



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(11) 공개번호 10-2015-0090022  
(43) 공개일자 2015년08월05일

- |   |  |
|---|--|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)<br/> <i>H01L 51/42</i> (2006.01) <i>B32B 9/00</i> (2006.01)<br/> <i>C01G 23/04</i> (2006.01) <i>C03C 17/34</i> (2006.01)<br/> <i>C09D 1/00</i> (2006.01) <i>C09D 133/10</i> (2006.01)<br/> <i>C09D 201/00</i> (2006.01) <i>H01L 31/0256</i> (2006.01)<br/> <i>H01L 31/04</i> (2014.01)</p> <p>(52) CPC특허분류<br/> <i>H01L 51/42</i> (2013.01)<br/> <i>B32B 9/00</i> (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2015-7003729<br/>                 (22) 출원일자(국제) 2013년11월22일<br/>                 심사청구일자 없음<br/>                 (85) 번역문제출일자 2015년02월11일<br/>                 (86) 국제출원번호 PCT/JP2013/081488<br/>                 (87) 국제공개번호 WO 2014/084133<br/>                 국제공개일자 2014년06월05일<br/>                 (30) 우선권주장<br/>                 JP-P-2012-258997 2012년11월27일 일본(JP)<br/>                 (뒷면에 계속)</p> | <p>(71) 출원인<br/>                 세키스이가가쿠 교교가부시킴이샤<br/>                 일본 오사카후 오사카시 기타구 니시템마 2조메 4-4</p> <p>(72) 발명자<br/>                 호리키 마유미<br/>                 일본 오사카후 미시마군 시마모토쵸 하쿠야마 2-1<br/>                 세키스이가가쿠 교교가부시킴이샤 나이<br/>                 하야카와 아키노부<br/>                 일본 오사카후 미시마군 시마모토쵸 하쿠야마 2-1<br/>                 세키스이가가쿠 교교가부시킴이샤 나이<br/>                 (뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인<br/>                 특허법인코리아나</p> |
|---|--|

전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 **태양 전지의 제조 방법 및 태양 전지**

**(57) 요약**

본 발명은, 저온 소성으로도 공공률이 높고 불순물이 적은 다공질 무기 산화물층을 제조할 수 있는 태양 전지의 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다. 또, 본 발명은, 그 태양 전지의 제조 방법을 사용하여 제조된 태양 전지를 제공하는 것을 목적으로 한다. 본 발명은, 표면에 도전층이 형성된 기재 상의 그 도전층이 형성된 면에, 무기 산화물 미립자와 바인더 수지와 유기 용매를 함유하는 무기 산화물 페이스트를 도포하여, 그 기재 상에 무기 산화물층을 형성하는 공정과, 상기 무기 산화물층을 소성하는 공정과, 상기 무기 산화물층에 활성 에너지 조사 또는 오존 분해 처리를 실시하여, 다공질 무기 산화물층을 얻는 공정과, 상기 다공질 무기 산화물층 상에 반도체를 적층하는 공정을 갖는 태양 전지의 제조 방법이다.

(52) CPC특허분류

*C01G 23/04* (2013.01)  
*C03C 17/34* (2013.01)  
*C09D 1/00* (2013.01)  
*C09D 133/10* (2013.01)  
*C09D 201/00* (2013.01)  
*H01L 31/04* (2013.01)  
*H01L 2031/0344* (2013.01)  
*Y02E 10/549* (2013.01)

(72) 발명자

**오하라 슌지**

일본 오사카후 미시마군 시마모토쵸 하쿠야마 2-1  
세키스이가가쿠 고교가부시키키가이샤 나이

**사사키 다쿠**

일본 오사카후 미시마군 시마모토쵸 하쿠야마 2-1  
세키스이가가쿠 고교가부시키키가이샤 나이

**이토 가즈시**

일본 오사카후 미시마군 시마모토쵸 하쿠야마 2-1  
세키스이가가쿠 고교가부시키키가이샤 나이

(30) 우선권주장

JP-P-2013-064759 2013년03월26일 일본(JP)  
JP-P-2013-118089 2013년06월04일 일본(JP)

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

표면에 도전층이 형성된 기재 상의 그 도전층이 형성된 면에, 무기 산화물 미립자와 바인더 수지와 유기 용매를 함유하는 무기 산화물 페이스트를 도포하고, 그 기재 상에 무기 산화물층을 형성하는 공정과,

상기 무기 산화물층을 소성하는 공정과,

상기 무기 산화물층에 활성 에너지선 조사 또는 오존 분해 처리를 실시하여, 다공질 무기 산화물층을 얻는 공정과,

상기 다공질 무기 산화물층 상에 반도체를 적층하는 공정을 갖는 것을 특징으로 하는 태양 전지의 제조 방법.

#### 청구항 2

제 1 항에 있어서,

바인더 수지는, (메트)아크릴 수지인 것을 특징으로 하는 태양 전지의 제조 방법.

#### 청구항 3

제 2 항에 있어서,

(메트)아크릴 수지는, 폴리이소부틸메타크릴레이트인 것을 특징으로 하는 태양 전지의 제조 방법.

#### 청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

유기 용매는, 비점이 50 ~ 300 ℃ 인 것을 특징으로 하는 태양 전지의 제조 방법.

#### 청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

무기 산화물 미립자는, 산화티탄 미립자인 것을 특징으로 하는 태양 전지의 제조 방법.

#### 청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

반도체는, 주기표 15 족 원소의 황화물 또는 유기 무기 하이브리드 반도체인 것을 특징으로 하는 태양 전지의 제조 방법.

#### 청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,

무기 산화물층에 활성 에너지선 조사 또는 오존 분해 처리를 실시하여, 다공질 무기 산화물층을 얻는 공정에 있어서, 활성 에너지선이 자외선이고, 상기 자외선의 적산 광량이 100 J/cm<sup>2</sup> 이상이 되도록 무기 산화물층에 상기 자외선을 조사하여, 다공질 무기 산화물층을 얻는 것을 특징으로 하는 태양 전지의 제조 방법.

#### 청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서,

무기 산화물 미립자는, 평균 입자경이 5 ~ 100 nm 인 것을 특징으로 하는 태양 전지의 제조 방법.

#### 청구항 9

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 기재된 태양 전지의 제조 방법을 사용하여 제조된 것을 특징으로 하는

태양 전지.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은, 저온 소성으로도 공공률이 높고 불순물이 적은 다공질 무기 산화물층을 제조할 수 있는 태양 전지의 제조 방법에 관한 것이다. 또, 본 발명은, 그 태양 전지의 제조 방법을 사용하여 제조된 태양 전지에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 화석 연료의 고갈 문제나 지구 온난화 문제를 배경으로, 클린 에너지원으로서의 태양 전지가 최근 매우 주목받고 있고, 연구 개발이 활발히 실시되게 되어 오고 있다. 종래, 실용화되어 온 것은, 단결정 Si, 다결정 Si, 아모르퍼스 Si 등으로 대표되는 실리콘계 태양 전지인데, 고가인 것이나 원료 Si 의 부족 문제 등이 표면화함에 따라, 차세대 태양 전지에 대한 요구가 높아지고 있다.

[0003] 이것에 대응하는 태양 전지로서 색소 증감 태양 전지, 유기 박막 태양 전지, 유기 무기 하이브리드 태양 전지 등의 유기계 태양 전지가 최근 주목을 받고 있다.

[0004] 색소 증감 태양 전지에 있어서는, 종래, 전극 재료로서, 도전층 (전극) 이 형성된 기재 상에 산화티탄을 층상으로 형성한 것이 사용되고 있다. 이 산화티탄층은, 1) 증감 색소의 흡착, 2) 여기한 증감 색소로부터의 전자 주입을 받아들이고, 3) 도전층으로의 전자 수송, 4) 요오드화물 이온으로부터 색소로의 전자 이동 (환원) 반응장의 제공, 그리고, 5) 광산란 및 광가둠 등의 역할을 갖고 있어, 태양 전지의 성능을 결정하는 가장 중요한 인자 중 하나이다. 이 중, 「1) 증감 색소의 흡착」 에 대해서는, 광전 변환 효율을 향상시키기 위하여, 보다 많은 증감 색소를 흡착시키는 것이 필요해진다. 따라서, 산화티탄층은 다공질상인 것이 요구되며, 그 표면적을 가능한 한 크게 하고, 불순물을 가능한 한 적게 하는 것이 요구된다.

[0005] 또, 산화티탄층은, 유기 박막 태양 전지나 유기 무기 하이브리드 태양 전지에 있어서도 전극 재료로서 사용되고 있다. 유기 박막 태양 전지나 유기 무기 하이브리드 태양 전지에 있어서, 산화티탄층에는 반도체가 적층되어 있고, 이 반도체에서 광 여기에 의해 전자와 정공이 생성된다. 색소 증감 태양 전지의 경우와 마찬가지로, 광전 변환 효율을 향상시키기 위해서는 보다 많은 반도체와 접촉시키는 것이 필요해져, 산화티탄층은 다공질상인 것이 요구된다.

[0006] 통상적으로 이와 같은 다공질의 산화티탄층을 형성하는 방법으로는, 산화티탄 입자와 유기 바인더를 함유하는 페이스트를 기재 상에 도포하고, 용제를 휘발시킨 후, 추가로 고온 소성 처리로 유기 바인더를 소실시키는 방법이 사용되고 있다. 이로써, 산화티탄 입자끼리가 소결하면서, 다수의 미세한 공극이 층 중에 존재하는 다공질막을 얻을 수 있다. 그러나, 500 °C 를 초과하는 고온 소성 처리를 실시하는 경우에는, 최근 추가적인 비용 다운을 위하여, 니즈가 높아진 수지 기재를 사용할 수 없다는 문제가 있었다. 또, 저온 소성 처리를 실시한 경우에는, 산화티탄 입자 표면에 유기 바인더의 잔류물이 남기 때문에 광전 변환 효율이 현저하게 저하된다는 문제도 있었다.

[0007] 이에 대하여, 예를 들어, 특허문헌 1 에는, 유기 바인더의 함유량을 저감시킨 페이스트를 사용하여 저온에서의 소성 처리를 실시하는 것이 개시되어 있다. 그러나, 특허문헌 1 에 기재된 페이스트는 점도가 낮고, 도포 후의 형상 유지가 곤란하며, 막두께의 불균일화나 단부 (端部) 형상의 붕괴, 또, 미세 배선상으로 인쇄했을 때에는 배선거리의 합착이 일어난다는 문제가 있었다.

**선행기술문헌**

**특허문헌**

[0008] (특허문헌 0001) 일본 특허공보 제4801899호

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0009] 본 발명은, 저온 소성으로도 공공률이 높고 불순물이 적은 다공질 무기 산화물층을 제조할 수 있는 태양 전지의 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다. 또, 본 발명은, 그 태양 전지의 제조 방법을 사용하여 제조된 태양 전지를 제공하는 것을 목적으로 한다.

**과제의 해결 수단**

[0010] 본 발명은, 표면에 도전층이 형성된 기재 상의 그 도전층이 형성된 면에, 무기 산화물 미립자와 바인더 수지와 유기 용매를 함유하는 무기 산화물 페이스트를 도포하여, 그 기재 상에 무기 산화물층을 형성하는 공정과, 상기 무기 산화물층을 소성하는 공정과, 상기 무기 산화물층에 활성 에너지선 조사 또는 오존 분해 처리를 실시하여, 다공질 무기 산화물층을 얻는 공정과, 상기 다공질 무기 산화물층 상에 반도체를 적층하는 공정을 갖는 태양 전지의 제조 방법이다.

[0011] 이하에 본 발명을 상세히 서술한다.

[0012] 본 발명자들은, 예의 검토한 결과, 무기 산화물 미립자와 바인더 수지와 유기 용매를 함유하는 무기 산화물 페이스트를 사용한 태양 전지의 제조 방법에 있어서, 무기 산화물층을 소성한 후에 활성 에너지선 조사 또는 오존 분해 처리를 실시함으로써, 저온 소성으로도 공공률이 높고 불순물이 적은 다공질 무기 산화물층을 제조할 수 있게 되기 때문에, 높은 광전 변환 효율을 실현할 수 있는 것을 알아냈다. 또, 이와 같은 다공질 무기 산화물층에는, 단시간에 증감 색소 또는 반도체를 충분히 흡착 또는 적층할 수 있게 되는 것도 알아냈다.

[0013] 또한, 본 발명자들은, 이와 같은 다공질 무기 산화물층에 대해, 증감 색소를 흡착시킨 경우에도 높은 광전 변환 효율을 실현할 수 있지만, 유기 박막 태양 전지나 유기 무기 하이브리드 태양 전지에 사용되는 반도체를 흡착 또는 적층한 경우에 특히 높은 광전 변환 효율을 실현할 수 있는 것을 알아내어, 본 발명을 완성시키기에 이르렀다. 이 이유는 확실하지는 않지만, 다공질 무기 산화물층의 표면 상태에 따른 반도체의 흡착 정도가 증감 색소와 비교하여 작기 때문인 것으로 추찰된다.

[0014] 본 발명의 태양 전지의 제조 방법은, 표면에 도전층이 형성된 기재 상의 그 도전층이 형성된 면에, 무기 산화물 미립자와 바인더 수지와 유기 용매를 함유하는 무기 산화물 페이스트를 도포하여, 그 기재 상에 무기 산화물층을 형성하는 공정을 갖는다.

[0015] 상기 무기 산화물 페이스트는, 표면에 도전층이 형성된 기재 상의 그 도전층이 형성된 면에 도포됨으로써 무기 산화물층을 형성할 수 있으면 되고, 도전층과 무기 산화물층 사이에, 필요에 따라 다른 층(예를 들어, 소성해도 다공질상으로는 되지 않는 무기 산화물층)이 존재하고 있어도 된다.

[0016] 상기 무기 산화물 페이스트를 도포함으로써 형성되는 무기 산화물층의 두께는, 바람직한 하한이 100 nm, 바람직한 상한이 5000 nm 이고, 보다 바람직한 하한이 150 nm, 보다 바람직한 상한이 2000 nm 이다.

[0017] 상기 무기 산화물 페이스트를 도포하는 방법으로는 특별히 한정되지 않지만, 스핀 코팅법을 사용하는 것이 바람직하다. 또, 스크린 인쇄법 등의 인쇄법을 사용하는 것도 바람직하고, 기재가 유연성을 갖는 경우에는 롤 투 롤 방식에 의한 연속 인쇄 공정을 사용함으로써 양산성 및 생산 코스트의 관점에서 큰 이점이 된다. 또한, 도포 후에는 건조를 실시하는 것이 바람직하다.

[0018] 상기 스크린 인쇄법에 의한 공정에 있어서의 스크린판의 메시의 크기, 스퀴지 어택각, 스퀴지 속도, 스퀴지 가압력 등에 대해서는, 적절히 설정하는 것이 바람직하다.

[0019] 상기 기재로는, 표면에 도전층이 형성된 기재이면 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 투명 도전층을 형성한 투명 기판을 들 수 있다. 상기 투명 기판으로는, 투명한 기판이면 특별히 한정되지 않지만, 규산염 유리 등의 유리 기판 등을 들 수 있다. 또, 상기 유리 기판은, 화학적, 열적으로 강화시킨 것을 사용해도 된다. 또한, 광투과성을 확보할 수 있으면, 여러 가지의 플라스틱 기판 등을 사용해도 된다.

[0020] 상기 투명 기판의 두께는 0.1 ~ 10 mm 가 바람직하고, 0.3 ~ 5 mm 가 보다 바람직하다.

[0021] 상기 투명 도전층으로는,  $In_2O_3$  이나  $SnO_2$  의 도전성 금속 산화물로 이루어지는 층이나 금속 등의 도전성 재료로 이루어지는 층을 들 수 있다. 상기 도전성 금속 산화물로는, 예를 들어,  $In_2O_3$  : Sn(ITO),  $SnO_2$  : Sb,  $SnO_2$  : F, ZnO : Al, ZnO : F,  $CdSnO_4$  등을 들 수 있다.

- [0022] 상기 무기 산화물 페이스트는, 무기 산화물 미립자를 함유한다. 상기 무기 산화물 미립자로는, 예를 들어, 산화티탄 미립자, 산화알루미늄 미립자, 산화규소 미립자 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 산화티탄 미립자가 바람직하다. 산화티탄은 밴드 갭이 넓고, 자원도 비교적 풍부하게 있다는 이유에서, 바람직하게 사용할 수 있다.
- [0023] 상기 산화티탄 미립자로는, 예를 들어, 통상적으로 루틸형의 산화티탄 미립자, 아나타제형의 산화티탄 미립자, 브루카이트형의 산화티탄 미립자 및 이들 결정성 산화티탄을 수직한 산화티탄 미립자 등을 사용할 수 있다.
- [0024] 상기 무기 산화물 미립자의 평균 입자경은, 바람직한 하한이 5 nm, 바람직한 상한이 100 nm 이고, 보다 바람직한 하한은 10 nm, 보다 바람직한 상한은 50 nm 이고, 더욱 바람직한 상한은 25 nm 이다. 상기 범위 내로 함으로써, 얻어지는 다공질 무기 산화물층이 충분한 비표면적을 갖는 것이 된다. 또, 전자와 정공의 재결합을 방지할 수 있다. 또, 입자경 분포가 상이한 2 종류 이상의 미립자를 혼합해도 된다.
- [0025] 또한, 상기 평균 입자경은, 투과형 전자현미경 (TEM) 을 사용하여 1 시야에 약 100 개의 미립자를 관찰할 수 있는 배율로 미립자를 관찰하고, 임의로 선택한 50 개의 미립자의 최장 직경을 버니어 캘리퍼스로 측정하여 평균치를 취함으로써 구할 수 있다.
- [0026] 상기 무기 산화물 미립자의 첨가량의 바람직한 하한은 무기 산화물 페이스트 중의 1 중량%, 바람직한 상한은 75 중량% 이다. 상기 첨가량이 1 중량% 이상이면, 충분한 두께의 다공질 무기 산화물층을 얻을 수 있다. 상기 첨가량이 75 중량% 이하이면, 상기 무기 산화물 페이스트의 점도 상승이 억제되고, 보다 평활하게 도포할 수 있게 된다. 상기 첨가량의 보다 바람직한 하한은 3 중량%, 보다 바람직한 상한은 50 중량% 이고, 더욱 바람직한 상한은 35 중량% 이다.
- [0027] 상기 무기 산화물 페이스트는, 바인더 수지를 함유한다. 상기 바인더 수지로는, 예를 들어, 에틸셀룰로오스 (EC), (메트)아크릴 수지, 폴리비닐알코올 (PVA), 폴리비닐부티랄 (PVB), 폴리에틸렌글리콜, 폴리스티렌, 폴리락트산 등을 들 수 있다. 그 중에서도, (메트)아크릴 수지가 바람직하다. 여기서, (메트)아크릴 수지란, 아크릴 수지 또는 메타크릴 수지를 의미한다.
- [0028] 상기 (메트)아크릴 수지는, 저온 분해성이 우수하기 때문에, 저온 소성을 실시하는 경우에도 유기 잔류물량이 적은 무기 산화물 페이스트로 할 수 있다. 또, 상기 (메트)아크릴 수지는 저점도 특성이기 때문에, 작업 환경 (예를 들어, 오랫동안 외기에 노출되거나, 스크린 인쇄시에 스크린판이나 스퀴지와 같은 장치로부터 강한 전단 등의 외력을 받거나 한 경우) 에 있어서 용매 휘발이 일어나도 점도 특성의 변화를 대폭 억제할 수 있기 때문에, 안정적인 도포를 실시할 수 있다.
- [0029] 상기 (메트)아크릴 수지로는 300 °C 정도의 저온에서 분해되는 것이면 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, 메틸(메트)아크릴레이트, 에틸(메트)아크릴레이트, 프로필(메트)아크릴레이트, n-부틸(메트)아크릴레이트, tert-부틸(메트)아크릴레이트, 이소부틸(메트)아크릴레이트, 시클로헥실(메트)아크릴레이트, 2-에틸헥실(메트)아크릴레이트, 이소보로닐(메트)아크릴레이트, n-스테아릴(메트)아크릴레이트, 벤질(메트)아크릴레이트 및 폴리옥시알킬렌 구조를 갖는 (메트)아크릴 모노머로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종으로 이루어지는 중합체가 바람직하게 사용된다. 여기서, 예를 들어 (메트)아크릴레이트란, 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트를 의미한다. 그 중에서도, 적은 수지의 양으로 높은 점도를 얻을 수 있기 때문에, 유리 전이 온도 (Tg) 가 높고, 또한, 저온 탈지성이 우수한 이소부틸메타크릴레이트의 중합체인 폴리이소부틸메타크릴레이트 (이소부틸메타크릴레이트 중합체) 가 바람직하다.
- [0030] 상기 바인더 수지의 폴리스티렌 환산에 의한 중량 평균 분자량의 바람직한 하한은 5000, 바람직한 상한은 500000 이다. 상기 중량 평균 분자량이 5000 이상이면, 충분한 점도를 발현하여 바람직하게 도포할 수 있는 무기 산화물 페이스트가 된다. 상기 중량 평균 분자량이 500000 이하이면, 상기 무기 산화물 페이스트의 점착력이 높아지는 것에 의한 연사 (延絲) 의 발생을 억제하여 도공성이 보다 향상된다. 상기 중량 평균 분자량의 보다 바람직한 상한은 100000 이고, 더욱 바람직한 상한은 50000 이다. 또한, 폴리스티렌 환산에 의한 중량 평균 분자량은, 칼럼으로서 예를 들어 칼럼 LF-804 (SHOKO 사 제조) 를 사용하여 GPC 측정을 실시함으로써 얻을 수 있다.
- [0031] 상기 무기 산화물 페이스트에 있어서의 바인더 수지의 함유량으로는 특별히 한정되지 않지만, 바람직한 하한은 1 중량%, 바람직한 상한은 50 중량% 이다. 상기 바인더 수지의 함유량이 1 중량% 이상이면, 무기 산화물 페이스트에 충분한 점도가 얻어지게 되어, 도공성이 향상된다. 상기 바인더 수지의 함유량이 50 중량% 이하이면, 적당한 점도 및 점착력의 무기 산화물 페이스트가 되어, 도공성이 향상된다.

[0032] 또한, 상기 바인더 수지는, 상기 무기 산화물 미립자보다 적은 함유량인 것이 바람직하다. 상기 바인더 수지가, 상기 무기 산화물 미립자보다 많아지면, 소성 후의 유기 잔류물량이 많아지는 경우가 있다.

[0033] 상기 무기 산화물 페이스트는, 유기 용매를 함유한다. 상기 유기 용매로는, 바인더 수지의 용해성이 우수하고, 극성이 높은 것이 바람직하고, 예를 들어, α-테레피네올, γ-테레피네올 등의 테르펜계 용제, 에탄올, 이소프로필알코올 등의 알코올계 용제, 디올, 트리올 등의 다가 알코올계 용제, 상기 알코올계 용제/탄화수소 등의 혼합 용매, 디메틸포름아미드, 디메틸술폭사이드, 테트라하이드로푸란 등의 헤테로 화합물 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 테르펜계 용제가 바람직하다.

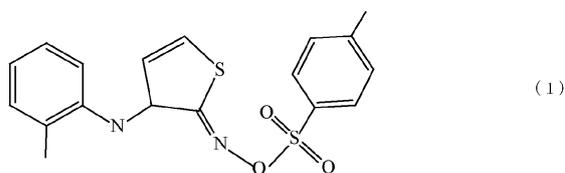
[0034] 상기 유기 용매는, 비점이 50 ~ 300 ℃ 인 것이 바람직하다. 상기 유기 용매의 비점이 50 ℃ 이상이면, 얻어지는 무기 산화물 페이스트는, 적당히 건조되므로, 장시간의 연속 인쇄에 사용할 수도 있게 된다. 상기 비점이 300 ℃ 이하이면, 얻어지는 무기 산화물 페이스트는, 도포 후의 건조 공정에 있어서의 건조성이 향상된다. 또한, 상기 비점은, 상압에 있어서의 비점을 의미한다.

[0035] 상기 유기 용매의 함유량의 바람직한 하한은 55 중량%, 바람직한 상한은 95 중량% 이다. 상기 유기 용매의 함유량이 상기 범위 내이면, 얻어지는 무기 산화물 페이스트는 적당한 점도가 되어, 도공성이 향상된다. 상기 유기 용매의 함유량의 보다 바람직한 하한은 60 중량% 이다.

[0036] 상기 무기 산화물 페이스트는, 광 산발생제를 함유하는 것이 바람직하다. 상기 광 산발생제를 함유함으로써, 후술하는 소성 후의 처리에 의한 산화 분해에 대하여 광 산발생제로부터의 산에 의한 유기물 분해라는 2 개의 작용이 일어나기 때문에, 잔류물 분해를 더욱 효과적으로 실시할 수 있다.

[0037] 상기 광 산발생제로는, 광이 조사되면 산을 발생시키는 것이면 특별히 한정되지 않는다. 상기 광 산발생제로는, 예를 들어, 산 화합물과 광 흡수 화합물이 에스테르 결합한 화합물 등을 들 수 있다. 상기 광 산발생제의 구체예로는, 미도리 화학사 제조의 상품명 「TPS-105」(CAS No. 66003-78-9), 「TPS-109」(CAS No. 144317-44-2), 「MDS-105」(CAS No. 116808-67-4), 「MDS-205」(CAS No. 81416-37-7), 「DTS-105」(CAS No. 111281-12-0), 「NDS-105」(CAS No. 195057-83-1), 「NDS-165」(CAS No. 316821-98-4) 등의 술포늄염 화합물, 「DPI-105」(CAS No. 66003-76-7), 「DPI-106」(CAS No. 214534-44-8), 「DPI-109」(CAS No. 194999-82-1), 「DPI-201」(CAS No. 6293-66-9), 「BI-105」(CAS No. 154557-16-1), 「MPI-105」(CAS No. 115298-63-0), 「MPI-106」(CAS No. 260061-46-9), 「MPI-109」(CAS No. 260061-47-0), 「BBI-105」(CAS No. 84563-54-2), 「BBI-106」(CAS No. 185195-30-6), 「BBI-109」(CAS No. 194999-85-4), 「BBI-110」(CAS No. 213740-80-8), 「BBI-201」(CAS No. 142342-33-4) 등의 요오드늄염 화합물, 미도리 화학사 제조의 상품명 「NAI-106」(나프탈이미드 캡슐술포산염, CAS No. 83697-56-7), 「NAI-100」(CAS No. 83697-53-4), 「NAI-1002」(CAS No. 76656-48-9), 「NAI-1004」(CAS No. 83697-60-3), 「NAI-101」(CAS No. 5551-72-4), 「NAI-105」(CAS No. 85342-62-7), 「NAI-109」(CAS No. 171417-91-7), 「NI-101」(CAS No. 131526-99-3), 「NI-105」(CAS No. 85342-63-8), 「NDI-101」(CAS No. 141714-82-1), 「NDI-105」(CAS No. 133710-62-0), 「NDI-106」(CAS No. 210218-57-8), 「NDI-109」(CAS No. 307531-76-6), 「PAI-01」(CAS No. 17512-88-8), 「PAI-101」(CAS No. 82424-53-1), 「PAI-106」(CAS No. 202419-88-3), 「PAI-1001」(CAS No. 193222-02-5), 「SI-101」(CAS No. 55048-39-0), 「SI-105」(CAS No. 34684-40-7), 「SI-106」(CAS No. 179419-32-0), 「SI-109」(CAS No. 252937-66-9), 「PI-105」(CAS No. 41580-58-9), 「PI-106」(CAS No. 83697-51-2), 치바 스펙셜티 케미칼즈사 제조의 상품명 「PAG-121」, 「CGI1397」, 「CGI1325」, 「CGI1380」, 「CGI1311」, 「CGI263」, 「CGI268」 등의 술포산에스테르계 화합물, 미도리 화학사 제조의 상품명 「DTS200」(CAS No. 203573-06-2), 로디아 재팬사 제조의 상품명 「RHODORSIL PHOTOINITIATOR-2074」(CAS No. 178233-72-2) 등의 BF<sub>4</sub><sup>-</sup>를 카운터 이온으로 하는 화합물 등을 들 수 있다. 광 산발생제는, 단독으로 사용되어도 되고, 2 종 이상이 병용되어도 된다. 그 중에서도, 하기 식 (1) 에 나타내는 구조를 갖는 광 산발생제를 사용하는 것이 바람직하다.

[0038] [화학식 1]



[0039]

- [0040] 상기 광 산발생체의 함유량으로는 특별히 한정되지 않지만, 바람직한 하한은 0.0025 중량%, 바람직한 상한은 2.5 중량% 이다. 상기 광 산발생체의 함유량이 0.0025 중량% 이상이면, 광 산발생체를 첨가함으로써 충분한 유기물 분해 효과가 얻어지게 된다. 상기 광 산발생체의 함유량이 2.5 중량% 이하이면, 예를 들어, 상기 광 흡수 화합물의 비율도 증가하는 것에 의한 악영향을 저감시킬 수 있다. 상기 광 산발생체의 함유량의 보다 바람직한 하한은 0.025 중량%, 보다 바람직한 상한은 1.25 중량% 이다.
- [0041] 상기 무기 산화물 페이스트는, 대기 분위기하에서 25 °C 에서 300 °C 까지 10 °C/분의 승온 속도로 가열한 후의 바인더 수지 및 유기 용매의 함유량이 1 중량% 이하인 것이 바람직하다.
- [0042] 이 경우, 상기 무기 산화물 페이스트는, 가열 후의 표면 불순물이 적기 때문에, 무기 산화물 미립자간의 결합(네킹)이 일어나기 쉬워, 그 결과, 입자간 저항을 저감시킬 수 있게 되기 때문에, 높은 광전 변환 효율을 실현할 수 있다.
- [0043] 상기 함유량이 1 중량% 를 초과하면, 무기 산화물 미립자 표면에 불순물이 남기 때문에 반도체를 양호하게 적층할 수 없는 경우가 있다. 또한, 상기 함유량은 무기 산화물 미립자에 대한 함유량이다.
- [0044] 상기 무기 산화물 페이스트는, 도공성이 우수할 뿐만 아니라, 저온 소성으로도 공공률이 높고 불순물이 적은 다공질 무기 산화물층을 바람직하게 제조할 수 있게 된다.
- [0045] 또, 상기 무기 산화물 페이스트는, 스크린판의 세정에 일반적으로 사용되는 유기 용매와의 상용성이 우수하고, 사용 후에 충분히 세정 제거할 수 있기 때문에, 스크린판의 막힘을 저감시킬 수 있고, 스크린 인쇄를 안정적으로 장기간 실시할 수 있게 된다.
- [0046] 상기 무기 산화물 페이스트를 제조하는 방법으로는, 무기 산화물 미립자와 바인더 수지와 유기 용매를 혼합하는 혼합 공정을 갖는 방법을 사용할 수 있다. 상기 혼합의 수단으로는, 예를 들어, 2 개 롤 밀, 3 개 롤 밀, 비즈 밀, 볼 밀, 디스퍼, 플래네티리 믹서, 자전 공전식 교반 장치, 니더, 압출기, 믹스 로터, 스테러 등을 사용하여 혼합하는 방법 등을 들 수 있다.
- [0047] 본 발명의 태양 전지의 제조 방법은, 상기 무기 산화물층을 소성하는 공정을 갖는다.
- [0048] 상기 무기 산화물층의 소성은, 도공한 기재의 종류 등에 따라, 온도, 시간, 분위기 등을 적절히 조정할 수 있다. 예를 들어, 대기하 또는 불활성 가스 분위기하, 50 ~ 800 °C 정도의 범위 내에서, 10 초 ~ 12 시간 정도 소성을 실시하는 것이 바람직하다. 본 발명의 태양 전지의 제조 방법에 의하면, 저온 소성으로도 공공률이 높고 불순물이 적은 다공질 무기 산화물층을 제조하는 것이 가능해지기 때문에, 소성 온도로서 300 °C 이하의 비교적 낮은 온도를 채용할 수도 있다. 또, 건조 및 소성은, 단일의 온도에서 1 회 또는 온도를 변화시켜 2 회 이상 실시해도 된다.
- [0049] 본 발명의 태양 전지의 제조 방법은, 상기 무기 산화물층에 활성 에너지선 조사 또는 오존 분해 처리를 실시하여, 다공질 무기 산화물층을 얻는 공정을 갖는다.
- [0050] 이와 같은 공정을 실시함으로써, 무기 산화물의 촉매 활성 효과에 의해, 무기 산화물층 중의 미량의 유기 잔류물을 산화 분해시킬 수 있다. 그 결과, 태양 전지의 추가적인 성능의 향상에 기여할 수 있다. 또, 이와 같은 공정의 효과는, 바인더 수지로서 (메트)아크릴 수지를 사용한 경우에 특히 현저하게 발현된다. 추가로, 평균 입자경이 작은 무기 산화물 미립자를 사용한 경우에는, 무기 산화물과 바인더 수지의 접촉 면적을 증가시킬 수 있다. 그 결과, 무기 산화물의 촉매 활성 효과를 더욱 높일 수 있다.
- [0051] 상기 무기 산화물층에 활성 에너지선 조사 또는 오존 분해 처리를 실시하여, 다공질 무기 산화물층을 얻는 공정은, 상기 무기 산화물층을 소성하는 공정과 동시에 실시해도 되고, 상기 무기 산화물층을 소성하는 공정 후에 실시해도 된다.
- [0052] 상기 활성 에너지선으로는, 예를 들어, 자외선, 플라즈마, 전자선 등을 들 수 있다.
- [0053] 상기 활성 에너지선이 자외선인 경우에는, 자외선의 적산 광량이 100 J/cm<sup>2</sup> 이상이 되도록 상기 무기 산화물층에 자외선을 조사하는 것이 바람직하다. 상기 적산 광량이 100 J/cm<sup>2</sup> 이상이면, 유기 잔류물의 제거를 충분히 실시할 수 있게 된다. 상기 적산 광량의 보다 바람직한 하한은 150 J/cm<sup>2</sup> 이고, 바람직한 상한은 10000 J/cm<sup>2</sup> 이다. 또한, 적산 광량은 조사 강도 (mW/cm<sup>2</sup>) × 조사 시간 (초) 로 간이적으로 산출할 수 있다.
- [0054] 또, 자외선의 조사 강도는 0.5 ~ 1000 mW/cm<sup>2</sup> 인 것이 바람직하다.

- [0055] 또한, 자외선의 조사 시간은 1 초 ~ 300 분간인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 1 초 ~ 60 분간이다. 조사 강도가 지나치게 작거나, 조사 시간이 지나치게 짧거나 하면, 유기 잔류물의 제거가 부분적으로 밖에 진행되지 않기 때문에 충분한 효과를 얻을 수 없고, 조사 강도가 지나치게 크거나 조사 시간이 지나치게 길거나 하면, 투명 기관의 자외선 열화나 열적 열화를 미치는 경우가 있다.
- [0056] 상기 활성 에너지선이 플라즈마인 경우에는, 플라즈마 처리 강도는 50 ~ 1000 W 인 것이 바람직하다.
- [0057] 또한, 플라즈마 처리 시간은 1 초 ~ 30 분간인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 10 초 ~ 10 분간이다. 처리 강도가 지나치게 작거나 처리 시간이 지나치게 짧거나 하면, 유기 잔류물의 제거가 부분적으로 밖에 진행되지 않기 때문에 충분한 효과를 얻을 수 없고, 처리 강도가 지나치게 크거나 처리 시간이 지나치게 길거나 하면, 플라즈마에 의한 기관의 열화 또는 열적 열화가 발생하는 경우가 있다.
- [0058] 또, 플라즈마 처리시의 분위기로써 예를 들어, 질소, 산소, 아르곤 등의 분위기를 들 수 있다. 질소 플라즈마 처리를 실시함으로써, 부분적으로 질화 처리를 실시하거나, 산소 플라즈마 처리에 의해 처리된 무기 산화물의 산소 결손을 보수하거나 할 수 있다.
- [0059] 상기 활성 에너지선을 조사하는 방법으로는 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 저압 수은 램프, 고압 수은 램프, 수은-크세논 램프 등을 사용하여 자외선을 조사하는 방법, 플라즈마 발생 장치 등을 사용하여 플라즈마를 조사하는 방법 등을 들 수 있다.
- [0060] 상기 활성 에너지선을 조사하는 경우에는, 상기 무기 산화물층의 표측 (기재와 반대측) 및 이측 (기재측) 의 양 방으로부터 활성 에너지선을 조사하는 것이 바람직하다. 이로써, 무기 산화물층의 내부까지 충분히 활성 에너지선을 조사할 수 있다. 그 결과, 적은 적산 광량 등이어도 충분히 활성 에너지선 조사의 효과를 얻을 수 있고, 제조 공정 전체의 시간 단축으로 연결할 수 있게 된다. 또한, 표측으로부터의 조사, 및, 이측으로부터의 조사는, 동시에 실시해도 되고, 복수 회로 나누어 순차 실시해도 된다.
- [0061] 본 발명의 태양 전지의 제조 방법에서는, 상기 무기 산화물층에 활성 에너지선 조사 또는 오존 분해 처리를 실시하여, 다공질 무기 산화물층을 얻는 공정을 실시한 후, 추가로 펄스폭이 작은 펄스 백색광을 조사하는 공정을 실시하는 것이 바람직하다. 상기 펄스 백색광을 조사함으로써, 다공질 무기 산화물층에 있어서의 무기 산화물 미립자간의 표면의 용융에 의한 치밀화가 일어나, 그 결과, 표면 저항을 저하시킬 수 있게 된다.
- [0062] 상기 펄스광은, 펄스폭이 0.1 ~ 10 ms 인 것이 바람직하다. 이로써, 순간적으로 강력한 광 에너지를 조사할 수 있다.
- [0063] 상기 펄스광의 적산 광량으로는 특별히 한정되지 않지만, 4 J/cm<sup>2</sup> 이상인 것이 바람직하다. 이로써, 무기 산화물 미립자간의 용융에 충분한 에너지를 부가할 수 있다. 바람직하게는 15 ~ 40 J/cm<sup>2</sup> 이다. 또한, 조사 횟수는 1 ~ 5 회인 것이 바람직하다.
- [0064] 상기 펄스광을 조사하기 위한 수단으로는, 할로겐 플래시 램프, 크세논 플래시 램프, LED 플래시 램프 등을 들 수 있는데, 특히 크세논 플래시 램프를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0065] 본 발명의 태양 전지의 제조 방법은, 상기 다공질 무기 산화물층 상에 반도체를 적층하는 공정을 갖는다.
- [0066] 상기 다공질 무기 산화물층에는, 단시간에 반도체를 충분히 적층할 수 있게 된다. 이와 같이 하여 얻어진, 표면에 도전층이 형성된 기재 상의 그 도전층이 형성된 면에 적어도 다공질 무기 산화물층과 반도체를 갖는 적층체에 대해, 추가로, 필요에 따라 다른 층을 적층한 후, 대향 전극 (도전층) 을 설치함으로써, 태양 전지를 제조할 수 있다. 이와 같이 하여 얻어진 태양 전지는, 높은 광전 변환 효율을 달성할 수 있다. 또한, 상기 다공질 무기 산화물층에 대해, 증감 색소를 흡착시킨 경우에도 높은 광전 변환 효율을 실현할 수 있지만, 유기 박막 태양 전지나 유기 무기 하이브리드 태양 전지에 사용되는 반도체를 흡착 또는 적층한 경우에 특히 높은 광전 변환 효율을 실현할 수 있다.
- [0067] 상기 반도체는, 유기 박막 태양 전지나 유기 무기 하이브리드 태양 전지에 일반적으로 사용되는, N 형 반도체로서 기능하는 것과 P 형 반도체로서 기능하는 것을 함유하고 있으면 특별히 한정되지 않는다. 이와 같은 반도체에서는, 광 여기에 의해 전자와 정공이 생성되고, 전자가 N 형 반도체를, 정공이 P 형 반도체를 이동함으로써 전계가 발생한다.
- [0068] 상기 반도체로는, 구체적으로는 주기표 15 족 원소의 황화물, 유기 무기 하이브리드 반도체가 바람직하다.
- [0069] 상기 주기표 15 족 원소의 황화물로는, 황화안티몬, 황화비스무트가 바람직하고, 광전 변환 효율이 향상되기 때

문에, 황화안티몬이 보다 바람직하다. 상기 주기표 15 족 원소의 황화물은, 단독으로 사용되어도 되고, 2 종 이상이 병용 되어도 된다. 또, 상기 주기표 15 족 원소의 황화물은, 주기표 15 족 원소의 2 종 이상의 원소를 동일한 분자에 함유하는 복합 황화물이어도 된다.

[0070] 상기 유기 무기 하이브리드 반도체는, 구조 중에 유기 성분과 무기 성분의 양방을 갖는 반도체이면 특별히 한정 되지 않지만, 할로겐을 함유하는 것이 바람직하다. 구조 중에 할로겐을 함유함으로써, 유기 용매에 가용이 되고, 염가의 인쇄법 등으로의 적용이 가능해진다.

[0071] 또, 상기 유기 무기 하이브리드 반도체는, 일반식  $R-M-X_3$  ( $R$  은 유기 분자,  $M$  은 금속 원자,  $X$  는 할로겐 원자) 으로 나타내는 것이 바람직하고, 이 때, 추가로, 중심에 금속 원자  $M$ , 각 정점에 유기 분자  $R$ , 면심에 할로겐 원자  $X$  가 배치된 입방정계의 구조를 갖는 것이 바람직하다.

[0072] 상기  $R$  은, 유기 분자로서,  $C_nM_mH_n$  ( $1, m, n$  은 모두 양의 정수) 로 나타내는 분자인 것이 바람직하고, 구체적으로는 예를 들어, 메틸아민, 에틸아민, 프로필아민, 부틸아민, 펜틸아민, 헥실아민, 디메틸아민, 디에틸아민, 디프로필아민, 디부틸아민, 디펜틸아민, 디헥실아민, 트리메틸아민, 트리에틸아민, 트리프로필아민, 트리부틸아민, 트리펜틸아민, 트리헥실아민, 에틸메틸아민, 메틸프로필아민, 부틸메틸아민, 메틸펜틸아민, 헥실메틸아민, 에틸프로필아민, 에틸부틸아민, 이미다졸, 아졸, 피롤, 아지리딘, 아지린, 아제티딘, 아제트, 이미다졸린, 카르바졸 및 이들의 이온이나, 페네틸암모늄 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 메틸아민, 에틸아민, 프로필아민, 부틸아민, 펜틸아민, 헥실아민 및 이들의 이온이나, 페네틸암모늄이 바람직하고, 메틸아민, 에틸아민, 프로필아민 및 이들의 이온이 보다 바람직하다.

[0073] 상기  $M$  은, 금속 원자로서, 예를 들어, 납, 주석, 아연, 티탄, 안티몬, 비스무트, 니켈, 철, 코발트, 은, 구리, 갈륨, 게르마늄, 마그네슘, 칼슘, 인듐, 알루미늄, 망간, 크롬, 몰리브덴, 유로퓸 등을 들 수 있다. 상기  $M$  은, 단독으로 사용되어도 되고, 2 종 이상이 병용되어도 된다.

[0074] 상기  $X$  는, 할로겐 원자로서, 예를 들어, 염소, 브롬, 요오드 등을 들 수 있다. 상기  $X$  는, 단독으로 사용되어도 되고, 2 종 이상이 병용되어도 된다. 그 중에서도, 에너지 밴드 갭이 좁아지기 때문에 요오드가 함유되는 것이 바람직하다.

[0075] 상기 반도체를 적층하는 방법으로는, 예를 들어, 상기 반도체 또는 그 전구체를 용해시킨 반도체 제막용 용액을 스핀 코트법에 의해 도포하고, 건조시키는 방법 등을 들 수 있다.

[0076] 본 발명의 태양 전지의 제조 방법에 의하면, 저온 소성으로도 공공률이 높고 불순물이 적은 다공질 무기 산화물층을 제조하는 것이 가능해져, 높은 광전 변환 효율을 실현할 수 있다. 본 발명의 태양 전지의 제조 방법을 사용하여 제조된 태양 전지도 또한, 본 발명 중 하나이다.

### 발명의 효과

[0077] 본 발명에 의하면, 저온 소성으로도 공공률이 높고 불순물이 적은 다공질 무기 산화물층을 제조할 수 있는 태양 전지의 제조 방법을 제공할 수 있다. 또, 본 발명에 의하면, 그 태양 전지의 제조 방법을 사용하여 제조된 태양 전지를 제공할 수 있다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0078] 이하에 실시예를 들어 본 발명을 더욱 상세하게 설명하는데, 본 발명은 이들 실시예에만 한정되는 것은 아니다.

[0079] (실시예 1)

[0080] (산화티탄 페이스트의 제작)

[0081] 산화티탄 미립자 (평균 입자경이 10 nm 및 30 nm 인 혼합물), 바인더 수지로서 폴리이소부틸메타크릴레이트 (중량 평균 분자량 50000), 유기 용매로서  $\alpha$ -테르피네올 (비점 219 °C) 및 에탄올 (비점 78 °C) 의 혼합 용매를 사용하여 표 1 의 조성이 되도록 비즈 밀을 사용하여 균일하게 혼합함으로써 산화티탄 페이스트를 제작하였다.

[0082] (다공질 산화티탄층의 형성)

[0083] 유리 기판 상에, 음극으로서 두께 1000 nm 의 FTO 투명 전극을 형성하고, 순수, 아세톤, 메탄올을 이 순서로 사용하여 각 10 분간 초음파 세정한 후, 건조시켰다.

- [0084] FTO 투명 전극의 표면 상에, 전자 수송성의 버퍼층으로서 2 중량% 로 조제한 티탄이소프로폭사이드에탄올 용액을 스핀 코트법에 의해 도포하고, 150 °C 에서 10 분간 소성하였다 (산화티탄층 (1)). 상기에서 얻어진 산화티탄 페이스트를, 유리 기판 상의 FTO 투명 전극과 산화티탄층 (1) 이 형성된 면에 스핀 코트법에 의해 도포하고, 150 °C 에서 10 분간 소성하였다 (산화티탄층 (2)). 산화티탄층 (1) 및 (2) 는 합계로 약 500 nm 의 두께를 갖고 있었다. 그 후, 또한 고압 수은 램프 (센 특수 광원사 제조, HLR100T-2) 를 사용하여, 자외선을 유리 기판과는 반대측 (표측) 으로부터 조사 강도 500 mW/cm<sup>2</sup> 로 60 분간 조사함으로써 다공질 산화티탄층을 얻었다.
- [0085] (태양 전지의 제작)
- [0086] N,N-디메틸포름아미드 (DMF) 에 염화안티몬과 티오우레아 (몰비 1 : 2) 를 용해시키고, 염화안티몬과 티오우레아의 합계 농도를 20 중량% 로 조정하여, 반도체 제막용 용액 (1) 을 얻었다. 이 반도체 제막용 용액 (1) 을, 상기에서 얻어진 다공질 산화티탄층 상에 스핀 코트법에 의해 도포하고, 건조시켰다. 또한, 클로로벤젠 25  $\mu$ l 에 Spiro-OMeTAD 를 68 mM, tert-부틸피리딘을 55 mM, 리튬비스(트리플루오로메틸술포닐)이미드염을 9 mM 용해시켜, 반도체 제막용 용액 (2) 를 얻었다. 이 반도체 제막용 용액 (2) 를, 얻어진 반도체층 상에 스핀 코트법에 의해 도포하고, 건조시켰다.
- [0087] 얻어진 반도체층 상에, 양극으로서 진공 증착에 의해 두께 100 nm 의 금막을 형성하여, 태양 전지를 얻었다.
- [0088] (실시예 2 ~ 14, 비교예 1)
- [0089] 표 1 에 나타내는 바와 같이 바인더 수지, 무기 산화물 미립자, 소성의 조건, 소성 후의 처리 (자외선 조사 또는 플라즈마 조사) 의 조건, 반도체를 변경한 것 이외에는 실시예 1 과 마찬가지로 하여, 다공질 산화티탄층, 태양 전지를 얻었다.
- [0090] 또한, 실시예 12 에 있어서, CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>2</sub>Cl 로 이루어지는 반도체층은, N,N-디메틸포름아미드 (DMF) 에 CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>I 와 PbCl<sub>2</sub> (몰비 3 : 1) 를 용해시킨 반도체 제막용 용액 (1) 로부터 얻었다. 실시예 13, 14 에서는, 자외선 조사 대신에, 표 1 에 나타내는 조건으로 플라즈마 처리를 실시하였다.
- [0091] <평가 1>
- [0092] 실시예 1 ~ 14 및 비교예 1 에서 얻어진 태양 전지에 대해 이하의 평가를 실시하였다. 결과를 표 1 에 나타냈다.
- [0093] (태양 전지의 성능 평가)
- [0094] 얻어진 태양 전지의 전극간에, 전원 (236 모델, KEITHLEY 사 제조) 을 접속하고, 100 mW/cm<sup>2</sup> 의 강도의 솔러 시뮬레이터 (야마시타 전장사 제조) 를 사용하여 태양 전지의 광전 변환 효율을 측정하였다.
- [0095] 또, 550 °C 에서 60 분간 소성한 것 이외에는 동 조건으로 제작한 태양 전지의 광전 변환 효율을 1 로 규격화했을 때의 상대 변환 효율을 표 1 에 나타냈다.
- [0096] (비교예 2)
- [0097] (산화티탄 페이스트의 제작)
- [0098] 평균 입자경이 20 nm 인 산화티탄 미립자, 바인더 수지로서 폴리이소부틸메타크릴레이트 (중량 평균 분자량 50000), 유기 용매로서  $\alpha$ -테르피네올 (비점 219 °C) 을 사용하여 표 1 의 조성이 되도록 비즈 밀을 사용하여 균일하게 혼합함으로써 산화티탄 페이스트를 제작하였다.
- [0099] (다공질 산화티탄층의 형성)
- [0100] 얻어진 산화티탄 페이스트를, 가로 세로 25 mm 의 FTO 투명 전극 형성이 완료된 유리 기판 상에, 가로 세로 5 mm 의 정방형상으로 인쇄하고, 150 °C 에서 60 분간 소성하였다. 또한, 얻어진 다공질 산화티탄층의 두께가 10  $\mu$ m 가 되도록, 인쇄 조건의 미조정을 실시하였다.
- [0101] (색소 증감 태양 전지의 제작)
- [0102] 얻어진 다공질 산화티탄층이 형성된 기판을, Ru 착물 색소 (N719) 의 아세토니트릴 : t-부탄올 = 1 : 1 용액 (농도 0.3 mM) 중에 1 일 침지시킴으로써, 다공질 산화티탄층 표면에 증감 색소를 흡착시켰다.

- [0103] 다음으로, 이 기관 상에, 일 방향을 제외하고 다공질 산화티탄층을 둘러싸도록 두께 30  $\mu\text{m}$  의 하이밀란사 제조 필름을 얹고, 추가로 그 위로부터 백금 전극을 증착한 유리 기관을 얹고, 그 간극에 요오드화리튬 및 요오드의 아세토니트릴 용액을 주입, 봉지함으로써 색소 증감 태양 전지를 얻었다.
- [0104] (비교예 3, 4)
- [0105] 표 1 에 나타내는 바와 같이 소성 후의 처리 (자외선 조사) 를 실시한 것 이외에는 비교예 2 와 마찬가지로 하여, 다공질 산화티탄층, 색소 증감 태양 전지를 얻었다.
- [0106] <평가 2>
- [0107] 비교예 2 ~ 4 에서 얻어진 색소 증감 태양 전지에 대해 이하의 평가를 실시하였다. 결과를 표 1 에 나타냈다.
- [0108] (색소 증감 태양 전지의 성능 평가)
- [0109] 얻어진 색소 증감 태양 전지의 전극간에, 전원 (236 모델, KEITHLEY 사 제조) 을 접속하고, 100  $\text{mW}/\text{cm}^2$  의 강도의 솔러 시뮬레이터 (야마시타 전장사 제조) 를 사용하여 색소 증감 태양 전지의 광전 변환 효율을 측정하였다.
- [0110] 또, 550  $^{\circ}\text{C}$  에서 60 분간 소성한 것 이외에는 동 조건으로 제작한 색소 증감 태양 전지의 광전 변환 효율을 1 로 규격화했을 때의 상대 변환 효율을 표 1 에 나타냈다.

표 1

실험예	페이스트 조성비 (중량%)										소성			자외선 조사			플라즈마 조사			반도체		광전 변환 효율	
	바인더 수지		산화탄 미립자				산화탄류 미립자		유기 용매		온도 (°C)	시간 (분)	조사 강도 (mW/cm <sup>2</sup> )	자외선 조사 시간 (분)	조사 광량 (J/cm <sup>2</sup> )	처리 강도 (W)	처리 시간 (분)	처리 분위기	반도체	측정지 (%)	상태 변환 효율 (%)		
	플러리스	EC	PVB	10	10	30	50	90	120	150												α-테르피네올	에탄올
실시예1	4	-	-	-	-	-	-	-	22	66	150	10	500	60	1800	-	-	-	3.0	90.9			
실시예2	-	4	-	8	-	-	-	-	22	66	150	10	500	60	1800	-	-	-	2.4	77.4			
실시예3	-	-	4	8	-	-	-	-	22	66	150	10	500	60	1800	-	-	-	1.8	75.0			
실시예4	4	-	-	8	-	-	-	-	22	66	150	10	200	10	120	-	-	-	2.3	69.7			
실시예5	4	-	-	8	-	-	-	-	22	66	150	10	200	7	84	-	-	-	1.9	57.6			
실시예6	4	-	-	8	-	-	-	-	22	66	150	10	500	60	1800	-	-	-	2.5	83.3			
실시예7	4	-	-	8	-	-	-	-	22	66	150	10	500	60	1800	-	-	-	2.1	84.0			
실시예8	4	-	-	8	-	-	-	8	22	66	150	10	500	60	1800	-	-	-	1.7	77.3			
실시예9	4	-	-	8	-	-	-	8	22	66	150	10	500	60	1800	-	-	-	1.5	83.3			
실시예10	4	-	-	8	-	-	-	-	22	66	150	10	500	60	1800	-	-	-	2.8	87.5			
실시예11	4	-	-	8	-	-	-	-	22	66	150	10	500	60	1800	-	-	-	0.5	55.6			
실시예12	4	-	-	8	-	-	-	-	22	66	150	10	500	60	1800	-	-	-	8.3	80.6			
실시예13	4	-	-	8	-	-	-	-	22	66	150	10	-	-	-	400	10	Ar	3.1	93.93			
실시예14	4	-	-	8	-	-	-	-	22	66	150	10	-	-	-	400	10	N <sub>2</sub>	3.2	95.96			
비교예1	4	-	-	8	-	-	-	-	22	66	150	10	-	-	-	-	-	-	0.1	-			
비교예2	10	-	-	25	-	-	-	-	65	-	150	60	-	-	-	-	-	-	1.43 × 10 <sup>-3</sup>	0.015			
비교예3	10	-	-	25	-	-	-	-	65	-	150	60	100	30	180	-	-	-	4.1	43.5			
비교예4	10	-	-	25	-	-	-	-	65	-	150	60	100	60	360	-	-	-	4.4	47.2			

[0111]

[0112]

실시예 1 ~ 14 에서 얻어진 태양 전지의 광전 변환 효율과 비교예 1 에서 얻어진 태양 전지의 광전 변환 효율을 비교하면, 소성 후의 처리 (자외선 조사 또는 플라즈마 조사) 를 실시함으로써, 높은 광전 변환 효율을 실현할 수 있는 것을 알 수 있다.

[0113]

또, 실시예 1 ~ 14 에서 얻어진 태양 전지의 광전 변환 효율과 비교예 3, 4 에서 얻어진 색소 증감 태양 전지의 광전 변환 효율을 비교하면, 다공질 산화탄층에 대해 증감 색소를 흡착시켜 색소 증감 태양 전지를 제작한 경우 (비교예 3, 4) 보다, 다공질 산화탄층에 대해 유기 박막 태양 전지나 유기 무기 하이브리드 태양 전지에 사용되는 반도체를 흡착 또는 적층한 경우 (실시예 1 ~ 14) 에 특히 높은 광전 변환 효율을 실현할 수 있는 것을 알 수 있다.

[0114] 산업상 이용가능성

[0115] 본 발명에 의하면, 저온 소성으로도 공극률이 높고 불순물이 적은 다공질 무기 산화물층을 제조할 수 있는 태양 전지의 제조 방법을 제공할 수 있다. 또, 본 발명에 의하면, 그 태양 전지의 제조 방법을 사용하여 제조된 태양 전지를 제공할 수 있다.