



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2012-0037533
(43) 공개일자 2012년04월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01L 31/042 (2006.01) H01L 31/0224

(2006.01)

(21) 출원번호 10-2010-0099045

(22) 출원일자 2010년10월12일

심사청구일자 2011년05월18일

(71) 출원인

현대자동차주식회사

서울특별시 서초구 현릉로 12 (양재동)

(주)솔라세라믹

서울특별시 금천구 디지털로10길 77, 한국세라믹
기술원 벤처관 302호 (가산동)

(72) 발명자

송미연

서울특별시 중랑구 동일로118길 4, 601호 (상봉동)

김상학

서울특별시 서초구 잠원로 150, 6동 1301호 (잠원동, 잠원한신아파트)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

한라특허법인

전체 청구항 수 : 총 10 항

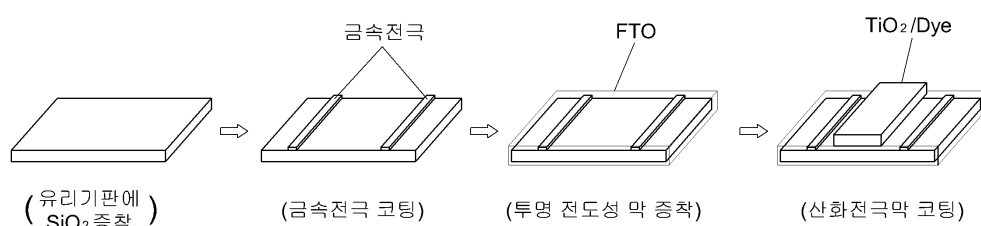
(54) 발명의 명칭 잉크젯 프린팅 공정을 이용한 염료감응 태양전지의 전극 제조방법 및 이에 따른 전극을 가지는 염료감응 태양전지

(57) 요약

본 발명은 잉크젯 프린팅 공정을 이용한 염료감응 태양전지의 전극 제조방법 및 이에 따른 전극을 가지는 염료감응 태양전지에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 잉크젯 프린팅 공정을 이용하여 보다 얇은 두께의 금속전극을 형성하고 이 금속전극을 보호할 수 있는 투명 전도성 막을 코팅한 염료감응 태양전지 모듈의 전극을 제조하는 방법에 관한 것이다.

이를 위해 본 발명은 투명기관 혹은 전도성 막의 코팅 성능 향상을 위한 베리어 막을 증착시킨 투명기관 위에 나노 금속 분말을 함유한 잉크용액을 젯팅하여 금속전극을 형성하는 단계; 상기 금속전극을 형성한 투명기관 위에 금속전극을 액상 전해질로부터 보호할 수 있는 투명 전도성 막을 형성하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 잉크젯 프린팅 공정을 이용한 염료감응 태양전지의 전극 제조방법을 제공한다.

대표도 - 도4



(72) 발명자

장용준

경기도 성남시 분당구 미금로 66, 402동 702호 (구
미동, 무지개마을)

김원중

경기도 화성시 현대연구소로 150, 환경에너지연구
팀 (장덕동)

김용구

경기도 화성시 현대연구소로 150, 환경에너지연구
팀 (장덕동)

송인우

경기도 화성시 현대연구소로 150, 환경에너지연구
팀 (장덕동)

송철규

경기도 성남시 분당구 백현로150번길 7, 3층 (정자
동)

특허청구의 범위

청구항 1

투명기관 혹은 투명 전도성 막의 코팅 성능 향상을 위한 베리어 막을 증착시킨 투명기관 위에 나노 금속 분말을 함유한 잉크용액을 젯팅하여 금속전극을 형성하는 단계;

상기 금속전극을 형성한 투명기관 위에 금속전극을 액상 전해질로부터 보호할 수 있는 투명 전도성 막을 형성하는 단계;

를 포함하는 것을 특징으로 하는 잉크젯 프린팅 공정을 이용한 염료감응 태양전지의 전극 제조방법.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 금속전극은 50 ~ 300 μ m의 폭과 500nm ~ 6000nm 의 두께를 가지도록 형성한 것을 특징으로 하는 잉크젯 프린팅 공정을 이용한 염료감응 태양전지의 전극 제조방법.

청구항 3

청구항 1에 있어서,

상기 잉크용액은 극성 용매 또는 비극성 용매에 20 ~ 100nm 의 입도를 가지는 나노 금속 분말을 10중량% ~ 100 중량% 를 혼합 분산시켜 제조한 것을 특징으로 하는 잉크젯 프린팅 공정을 이용한 염료감응 태양전지의 전극 제조방법.

청구항 4

청구항 1에 있어서,

상기 나노 금속 분말은 실버 분말 또는 골드 분말인 것을 특징으로 하는 잉크젯 프린팅 공정을 이용한 염료감응 태양전지의 전극 제조방법.

청구항 5

청구항 3에 있어서,

상기 극성용매는 에틸 알코올(Ethyl Alcohol), 메틸 알코올 (Methyl Alcohol), 부틸 알코올 (Buthyl Alcohol), 에틸렌 글리콜(Ethylene glycol), 이소프로판올(isopropanol), 에폭시 에탄올(Ethoxy ethanol), 메톡시 에탄올 (Methoxy ethanol), 부톡시 에탄올 (Buthoxy Ethanol), 알파터핀올 (a-terpineol), N-메틸-2-피롤리돈 (N-methyl-2-Pyrolidone) 및 물이고; 비극성 용매는 자일렌(Xylene), 헥산(Hexane), 옥탄(Octane), 톨루엔 (toluene), 테트라히드로푸란(tetrahydrofuran, THF), 디메틸포름아마이드 (Dimethylformamide), 클로로포름 (Chloroform) 및 에틸렌 글리콜 모노부틸 이서 (Ethylene Glycol monobutyl ether)인 것을 특징으로 하는 잉크젯 프린팅 공정을 이용한 염료감응 태양전지의 전극 제조방법.

청구항 6

청구항 1에 있어서,

상기 잉크용액은 투명기관의 극성에 따라 선택적으로 사용되며, 상기 투명기관의 표면극성이 소수성인 경우 에

틸렌 글리콜 (Ethylene glycol)이 사용되고 친수성인 경우 에틸렌 글리콜 모노부틸 이서 (Ethylene Glycol monobutyl ether)가 사용되는 것을 특징으로 하는 잉크젯 프린팅 공정을 이용한 염료감응 태양전지의 전극 제조 방법.

청구항 7

청구항 1에 있어서,

상기 투명기관은 플렉시블 기관 또는 곡률을 가지는 유리기관인 것을 특징으로 하는 잉크젯 프린팅 공정을 이용한 염료감응 태양전지의 전극 제조방법.

청구항 8

청구항 1에 있어서,

상기 투명 전도성 막은 FTO나 ITO 혹은 ITO와 FTO의 혼합 조성물을 증착시켜 형성한 것을 특징으로 하는 잉크젯 프린팅 공정을 이용한 염료감응 태양전지의 전극 제조방법.

청구항 9

청구항 1 내지 청구항 8의 제조방법에 의해 제조된 것을 특징으로 하는 전극.

청구항 10

청구항 9의 전극을 채용한 것을 특징으로 하는 염료감응 태양전지.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 잉크젯 프린팅 공정을 이용한 염료감응 태양전지의 전극 제조방법 및 이에 따른 전극을 가지는 염료 감응 태양전지에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 잉크젯 프린팅 공정을 이용하여 보다 얇은 두께의 금속전극을 형성하고 이 금속전극을 보호할 수 있는 투명 전도성 막을 코팅한 염료감응 태양전지 모듈의 전극을 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 일반적으로 염료감응 태양전지는 투명전극 위에 조사되는 빛을 흡수할 수 있는 Ru계 염료가 흡착된 TiO_2 가 코팅되어 있는 작동전극과 Pt가 코팅되어 있는 상대전극이 접합되고, 상기 작동전극과 상대전극 사이에 I^-/I_3^- 계의 전해질이 충전되어 이루어진다.

[0003] 이러한 염료감응 태양전지는 제조단가가 저렴하고 투명전극을 제조할 수 있으며 다양한 디자인의 태양전지를 만들 수 있는 등의 장점을 가지기 때문에 많은 연구가 계속 진행되어지고 있다.

[0004] 반면, 보통 염료감응 태양전지는 태양전지의 단위면적이 증가할수록 소자의 저항이 커짐으로 인해 광전변환효율이 급격하게 떨어지는 문제점을 가지고 있고, 이러한 문제점을 해결하기 위해 투명기관 위에 금속전극을 형성해 줌으로써 저항을 줄여 광전변환효율을 높이려는 연구가 활발하게 진행되고 있다.

[0005] 아울러, 염료감응 태양전지는 액상 전해질을 사용하기 때문에 금속전극을 전해질로부터 보호할 수 있는 보호막이 요구된다.

[0006] 종래 기술에 따라 글라스 프리트 등의 보호막이 널리 사용되고 있지만, 글라스 프리트 내부로 전해질이 침투하여 금

속전극을 산화시키고 그에 따라 광전변환효율 및 내구성을 저하시키는 등의 문제점을 가진다.

- [0007] 다시 말해, 종래 염료감응 태양전지는 아직까지 전극의 부식 문제가 완전히 해결되지 않고 있으며, 이를 대체할 다양한 방법들이 연구되고 있다.
- [0008] 그 중 한 가지 방법은 일반적인 스크린 인쇄법을 사용하여 평면 또는 곡면의 유리기관, 혹은 SiO_2 와 같이 유리 성분에 함유되어 있는 나트륨 이온 (Na^+)이 투명 전도성 막으로 나오는 것을 방지하거나 유리기관의 표면과 투명 전도성 막의 접착성을 향상시키는 베리어 막이 코팅된 유리기관 위에 금속전극을 먼저 형성한 후 그 위에 투명 전도성 막을 형성하게 된다.
- [0009] 이때, 유리의 재질에 따라 특정한 베리어 막의 도입 없이 기관 위에 바로 금속전극을 제작함이 가능하고, 소다 라임 글라스의 경우는 전도성 막의 코팅과정 중에 유리에서 빠져나오는 Na^+ 의 영향으로 전도성 막 코팅이 어려운 점이 있기 때문에 글라스 성분에 따라 베리어 막을 먼저 형성하여 준다.
- [0010] 또한, 유리기관의 표면이 거친 경우 표면 상태를 향상시켜 줄 수 있는 베리어 막을 도입하여 형성해줌으로써 투명 전도성 막 형성시 전도성 막의 접착성 및 균일도를 향상시킬 수 있다.
- [0011] 이와 같이 염료감응 태양전지의 전극을 제작하는 경우, 투명 전도성 막에 의해 금속전극이 보호되기 때문에 내구성 측면에서도 장점을 가진다.
- [0012] 한편, 금속전극의 형성시에도 통상적인 스크린 인쇄법을 사용하는데, 스크린 인쇄법에 의해 형성된 전극은 최소 $5\ \mu\text{m}$ 이상, 일반적으로 $10\ \mu\text{m}$ 두께의 전극이 형성되며, 일반적으로 $500\ \text{nm} \sim 1\ \mu\text{m}$ 두께의 투명 전도성 막을 사용하기 때문에 금속전극을 액상 전해질로부터 보호하는 역할을 하려면 금속전극의 두께가 훨씬 얇아져야 한다.
- [0013] 다시 말해, 종래 염료감응 태양전지의 전극을 형성할 시 금속전극을 액상 전해질로부터 보호하고자 하였으나, 이는 약 $1\ \mu\text{m}$ 의 두께를 가지는 투명 전도성 막이 최소 $5\ \mu\text{m}$ 이상의 두께를 가지는 금속전극보다 훨씬 얇기 때문에 금속전극을 보호하기 어려운 문제가 있었다.
- [0014] 또한, 염료감응 태양전지의 대면적화 또는 모듈 제조시 광전변환효율 저하 현상을 개선하기 위해, 금속전극이 형성될 라인부분을 리소그래피 공정을 이용해서 금속전극의 두께만큼 기관을 에칭한 다음 전해 또는 무전해 도금을 통해 금속을 에칭부위에 채워 넣고 그 위에 전도성 막을 형성하는 기술이 제시된 바 있으나, 이는 기관을 에칭하기 위한 마스크 제작 공정이 추가되고 고가의 장비가 요구되는 등의 문제점을 가진다.
- [0015] 또한, 스퍼터링, 화학기상증착(CVD), 무전해 도금 등의 방법을 이용하여 금속전극을 얇게 형성하는 기술이 제시된 바 있다. 이는 금속전극을 형성하기 위해 포토리소그래피 혹은 E-beam 리소그래피와 같은 공정을 이용하여 패턴을 만든 다음 에칭을 통해 금속 메쉬층을 형성하는 기술로서, 먼저 리지스트 패턴을 기관 위에 코팅 후 제작할 패턴의 마스크를 통해 자외선을 쏘여 주게 되면 빛을 받는 부분의 화학적 구조가 바뀌게 되면서 디벨로퍼(developer) 용액에 녹게 되고, 이렇게 녹은 부분에 금속전극을 코팅/증착하여 준 후 나머지 부분의 리지스트 패턴을 제거하여 준다. 이러한 제조방법은 마스크 제작 공정을 거쳐야 함은 물론, 후에 금속전극을 에칭하는 공정이 추가되므로 제조 공정이 복잡하고 번거로워지는 문제가 있으며, 더불어 마스크 제작 및 에칭 공정 동안 그를 위한 화합물들을 다량 사용하기 때문에 샘플이 오염될 우려가 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0016] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위해 발명한 것으로서, 태양전지의 대면적화와 전극의 저항 감소를 위해 잉크젯 프린팅 공정을 적용하여 보다 얇은 두께의 금속전극을 형성하고 상기 금속전극을 액상 전해질로부터 보호할 수 있는 투명 전도성 막을 증착시켜 추가적인 보호막 제조공정을 생략하고 제조할 수 있는 잉크젯 프린팅 공정을 이용한 염료감응 태양전지의 전극 제조방법 및 이에 따른 전극을 가지는 염료감응 태양전지를 제공하는데 그 목적이 있다.

과제의 해결 수단

- [0017] 상기한 목적을 달성하기 위해 본 발명은, 투명기관 혹은 투명 전도성 막의 코팅 성능 향상을 위한 베리어 막을 증착시킨 투명기관 위에 나노 금속 분말을 함유한 잉크용액을 젯팅하여 금속전극을 형성하는 단계; 상기 금속전극을 형성한 투명기관 위에 금속전극을 액상 전해질로부터 보호할 수 있는 투명 전도성 막을 형성하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 잉크젯 프린팅 공정을 이용한 염료감응 태양전지의 전극 제조방법을 제공한다.
- [0018] 바람직하게, 상기 금속전극은 50 ~ 300 μ m의 폭과 500nm ~ 6000nm 의 두께를 가지도록 형성한 것을 특징으로 한다.
- [0019] 더욱 바람직하게, 상기 잉크용액은 극성 용매 또는 비극성 용매에 20 ~ 100nm 의 입도를 가지는 나노 금속 분말을 10중량% ~ 100중량% 를 혼합 분산시켜 제조한 것을 특징으로 한다.
- [0020] 더욱 바람직하게, 상기 나노 금속 분말은 실버 분말 또는 골드 분말인 것을 특징으로 한다.
- [0021] 더욱 바람직하게, 상기 극성용매는 에틸 알코올(Ethyl Alcohol), 메틸 알코올 (Methyl Alcohol), 부틸 알코올 (Buthyl Alcohol), 에틸렌 글리콜(Ethylene glycol), 이소프로판올(isopropanol), 에폭시 에탄올(Ethoxy ethanol), 메톡시 에탄올 (Methoxy ethanol), 부톡시 에탄올 (Buthoxy Ethanol), 알파터핀올 (a-terpineol), N-메틸-2-피롤리돈 (N-methyl-2-Pyrrolidone) 및 물이고; 비극성 용매는 자일렌(Xylene), 헥산(Hexane), 옥탄 (Octane), 톨루엔(toluene), 테트라히드로푸란(tetrahydrofuran, THF), 디메틸포름아마이드 (Dimethylformamide), 클로로포름 (Chloroform) 및 에틸렌 글리콜 모노부틸 이서 (Ethylene Glycol monobutyl ether)인 것을 특징으로 한다.
- [0022] 더욱 바람직하게, 상기 잉크용액은 투명기관의 극성에 따라 선택적으로 사용되며, 상기 투명기관의 표면극성이 소수성인 경우 에틸렌 글리콜이 사용되고 친수성인 경우 에틸렌 글리콜 모노부틸 이서가 사용되는 것을 특징으로 한다.
- [0023] 더욱 바람직하게, 상기 투명기관은 플렉시블 기관 또는 곡률을 가지는 유리기관인 것을 특징으로 한다.
- [0024] 더욱 바람직하게, 상기 투명 전도성 막은 FTO나 ITO 혹은 ITO와 FTO의 혼합 조성물을 증착시켜 형성한 것을 특징으로 한다.
- [0025] 또한 본 발명은, 상기 염료감응 태양전지의 전극 제조방법에 의해 제조된 것을 특징으로 하는 전극을 제공한다.
- [0026] 또한 본 발명은, 상기 전극을 채용한 것을 특징으로 하는 염료감응 태양전지를 제공한다.

발명의 효과

- [0027] 본 발명에 의하면 잉크젯 프린팅 공법을 이용함으로써 투명기관 위에 보다 얇은 두께의 금속전극을 형성할 수 있고, 이에 따라 상기 금속전극 위에 코팅되는 투명 전도성 막이 전해질의 침투를 방지하고 금속전극을 보호할 수 있으므로 별도의 보호막을 형성할 필요가 없다.
- [0028] 따라서 추가적인 보호막 제조공정 및 그 비용이 절감되며, 염료감응 태양전지의 대면적화 가능하고 전극의 저항을 감소시킬 수 있으며, 동시에 광전변환효율을 향상시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0029] 도 1은 일반적인 염료감응 태양전지를 도시한 모식도,
- 도 2는 종래 기술에 따른 염료감응 태양전지의 전극을 도시한 단면 모식도,
- 도 3은 본 발명에 따른 염료감응 태양전지의 전극을 도시한 단면도,
- 도 4는 본 발명에 따른 염료감응 태양전지의 전극 제조 공정을 도시한 도면,
- 도 5는 본 발명에 따른 실시예 1 및 비교예 1에서 소수성의 유리기관(a,b)과 표면처리한 친수성의 기관(c,d) 위에 실버 잉크용액을 이용하여 실버전극을 형성한 다음 건조시킨 현미경 이미지를 나타낸 도면,
- 도 6의 (a)는 실시예 1에서 형성한 유리기관 위의 실버전극을 나타낸 전자현미경 이미지이고, 도 6의 (b)는 비교예 1에서 표면처리된 기관 위에 형성된 실버전극을 나타낸 전자현미경 이미지이며, 도 6의 (c)는 비교예 2에

서 실크 스크린 인쇄법을 이용하여 두께 10 μ m의 실버전극을 형성한 후 열처리한 전자현미경 이미지,

도 7은 실시예 2에서 잉크젯 프린팅 공법을 이용하여 형성한 실버전극 위에 코팅한 투명 전도성 막의 두께를 측정하여 나타낸 그래프,

도 8은 비교예 3에서 실크 스크린 인쇄법을 이용하여 형성한 실버전극 위에 코팅한 투명 전도성 막의 두께를 측정하여 나타낸 그래프.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0030] 본 발명에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시예를 설명하기 위해 사용된 것으로 본 발명을 한정하려는 의도가 아니며, 설명에 있어서 공지된 기술과 동일한 부분에 대하여 중복되는 설명은 생략되는 것도 있다.
- [0031] 본 발명은 잉크젯 프린팅 공정을 적용하여 염료감응 태양전지 모듈의 전극을 제조하는 방법에 관한 것으로, 투명기관 혹은 이산화규소의 베리어 막이 증착되어 형성된 투명기관 위에 코팅된 금속전극이 투명 전도성 막 아래 위치하게 되는 다층막 구조의 전극을 가지는 염료감응 태양전지를 제공할 수 있다.
- [0032] 본 발명에서 금속전극의 코팅을 위해 적용하게 되는 잉크젯 프린팅 방식은 미세노즐을 통해 용액이나 현탁액을 분사하면서 비접촉식 패터닝 기술을 이용하는 인쇄 기법 중의 하나로서, 리소그래피 공정이나 스크린 인쇄에 비하여 미세라인 형성을 위한 마스크가 필요치 않고, 인쇄할 기관의 크기에 영향을 받지 않으며, 인쇄시간이 짧고 공정이 간단한 장점을 가진다. 아울러 재료의 낭비가 없으므로 비용 절감의 효과를 기대할 수 있다.
- [0033] 본 발명은 잉크젯 프린팅 공정을 이용하여 태양전지의 전극(상대전극 및 작동전극 등)을 제조할 경우, 금속전극의 두께를 기존보다 감소시켜 얇게 형성할 수 있다.
- [0034] 가령 스크린 프린팅을 이용하여 금속전극을 인쇄할 경우 10 μ m 이상의 두께를 형성하게 되고 아울러 글라스 프리팅 등의 보호막을 적용하게 되면 전극의 총두께는 30 ~ 40 μ m 이상으로 형성된다. 이 경우 상대전극과 작동전극을 접합하게 되면 70 μ m 이상의 전극 간 갭이 형성되는데, 이는 소자 내의 저항을 높이는데 기여하게 된다.
- [0035] 따라서 본 발명에서는 잉크젯 프린팅 공법을 이용하여 금속전극의 두께를 비교적 얇게 형성함으로써 전극 간의 갭을 줄이고 모듈 제조시 전극 간의 저항을 저하시키게 된다.
- [0036] 또한, 잉크젯 공정법에 의해 제조된 금속전극을 사용할 경우 전극 간의 갭을 20 μ m 이상 줄일 수 있기 때문에 전극 간의 갭으로 인해 형성되는 저항을 줄일 수 있고 이는 광전변환효율 증가에 기여할 수 있다.
- [0037] 또한, 본 발명에서 적용하는 잉크젯 프린팅 공정은 금속전극과 투명 전도성 막의 다층막 구조를 가지는 염료감응 태양전지의 전극을 제조하는 경우 뿐만 아니라, 일반적인 염료감응형 태양전지에도 적용 가능하다.
- [0038] 다시 말하면, 염료감응형 태양전지 모듈의 금속전극을 보호하기 위해서, 먼저 유리기관 위에 이산화규소(SiO₂) 등의 재료를 사용하여 베리어 막을 형성(스크린 프린팅, 전해, 부전해 도금, 스파터링 등의 방법을 이용)하고, 그 위에 잉크젯 프린팅 공법에 의해 얇은 두께의 금속전극을 형성한 다음, FTO 등의 재료를 이용하여 투명 전도성 막을 증착시켜 생성하게 되면, 기존의 글라스 프리팅과 같은 추가적인 보호막 제조공정을 생략할 수 있다.
- [0039] 여기서 종래의 스크린 프린팅 방법을 이용하여 금속전극을 형성하게 되면, 금속전극의 두께가 투명 전도성 막(약 1 μ m 내외의 두께를 가짐)보다 훨씬 두껍게 생성될 수 있고 이 경우 투명 전도성 막(전도성 글라스 막)에 결함(defect)이 생길 수 있다.
- [0040] 이러한 결함을 방지하기 위해 본 발명에서는 상기 잉크젯 프린팅 공정을 통하여 투명기관 위에 얇은 막의 금속전극을 형성한 뒤 그 위에 투명 전도성 막을 생성하게 되며, 그에 따라 기존의 복잡한 공정(예를 들면 리소그래피/에칭 공정 등)을 생략할 수 있게 된다.
- [0041] 이하, 본 발명에 따른 염료감응 태양전지의 전극 제조방법을 상세하게 설명한다.
- [0042] 유리 재질의 투명기관 위에 이산화규소 등의 재료를 증착시켜 베리어 막을 형성하고, 이 베리어 막의 소정 위치에 잉크젯 프린팅 공법을 사용하여 잉크용액을 젯팅(JETTING)하여 금속전극을 형성한다.
- [0043] 상기 투명기관은 플렉시블(FLEXIBLE) 기관 또는 소정의 곡률을 가지는 유리기관을 사용할 수 있다.
- [0044] 상기 잉크용액은 실버 또는 골드 등의 나노 금속 분말을 함유시킨 잉크용액을 사용하며, 상기 나노 금속 분말은 20 ~ 100nm의 입도를 가지는 것을 사용한다.

- [0045] 상기 나노 금속 분말의 입도가 상기 범위를 벗어나는 경우 전도도 저하 현상이 발생하거나, 동일 전도도 형성을 위해 전극 두께나 폭이 증가하게 되므로 바람직하지 않다.
- [0046] 또한, 상기 잉크용액으로는 극성 용매 또는 비극성 용매에 나노 금속 분말 10 ~ 100 중량% 를 혼합 분산시켜 조성한 용액을 사용한다.
- [0047] 상기 극성 용매 또는 비극성 용매에 혼합 분산시킨 나노 금속 분말이 상기 범위를 벗어나도록 혼합되는 경우 나노 입자의 함량이 적어 금속전극 형성에 어려움이 있으므로 바람직하지 않다.
- [0048] 그리고, 상기 극성 용매로는 에틸 알코올(Ethyl Alcohol), 메틸 알코올 (Methyl Alcohol), 부틸 알코올 (Buthyl Alcohol), 에틸렌 글리콜(Ethylene glycol), 이소프로판올(isopropanol), 에톡시 에탄올(Ethoxy ethanol), 메톡시 에탄올 (Methoxy ethanol), 부톡시 에탄올 (Buthoxy Ethanol), 알파터핀올 (α-terpineol), N-메틸-2-피롤리돈 (N-methyl-2-Pyrrolidone) 및 물 등을 사용하고, 비극성 용매로는 자일렌(Xylene), 헥산(Hexane), 옥탄(Octane), 톨루엔(toluene), 테트라히드로푸란(tetrahydrofuran, THF), 디메틸포름아마이드(Dimethylformamide), 클로로포름 (Chloroform) 및 에틸렌 글리콜 모노부틸 이서 (Ethylene Glycol monobutyl ether)등을 사용한다.
- [0049] 본 발명에서 잉크용액은 기관의 극성에 따라 선택적으로 사용된다. 예를 들면 상기 잉크용액은 기관의 표면극성이 소수성인 경우 에틸렌 글리콜 등이 사용되고 기관의 표면극성이 친수성인 경우 에틸렌 글리콜 모노부틸 이서 등이 사용된다.
- [0050] 아울러 상기 잉크용액을 젯팅하여 형성한 금속전극은 50 ~ 300 μ m의 폭과 500nm ~ 6000nm 의 두께를 가지도록 형성될 수 있다.
- [0051] 금속전극이 상기 범위의 두께를 가지는 경우 투명 전도성 막이 상기 금속전극을 전해질 침투로부터 보호할 수 있으나, 금속전극의 두께가 상기 범위를 초과하는 경우 그 위에 형성되는 투명 전도성 막에 결함(DEFECT)이 발생하여 전해질이 침투하게 되고 금속전극의 부식이 발생하게 되므로 태양전지 모듈의 전극을 제조할 수 없게 된다.
- [0052] 또한, 잉크젯 프린팅 공법을 이용하여 형성한 금속전극은 기존의 스크린 인쇄법에 비하여 광투과도가 우수하기 때문에 염료감응 태양전지의 투명도를 향상시킬 수 있다.
- [0053] 상기 잉크용액의 인쇄를 통해 형성된 금속전극은 통상적인 건조 및 열처리 공정을 거쳐 경화시키고, 그 다음 상기 금속전극 위에 투명 전도성 막을 형성한다.
- [0054] 베리어 막이 형성된 투명기관 위에 형성되는 상기 투명 전도성 막은 금속전극을 형성한 기관 위에 FTO(Flourine doped Tin Oxide, SnO₂:F)나 ITO(Indium Tin Oxide) 혹은 ITO와 FTO의 혼합 조성물 등을 증착시켜 형성되며, 본 발명에서는 금속전극 위에 이러한 투명 전도성 막을 형성함으로써 금속전극을 액상 전해질로부터 보호할 수 있으므로 별도의 추가적인 보호막(예를 들면 기존의 글라스 프리팅이나 자외선 경화제 등) 형성을 위한 공정이 생략된다.
- [0055] 본 발명에서는 잉크젯 프린팅 방식을 이용하여 상기와 같이 금속전극을 얇게 형성하는 것이 가능하므로 일반적인 증착 공정을 통해 형성한 투명 전도성 막을 이용하여 액상 전해질에 노출되는 금속전극을 완전히 보호할 수 있다.
- [0056] 이렇게 형성된 투명 전도성 막 위에 Ru계 염료가 흡착된 이산화티타늄 혹은 백금을 코팅하여 각기 작동전극과 상대전극을 제조할 수 있다.
- [0057] 즉, 상기 투명 전도성 막 위에 Ru계 염료가 흡착된 이산화티타늄을 코팅하여 산화전극막을 형성하고 혹은 백금을 코팅하여 백금전극막을 형성함으로써 염료감응 태양전지를 위한 작동전극과 상대전극을 제조하게 된다.
- [0058] 상기 산화전극막 및 백금전극막은 일반적인 증착법인 스크린 인쇄법, 닥터 블레이드, 스퍼터 코팅, 스핀 코팅 등의 방법을 이용하여 형성할 수 있으며, 잉크젯 프린팅 공법 역시 사용 가능하다.
- [0059] 본 발명에 의해 제조되는 염료감응 태양전지의 전극은 상기와 같은 공정에 의해 제조된 작동전극과 상대전극을 접착하고 그 사이에 액상 전해질을 채움으로써 제조될 수 있다.

- [0060] 이하, 본 발명에 따른 실시예 및 그와 비교하기 위한 비교예들을 설명한다.
- [0061] **실시예 1**
- [0062] 먼저, 23nm의 입도를 가지는 실버 분말을 에틸렌 글리콜에 혼합 분산시켜 실버 잉크용액을 마련하였다.
- [0063] 그리고, 이 실버 잉크용액을 잉크젯 노즐에 채운 다음 소수성의 유리기관 위에 젯팅한 후 열처리하여 실버전극을 형성하였다.
- [0064] **비교예 1**
- [0065] 표면처리한 친수성의 기관 위에 상기 실시예 1의 실버 잉크용액을 이용하여 잉크젯 프린팅 공법으로 실버전극을 형성하고 열처리하였다.
- [0066] **비교예 2**
- [0067] 유리기관 위에 상기 실시예 1의 실버 잉크용액을 이용하여 스크린 인쇄법으로 실버전극을 형성하고 열처리하였다.
- [0068] 도 5는 실시예 1에서 소수성의 유리기관(a,b)과 비교예 1에서 표면처리한 친수성의 기관(c,d) 위에 실버 잉크용액을 이용하여 실버전극을 형성한 다음 건조시킨 실버전극의 현미경 이미지를 나타낸 도면이다.
- [0069] 도 6의 (a)는 실시예 1에서 형성한 유리기관 위의 실버전극을 나타낸 전자현미경 이미지이고, 도 6의 (b)는 비교예 1에서 표면처리된 기관 위에 형성된 실버전극을 나타낸 전자현미경 이미지이며, 도 6의 (c)는 비교예 2에서 실크 스크린 인쇄법을 이용하여 두께 10 μ m의 실버전극을 형성한 다음 열처리한 후의 전자현미경 이미지이다.
- [0070] 도 5를 참조하면, 실시예 1의 유리기관에서는 친수성 실버잉크가 퍼짐없이 실버전극으로서 잘 형성됨을 확인할 수 있다. 이렇게 형성된 실버전극은 두께가 0.6 ~ 1 μ m이며, 실버잉크 드롭(drop) 간의 연결이 원만하게 잘 이루어져 있으므로 태양전지 모듈의 전극으로서 사용될 수 있다.
- [0071] 또한, 실시예 1에서와 같이 형성된 1 μ m 이내의 두께를 가지는 실버전극은 실버전극의 보호막 제조를 위한 별도의 마스크 제작없이 간단하게 전극을 제작할 수 있으며, 비교예 2의 실크 스크린 인쇄법으로 제작된 실버전극에 비하여 두께를 10분의 1 수준으로 줄여서 형성할 수 있고 또한 전극선의 폭도 50 ~ 300 μ m까지 혹은 그 이상으로 다양하게 선택하여 제작할 수 있다.
- [0072] 그러나, 비교예 1의 경우 실버 잉크용액과 같은 친수성을 갖는 기관 위에서는 도 5의 (c) 및 (d)와 같이 실버 잉크용액이 퍼지는 현상을 관찰할 수 있었다. 이는 파인 패턴(fine pattern) 구현시 실버전극의 라인을 선명하게 구현하기 위하여 실버 잉크용액의 극성과 기관 표면의 극성 매치도가 얼마나 중요한지 보여준다.
- [0073] 즉, 잉크용액과 기관 표면의 극성을 매치시키기 위해, 친수성의 기관을 사용하는 경우 소수성의 잉크용액을 사용하고, 소수성의 기관을 사용하는 경우 친수성의 잉크용액을 사용하여 극성 매치도를 높이도록 한다.
- [0074] 아울러 잉크 용액에 첨가된 바인더 종류에 영향을 받기도 하므로 잉크 선택시 조성물에 따라 기관과 적합한 잉크 용액을 제조하여 사용토록 한다.
- [0075] 즉, 상기 잉크용액은 투명기관의 극성에 따라 선택적으로 사용될 수 있으며, 또한 UV 처리 및 플라즈마 처리 등의 표면처리방법에 의해 투명기관의 극성을 바꿀 수도 있다.
- [0076] 또한, 도 6의 (a)에서 각 실버 입자가 열처리 과정 동안 조대화되면서 서로 연결되어 있음을 확인할 수 있다.
- [0077] 그리고, 도 6의 (b)에서는 각각의 실버 입자가 분산되어 있는 것을 확인할 수 있다. 이렇게 실버 입자끼리 서로 연결되지 않을 경우 전극에서 요구되는 전도도를 얻을 수 없기 때문에 태양전지용 금속전극으로 사용할 수 없다.
- [0078] 일반적으로 실크 스크린 인쇄법을 이용하기 위한 페이스트(paste)는 점도가 높은데다 글라스 프린트 등의 바인더를 사용해야 하기 때문에 코팅시 두께가 두껍게(최소 5 μ m 이상) 인쇄되며 또한 전도도 향상을 위해서 전극 두께가 두꺼워져야 한다.

- [0079] 도 6의 (c)에서는, 도 6의 (a)와 달리, 바인더가 열처리 과정 동안 날라감으로(휘발됨으로) 인해 생성된 홀(hole)을 확인할 수 있다.
- [0080] 본 발명에서 사용하는 나노 금속 분말을 함유한 잉크용액은 바인더가 스크린 인쇄용 페이스트에 비해 상대적으로 적게 함유되어 있기 때문에 열처리 과정에서 홀이 거의 발생하지 않고, 이 때문에 상대적으로 얇은 전극 두께를 형성하게 되며 아울러 별도의 보호막 없이 단순히 투명 전도성 막을 코팅하여 태양전지 모듈의 전극용으로 사용할 수 있게 되는 것이다.
- [0081] **실시예 2**
- [0082] 상기 실시예 1의 실버 잉크용액을 유리기판 위에 젖팅하여 실버전극을 약 1 μ m 두께로 형성하고 열처리하여 경화시킨 다음, 상기 실버전극 위에 FTO 를 사용하여 투명 전도성 막을 코팅하였다.
- [0083] **비교예 3**
- [0084] 상기 실시예 1의 실버 잉크용액을 유리기판 위에 실크 스크린 인쇄법으로 코팅하여 실버전극을 약 12 μ m 두께로 형성하고 열처리하여 경화시킨 다음, 상기 실시예 2와 같은 조건으로 실버전극 위에 FTO를 사용하여 투명 전도성 막을 코팅하였다.
- [0085] 도 7과 도 8을 참조하면, 상기 실시예 2와 비교예 3에서 형성한 투명 전도성 막의 두께는 각기 1 μ m와 12 μ m임을 확인할 수 있다.
- [0086] **시험예**
- [0087] 그리고, 상기 실시예 2와 비교예 3에서 제조한 전극 시편을 액상 전해질을 이용하여 전해질 침투 테스트를 실시하였다.
- [0088] 여기서 사용한 전해질은 일반적으로 염료감응 태양전지에 사용되는 전해질을 사용하였으며, 그 구성성분은 다음과 같다.
- [0089] 구성 성분 : 0.6M 1-butyl-3-methyl imidazolium iodide, 0.03 M iodine, 0.1 M guanidinium thiocyanate, 0.5 M 4-tert-butyl, Pyridine in acetonitrile/valeronitrile (85/15 v/v)
- [0090] 전해질 침투 테스트를 위하여, 상기 실시예 2와 비교예 3에서 제조한 시편을 각기 2*2 cm 크기로 자른 다음 태양전지 셀을 만들어서 전해질을 주입하였다. 즉, 실시예 2와 비교예 3에서 제조한, 실버전극 위에 투명 전도성 막이 코팅된 유리기판을 각각 2*2cm 크기로 두 개씩 자른 후 한쪽 면에는 전해질 주입홀을 각기 2개씩 형성하였고, 그 다음 절린 테이프를 이용하여 두 장의 셀을 접합한 후 상기 구성 성분의 전해질을 각각 주입하고 주입홀을 막은 다음 전해질에 의한 부식 여부를 관찰하였다.
- [0091] 그 결과, 실시예 2의 시편을 이용하여 셀을 제조한 경우, 전해질을 주입한지 약 1주일이 경과하여도 전해질이 투명 전도성 막 사이로 침투하지 않았고 실버전극에도 손상이 발생하지 않았다.
- [0092] 그러나, 비교예 3의 시편을 이용하여 셀을 제조한 경우, 전해질을 주입하고 1 ~ 2분 내로 실버전극이 서서히 부식됨이 관찰되었다. 참고로 전해질이 실버전극과 반응하여 부식하는 경우 전해질 색깔이 노란색에서 투명한 색으로 바로 변하므로 쉽게 관찰할 수 있었다.
- [0093] 이와 같이 본 발명의 제조방법에 따라 잉크젯 프린팅 공법을 이용하여 금속전극을 제조하고 그 위에 투명 전도성 막을 코팅하여 주면, 기존의 글라스 프리트 등보호막을 위한 추가 공정을 생략하고 태양전지 모듈을 제작할 수 있으므로 공정이 단축되고, 또한 투명 전도성 막의 전도도가 향상됨으로 소자 간의 저항을 줄일 수 있어서 FF(Fill factor) 를 향상시키는데 기여할 수 있다.
- [0094] 태양전지 모듈을 예컨대 100*130 mm² 크기로 제조하는데 있어서, 표면에 이산화규소를 증착시켜 베리어 막을 형

성한 투명기관 위에 스크린 인쇄법을 이용하여 실버전극을 형성하고 그 위에 글라스 프린트로 보호막을 코팅하여 전극을 형성한 태양전지 모듈의 경우 보통 FF 가 30 ~ 40% 의 값을 보이지만, 본 발명의 제조방법에 따라 실버전극을 형성하고 그 위에 FT0 의 투명 전도성 막을 코팅하여 다층막 구조의 전극을 형성하는 경우 FF가 55.36% 까지 증가하는 현상을 보였다.

[0095] 이와 같이 본 발명은 염료감응 태양전지용 모듈에 사용되는 전극의 제조방법으로서, 잉크젯 프린팅 공법을 이용하여 기판 위에 금속전극을 형성하는 기술에 관한 것이다.

[0096] 본 발명에 의하면 잉크젯 프린팅 공법을 이용하여 금속전극을 형성하는 경우 기존 기술에 비해 훨씬 얇은 두께의 금속전극을 형성할 수 있기 때문에 상기 금속전극 위에 코팅되는 투명 전도성 막이 액상 전해질로부터 금속전극의 부식을 방지하는 역할을 수행할 수 있게 되고, 따라서 금속전극을 위한 추가적인 보호막을 형성하기 위한 공정을 생략할 수 있다.

[0097] 아울러 잉크젯 프린팅 공법은 추가적인 마스크의 제작없이도 미세패턴을 구현할 수 있고 잉크용액을 최소한으로 사용할 수 있기 때문에 생산성 향상 및 비용 절감의 효과를 기대할 수 있다.

[0098] 또한, 금속전극을 보호하기 위한 추가적인 보호막을 생략함으로 인해 작동전극 및 상대전극의 총두께가 감소되고 따라서 전극 간의 갭이 감소되어 소자 간의 저항이 저하되고 광전변환효율이 향상되는 효과를 얻을 수 있다.

[0099] 본 발명은 다층막 구조의 전극 형성은 물론이고 전극의 두께 및 전극선 폭을 다양하게 구현하여 일반적인 태양 전지 모듈용 전극으로서의 다양한 활용이 가능하다.

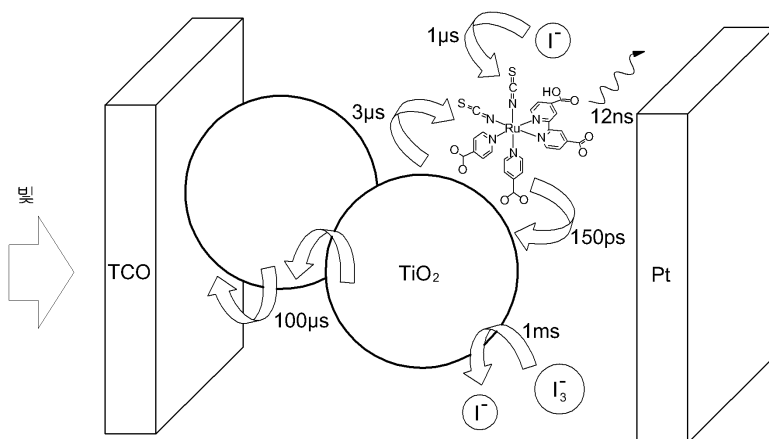
[0100] 또한, 잉크젯 프린팅 공정을 활용한 다층막 구조의 염료감응 태양전지는 글라스 프린트 등과 같은 보호막 형성공정을 생략할 수 있을 뿐만 아니라 내구성 향상 및 증감현상으로 인한 모듈의 효율향상에 기여하기 때문에 활용도가 높을 것으로 예상된다.

[0101] 또한 본 발명에 적용하는 잉크젯 프린팅 공정은 염료감응 태양전지 모듈의 작동전극 및 상대전극 등과 같이 각기 다른 재료를 사용하여 원스텝으로 진행할 수 있으며 높은 인쇄재질도를 갖는 막 구현 및 평면 투명기관 뿐 아니라 플렉시블한 기관이나 일정 곡률을 가지는 기관 등 기존 스크린 인쇄법에 비하여 그 활용범위 가 다양하다.

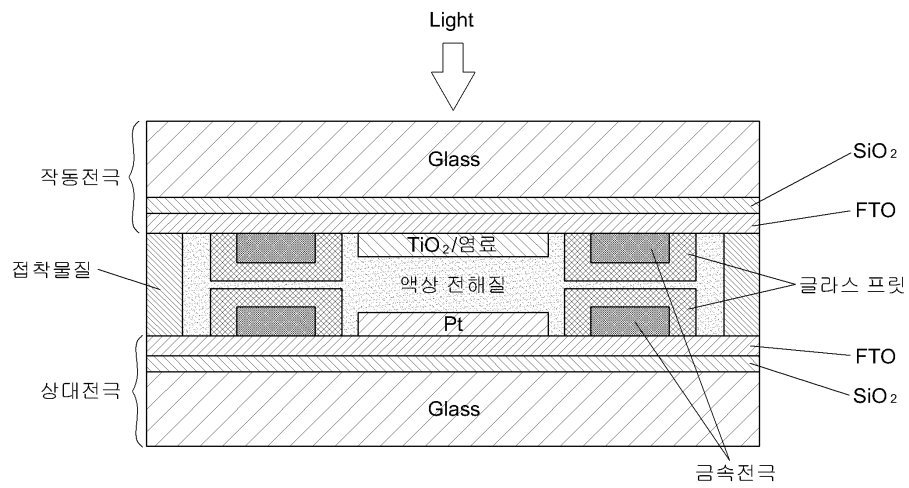
[0102] 이상에서는 본 발명을 바람직한 일실시예에 대하여 도시하고 설명하였으나, 본 발명은 이러한 실시예에 한정되지 않으며, 당해 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 특허청구범위 내에서 실시할 수 있는 다양한 형태의 실시예들을 모두 포함한다.

도면

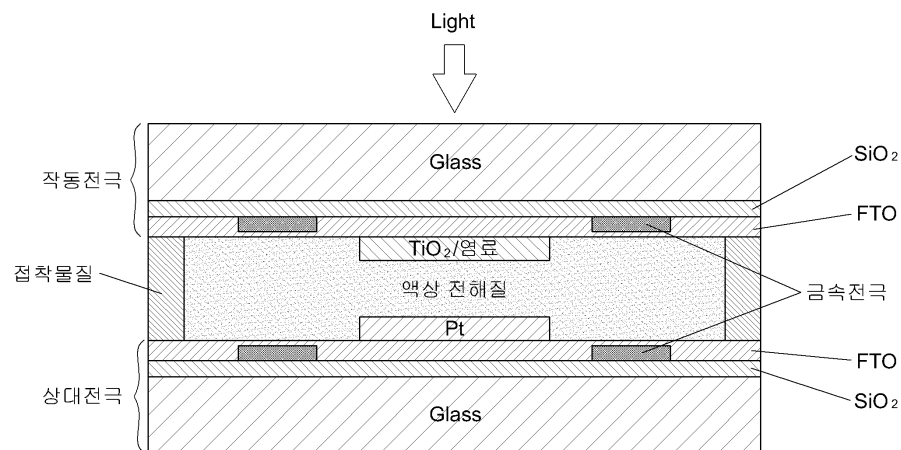
도면1



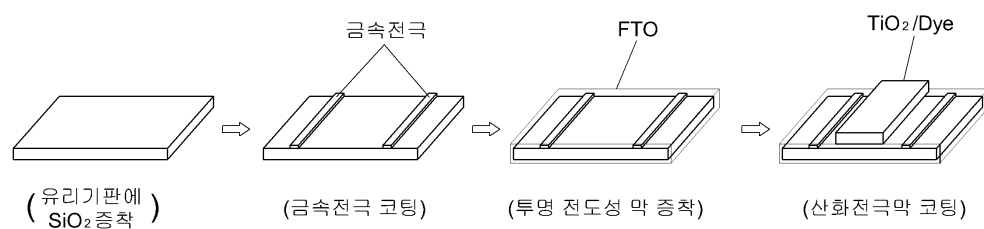
도면2



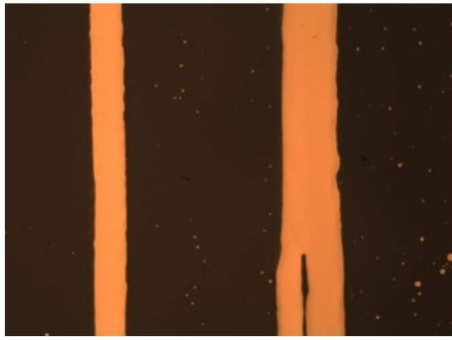
도면3



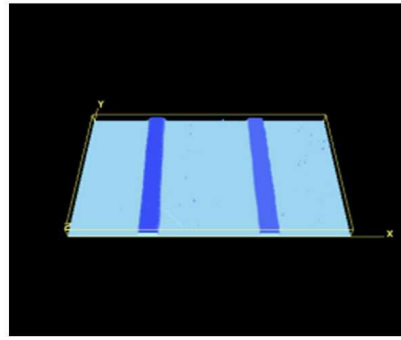
도면4



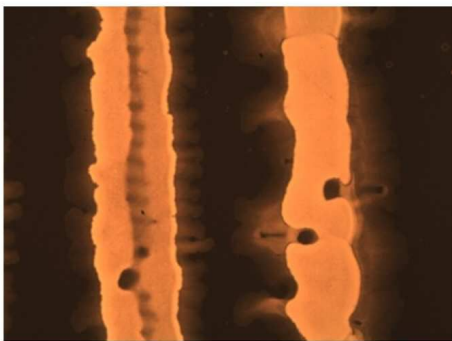
도면5



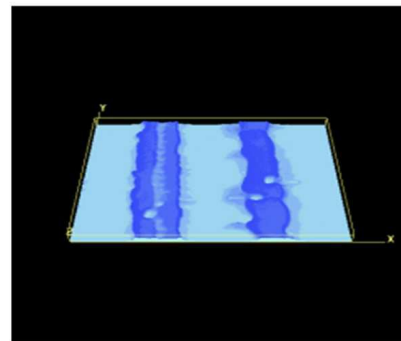
(a)



(b)

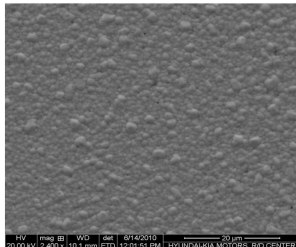


(c)

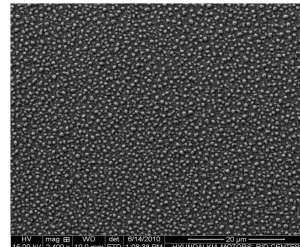


(d)

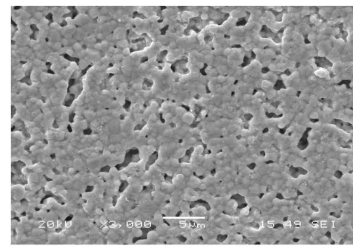
도면6



(a)

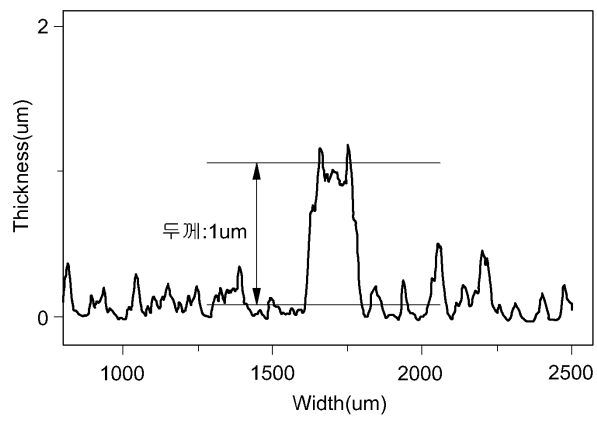


(b)



(c)

도면7



도면8

