



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2012년07월20일  
 (11) 등록번호 10-1166515  
 (24) 등록일자 2012년07월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
**H01L 31/042** (2006.01)  
 (21) 출원번호 10-2010-0018206  
 (22) 출원일자 2010년02월26일  
 심사청구일자 2010년02월26일  
 (65) 공개번호 10-2011-0098549  
 (43) 공개일자 2011년09월01일  
 (56) 선행기술조사문헌  
 KR100838158 B1  
 KR1020080006735 A  
 US20090101199 A1

(73) 특허권자  
**인하대학교 산학협력단**  
 인천광역시 남구 인화로 100, 인하대학교 (용현동)  
 (72) 발명자  
**김형순**  
 서울특별시 강남구 삼성로 212, 30동 509호 (대치동, 은마아파트)  
**이일복**  
 인천광역시 남동구 예술로 138, 이토타워 꼬르뎀 레오피스텔 1041호 (구월동)  
 (뒷면에 계속)  
 (74) 대리인  
**특허법인엠에이피에스**

전체 청구항 수 : 총 6 항

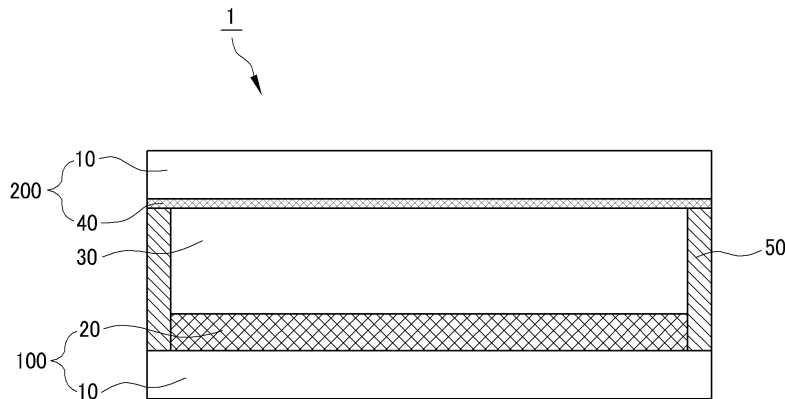
심사관 : 김민수

(54) 발명의 명칭 **염료감응 태양전지용 광전극, 상기 광전극의 제조 방법 및 상기 광전극을 포함하는 염료감응 태양전지**

**(57) 요약**

본원은, 전이금속 산화물 분말, 유리 분말(glass frit) 및 유기 비히클(vehicle)을 함유하는 페이스트를 전도성 기판에 도포하여 소성시켜 형성된 전극층 및 상기 전극층에 흡착된 염료를 포함하는 염료감응 태양전지용 광전극, 상기 광전극의 제조 방법 및 상기 광전극을 포함하는 염료감응 태양전지를 제공한다.

**대표도** - 도2



(72) 발명자

**김동선**

인천광역시 남구 인하로47번길 51, 황해주택 305  
호 (용현동)

**황성진**

경상남도 진해시 금산면 중천리 754-6번지

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2009-N-BL-HM-2-03-0000

부처명 지식경제부

연구사업명 신재생에너지인력양성

연구과제명 태양전지용 전극 및 실링재의 무연 프릿 연구(Pb-free Frits of Sealing Materials and Electrodes for Solar Cells)

주관기관 인하대학교 산학협력단

연구기간 2009년 03월 01일 ~ 2012년 02월 28일

---

**특허청구의 범위**

**청구항 1**

염료감응 태양전지용 광전극에 있어서,

전이금속 산화물 분말, 유리 분말(glass frit), 및 유기 비히클(vehicle)을 함유하는 페이스트를 전도성 기판에 도포하여 소성시켜 제조된 전극층; 및,

상기 전극층에 흡착된 염료:

를 포함하며,

상기 유리 분말은, 상기 전이금속 산화물의 소성 온도 이하의 유리전이온도(Tg)를 갖는 것으로서, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, ZnO, BaO, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, MgO, Na<sub>2</sub>O, CaO, CuO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Li<sub>2</sub>O, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 포함하는 것인,

염료감응 태양전지용 광전극.

**청구항 2**

제 1 항에 있어서,

상기 전이금속 산화물은 Ti, Zr, Sr, Zn, In, Yr, La, V, Mo, W, Sn, Nb, Mg, Al, Y, Sc, Sm, Ga 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 전이금속의 산화물인, 염료감응 태양전지용 광전극.

**청구항 3**

삭제

**청구항 4**

염료감응 태양전지용 광전극의 제조 방법에 있어서,

전이금속 산화물 분말, 유리 분말(glass frit), 및 유기 비히클(vehicle)을 함유하는 페이스트를 준비하고;

전도성 기판에 상기 페이스트를 도포하고 소성시켜 전극층을 형성하고; 및,

상기 전극층에 감광성 염료를 흡착시키는 것:

을 포함하며,

상기 유리 분말은, 상기 전이금속 산화물의 소성 온도 이하의 유리전이온도(Tg)를 갖는 것으로서, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, ZnO, BaO, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, MgO, Na<sub>2</sub>O, CaO, CuO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Li<sub>2</sub>O, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 포함하는 것인,

염료감응 태양전지용 광전극의 제조 방법.

**청구항 5**

제 4 항에 있어서,

상기 전이금속 산화물은 Ti, Zr, Sr, Zn, In, Yr, La, V, Mo, W, Sn, Nb, Mg, Al, Y, Sc, Sm, Ga 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 전이금속의 산화물인, 염료감응 태양전지용 광전극의 제조 방법.

**청구항 6**

삭제

**청구항 7**

제 4 항에 있어서,

상기 전도성 기판에 상기 페이스트를 도포하는 것은 스크린 프린팅, 닥터 블레이드, 또는 포토리소그래피 방법에 의하여 수행되는 것인, 염료감응 태양전지용 광전극의 제조 방법.

**청구항 8**

광전극, 상기 광전극에 대향되는 상대 전극, 및 상기 광전극과 상기 상대 전극 사이에 위치하는 전해질을 포함하는 염료감응 태양전지에 있어서,

상기 광전극은,

전이금속 산화물 분말, 유리 분말(glass frit), 및 유기 비히클(vehicle)을 함유하는 페이스트를 전도성 기판에 도포하여 소성시켜 제조된 전극층; 및,

상기 전극층에 흡착된 염료:

를 포함하며,

상기 유리 분말은, 상기 전이금속 산화물의 소성 온도 이하의 유리전이온도(Tg)를 갖는 것으로서, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, ZnO, BaO, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, MgO, Na<sub>2</sub>O, CaO, CuO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Li<sub>2</sub>O, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 포함하는 것인,

염료감응 태양전지.

**명세서**

**기술분야**

[0001] 본원은 염료감응 태양전지용 광전극, 상기 광전극의 제조 방법 및 상기 광전극을 포함하는 염료감응 태양전지에 관한 것이다.

**배경기술**

[0002] 염료감응태양전지는 환경적으로 무해한 재료들을 사용할 뿐 아니라, 기존 비정질 실리콘 태양전지에 버금가는 에너지변환 효율을 가지면서, 특히 매우 저렴한 제조단가로 실리콘 태양전지를 대체할 수 있는 차세대 태양전지로 부각되고 있다. 염료감응태양전지는 염료 분자가 화학적으로 흡착된 나노 입자 반도체 산화물 전극에 광을 조사함으로써 여기(excitation)를 형성하고 이중 전자가 반도체 산화물(TiO<sub>2</sub>)의 전도띠로 주입되어 전류를 발생시키는 원리를 이용하고 있다.

[0003] 염료감응 태양전지는 주로 TiO<sub>2</sub> 전극 및 이에 흡착된 염료를 포함하는 광전극, 전해질, Pt 상대전극으로 이루어져 있으며, 상기 TiO<sub>2</sub> 전극은 염료감응 태양전지의 효율에 많은 영향을 미친다. 따라서, 구조(Geometry)를 변화시키거나 금속 산화물 첨가제(Additive)를 넣는 등 에너지 전환 효율을 향상시키기 위하여 많은 연구가 이루어지고 있다.

[0004] 예를 들어, 염료감응 태양전지는 전도성 유리기판에 TiO<sub>2</sub>를 인쇄해서 소성하면 산화티탄 전극이 된다. 그것을 염료에 침지하면 산화티탄 표면에 염료가 고정된다. 이것을 광전극으로 하고, 전도성 유리 기판에 Pt를 증착해 제작한 상대전극과의 사이에 전해질 용액을 주입한다. 이것으로 염료감응 태양전지가 완성된다. 산화티탄 표면에 고정된 색소는 태양광을 흡수해 여기되어 전자가 기저상태로부터 여기상태로 이동하고, 여기상태의 전자는 산화티탄의 전도대에 주입되어 전도성기판에 다다른다. 그 뒤, 전자는 외부결선을 경유해 상대전

극으로 이동하고 상대전극의 Pt 표면에서  $I_3^-$ 를 환원한다. 생성한  $I^-$ 는 전해질 용액 안에서 광전극까지 이동해 산화된 색소를 환원한다. 이것이 전자의 순환이다. 염료감응 태양전지는 대기압 하에서 고가의 제조설비도 필요없이 비교적 간단하게 만들 수 있고 원료도 자원적 제약이 없기 때문에 저가의 차세대형 태양전지로서 주목받고 있다. 염료감응 태양전지의 고성능화 중요사항 중 하나는 산화티탄 전극의 3차원 메조포러스 구조로서 표면적이 크게 증가시키는 것이다. 이산화티탄 광전극 표면에는 화학적으로 증감색소가 고정되어 있어서 증감색소의 고정율이 현격하게 증가해, 입사하는 태양광을 충분히 흡수하는 것이 가능하다. 또한 전해질과 색소 간의 전자교환을 실행하는 계면도 크게 증가할 수 있게 된다.

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0005] 본원은, 전이금속 산화물 분말, 유리 분말(glass frit) 및 유기 비히클(vehicle)을 함유하는 페이스트를 전도성 기판에 도포하여 소성시켜 형성된 전극층 및 상기 전극층에 흡착된 염료를 포함하는, 염료감응 태양전지용 광전극을 제공함으로써, 상기 전도성 기판(또는, 투명전극을 포함하는 전도성 기판)과 전해질과의 접촉면적 감소로 인하여 전자의 재결합을 방지하는 효과, 광 산란 효과 증가, 기공의 사이즈 증가 및 균일성 향상 등에 의하여 염료감응 태양전지의 에너지 전환 효율(energy conversion efficiency)을 증가시킬 수 있는 염료감응 태양전지용 광전극, 상기 광전극의 제조 방법 및 상기 광전극을 포함하는 염료감응 태양전지를 제공하고자 한다.

[0006] 그러나, 본원이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

### 과제의 해결 수단

[0007] 상기와 같은 목적을 달성하기 위하여, 본원의 일 측면은, 전이금속 산화물 분말, 유리 분말(glass frit) 및 유기 비히클(vehicle)을 함유하는 페이스트를 전도성 기판에 도포하여 소성시켜 형성된 전극층 및 상기 전극층에 흡착된 염료를 포함하는, 염료감응 태양전지용 광전극을 제공한다.

[0008] 예시적 구현예에 있어서, 상기 전이금속 산화물은 Ti, Zr, Sr, Zn, In, Yr, La, V, Mo, W, Sn, Nb, Mg, Al, Y, Sc, Sm, Ga 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 전이금속의 산화물일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0009] 예시적 구현예에 있어서, 상기 유리 분말은 상기 전이금속 산화물의 소성 온도 이하의 유리전이온도(Tg)를 갖는 것 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를들어, 상기 유리 분말은  $P_2O_5$ ,  $V_2O_5$ , ZnO, BaO,  $Sb_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $Al_2O_3$ ,  $B_2O_3$ ,  $Bi_2O_3$ ,  $MnO_2$ ,  $SiO_2$ , MgO,  $Na_2O$ , CaO, CuO,  $Cr_2O_3$ ,  $Li_2O$  및, 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0010] 본원의 다른 측면은, 상기 염료감응 태양전지용 광전극의 제조 방법으로서, 전이금속 산화물 분말, 유리 분말(glass frit) 및 유기 비히클(vehicle)을 함유하는 페이스트를 준비하고; 전도성 기판에 상기 페이스트를 도포하고 소성시켜 전극층을 형성하고; 상기 전극층에 감광성 염료를 흡착시키는 것:을 포함하는, 염료감응 태양전지용 광전극의 제조 방법을 제공한다.

[0011] 예시적 구현예에 있어서, 상기 전이금속 산화물은 Ti, Zr, Sr, Zn, In, Yr, La, V, Mo, W, Sn, Nb, Mg, Al, Y, Sc, Sm, Ga 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 전이금속의 산화물일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0012] 예시적 구현예에 있어서, 상기 유리 분말은 상기 전이금속 산화물의 소성온도 이하의 유리전이온도(Tg)를 갖는 것 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 유리 분말은  $P_2O_5$ ,  $V_2O_5$ , ZnO, BaO,  $Sb_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $Al_2O_3$ ,  $B_2O_3$ ,  $Bi_2O_3$ ,  $MnO_2$ ,  $SiO_2$ , MgO,  $Na_2O$ , CaO, CuO,  $Cr_2O_3$ ,  $Li_2O$  및, 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0013] 예시적 구현예에 있어서, 상기 유기 비히클은 특별히 제한되지 않으며 당업계에서 통상 사용되는 것을 사용할 수 있으며, 예를 들어, 상기 유기 비히클은, 바인더 및 유기 용매를 함유하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0014] 예시적 구현예에 있어서, 상기 전도성 기판에 상기 페이스트를 도포하는 것은, 예를 들어, 스크린 프린팅, 닥터 블레이드, 또는 포토리소그래피 방법에 의하여 수행될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0015] 본원의 또 다른 측면은, 광전극, 상기 광전극에 대향되는 상대 전극, 및 상기 두 개의 전극 사이에 위치하는 전해질을 포함하는 염료감응 태양전지에 있어서, 상기 광전극은 전이금속 산화물 분말, 유리 분말(glass frit) 및 유기 비히클(vehicle)을 함유하는 페이스트를 전도성 기판에 도포하여 소성시켜 형성된 전극층 및 상기 전극층에 흡착된 염료를 포함하는 것인, 염료감응 태양전지.

**발명의 효과**

[0016] 본원에 의하면, 전이금속 산화물 분말, 유리 분말(glass frit) 및 유기 비히클(vehicle)을 함유하는 페이스트를 전도성 기판에 도포하여 소성시켜 형성된 전극층 및 상기 전극층에 흡착된 염료를 포함하는, 염료감응 태양전지용 광전극은, 전도성 기판(또는, 투명전극을 포함하는 전도성 기판)과 전해질과의 접촉면적 감소로 인하여 전자의 재결합을 방지하는 효과, 광 산란 효과(Light scattering effect) 증가 기공의 사이즈 증가 및 균일성 향상 등에 의하여 염료감응 태양전지의 에너지 변환 효율(energy conversion efficiency)을 향상시킬 수 있다.

**도면의 간단한 설명**

- [0017] 도 1은 본원의 일 실시예에 따른 염료감응 태양전지용 광전극의 제조 방법을 나타내는 순서도이고,
- 도 2는 본원의 일 실시예에 따른 염료감응 태양전지에 대한 모식도이고,
- 도 3은 본원의 일 실시예에 따른 염료감응 태양전지용 광전극 제조 개념을 나타내는 모식도이고,
- 도 4는 본원의 일 구현예에 따른 TiO<sub>2</sub>와 유리 분말을 함유하는 전극층의 SEM 이미지이고,
- 도 5는 본원의 일 실시예에 있어서 Haze 측정 결과를 나타낸 그래프이고,
- 도 6은 본원의 일 실시예에 있어서, Peak to Peak 측정 결과를 나타낸 이미지이고,
- 도 7은 본원의 일 실시예에 있어서, Peak to Peak 측정 결과를 나타낸 이미지이고,
- 도 8은 본원의 일 실시예에 있어서, Peak to Peak 측정 결과를 나타낸 이미지이고,
- 도 9는 본원의 일 실시예에 있어서, 염료감응 태양전지의 광전환 효율을 나타내는 그래프이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0018] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본 발명의 구현예 및 실시예를 상세히 설명한다.

[0019] 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 구현예 및 실시예에 한정되지 않는다. 그리고 도면에서 본 발명을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.

[0020] 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.

[0021] 본 명세서에서 사용되는 정도의 용어 "약", "실질적으로" 등은 언급된 의미에 고유한 제조 및 물질 허용오차가 제시될 때 그 수치에서 또는 그 수치에 근접한 의미로 사용되고, 본 발명의 이해를 돕기 위해 정확하거나 절대적인 수치가 언급된 개시 내용을 비양심적인 침해자가 부당하게 이용하는 것을 방지하기 위해 사용된다.

[0022] 이하, 도 1 및 도 2를 참조하여, 본원의 염료감응 태양전지용 광전극 및 염료감응 태양전지용 광전극의 제조 방법에 대해 구체적으로 설명하도록 한다. 그러나, 본원이 이에 제한되는 것은 아니다.

[0023] 본원의 일 측면에 있어서, 염료감응 태양전지용 광전극(100)은, 전이금속 산화물 분말, 유리 분말(glass frit) 및 유기 비히클(vehicle)을 함유하는 페이스트를 전도성 기판(10)에 도포하여 소성시켜 형성된 전극층(20) 및 상기 전극층(20)에 흡착된 염료를 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0024] 상기 전도성 기판(10)으로는 전도성 투명 기판, 전도성 금속 기판, 전도성 플라스틱 기판 등을 사용할 수 있

으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 여기서, 상기 전도성 투명 기관으로는 외부광의 입사가 가능하도록 투명성을 갖는 물질이라면 특별히 한정됨 없이 사용할 수 있다. 상기 전도성 투명 기관은 당업계에서 사용되는 통상적인 것에서 선택하여 사용할 수 있으며, 예를 들어, 투명 기관 상에, 인듐 틴 옥사이드(ITO), 플루오린 틴 옥사이드(FTO), ZnO-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 및 SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 중 어느 하나를 포함하는 투명 전극이 코팅된 것을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 투명 기관은 유리 기관 또는 투명 고분자 기관일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 투명 고분자 기관의 구체적인 예로는 폴리에틸렌테레프탈레이트(poly ethylene terephthalate, PET), 폴리에틸렌 나프탈레이트(polyethylene naphthalate, PEN), 폴리카보네이트(poly carbonate, PC), 폴리프로필렌(poly propylene, PP), 폴리이미드(poly imide, PI), 트리아세틸 셀룰로오스(tri acetyl cellulose, TAC), 또는 이들의 공중합체 등의 고분자를 포함하는 기관을 들 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다

[0025] 예시적 구현들에서, 상기 전이금속 산화물은 Ti, Zr, Sr, Zn, In, Yr, La, V, Mo, W, Sn, Nb, Mg, Al, Y, Sc, Sm, Ga 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 전이금속의 산화물일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0026] 예를 들어, 상기 전이 금속 산화물 분말이 TiO<sub>2</sub>를 포함할 수 있으며, TiO<sub>2</sub>는 n형 반도체의 특징을 가지며 대체로 반도체에서 많이 쓰이는 Si(E<sub>g</sub> = 1.1 eV)이나 GaAs(E<sub>g</sub> = 1.3 eV)와 같은 반도체에 비하여 큰 밴드 갭(TiO<sub>2</sub>; E<sub>g</sub> = 3.2 eV)을 가지고 있다. 이렇게 밴드 갭이 큰 금속 산화물 전극을 태양전지에 응용할 경우 전극의 광 부식을 피할 수 있는 장점이 있다.

[0027] 예시적 구현들에서, 상기 유리 분말은 상기 TiO<sub>2</sub> 등과 같은 상기 전이금속 산화물의 소성 온도 이하의 유리전이온도(Tg)를 갖는 것으로서 특별히 제한되지 않으며, 예를 들어, 상기 유리 분말은 약 400℃ 이하, 또는, 예를 들어, 약 350℃ 내지 400℃의 유리전이온도(Tg)를 갖는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 유리 분말은, 예를 들어, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, ZnO, BaO, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, MgO, Na<sub>2</sub>O, CaO, CuO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Li<sub>2</sub>O 및, 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 유리 분말은 상기 전이금속 산화물의 소성 온도 이하의 유리전이온도(Tg)를 가지도록 함유 성분들의 종류 및 함량을 조절하여 사용할 수 있다. 예를 들어, 상기 유리 분말은 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO-MnO<sub>2</sub> 조성을 갖는 유리 분말(예: Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 경우 20~30mol%, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 경우 20~40mol%, ZnO의 경우 20~40mol%, MnO<sub>2</sub>의 경우 0.1~5mol%)을 사용할 수 있으며; 또는, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 경우 25mol%, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 경우 34.7mol%, ZnO의 경우 40mol%, MnO<sub>2</sub>의 경우 0.3mol%, CuO의 경우 0.2mol%, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 경우 0.3mol%, Li<sub>2</sub>O의 경우 1mol%를 포함하는 유리 분말을 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0028] 상기 유리 분말(Glass frit)은 함량이 너무 많으면 전자의 이동통로인 TiO<sub>2</sub>과 같은 전이 금속 산화물의 면적이 줄어들므로 약 3 중량% 내지 약 10 중량% 범위 내에서 선택될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0029] 상기 전이금속 산화물 분말 및 유리 분말은 나노 입자를 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 나노 입자를 사용하는 경우, 동일 부피에서 물질의 표면적이 극단적으로 증가하기 때문에 많은 양의 감광성 염료를 표면에 부착할 수 있고, 전극과 전해질(30) 사이의 전기화학 반응의 속도를 증가시킬 수 있는 장점이 있다. 또한, 광전극(100)의 표면 면적이 넓을수록 많은 양의 염료가 붙어 있을 수 있기 때문에 생산할 수 있는 전력의 양이 증가하게 된다.

[0030] 본원의 다른 측면에 있어서, 염료감응 태양전지용 광전극(100)의 제조방법은, 전이금속 산화물 분말, 유리 분말(glass frit) 및 유기 비히클(vehicle)을 함유하는 페이스트를 준비하고; 전도성 기관에 상기 페이스트를 도포하고 소성시켜 전극층을 형성하고; 상기 전극층에 감광성 염료를 흡착시키는 것:을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0031] 도 1에 도시된 바와 같이, 먼저 단계(S100)에서는 전이금속 산화물 분말, 유리 분말(glass frit) 및 유기 비히클(vehicle)을 함유하는 페이스트를 제조한다.

[0032] 예시적 구현들에서, 상기 전이금속 산화물 분말은 Ti, Zr, Sr, Zn, In, Yr, La, V, Mo, W, Sn, Nb, Mg, Al, Y, Sc, Sm, Ga 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 전이금속 산화물의 분말일 수 있으나, 이에 제

한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 전이금속 산화물로서 이산화 티탄을 들 수 있다.

- [0033] 예시적 구현들에서, 상기 유리 분말은 상기  $TiO_2$  등과 같은 전이금속 산화물의 소성온도 이하의 유리전이온도 (Tg)를 갖는 것으로서 특별히 제한되지 않으며, 예를 들어, 상기 유리 분말은 약  $400^{\circ}C$  이하, 또는, 예를 들어, 약  $350^{\circ}C$  내지 약  $400^{\circ}C$  의 유리전이온도(Tg)를 갖는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 유리 분말은, 예를 들어,  $P_2O_5$ ,  $V_2O_5$ , ZnO, BaO,  $Sb_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $Al_2O_3$ ,  $B_2O_3$ ,  $Bi_2O_3$ ,  $MnO_2$ ,  $SiO_2$ , MgO,  $Na_2O$ , CaO, CuO,  $Cr_2O_3$ ,  $Li_2O$  및, 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0034] 상기 유기 비히클은, 바인더 및 유기 용매를 함유하는 것일 수 있으며, 상기 바인더는 상기 전이금속 산화물과 상기 유리 분말을 분산시키고 상기 유기 용제와의 혼화성이 좋은 고분자 수지들이 사용될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0035] 상기 고분자 수지로는 에틸셀룰로오스(ethyl cellulose), 셀룰로오스아세테이트 (cellulose acetate), 셀룰로오스아세테이트나이트레이트 (cellulose acetate nitrate), 셀룰로오스나이트레이트(cellulose nitrate)와 같은 셀룰로오스에스테르 (cellulose ester) 계통의 수지와 히드록시에틸셀룰로오스 (hydroxyethyl cellulose) 또는 히드록시프로필셀룰로오스 (hydroxypropyl cellulose) 또는 히드록시에틸히드록시프로필셀룰로오스 (hydroxyethylhydroxypropyl cellulose) 등의 셀룰로오스에테르(cellulose ether) 계통의 수지와 같은 셀룰로오스 유도체 및 파라핀류를 들 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 바인더는 상기 예시한 것들 각각 단독으로 사용할 수도 있고, 또는, 상용성 있는 2종류 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0036] 이들 셀룰로오스 유도체 및 파라핀류들은 혼화성과 젖음성이 우수하여 전도성 기관(10) 표면에 우수한 도포 특성을 나타내어 균일한 전극 형성을 가능하게 하기 때문이다.
- [0037] 상기 유기 용매로서, 예를 들어, 알코올계 화합물, 방향족 탄화수소계 화합물, 에스테르계 화합물, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드, 순수(water)와 같은 용제, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있으나, 이에 제한되지는 않는다. 예를 들어, 알코올계 화합물로서 메탄올, 에탄올, 프로판올, 이소프로필알콜, 부틸알코올, 이소부틸알코올, 벤질알코올, 2-부톡시 에톡시 에탄올, 2-에톡시 에탄올, 3-메톡시-3-메틸 부탄올,  $\alpha$ -테르피네올( $\alpha$ -terpineol)을 들 수 있다. 또한, 방향족 탄화수소계 화합물로서 에틸렌글리콜, 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 디에틸렌글리콜모노부틸 에테르와 같은 폴리알킬렌글리콜계 화합물; 벤젠, 톨루엔, 자일렌을 들 수 있다. 에스테르계 화합물로서 에틸아세테이트, 부틸아세테이트를 들 수 있다. 이들 유기 용매는 단독으로 또는 상용성 있는 두 종류 이상을 혼용할 수도 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0038] 또한, 상기 페이스트에는 유동 특성 및 공정 특성을 향상시키기 위하여 다양한 첨가를 사용할 수 있으며, 예를 들어, 분산제, 소포제, 평활제, 산화방지제, 확산방지제를 더 포함할 수 있다. 예를 들어, 분산제로는 Alcosperse 602-N과 같은 아크릴계 분산제, 소포제로는 BYK 307과 같은 실리콘계 소포제를 들 수 있으며, 평활제로는 BYK 320 혹은 SK-UCB사의 HS-70, 산화방지제로는 Ciba-geigy사의 Iganox1010, 확산방지제로는 ZnO 등을 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0039] 단계(S200)에서는, 전도성 기관(10)에 상기 페이스트를 도포하고 소성시켜 전극층(20)을 형성한다.
- [0040] 예시적 구현들에서, 상기 전도성 기관(10)에 상기 페이스트를 도포하는 것은 스크린 프린팅, 닥터 블레이드, 또는 포토리소그래피 방법에 의하여 선택 수행될 수 있으나, 이에 제한되지는 않는다.
- [0041] 상기 도포된 페이스트의 소성은, 예를 들어, 사용되는 상기 전이금속 산화물의 종류에 따라 적절히 선택할 수 있으며, 예를 들어, 약  $400^{\circ}C$  내지  $550^{\circ}C$ 의 온도에서 수행될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 또한, 상기 페이스트의 소성은 국부적으로 레이저로 가열하는 것을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 전극층(20)의 두께를 형성하기 위하여 동일한 부위에 도포 및 소성 작업을 반복할 수 있다.
- [0042] 단계(S300)에서는 상기 전극층(20)에 감광성 염료를 흡착시켜 광전극(100)을 완성한다. 상세하게 전극층(20)이 도포된 전도성 기관(10)을 감광성 염료의 용액 내에서 24시간 이상 담가 전이금속 산화물에 상기 감광성 염료가 흡착되도록 한다. 따라서, 염료감응 태양전지의 광전극(100)을 완성할 수 있다.
- [0043] 상기  $TiO_2$  등과 같은 전이금속 산화물 분말, 유리 분말(glass frit) 및 유기 비히클(vehicle)을 함유하는 페이스트를 전도성 기관에 도포하여 소성시켜 형성된 전극층 및 상기 전극층에 흡착된 염료를 포함하는, 본원에 따른 염료감응 태양전지용 광전극을 이용하여 염료감응 태양전지를 제조하는 경우, 상기 유리 분말이 상기 소



성 온도 보다 낮은 유리전이온도를 가짐으로써, 상기 전극층과 상기 전도성 기관의 접착성을 향상시킬 수 있으며, 상기 전도성 기관 (또는, 투명전극을 포함하는 전도성 기관)과 전해질과의 접촉면적 감소로 인하여 전자의 재결합을 방지하는 효과, 광 산란 효과 증가, 기공의 사이즈 증가 및 균일성 향상 등에 의하여 염료감응 태양전지의 에너지 전환 효율(energy conversion efficiency)을 증가시킬 수 있는 염료감응 태양전지용 광전극, 상기 광전극의 제조 방법 및 상기 광전극을 포함하는 염료감응 태양전지를 제공하고자 한다 (도 3).

[0044] 상기 감광성 염료로는, 예를 들어, 알루미늄(Al), 백금(Pt), 팔라듐(Pd), 유로퓸(Eu), 납(Pb), 이리듐(Ir), 루테튬(Ru) 등을 포함하는 금속 복합체로 이루어질 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 여기서, 루테튬은 백금족에 속하는 원소로서 많은 유기 금속 복합체를 형성할 수 있어, 루테튬을 포함하는 염료가 많이 사용될 수 있다. 일례로, Ru(etc bpy)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub>?CH<sub>3</sub>CN 타입이 많이 사용되고 있다. 여기서 etc는 (COOEt)<sub>2</sub> 또는 (COOH)<sub>2</sub>로서 상기 다공성 전이금속 산화물층 표면과 결합 가능한 반응기이다. 또한, 유기 색소 등을 포함하는 염료가 사용될 수도 있는데, 이러한 유기 색소로는 쿠마린(coumarin), 포르피린(porphyrin), 크산틴(xanthene), 리보플라빈(riboflavin), 트리페닐메탄(triphenylmethan) 등이 있다. 이들은 단독 또는 Ru 복합체와 혼합 사용하여 장파장의 가시광 흡수를 개선함으로써 광전 변환 효율을 보다 향상시킬 수 있다.

[0045] 상기와 같은 방법으로 제조된 광전극(100)을 포함하는 염료감응 태양전지(1)는, 도 2에 도시된 바와 같이, 전도성 기관(10)과 상기 전도성 기관(10)에 형성된 염료가 흡착된 전극층(20)을 포함하는 광전극(100), 광전극(100)에 대향하는 상대전극(200), 및 광전극(100)과 상대 전극(200) 사이에 채워져 있는 전해질(30)을 포함한다.

[0046] 상기 상대전극(200)은 전도성 기관(10)에 형성된 전도층(40)을 포함하며, 전도층(40)이 광전극(100)의 염료가 흡착된 전극층(20)과 대향하도록 배치된다. 여기서 전도층은 예를 들어 도금, 스퍼터링 등의 코팅 방법을 통하여 형성될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0047] 상대전극(200)에 있어서 전도성 기관(10)은, 광전극(100)에서와 동일하게, 유리 기관 또는 투명 고분자 기관 등의 투명 기관 상, 예를 들어, 유리 기관 또는 투명 고분자 기관 상에, 인듐 틴 옥사이드(ITO), 플루오린 틴 옥사이드(FTO), ZnO-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 및 SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 중 어느 하나를 포함하는 투명 전극이 코팅된 것을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 또한, 상대전극(200)에 있어서, 전도성 기관(10) 상에 전도층(40)이 형성된다. 상기 전도층(40)은 산화-환원 쌍(redox couple)을 활성화시키는 역할을 하는 것으로, 백금(Pt), 금(Au), 루테튬(Ru), 팔라듐(Pd), 로듐(Rh), 이리듐(Ir), 오스뮴(Os), 탄소(C), WO<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> 및 전도성 고분자 등의 전도성 물질을 포함할 수 있다.

[0048] 본원을 설명하는 명세서에서 투명이라는 단어의 의미는 소재의 광 투과율이 100%인 경우뿐만 아니라 광 투과율이 높은 경우를 모두 포함한다.

[0049] 광전극(100)과 상대전극(200) 사이에는 전해질(30)이 주입되어 있다. 전해질(30)은 상온에서 액체 상태인 것이 일반적이지만 고체 또는 겔(gel) 상태일 수도 있다. 상기 전해질(30)은, 예를 들어, 요오드화물(iodide)을 포함하며, 산화, 환원에 의해 상대 전극으로부터 전자를 받아 전자를 잃었던 염료 분자에 받은 전자를 전달하는 역할을 수행한다. 도 2에서는 편의상 전해질(30)을 하나의 층으로 도시하였으나, 실제로는 광전극(100)의 기공 내부로 균일하게 분산되어 있을 수 있다. 예를 들어, 전해질(30)의 제조 방법은 다음과 같다. 상기 전해질(30)은 전해액으로 이루어지며, 상기 전해액은 아이오다이드(iodide)/트리오다이드(triodide) 쌍으로서 산화, 환원에 의해 상대 전극(200)으로부터 전자를 받아 염료 분자에 전달하는 역할을 수행한다. 예를 들어, 상기 전해질(30)로서는 요오드를 아세트니트릴에 용해시킨 용액 등을 사용할 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니며, 홀 전도 기능이 있는 것이라면 어느 것이나 제한 없이 사용할 수 있다. 또는, 상기 전해질(30)로서는 0.7 M 1-butyl-3-methylimidazolium iodide(BMI), 0.03 M Iodine(I<sub>2</sub>), 0.1 M Guanidiumthiocyanate(GSCN), 0.5 M 4-tert-butylpyridine(TBP), 위 4개의 시약을 아세트나이트릴(CAN)과 발레노나이트릴(VN) 혼합액 (부피비 85 : 15)에 용해하여 제조하여 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0050] 광전극(100)과 상대전극(200)의 가장 자리에는 밀봉부(50)가 형성될 수 있다. 밀봉부(50)는 열가소성 고분자 물질을 포함하며, 열 또는 자외선에 의하여 경화된다. 구체적인 예로, 밀봉부(50)는 에폭시 수지를 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

**실시예 1**

[0051] 본원의 일 구현예에 따른 염료감응 태양전지용 광전극을 제조하기 위하여, 다음 표 1에서와 같이 TiO<sub>2</sub>분말 (Aeroxide TiO<sub>2</sub> P25, Degussa, 평균입도사이즈: 21 nm) 에 대하여 낮은 유리전이온도를 갖는 유리 분말(Glass frit)을 0, 5, 10 중량%의 비율로 각각 혼합하였다.

**표 1**

	비교예 (wt%)	실시예 (wt%)	
	1	2	3
TiO <sub>2</sub>	100	95	90
Glass Frit	0	5	10

[0052]

[0053] 상기 유리 분말로는 하기 표 2에 나타낸 특성을 갖는 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO-MnO<sub>2</sub> 조성을 갖는 유리 분말 (Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 경우 20~30mol%, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 경우 20~40mol%, ZnO의 경우 20~40mol%, MnO<sub>2</sub>의 경우 0.1~5mol%) 을 사용하였다:

**표 2**

Tg(°C)	Ts(°C)	입도(D <sub>max</sub> )( $\mu$ m)	CTE( $\times 10^{-7}/^{\circ}$ C)
356	431	5.7	102

[0054]

[0055] 전도성 기판(10)으로는 모델명 TEC8, 두께 2.2 mm, 가시광선 투과율(Visible Transmittance)이 80-81.25%, 표면저항(Sheet Resistance)이 6-9 Ohms/sq. 인 FTO(Fluorine doped Tin Oxide) 유리 기판(제조사: Pilkington (영국))을 사용하였다. 또한 감광성 염료로는 모델명 Ruthenium 535 bis-TBA (N719)(제조사: Solaronix (스위스))를 사용하고, 밀봉부로서 모델명 SX1170-60(Sealing agent: Surlyn)(제조사: Solaronix)을 사용하였다.

[0056] 표 1에 명시된 바와 같이 TiO<sub>2</sub> 분말 및 유리 분말을 각각 특정 비율로 혼합하여 실험을 실시하였다. 바인더로서 에틸셀룰로오스 및 유기 용매로서  $\alpha$ -테르피네올 ( $\alpha$ -terpineol)을 혼합하여 형성된 유기 비히클 (전체 함량의 30중량%)을 혼합한 후 3-Roll Mill에 넣고 30분간 돌려 TiO<sub>2</sub> 분말 및 유리 분말을 함유하는 페이스트를 제조하였다. 제조된 페이스트를 스크린 프린팅(screen printing) 방법을 이용하여 FTO(Fluorine doped Tin Oxide) 유리 기판 위에 프린팅 하였다. 이 때, 프린팅 사이즈는 0.4 cm<sup>2</sup> 였다. 이렇게 유리기판 위에 코팅한 페이스트를 450°C의 온도에서 30분간 유지하여 소성시킨 후 노냉하여 TiO<sub>2</sub> 분말 및 유리 분말을 함유하는 전극층을 형성하였다. 이와 같이 형성된 전극층의 SEM 사진을 각각 도 4에 나타내었다.

[0057] 이어, 상기 형성된 전극층(20)에 감광성 염료 흡착을 위하여, 루테늄 유기 금속 염료 (N719) 용액 내에 상기 형성된 전극층을 24시간 동안 침지하여 상기 전극층에 상기 감광성 염료가 흡착되도록 함으로써, 염료감응 태양전지의 광전극(100)을 제조하였다.

[0058] 이와 같이 제작한 광전극의 Haze 측정은 자외-가시선 분광광도계(UV-Visible Spectrophotometer)를 이용하여 700 nm에서 측정하였다 (도 5). 그리고, Peak to Peak 측정은 원자힘 현미경(Atomic Force Microscope; AFM)을 이용하여 5  $\mu$ m<sup>2</sup>의 Scan size로 측정하였다 (도 6 내지 도 8).

[0059] 각각의 측정에 따른 결과값을 다음 표 3에 명시하였다.

표 3

	비교예	실시예	
	1	2	3
Haze (%)	12	24	28
Peak to Peak (nm)	0.695	1.123	1.483
Efficiency (%)	3.0	4.1	3.3

[0060]

[0061]

이어서, 스퍼터링 방법으로 백금층(40)을 증착시켜 상대전극(200)을 완성하였다. 이렇게 완성된 상기 광전극과 상대전극을 Surlyn을 이용하여 밀봉시킨 후, 상대전극(200)에 만들어 놓은 hole을 이용해 전해질(30)을 주입한 후, 마지막으로 hole을 Surlyn을 이용해 막아 염료감응 태양전지를 제조하였다. 이와 같이 제조된 염료감응 태양전지의 에너지 변환 효율(Energy Conversion Efficiency) 측정은 태양전지 분석기(Solar Simulator)를 이용하여 100 mW/cm<sup>2</sup>의 방사조도(irradiance)에서 측정(cell의 유효면적: 0.4 cm<sup>2</sup>) 하였다 (도 9 참조).

[0062]

상기 표 3을 참조하면, 본 실시예에 따라 제작된 염료감응 태양전지는 최고 4.1%의 에너지 변환 효율을 나타내었다.

[0063]

전술한 본원의 설명은 예시를 위한 것이며, 본원이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본원의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 예를 들어, 단일형으로 설명되어 있는 각 구성 요소는 분산되어 실시될 수도 있으며, 마찬가지로 분산된 것으로 설명되어 있는 구성 요소들도 결합된 형태로 실시될 수 있다.

[0064]

본원의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본원의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

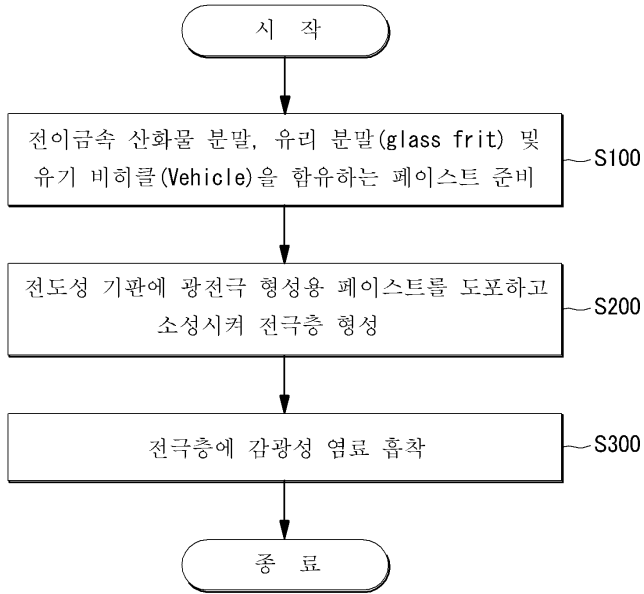
**부호의 설명**

[0065]

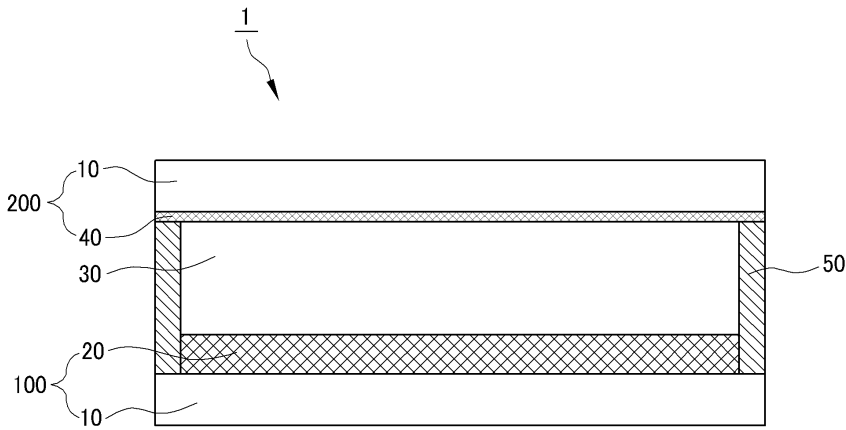
- 10: 전도성 기판
- 20: (염료가 흡착된) 전극층
- 30: 전해질
- 40: 백금층
- 50: 밀봉부
- 100: 광전극
- 200: 상대전극

도면

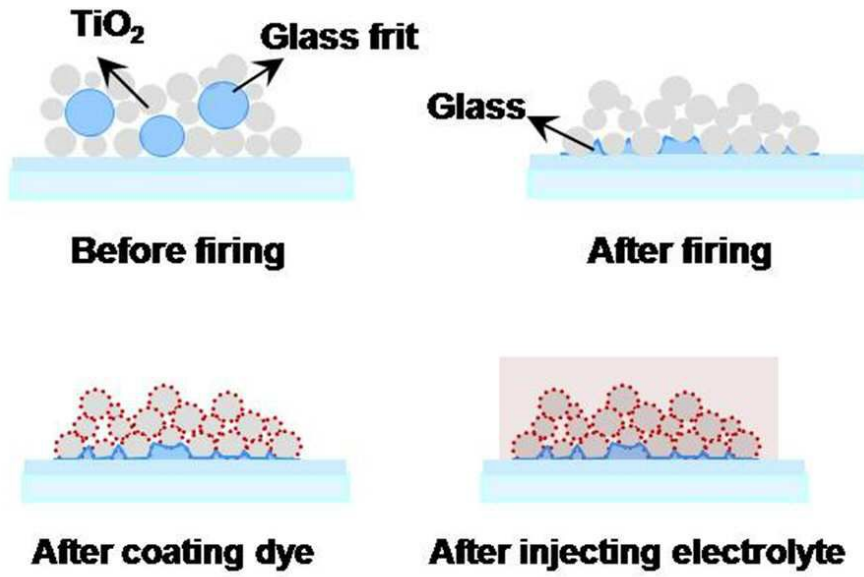
도면1



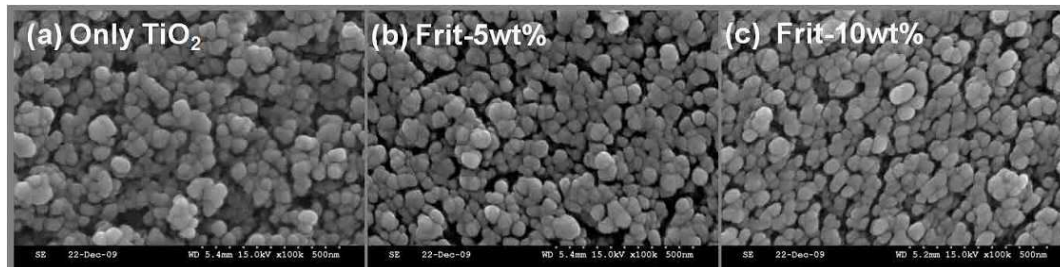
도면2



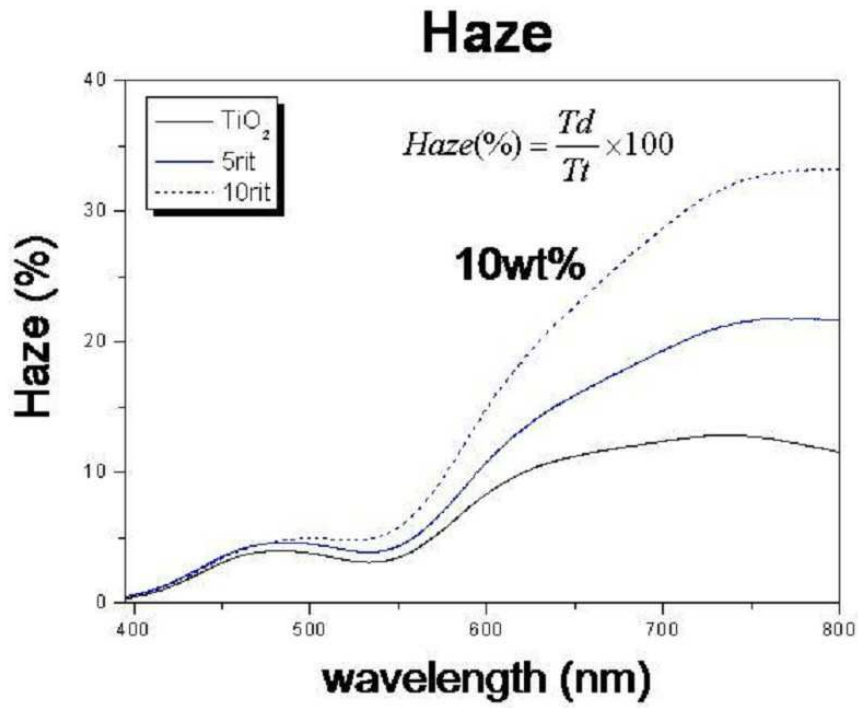
도면3



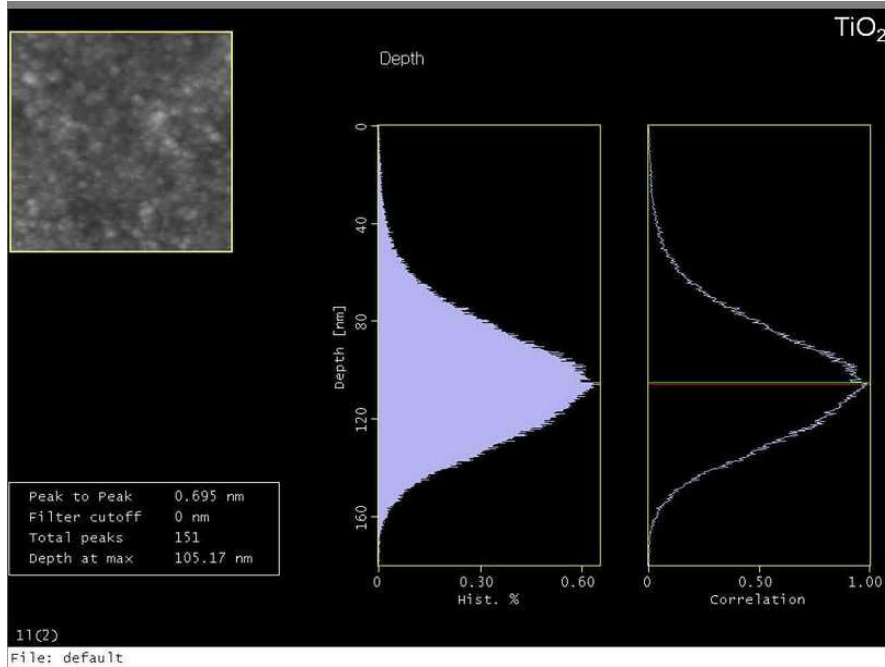
도면4



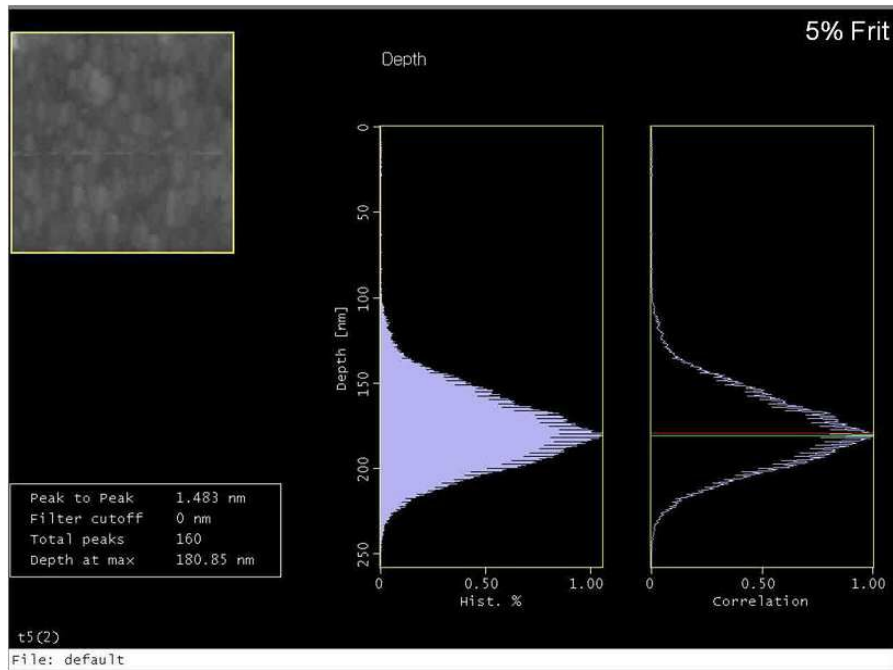
도면5



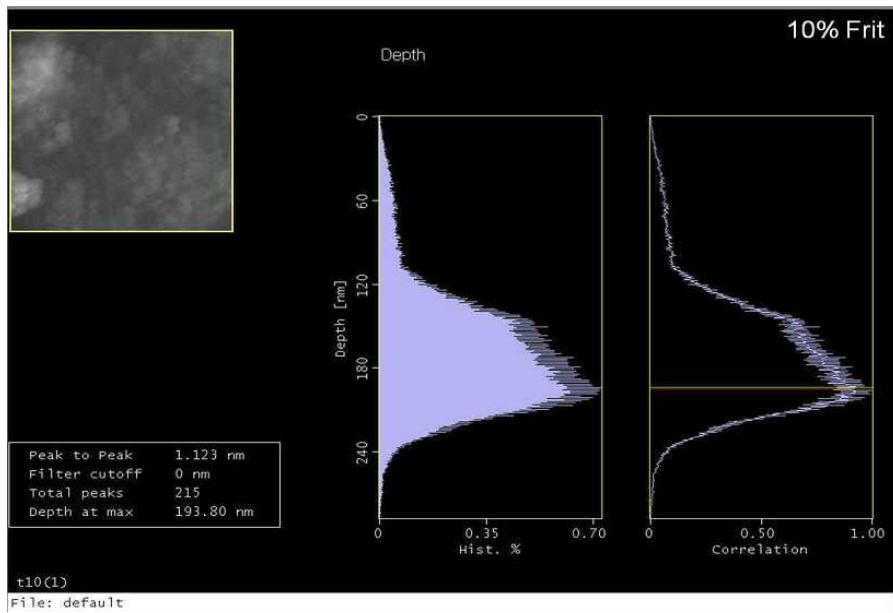
도면6



도면7



도면8



도면9

