



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0136122  
(43) 공개일자 2016년11월29일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
H01G 9/20 (2006.01) H01L 31/18 (2006.01)  
(52) CPC특허분류  
H01G 9/2072 (2013.01)  
H01G 9/2059 (2013.01)  
(21) 출원번호 10-2015-0069885  
(22) 출원일자 2015년05월19일  
심사청구일자 2015년05월19일

(71) 출원인  
부경대학교 산학협력단  
부산광역시 남구 신선로 365 (용당동,  
부경대학교)  
(72) 발명자  
원용선  
부산광역시 남구 유엔로183번길 38 ,401호(대연  
동, 한지봉원룸)  
정건영  
서울특별시 서초구 신반포로 270, 142동 1701호(  
반포1동, 반포자이아파트)  
(74) 대리인  
이성수

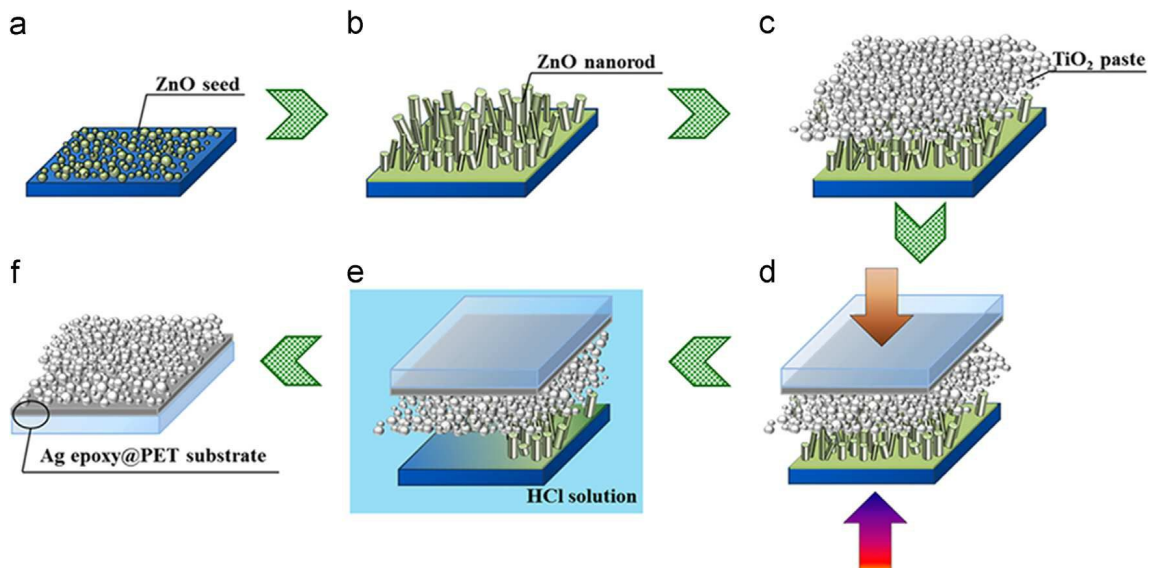
전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 발명의 명칭 플렉시블 광전극, 그 제조 방법 및 이를 포함하는 염료 감응 태양전지

### (57) 요약

본 발명은 염료 흡착층, 전도성 입자 함유 에폭시 필름 층 및 플렉시블 폴리머 기판의 순서로 적층된 적층체를 포함하는 플렉시블 광전극과, 이를 포함하는 염료 감응 태양전지, 및 (a) 캐리어에 분리층을 형성하는 단계, (b) 분리층 위에 염료 흡착층을 형성하는 단계, (c) 염료 흡착층 위에 전도성 입자 함유 에폭시 수지가 코팅된 플렉시블 폴리머 기판을, 전도성 입자 함유 에폭시 수지 코팅 면이 염료 흡착층과 접하도록 배치하고 가열 압착하는 단계 및 (d) 캐리어 및 분리층을 제거하는 단계를 포함하는 플렉시블 광전극의 제조 방법에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

*H01G 9/2095* (2013.01)

*H01L 31/022425* (2013.01)

*H01L 31/18* (2013.01)

*Y02E 10/542* (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 C-D-2013-1261

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 일반연구자지원\_기본연구

연구과제명 유리기관을 사용하지 않는 배면집전형 대면적 염료감응형 태양전지 제작

기 여 율 1/1

주관기관 부경대학교

연구기간 2013.11.01 ~ 2016.10.31

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

염료 흡착층, 전도성 입자 함유 에폭시 필름 층 및 플렉시블 폴리머 기판의 순서로 적층된 적층체를 포함하는 플렉시블 광전극.

#### 청구항 2

제1항에 있어서,

상기 전도성 입자는 금, 은, 백금, 구리 및 알루미늄으로 구성된 군에서 1종 이상 선택되는 금속의 나노입자인 플렉시블 광전극.

#### 청구항 3

제1항에 있어서,

상기 염료 흡착층은 나노결정 산화물로 이루어진 것인 플렉시블 광전극.

#### 청구항 4

제3항에 있어서,

상기 산화물은  $TiO_2$ ,  $Nb_2O_5$ ,  $WO_3$ ,  $SnO_2$  및  $MgO$ 로 구성된 군에서 1종 이상 선택되는 것인 플렉시블 광전극.

#### 청구항 5

제1항에 있어서,

상기 폴리머는 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌나프탈레이트, 폴리이미드, 하이드로카본 폴리머, 셀룰로오스, 폴리카보네이트 및 폴리스티렌으로 구성된 군에서 1종 이상 선택되는 것인 플렉시블 광전극.

#### 청구항 6

제1항에 있어서,

상기 염료 흡착층과 플렉시블 폴리머 기판은 전도성 입자 함유 에폭시 필름 층에 의하여 접착되어 있는 것인 플렉시블 광전극.

#### 청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 하나의 항에 따른 플렉시블 광전극을 포함하는 염료 감응 태양전지.

#### 청구항 8

(a) 캐리어에 분리층을 형성하는 단계,

(b) 분리층 위에 염료 흡착층을 형성하는 단계,

(c) 염료 흡착층 위에 전도성 입자 함유 에폭시 수지가 코팅된 플렉시블 폴리머 기판을, 전도성 입자 함유 에폭시 수지 코팅 면이 염료 흡착층과 접하도록 배치하고 가열 압착하는 단계, 및

(d) 캐리어 및 분리층을 제거하는 단계

를 포함하는 플렉시블 광전극의 제조 방법.

#### 청구항 9

제8항에 있어서,

상기 캐리어는 유리 기판, 금속 기판 및 실리콘 기판으로 구성된 군에서 선택되는 것인 플렉시블 광전극의 제조 방법.

#### 청구항 10

제8항에 있어서,

상기 분리층은 약산성 용액에 용해되는 금속 산화물로 이루어진 것인 플렉시블 광전극의 제조 방법.

#### 청구항 11

제10항에 있어서,

상기 단계 (a)는 약산성 용액에 용해되는 금속 산화물의 시드(seed) 층을 캐리어 위에 형성하고 수열법으로 금속 산화물 나노로드로 성장시키는 것인 플렉시블 광전극의 제조 방법.

#### 청구항 12

제10항에 있어서,

상기 단계 (a)는 약산성 용액에 용해되는 금속 산화물 나노 입자의 페이스트를 캐리어 위에 도포하고 열처리하는 것인 플렉시블 광전극의 제조 방법.

#### 청구항 13

제10항에 있어서,

상기 단계 (a)에서 형성되는 분리층은 약산성 용액에 용해되는 금속 산화물 나노입자의 페이스트 또는 금속 산화물 나노로드인 플렉시블 광전극의 제조 방법.

#### 청구항 14

제10항 내지 제13항 중 어느 하나의 항에 있어서,

상기 금속 산화물은 ZnO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 및 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>로 구성된 군에서 선택되는 1종 이상 선택되는 것인 플렉시블 광전극의 제조 방법.

#### 청구항 15

제8항에 있어서,

상기 단계 (b)에서 형성되는 염료 흡착층은 나노결정 산화물로 이루어진 것인 플렉시블 광전극의 제조 방법.

#### 청구항 16

제15항에 있어서,

상기 산화물은 TiO<sub>2</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, WO<sub>3</sub>, SnO<sub>2</sub> 및 MgO로 구성된 군에서 1종 이상 선택되는 것인 플렉시블 광전극의 제조 방법.

#### 청구항 17

제8항에 있어서,

상기 단계 (b)는 분리층 위에 폴리머 바인더와 염료 흡착층 구성 물질의 페이스트를 도포하고, 450℃ 이상의 온도에서 소성하여 폴리머 바인더를 제거하고 염료 흡착층을 나노결정 필름으로 형성시키는 것인 플렉시블 광전극의 제조 방법.

#### 청구항 18

제8항에 있어서,

상기 단계 (d)는 분리층을 약산성 용액에 용해시켜 분리층과 캐리어를 함께 제거하는 것인 플렉시블 광전극의

제조 방법.

## 청구항 19

제8항에 있어서,

상기 전도성 입자는 금, 은, 백금, 구리 및 알루미늄으로 구성된 군에서 1종 이상 선택되는 금속의 나노입자인 플렉시블 광전극의 제조 방법.

## 청구항 20

제8항에 있어서,

상기 폴리머는 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌나프탈레이트, 폴리이미드, 하이드로카본 폴리머, 셀룰로오스, 폴리카보네이트 및 폴리스티렌으로 구성된 군에서 1종 이상 선택되는 것인 플렉시블 광전극의 제조 방법.

## 발명의 설명

### 기술 분야

[0001] 본 발명은 플렉시블 광전극, 그 제조 방법 및 이를 포함하는 염료 감응 태양전지에 관한 것이다.

### 배경 기술

[0002] 염료 감응 태양전지(DSSC)에 관한 연구는 대부분 최적화된 유기 염료와 같은 신규한 성분 또는 다양한 나노 구조의  $TiO_2$  광전극을 도입하여 성능을 향상시키는 데에 집중되고 있다. 그러나 현재까지 개발된 염료 감응 태양전지는 셀 효율(cell power efficiency)이 약 10~12% 대로 유기태양전지를 제외한 다른 형태의 태양전지(예, 실리콘 태양전지)에 비해 다소 뒤떨어진다. 하지만 모듈 효율 5%를 기준으로 할 때 염료 감응 태양전지는 실리콘 태양전지와 가격적으로 경쟁할 수 있는 것으로 알려져 있다. 그럼에도 불구하고 염료 감응 태양전지가 상용화되지 못하는 이유는 아직은 위와 같은 가격 경쟁력을 아직은 실질적으로 갖추지 못했기 때문이다. (네... 그대로 반영하였습니다)

[0003] 염료 감응 태양전지의 가격 경쟁력을 높이는 유일한 방안은 전체 모듈 가격의 80%에 이르는 소재의 가격을 낮추는 것이다. 그 중 염료 감응 태양전지용 유리 기판은 소재 가격의 50%를 차지하고 있다. 따라서 기존의 유리 기판을 플라스틱과 같은 값싼 기판으로 대체하면 20% 이상의 원가 절감 효과를 기대할 수 있다. 그러나  $TiO_2$  입자들 사이의 전기적 연결(interconnection)이 충분한 광전극의 형성에는 450℃ 이상의 고온 소성 공정이 요구되기 때문에 플라스틱 기판의 적용을 불가능하게 하고 있다. 이러한 한계를 극복하기 위해 Pecell Technologies사는 150℃ 이하의 저온에서 소성 가능한  $TiO_2$  페이스트를 상업적으로 합성하는 데에 성공하였으나,  $TiO_2$  입자들 사이의 전기적 연결이 부족하여 태양전지 모듈의 효율이 낮아지는 단점이 있다.

[0004] 본 발명의 발명자들은 캐리어 및 분리층 상에 고온 열처리로 염료 흡착층을 형성하고, 염료 흡착층 위에 탄소나노튜브층을 형성한 다음, 탄소나노튜브층 위에 플렉시블 음극 폴리머 층을 형성하고 분리층과 캐리어를 제거하는 방법으로 플렉시블 광전극을 제조하는 방법을 제안하였다(대한민국 특허출원 제2008-0086018호). 이 방법에 의하면 고온 열처리로 염료 흡착층을 형성한 이후에 탄소나노튜브층과 플렉시블 음극 폴리머 층을 부착시키므로, 염료 흡착층을 구성하는 입자들 사이의 상호 연결을 확보하면서도 열에 약한 폴리머 기판을 사용하여 플렉시블 광전극을 제조할 수 있게 된다. 그러나 이 방법에서는 접착력이 부족한 유연한 폴리머 기판을 광전극에 부착하기 때문에 폴리머 기판과 전극 사이의 접착력이 부족하여 염료 감응 태양전지의 효율 향상에 한계가 있었다. 따라서 고온 열처리를 통해 염료 흡착층의 상호 연결을 확보하면서도 염료 흡착층과 폴리머 기판 사이의 접착력 역시 확보할 수 있는 플렉시블 광전극 및 이를 적용한 염료 감응 태양전지의 개발이 요구된다.

## 선행기술문헌

### 특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 대한민국 특허출원 제2008-0086018호

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0006] 본 발명의 목적은  $\text{TiO}_2$  층의 전기적인 연결이 우수하면서도 유연한 플라스틱 기판이 적용된 플렉시블 광전극, 고온 공정을 이용하여 플렉시블 광전극을 제조하는 방법 및 이를 이용한 염료 감응 태양전지를 제공하는 것이다.

### 과제의 해결 수단

- [0007] 상술한 본 발명의 목적은 다음과 같은 해결 수단에 의하여 달성된다.
- [0008] 1. 염료 흡착층, 전도성 입자 함유 에폭시 필름 층 및 플렉시블 폴리머 기판의 순서로 적층된 적층체를 포함하는 플렉시블 광전극.
- [0009] 2. 전도성 입자가 금, 은, 백금, 구리 및 알루미늄으로 구성된 군에서 1종 이상 선택되는 금속의 나노입자인 상기 1의 플렉시블 광전극.
- [0010] 3. 염료 흡착층이 나노결정 산화물로 이루어진 것인 상기 1의 플렉시블 광전극.
- [0011] 4. 산화물이  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{SnO}_2$  및  $\text{MgO}$ 로 구성된 군에서 1종 이상 선택되는 것인 상기 3의 플렉시블 광전극.
- [0012] 5. 폴리머가 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌나프탈레이트, 폴리이미드, 하이드로카본 폴리머, 셀룰로오스, 폴리카보네이트 및 폴리스티렌으로 구성된 군에서 1종 이상 선택되는 것인 상기 1의 플렉시블 광전극.
- [0013] 6. 염료 흡착층과 플렉시블 폴리머 기판이 전도성 입자 함유 에폭시 필름 층에 의하여 접착되어 있는 것인 상기 1의 플렉시블 광전극.
- [0014] 7. 상기 1 내지 6 중 어느 하나에 따른 플렉시블 광전극을 포함하는 염료 감응 태양전지.
- [0015] 8. (a) 캐리어에 분리층을 형성하는 단계,
- [0016] (b) 분리층 위에 염료 흡착층을 형성하는 단계,
- [0017] (c) 염료 흡착층 위에 전도성 입자 함유 에폭시 수지가 코팅된 플렉시블 폴리머 기판을, 전도성 입자 함유 에폭시 수지 코팅 면이 염료 흡착층과 접하도록 배치하고 가열 압착하는 단계, 및
- [0018] (d) 캐리어 및 분리층을 제거하는 단계
- [0019] 를 포함하는 플렉시블 광전극의 제조 방법.
- [0020] 9. 캐리어가 유리 기판, 금속 기판 및 실리콘 기판으로 구성된 군에서 선택되는 것인 상기 8의 플렉시블 광전극의 제조 방법.
- [0021] 10. 분리층이 약산성 용액에 용해되는 금속 산화물로 이루어진 것인 상기 8의 플렉시블 광전극의 제조 방법.
- [0022] 11. 단계 (a)는 약산성 용액에 용해되는 금속 산화물의 시드(seed) 층을 캐리어 위에 형성하고 수열법으로 금속 산화물 나노로드로 성장시키는 것인 상기 10의 플렉시블 광전극의 제조 방법.
- [0023] 12. 단계 (a)는 약산성 용액에 용해되는 금속 산화물 나노 입자의 페이스트를 캐리어 위에 도포하고 열처리하는 것인 상기 10의 플렉시블 광전극의 제조 방법.
- [0024] 13. 단계 (a)에서 형성되는 분리층이 약산 용액에 용해되는 금속 산화물 나노 입자의 페이스트 또는 금속 산화물 나노로드인 상기 10의 플렉시블 광전극의 제조 방법.
- [0025] 14. 금속 산화물이  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  및  $\text{Co}_3\text{O}_4$ 로 구성된 군에서 선택되는 1종 이상 선택되는 것인 상기 10 내지 13 중 어느 하나에 따른 플렉시블 광전극의 제조 방법.
- [0026] 15. 단계 (b)에서 형성되는 염료 흡착층이 나노결정 산화물로 이루어진 것인 상기 8의 플렉시블 광전극의 제조 방법.

- [0027] 16. 산화물이  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{SnO}_2$  및  $\text{MgO}$ 로 구성된 군에서 1종 이상 선택되는 것인 상기 15의 플렉시블 광전극의 제조 방법.
- [0028] 17. 단계 (b)는 분리층 위에 폴리머 바인더와 염료 흡착층 구성 물질의 페이스트를 도포하고,  $450^\circ\text{C}$  이상의 온도에서 소성하여 폴리머 바인더를 제거하고 염료 흡착층을 나노결정 필름으로 형성시키는 것인 상기 8의 플렉시블 광전극의 제조 방법.
- [0029] 18. 단계 (d)는 분리층을 약산성 용액에 용해시켜 분리층과 캐리어를 함께 제거하는 것인 상기 8의 플렉시블 광전극의 제조 방법.
- [0030] 19. 전도성 입자가 금, 은, 백금, 구리 및 알루미늄으로 구성된 군에서 1종 이상 선택되는 금속의 나노입자인 상기 8의 플렉시블 광전극의 제조 방법.
- [0031] 20. 폴리머가 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌나프탈레이트, 폴리이미드, 하이드로카본 폴리머, 셀룰로오스, 폴리카보네이트 및 폴리스티렌으로 구성된 군에서 1종 이상 선택되는 것인 상기 8의 플렉시블 광전극의 제조 방법.

### 발명의 효과

- [0032] 본 발명에 따라 플라스틱 기판 위에 전기적인 연결이 우수한 염료 흡착층이 형성된 플렉시블 광전극, 고온 공정을 이용하여 플렉시블 광전극을 제조하는 방법 및 이를 이용한 염료 감응 태양전지를 제공하였다.
- [0033] 본 발명에서는 희생층으로서 약산성 용액에 용해되는 금속 산화물 나노 입자 또는 나노로드 층이 형성된 기판 위에 염료 흡착층 구성 물질의 페이스트를 적층하고 열처리하여 염료 흡착층을 형성시키고, 그 위에 전도성 입자와 에폭시 수지를 함유하는 페이스트가 도포된 폴리머 기판을 가열 압착함으로써 염료 흡착층의 전기적 연결을 확보하면서도 유리 기판이 없는 유연한 광전극을 제공하였다. 이를 통해 본 발명에서는 전지 효율 향상 효과뿐만 아니라, 태양전지 제조 단가를 상당한 수준으로 감소시킬 수 있을 것으로 기대된다.

### 도면의 간단한 설명

- [0034] 도 1은 본 발명의 실시예에 따라 유리 기판을 사용하지 않는  $\text{TiO}_2$  광전극을 제조하는 과정을 도시한 것이다: (a) 졸-겔법을 이용하여  $\text{ZnO}$  시드 층 형성; (b) 수열 합성법으로  $\text{ZnO}$  나노로드 성장; (c)  $\text{ZnO}$  나노로드 층 위에  $\text{TiO}_2$  페이스트 도포 및 고온 열처리; (d) 은( $\text{Ag}$ )-에폭시 페이스트가 도포된 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET) 기판을  $\text{TiO}_2$  층 위에 접촉시키고 가열 압착; (e) 약한 염산( $\text{HCl}$ ) 용액으로  $\text{ZnO}$  희생층 에칭; (f) 유리 기판이 없는  $\text{TiO}_2$  광전극 수득.
- 도 2는 본 발명의 실시예에 따라 유리 기판을 사용하지 않는  $\text{TiO}_2$  광전극을 제조하는 과정에서 형성되는 층들의 전자현미경(SEM) 사진 및 XRD 패턴이다: (a)  $\text{ZnO}$  나노로드 및 나노로드 층의 단면; (b)  $\text{ZnO}$  나노로드층 위에 형성된  $\text{TiO}_2$  입자 층; (c)  $\text{TiO}_2$  입자 층과  $\text{ZnO}$  나노로드 층의 계면; (d)  $\text{ZnO}$  시드 층,  $\text{ZnO}$  나노로드 층, 및  $\text{ZnO}$  나노로드 층 위에 형성된  $\text{TiO}_2$  층의 XRD 패턴.
- 도 3은 본 발명의 실시예에서 제조한 광전극의 전자현미경(SEM) 사진 및 XRD 패턴이다: (a)  $45^\circ$  각도에서 관찰한 광전극의 전자현미경 사진; (b) PET 기판(★),  $\text{Ag}$  에폭시 층(●) 및  $\text{TiO}_2$  입자 층(■)의 XRD 패턴.
- 도 4는  $\text{Ag}$  에폭시 경화(curing) 시에 열처리만 한 경우와 열과 압력을 모두 가하여 제조한 광전극을 각각 적용한 염료 감응 태양전지의 전류-전압 특성이다(■: 열만 가한 경우, ●: 열과 압력을 동시에 가한 경우).
- 도 5는  $\text{Ag}$  에폭시 경화(curing) 시에 열을 가하였으나 압력은 가하지 않은 경우 PET 기판과  $\text{Ag}$ -에폭시 층 사이에 공극이 형성된 것을 보여주는 광전극 단면의 전자현미경 사진이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0035] 본 발명은 플렉시블 광전극, 이를 포함하는 염료 감응 태양전지 및 그 제조 방법에 관한 것이다.
- [0036] 본 발명에 따른 플렉시블 광전극은 염료 흡착층, 전도성 입자 함유 에폭시 필름 층 및 플렉시블 폴리머 기판의 순서로 적층된 적층체를 포함한다.
- [0037] 상기 전도성 입자 함유 에폭시 필름 층은 전도성 입자 및 에폭시 수지를 포함하는 것을 특징으로 한다. 전도성 입자 함유 에폭시 필름 층은 전도성 입자 뿐 아니라 접착력이 우수한 에폭시 수지를 포함하고 있어서, 염료 흡착층과 전극 기판 사이의 접착층으로서의 역할과 전극 집전층의 역할을 동시에 수행한다. 즉, 본 발명에서는 염료 흡착층과 전극 기판으로 사용되는 플렉시블 폴리머 기판 사이에 전도성 입자 함유 에폭시 필름 층을 배치함으로써, 전도성 및 염료 흡착층과 플렉시블 폴리머 기판 사이의 접착력을 확보한다. 본 발명에 있어서 상기 전도성 입자는 바람직하게는 금속 나노입자, 가장 바람직하게는 금, 은, 백금, 구리 및 알루미늄으로 구성된 군에서 1종 이상 선택되는 금속의 나노입자일 수 있다.
- [0038] 상기 염료 흡착층은 바람직하게는 나노결정 산화물, 더욱 바람직하게는  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{SnO}_2$  및  $\text{MgO}$ 로 구성된 군에서 1종 이상 선택되는 금속 산화물의 나노 결정을 포함한다.
- [0039] 상기 플렉시블 폴리머 기판은 본 발명에 따른 광전극을 유연하게 하는 기판으로서, 반복적인 폴딩(folding)에도 파손되지 않는 소재이면 어떤 것이라도 사용할 수 있다. 상기 폴리머의 구체례로는 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌나프탈레이트, 폴리이미드, 하이드로카본 폴리머, 셀룰로오스, 폴리카보네이트, 폴리스티렌 등을 들 수 있다. 본 발명에서는 이들 중에서 선택되는 폴리머 1종으로 이루어진 필름 또는 2종 이상의 혼합으로 형성된 필름을 사용할 수 있다.
- [0040] 또한 본 발명은 상술한 플렉시블 광전극을 포함하는 염료 감응 태양전지에 관한 것이다. 본 발명에 따른 염료 감응 태양전지는 본 발명에 따른 플렉시블 광전극과, 염료 감응 태양전지에 통상적으로 사용되는 염료, 전해질, 상대 전극 등을 포함하여 구성된다. 본 발명에 따른 플렉시블 광전극을 사용하여 염료 감응 태양전지를 제작함에 있어서는 상업적으로 구입이 가능한 백금(Pt) 촉매 코팅 플렉시블 폴리머 기판을 상대 전극으로 사용하여 전지 전체가 유연한 염료 감응 태양전지를 구성할 수도 있다.
- [0041] 또한 본 발명은 플렉시블 광전극의 제조 방법에 관한 것으로서, 이 방법은
- [0042] (a) 캐리어에 분리층을 형성하는 단계,
- [0043] (b) 분리층 위에 염료 흡착층을 형성하는 단계,
- [0044] (c) 염료 흡착층 위에 전도성 입자 함유 에폭시 수지가 코팅된 플렉시블 폴리머 기판을, 전도성 입자 함유 에폭시 수지 코팅 면이 염료 흡착층과 접하도록 배치하고 가열 압착하는 단계, 및
- [0045] (d) 캐리어 및 분리층을 제거하는 단계
- [0046] 를 포함한다.
- [0047] 상기 캐리어는 전극 형성 후에 분리층과 함께 제거되는 기판으로서, 유리 기판, 용융점이 높은 금속 기판, 실리콘 기판 등이 일반적으로 이용되나, 염료 흡착층을 소성하는  $450^\circ\text{C}$  이상의 고온에서 견딜 수 있는 소재로 이루어진 기판이면 그 종류는 제한되지 아니한다.
- [0048] 상기 분리층은 전극 완성 후에 캐리어를 분리시킬 때 용이하게 제거 가능하며, 완성된 전극에 영향을 주지 않고 제거될 수 있는 물질로 이루어진 층으로서, 희생층의 역할을 한다. 바람직하게는 상기 분리층은 약산성 용액에 용해되는 금속 산화물, 더욱 바람직하게는 산화아연( $\text{ZnO}$ ),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  및  $\text{Co}_3\text{O}_4$ 로 구성된 군에서 선택되는 1종 이상의 금속 산화물을 포함한다.
- [0049] 상기 단계 (a)에서는 약산성 용액에 용해되는 금속 산화물의 시드(seed) 층을 캐리어 위에 형성하고 수열법으로 금속 산화물 나노로드로 성장시켜 분리층을 형성한다. 상기 단계 (a)에서는 약산성 용액에 용해되는 금속 산화물 나노 입자의 페이스트를 캐리어 위에 도포하고 열처리하는 경우에도 희생층으로서 동일한 효과를 얻을 수 있다.
- [0050] 상기 단계 (b)는 분리층 위에 폴리머 바인더와 염료 흡착층을 구성하는 물질의 페이스트를 도포한 다음,  $450^\circ\text{C}$  이상의 온도에서 소성하여 폴리머 바인더를 제거하고 염료 흡착층을 나노결정 필름으로 형성시키는 것을 포함한다. 단계 (b)에서 형성되는 염료 흡착층은 바람직하게는 나노결정 산화물, 더욱 바람직하게는  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{WO}_3$ ,

SnO<sub>2</sub> 및 MgO로 구성된 군에서 1종 이상 선택되는 금속 산화물의 나노결정으로 이루어진 것이다.

- [0051] 상기 단계 (d)에서는 단계 (c)의 결과물을 약산성 용액, 바람직하게는 약한 염산 용액으로 에칭하여 분리층이 약산성 용액에 용해되도록 함으로써 분리층과 캐리어를 함께 제거하며, 이로써 본 발명에 따른 플렉시블 광전극을 얻는다.
- [0052] **실시예**
- [0053] 이하에서는 본 발명에 따른 플렉서블 염료감응형 태양전지의 바람직한 실시예를 첨부 도면을 참조하여 상세히 설명하기로 한다.
- [0054] 본 발명은 다양한 변형이 가능하고, 여러 가지 실시예를 가질 수 있으므로, 특정 실시예를 도면에 예시하고 상세한 설명에 상세하게 설명한다. 그러나 실시예는 본 발명을 특정한 실시 형태로 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변형, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.
- [0055] 본 발명에서 사용한 용어는 특정한 실시예를 설명하기 위해 사용된 것으로서, 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. "포함", "갖는", "가지는" 등의 용어는 명세서에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성 요소, 부품 또는 이들의 조합이 존재함을 나타내려는 것일 뿐으로, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들의 조합의 존재 또는 부가 가능성을 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.
- [0056] 도 1은 본 발명의 실시예에 따라 유리 기판을 사용하지 않는 TiO<sub>2</sub> 광전극을 제조하는 방법을 도시한 것이다. 수열 합성법에 의해 ZnO 나노로드를 성장시키기 위해 실리콘 기판위에 졸-겔법을 사용하여 ZnO 시드(seed) 층을 형성하고, ZnO 시드(seed) 층이 형성된 실리콘 기판을 25 mM 질산아연 수화물(Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O) 수용액과 25 mL 헥사메틸렌테트라민(HMTA, C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>) 수용액을 혼합한 500 mL의 배양액에 담갔다. 92℃에서 4 시간 동안 일반적인 실험실 오븐에서 ZnO 나노로드를 성장시켰다(도 1(b)). 그 다음, 실리콘 기판을 증류수로 세척하고, 질소를 사용하여 건조시켰다.
- [0057] 형성된 ZnO 나노로드 층위에 닥터 블레이드법으로 TiO<sub>2</sub> 페이스트를 도포하고, 450℃에서 1.5 시간 동안 소성하여 페이스트 내의 고분자 바이더를 제거하고, TiO<sub>2</sub> 입자들의 전기적인 상호 연결을 형성시켰다.
- [0058] 그 다음, 30 μm 두께로 은(Ag)-에폭시 페이스트(90,000cps., ~10<sup>-4</sup> Ω □<sup>-1</sup>, Transene, Inc.)가 도포된 PET 기판을 TiO<sub>2</sub> 층 위에 은-에폭시 페이스트가 TiO<sub>2</sub> 층에 접하도록 위치시킨 후 0.8 kg/cm<sup>2</sup>의 압력을 가하면서 90℃의 일반 실험실 오븐에서 2 시간 동안 열처리하여 은(Ag)-에폭시 페이스트를 경화하였다. 이렇게 형성된 Ag 에폭시 층은 염료감응형 태양전지 광전극 사용에 요구되는 충분한 전기전도도를 가진다(도 1(d)).
- [0059] 최종적으로 0.5 M HCl 수용액을 사용하여 ZnO 나노로드 희생층을 에칭하여 TiO<sub>2</sub> 입자층을 PET 기판 위의 Ag 에폭시층으로 전사하였다(도 1(e) 및 (f)).
- [0060] 이렇게 제조한 광전극을 사용하여 다음과 같이 염료 감응 태양전지를 제작하였다.
- [0061] TiO<sub>2</sub> 광전극을 0.5 mM N719(Ru[dcbpy(TBA)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub>) 염료 용액에 실온에서 24 시간 동안 담지하여 염료를 TiO<sub>2</sub> 입자 표면에 흡착시켰다. 인듐-산화주석(ITO)가 코팅된 PET 기판(45Ω□<sup>-1</sup>, Aldrich) 위에 백금을 20 nm 두께로 형성하여 상대 전극을 만들고 Surlyn (Dupont) 스페이서를 사용하여 간극이 60 μm가 되도록 상대 전극과 TiO<sub>2</sub> 광전극을 샌드위치 형식으로 결합시켰다.
- [0062] 전해질 용액 (0.6M 요오드화 1-헥실-2,3-디메틸이미다졸륨(C6DMI)과 0.2M 요오드화리튬(LiI), 0.04M 요오드(I<sub>2</sub>) 및 0.5M t-부틸피리딘(TBP)을 3-메톡시프로피오나이트릴 (MPN)/아세토나이트릴 (ACN) 부피비 1:1 혼합 용매에 용해시킨 용액)을 미리 형성된 구멍을 통해 0.25 cm<sup>2</sup>의 활성 면적에 주입하였다.
- [0063] ZnO 나노로드층과 유리 기판을 사용하지 않는 TiO<sub>2</sub> 광전극의 미세 구조를 주사전자현미경(SEM)과 XRD로 분석하고, 제작된 염료감응형 태양전지의 전류-전압 특성을 Keithley Model 2400의 장비로 측정하여 도 2에 나타내었

다.

- [0064] 그림 2(a)는 수열 합성법으로 성장시킨 1  $\mu\text{m}$  길이의 ZnO 나노로드 및 나노로드 층 단면의 SEM 사진이다. 도 2(b)는 10~20 nm 크기의  $\text{TiO}_2$  입자와 고분자 바인더의 페이스트를 10  $\mu\text{m}$  두께로 ZnO 나노로드 층위에 도포한 후의 SEM 사진이다.
- [0065]  $\text{TiO}_2$  입자층과 ZnO 나노로드층의 계면을 확대한 사진(도 2(a))를 보면,  $\text{TiO}_2$  입자층이 ZnO 나노로드층의 공극을 통과하지 않은 것을 알 수 있는데, 이는  $\text{TiO}_2$  페이스트의 점도 때문이다. ZnO 나노로드들 사이의 공극은 나중에 HCl 용액이 침투할 있는 통로를 제공함으로써 에칭으로 ZnO 나노로드 희생층을 제거하기에는 유리한 조건을 제공한다. XRD 분석 결과(도 2(b))를 보면, ZnO 나노로드층과  $\text{TiO}_2$  층 모두 다른 불순물이 없이 순수한 ZnO와  $\text{TiO}_2$ 의 결정 피크를 보여준다.
- [0066] 기존의  $\text{TiO}_2$  소성에 사용되는 450℃의 고온은 고분자 기판의 사용을 어렵게 한다. 예로서 PET 기판은 유리전이온도가 약 100~120℃이기 때문에 고온의  $\text{TiO}_2$  소성 공정에 견디지 못한다.
- [0067] 그러나 본 발명에서는  $\text{TiO}_2$  소성 후에 PET 기판 위의 Ag 에폭시 층위로  $\text{TiO}_2$  층을 전사하기 때문에 고온 소성으로 광전극에 적합한 수준의  $\text{TiO}_2$  입자간 상호 연결을 확보하면서도 PET와 같이 유리전이온도가  $\text{TiO}_2$  소성 온도보다 낮은 유연 고분자 기판을 사용하는 것이 가능하다. 여기서 Ag 에폭시 층은 PET 기판과  $\text{TiO}_2$  층을 접착시키는 역할과 전극의 역할을 동시에 수행한다.
- [0068] Ag 에폭시 페이스트는 적절한 압력에서 열에 의해 0.3  $\Omega \square^{-1}$ 의 면저항을 가지는 고체 층으로 경화된다.  $\text{TiO}_2$  층과 Ag 에폭시 층의 계면 및 Ag 에폭시 층과 PET 기판의 계면이 고르게 결합하도록 하기 위해 압력을 가한다. 압력을 가하지 않는 경우에는 국부적으로 층들의 결합이 좋지 않아 벗겨짐(peeling-off) 현상이 발생할 수 있다.
- [0069] 도 3은 본 발명의 실시예에서 제조한 유리 기판을 사용하지 않는 광전극의 전자현미경(SEM) 사진 및 XRD 패턴이다. 도 3(a)는 ZnO 나노로드 희생층을 습식 에칭으로 제거하여  $\text{TiO}_2$  층을 Ag 에폭시 층 위로 전사한 광전극의 전자현미경 사진이다. 상보적인 Ag 에폭시 층 위에  $\text{TiO}_2$  층에 대한 XRD 결과는 ZnO 피크가 발견되지 않았으며, 이로부터 ZnO 희생층의 에칭과  $\text{TiO}_2$  층의 전사가 성공적으로 이루어졌음을 알 수 있다(도 3(b)).
- [0070] 이렇게 제조한  $\text{TiO}_2$  광전극과 Pt가 도포된 ITO/PET 상대 전극을 사용하여 염료감응형 태양전지를 만들어 성능을 평가하고, 그 결과를 도 4와 표 1에 정리하였다.
- [0071] 도 4에서 보는 것과 같이, 압력과 열을 동시에 가하면서 Ag 에폭시 페이스트를 경화(curing)한 경우(●) 18.06mA/cm<sup>2</sup>의 전류 밀도( $J_{sc}$ )와 4.8%의 광전환 효율을 나타내어, 열처리만으로 경화한 경우(■)보다 전지 성능이 더 우수하였다.
- [0072] 도 5에서 보는 것과 같이, Ag 에폭시 페이스트 경화 시에 열만 가한 경우에는 Ag 에폭시 층과 PET 기판 사이에 국부적으로 형성된 공극에 전해질이 채워져서 외부의 광원에 의해 생성된 광전자들의 공극 내의 전해질에 갇히거나 재결합되는 현상이 발생하고, 이 때문에 전류 밀도가 감소하여 태양전지의 성능이 저하된다.

## 표 1

- [0073] Ag 에폭시 층 경화 조건에 따른 염료 감응 태양전지의 성능

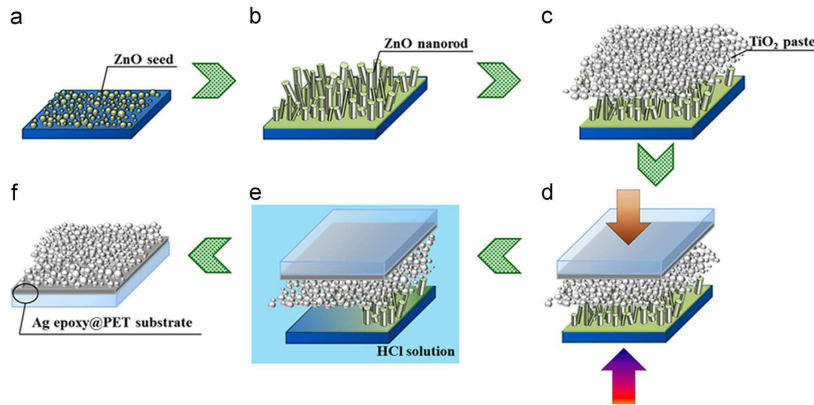
| 전지 성능                     | $V_{oc}(V)$ | $J_{sc}(mA/cm^2)$ | Fill factor | 효율( $m^2, \%$ ) |
|---------------------------|-------------|-------------------|-------------|-----------------|
| (a) 경화 시에 열만 가한 경우        | 0.54        | 14.47             | 0.46        | 3.8             |
| (b) 경화 시에 열과 압력을 함께 가한 경우 | 0.55        | 18.06             | 0.48        | 4.8             |

- [0074] 이상과 같이 실시예를 통하여 본 발명을 설명하였다. 본 발명이 속하는 기술분야의 통상의 기술자는 본 발명이 그 기술적 사상이나 필수적 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 상술한 실시예들은 모든 면에 예시적인 것이며 한정적인 것이 아닌 것으로서 이해되어야 한다. 본 발명의 범위는 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의

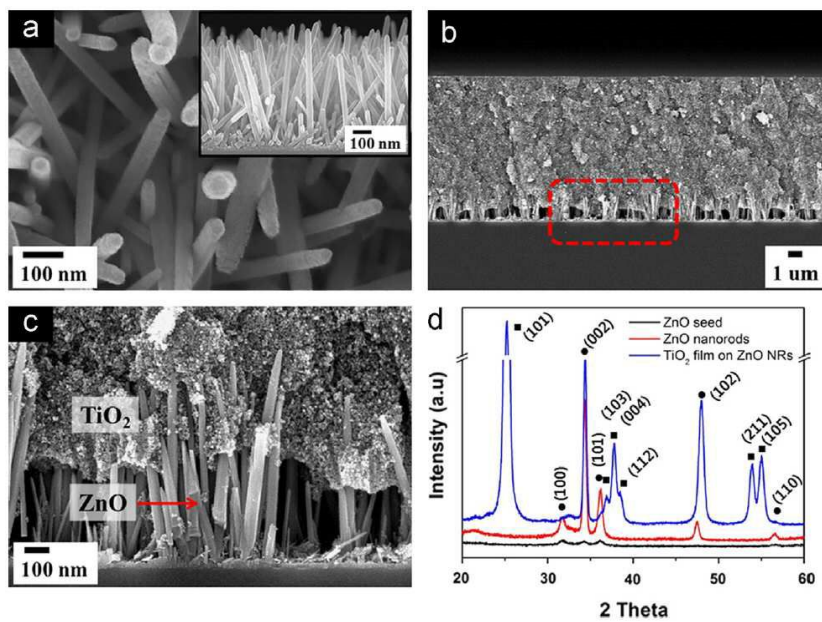
미 및 범위 그리고 등가 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

## 도면

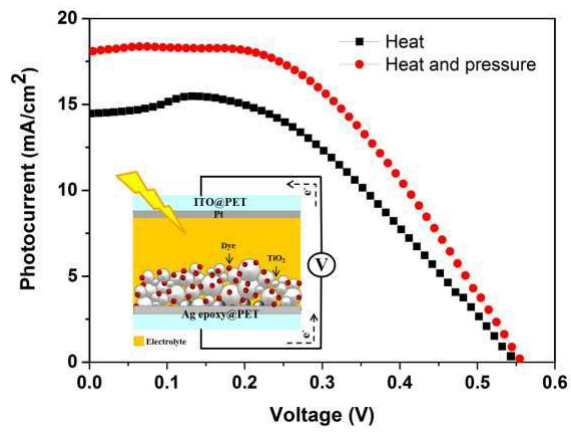
### 도면1



### 도면2



도면4



도면5

