



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0117905
(43) 공개일자 2013년10월29일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B32B 9/00 (2006.01) H01B 5/14 (2006.01)

H01L 31/042 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2012-0038843

(22) 출원일자 2012년04월14일

심사청구일자 없음

(71) 출원인

세종대학교산학협력단

서울특별시 광진구 능동로 209 (군자동, 세종대학교)

주식회사 동진썬미켄

인천광역시 서구 백범로 644 (가좌동)

(72) 발명자

홍성철

서울특별시 송파구 잠실2동 잠실엘스아파트 154동 1301호

배호기

경기도 용인시 수지구 성북2로76번길 31 대우푸르지오 106-601

(74) 대리인

특허법인 다해

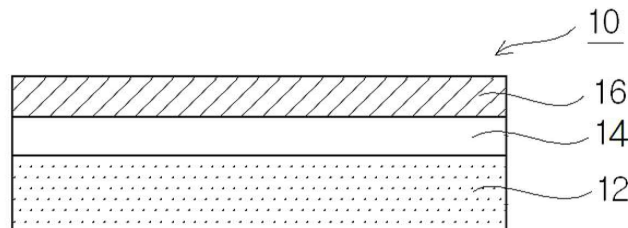
전체 청구항 수 : 총 17 항

(54) 발명의 명칭 적층체, 그를 포함하는 전자소자 및 그 제조방법

(57) 요약

적층체, 그를 포함하는 전자소자 및 그 제조방법이 개시된다. 본 발명의 적층체는 기판; 상기 기판의 일면에 배치되고 판상 탄소계 물질을 포함하는 박막 1; 및 섬유상 탄소계 물질을 포함하되, 상기 기판과 상기 박막 1 사이에 배치되거나 상기 박막 1의 양 측면 중 상기 기판과 대향하는 면의 반대면 상에 배치되는 박막 2;를 포함한다. 이에 의하여, 대면적의 적층체에 적용할 수 있을 뿐 아니라, 적층체의 제조단가를 낮출 수 있고, 장기 안정성을 유지할 수 있으며, 전자소자에 적용 시 효율특성, 수명특성, 경제성 등을 높일 수 있다.

대표도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	2009301001002E
부처명	지식경제부
연구사업명	2009선정 신재생에너지기술개발사업 3차년도
연구과제명	탄소기반 복합 대전극 재료에 관한 연구
주관기관	동진세미켄
연구기간	2009.06.01 ~ 2012.05.31

특허청구의 범위

청구항 1

기관;

상기 기관의 일면에 배치되고 판상 탄소계 물질을 포함하는 박막 1; 및

섬유상 탄소계 물질을 포함하되, 상기 기관과 상기 박막 1 사이에 배치되거나 상기 박막 1의 양 측면 중 상기 기관과 대향하는 면의 반대면 상에 배치되는 박막 2;를

포함하는 적층체.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 박막 1에 포함된 섬유상 탄소계 물질의 길이 방향은 상기 박막 2의 면방향과 평균적으로 평행하게 형성되는 것을 특징으로 하는 적층체.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 섬유상 탄소계 물질은 종횡비(aspect ratio)가 2 내지 2,000인 것을 특징으로 하는 적층체.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 섬유상 탄소계 물질은 탄소나노튜브 및 탄소나노섬유로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 적층체.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 판상 탄소계 물질은 그래핀, 그래핀옥사이드, 그래파이트 및 무정형 탄소로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 적층체.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 판상 탄소계 물질은 아크릴로나이트릴 중합체 및 아크릴로나이트릴-이타코닉산 공중합체로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 열분해(pyrolysis)하여 제조된 것임을 특징으로 하는 적층체.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 기관은 불소도핑 티늄옥사이드(FTO), 인듐티늄옥사이드(ITO), 인듐징크옥사이드(IZO), 인듐징크틴옥사이드(IZTO), 알루미늄징크옥사이드(AZO), 인듐틴옥사이드-은-인듐틴옥사이드(ITO-Ag-ITO), 인듐징크옥사이드-은-인듐징크옥사이드(IZO-Ag-IZO), 인듐징크틴옥사이드-은-인듐징크틴옥사이드(IZTO-Ag-IZTO) 및 알루미늄징크옥사이드-은-알루미늄징크옥사이드(AZO-Ag-AZO)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 적층체.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 기관은 니켈, 스테인레스스틸, 아연 코팅 탄소강, 순탄소강, 구리, 티타늄, 아연 및 강철로 이루어진 군에

서 선택되는 1종 이상을 포함하는 금속 포일 또는 금속 시트인 것을 특징으로 하는 적층체.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 박막 2는 판상 탄소계 물질을 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 적층체.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 적층체는 염료감응태양전지용 상대전극, 이차전지용 전극 및 슈퍼커패시터 전극으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나에 사용하기 위한 것임을 특징으로 하는 적층체.

청구항 11

제1항의 적층체를 포함하는 전자소자.

청구항 12

판상 탄소계 물질의 전구체 박막을 형성하는 단계(a);

상기 판상 탄소계 물질의 전구체 박막을 열분해하여 판상 탄소계 물질을 포함하는 박막 1을 형성하는 단계(b);

기판 상에 상기 박막 1을 배치하는 단계(c); 및

섬유상 탄소계 물질을 상기 박막 1 상에 코팅하여 섬유상 탄소계 물질을 포함하는 박막 2를 형성하는 단계(d);

를 포함하는 적층체의 제조방법.

청구항 13

제12항에 있어서,

상기 판상 탄소계 물질의 전구체는 아크릴로나이트릴 중합체 및 아크릴로나이트릴-이타코닉산 공중합체인 것을 특징으로 적층체의 제조방법.

청구항 14

제12항에 있어서,

상기 단계(a)는 스핀 코팅, 딥 코팅, 드롭 캐스팅, 닥터 블레이드 코팅 및 스프레이 코팅 중에서 선택된 어느 하나로 수행되는 것을 특징으로 하는 적층체의 제조방법.

청구항 15

제12항에 있어서,

상기 단계(b)는

판상 탄소계 물질의 전구체 박막을 200 내지 240℃의 온도에서 열처리하는 안정화 단계; 및

상기 안정화 단계의 생성물을 350 내지 850℃의 온도에서 열처리하는 탄화 단계를

포함하는 것을 특징으로 하는 적층체의 제조방법.

청구항 16

제12항에 있어서,

상기 단계(d)는 판상 탄소계 물질이 더 포함된 섬유상 탄소계 물질을 상기 박막 1 상에 코팅하여 섬유상 탄소계 물질과 판상탄소계 물질을 포함하는 박막 2를 형성하는 단계인 것을 특징으로 하는 적층체의 제조방법.

청구항 17

제12항에 있어서,

상기 단계(d)는 스핀 코팅, 딥 코팅, 드롭 캐스팅, 닥터 블레이드 코팅 및 스프레이 코팅 중에서 선택된 어느 하나로 수행되는 것을 특징으로 하는 적층체의 제조방법.

명세서

기술분야

[0001] 본원발명은 적층체 및 그 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 전자소자용 적층체, 그를 포함하는 전자소자 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 태양전지, 이차전지, 슈퍼커패시터 등은 전기 에너지를 저장하거나 다른 에너지로부터 전기 에너지를 생산하는 전자소자이다. 이러한 전자소자의 구성요소 중의 하나인 전극은 전자소자의 수명, 용량 및 효율을 결정하는 중요한 요소이다. 이러한 전극은 단일 물질로 이루어질 수 있으나 경제적인 이유 및 효율성의 문제로서 적층체로 구성될 수 있다.

[0003] 일반적으로 태양광을 이용한 전지로서 현재 전 세계적으로 가장 많이 개발되고 또한 실제로 쓰이고 있는 태양전지는 실리콘(Si) 기반 태양전지를 들 수 있으며, 상기 실리콘 기반 태양전지는 p-n 접합을 이용하여 확산법에 의한 반도체 공정으로 만들어진다.

[0004] 그러나, 최고 30%에 가까운 효율을 보이고 있는 단결정 실리콘 기반 태양전지의 효율은 이미 이론적 한계에 다다른 수준이고, 실리콘 기반 태양전지와 이에 사용되는 Cu계, Cd계 물질들은 제조단가가 높으며, 환경적으로 유해한 화학물질을 사용한다는 기술적 문제점이 있다. 또한, 실리콘 기반 태양전지는 제조단가가 3 ~ 4\$/Wp로서 매우 높고, 응용대상이 제한된다는 등의 이유로 본격적인 상업화에 어려움을 겪고 있는 실정이다.

[0005] 이러한 실리콘 기반 태양전지를 대체하기 위하여, 낮은 제조가격과 높은 에너지 효율 (~11%)을 보유한 염료감응 태양전지가 부상하고 있다. 염료감응태양전지는 태양에너지를 이용하는 대표적인 유기계 태양전지로서, 염료의 태양광 흡수능력을 이용하여 화학적으로 발전을 일으키는 태양전지이다.

[0006] 구체적으로, 염료감응태양전지는 광감응 염료층을 포함하는 광전극, 상기 광전극에 대향되는 상대전극, 및 상기 광전극과 상기 상대전극 사이에 위치하는 전해질을 포함하며, 광감응 염료층에 도달한 빛에 의해 광감응 염료층으로부터 여기된 전자가 광전극 및 상대전극을 거친 후 상대전극의 촉매반응에 의한 전해질의 환원 및 산화를 통해 광감응 염료층으로 다시 공급되는 전하이동채널을 형성하는 태양전지이다.

[0007] 염료감응 태양전지는 환경적으로 무해한 재료들을 사용할 뿐 아니라, 기존의 실리콘 태양전지에 버금가는 에너지 전환효율을 가지면서도, 제조단가는 실리콘 기반 태양전지의 5분의 1 수준 밖에 되지 않는다. 또한, 실리콘 태양전지에 비하여 저온에서도 작동하도록 설계가 가능하고, 제조 과정에서 유독가스 방출의 염려가 없으며, 부분적인 그늘짐에도 덜 민감한 바 실용적인 측면에서도 실리콘 기반 태양전지에 비해 앞서 있다.

[0008] 이러한 많은 장점에도 불구하고, 염료감응 태양전지의 본격적인 상업화를 위해서는 휴대성, 다양한 형태의 표면에 부착 가능한 적용성, 장시간 동안의 운전을 가능하게 하는 안정성, 보다 높은 효율성 등에 대한 문제가 해결되어야 한다. 이를 위하여, 경제적이며 효과적인 상대전극, 광전극의 개발 및 안정적인 전해질의 개발 등이 해결되어야 할 문제점으로 대두되고 있다.

[0009] 특히, 종래에는 전자소자의 구성요소인 전극의 재료로서 고가이며 공정상 어려움이 있는 귀금속 등을 사용하였다. 구체적인 예로서 염료감응 태양전지는 상대전극으로서 백금을 주로 사용하였으나, 일반적인 도전성 재료에 비해 가격이 고가이고, 대면적으로 형성하는데 한계가 있었으며, 전기 전도도를 향상시키기 위해 후막으로 형성할 경우 제조비용이 급격히 상승하고, 변성에 의한 장기 안정성 저하 등의 문제점이 있었다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 발명의 목적은 상기 문제점을 해결하기 위한 것으로 전자소자용 전극에 사용할 수 있는 적층체로서 도전성이면서 전기화학적으로 안정하고, 제조비용이 상대적으로 저렴한 판상 탄소계 물질을 도입하면서 여기에 섬유상 탄소계 물질을 함께 사용하여 적층체의 전극특성을 상승시킬 뿐 아니라, 장기 안정성을 유지하고, 전자소자의 에너지 변환효율을 높일 수 있는 적층체 및 그 제조방법을 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

[0011] 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명의 일 측면은, 기관; 상기 기관의 일면에 배치되고 판상 탄소계 물질을 포함하는 박막 1; 및 섬유상 탄소계 물질을 포함하되, 상기 기관과 상기 박막 1 사이에 배치되거나 상기 박막 1의 양 측면 중 상기 기관과 대향하는 면의 반대면 상에 배치되는 박막 2;를 포함하는 적층체를 제공한다.

[0012] 본 발명에서 상기 박막 1에 포함된 섬유상 탄소계 물질의 길이 방향이 상기 박막 2의 면방향과 평균적으로 평행하게 형성될 수 있다.

[0013] 또한 상기 섬유상 탄소계 물질은 종횡비(aspect ratio)가 2 내지 2,000일 수 있다.

[0014] 또한 상기 섬유상 탄소계 물질은 탄소나노튜브 및 탄소나노섬유로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있다.

[0015] 또한 상기 판상 탄소계 물질은 그래핀, 그래핀옥사이드, 그래파이트 및 무정형 탄소로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있다.

[0016] 또한 상기 판상 탄소계 물질은 아크릴로나이트릴 중합체 및 아크릴로나이트릴-이타코닉산 공중합체로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 열분해(pyrolysis)하여 제조된 것일 수 있다.

[0017] 본 발명에서 상기 기관은 불소도핑 티옥사이드(FTO), 인듐티옥사이드(ITO), 인듐징크옥사이드(IZO), 인듐징크틴옥사이드(IZTO), 알루미늄징크옥사이드(AZO), 인듐틴옥사이드-은-인듐틴옥사이드(ITO-Ag-ITO), 인듐징크옥사이드-은-인듐징크옥사이드(IZO-Ag-IZO), 인듐징크틴옥사이드-은-인듐징크틴옥사이드(IZTO-Ag-IZTO) 및 알루미늄징크옥사이드-은-알루미늄징크옥사이드(AZO-Ag-AZO)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.

[0018] 또한 상기 기관은 니켈, 스테인레스스틸, 아연 코팅 탄소강, 순탄소강, 구리, 티타늄, 아연 및 강철로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 포함하는 금속 포일 또는 금속 시트일 수 있다.

[0019] 본 발명에서 상기 박막 2는 판상 탄소계 물질을 추가로 포함할 수 있다.

[0020] 본 발명에서 상기 적층체는 염료감응태양전지용 상대전극, 이차전지용 전극 및 슈퍼커패시터 전극으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나에 사용할 수 있다.

[0021] 본 발명의 다른 측면은 상기 적층체를 포함하는 전자소자를 제공한다.

[0022] 상기 전자소자는 염료감응태양전지용 상대전극, 이차전지용 전극 및 슈퍼커패시터 전극으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나일 수 있다.

[0023] 본 발명의 또 다른 측면은, 판상 탄소계 물질의 전구체 박막을 형성하는 단계(a); 상기 판상 탄소계 물질의 전구체 박막을 열분해하여 판상 탄소계 물질을 포함하는 박막 1을 형성하는 단계(b); 기관 상에 상기 박막 1을 배치하는 단계(c); 및 섬유상 탄소계 물질을 상기 박막 1 상에 코팅하여 섬유상 탄소계 물질을 포함하는 박막 2를 형성하는 단계(d);를 포함하는 적층체의 제조방법을 제공한다.

[0024] 본 발명의 적층체의 제조방법에서 상기 판상 탄소계 물질의 전구체는 아크릴로나이트릴 중합체 및 아크릴로나이트릴-이타코닉산 공중합체일 수 있다.

[0025] 또한 단계(a)는 스핀 코팅, 딥 코팅, 드롭 캐스팅, 닥터 블레이드 코팅 및 스프레이 코팅 중에서 선택된 어느 하나로 수행될 수 있다.

[0026] 또한 단계(b)는 판상 탄소계 물질의 전구체 박막을 200 내지 240℃의 온도에서 열처리하는 안정화 단계; 및 상기 안정화 단계의 생성물을 350 내지 850℃의 온도에서 열처리하는 탄화 단계를 포함할 수 있다.

[0027] 또한 단계(d)는 판상 탄소계 물질이 더 포함된 섬유상 탄소계 물질을 상기 박막 1 상에 코팅하여 섬유상 탄소계 물질과 판상탄소계 물질을 포함하는 박막 2를 형성하는 단계일 수 있다.

[0028] 또한 단계(d)는 스핀 코팅, 딥 코팅, 드롭 캐스팅, 닥터 블레이드 코팅 및 스프레이 코팅 중에서 선택된 어느 하나로 수행될 수 있다.

발명의 효과

- [0029] 본 발명의 전자소자용 전극에 사용할 수 있는 적층체는 도전성이면서 전기화학적으로 안정하고, 제조비용이 상대적으로 저렴한 판상 탄소계 물질을 도입하면서 여기에 섬유상 탄소계 물질을 함께 사용하여 적층체의 전극특성을 상승시킬 뿐 아니라, 장기 안정성을 유지하고, 전자소자의 에너지 변환효율을 높일 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0030] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 적층체의 구조를 개략적으로 나타낸 측단면도이다.
- 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 적층체가 포함된 염료감응 태양전지의 구조를 개략적으로 나타낸 측단면도이다.
- 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 적층체의 제조방법을 순차적으로 나타낸 흐름도이다.
- 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 적층체를 상대전극으로 포함하는 염료감응태양전지의 제조방법을 개략적으로 나타낸 공정도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0031] 이하 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 적층체, 상기 적층체를 포함하는 전자소자의 구조에 대해 설명한 후, 그 제조방법에 대해 설명하도록 한다.
- [0032] 도 1 및 2를 참조하면, 본 발명의 적층체(10)은, 기판(12), 상기 기판의 일면에 배치되고 판상 탄소계 물질을 포함하는 박막 1 (14) 및 섬유상 탄소계 물질을 포함하되, 상기 기판과 상기 박막 1 사이에 배치되거나 상기 박막 1의 양 측면 중 상기 기판과 대향하는 면의 반대면 상에 배치되는 박막 2 (16)으로 이루어진다.
- [0033] 여기서, 상기 박막 1(14)에 포함된 섬유상 탄소계 물질의 길이 방향은 상기 박막 2(16)의 면방향과 평행하게 형성될 수 있다. 섬유상 탄소계 물질의 길이 방향이 박막 2(16)의 면방향과 평행하게 형성시키기 위하여 스핀코팅을 이용하면 섬유상 탄소가 용해된 용액을 스핀코팅 시 원심력에 의하여 섬유상 탄소계 물질이 길이방향으로 박막 2(16)의 면방향과 평균적으로 평행하게 형성될 수 있다.
- [0034] 또한 상기 섬유상 탄소계 물질은 종횡비(aspect ratio)가 2 내지 2,000, 바람직하게는 5 내지 1,500, 보다 바람직하게는 10 내지 1,000, 보다 더욱 바람직하게는 15 내지 500이다.
- [0035] 또한 상기 섬유상 탄소계 물질로서 탄소나노튜브 또는 탄소나노섬유, 바람직하게는 탄소나노튜브를 단독 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있으며 이에 제한되는 것은 아니다. 여기서 탄소나노튜브의 종류로서는 단일벽 탄소나노튜브, 이중벽 탄소나노튜브, 다중벽 탄소나노튜브, 다발형 탄소나노튜브 등을 예로 들 수 있다.
- [0036] 또한 상기 판상 탄소계 물질은 그래핀, 그래핀옥사이드, 그래파이트 또는 무정형 탄소, 보다 바람직하게는 그래핀 또는 그래핀옥사이드일 수 있다.
- [0037] 또한 상기 판상 탄소계 물질은 아크릴로나이트릴 중합체, 아크릴로나이트릴-이타코닉산 공중합체, 또는 이들의 혼합물을 열분해(pyrolysis)하여 제조될 수 있다.
- [0038] 또한 상기 기판(12)은, 불소도핑 티옥사이드(FTO)인 것이 바람직하나 그 외에도, 인듐티옥사이드(ITO), 인듐징크옥사이드(IZO), 인듐징크틴옥사이드(IZTO), 알루미늄징크옥사이드 (AZO), 인듐틴옥사이드-은-인듐틴옥사이드(ITO-Ag-ITO), 인듐징크옥사이드-은-인듐징크옥사이드(IZO-Ag-IZO), 인듐징크틴옥사이드-은-인듐징크틴옥사이드(IZTO-Ag-IZTO) 및 알루미늄징크옥사이드-은-알루미늄징크옥사이드(AZO-Ag-AZO)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는 전도성 산화물을 적용할 수 있다.
- [0039] 또한, 상기 기판(12)으로서, 니켈(nickel), 스테인레스스틸(stainless steel), 아연 코팅된 탄소강(zinc-coated carbon steel), 순탄소강(plain carbon steel), 구리(copper), 티타늄 (titanium), 아연 (zinc) 및 강철(steel)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상으로 이루어지는 금속 포일(metal foil) 또는 금속 시트 (metal sheet)를 적용할 수도 있다.
- [0040] 그러나 본 발명의 범위가 여기에 한정되는 것은 아니며, 본 발명의 범주 내에서 기판으로 사용할 수 있는 전도성 산화물 및 금속은 제한 없이 적용될 수 있다.
- [0041] 또한 상기 박막 2(16)는 판상 탄소계 물질을 추가로 포함할 수 있다. 섬유상 탄소계 물질과 판상 탄소계 물질의

전구체 혼합용액을 코팅하여 350 내지 850℃에서 열처리하여 소성하면 판상 탄소계 물질이 추가로 포함된 섬유상 탄소계 물질과 판상 탄소계 물질이 혼합된 박막 2(16)을 얻을 수 있다.

또한 상기 적층체는 전자소자, 바람직하게는 염료감응태양전지용 상대전극, 이차전지용 전극 및 슈퍼커패시터 전극으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나에 사용할 수 있다.

본 발명의 일 측면은 상기 적층체를 포함하는 전자소자를 제공한다.

이하, 도 3을 참조하여 본 발명의 적층체가 적용된 전자소자의 구체적인 예로서, 본 발명의 적층체가 상대전극으로 적용된 염료감응 태양전지(100)의 구조에 대하여 설명하도록 한다.

본 발명의 염료감응 태양전지(100)는, 상대전극(10), 전해질(20) 및 광전극(30)이 차례로 적층된 구조로 이루어진다. 상세하게는, 광전극(30)은 상대전극(10)과 소정의 간격을 두고 대향하도록 배치되며, 광전극(30)과 상대전극(10) 사이에 전해질(20)이 개재된다. 도시하지는 않았으나 전해질(20)은 인캡슐란트(encapsulant)나 실란트(sealant) 등으로 밀폐될 수 있으며, 이는 열가소성 수지 또는 열경화성 수지 등을 사용할 수 있다.

적층체인 상대전극(10)은, 상술한 바와 동일하므로 이에 대한 상세한 설명은 생략하기로 한다.

광전극(30)은 광감응염료층(32) 및 광전극 기관(34)를 포함하고, 이때, 광감응염료층(32)은 광전극 기관(34)의 하면, 즉, 전해질(20)과 접하는 일면에 형성될 수 있다.

광감응염료층(32)은 이산화티탄(TiO_2)에 광감응 염료(dye)가 흡착된 층을 의미하며, 광전극 기관(34)은 불소도핑된틴옥사이드(FTO)인 것이 바람직하나 그 외에도, 인듐틴옥사이드(ITO), 인듐징크옥사이드(IZO), 인듐징크틴옥사이드(IZTO), 알루미늄징크옥사이드(AZO), 인듐틴옥사이드-은-인듐틴옥사이드(ITO-Ag-ITO), 인듐징크옥사이드-은-인듐징크옥사이드(IZO-Ag-IZO), 인듐징크틴옥사이드-은-인듐징크틴옥사이드(IZTO-Ag-IZTO) 및 알루미늄징크옥사이드-은-알루미늄징크옥사이드(AZO-Ag-AZO)로 이루어진 군에서 선택된 적어도 어느 하나를 포함하는 전도성 산화물일 수 있으며, 그 외에도 통상적으로 사용되는 광전극 기관 재료를 제한 없이 적용할 수 있다.

이하, 도 4 및 도 5를 참조하여 본 발명의 적층체의 제조방법에 대해 설명하도록 한다.

본 발명의 적층체의 제조방법은

판상 탄소계 물질의 전구체 박막을 형성하는 단계(a);

상기 판상 탄소계 물질의 전구체 박막을 열분해하여 판상 탄소계 물질을 포함하는 박막 1을 형성하는 단계(b);

기판 상에 상기 박막 1을 배치하는 단계(c); 및

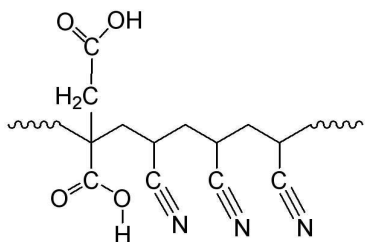
섬유상 탄소계 물질을 상기 박막 1 상에 코팅하여 섬유상 탄소계 물질을 포함하는 박막 2를 형성하는 단계(d); 를 포함한다.

단계(a) : 판상 탄소계 물질의 전구체 박막을 형성

먼저, 기재를 준비하고 기재상에 판상 탄소계 물질의 전구체를 코팅하여 판상 탄소계 물질의 전구체 박막을 형성한다.

상기 판상 탄소계 물질의 전구체는 하기 화학식 1로 표시되는 아크릴로나이트릴-이타코닉산 공중합체로 사용하는 것이 바람직하며, 경우에 따라 폴리아크릴로나이트릴을 단독으로 사용하거나 서로 혼합하여 사용할 수 있다.

[화학식 1]



상기 아크릴로나이트릴-이타코닉산 공중합체 또는/및 아크릴로나이트릴 중합체는 디메틸포름아마이드와 같은 용

매에 용해시켜 10~14wt% 의 혼합용액으로 준비할 수 있다.

[0061] 상기 기재는 석영평판으로 하는 것이 바람직하며, 상기 아크릴로나이트릴-이타코닉산 공중합체, 아크릴로 나이트릴 공중합체 또는 이들의 혼합물의 용액을 코팅하여 박막을 형성하고, 이후 열처리에 견딜 수 있고 후에 쉽게 물리적 또는 화학적 방법으로 분리될 수 있는 것이라면 석영평판 외에 다양한 소재의 기재를 적용할 수 있다.

[0062] 상기 코팅은 다양한 비진공 코팅법을 적용할 수 있으며, 예를 들면, 스핀코팅(spin coating), 딥코팅(dip coating), 드롭 캐스팅(drop casting), 닥터 블레이드코팅(doctor blade coating), 스프레이코팅(spray coating) 등을 들 수 있다.

[0063] 단계(b): 상기 판상 탄소계 물질의 전구체 박막을 열분해하여 판상 탄소계 물질을 포함하는 박막 1을 형성

[0064] 다음으로, 상기 단계(a)에서 형성된 판상 탄소계 물질의 전구체 박막을 열분해(pyrolysis)에 의한 탄화(carbonization)를 수행하여 판상 탄소계 물질을 포함하는 박막을 형성한다.

[0065] 상기 열분해는 상기 단계(a)에서 형성된 전구체 박막의 안정화와 탄화를 수행하는 것으로 이루어질 수 있다.

[0066] 상기 안정화는, 고온의 열을 가하기 이전에 이루어지는 것으로 상기 전구체 박막을 진공, 불활성 기체 또는 공기 하에서 200 내지 240℃의 온도에서 열처리 함으로서 수행할 수 있다. 또한 상기 안정화는 1 내지 20시간, 바람직하게는 5 내지 15시간 동안 수행될 수 있다.

[0067] 다음으로, 상기 안정화된 전구체 박막을 350 내지 850℃의 온도에서 탄화를 수행할 수 있으며, 바람직하게는 350 내지 850℃의 온도에서 계단식으로 열처리하여 탄화를 수행하는 것이 바람직하다. 계단식 열처리의 구체적인 예로서, 안정화 후에 온도를 올려서 350 내지 450℃에서 열처리하고, 온도를 올려서 550 내지 650℃에서 열처리 하고, 다시 온도를 올려서 750 내지 850℃에서 열처리하는 방법을 들 수 있으나 다양한 방법으로 수행될 수 있으며 이에 제한되는 것은 아니다.

[0068] 또한 상기 열처리에 의한 탄화과정은 불활성 기체 분위기 또는 진공 분위기에서 수행하는 것이 바람직하다.

[0069] 상기 탄화는 0.01 내지 20시간, 바람직하게는 0.1 내지 10시간 수행할 수 있다.

[0070] 단계(c): 기관 상에 상기 박막 1을 배치하는 단계

[0071] 다음으로 기관 상에 상기 박막 1을 배치한다.

[0072] 상기 기재에 부착된 박막 1 상에 고분자 지지체를 코팅하여 상기 박막 1을 상기 기재로부터 분리한다. 여기서 고분자 지지체를 코팅하는 방법으로서 다양한 비진공 코팅법을 적용할 수 있으며, 예를 들면, 스핀코팅(spin coating), 딥코팅(dip coating), 드롭 캐스팅(drop casting), 닥터 블레이드코팅(doctor blade coating), 또는 스프레이코팅(spray coating), 바람직하게는 스핀코팅을 사용할 수 있다.

[0073] 상기 고분자 지지체는 상기 박막 1을 기관상으로 이동시킬 수 있는 지지수단으로서 차후 유기용매 등으로 제거하기 용이한 고분자 물질을 이용할 수 있으며, 폴리메틸메타크릴레이트(polymethyl methacrylate)를 적용하는 것이 바람직하나, 그 외에도 본 발명의 범주 내에서 가능한 고분자 물질을 제한 없이 사용할 수 있다.

[0074] 고분자 지지체의 코팅 후에는, 불화수소(hydrogen fluoride) 수용액을 이용하여 기재를 에칭(etching) 시킴으로써 상기 박막 1을 기재로부터 분리시킬 수 있다.

[0075] 다음으로, 상기 고분자 지지체가 코팅된 박막 1을 기관 상에 배치시킨 후, 아세톤 등 유기용매를 이용하여 고분자 지지체를 용해시켜 제거할 수 있다 이후 건조시키면 기관에 박막 1이 부착된다. 여기서 기관과 박막 1이 부착되는 데 박막 1의 두께가 매우 얇아 유기용매가 건조하면서 박막 1이 용이하게 부착되는 것으로 보인다.

[0076] 단계(d): 섬유상 탄소계 물질을 상기 박막 1 상에 코팅하여 섬유상 탄소계 물질을 포함하는 박막 2를 형성

[0077] 다음으로 섬유상 탄소계 물질을 상기 박막 1 상에 코팅하여 섬유상 탄소계 물질을 포함하는 박막 2를 형성한다.

[0078] 섬유상 탄소계 물질, 증류수 및 분산제인 SDBS (Sodium Dodecylbenzene Sulfate)를 이용하여 섬유상 탄소계 물질 혼합용액을 제조한 후, 상기 섬유상 탄소계 물질 혼합용액을 상기 박막 1 상에 필요에 따라 수회, 바람직하게는 1회 내지 3회에 걸쳐 스핀 코팅한 후, 350 내지 850℃, 바람직하게는 350 내지 450℃에서 0.1 내지 3시간 소성시킨다. 이때, 섬유상 탄소계 물질의 혼합용액을 스핀 코팅함으로써 상기 섬유상 탄소계 물질을 포함하는 박막 2에 포함되는 상기 섬유상 탄소계 물질의 길이 방향이 평균적으로 상기 박막 1의 면방향과 평행을 이루도록 형성될 수 있다.

[0079] 상기 박막 2에 포함되는 섬유상 탄소계 물질, 예를 들어 탄소나노튜브의 길이 방향이 상기 박막 1의 면방향과 평균적으로 평행하게 형성하도록 하는 방법이 상기 박막 1의 면방향과 평균적으로 수직 또는 일정한 각을 형성하도록 하는 방법 보다 간단하고 경제적이다. 탄소나노튜브 용액을 박막 1상에서 스핀 코팅하면 원심력이 작용하여 탄소나노튜브의 길이 방향이 박막 1의 면방향과 평행하게 형성된다. 반면에 탄소나노튜브의 길이방향이 박막 1의 면방향과 수직하게 또는 일정한 각을 갖도록 형성하기 위해서는 탄소나노튜브를 상기 박막 2 상에서 직접 성장시켜야 하므로 복잡한 공정이 필요하다.

[0080] 경우에 따라, 상기 섬유상 탄소계 물질 혼합용액은 판상 탄소계 물질 전구체를 더 포함하는 것으로 준비하여 코팅하고 350 내지 850℃, 바람직하게는 350 내지 450℃에서 열처리하여 소성함으로써 판상 탄소계 물질과 섬유상 탄소계 물질이 혼합된 박막을 얻을 수 있다. 상기 판상 탄소계 물질 전구체는 아크릴로나이트릴-이타코닉산 공중합체 또는 아크릴로니트릴 중합체를 단독 또는 혼합하여 사용할 수 있다.

[0081] 상기 코팅은 다양한 비진공 코팅법을 적용할 수 있으며, 예를 들면, 스핀코팅(spin coating), 딥코팅(dip coating), 드롭 캐스팅(drop casting), 닥터 블레이드코팅(doctor blade coating), 또는 스프레이코팅(spray coating), 바람직하게는 스핀코팅을 사용할 수 있다.

[0082] 이하, 도 4 및 도 5를 참조하여, 본 발명의 전자소자의 구체적인 예로서 염료감응 태양전지의 제조방법에 대해 설명하도록 한다.

[0083] 먼저, 광전극을 제조한다.

[0084] 상기 광전극은 광전극 기판상에 산화티타늄막을 형성하고, 상기 산화티타늄막에 광감응 염료를 흡착시킴으로써 제조할 수 있다.

[0085] 다음으로, 상기 광전극상에 본 발명의 적층체의 구체적인 예인 상대전극을 적층시키며, 상기 상대전극은 상술한 본 발명의 적층체의 제조방법에 의해 준비할 수 있다.

[0086] 마지막으로, 상기 광전극과 상대전극 사이에 액체 전해질을 주입하고 열가소성 또는 열경화성 수지 등으로 이루어진 인캡슐란트(encapsulant)나 실란트(sealant)로 밀폐하여 염료감응 태양전지를 완성할 수 있다.

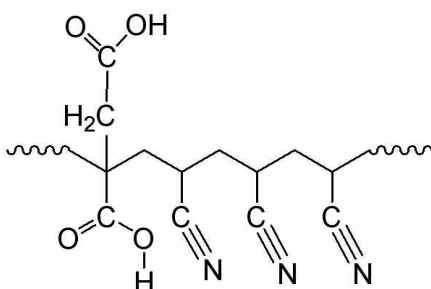
[0087] [실시예]

[0088] 이하, 본 발명의 바람직한 실시예를 들어 상세히 설명하도록 한다.

[0089] 제조예 1: 아크릴로나이트릴-이타코닉산분절공중합체의 제조

[0090] 삼구플라스크(three-necked round bottom flask)에 냉각기(condenser)를 설치하고 20분 동안 질소기체로 치환시켜 주었다. 아크릴로나이트릴 (Acrylonitrile: 40 mL, 6.0×10^{-1} mol), 이타코닉산 (Itaconic acid: 0.936 g, 7.2×10^{-3} mol), AIBN (Azobisisobutyronitrile: 0.137 g, 8.36×10^{-1} mol), DMSO (Dimethyl sulfoxide: 32 mL) 및 GC (Gas Chromatography) 모니터링용 표준물질로서 아니솔(anisole: 4 mL)을 삼구플라스크에 넣은 다음, 질소 버블링을 30분 동안 실시하여 산소를 제거하였다. 이후, 78 °의 온도로 미리 조절한 오일 배스 (Oil bath)에 담가 15분 정도 중합한 후에, 증류수 하의 침강 과정을 거쳐 생성물을 수득하였다. 메탄올을 사용하여 정제를 하고, 속슬렛 추출기 (soxhlet extractor)와 아세톤을 사용하여 8시간 동안 DMSO를 제거한 후, 진공 하 50 °에서 5 시간 동안 건조 과정을 통해 하기의 화학식 1 로 표시되는 아크릴로나이트릴-이타코닉산 분절공중합체를 제조하였다.

[0091] [화학식 1]



[0092]

[0093] 제조된 분절공중합체의 분자량 측정 결과, 수평균분자량 (M_n)은 115,800 g/mol이었으며, 다분산 지수 (중량평균 분자량(M_w)/수평균분자량(M_n))는 1.65였다. 적외선분광도계(Fourier transform infrared: FT-IR spectrum)

측정과 캘리브레이션(calibration)을 통해 1.87%의 이타코닉산이 공중합되었음을 확인하였다.

[0094] 제조예 2: 분절공중합체 용액 제조

[0095] 상기 제조예 1의 분절공중합체를 다이메틸포름아마이드 (Dimethylformamide)에 녹여 12 wt%의 혼합용액을 제조하였다.

[0096] 제조예 3: 탄소나노튜브 용액 제조

[0097] 화학기상증착(CVD, Chemical Vapor Deposition)으로 제조되고 지름이 약 10 내지 30nm인 탄소나노튜브 (JEIO사, 10 mg)을 증류수 (20mL)에 sodium dodecylbenzene sulfate (SDBS, 100 mg)를 사용하여 분산용액을 제조하였다.

[0098] 제조예 4: 분절공중합체와 탄소나노튜브 혼합용액 제조

[0099] 상기 제조예 2의 용액과 제조예 3의 용액을 1:1의 부피비로 혼합하여 제조하였다.

[0100] 제조예 5: 그래핀옥사이드 용액 제조

[0101] 그래파이트를 ball mill로 10분에서 1시간 분쇄하여 직경 10 μ m 이하의 분말로 준비한 후, 황산 (H₂SO₄):탈이온수가 1:50의 중량 비율로 섞인 수용액 100 mL에 파쇄된 그래파이트 분말 3g을 섞고 2 시간 동안 상온에서 교반한 후, 과망간산칼륨 (KMnO₄) 10g을 상온에서 투입하여 산화시킨 후 70 $^{\circ}$ C에서 증류수를 투입하여 5시간 반응시켰다. 그 후 과산화수소 (H₂O₂) 수용액 30 mL를 투입하여 반응을 종결시키고, 염산 (HCl)과 증류수로 세척한 후, 수용액에 분산된 상태에서 2시간 초음파 처리하여 최종적으로 그래핀옥사이드 용액을 수득하였다.

[0102] 제조예 6: 백금전극 용액 제조

[0103] 8wt% H₂PtCl₆ 수용액을 증류수로 희석하여 0.08 wt% H₂PtCl₆ 용액을 제조하였다.

[0104] 실시예 1

[0105] 석영평판(quartz plate)를 황산(sulfuric acid)와 과산화수소 (hydrogen peroxide)를 6:1의 부피비로 섞은 혼합물과 증류수로 씻은 후, 110 $^{\circ}$ C에서 건조시켰다. 상기 제조예 2의 용액을 석영평판 위에 스핀코팅하고, 진공하 80 $^{\circ}$ C에서 8시간 동안 건조 후, 안정화를 위해 공기 하 220 $^{\circ}$ C에서 12시간 두었다. 안정화시킨 코팅된 필름을 질소분위기에서 시간당 200 $^{\circ}$ C의 온도상승 비율로 400 $^{\circ}$ C까지 올려 0.5시간 열처리하고, 다시 시간당 200 $^{\circ}$ C의 온도상승 비율로 600 $^{\circ}$ C로 올려 30분간 열처리한 후, 다시 시간당 200 $^{\circ}$ C의 온도상승 비율로 800 $^{\circ}$ C로 올려 30분간 열처리하여 탄화(carbonization)를 시켜 판산 탄소계 물질을 포함하는 박막 1을 제조하였다.

[0106] 폴리메틸메타크릴레이트(polymethyl methacrylate)를 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran)에 녹여 10 wt%의 혼합용액을 만들어 석영평판 위에 코팅 된 박막 1 위에 스핀코팅을 하였다. 테트라하이드로퓨란을 제거한 후, 10%의 불화수소(hydrogen fluoride) 수용액을 이용해 에칭시켜 증류수로 씻고, FTO 기판 위에 올려놓은 후 건조시켰다. 폴리메틸메타크릴레이트는 아세톤을 사용하여 제거하여, 박막 1만 남겼다. 상기 박막 1 위에 제조예 3의 탄소나노튜브 36 μ g이 포함된 용액을 1회 스핀 코팅하고 400 $^{\circ}$ C에서 20분간 소성하여 적층체를 완성하였다.

[0107] 이후, 상기 적층체를 상대전극으로 포함하는 전자소자로서 염료감응 태양전지를 제조하였다. 구체적으로 상기 염료감응 태양전지는 FTO 기판 위에 산화티타늄 필름을 형성하고 광감응 염료인 정제된 N719염료 (Dyesol) 0.5 mM 용액 (용매: 아세트나이트릴, t-부틸알코올)을 이용하여 상기 산화티타늄 필름 상에 상기 광감응 염료를 흡착시켜 광전극을 제조하였다. 상기 상대 전극을 적층한 후 액체 전해질을 주입하여 염료감응 태양전지를 제조하였다. 염료감응 태양전지의 셀의 활성 면적은 약 0.4 cm²였다.

[0108] 실시예 2

[0109] 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 염료감응 태양전지를 제조하되, 다만, 상기 탄소나노튜브 분산용액의 스핀코팅을 2회에 걸쳐 수행하였다.

[0110] 실시예 3

[0111] 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 염료감응 태양전지를 제조하되, 다만, 상기 탄소나노튜브분산용액의 스핀코팅을 3회에 걸쳐 수행하였다.

[0112] 실시예 4

- [0113] 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 염료감응 태양전지를 제조하되, 다만, 상기 탄소나노튜브 분산용액을 딥코팅 방법으로 코팅하였다..
- [0114] 실시예 5
- [0115] 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 염료감응 태양전지를 제조하되, 다만, 상기 탄소나노튜브 분산용액을 드롭캐스팅방법으로 코팅하였다.
- [0116] 실시예 6
- [0117] 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 염료감응 태양전지를 제조하되, 다만, 탄소나노튜브 분산용액 대신 제조예 4의 혼합용액을 스핀코팅하였다.
- [0118] 비교예 1
- [0119] 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 염료감응 태양전지를 제조하되, 다만, 상대전극으로 FTO 기판만을 사용하였다.
- [0120] 비교예 2
- [0121] 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 염료감응 태양전지를 제조하되, 다만, 상대전극으로 FTO 기판상에 제조예 5의 그래핀옥사이드 용액을 스핀코팅하고 400 °에서 20분간 소성한 것을 사용하였다.
- [0122] 비교예 3
- [0123] 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 염료감응 태양전지를 제조하되, 다만, 상대전극으로 아크릴나이트릴-이타코닉 산 분절공중합체를 포함하고, 탄소나노튜브 용액을 코팅하지 않은 것을 사용하였다.
- [0124] 비교예 4
- [0125] 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 염료감응 태양전지를 제조하되, 다만, 상대전극으로 제조예 6의 백금전구체 36 μ g이 포함된 용액을 스핀코팅 하고 400℃에서 20분간 소성한 것을 사용하였다.
- [0126] 상기와 같이 제조된 염료감응 태양전지의 개방전압 (Voc), 전류 밀도 (Jsc), 충전인자 (fill factor) 및 광전변환효율(eficiency)을 측정하여 하기 표 1 에 나타내었다.

표 1

[0127]	V _{oc} (v)	J _{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	Eff (%)	용액중 PAI양 (μ g)	용액중 CNT양 (μ g)
실시예1	0.646	10.5	11.5	0.78	10	36
실시예 2	0.636	10.0	12.4	0.79	10	36/36
실시예 3	0.686	12.2	12.8	1.1	10	36/36/36
실시예 4	0.353	9.0	18.0	0.57	10	36
실시예 5	0.636	10.5	10.8	0.72	10	36
실시예 6	0.717	10.4	13.4	1.0	10	36
비교예 1	0.372	1.7	8.8	0.06	0	0
비교예2	0.676	5.0	11.4	0.4	0	0
비교예3	0.555	4.7	7.8	0.21	10	0
비교예4	0.737	13.9	52.6	5.4	0	0

- [0128] 상기 표 1에서 PAI는 poly(acrylonitrile-co-itaconic acid)이다.
- [0129] 상기 표 1에 따르면, 본 발명의 실시예 1 내지 실시예 6에 따라 제조된 염료감응 태양전지는 비교예 4의 백금 상대전극에 비해서는 충전인자와광전변환효율에서 다소 낮은 값을 나타내고 있으나, FTO만을 상대전극으로 사용한 비교예 1, FTO 기판에 그래핀옥사이드 코팅한 것을 상대전극으로 사용한 비교예 2, FTO 기판에 그래핀 박막을 형성하고 CNT 박막을 형성하지 않은 비교예 3에 비하여 충전인자와 광전변환효율에서 더 우수한 특성을 나타내는 것을 확인할 수 있다
- [0130] 한편, 본 발명의 실시예들 중 CNT 박막을 1회의 코팅으로 형성하되 코팅방법을 달리한 실시예 1, 실시예 4, 실

시에 5 및 실시예 6을 비교해 보았을 때, 광전변환효율에 있어서, 스핀코팅으로 CNT 박막을 수행한 실시예 1과 실시예 6이 더 높은 효율특성을 나타내었고, 그 중, 탄소나노튜브 분산용액에 아크릴로나이트릴-이타코닉산 분절 공중합체를 더 포함시켜 코팅한 쪽이 더 높은 효율을 나타낸 것을 알 수 있다.

[0131] 다음으로, CNT 박막을 스핀코팅으로 형성하되, 코팅횟수를 달리한 실시예 1, 실시예 2, 실시예 3을 비교해 보면, 코팅 횟수가 3회로 가장 많은 실시예 3에서 광전변환효율이 12.8%로 가장 높게 나타난 것을 확인할 수 있다. 이와 같은 결과는 CNT 박막이 어느 한도 내에서 더 두껍게 형성될수록 전기화학적 촉매로서의 역할이 증대됨을 보여주는 것이라 할 수 있다.

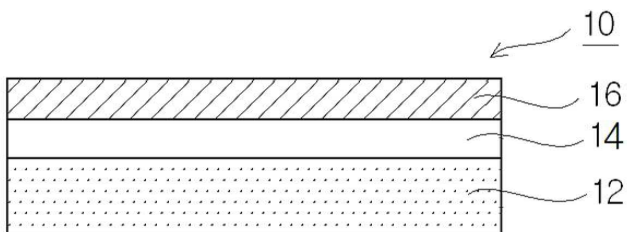
[0132] 이상, 본 발명의 바람직한 실시예들을 들어 상세하게 설명하였으나, 본 발명은 상기 실시예들에 한정되지 않으며, 본 발명의 기술적 사상의 범위 내에서 당 분야에 통상의 지식을 가진 자에 의하여 여러 가지 변형이 가능하다.

부호의 설명

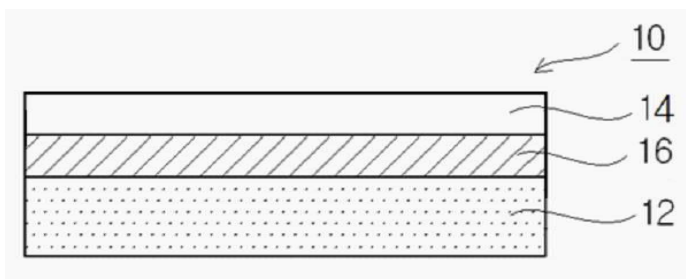
- | | |
|----------------|------------|
| 10: 적층체 | 12: 기판 |
| 14: 박막 1 | 16: 박막 2 |
| 20: 전해질 | 30: 광전극 |
| 32: 광감응 염료층 | 34: 광전극 기판 |
| 100: 염료감응 태양전지 | |

도면

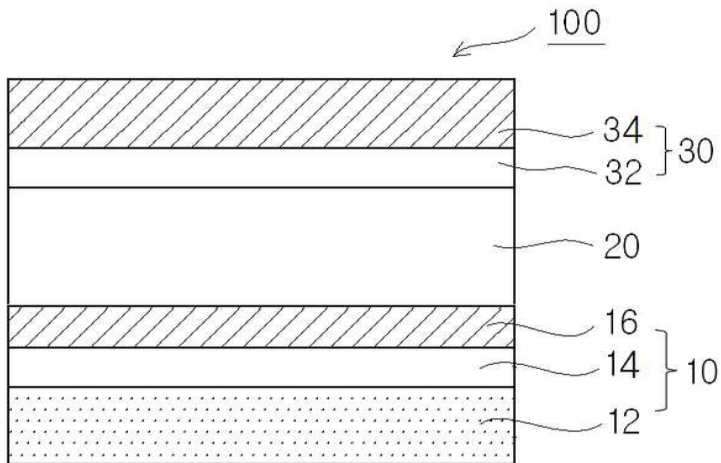
도면1



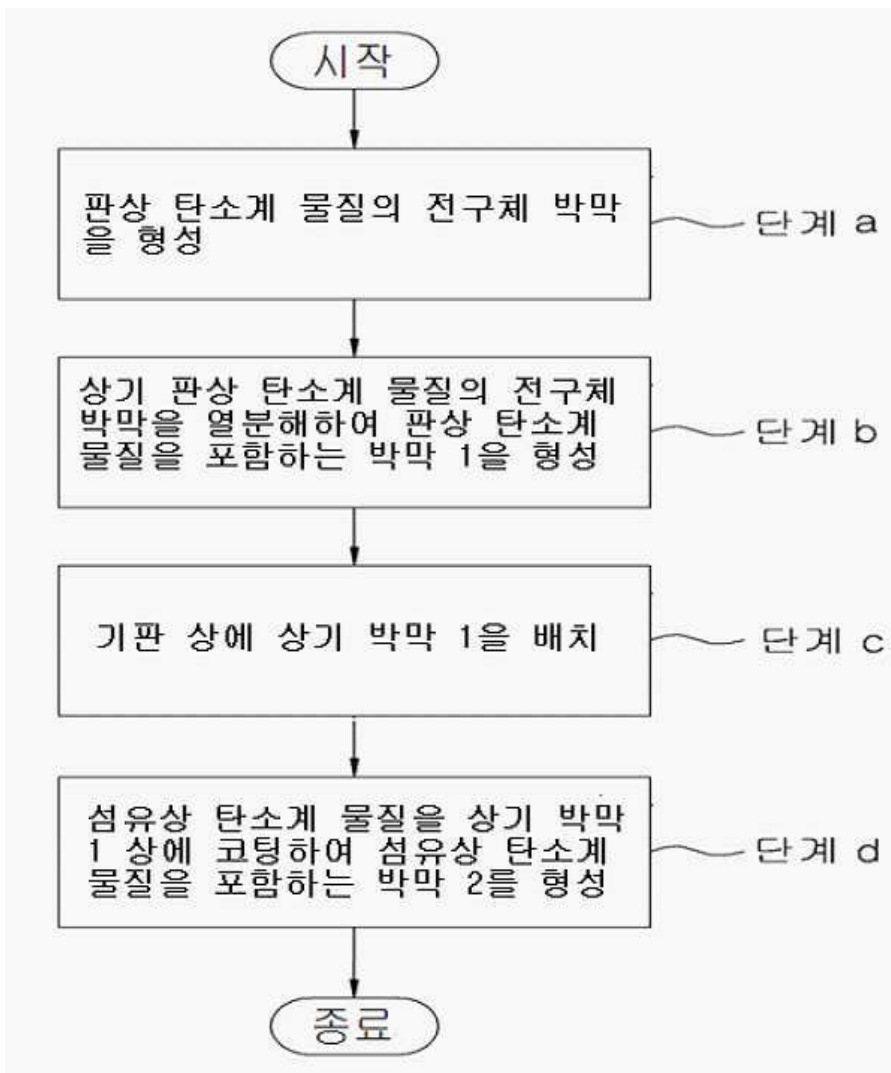
도면2



도면3



도면4



도면5

