

(19)대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup> H01L 31/04 (11) 공개번호 10-2005-0058441  
(43) 공개일자 2005년06월16일

(21) 출원번호 10-2005-7002995  
(22) 출원일자 2005년02월22일  
    번역문 제출일자 2005년02월22일  
(86) 국제출원번호 PCT/JP2003/010454 (87) 국제공개번호 WO 2004/019441  
    국제출원일자 2003년08월19일                      국제공개일자 2004년03월04일

(30) 우선권주장 JP-P-2002-00242751 2002년08월23일 일본(JP)

(71) 출원인 소니 가부시끼 가이샤  
일본국 도쿄도 시나가와쿠 키타시나가와 6초메 7반 35고

(72) 발명자 이모토 쓰토무  
일본국 도쿄도 시나가와쿠 키타시나가와 6초메 7반 35고 소니 가 부시  
끼 가이샤 나이  
오다 마사오  
일본국 도쿄도 시나가와쿠 키타시나가와 6초메 7반 35고 소니 가 부시  
끼 가이샤 나이

(74) 대리인 권태복  
이화익

심사청구 : 없음

(54) 색소증감형 광전변환장치 및 그 제조방법

명세서

기술분야

본 발명은, 태양 전지 등에 적용가능한 색소증감형 광전변환장치 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

화석연료를 대신하는 에너지원으로서, 태양광을 이용하는 태양 전지가 주목받아, 여러 가지의 연구가 행해져 왔다. 태양 전지는, 광에너지를 전기에너지로 변환하는 광전변환장치의 1종이다.

반도체의 pn접합을 이용하는 태양 전지는, 현재 가장 보급되어 있지만, 고순도의 반도체재료를 제조하는 공정과 pn접합을 형성하는 공정이 필요하고, 경제적 비용 및 제조 프로세스에서의 에너지 코스트가 높다고 하는 문제점이 있다.

한편, 광유기 전자 이동을 응용한 색소증감형 광화학전지가, 그라첼(Graetzel) 등에 의해 제안되어(특허공보 제 2664194호, J.Am.Chem.Soc.(1993), 115, 6382-6390, Nature(1991), 353, 737 등), 저렴한 재료를 이용하여 저비용으로 제조할 수 있는 신세대의 태양 전지로서 기대되고 있다.

도 6은, 종래의 대표적인 색소증감형 광화학전지의 예를 나타낸 개략적인 단면도이다. 이 색소증감형 광화학전지는, 주로, 유리 등의 투명기관(1), ITO(Indium Tin Oxide) 등의 투명도전막으로 이루어진 투명전극(부극)(2), 반도체층(3), 반도체층(3)의 표면에 흡착된 광증감색소(4), 대향전극(정극)(6), 반도체층(3)과 대향전극(6)의 사이에 삽입된 전해질층(5), 또 하나의 기관(7), 봉지재(8) 등으로 구성된다.

반도체층(3)으로서는, 산화티탄  $TiO_2$ 의 미립자를 소결시킨 다공질의 것이 사용되는 경우가 많다. 이 반도체층(3)의 전해질층(5)측의 표면에, 광증감색소(4)가 흡착되어 있다. 광증감색소(4)로서는, 루테튬 착체 등의 가시광선영역 부근에 흡수스펙트럼을 갖는 물질이 사용된다. 전해질층(5)으로서는,  $I^-/I_2$ (단, 실제로는,  $I_2$ 는  $I^-$ 과 결부되어  $I_3^-$ 로서 존재한다) 등의 산화환원계(레독스쌍)를 포함하는 전해질 용액을 들 수 있다.

도 6의 장치는, 빛이 입사하면, 대향전극(6)을 정극, 투명전극(2)을 부극으로 하는 전지로서 동작한다. 그 원리는 다음과 같다.

반도체층(3)을 투과해 온 광자를 광증감색소(4)가 흡수되면, 광증감색소(4)중의 전자가 기저상태로부터 여기상태로 여기된다. 여기상태의 전자는, 광증감색소(4)와 반도체층(3) 사이의 전기적결합을 통해서 신속히 반도체층(3)의 전도대에 인출되어, 반도체층(3)내를 통해서 투명전극(2)에 도달한다.

한편, 전자를 잃어버려서 산화된 광증감색소(4)는, 전해질층(5)중의 환원제(예를 들면,  $I^-$ )로부터 전자를 받아 환원된다. 전자를 잃어버린 환원제(예를 들면  $I_2$ )는 확산에 의해 대향전극(6)에 도달하고, 대향전극(6)으로부터 전자를 받아, 원래의 환원제로 환원된다.

이와 같이 하여, 광증감색소(4)에도 전해질층(5)에도 아무런 변화도 남기지 않고, 광에너지가 전기에너지로 변환된다.

광전변환소자를 효과적으로 동작시키는데 가장 중요한 점은, 빛을 효율적으로 흡수하는 것, 광에너지를 흡수해서 생긴 여기상태로부터 전하 캐리어(전자 등)를 효율적으로 생성·분리하는 것, 및 분리된 전하 캐리어를 신속하게 외부에 전류로서 추출하는 것이다.

색소증감형 광화학전지에서는, 광흡수는, 광증감색소(4)가 맡고 있어, 최적의 광증감색소(4)를 선택함으로써 효율이 좋은 광흡수를 실현할 수 있다.

여기상태로부터의 전하 캐리어의 생성과 분리는, 광증감색소(4)와 반도체층(3)과의 계면에서 행해진다. 즉, 전자가 여기상태의 광증감색소(4)로부터 반도체층(3)의 도전대에 인출되는 한편, 전자를 잃어버린 광증감색소는 반도체층(3)의 표면에 머물고, 전하 캐리어의 생성과 분리가 달성된다.

그러나, 반도체층(3)내에서의 그 후의 전자의 운동은, 확산적 이동에 맡겨지기 때문에, 반도체층(3)내의 정공과 결부되거나, 또는 반도체층(3)·광증감색소(4)의 계면에 있어서, 전자를 잃어버린 광증감색소와 재결합하는 것 등으로, 투명전극(2)에 도달할 수 없는 전자가 생긴다. 이것들의 전자는, 외부에 전류로서 추출되지 않기 때문에, 에너지 변환효율이 저하하는 원인이 된다.

색소증감형 광화학전지의 에너지 변환효율의 향상을 목표로 하고, 다방면으로부터의 연구개발이 진행되고 있다. 반도체층에 관해서도, 산화티탄  $TiO_2$  이외에  $Nb_2O_5$ ,  $ZnO$  등의 산화물반도체 등이 사용되고 있는 것 이외에, 이것들의 산화물반도체를 복합화한 것, 즉 산화 주석 입자·산화 아연 입자 혼합체 전극이나, 산화 주석 입자를 이중 금속 산화물로 표면처리한 것 등의 복합체 전극이 사용되고 있다(荒川裕則企劃監修, 「색소증감 태양전지의 최신기술」(2001), 16장, 17장, (주)CMC). 그러나, 반도체의 에너지준위를 고려한 명확한 복합화의 지침은 확립되어 있지 않다.

본 발명은, 상기와 같은 사정을 감안하여 이루어진 것으로서, 그 목적은, 에너지 변환효율을 향상시킨 색소증감형 광전변환장치 및 그의 제조방법을 제공하는 데에 있다.

(발명의 개시)

즉, 본 발명은, 광증감색소를 보유한 반도체층을 갖고, 상기 광증감색소에 의 광입사에 의해 발생한 전하 캐리어가 상기 반도체층을 통과하여 추출되도록 구성되어 있는 색소증감형 광전변환장치에 있어서, 상기 전하 캐리어를 이동시키는 통로의 에너지 준위가 다른 복수의 영역으로 상기 반도체층이 형성되고, 상기 반도체층중의 상기 에너지 준위가 상기 전하 캐리어의 추출 방향으로 단계적 및/또는 연속적으로 저하하고 있는 영역을 갖는 색소증감형 광전변환장치에 영향을 미친다.

또한, 광증감색소를 보유한 반도체층을 갖고, 상기 광증감색소에 의 광입사에 의해 발생한 전하 캐리어가 상기 반도체층을 통과하여 추출되도록 구성되어 있는 색소증감형 광전변환장치의 제조방법에 있어서, 상기 전하 캐리어를 이동시키는 통로의 에너지 준위가 다른 복수의 영역으로 상기 반도체층을 구성하고, 상기 복수의 영역을, 상기 에너지준위가 상기 전하 캐리어의 추출 방향으로 단계적 및/또는 연속적으로 저하하도록 배치하는 공정을 갖는, 색소증감형 광전변환장치의 제조방법에 관련된다.

본 발명에 의하면, 상기 반도체층·상기 광증감색소의 계면으로부터 전하 캐리어 추출전극까지의 상기 전하 캐리어의 통로인 상기 반도체층내의 적어도 일부에 있어서, 상기 전하 캐리어를 이동시키는 통로의 에너지 준위가 상기 전하 캐리어 추출방향을 향해서 저하하는 영역이 형성되어 있기 때문에, 상기 전하 캐리어는, 이 영역에서 상기 전하 캐리어 추출방향을 향하는 힘을 받아, 상기 전하 캐리어의 운동은, 상기 캐리어 추출방향으로 방향이 정해지게 된다.

즉, 상기 반도체층에 주입된 후의 상기 전하 캐리어의 수송이, 상기 반도체층내에 있어서 상기 전하 캐리어를 이동시키는 통로의 에너지준위에 의거하여 제어되기 때문에, 상기 전하 캐리어의 수송이 확산적인 이동에 맡겨지는 경우와 비교하여, 전하 캐리어 추출 전극에 도달할 수 있는 상기 전하 캐리어가 증가하고, 에너지 변환효율이 향상한다.

**도면의 간단한 설명**

도 1a~1b는, 실시예 1에 근거하는 색소증감형 광화학전지의 예를 나타낸 개략적인 단면도와, 요부 확대 단면도이다.

도 2는, 각종 반도체재료의 LUMO와 HOMO를, LUMO가 높은 것으로부터 순차적으로 도시한 것이다.

도 3은, 실시예 2에 근거하는 색소증감형 광화학전지의 요부 확대 단면도이다.

도 4a~4g는, 실시예 3에 근거하는 전자의 드리프트 영역을 내장시킨 산화티탄박막과 산화티탄 미립자와의 복합체로 이루어진 반도체층의 제조공정을 설명하는 개략적인 단면도, 및 전자의 드리프트 영역을 내장시킨 산화티탄박막과 산화티탄 미립자와의 복합체로 이루어진 반도체층의 제조공정을 설명하는 개략적인 단면도이다.

도 5a~5b는, 실시예 4에 근거하는 전자의 드리프트 영역을 내장시킨 산화티탄박막과 산화티탄 미립자와의 복합체로 이루어진 반도체층을 나타내는 개략적인 단면도와 요부 확대 단면도이다.

도 6은, 종래의 대표적인 색소증감형 광화학전지의 예를 나타낸 개략적인 단면도이다.

(발명을 실시하기 위한 최선의 형태)

본 발명에 있어서, 도전대의 최저 에너지준위가 다른 복수의 층으로 상기 반도체층이 형성되고, 상기 에너지준위가 상기 전하 캐리어의 추출방향으로 단계적 및/또는 연속적으로 저하하고 있는 것이 좋다.

상기 복수의 영역은, 구성 원소가 서로 다른 복수의 반도체재료로 구성되어도, 동일 구성 원소로 이루어진 반도체재료이고, 상기 구성 원소의 비율이 상기 전하 캐리어의 추출방향으로 단계적 및/또는 연속적으로 변화되도록 구성되어도 된다.

또한, 상기 복수의 영역은, 동일 원소조성이고, 도펀트가 서로 다른 반도체재료로 구성되어도, 동일 원소조성의 반도체재료에 동일 도펀트를 도핑한 재료로 이루어지고, 이 도펀트 농도가 상기 전하 캐리어의 추출방향으로 단계적 및/또는 연속적으로 변화하도록 구성되어도 된다.

또한, 상기 광증감색소가 부착되는 측에 있어서, 제1 반도체층의 표면에 요철이 형성되고, 이 요철에 제2 반도체층이 접합되어, 상기 반도체층이 구성되어 있는 것도 좋다.

본 발명에 있어서, 한쌍의 전극간에, 상기 광증감색소를 보유한 상기 반도체층과, 전해질층이 적층되어 있는 것이 좋고, 색소증감형 광화학전지로서 구성되어 있는 것이 좋다.

본 발명에 있어서, 도전대의 최저 에너지준위가 다른 복수의 층으로 상기 반도체층을 구성하고, 상기 에너지준위를 상기 전하 캐리어의 추출방향으로 단계적 및/또는 연속적으로 저하시키는 것이 좋다.

상기 복수의 영역을, 구성 원소가 서로 다른 복수의 반도체재료를 적층해서 형성하거나, 혹은, 동일 구성 원소로 이루어진 반도체재료이고, 상기 구성 원소의 비율이 상기 전하 캐리어의 추출방향으로 단계적 및/또는 연속적으로 변화되는 복수의 반도체재료를 적층해서 형성하는 것이 좋다.

이 경우, 적층방법으로는, 상기 반도체재료로 이루어진 박막을 스퍼터법 또는 졸-겔법으로 형성하는 공정, 또는, 반도체재료의 초미립자를 포함하는 분산액의 도포, 분산매의 증발, 상기 초미립자의 소결 또는 용착 또는 부착으로 이루어진 공정을, 상기 복수의 반도체재료에 대해서 반복하여 행하는 것이 좋다.

또한, 복수층의 도펀트를 상기 반도체층에 이온주입해서 도핑하는 공정을 행하는 데에 있어서, 상기 에너지준위를 저하시키는 작용이 큰 도펀트일수록 큰 가속 전압을 이용하여 심부에 이온주입하여, 상기 복수의 영역을 형성하는 것이 좋다.

또한, 단일층의 도펀트를 상기 반도체층에 이온주입해서 도핑하는 공정을 행하는 데에 있어서, 큰 가속 전압에 의한 이온주입을 고 도즈량으로 행하고, 작은 가속 전압에 의한 이온주입을 저 도즈량으로 행하여, 상기 복수의 영역을 형성하는 것이 좋다.

또한, 상기 반도체층에 산소 이온을 주입하고, 상기 에너지준위를 변화시키는 것이 좋다.

상기 반도체층을 스퍼터법으로 형성하면서, 분위기 가스중에 도펀트함유 가스를 도입해서 복수층의 도펀트를 도핑하는 공정을 행하는데 있어서, 상기 에너지준위를 저하시키는 작용이 큰 도펀트로부터 순차적으로 도핑하여, 상기 복수의 영역을 형성하는 것이 좋다.

상기 반도체층을 스퍼터법으로 형성하면서, 분위기 가스중에 도펀트함유 가스를 도입해서 단일층의 도펀트를 도핑하는 공정을 행하는데 있어서, 상기 도펀트함유 가스의 농도를 감소시켜서, 상기 복수의 영역을 형성하는 것이 좋다.

본 발명에 있어서, 상기 광증감색소를 상기 반도체층의 표면에 부착시키거나, 혹은 내부에 함침시키는 것이 좋다.

내부에 함침시키는 경우, 상기 복수의 영역을 형성한 후, 상기 광증감색소를 한번에 모아서 상기 복수의 영역에 함침시키는 경우와, 상기 복수의 영역을 형성하면서 각 영역마다 광증감색소를 함침시키는 경우가 있다.

이하, 본 발명에 근거한 실시예를 도면참조하에 구체적으로 설명한다.

실시예 1: 밴드구조가 다른 반도체박막을 적층할 경우

도 1a~1b는, 실시예 1에 근거한 색소증감형 광화학전지의 예를 나타낸 개략적인 단면도와, 개략적인 단면도중에 점선으로 나타난 요부의 확대 단면도이다.

투명기관(11)은, 빛이 투과하기 쉬운 재질과 형상의 것, 예를 들면 투명한 유리판, 혹은 폴리에틸렌테레프탈레이트나 폴리카보네이트 등의 투명한 플라스틱판을 사용한다. 또 하나의 기관(17)은, 빛을 투과시킬 필요는 없으므로, 불투명한 유리판, 플라스틱판, 세라믹판, 금속판을 사용해도 상관없다.

이 투명기관(11)의 표면상에, 전자 추출전극(부극)으로서 투명전극(12)을 형성한다. 투명전극(12)의 재료는, 안티몬 또는 불소를 도핑한 산화 주석, 혹은, 주석을 도핑한 산화인듐 등이다. 이것들의 투명전극(12)은, 스퍼터링법, CVD(Chemical Vapor Deposition)법, 졸-겔법, 진공증착법, 또는 도포법 등으로 형성한다.

반도체층(13)은, 구성 원소가 서로 다른 복수의 반도체층, 도 1b의 예에서는 4종류의 반도체재료 A~D로 이루어진 반도체박막(13A~13D)으로 구성된다. 각층의 막두께는, 10nm~10 $\mu$ m정도이다.

반도체박막(13A~13D)의 구성 재료로서 사용가능한 재료를, 전도대의 최저 에너지준위가 높은 것으로부터 순차적으로 나타내면, 다음과 같다(괄호내의 수치는, 앞의 수치가 전도대의 최저 에너지준위(LUMO)를, 뒤의 수치가 가전자대의 최고 에너지준위(HOMO)를, 각각 표준 수소전극전위에 대한 전위(V)로 나타낸 수치이다).

GaP(-1, 1.2), ZrO<sub>2</sub>(-1, 4), Si(-0.8, 0.2), CdS(-0.5, 2),

KTaO<sub>3</sub>(-0.4, 3), CdSe(-0.2, 1.5), SrTiO<sub>3</sub>(-0.2, 3),

TiO<sub>2</sub>(0, 2.95), Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(0, 3.25), ZnO(0, 3.05), Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0.2, 2.4),

WO<sub>3</sub>(0.3, 2.8), SnO<sub>2</sub>(0.5, 4), In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0.5, 3)

도 2는, 상기한 반도체재료의 LUMO와 HOMO를 도시한 것이다.

복수의 반도체재료, 도 1a~1b의 예에서는 4종류의 반도체재료 A~D를 상기한 반도체재료 중에서 선택하고, 그것들의 박막을, 전도대의 LUMO의 낮은 것으로부터 순차적으로, 스퍼터법과 졸-겔법 등을 이용하여 투명전극(12) 위에 적층한다.

이와 같이, 밴드구조가 서로 다른 복수의 반도체재료를 전도대의 LUMO가 낮은 것부터 순차적으로 투명전극(부극)(12) 위에 적층함으로써, 반도체층(13) 전체에 걸쳐, 전도대전자를 이동시키는 통로의 에너지준위가 투명전극(부극)(12)을 향하여 저하하는 구조를 형성하는 것이 가능해진다.

이와 같이 하여 적층한 반도체층(13)의 위에 광증감색소(14)를 흡착시킨다. 광증감색소(14)는, 200nm 내지 1500nm로 흡수대를 갖는 색소, 예를 들면, 시스-비스(이소티오시아나토)비스(2, 2'-비피리딘-4, 4'-디카르본산)루테튬(II) 등의 루테튬계 금속착체 등을 사용한다.

광증감색소(14)를 반도체층(13) 위에 흡착시키기 위해서는, 예를 들면 상기의 루테튬착체의 경우는, 반도체층(13)을 3.0 $\times 10^{-4}$ mol/l의 루테튬착체의 에탄올 용액에 20시간 침지하고, 그 후, 에탄올을 증발시킨다.

대향전극(16)으로서, 백금, 금 등의 금속이 바람직하다. 대향전극(16)은, 기관(17) 위에 진공증착 등에 의해 제조한다. 반도체층(13)과 대향전극(16)을 대향시켜서 배치하고, 양전극간을 전해질층(15)으로 채운다.

전해질층(15)으로서, 전해질용액, 또는 겔형 혹은 고체형의 전해질이 사용가능하다. 전해질용액으로서, I<sup>-</sup>/I<sub>2</sub> 등의 산화환원계(레독스쌍)를 포함하는 용액을 들 수 있다. 구체적으로는, 요드화 테트라 프로필 암모늄[N(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub>]I 0.6mol/l 과 옥소 I<sub>2</sub> 5 $\times 10^{-2}$ mol/l을 포함하는 글루타로니트릴 용액을 사용한다.

전지의 측면은, 에폭시계 열경화성수지, 아크릴계 자외선경화 수지, 물유리 등의 봉지재(18)에 의해 밀폐한다. 이렇게 하여, 도 1a의 색소증감형 태양 전지에 도 1b에 나타낸 적층반도체층을 짜 넣는 것이 가능해진다.

실시예 2: 밴드구조가 다른 반도체의 초미립자를 적층할 경우

도 3은, 본 발명의 실시예 2에 근거한 부극의 요부 확대 단면도이다. 광증감형 광화학전지 전체의 개략적인 단면도는, 도 1a에 나타낸 실시예 1의 경우와 동일하므로, 여기서는 생략하였다.

실시예 1에서는, 반도체재료의 박막을 적층하는 경우를 나타냈지만, 실시예 2에서는, 반도체재료의 초미립자를 포함하는 페이스트형 분산액의 도포, 분산매의 증발, 상기 초미립자의 소결로 이루어진 공정을, 복수의 반도체재료에 대해서 반복하여 행하여, 적층구조를 제조한다.

실시예 1과 마찬가지로, 밴드구조가 서로 다른 복수의 반도체재료를 전도대의 LUMO가 낮은 것으로부터 순차로 투명전극(부극)(12) 위에 적층함으로써, 반도체층(13) 전체에 걸쳐, 전도대 전자를 이동시키는 통로의 에너지준위가 투명전극(부극)(12)을 향하여 저하하는 구조를 형성하는 것이 가능해진다.

투명기판(21)은, 실시예 1과 마찬가지로, 빛이 투과하기 쉬운 재질과 형상의 것, 예를 들면 투명한 유리판, 혹은 플라스틱의 투명기판이 사용되는 것이 바람직하다. 단, 실시예 2에서는, 제조공정에 반도체 초미립자를 약 500℃에서 소결하는 공정이 포함되기 때문에, 유리 기판을 사용하는 쪽이 보다 현실적이다. 기판(27)(도면에는 나타내지 않는다)은, 빛을 투과시킬 필요는 없으므로, 불투명한 유리판, 플라스틱판, 세라믹판, 금속판을 사용해도 상관없다.

이 투명기판(21)의 표면에, 안티몬 또는 불소를 도핑한 산화주석, 혹은, 주석을 도핑한 산화인듐 등으로 이루어진 투명전극(22)을 형성한다. 투명전극(22)은, 스퍼터링법, CVD(Chemical Vapor Deposition)법, 졸-겔법, 진공증착법, 또는 도포법 등으로 형성한다.

반도체층(23)은, 구성 원소가 서로 다른 복수의 반도체층, 도 3의 예에서는 4종류의 반도체재료 A~D로 이루어진 반도체 다공질막(23A~23D)으로 구성된다. 각층의 막두께는, 10nm~10 $\mu$ m정도이다.

반도체 다공질막(23A~23D)의 구성 재료로서 사용가능한 재료를, 전도대의 최저 에너지준위(LUMO)가 높은 것으로부터 순차적으로 나타내면, GaP, ZrO<sub>2</sub>, Si, CdS, KTaO<sub>3</sub>, CdSe, SrTiO<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, ZnO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, WO<sub>3</sub>, SnO<sub>2</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>이다.

각 재료의 LUMO 및 HOMO의 에너지준위는, 실시예 1 및 도 2에 나타낸 바와 같다.

복수의 반도체재료, 도 3의 예에서는 4종류의 반도체재료 A~D를 상기 반도체재료 중에서 선택하고, 그것들의 박막을, 전도대의 LUMO가 낮은 것으로부터 순차적으로 투명전극(22) 위에 적층한다.

구체적으로는, 우선, 전도대의 최저 에너지준위가 가장 낮은 반도체재료의 초미립자를 질산수용액이나 염산 등에 분산하고, 페이스트형 분산액을 투명전극(22) 위에 닥터 블레이드법 등을 이용하여 도포하고, 수분을 증발시킨 후, 약 500℃에서 소결하고, 반도체 다공질막(23A)을 제조한다.

다음에, LUMO가 다음에 낮은 반도체재료의 초미립자를 분산시킨 페이스트형 분산액을 반도체 다공질막 23A 위에 도포하고, 수분을 증발시킨 후, 약 500℃에서 소결하고, 반도체 다공질막 23B를 제조한다.

상기 공정을 또 2번 반복하여, 전도대의 최저 에너지준위가 낮은 것으로부터 순차적으로 투명전극(부극)(22) 위에 적층된 반도체 다공질막(23A~23D)으로 이루어진 반도체층(23)을 형성한다. 이와 같이 하여, 반도체층(23) 전체에 걸쳐, 전도대 전자를 이동시키는 통로의 에너지준위가 투명전극(부극)(22)을 향하여 저하하는 구조를 형성하는 것이 가능해진다.

이와 같이 하여 적층한 반도체의 다공질막으로 이루어진 반도체층(23) 위에 광증감색소(24)를 흡착시킨다. 광증감색소(24)는, 200nm 내지 1500nm에 흡수대를 갖는 색소, 예를 들면, 시스-비스(이소티오시아나토)비스(2, 2'-[비피리딜]4, 4'-디카르보산)루테늄(II) 등의 루테늄계 금속착체 등을 사용한다.

광증감색소(24)를 반도체층(23) 위에 흡착시키기 위해서는, 예를 들면 상기한 루테늄 착체의 경우는, 반도체층(23)을 3.0×10<sup>-4</sup>mol/l의 루테늄착체의 에탄올 용액에 20시간 침지하고, 그 후 에탄올을 증발시킨다.

도 3에 나타낸 것처럼, 실시예 2의 경우, 광증감색소(24)는 반도체층(23) 중에 밀치고 들어가서 흡착되기 때문에, 다른 밴드구조를 가진 반도체 다공질막(23A~23D)의 각각과 직접적으로 접하게 된다.

광증감색소(24)가 반도체층(23) 중에 밀치고 들어가지 않고, 표면에만 흡착되어 있어도 상관없다.

반도체재료의 초미립자로 형성된 다공질막의 경우, 초미립자끼리가 점으로 접하여 있고, 도처에 있는 간극에 의해 미립자끼리의 전기적 접촉이 차단되어 있다. 따라서, 간극이 없는 벌크층의 경우와 비교하여, 광증감색소(24)로부터 주입된 전자의 수송 경로가 보다 복잡하기 때문에, 전도대 전자를 이동시키는 통로의 에너지준위가 투명전극(부극)(22)을 향하여 저하하는 구조를 반도체층(23)이 갖는 것이, 전하 캐리어인 전자의 수송에 특히 유효하게 기여한다고 생각된다.

대향전극으로서는, 백금, 금 등의 금속이 바람직하다. 대향전극은, 기판 위에 진공증착 등으로 제조한다. 반도체층(23)과 대향전극을 대향시켜서 배치하고, 양쪽 전극간을 전해질층으로 채운다.

전해질층으로서, 전해질용액, 또는 겔형 혹은 고체형 전해질이 사용가능하다. 전해질용액으로서,  $\Gamma/I_2$  등의 산화환원계(레독스쌍)를 포함하는 용액을 들 수 있다. 구체적으로는, 요드화 테트라 프로필암모늄  $0.6\text{mol/l}$ 과 옥소  $5 \times 10^{-2}\text{mol/l}$ 을 포함하는 글루타로니트릴 용액을 사용한다.

전지의 측면은, 에폭시계 열경화성수지, 아크릴계 자외선경화 수지, 물유리 등의 봉지재에 의해 밀폐한다. 이와 같이 하여, 도 1a에 나타난 색소중감형 태양 전지에, 도 3에 나타난 적층된 반도체 다공질막(23A ~ 23D)으로 이루어진 반도체층(23)을 짜 넣는 것이 가능해진다.

실시예 3: 전자의 드리프트 영역을 내장시킨 산화티탄박막과, 산화티타늄 미립자와의 복합체로 이루어진 반도체층 (1)

이하, 도 4a~4g를 이용하여, 전자의 드리프트 영역을 내장시킨 산화티탄박막과 산화티탄 미립자와의 복합체로 이루어진 반도체층(33)의 제조공정을 설명한다.

#### 공정 1

기관(31)의 표면에 박막전극(32)을 형성한다. 기관(31)에는, 예를 들면 유리기관을 사용한다. 박막전극(32)은, 예를 들면, 주석을 도핑한 산화인듐(ITO) 또는 금의 박막으로, 증착이나 스퍼터로 형성한다.

#### 공정 2

기관(31) 위에,  $\text{TiO}_2$ 박막(41)을 형성한다. 막형성은, 스퍼터링으로 행한다. 또는, 졸-겔법으로 형성하여도 된다.

기관(31)이 티타늄 Ti인 경우에는, 양극산화법을 이용하여  $\text{TiO}_2$ 층(41)을 형성하여도 된다.

#### 공정 3

이온주입법에 의해,  $\text{TiO}_2$ 박막(41)에 불순물(도펀트)을 도핑한다. 이 불순물은,  $\text{TiO}_2$ 층(41)의 실효적인 금제대폭을 변화시키는 것으로, 예를 들면, Cr, V, N, B, Al등을 사용할 수 있다.

이온주입은,  $\text{TiO}_2$ 박막(41)의 표면(42)부터 행하고,  $\text{TiO}_2$ 박막(41)의 중심부에 불순물을 도핑한다. 이온주입 후, 계속하여 활성화 어닐링을 행한다. 어닐링의 조건은, 불순물의 종류와 이온주입조건의 조합에 의해 적당히 정할 필요가 있지만, 예를 들면, Cr의 경우,  $450^\circ\text{C}$  전후의 온도를 사용할 수 있다. 이때, 불순물의 열확산에 의해 불순물 확산층(43)이 형성된다.

이렇게하여 형성된 불순물 확산층(43)에서는, 중심부에서 불순물농도가 가장 크고, 표면에 가까이 갈수록 불순물 농도가 작은 불순물 농도분포로 되어 있다. 이 때문에, 전도대 전자를 이동시키는 통로의 에너지 준위(LUMO)는, 표면(42)으로부터 박막전극(32)에 가까이 갈수록 저하하고, 전자를 박막전극(32)의 방향( $\text{TiO}_2$ 박막(41)의 깊이 방향)으로 가속하는 구조가 형성되어 있다.

이온주입을 행할 때에, 큰 가속 전압에 의한 이온주입을 고 도즈량으로 행하고, 작은 가속 전압에 의한 이온주입을 저 도즈량으로 행하고, 그 후, 계속하여 활성화 어닐링을 행하여도 상기한 불순물 농도분포를 형성할 수 있다.

열확산에 의해 불순물을 도핑하기 위해서는, 박막전극(32) 위에  $\text{TiO}_2$ 박막(41)을 스퍼터링법으로 형성하면서, 분위기 가스중에 불순물 가스(도펀트 함유 가스)를 도입해서 행한다. 그 때, 분위기 가스중의 불순물 가스의 농도를, 스퍼터링의 초기에 가장 높게 하고, 그 후 서서히 저하시켜 간다.

#### 공정 4

$\text{TiO}_2$ 박막(41) 위에 레지스트막(44)을 도포한 후, 포토리소그래피에 의해, 레지스트막(44)에, 예를 들면 스트라이프형 패턴을 형성한다.

#### 공정 5

표면(42)을 패터닝된  $\text{TiO}_2$ 박막(41)에, 이온 밀링이나 용액 에칭에 의한 에칭을 행하고, 표면(42)에 다수의 홈(오목부)(45)을 형성한다. 홈(45)의 깊이는, 예를 들면,  $1 \sim 10\mu\text{m}$ 정도로 한다. 홈(45)의 폭은, 다음 공정 6에서,  $\text{TiO}_2$  미립자의 페이스트가 충분히 침입가능한 크기로 정한다.

#### 공정 6

최후에, 홈(45)이 새겨진 TiO<sub>2</sub>박막(41)의 표면(42)에, TiO<sub>2</sub>미립자(47)의 페이스트형 분산액을 도포하고, 분산매를 증발시킨 후, 450~550℃, 보다 바람직하게는, 500℃에서 소결시킨다. 이때, TiO<sub>2</sub>미립자(47)와, 홈(45)이 새겨져 오목부(45)와 볼록부(46)가 형성된 TiO<sub>2</sub>박막(41)의 표면과의 사이에 전기적 접촉이 형성되고, TiO<sub>2</sub> 박막과 TiO<sub>2</sub>미립자와의 복합체층(33)이 형성된다.

공정 7

최후에, TiO<sub>2</sub>미립자(47) 위에 광증감색소를 흡착시킨다. 광증감색소는, 200nm 내지 1500nm에 흡수대를 갖는 색소, 예를 들면, 시스-비스(이소티오시아나토)비스(2, 2'-비피리딜-4, 4'-디카르보산)루테늄(II) 등의 루테늄계 금속착체 등을 사용한다.

상기의 루테늄착체의 경우는, TiO<sub>2</sub>미립자(47)를 3.0×10<sup>-4</sup>mol/l의 루테늄착체의 에탄올 용액에 20시간 침지하고, 그 후에 에탄올을 증발시켜서, 광증감색소를 TiO<sub>2</sub>미립자(47) 위에 흡착시킨다.

이렇게하여 제조한 도 4g에 나타난 산화티탄박막(41)과 산화티타늄 미립자(47)와의 복합체로 이루어진 반도체층(33)에서는, 상기한 바와 같이, 박막(41)의 볼록부(46)에 점선 화살표로 나타난 전자의 추출방향(TiO<sub>2</sub>박막(41)의 깊이 방향)(49)을 향하여 전도대 전자를 가속하는 구조가 형성되어 있다.

그 때문에, 빛을 흡수한 광증감색소로부터 광증감색소·산화티탄 미립자의 계면에서 전하분리되어, 산화티탄 미립자(47) 내에 인입된 전도대 전자(화살표)는, 볼록부(46)에 도달하면, 즉시 전자의 추출방향(49)을 향하는 힘을 받아, 전도대 전자의 운동은, 박막전극(32)방향으로 드리프트 하도록 제어된다. 이 결과, 외부에 추출되는 전자의 양, 즉 출력 전류가 증가한다.

또한, 간극이 많게 미립자끼리가 점으로 접하고 있는 미립자층(47)과 비교하여, 볼록부(46)는 간극이 없는 벌크층이기 때문에, 실제 단면적이 크고 저항이 작다. 따라서, 내부저항에 의해 열로 변환되어서 잃어버리는 전도대 전자의 에너지는, 미립자층(47)을 동일 거리만큼 확산하는 것 보다도, 볼록부(46)를 이동하는 쪽이 작아져, 출력전압은 증가한다.

한편, 광증감색소는, TiO<sub>2</sub>미립자(47)의 표면에 흡착되어 있으므로, TiO<sub>2</sub>박막(41)에 흡착시키는 경우와 비교해서 흡착면적이 훨씬 크다. 따라서, 보다 다량의 광증감색소를 흡착시킬 수 있고, 빛의 흡수량을 증가시킬 수 있다.

이상과 같이, 도 4g에 나타난 TiO<sub>2</sub>박막(41)과 TiO<sub>2</sub>미립자(47)과의 복합체로 이루어진 반도체층(33)을 갖는 색소증감형 광전변환장치는, 벌크층의 저저항과 미립자층의 큰 표면적이라고 하는 2개의 이점을 함께 가짐과 아울러, 전도대 전자를 전자의 추출방향으로 유도하는 구조가 TiO<sub>2</sub>박막(41)에 형성되어 있기 때문에, 출력 전류와 출력 전압이 함께 개선되어, 실질적으로 광전변환 효율이 향상한다.

이때, 도 4g에 나타난 것처럼, 홈(오목부)(45)의 폭을 w, 볼록부의 폭을 W, 요철의 깊이를 d라고 하면, w, W, d에 대해서는, 다음과 같은 조건이 바람직하다.

TiO<sub>2</sub>박막(41)에 새기는 홈(오목부)(45)이 치밀할수록, 그리고, 홈(오목부)(45)의 깊이가 깊을수록, TiO<sub>2</sub>미립자(47)와 TiO<sub>2</sub>박막(41)과의 접촉 면적이 증가하고, TiO<sub>2</sub> 미립자(47)내의 전도대 전자를 드리프트 영역에 받아들일 확률이 증가한다. 이 점으로부터는, w와 W는 작을수록, d는 클수록 좋다. 그러나, 너무 w가 지나치게 작아, d가 지나치게 크면, 홈(오목부)(45)에 TiO<sub>2</sub>미립자(47)의 페이스트를 도입하는 것이 어렵게 된다. 이상으로부터, 홈(45)의 깊이 d는, 예를 들면, 1~10 μm 정도로 하고,

$$1 \leq w/d \leq 2$$

1 ≤ w/W로 하는 것이 좋다. 대표적인 값으로서는, W= w = 10 μm, d = 5 μm이다.

실시에 4: 전자의 드리프트 영역을 내장시킨 산화티탄박막과, 산화티타늄 미립자와의 복합체로 이루어진 반도체층 (2)

도 5a~5b는, 실시에 4에 근거한 산화티탄박막과 산화티탄 미립자와의 복합체로 이루어진 반도체층(33)을 나타낸 개략적인 단면도와 요부 확대 단면도이다.

실시에 3에서 서술한 TiO<sub>2</sub>미립자층(47)은, TiO<sub>2</sub>박막(41)에 새겨진 홈(오목부)(45)을 다 메울 필요는 없다. 도 5a~5b와 같이, TiO<sub>2</sub>미립자층(47)의 두께보다 폭이 넓은 홈(오목부)(45)을 갖는 요철 패턴을, TiO<sub>2</sub>박막(41)의 표면(42)에 설치해도 된다.

이 경우, 홈(오목부)(45)에 남은 간극(50)에 전해질층(5)을 침입할 수 있으므로, 오목부(45)의 TiO<sub>2</sub>미립자(48)에 흡착되어 있는 광증감색소(4)가, 빛을 흡수해서 전자를 잃어버렸을 때, 이 광증감색소(4)에 대하여 전해질층(5)중의 환원제(예를 들면, I<sup>-</sup>)가 접근하기 쉬워진다. 그 결과, 전자를 잃어버린 광증감색소(4)가 신속하게 환원되어서 재생되므로, 광량이 큰 빛이 입사해도, 색소증감형 광화학전지의 포화가 발생하기 어려워진다.

실시에 4는, 그 밖의 점에서는 실시예 3과 완전히 동일하므로, 실시예 3에서 서술한 효과가 실시예 4에서도 있는 것은, 말할 필요도 없다.

이상, 본 발명을 실시예에 의거하여 설명했지만, 본 발명은 이것들의 예에 조금도 한정되는 것은 없고, 발명의 주지를 이탈하지 않는 범위에서 적절하게 변경 가능한 것은 말할 필요도 없다.

### 산업상 이용 가능성

본 발명에 의하면, 반도체층·광증감색소의 계면으로부터 전하 캐리어 추출전극까지의 전하 캐리어의 통로인 반도체층내의 적어도 일부에 있어서, 전하 캐리어를 이동시키는 통로의 에너지준위가 전하 캐리어 추출방향을 향하여 저하하는 영역이 형성되어 있기 때문에, 전하 캐리어는, 이 영역에서 캐리어 추출방향을 향하는 힘을 받고, 전하 캐리어의 운동은, 캐리어 추출방향으로 방향이 정해지게 된다.

즉, 반도체층에 주입된 후의 전하 캐리어의 수송이, 반도체층내에서 전하 캐리어를 이동시키는 통로의 에너지준위에 의거하여 제어되기 때문에, 전하 캐리어의 수송이 확산적인 이동에 맡겨지는 경우와 비교하여, 전하 캐리어 추출전극에 도달할 수 있는 전하 캐리어가 증가하여, 에너지 변환효율이 향상한다.

### (57) 청구의 범위

#### 청구항 1.

광증감색소를 보유한 반도체층을 갖고, 상기 광증감색소에의 광입사에 의해 발생한 전하 캐리어가 상기 반도체층을 통과하여 추출되도록 구성되어 있는 색소증감형 광전변환장치에 있어서, 상기 전하 캐리어를 이동시키는 통로의 에너지준위가 다른 복수의 영역으로 상기 반도체층이 형성되고, 상기 반도체층중의 상기 에너지준위가 상기 전하 캐리어의 추출방향으로 단계적 및/또는 연속적으로 저하하고 있는 영역을 갖는 것을 특징으로 하는 색소증감형 광전변환장치.

#### 청구항 2.

제 1 항에 있어서,

도전대의 최저 에너지준위가 다른 복수의 층으로 상기 반도체층이 형성되고, 상기 에너지준위가 상기 전하 캐리어의 추출방향으로 단계적 및/또는 연속적으로 저하하고 있는 것을 특징으로 하는 색소증감형 광전변환장치.

#### 청구항 3.

제 1 항에 있어서,

상기 복수의 영역은, 구성 원소가 서로 다른 복수의 반도체재료로 이루어진 것을 특징으로 하는 색소증감형 광전변환장치.

#### 청구항 4.

제 1 항에 있어서,

상기 복수의 영역은, 동일 구성 원소로 이루어진 반도체재료이고, 상기 구성 원소의 비율이 상기 전하 캐리어의 추출방향으로 단계적 및/또는 연속적으로 변화되고 있는 것을 특징으로 하는 색소증감형 광전변환장치.

#### 청구항 5.

제 1 항에 있어서,

상기 복수의 영역은, 동일 원소조성이고, 도펀트가 서로 다른 반도체재료로 이루어진 것을 특징으로 하는 색소증감형 광전변환장치.

#### 청구항 6.

제 1 항에 있어서,

상기 복수의 영역은, 동일 원소조성의 반도체재료에 동일 도펀트를 도핑한 재료로 이루어지고, 이 도펀트 농도가 상기 전하 캐리어의 추출방향으로 단계적 및/또는 연속적으로 변화되고 있는 것을 특징으로 하는 색소증감형 광전변환장치.

### 청구항 7.

제 1 항에 있어서,

상기 광증감색소가 상기 반도체층의 표면에 부착되어 있거나, 혹은 내부에 함침되어 있는 것을 특징으로 하는 색소증감형 광전변환장치.

### 청구항 8.

제 1 항에 있어서,

상기 광증감색소가 부착하는 측에 있어서, 제1 반도체층의 표면에 요철이 형성되고, 이 요철에 제2 반도체층이 접합되어, 상기 반도체층이 구성되어 있는 것을 특징으로 하는 색소증감형 광전변환장치.

### 청구항 9.

제 1 항에 있어서,

한 쌍의 전극 사이에, 상기 광증감색소를 보유한 상기 반도체층과, 전해질층이 적층되어 있는 것을 특징으로 하는 색소증감형 광전변환장치.

### 청구항 10.

제 1 항에 있어서,

색소증감형 광화학전지로서 구성된 것을 특징으로 하는 색소증감형 광전변환장치.

### 청구항 11.

광증감색소를 보유한 반도체층을 갖고, 상기 광증감색소에의 광입사에 의해 발생한 전하 캐리어가 상기 반도체층을 통과하여 추출되도록 구성되어 있는 색소증감형 광전변환장치의 제조방법에 있어서, 상기 전하 캐리어를 이동시키는 통로의 에너지준위가 다른 복수의 영역으로 상기 반도체층을 구성하고, 상기 복수의 영역을, 상기 에너지준위가 상기 전하 캐리어의 추출방향으로 단계적 및/또는 연속적으로 저하하도록 배치하는 공정을 갖는 것을 특징으로 하는 색소증감형 광전변환장치의 제조방법.

### 청구항 12.

제 11 항에 있어서,

도전대의 최저 에너지준위가 다른 복수의 층으로 상기 반도체층을 구성하고, 상기 에너지준위를 상기 전하 캐리어의 추출방향으로 단계적 및/또는 연속적으로 저하시키는 것을 특징으로 하는 색소증감형 광전변환장치의 제조방법.

### 청구항 13.

제 11 항에 있어서,

구성 원소가 서로 다른 복수의 반도체재료를 적층한 것을 특징으로 하는 색소증감형 광전변환장치의 제조방법.

### 청구항 14.

제 13 항에 있어서,

상기 반도체재료로 이루어진 박막을 스페터법 또는 졸-겔법으로 형성하는 것을 특징으로 하는 색소증감형 광전변환장치의 제조방법.

### 청구항 15.

제 13 항에 있어서,

반도체재료의 초미립자를 포함하는 분산액의 도포, 분산매의 증발, 상기 초미립자의 소결 또는 용착 또는 부착으로 이루어진 공정을, 상기 복수의 반도체재료에 대해서 반복하여 행하는 것을 특징으로 하는 색소증감형 광전변환장치의 제조방법.

### 청구항 16.

제 11 항에 있어서,

복수종의 도펀트를 상기 반도체층에 이온주입해서 도핑하는 공정을 행하는 데에 있어서, 상기 에너지준위를 저하시키는 작용이 큰 도펀트일수록 큰 가속전압을 이용하여 심부에 이온주입하는 것을 특징으로 하는 색소증감형 광전변환장치의 제조방법.

### 청구항 17.

제 11 항에 있어서,

단일종의 도펀트를 상기 반도체층에 이온주입해서 도핑하는 공정을 행하는 데에 있어서, 큰 가속전압에 의한 이온주입을 고 도즈량으로 행하고, 작은 가속전압에 의한 이온주입을 저 도즈량으로 행하는 것을 특징으로 하는 색소증감형 광전변환장치의 제조방법.

### 청구항 18.

제 11 항에 있어서,

단일종의 도펀트를 상기 반도체층에 이온주입해서 도핑하는 공정을 행하는 데에 있어서, 도펀트 주입 후의 열확산에 의해 도펀트 농도 분포를 변화시키는 것을 특징으로 하는 색소증감형 광전변환장치의 제조방법.

### 청구항 19.

제 11 항에 있어서,

상기 반도체층에 산소 이온을 주입하여, 상기 에너지준위를 변화시키는 것을 특징으로 하는 색소증감형 광전변환장치의 제조방법.

### 청구항 20.

제 11 항에 있어서,

상기 반도체층을 스페터법으로 형성하면서, 분위기 가스중에 도펀트 함유 가스를 도입해서 복수종의 도펀트를 도핑하는 공정을 행하는 데에 있어서, 상기 에너지준위를 저하시키는 작용이 큰 도펀트로부터 순차적으로 도핑하는 것을 특징으로 하는 색소증감형 광전변환장치의 제조방법.

### 청구항 21.

제 11 항에 있어서,

상기 반도체층을 스퍼터법으로 형성하면서, 분위기 가스중에 도펀트 함유 가스를 도입해서 단일종의 도펀트를 도핑하는 공정을 행하는 데에 있어서, 상기 도펀트 함유 가스의 농도를 감소시키는 것을 특징으로 하는 색소증감형 광전변환장치의 제조방법.

## 청구항 22.

제 11 항에 있어서,

상기 광증감색소를 상기 반도체층의 표면에 부착시키거나, 혹은 내부에 함침시키는 것을 특징으로 하는 색소증감형 광전변환장치의 제조방법.

## 청구항 23.

제 11 항에 있어서,

상기 광증감색소가 부착하는 측에 있어서, 제1 반도체층의 표면에 요철을 형성하고, 이 요철에 제2 반도체층을 접합하여, 상기 반도체층을 형성하는 것을 특징으로 하는 색소증감형 광전변환장치의 제조방법.

## 청구항 24.

제 11 항에 있어서,

한 쌍의 전극 사이에, 상기 광증감색소를 보유한 상기 반도체층과, 전해질층을 적층한 것을 특징으로 하는 색소증감형 광전변환방법.

### 요약

에너지 변환효율을 향상시킨 색소증감형 광전변환장치 및 그 제조방법을 제공하는 것. 광증감색소(14)를 보유한 반도체층(13)을 갖고, 광증감색소(14)에의 광입사에 의해 발생한 전하 캐리어가 반도체층(13)을 통과하여 추출되도록 구성되어 있는 색소증감형 광전변환장치에 있어서, 전하 캐리어를 이동시키는 통로의 에너지준위가 다른 복수의 영역(13A~13D)으로 반도체층(13)을 구성한다. 그리고, 복수의 영역(13A~13D)을, 상기 에너지준위가 전하 캐리어의 추출방향으로 단계적 및/또는 연속적으로 저하되어 가도록 배치한다.

### 대표도

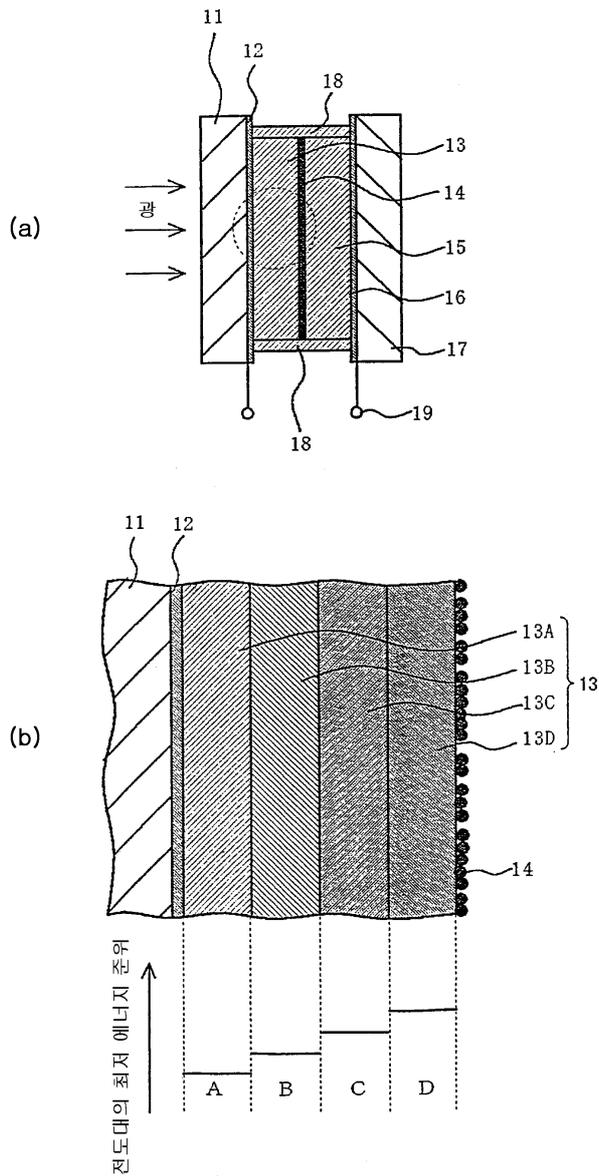
도 1

### 색인어

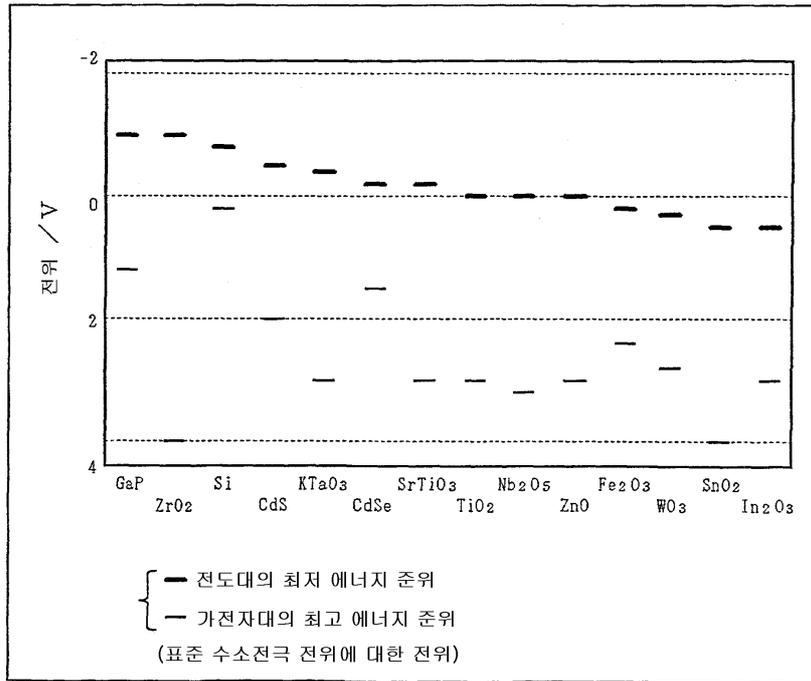
색소증감, 광전변환장치, 반도체층, 전하 캐리어, 에너지준위

### 도면

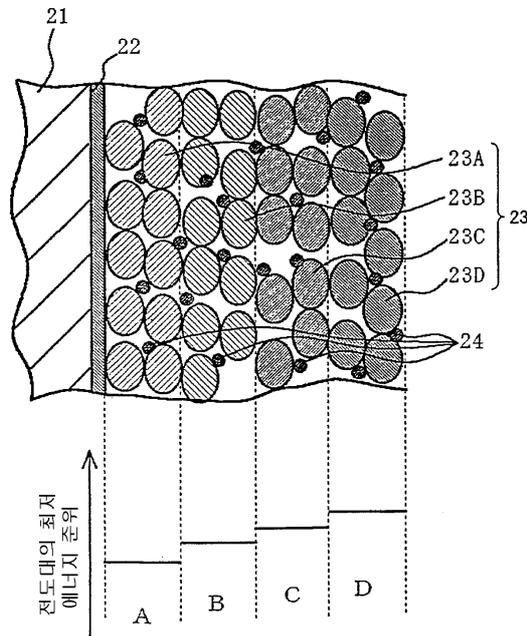
도면1



도면2



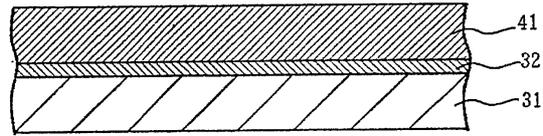
도면3



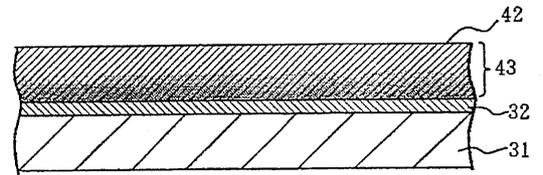
도면4a



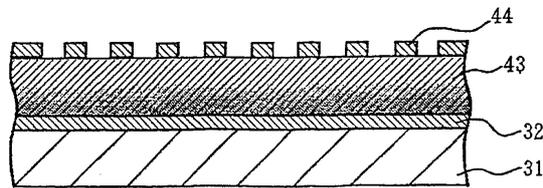
도면4b



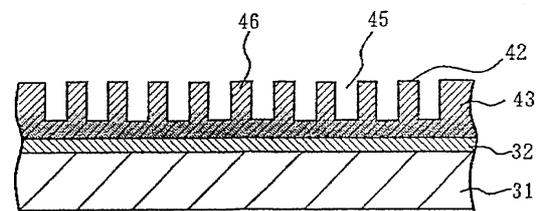
도면4c



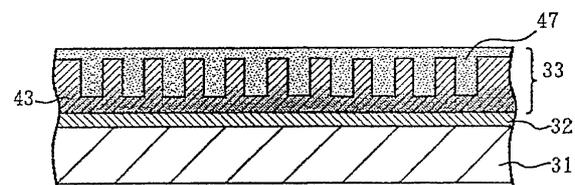
도면4d



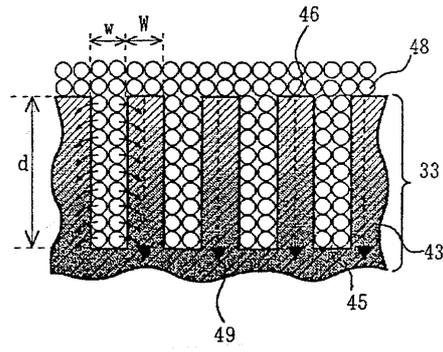
도면4e



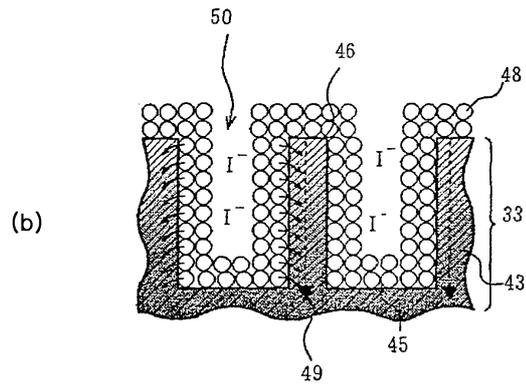
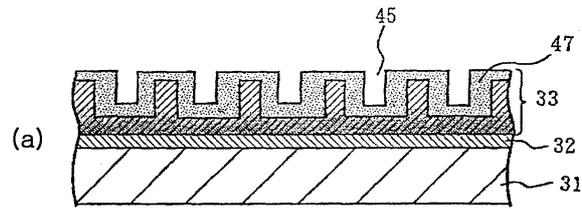
도면4f



도면4g



도면5



도면6

