

 (19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2012-0121940 (43) 공개일자 2012년11월07일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) <i>H01L 31/18</i> (2006.01) <i>H01L 31/042</i> (2006.01) (21) 출원번호 10-2011-0039554 (22) 출원일자 2011년04월27일 심사청구일자 없음	(71) 출원인 한국과학기술원 대전 유성구 구성동 373-1 서울대학교산학협력단 서울특별시 관악구 관악로 1 (신림동) (뒷면에 계속) (72) 발명자 박재영 대전광역시 서구 둔산북로 215, 7동 603호 (둔산동, 가람아파트) 최원호 대전광역시 유성구 가정로 65, 102동 903호 (신성동, 대림두레아파트) (뒷면에 계속) (74) 대리인 송경근, 박보경

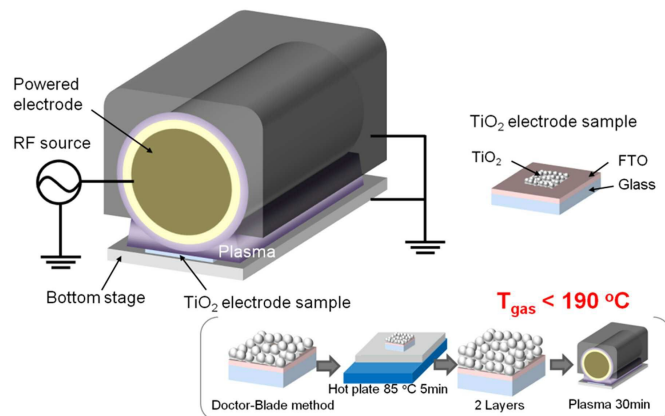
전체 청구항 수 : 총 3 항

(54) 발명의 명칭 저온 대기압 플라즈마를 통한 광전극 및 염료감응 태양전지 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 저온에서 효과적으로 TiO_2 의 소결을 이루어 광전극 및 염료감응 태양전지를 제조하는 방법을 제공하는 것이다. 본 발명에서는 기존의 500°C 에서 1시간 동안 열처리되어 플렉시블 기관과 같은 저온 공정이 요구될 때의 처리 한계를 저온의 대기압 플라즈마를 통해 해결함으로써 새로운 염료감응 태양전지의 공정기술을 제안한다. 특히 대기압 플라즈마를 통한 저온 소결공정은 기존의 방법에 비해 얇은 박막의 태양전지 개발은 물론, 공정 시간도 단축할 수 있어 경제 가치가 매우 높다.

대표도 - 도2



(71) 출원인

박재영

대전광역시 서구 둔산북로 215, 7동 603호 (둔산동, 가람아파트)

국민대학교산학협력단

서울특별시 성북구 정릉로 77 (정릉동, 국민대학교)

(72) 발명자

정현석

서울특별시 송파구 올림픽로 99, 130동 1801호 (잠실동, 잠실엘스)

홍국선

서울특별시 서초구 서초4동 삼풍아파트 11동 1502호

정희수

전라남도 광양시 진상면 창촌길 8-12

유은상

제주특별자치도 제주시 연동11길 39, 707호 (연동, 시스빌)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	2009-0082659
부처명	교육과학기술부
연구사업명	미래기반기술개발사업
연구과제명	나노구조체 광전극 디자인 기술기반 고효율 수소생산소자
주관기관	한국과학기술재단
연구기간	2010.06.01 ~ 2011.05.31이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호	2011-0548-001
부처명	지식경제부
연구사업명	신재생에너지기술개발사업
연구과제명	무전해질 초광과장흡수 박막태양전지 개발
주관기관	한국에너지기술평가원
연구기간	2011.06.01 ~ 2012.05.31

특허청구의 범위

청구항 1

- (a) 기판 상에 TiO_2 페이스트를 코팅하여 TiO_2 박막을 형성하는 단계; 및
- (b) 상기 TiO_2 박막에 대하여 200°C 이하의 대기압 플라즈마를 처리하는 단계;를 포함하는 광전극 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 (a) 단계 및 (b) 단계로 이루어진 사이클을 2회 이상 수행하여 TiO_2 박막의 두께를 조절하는 것을 특징으로 하는 광전극 제조방법.

청구항 3

- (a) 기판 상에 TiO_2 페이스트를 코팅하여 TiO_2 박막을 형성하는 단계; 및
- (b) 상기 TiO_2 박막에 대하여 200°C 이하의 대기압 플라즈마를 처리하는 단계;를 포함하여 광전극을 제조하고, 상기 광전극과 대향 전극 사이에 전해질을 두어 염료감응 태양전지로 제조하는 염료감응 태양전지 제조방법.

명세서

기술분야

- [0001] 본 발명은 광전극 및 이를 구비한 염료감응 태양전지 제조 방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 저온 TiO_2 광전극 소결공정을 개발하고 이를 전도성 플렉시블 기판에 적용함으로써 고품질의 염료감응 태양전지를 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경기술

- [0002] 최근 지구 환경 문제와 화석 에너지의 고갈, 원자력 발전의 폐기물 처리 및 신규 발전소 건설에 따른 위치 선정 등의 문제로 인하여 신재생에너지에 대한 관심이 고조되고 있다. 그 중에서도 무공해 에너지원인 태양광 발전에 대한 연구 개발이 국내외적으로 활발하게 진행되고 있다.
- [0003] 태양전지는 태양광 에너지를 직접 전기 에너지로 전환시키는 소자인데, 구성하는 물질에 따라 실리콘, 화합물 반도체를 이용한 무기소재로 이루어진 태양전지, 전이금속 산화물 입자 표면에 광감응 염료가 흡착된 염료감응 태양전지, 그리고 유기분자로 이루어진 태양전지로 나눌 수 있다.
- [0004] 현재 실리콘 기반의 태양전지가 주류를 이루고 있으나, 단결정 및 다결정 실리콘은 벌크 상태의 원재료로부터 만들기 때문에 재료비가 비싸므로 가격의 절감측면에서는 한계가 있다. 이와 같은 문제점을 해결하기 위해 도출된 방안이 유리와 같이 값싼 기판 위에 박막 형태의 태양전지를 제조하는 것이며 상업화를 위해 저렴한 태양전지로 최근에 많은 연구가 진행되고 있는 것이 염료감응 태양전지이다.
- [0005] 염료감응 태양전지는 광전극(반도체 전극), 전해질 용액 및 대향 전극의 3 부분으로 이루어진다. 여기서, 광전극은 투명 전도성 산화물 박막이 형성되어 있는 기판 상에 전이금속 산화물층이 형성된 것을 말하는데, 전이금속 산화물층에는 태양광을 흡수하여 광전자를 발생시키는 광감응 염료가 흡착되어 있다. 염료에서 발생된 광전자는 전이금속 산화물층을 통해 투명 전도성 산화물 박막과 기판으로 전달되고 외부 회로로 이동됨으로써, 기전력이 발생하게 된다. 대향 전극은 전도성 유리와 같은 기판 위에 백금과 같은 촉매층이 형성된 것을 말한다. 전해질 용액은 광전극 및 대향 전극 사이에 삽입된 부분이다.
- [0006] 광전극은 염료로부터 전자를 전달받을 수 있는 적당한 밴드갭을 가지고 있어야하며 염료를 표면에 쉽게 부착시킬 수 있는 반도체 산화물로 이루어져야 한다. 특히 값이 싸면서 화학적인 안정도가 높고, 광활성도가 좋은 TiO_2 는 3.2 eV의 밴드갭을 가진 물질로서 광전극의 주요 소재로 사용되고 있다. 따라서 염료감응 태양전지는 표면에 염료분자가 화학적으로 흡착된 n형 TiO_2 나노입자 반도체 산화물 전극이 빛을 흡수하면 염료분자는 전자-정공 쌍

을 생성하고, 생성된 전자는 반도체 산화물인 TiO_2 의 전도띠로 주입된다. 주입된 광전자는 나노입자간 계면을 통해 전도성 막이 코팅된 광전극으로 전달이 되고 전류가 발생되어 반대편 대향 전극으로 이동하게 된다. 전자를 전달하고 염료분자에서 생성된 정공은 요오드 계열의 전해질에서 산화-환원이 일어나면서 전자를 받아 다시 환원을 하게 된다. 광전류 생산 효율을 높여 태양광의 에너지 변환 효율을 높이기 위해서는 광전극에 소결된 TiO_2 의 입자의 크기(size), 형상(mopology), 결정성(crystallinity)과 표면상태(surface state) 및 TiO_2 의 쌓인 두께(thickness)가 중요한 역할을 하게 된다. 따라서 광전극은 염료로부터 생산된 많은 전자를 전달받아 손실 없이 대향 전극으로 전달해야 하므로, 비표면적이 상대적으로 큰 반도체 산화물이 필요하다. 재료의 비표면적(Brunauer, Emmett, Teller; BET)은 단위 질량 혹은 부피당 입자들의 표면적을 나타내는 수치로 TiO_2 에서는 아나타제 상의 비표면적이 루틸 상에 비해 훨씬 크다고 알려져 있다. 따라서 광전극에서 염료의 흡착량을 증가시켜 광전류 발생 효율을 증가시키기 위해서는 아나타제 상의 TiO_2 가 사용되어야 한다. 또한 태양전지의 변환효율을 높이기 위해서는 크기와 형상 표면상태의 최적화를 통해 광활성도가 좋은 광전극을 제조하고, 이를 통해 광전류의 발생을 높이는 연구가 요구된다.

[0007] 최근 염료감응 태양전지의 각 계면에서의 전자 이동 증가와 이를 통한 변환효율의 증대를 위한 목적으로 다음의 4가지에 초점을 맞춰서 연구가 진행되고 있다. 첫째, TiO_2 에 광전자를 쉽게 전달할 수 있는 적절한 밴드갭을 가지고 넓은 파장에서 빛을 흡수할 수 있는 염료의 개발; 둘째, 염료감응 태양전지의 단점으로 불리는 액체 전해질의 누수문제를 해결하기 위한 고체 전해질의 개발; 셋째, 입사광의 반사도를 높이기 위한 나노구조의 반사층을 쌓거나 나노입자 및 나노선(nano wire) 등을 통한 전자의 효과적인 전달을 위한 TiO_2 의 나노구조 개발; 마지막으로 TiO_2 나노구조가 부착된 전도성 전극의 개발이다. 이는 높은 전도도를 가진 투명전극(Transparent conductive oxides; TCO) 기판을 통해 전자의 손실을 줄여 저항을 줄임으로써 변환효율을 극대화하고, 다양한 표면에서 염료감응 태양전지를 만들 수 있다.

[0008] 종래의 기술은 450°C 의 고온 열처리를 통해서만 TiO_2 의 소결이 이루어지고, 이를 이용한 광전극으로 염료감응 태양전지를 제작하였다. 하지만 고분자의 플렉시블 기판을 기반으로 한 염료감응 태양전지에서는 고온의 열처리가 불가능하므로 새로운 저온 소결공정이 요구되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명이 해결하고자 하는 기술적 과제는 저온에서 효과적으로 TiO_2 의 소결을 이루어 광전극 및 염료감응 태양전지를 제조하는 방법을 제공하는 데에 있다.

과제의 해결 수단

[0010] 상기의 기술적 과제를 해결하기 위한, 본 발명에 따른 광전극 제조방법에서는 기판 상에 TiO_2 페이스트를 코팅하여 TiO_2 박막을 형성한 후, 상기 TiO_2 박막에 대하여 200°C 이하의 대기압 플라즈마를 처리한다.

[0011] TiO_2 박막 형성과 대기압 플라즈마 처리를 반복적으로 수행함으로써 TiO_2 박막의 두께를 조절할 수 있다.

[0012] 본 발명에 따른 염료감응 태양전지 제조방법에서는 위와 같은 광전극 제조방법을 이용하여 광전극을 제조하고 이를 대향 전극 및 전해질과 조합하여 염료감응 태양전지로 제조한다.

발명의 효과

[0013] 본 발명에 따르면, 대기압 플라즈마를 이용하여 저온에서 효과적으로 TiO_2 의 소결을 이루는 물론, 발생하는 활성 산소종을 통해 유기물질의 분해를 도와 빠른시간에 효율적으로 광전극의 제조가 가능하게 된다.

[0014] 본 발명을 이용한 TiO_2 광전극 제조 기술은 염료감응 태양전지에 매우 효과적으로 활용이 가능하며, 또한 플렉시블 기판을 기반으로 열처리가 필요한 모든 공정에 활용이 가능하다.

도면의 간단한 설명

- [0015] 도 1은 본 발명에 따른 방법으로 제조되는 염료감응 태양전지를 개략적으로 나타낸 도면이다.
- 도 2는 본 발명에 따른 저온 대기압 플라즈마를 이용한 광전극 제조공정을 나타낸 도면이다.
- 도 3은 대기압 플라즈마의 기체온도 및 방출광 분석 도면이다.
- 도 4는 전류-전압 곡선이다.
- 도 5는 J_{sc} , V_{oc} , FF, Efficiency를 나타낸 도면이다.
- 도 6은 두께당 효율을 나타낸 그래프 및 TiO_2 광전극 단면 사진이다.
- 도 7은 플라즈마 처리와 열처리의 4 μm 두께에서의 효율과 최적화된 두께에서의 비교 결과이다.
- 도 8은 Transmission line 모델과 계면에서의 Nyquist 선도이다.
- 도 9는 TiO_2 /전해질 계면의 두께에 따른 저항과 주파수 변화이다.
- 도 10은 염료 흡착량비교 그래프로서, (a)는 4 μm 두께에서 흡착량 (b)는 최고 효율에서의 흡착량, 그리고 (c)는 두께에 따른 흡착량이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0016] 이하에서 첨부된 도면들을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시예에 대해 상세하게 설명한다. 그러나 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 것이며, 단지 본 실시예는 본 발명의 개시가 완전하도록 하며, 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이다.
- [0017] 본 발명은 저온의 개방된 공간에서 방전되는 대기압 플라즈마를 이용한 이산화티타늄(TiO_2) 저온 소결을 통한 광전극의 제조에 관한 새로운 방법이다. 투명하고 효율적인 광전류를 발생시키기 위한 TiO_2 광전극은 염료감응 태양전지(DSC)의 핵심 부품으로서, 최근 광변환 효율이 좋은 TiO_2 광전극 개발을 위한 연구가 진행중이다. 특히 휴대성이 좋고, 모든 물질에 접착이 용이한 플렉시블 태양전지의 개발은 전세계의 이목이 집중되고 있다. 하지만 고분자로 이루어진 플렉시블 기판은 기존 광전극 소결공정에 사용되는 500 $^{\circ}C$ 이상의 고온 열처리에서 손상이 되는 매우 큰 문제점을 가지고 있다. 따라서 전세계적으로 저온에서의 TiO_2 소결을 통한 광전극의 기술 개발이 요구되고 있다.
- [0018] 본 발명은 기존의 500 $^{\circ}C$ 에서 1시간 동안 열처리되어 플렉시블 기판과 같은 저온 공정이 요구될 때의 처리 한계를 저온의 대기압 플라즈마를 통해 해결함으로써 새로운 염료감응 태양전지의 공정기술을 특징으로 한다. 특히 대기압 플라즈마를 통한 저온 소결공정은 기존의 방법에 비해 얇은 박막의 태양전지 개발은 물론, 공정 시간도 단축할 수 있어 경제 가치가 매우 높다.
- [0019] 본 발명은 기존에 사용되는 고온의 열처리 방법을 대체할 대기압 플라즈마를 이용한 저온 TiO_2 광전극 소결공정을 개발하고, 이를 전도성 플렉시블 기판에 효과적으로 적용이 가능하도록 한다.
- [0020] 저온의 소결공정을 확인하기 위해 TiO_2 의 광전극을 제조하고 이를 염료감응 태양전지 제작에 활용하였고, 기존의 방법과 비교를 위해 적절한 두께를 찾아 보았다. 두께의 조절을 위해 닥터-블레이드 방법을 사용하였다. 이하, 본 발명을 상세히 설명하면 다음과 같다.
- [0021] [실험예 1]
- [0022] 저온 소결을 통한 광전극 제조의 필요성 및 대기압 플라즈마의 역할
- [0023] 최근 플렉시블 DSC는 태양전지 플렉시블 DSC를 개발하려는 노력이 현재 전세계적으로 집중되고 있다. 하지만 플렉시블 DSC는 변환효율 증대와 관련한 염료, 전해질, TiO_2 및 플렉시블 전도성 기판 등에 관한 모든 연구가 기반이 되어야 하기 때문에 매우 어려운 기술이다. 무엇보다도 플렉시블 DSC를 개발하는 데 있어 가장 중요하면서

도 돌파구를 찾아야 하는 기술은 고분자로 이루어진 투명전도성 플렉시블 기판에 TiO_2 를 소결하여 광전극을 만드는 공정이다. 기존의 DSC의 광전극 제조방식은 나노입자의 다공질 TiO_2 를 TCO가 코팅된 기판에 접착시키고 450-500 °C의 높은 온도에서 1시간 이상 소결함으로써 접착용 유기물의 분해는 물론 TiO_2 간의 연결을 통해 전자가 이동할 수 있는 구조체를 만든다. 플렉시블 기판의 대부분이 고분자로 이루어져 있기 때문에 현재의 열처리와 같은 450 °C의 고온에서는 그 제조가 불가능하다고 볼 수 있다. 따라서 저온에서 효과적으로 광전극을 만드는 방법이 무엇보다도 시급하다. 최근 이러한 단점을 보완하기 위해 압력을 가하는 등의 새로운 공정법이 개발되고 있으나, 과정이 복잡하고 시간이 오래 걸리는 등의 문제점이 여전히 존재하고 있다. 따라서 저온에서 플렉시블 기판에 소결이 이루어지는 신공정의 개발이 무엇보다 필요하며 성공을 하면 산업적으로 획기적인 임팩트를 줄 수 있다.

[0024] 저온의 소결공정은 DSC뿐만 아니라 다양한 플렉시블 회로 및 디스플레이에도 응용이 가능하므로 기술적 가치가 매우 높다. 이러한 시점에서 대기압 플라즈마는 온도의 조절이 가능할 뿐만 아니라, 활성산소종(Reactive Oxygen Species; ROS)은 물론 높은 에너지를 가진 활성 여기종들이 플라즈마 방전시 함께 포함되어 있으므로, 화학반응으로 인해 열처리를 대신하여 접착용 유기물의 분해는 물론 저온에서도 광전극의 제작이 가능한 좋은 조건을 충분히 갖추고 있다. 따라서 공정에 최적화된 대기압 플라즈마 발생장치를 제작하고 발생된 저온 대기압 플라즈마 방전을 통해 TiO_2 의 소결을 이루면 더욱 간편하게 광전극을 제작할 수 있을 것으로 기대된다. 특히 대기압 플라즈마는 TiO_2 표면의 젖음성(wettability)을 쉽게 바꿀 수 있어 TiO_2 의 염료흡착을 증가시키고, TiO_2 의 물성변화를 통해 밴드갭의 조절이 가능하므로 자외선뿐만 아니라 가시광 영역의 빛을 흡수할 수 있어 고효율의 DSC를 만드는데 최적의 조건을 갖추고 있다. 따라서 본 발명은 대기압 플라즈마를 이용한 저온 소결공정 일련의 과정을 개발하고, 이를 전도성 플렉시블 기판에 적용함으로써 세계 최초의 대기압 플라즈마를 이용한 고효율 플렉시블 DSC를 만드는 신공정법을 개발하는 데 목적을 두었다.

[0025] 저온 대기압 플라즈마를 이용한 광전극 제조 공정

[0026] 도 1은 본 발명에 따른 방법으로 제조되는 염료감응 태양전지를 개략적으로 나타낸 도면이다.

[0027] 도 1을 참조하면, 본 발명에 따른 염료감응 태양전지(100)는 제1기판(110), 투명 전도성 산화물 박막(120), 광전극(130), 대향 전극(140), 제2기판(150) 및 전해질(160)을 구비한다.

[0028] 제1기판(110)의 종류는 특별히 한정되지 않으며, 유리, 플라스틱 등이 이용될 수 있다. 투명한 유리가 제1기판(110)으로 이용될 수 있다. 투명 전도성 산화물 박막(120)을 제1기판(110) 상에 형성하는 방법은 특별히 한정되지 않으며, 펄스 레이저 증착법(pulsed laser deposition, PLD)을 통해 제1기판(110) 상에 증착될 수 있다. 광전극(130)은 투명 전도성 산화물 박막(120) 상에 형성되며, 본 발명에 따른 방법에 따라 저온소결로 제조된다. 대향 전극(140)은 제2기판(150) 상에 형성되며, 백금(Pt)으로 이루어질 수 있다. 그리고 대향 전극(140)은 광전극(130)과 대향되도록 배치된다.

[0029] 도 2는 본 발명에 따른 저온 대기압 플라즈마를 이용한 광전극 제조공정을 나타낸 도면이다. 도 2를 참조하여, 저온의 대기압 플라즈마를 이용한 DSC 광전극 제작에 사용된 13.56 MHz의 대면적 플라즈마 소스로 광전극 처리 시 소스와 샘플의 간격은 2 mm로 고정하여 균일한 플라즈마를 방전시켰다. 우선 저온 소결을 위해 입력 전력을 기체온도가 약 200 °C 이하인 범위에서 수행하였다.

[0030] 도 3은 대기압 플라즈마의 기체온도 및 방출광 분석 도면이다. 플라즈마의 기체온도는 초고순도 알곤(99.999%) 이용시 6 slpm 에서 120 W의 경우 200 °C 이하로 온도를 낮출 수 있었고, 산소가 알곤에 비해 0.2%인 12 sccm 이 섞인 경우 150 W 에서 190 °C 로 온도를 유지할 수 있었다.

[0031] 이와 같은 저온의 플라즈마를 이용한 소결공정은 고온의 열처리와 비교시 처리 시간이 짧을 뿐만 아니라 개방된 공간에서 수행되므로 공기중에서 쉽게 열이 식는 특성을 가진다. 이는 고온에서 소결공정을 위해 승온 시간과 냉각 시간에 소요되는 시간을 절약할 수 있으므로 매우 효과적인 방법이다. 개방된 공간에서 방전되는 플라즈마의 특성상 도 3에서 보는 바와 같이 산소가 섞인 알곤 플라즈마에서는 다양한 종류의 원자 및 분자 선스펙트럼이 관찰된다. 특히 플라즈마 방출광으로부터 유기물 분해에 효과적으로 영향을 미칠 것으로 예상되는 OH를 비롯한 N_2 및 N_2^+ 와 O I 등의 분자 선스펙트럼들이 관찰된다.

[0032] DSC의 광전극에 사용될 TiO₂ paste는 약 20 nm 의 TiO₂ 나노입자 1.0 g 아세틸 아세톤 (Acetyl Acetone) 0.133 cc와 DI water 3.2 cc 및 ETOH 3.2 cc를 섞어서 아나타제 상으로 준비하였다. 아나타제 상은 루틸상에 비해 비 표면적이 넓고 저온에서 광활성도가 좋으므로 광전극에 매우 효과적으로 사용되고 있다. 준비된 TiO₂는 FTO(fluorine-doped tin oxide, SnO₂:F)가 코팅된 전도성 유리기관에 0.5 × 0.5 cm 의 사각형크기로 3M 테잎을 이용하여 스크린을 만든 후 닥터-블레이드(Doctor-Blade) 방법으로 코팅하였다. 코팅된 TiO₂ 박막은 저온의 대기압 플라즈마를 30분씩 처리하고 도 1과 같이 반복 수행하면서 적당한 두께를 찾았다. 이때 반복횟수를 줄이기 위해 Hot plate 85°C 에서 5분간 말리는 과정을 추가하여 TiO₂의 두께를 조절하였다. 얇은 박막의 제조를 위한 닥터-블레이드 방법은 사람의 손으로 하게 되는데 누르는 압력에 따라 두께가 달라지므로 여러 번 반복을 통해 광전극으로 사용될 TiO₂의 두께를 적절하게 조절해야 한다. 일반적으로 열처리를 이용한 경우 20 nm 의 나노입자의 경우 적절한 두께는 15-20 nm 정도로 알려져 있으며, 적절한 두께의 TiO₂를 쌓기 위해 닥터-블레이드 방법과 플라즈마 처리를 반복 수행하였다.

[0033] 대기압 플라즈마 처리된 광전극의 특성과 DSC 분석

[0034] 대기압 플라즈마로 처리된 광전극을 통해 만들어진 DSC의 특성을 살펴보기 위해 고온에서 열처리한 광전극으로 만든 DSC와 비교하여 보았다. DSC의 에너지 변환효율은 태양광 one sun에 해당되는 100 mW/cm² 세기의 빛을 조립된 DSC에 조사한 후 forward bias 전압을 인가하면서 개방전압 (open circuit voltage)과 단락전류 (short circuit voltage)의 측정을 통해 DSC의 효율을 측정하였다. 에너지 변환효율(η)은 입사된 빛에너지(P_{in})에 대해 발생된 전기에너지(P_{out})비의 값으로, 다음의 식(1.1)과 같이 표현된다.

$$\eta = \frac{P_{out}}{P_{in}} = \frac{J_{max} \times V_{max}}{P_{in}} = \frac{J_{sc} \times V_{oc} \times FF}{P_{in}} \quad (1.1)$$

[0036] 여기서 J_{sc} 는 합선회로(short circuit)에서의 전류, V_{oc} 는 개방회로(open circuit) 상에서의 전압, FF는 fill factor로서 도 4에서 보는 바와 같이($J_{max} \times V_{max}$) / ($J_{sc} \times V_{oc}$)로 결정되고, 전류-전압 곡선이 사각형에 가까이 갈수록 fill factor의 값이 커진다. 따라서 높은 전류밀도와 높은 개방전압 및 FF에서 높은 광변환 효율을 얻을 수 있다.

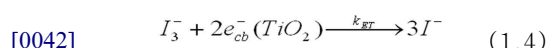
[0037] DSC에 발생하는 광전류는 TiO₂에 결합된 염료분자에 밴드갭보다 큰 에너지를 가진 광자가 흡수되어 전자-정공 쌍이 생성되면서부터 시작된다. 생성된 전자는 TiO₂의 전도띠로 펨토초에서 피코초의 매우 빠른 속도로 주입되고, TiO₂의 계면을 따라 투명 전도성 기관으로 전달되면서 전류를 발생시킨다. 이때 산화된 염료분자에 생성된 홀은 수 나노초 내에 전해질의 산화-환원(redox) 반응으로 전자를 받아 다시 환원되게 된다. 전자의 확산 속도 측면에서 보면 전자는 TiO₂의 표면상태(surface state)를 거쳐 전해질로 손실되어 재결합(recombination or back reaction) 되는 속도가 마이크로에서 밀리초로 다소 느리기 때문에 대부분의 전자는 TiO₂의 전도띠로 주입되게 된다. 따라서 측정되는 광전류(I_{ph})는 염료 분자로부터 주입되는 전류 (I_{inj})에서 표면의 재결합 (surface recombination)에 의해 상실되는 전류(I_r)간의 차이로 결정되며 식 (1.2)로 나타나고 이 값은 I_{sc} 와 같게 된다.

$$I_{ph} = I_{inj} - I_r \quad (1.2)$$

[0039] 또한 개방전압은 식 (1.3)로 나타내며,

$$V_{oc} = \frac{kT}{e} \ln \left(\frac{I_{inj}}{n_{so} k_{ET} [OX]} \right) \quad (1.3)$$

[0041] 여기서 n_{so} 는 TiO₂ 표면에있는 전자의 농도, K_{ET} 는 TiO₂에 주입된 전자가 전해질의 산화종(oxidant or I_3^-)과 결합하는 속도 상수로 식 (1.4) 로 나타낼 수 있다.



[0043] 따라서 재결합의 속도를 감소시키게 되면 전압의 감소를 줄일 수 있으므로 결과적으로 에너지 변환효율을 증가시킬 수 있게 된다. 즉, I_3^- 가 재결합에 의해 I^- 로 환원되는 속도를 늦추기 위해서는 전도띠 아래에 분포하는 표면상태를 제어할 필요가 있다. 다시 말해 높은 광전류와 광전압을 얻기 위해서는 나노입자의 크기(size), 형상(morphology), 결정성(crystallinity)과 표면상태(surface state)를 제어할 필요가 있다. 입자의 크기가 수 나노미터 이하로 너무 작으면 비표면적 증가로 염료흡착량은 증가하지만, 불완전한 입자의 표면상태도 증가하게 되면서 재결합되는 전자의 수가 증가하게 되어 오히려 높은 광전류를 얻기가 힘들다. 반대로 입자의 크기가 너무 클 경우는 전자의 확산계 수가 증가되고 재결합 속도는 감소하지만, 반대로 염료흡착량의 감소로 높은 광전류 변환효율을 얻기가 힘들다. 따라서 적절한 크기의 나노 입자의 사용이 요구된다. 본 실험에서는 염료 분자의 흡착을 증가시키기 위해 비표면적이 넓은 아나타제 상의 20 nm 정도의 구형 나노입자를 사용하게 되는데, 이 경우 구형 나노입자로 이루어진 DSC 는 약 15 - 20 μm 에서 더 이상 높은 에너지 변환효율의 향상을 기대하기 어렵다. 이는 구형의 나노입자 간 연결된(necking) 길이가 너무 길어질 경우 전자의 전달이 한계를 가지기 때문이라고 보고되고 있다.

[0044] 도 5는 200°C 이하의 저온의 대기압 플라즈마에 의해 30분씩 처리된 광전극과 450°C의 고온의 furnace에서 60분간 열처리된 광전극으로 제작된 DSC의 전압-전류밀도 곡선을 통해 측정된 두께에 따른 개방전압(open circuit voltage)과 단락전류의 밀도(short circuit current), fill factor 및 에너지 변환효율을 나타내고 있다. 두 경우 모두에서 두께가 증가함에 따라 개방전압은 조금씩 감소하지만 단락전류의 밀도가 꾸준히 증가하는 것을 보인다. 고온 열처리의 경우는 단락전류 밀도의 증가는 두께가 증가할수록 증가폭이 작아지고 결과적으로 두께가 13 μm 일때 6.08%의 변환 효율이 측정되고, 저온의 대기압 플라즈마 처리된 경우는 두께가 약 9 μm 에서 5.84%의 변환 효율이 측정되었다. 즉, 낮은 두께임에도 매우 높은 변환효율이 측정됨을 알 수 있다. 열처리와 달리 플라즈마 처리한 DSC의 경우는 Voc의 크기는 크게 변화는 없지만 Jsc와 FF가 9 μm 이하의 낮은 두께에서도 높은 값을 가지면서 결과적으로 낮은 두께에서 광 변환효율이 더 높은 것을 알 수 있다. 그러므로 대기압 플라즈마를 이용한 경우 낮은 온도에서도 TiO₂의 소결작용을 이용한 광전극 제작을 통해 높은 효율의 DSC를 만들 수 있음을 알 수 있다.

[0045] 도 6(a)를 살펴보면 두께당 효율은 대기압 플라즈마에 의한 DSC에서 훨씬 더 높다는 것을 알 수 있다. 광 변환 효율은 두께가 매우 낮은 1.5 μm 에서는 약 2.5%의 차이가 나고 4 μm 에서는 1.5%차이를 12 μm 에서는 거의 유사한 두께당 변환효율을 보인다. 도 6(b)은 저온 대기압 플라즈마에 의해 소결된 광전극 단면의 SEM 이미지이다. 20 nm 의 TiO₂ 나노 입자가 0.7 μm 의 FTO 면에 잘 소결되어 약 9 μm 의 두께로 측정된 모습을 보이고 있다. 이러한 낮은 두께의 박막에서도 높은 효율을 보이는 DSC를 만들 수 있다는 것은, 대기압 플라즈마를 이용하여 저온에서도 플렉시블 DSC를 만들 수 있다는 것을 의미한다.

[0046] 도 7은 대기압 플라즈마에 의해서 소결된 광전극을 이용한 DSC의 4 μm 에서의 특성과 최고 효율에서의 DSC 특성을 보여준다. 두 경우 모두 플라즈마에 의해 기능성화된 TiO₂의 염료 흡착량이 증가하는 것을 확인할 수 있다. 특히 4 μm 에서는 낮은 두께임에도 불구하고 광전류 밀도가 1.5배 높아 결과적으로 높은 변환효율이 측정된다.

[0047] 광전극 효율 향상 메커니즘

[0048] 대기압 플라즈마에 의해 향상된 DSC의 효율 향상에 대한 원인 분석을 위해 임피던스(impedance) 분석과 염료흡착량을 조사하였다. 임피던스를 이용한 분석은 전기화학에서 오래 전부터 사용하던 방법으로, 전해질을 이용한 광전기화학형 DSC 연구에도 많은 응용이 되고 있다. 임피던스는 저항, 축전기, 인덕터 등을 고려한 복합 저항으로 직류전위(혹은 평형 전위)에 전위 섭동으로 만들어진 아주 작은 교류 전위를 더해서 전극에 인가한 뒤 얻어진 교류 전류를 해석함으로써 얻어진다. DSC는 TiO₂ 와 상대전극, 염료, 전해질들의 물질간의 계면저항을 비롯하여 축전기 용량을 함께 고려해야 하므로 복소임피던스(complex impedance)를 함께 고려해야 한다(도 8). Ohm의 법칙에 따라 용량리액턴스(X_c)는 다음의 식 (1.5) 으로 나타나고, 주파수와 전기용량 C에 반비례하고 저항에 대해 -90°의 위상차이가 난다.

$$X_c = \frac{V(t)}{I(t)} = \frac{V_{\max} \cdot e^{j\omega t}}{dQ(t)/dt} = \frac{V_{\max} \cdot e^{j\omega t}}{j \cdot C \cdot V_{\max} \cdot \omega \cdot e^{j\omega t}} = \frac{1}{j \cdot \omega \cdot C} \quad (1.5)$$

[0050] 전극/전해질 계면은 분극저항 Rp과 전기 이중층의 축전용량 Cd로 이루어진 병렬 회로의 어드미턴스는 식 (1.6)으로 나타내지고, 다시 직렬 저항(Rs)과 연결되면 전체 임피던스는 식 (1.7)으로 나타내진다.

$$Y_{RC} = \sum_k Y_k = 1/(R_p + j \cdot \omega \cdot C_d) \quad (1.6)$$

$$\begin{aligned} Z &= R_s + Y_{RC}^{-1} \\ &= R_s + [1/(R_p + j \cdot \omega \cdot C_d)]^{-1} \\ &= R_s + (R_p - j \cdot R_p^2 \cdot C_d) / (1 + \omega^2 \cdot R_p^2 \cdot C_d^2) \\ &= Z' + jZ'' \end{aligned} \quad (1.7)$$

따라서 복소저항의 실수항(Z')과 허수항(Z'')은 다음의 식(1.8)과 식(1.9)로 나누어지고, 이 두 항을 임피던스 복소평면으로 나타낸 그래프를 나이퀴스트 선도(Nyquist plot)라 부른다.

$$Z' = R_s + R_p / (1 + \omega^2 R_p^2 C_d^2) \quad (1.8)$$

$$Z'' = (-\omega \cdot R_p^2 \cdot C_d) / (1 + \omega^2 \cdot R_p^2 \cdot C_d^2) \quad (1.9)$$

나이퀴스트 선도는 광조사상태 (illumination condition)에서 열린 회로 (open circuit condition)에서 주파수 영역(10^{-2} - 10^6 Hz)에서 측정되며 일반적으로 세 개의 특성 반원이 나타난다. 일반적인 Transmission line 모델에 의한 각 특성 반원이 나타내는 계면에서의 저항에 대한 설명이 도 8에 잘 나타나 있다.

도 8에 따르면 나이퀴스트 선도에서 측정되는 R_s 는 일반적으로 투명전극에서의 면저항을 나타내는 값으로 투명전극의 상태에 따라 좌우되는 값이라고 볼 수 있다. FTO가 코팅된 유리기판의 경우는 약 10 Ω 안팎의 저항이 측정되고, 본 연구에서는 플라즈마의 에칭 작용 등에 의해 FTO가 손실되면서 저항이 증가할 수가 있으므로 열전도 방지 테이프(Kepton tape)를 TiO_2 소결 영역을 제외한 부분에 부착시켜 TCO면의 손실을 최소화하였다. R_1 값은 상대전극과 전해질 계면에서 주로 나타나는 값으로 백금 코팅된 상대전극에서 산화환원 반응이 잘 일어날때 그 값이 작게 된다. 즉 염료에서 광활성화에 의해 생성된 전자가 TiO_2 계면을 따라 광전극으로 수집되고 곧바로 상대전극에서 전해질과 산화환원이 잘 이루어 질수록 효율 향상이 크게 일어날 것으로 기대할 수 있다. R_2 값은 TiO_2 와 전해질 계면에서의 전하이동으로 TiO_2 의 소결이 잘 된 경우는 저항과 전해질 사이의 저항값이 작아 전자 전달이 잘 이루어진다고 생각할 수 있다. R_3 값은 전해질 내 이온종의 확산을 나타내는 값으로 전해질내의 이온종이 확산되면 전자-정공의 재결합이 활발하게 이루어지므로 이 값이 작을 수록 좋은 효율을 보인다고 볼 수 있다. 따라서 임피던스를 측정 후 나이퀴스트 선도를 그리게 되면 각 계면에서의 저항을 알 수 있기 때문에 DSC 내에서의 전자 전달에 대한 보다 깊은 이해를 할 수 있다.

도 9는 각각 $450^\circ C$ 열처리와 저온의 플라즈마 처리로 만들어진 DSC의 나이퀴스트 선도를 통해 살펴본 $R_2(TiO_2/\text{전해질 계면의 저항})$ 나타낸다. 열처리에 비해 플라즈마 처리시 각 계면에서의 저항이 더 작은 것을 볼 수 있다. TiO_2 내의 전자 전달과 관계가 되는 R_2 의 저항 즉, TiO_2 와 전해질 사이에서의 저항은 두께에 따라 감소하는 경향을 보이는데, 열처리에 비해 대기압 플라즈마 처리시 얇은 박막에서는 특히 저항이 더 작은 것을 알 수 있다. 또한 TiO_2 와 전해질에 의해 만들어지는 계면에서의 전하 이동과 관련된 주파수는 대기압 플라즈마에 의한 주파수가 더 큰 것을 알 수 있다. 이는 플라즈마에 의한 임피던스와 반비례관계가 성립되므로, 즉, 임피던스가 더 작아 전자가 계면에서 원활 하게 전달되고 있음을 의미한다. 도 9(a)와 (b) 모두에서 Z_2 의 주파수는 TiO_2 의 두께가 증가할 수록 점차 감소하는 경향을 보이는데 이는 두께가 두꺼워 질수록 전해질로 손실되는 전자의 수가 증가하기 때문이라고 분석 할 수 있다. 대기압 플라즈마에 의해 기능성화 된 광전극으로 만들어진 DSC에서는 전자의 계면에서의 전달이 매우 활발히 일어나고 있음을 알 수 있다.

또한 도 10에서와 같이 염료 흡착량을 비교 해보면 TiO_2 표면에 상당량의 많은 염료가 흡착되면서 많은 전자를 생산하고 TiO_2 로 전달함을 알 수 있다.

광전극에 소결된 TiO_2 에 흡착된 염료는 루테늄계 중에서 대표적인 것으로 붉은 색을 띄는 N719로서 370 nm와 510 nm에서 가장 광 흡수가 잘 일어난다. 따라서 TiO_2 의 흡착된 염료의 양을 0.1 mM 기준으로 UV-VIS absorbance spectra를 이용하여 측정한 후 몰 농도의 양으로 환산하여 비교하였다. 도 10(c)는 열처리 샘플에서의 흡착량과 대기압 플라즈마에 의해 처리된 광전극에서의 염료흡착량을 보여준다. 대기압 플라즈마가 열처리한

샘플에 비해 모든 두께에서 염료의 흡착량이 증가한 것을 볼 수 있다. 이는 대기압 플라즈마에 의해 TiO_2 의 표면 상태와 물성이 변화되었음을 추측할 수 있다. 즉, 저온의 대기압 플라즈마에 의해 소결된 광전극은 고온에서와는 달리 루틸상으로 상전이가 많이 일어나지 않기 때문에 열처리에 의한 루틸상으로의 전환에 의한 비표면적의 감소가 적게 일어나고, 친수성 표면으로의 상태변화로 인해 염료의 흡착량이 증가하게 된다. 따라서 대기압 플라즈마에 의해 염료흡착량의 증가는 물론 저온에서도 광전극의 소결이 이루어지면서 열처리와 유사한 변환효율을 얻을 수 있다.

[0061] **요약**

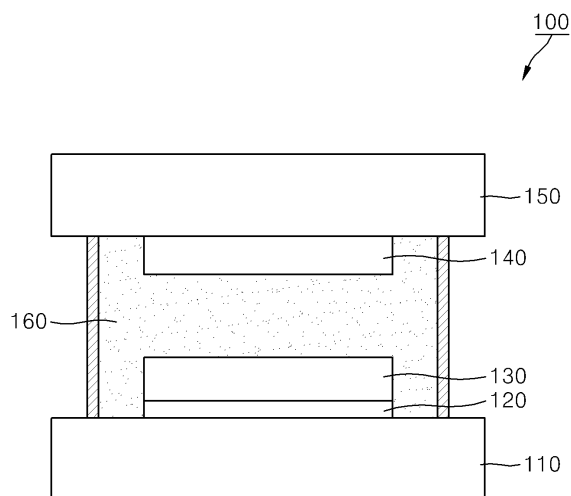
[0062] 저온의 대기압 플라즈마에 의해 소결과정을 거쳐 광전극으로 제작될 수 있으며, 이를 이용한 염료감응 태양전지는 고온의 열처리로 만든 샘플에 비해 낮은 두께임에도 불구하고 매우 높은 변환효율을 구현할 수 있었다. 특히 대기압 플라즈마를 이용하여 소결한 광전극에서는 두께당 변환효율이 매우 높아 박막으로 활용할 때 매우 효과적일 수 있음을 말해주고 있고, 결과적으로 이를 이용하면 플렉시블 DSC로의 활용가능성이 매우 높다. 이는 저온 공정을 요구하는 플렉시블 기관으로의 공정에도 효과적으로 활용될 수 있으며, 열처리를 대신하는 신 공정이란 볼 수 있다. 특히, 대기압 플라즈마에 의해 제작된 DSC는 임피던스 분석을 통해 TiO_2 와 전해질 계면에서의 저항이 열처리에 비해서 작고, 염료의 흡착량이 증가하는 것을 측정할 수 있었다. 이는 대기압 플라즈마에 의해 만들어진 TiO_2 광전극은 루틸상으로의 상전이가 적어 비표면적이 유지됨은 물론 플라즈마에 의해 표면의 젖음성이 증가하면서 염료분자와 흡착이 매우 잘되는 것을 알 수 있었다. 이는 염료 흡착량의 증가로 인해 전자의 전달이 용이하게 되면서 광전류가 증가하고 결과적으로 에너지 변환효율을 높일 수 있는 것을 의미한다.

[0063] 상기 본 발명의 실험 예에서 알 수 있는 바와 같이, 본 발명은 열처리를 통해 소결되는 TiO_2 의 공정을 저온 대기압 플라즈마를 이용하여 대체할 수 있다. 따라서 기존의 저온 소결을 요구하는 플렉시블 기관위의 광전극 제조에 매우 적합하다고 볼 수 있다.

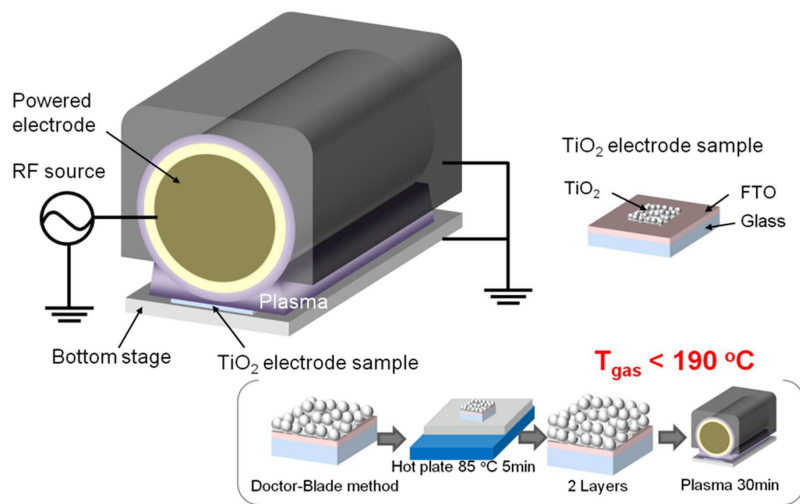
[0064] 이상에서 본 발명의 바람직한 실시예에 대해 도시하고 설명하였으나, 본 발명은 상술한 특징의 바람직한 실시예에 한정되지 아니하며, 청구범위에서 청구하는 본 발명의 요지를 벗어남이 없이 당해 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 누구든지 다양한 변형 실시가 가능한 것은 물론이고, 그와 같은 변경은 청구범위 기재의 범위 내에 있게 된다.

도면

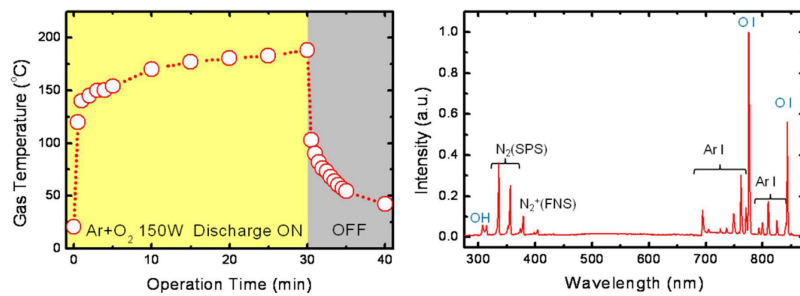
도면1



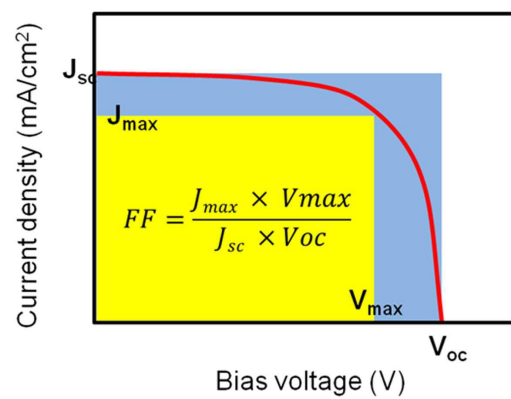
도면2



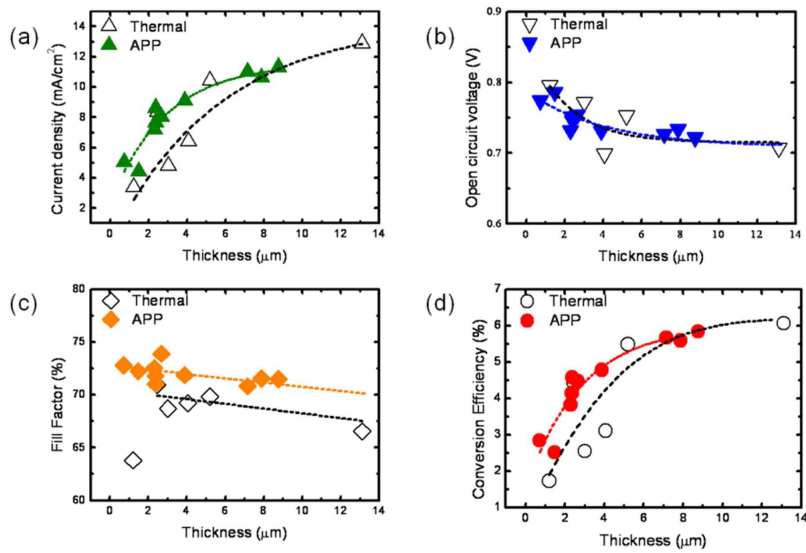
도면3



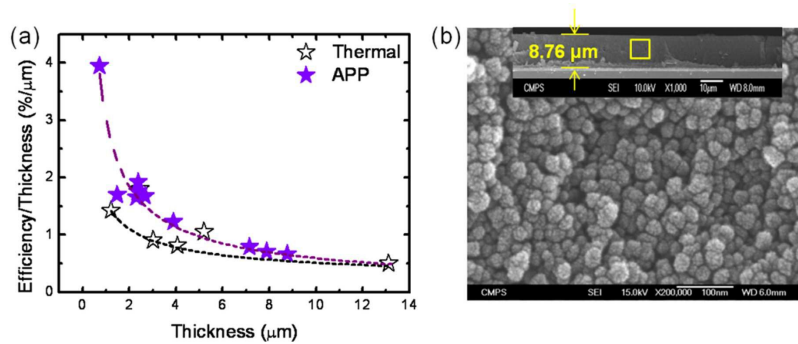
도면4



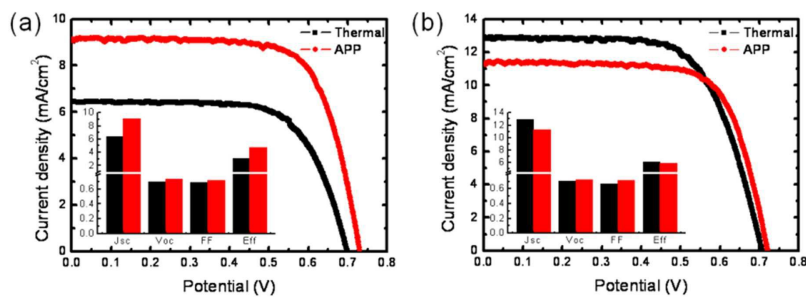
도면5



도면6

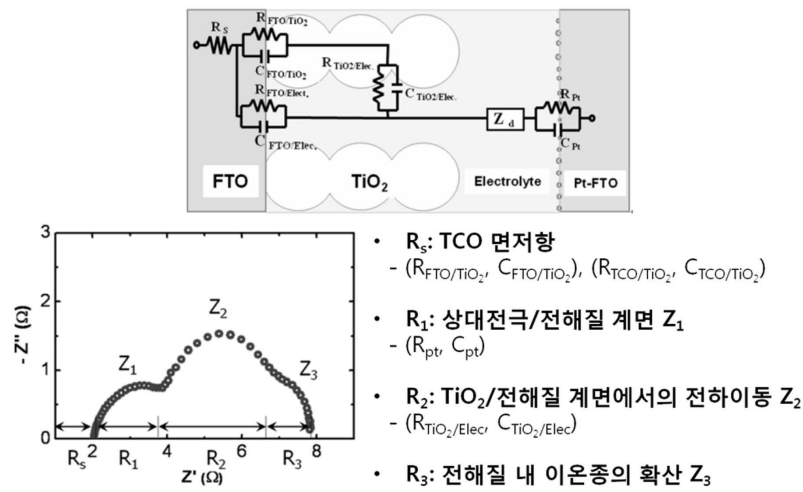


도면7

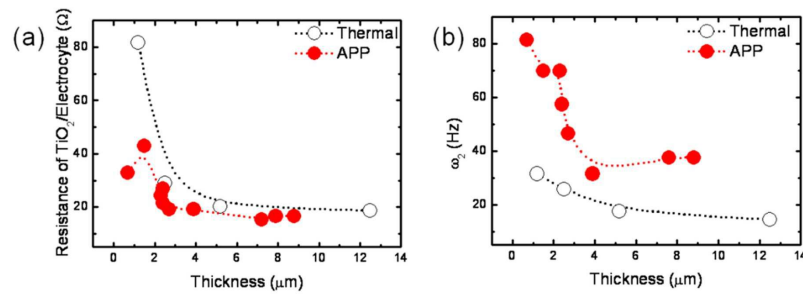


	Samples	J_{sc} (mA/cm^2)	V_{oc} (V)	FF (%)	Eff (%)	Thickness (μm)
a	Thermal (450 °C) 60min	6.42	0.70	69.21	3.11	4.06
	Ar/O ₂ Plasma (<190 °C) 30min	9.10	0.73	71.87	4.78	3.89
b	Thermal (450 °C) 60min	12.88	0.70	66.54	6.06	13.11
	Ar/O ₂ Plasma (<190 °C) 30min	11.32	0.72	71.50	5.84	8.76

도면8



도면9



도면10

