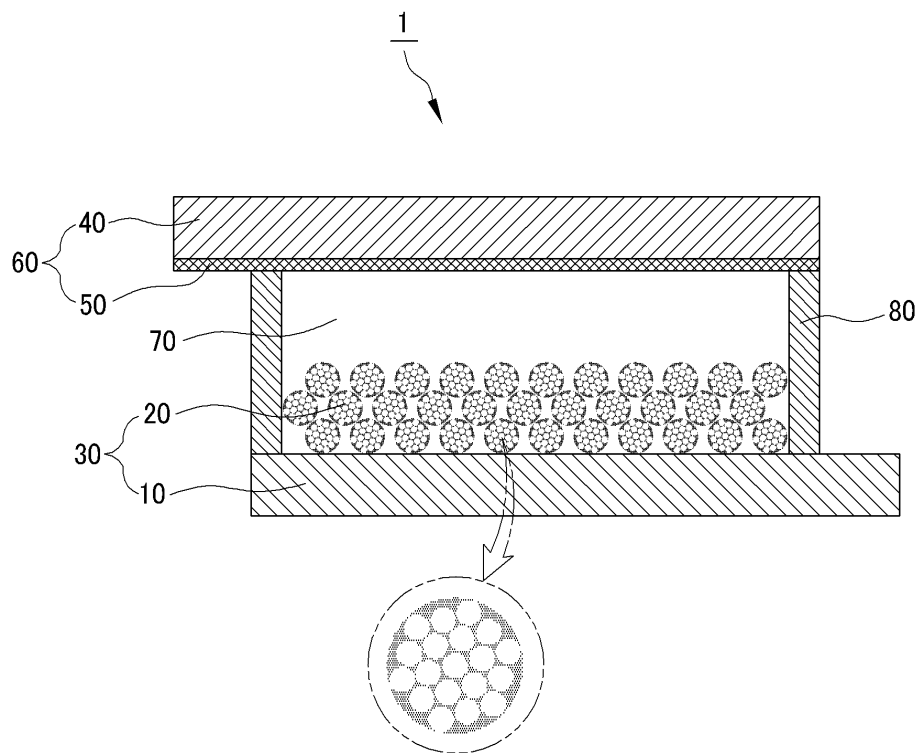
도면2



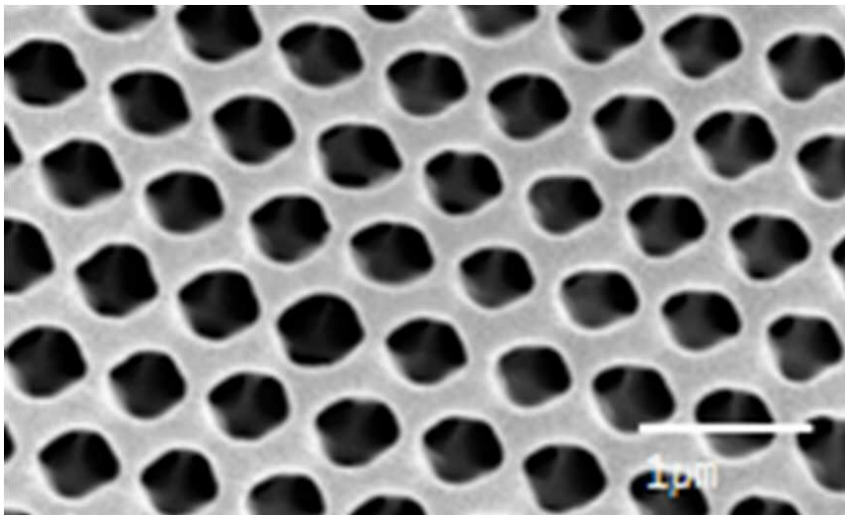
도면3



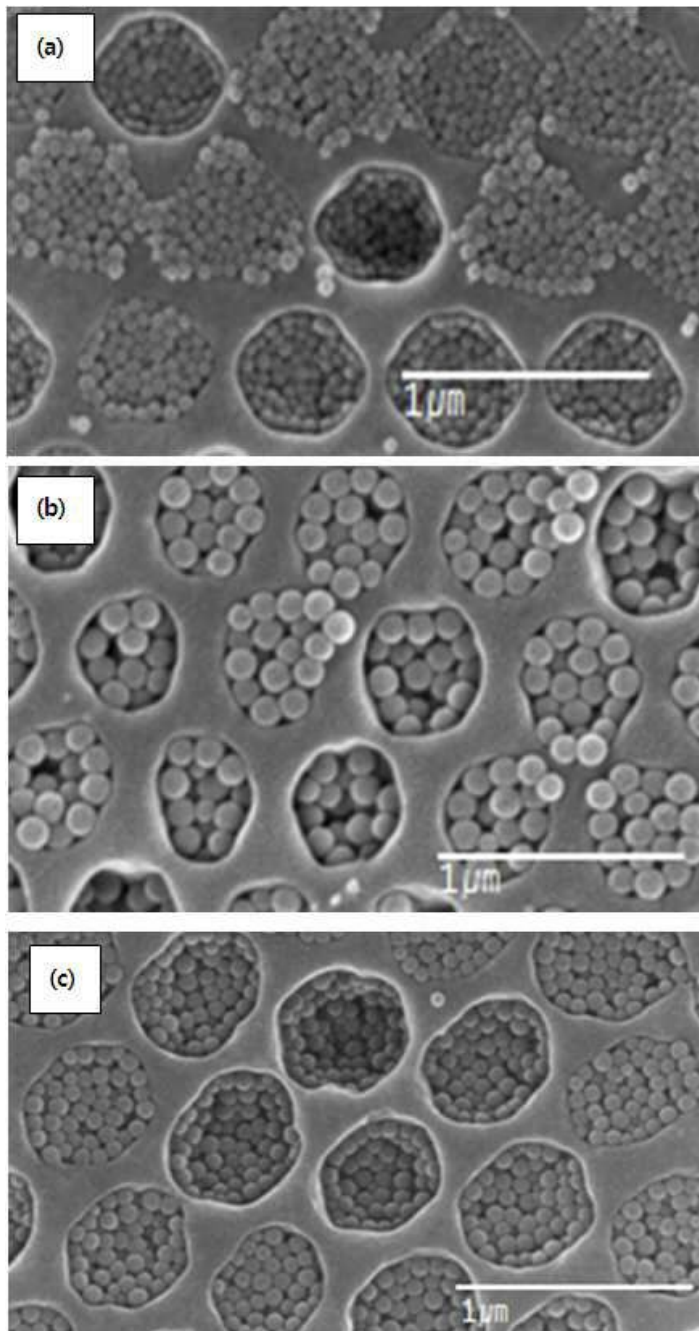
도면4



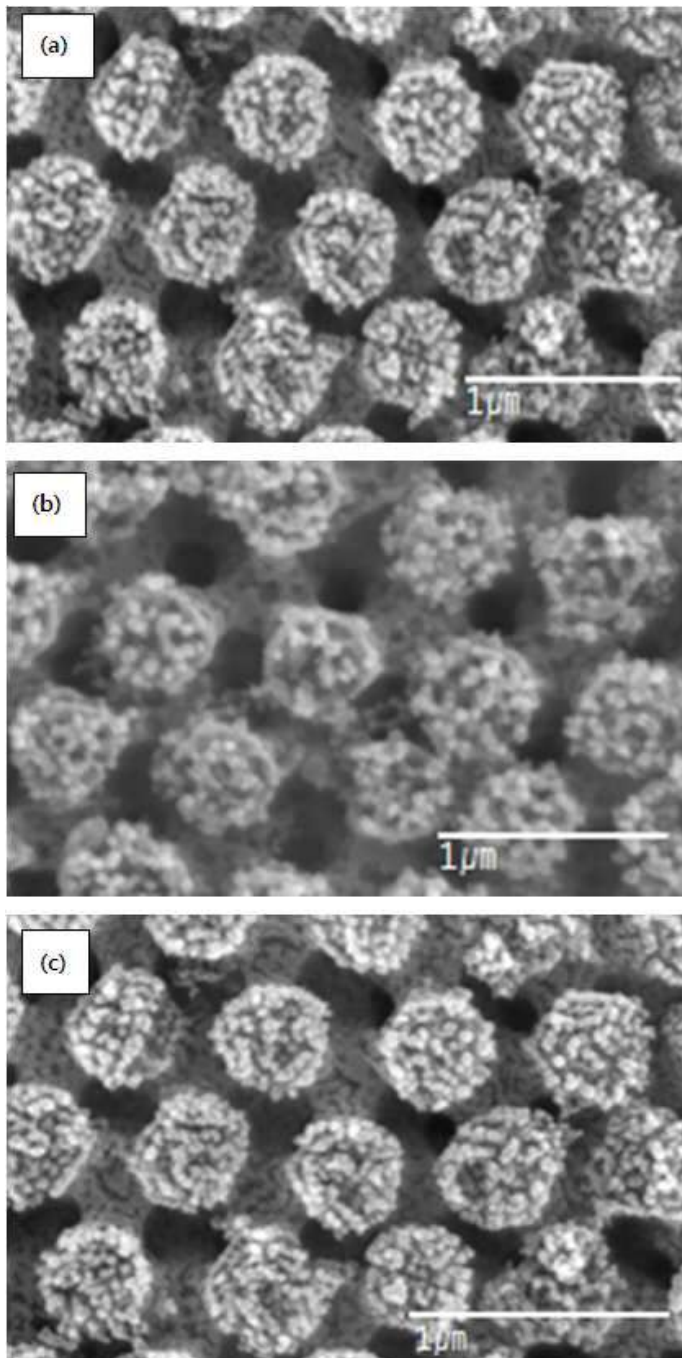
도면5



도면6



도면7



도면8

