



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2009년12월22일
(11) 등록번호 10-0932901
(24) 등록일자 2009년12월11일

(51) Int. Cl.

H01L 31/042 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2007-0083952
(22) 출원일자 2007년08월21일
심사청구일자 2007년08월21일
(65) 공개번호 10-2009-0019485
(43) 공개일자 2009년02월25일

(56) 선행기술조사문헌

Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, Vol. 4, p.145-153 (2003.10.31.)*

US20070059940 A1*

JP2007066526 A

KR1020040093515 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

한국전자통신연구원

대전 유성구 가정동 161번지

(72) 발명자

전용석

대전 유성구 관평동 995번지 3층 3호

강만구

대전 유성구 신성동 한울아파트 110-203

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

리엔텍특허법인

전체 청구항 수 : 총 12 항

심사관 : 광중환

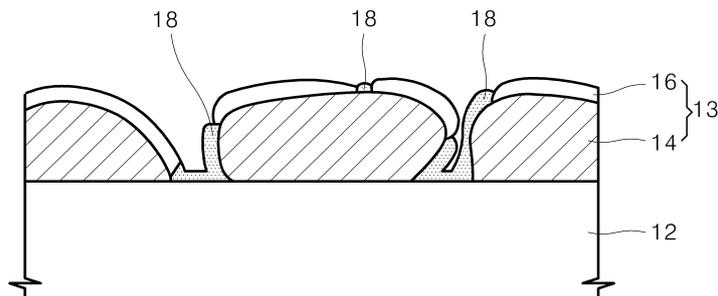
(54) 염료감응 태양전지 및 그 제조 방법

(57) 요약

전해질 용액에 용해된 유기 분자가 자기조립되어 형성된 절연 보호막이 형성된 반도체 전극을 구비하는 염료감응 태양 전지 및 그 제조 방법에 관하여 개시한다. 본 발명에 따른 염료감응 태양전지는 제1 전도성 기판상에 형성된 금속산화물층과, 금속산화물층의 표면에 흡착되어 있는 염료 분자층과, 금속산화물층의 표면에서 염료 분자층으로 덮이지 않은 제1 부분 및 제1 전도성 기판의 표면에서 금속산화물층이 접촉하고 있지 않은 제2 부분 중 적어도 하나의 부분 위에 형성된 절연 보호막을 포함한다. 반도체 전극과 대향 전극과의 사이의 공간에는 금속산화물 위에 자기조립될 수 있는 작용기를 가지는 유기 분자들이 용해되어 있는 전해질 용액이 채워져 있다. 반도체 전극과 대향 전극과의 사이에 전해질 용액을 주입하면 전해질 용액이 전자 전달층에 접촉되면서 유기분자들이 제1 부분 또는 제2 부분에 자기조립되어 절연 보호막이 형성된다.

대표도 - 도2

10



(72) 발명자

김중대

대전 유성구 노은동 553-8 스타돔아파트 705호

윤호경

서울 마포구 성산동 성산대우아파트 32-712

이승엽

경북 경산시 옥산동 우방아파트 101-1001

박중혁

대전 유성구 노은동 열매마을8단지 816-503

박헌균

대전 유성구 도룡동 391 주공아파트 1-106

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2006-S-006-02

부처명 정보통신부

연구사업명 IT신성장동력핵심기술개발사업

연구과제명 유비쿼터스 단말용 부품 모듈

주관기관 한국전자통신연구원

연구기간 2006년 03월 01일 ~ 2010년 02월 28일

특허청구의 범위

청구항 1

제1 금속산화물층을 포함하는 제1 전도성 기판상에 형성된 제2 금속산화물층과; 상기 제2 금속산화물층의 표면에 흡착되어 있는 루테튬 착체(錯體)로 이루어지는 염료 분자층과; 상기 제2 금속산화물층의 표면에서 상기 염료 분자층으로 덮이지 않은 제1 부분, 및 상기 제1 전도성 기판의 제1 금속산화물층 표면에서 상기 제2 금속산화물층이 접촉하고 있지 않은 제2 부분 위에 각각 형성된 절연 보호막을 포함하는 반도체 전극과,

제2 전도성 기판상에 상기 반도체 전극에 대면하도록 형성되어 있는 대향 전극과,

상기 반도체 전극과 상기 대향 전극과의 사이의 공간에 채워져 있고, 상기 제1 금속산화물층 및 제2 금속산화물층과의 선택적인 화학 결합에 의해 상기 제1 금속산화물층 및 제2 금속산화물층 위에 자기조립될 수 있는 작용기를 가지는 유기 분자들이 용해되어 있는 전해질 용액을 포함하고,

상기 절연 보호막은 실란 화합물, 인산 화합물, 황산 화합물, 및 카르복실산 (carboxylic acid) 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 어느 하나의 화합물이 상기 제1 부분 및 제2 부분에 각각 자기조립된 분자막으로 이루어지는 것을 특징으로 하는 염료감응 태양전지.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 절연 보호막은 절연성 유기물로 구성된 것을 특징으로 하는 염료감응 태양 전지.

청구항 3

삭제

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 화합물은 상기 전해질 용액에 용해되어 있는 유기 분자와 동일한 구조를 가지는 것을 특징으로 하는 염료감응 태양전지.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 전해질 용액에 용해되어 있는 상기 유기 분자들은 $R_1SiHR_2R_3$, $R_1SiXR_2R_3$ (X는 Cl, Br 또는 I), 및 $R_1SiRR_2R_3$ (R은 메톡시, 에톡시 또는 t-부톡시)로 이루어지는 군에서 선택되는 어느 하나의 구조(R_1 , R_2 및 R_3 는 각각 불소로 치환 또는 비치환된 $C_1 \sim C_{24}$ 의 알칸, 알켄 또는 알킨)를 가지는 실란 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 염료감응 태양전지.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 전해질 용액에 용해되어 있는 상기 유기 분자들은 $PR_1R_2R_3R_4$ (R_1 , R_2 , R_3 및 R_4 는 각각 불소로 치환 또는 비치환된 $C_1 \sim C_{24}$ 의 알칸, 알켄 또는 알킨이고, R_1 , R_2 , R_3 및 R_4 중 적어도 하나는 -OH 또는 -O)의 구조를 가지는 인산 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 염료감응 태양전지.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 전해질 용액에 용해되어 있는 상기 유기 분자들은 $SR_1R_2R_3R_4$ (R_1 , R_2 , R_3 및 R_4 는 각각 불소로 치환 또는 비치환된 $C_1 \sim C_{24}$ 의 알칸, 알켄 또는 알킨이고, R_1 , R_2 , R_3 및 R_4 중 적어도 하나는 -OH 또는 -O)의 구조를 가지는

는 황산 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 염료감응 태양전지.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 전해질 용액에 용해되어 있는 상기 유기 분자들은 R_1COOH 또는 R_2COO^- (R_1 및 R_2 는 각각 불소로 치환 또는 비치환된 $C_1 \sim C_{24}$ 의 알칸, 알켄 또는 알킨)의 구조를 가지는 카르복실산 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 염료감응 태양전지.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 제1 전도성 기관 및 제2 전도성 기관은 각각 ITO(indium tin oxide), FTO (fluorine-doped tin oxide), 또는 표면에 SnO_2 가 코팅되어 있는 유리 기관으로 이루어지는 것을 특징으로 하는 염료감응 태양전지.

청구항 10

삭제

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 제2 금속산화물층은 이산화티탄(TiO_2), 이산화주석(SnO_2), 산화아연(ZnO), 또는 이들의 조합으로 이루어지는 것을 특징으로 하는 염료감응 태양전지.

청구항 12

제1항에 있어서,

상기 대향 전극은 금속층으로 이루어지는 것을 특징으로 하는 염료감응 태양전지.

청구항 13

제1 금속산화물층을 포함하는 제1 전도성 기관상에 제2 금속산화물층과 상기 제2 금속산화물층의 표면에 흡착되어 있는 염료 분자층으로 구성되는 전자 전달층을 포함하는 반도체 전극을 형성하는 단계와,

제2 전도성 기관상에 대향 전극을 형성하는 단계와,

상기 반도체 전극과 대향 전극을 상호 대면하도록 정렬하는 단계와,

상기 제1 금속산화물층 및 제2 금속산화물층과의 선택적인 화학 결합에 의해 상기 제1 금속산화물층 및 제2 금속산화물층 위에 자기조립될 수 있는 실란 화합물, 인산 화합물, 황산 화합물, 및 카르복실산 (carboxylic acid) 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 어느 하나의 화합물이 용해되어 있는 전해질 용액을 상기 반도체 전극과 상기 대향 전극과의 사이의 공간에 주입하여, 상기 전해질 용액을 상기 제1 금속산화물층 및 제2 금속산화물층에 접촉시켜, 상기 화합물이 상기 제1 금속산화물층의 노출 표면과 상기 제2 금속산화물층의 노출 표면에 자기조립되어 형성된 절연 보호막을 형성하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 염료감응 태양전지의 제조 방법.

청구항 14

제13항에 있어서,

상기 전자 전달층은 상기 제2 금속산화물층의 표면에서 상기 염료 분자층으로 덮이지 않은 제1 부분 및 상기 제1 전도성 기관의 제2 금속산화물층 표면에서 상기 제2 금속산화물층이 접촉하고 있지 않은 제2 부분을 포함하고,

상기 절연 보호막은 상기 제1 부분 및 제2 부분에 각각 형성되는 것을 특징으로 하는 염료감응 태양전지의 제조

방법.

청구항 15

삭제

명세서

발명의 상세한 설명

기술분야

<1> 본 발명은 태양전지 및 그 제조 방법에 관한 것으로, 특히 염료분자가 코팅된 금속산화물층을 포함하는 염료감응 태양전지 및 그 제조 방법에 관한 것이다. 본 발명은 정보통신부의 IT신성장동력핵심기술개발사업의 일환으로 수행한 연구로부터 도출된 것이다 [과제관리번호: 2006-S-006-02, 과제명: 유기쿼터스 단말용 부품/모듈].

배경기술

<2> 염료감응 태양전지는 기존의 p-n 접합에 의한 실리콘 태양전지와는 달리, 가시광선의 빛을 흡수하여 전자-홀 쌍 (electron-hole pair)을 생성할 수 있는 감광성 염료 분자와, 생성된 전자를 전달하는 전이금속 산화물을 주된 구성 재료로 하는 광전기화학적 태양전지이다. 지금까지 알려진 염료감응 태양전지 중 대표적인 예로서 스위스의 그라첼(Gratzel) 등에 의하여 발표된 것이 있다 (미국 특허공보 제4,927,721호 및 동 제5,350,644호). 그라첼 등에 의해 제안된 염료감응 태양전지는 염료 분자가 흡착된 나노입자 이산화티탄(TiO₂)으로 이루어지는 반도체 전극과, 백금 또는 탄소가 코팅된 대향 전극과, 이들 전극 사이에 채워진 전해질 용액으로 구성되어 있다. 이 광화학적 전지는 기존의 실리콘 태양전지에 비하여 전력당 제조 원가가 저렴하여 주목받아 왔다.

<3> 염료감응 태양전지의 작동원리를 설명하면 다음과 같다. 태양빛에 의해 들뜬 염료들이 전자를 나노입자 이산화티탄의 전도대에 주입한다. 그 주입된 전자들은 나노입자 이산화티탄을 통과하여 전도성 기판에 도달하고 외부 회로로 전달된다. 외부 회로에서 전기적 일을 하고 돌아온 전자는 대향 전극을 통하여 산화/환원 전해질의 전자 전달 역할에 의하여 전자를 이산화티탄에 주입하여 전자가 부족한 염료를 환원시켜 염료감응 태양전지의 작동은 완성된다. 여기서, 염료로부터 주입된 전자가 외부 회로에 전달되기 전에, 나노입자 이산화티탄층과 전도성 기판을 통과하는 과정에서, 상기 주입된 전자가 나노입자 이산화티탄의 표면에 비어있는 표면 에너지 준위에 머물게 될 수 있다. 그런데, 염료 감응 태양 전지 내에서 상기 나노입자 이산화티탄의 표면에서 염료가 흡착되지 않아 전해질 용액에 노출되어 있는 부분이 있는 경우, 또는 상기 반도체 전극을 구성하는 기판 표면에서 상기 나노입자 이산화티탄과 접촉되지 않아 전해질 용액에 노출되어 있는 부분이 있는 경우에는, 상기 표면 에너지 준위에 있는 전자가 산화/환원 전해질과 반응하여, 회로를 따라 돌지 않고 비효율적으로 사라지게 된다. 또한, 전도성 기판의 표면에서도 빛에 의하여 발생한 전자가 산화/환원 전해질과의 반응에 의해 소비되어 에너지 변환 효율이 떨어진다.

발명의 내용

해결하고자하는 과제

<4> 본 발명의 목적은 상기한 종래 기술에서의 문제점을 해결하기 위한 것으로, 금속산화물층의 표면 또는 전도성 기판의 표면에서 염료로부터 주입된 전자와 산화/환원 전해질과의 상호 작용에 의한 전자 손실을 방지할 수 있는 구조를 가지는 염료감응 태양전지를 제공하는 것이다.

<5> 본 발명의 다른 목적은 금속산화물층의 표면 또는 전도성 기판의 표면에서 염료로부터 주입된 전자와 산화/환원 전해질과의 상호 작용에 의한 전자 손실을 방지할 수 있는 구조를 가지는 염료감응 태양전지의 제조 방법을 제공하는 것이다.

과제 해결수단

<6> 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명에 따른 염료감응 태양전지는 제1 전도성 기판상에 형성된 금속산화물층과; 상기 금속산화물층의 표면에 흡착되어 있는 염료 분자층과; 상기 금속산화물층의 표면에서 상기 염료 분자층으로 덮이지 않은 제1 부분 및 상기 제1 전도성 기판의 표면에서 상기 금속산화물층이 접촉하고 있지 않은 제

2 부분 중 적어도 하나의 부분 위에 형성된 절연 보호막을 포함하는 반도체 전극을 포함한다. 또한, 제2 전도성 기관상에 상기 반도체 전극에 대면하도록 형성되어 있는 대향 전극을 포함한다. 상기 반도체 전극과 상기 대향 전극과의 사이의 공간에는 전해질 용액이 채워져 있다. 상기 전해질 용액에는 금속산화물과의 선택적인 화학 결합에 의해 상기 금속산화물 위에 자기조립될 수 있는 작용기를 가지는 유기 분자들이 용해되어 있다.

- <7> 상기 절연 보호막은 상기 제1 부분 및 상기 제2 부분 중 적어도 하나의 부분에 화학 결합에 의해 자기조립되어 있는 절연성 유기물로 구성되는 자기조립 분자막으로 이루어질 수 있다.
- <8> 상기 다른 목적을 달성하기 위하여, 본 발명에 따른 염료감응 태양전지의 제조 방법에서는, 제1 전도성 기관상에 금속산화물층과 상기 금속산화물층의 표면에 흡착되어 있는 염료 분자층으로 구성되는 전자 전달층을 포함하는 반도체 전극을 형성한다. 제2 전도성 기관상에 대향 전극을 형성한다. 상기 반도체 전극과 대향 전극을 상호 대면하도록 정렬한다. 금속산화물과의 선택적인 화학 결합에 의해 상기 금속산화물 위에 자기조립될 수 있는 작용기를 가지는 유기 분자들이 용해되어 있는 전해질 용액을 상기 반도체 전극과 상기 대향 전극과의 사이의 공간에 주입하여 상기 전해질 용액을 상기 전자 전달층에 접촉시킨다.
- <9> 상기 전자 전달층은 상기 금속산화물층의 표면에서 상기 염료 분자층으로 덮이지 않은 제1 부분 및 상기 제1 전도성 기관의 표면에서 상기 금속산화물층이 접촉하고 있지 않은 제2 부분을 포함할 수 있다. 상기 전해질 용액을 상기 전자 전달층에 접촉시키는 단계에서는 상기 제1 부분 및 상기 제2 부분 중 적어도 하나의 부분 위에 절연 보호막이 형성되도록 상기 전해질 용액 내의 유기 분자들이 상기 제1 부분 및 제2 부분 중 적어도 하나의 부분 위에 자기조립될 수 있다.
- <10> 상기 유기 분자들은 실란 화합물, 인산 화합물, 황산 화합물 및 카르복실산 화합물 중에서 선택되는 적어도 하나의 화합물을 포함할 수 있다.

효 과

- <11> 본 발명에 의하면, 염료감응 태양전지에서 산화/환원 전해질과 접촉이 가능한 금속산화물의 표면, 그리고 전도성 기관의 표면에 절연 보호막이 형성되어 있으므로 빛에 의하여 생성된 전자가 외부 회로까지 전달되는 과정에서 발생 가능한 전자 손실 경로가 차단됨으로써 에너지 변환 효율이 현저히 향상될 수 있다. 또한, 비교적 간단하고 용이한 자기조립 공정을 이용하여 반도체 전극중 필요한 부분에만 자기조립 분자막을 형성할 수 있으므로 염료감응 태양전지의 상품 경쟁력을 현저히 향상시킬 수 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

- <12> 다음에, 본 발명의 바람직한 실시예에 대하여 첨부 도면을 참조하여 상세히 설명한다.
- <13> 다음에 예시하는 실시예들은 여러가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 다음에 상술하는 실시예에 한정되는 것은 아니다. 본 발명의 실시예는 당 업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위하여 제공되어지는 것이다. 첨부 도면에서 막 또는 영역들의 크기 또는 두께는 명세서의 명확성을 위하여 과장되어진 것이다.
- <14> 도 1은 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 염료감응 태양전지(100)의 구성을 개략적으로 도시한 단면도이다.
- <15> 도 1을 참조하면, 본 발명에 따른 염료감응 태양전지는 반도체 전극(10)과, 상기 반도체 전극(10)에 대면하고 있는 대향 전극(20)과, 이들 사이의 공간에 채워져 있는 전해질 용액(30)을 포함한다.
- <16> 상기 전해질 용액(30)에는 금속산화물과의 선택적인 화학 결합에 의해 상기 금속산화물 위에 자기조립될 수 있는 작용기를 가지는 유기 분자들이 용해되어 있다. 상기 전해질 용액(30)에 용해된 유기 분자들은 예를 들면 실란 화합물, 인산 화합물, 황산 화합물, 카르복실산 화합물 등으로 이루어질 수 있다. 이에 대한 보다 상세한 설명은 후술한다.
- <17> 도 2는 상기 반도체 전극(10)의 구성을 보다 상세히 도시한 일부 확대 단면도이다.
- <18> 도 1 및 도 2를 참조하면, 상기 반도체 전극(10)은 투명한 제1 전도성 기관(12)과, 상기 제1 전도성 기관(12)으로의 전자 전달을 위하여 상기 전도성 기관(10) 위에 형성된 전자 전달층(13)을 포함한다. 상기 전자 전달층(13)은 상기 제1 전도성 기관(12) 위에 형성된 금속산화물층(14)과, 상기 금속산화물층(14)의 표면에 흡착되어 있는 염료 분자층(16)으로 구성된다.
- <19> 상기 반도체 전극(10)에는, 상기 금속산화물층(14)의 표면에서 상기 염료 분자층(16)으로 덮여 있지 않은 부분

과, 상기 전도성 기관(10)의 표면에서 상기 금속산화물층(14)과 접촉하고 있지 않은 부분에 각각 상기 전해질 용액(30)과의 반응에 의한 전자의 비효율적인 손실을 방지하기 위한 절연 보호막(18)이 형성되어 있다. 상기 절연 보호막(18)은 전자 또는 정공 수송 능력이 없는 절연성 유기물로 이루어진다. 상기 절연 보호막(18)은 상기 금속산화물층(14)의 표면 및 상기 전도성 기관(10)의 표면에 자기조립되어 있는 유기물로 이루어질 수 있다. 특히, 상기 절연 보호막(18)은 상기 전해질 용액(30)에 용해되어 있는 유기 분자들이 상기 금속산화물층(14)의 표면 및 상기 전도성 기관(10)의 표면에 자기조립되어 형성되는 자기조립 분자막으로 이루어질 수 있다. 상기 절연 보호막(18)은 예를 들면 실란 화합물, 인산 화합물, 황산 화합물, 카르복실산 화합물 등으로 이루어질 수 있다. 이에 대한 보다 상세한 설명은 후술한다.

- <20> 상기 제1 전도성 기관(12)은 예를 들면 ITO(indium tin oxide), FTO (fluorine-doped tin oxide), 또는 표면에 SnO₂가 코팅되어 있는 유리 기관으로 이루어질 수 있다.
- <21> 상기 금속산화물층(14)은 예를 들면 이산화티탄(TiO₂), 이산화주석(SnO₂), 산화아연(ZnO), 또는 이들의 조합으로 이루어질 수 있다. 상기 금속산화물층(14)은 약 5 ~ 15 μm의 두께를 가질 수 있다.
- <22> 상기 염료 분자층(16)은 루테늄 착체(錯體)로 이루어질 수 있다.
- <23> 상기 절연 보호막(18)이 상기 금속산화물층(14)의 표면 및 상기 전도성 기관(10)의 표면에 자기조립되어 형성되는 자기조립 분자막으로 이루어지는 경우, 상기 절연 보호막(18)은 1 개의 유기 분자 두께를 가지는 단일 분자층으로 이루어질 수 있으며, 상기 절연 보호막(18)의 두께는 상기 분자층을 구성하는 1 개 분자의 길이에 따라 조절할 수 있다.
- <24> 상기 자기조립 분자막의 소스 화합물은 예를 들면 실란(silane) 화합물, 인산 화합물, 황산 화합물, 카르복실산(carboxylic acid) 화합물 등과 같이 금속산화물 표면에만 선택적으로 화학 결합에 의해 자기조립될 수 있는 작용기를 포함하는 유기 분자들 중에서 선택될 수 있다. 위에서 설명한 바와 같이, 상기 자기조립 분자막은 상기 전해질 용액(30)에 용해되어 있는 유기 분자들로부터 형성될 수 있다. 상기 유기 분자들이 용해되어 있는 전해질 용액(30)이 상기 금속산화물층(14)의 표면 또는 상기 전도성 기관(10)의 표면에 접촉되면서 상기 전해질 용액(30)에 용해되어 있던 유기 분자들이 상기 금속산화물층(14)의 표면 및 상기 전도성 기관(10)의 표면에 자기조립됨으로써 상기 절연 보호막(18)이 형성될 수 있다. 상기 자기조립 분자막을 구성할 수 있는 유기 분자 재료들에 관한 보다 상세한 사항은 후술한다.
- <25> 상기 대향 전극(20)은 제2 전도성 기관(22)과 상기 제2 전도성 기관(22) 위에 코팅되어 있는 금속층(24)을 포함한다. 상기 금속층(24)은 예를 들면 백금층으로 이루어질 수 있다. 상기 제2 전도성 기관(22)은 예를 들면 ITO, FTO 또는 표면에 SnO₂가 코팅되어 있는 유리 기관으로 이루어질 수 있다.
- <26> 상기 대향 전극(20)의 금속층(24)은 상기 반도체 전극(10)의 전자 전달층(13)과 대향하도록 배치되어 있다.
- <27> 상기 반도체 전극(10)과 상기 대향 전극(20) 사이의 공간에 채워져 있는 상기 전해질 용액(30)은 이미다졸계 화합물 및 요오드를 포함할 수 있다. 예를 들면, 상기 전해질 용액(30)은 0.70 M의 1-비닐-3-메틸-이미다졸륨 아이오다이드 (1-vinyl-3-methyl-imidazolium iodide)와, 0.10 M의 LiI와, 40 mM의 I₂ (iodine)와, 0.125 M의 4-tert-부틸피리딘 (4-tert-butylpyridine)을 3-메톡시프로피오니트릴 (methoxypropionitrile)에 용해시킨 I₃⁻/I⁻의 전해질 용액을 포함할 수 있다.
- <28> 또한, 앞에서 설명한 바와 같이, 상기 전해질 용액(30)에는 금속산화물과의 선택적인 화학 결합에 의해 상기 금속산화물 위에 자기조립될 수 있는 작용기를 가지는 유기 분자들이 용해되어 있다. 상기 전해질 용액(30)에 용해된 유기 분자들은 예를 들면 실란 화합물, 인산 화합물, 황산 화합물, 카르복실산 화합물 등으로 이루어질 수 있다.
- <29> 상기 전해질 용액(30) 내에서 상기 유기분자들은 상기 전해질 용액(30)의 총량을 기준으로 약 0.001 ~ 1 M의 농도로 포함될 수 있다.
- <30> 상기 전해질 용액(30)은 상기 대향 전극(20)의 제2 전도성 기관(22)에 형성된 미세 구멍(26)을 통하여 상기 반도체 전극(10)과 상기 대향 전극(20) 사이의 공간에서 고분자층(40)에 의해 한정되는 영역 내에 채워진다.
- <31> 도 1 및 도 2에 예시된 구성을 가지는 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 염료감응 태양전지(100)의 작동은 다

음과 같다.

- <32> 상기 반도체 전극(10)의 제1 전도성 기관(12)을 투과한 태양 빛이 금속산화물층(14)에 흡착된 염료 분자층(16)에 흡수되면, 상기 염료 분자층(16)의 구성 물질이 여기(excitation)되어 전자를 금속산화물층(14)의 전도대로 주입하게 된다. 상기 금속산화물층(14)으로 주입된 전자는 상기 금속산화물층(14)을 구성하는 나노급의 미세 입자간 계면을 통해 상기 금속산화물층(14)에 접해 있는 상기 제1 전도성 기관(12)에 전달되고, 외부 전선(도시 생략)을 통하여 대향 전극(20)으로 이동된다.
- <33> 전자 전이의 결과로서 산화된 염료 분자층(16)은 전해질 용액(30) 내의 요오드 이온의 산화 환원 작용($3I^- \rightarrow I_3^- + 2e^-$)에 의하여 제공되는 전자를 받아 다시 환원되며 산화된 요오드 이온(I_3^-)은 대향 전극(20)에 도달한 전자에 의해 다시 환원되어 염료감응 태양전지(100)의 작동 과정이 완성된다.
- <34> 상기 설명한 바와 같은 본 발명에 따른 염료감응 태양전지(100)의 작동 과정에 있어서, 상기 반도체 전극(10)을 구성하는 제1 전도성 기관(12)중 상기 금속산화물층(14)과 접촉하지 않는 부분과, 상기 금속산화물층(14)중 염료 분자층(16)에 의해 덮이지 않는 부분의 표면이 절연 보호막(18)에 의해 덮여 있으므로, 전자 손실 경로가 되기 쉬운 영역이 상기 절연 보호막(18)에 의해 차단됨으로써 에너지 변환 효율이 현저히 향상될 수 있다.
- <35> 도 3은 본 발명의 일 예에 따른 염료 감응 태양전지(100)의 제조 방법을 설명하기 위한 플로차트이다.
- <36> 공정 110에서, 전자전달층(13)을 구비한 반도체 전극(10)을 형성하기 위하여, 제1 전도성 기관(12)상에 염료 분자층(16)이 흡착된 금속산화물층(14)을 형성한다.
- <37> 이를 위하여, 먼저 상면에 금속산화물층(14)이 형성된 제1 전도성 기관(12)을 준비한다. 상기 금속산화물층(14)은 약 5 ~ 15 μm 의 두께로 형성될 수 있다. 상기 금속산화물층(14)이 형성된 제1 전도성 기관(12)을 루테튬 착체로 이루어지는 염료 용액 내에 24 시간 이상 담그어둠으로써 상기 금속산화물층(14)의 표면에 염료 분자층(16)을 코팅한다.
- <38> 상기 염료 분자층(16)이 형성된 결과물을 N_2 분위기하에서 건조시켜 알콜계 유기 용매 등을 상기 결과물 표면으로부터 제거한다.
- <39> 상기 금속산화물층(14)은 그 표면에서 염료 분자층(16)이 흡착되지 않은 부분이 노출되어 있을 수 있다. 또한, 상기 제1 전도성 기관(12)은 그 표면에서 상기 금속산화물층(14)과 접하지 않는 부분이 노출되어 있을 수 있다.
- <40> 공정 120에서, 대향 전극(20)을 형성하기 위하여, 제2 전도성 기관(22) 위에 금속층(24), 예를 들면 백금층을 코팅한다.
- <41> 공정 130에서, 상기 제1 전도성 기관(12)에 형성된 전자전달층(13)과, 상기 제2 전도성 기관(22)에 형성된 대향 전극(20)의 금속층(24)이 대면하도록 제1 전도성 기관(12) 및 제2 전도성 기관(22)을 정렬한다.
- <42> 이를 위하여, 상기 제1 전도성 기관(12) 및 제2 전도성 기관(22) 사이에 예를 들면 SURLYN (Du Pont사제의 상품명)으로 이루어지는 약 30 ~ 50 μm 두께의 고분자층(40)을 놓고 약 100 ~ 140 $^{\circ}\text{C}$ 의 가열판상에서 약 1 ~ 3 기압으로 상기 두 기관을 밀착시킨다. 열 및 압력에 의하여 상기 고분자층(40)이 상기 두 전극의 표면에 강하게 부착된다.
- <43> 공정 140에서, 상기 제2 전도성 기관(22)에 형성된 미세 구멍(26)을 통하여 상기 두 전극 사이의 공간에 전해질 용액(30)을 주입한다. 상기 전해질 용액(30)에는 금속산화물과의 선택적인 화학 결합에 의해 상기 금속산화물 위에 자기조립될 수 있는 작용기를 가지는 유기 분자들이 용해되어 있다.
- <44> 상기 전해질 용액(30)이 다 채워진 후, SURLYN과 얇은 유리를 순간적으로 가열함으로써 상기 미세 구멍(26)을 막는다.
- <45> 공정 150에서, 상기 전해질 용액(30) 내의 유기 분자들이 금속산화물층(14)의 노출된 표면 또는 제1 전도성 기관(12)의 노출된 표면에 자기조립되어 절연 보호막(18)을 형성한다.
- <46> 상기 절연 보호막(18)을 자기조립 방식으로 형성하기 위하여, 상기 전해질 용액(30) 내에 용해되는 유기 분자들은 전자 또는 정공 수송 능력이 없는 절연성 유기물 중에서 선택될 수 있다. 특히, 상기 유기 분자들은 예를 들면 실란 화합물, 인산 화합물, 황산 화합물, 카르복실산 화합물 등과 같이 금속산화물 표면에만 선택적으로 화학 결합에 의해 자기조립될 수 있는 작용기를 포함하는 유기 분자들 중에서 선택될 수 있다.

- <47> 상기 유기 분자는 $R_1SiHR_2R_3$, $R_1SiXR_2R_3$ (X는 Cl, Br 또는 I), 및 $R_1SiRR_2R_3$ (R은 메톡시, 에톡시 또는 t-부톡시)로 이루어지는 군에서 선택되는 어느 하나의 구조(R_1 , R_2 및 R_3 는 각각 불소로 치환 또는 비치환된 $C_1 \sim C_{24}$ 의 알칸, 알켄 또는 알킨)를 가지는 실란 화합물로 이루어질 수 있다. 예를 들면, $C_1 \sim C_{24}$ 의 알킬기 또는 알콕시기를 포함하는 알킬 실란, 알킬트리클로로실란, 알콕시알킬실란, 트리알콕시알킬 실란, 디알콕시디알킬실란 등을 사용할 수 있다.
- <48> 또는, 상기 유기 분자는 $-PO_4$, $-PO_3$, $-PO_2$ 및 $-PO$ 중에서 선택되는 작용기를 가지는 인산 화합물로 이루어질 수 있다. 상기 인산 화합물은 $PR_1R_2R_3R_4$ (R_1 , R_2 , R_3 및 R_4 는 각각 불소로 치환 또는 비치환된 $C_1 \sim C_{24}$ 의 알칸, 알켄 또는 알킨이고, R_1 , R_2 , R_3 및 R_4 중 적어도 하나는 $-OH$ 또는 $-O$ 의 구조를 가질 수 있다. 상기 R_1 , R_2 , R_3 및 R_4 중 적어도 하나가 $-O$ 인 경우, 상기 인산 화합물은 금속 이온과 착물 형태로 존재할 수 있다. 예를 들면, 불소로 치환 또는 비치환된 $C_1 \sim C_{24}$ 의 알킬기를 가지는 알킬인산, 알킬하이포아인산 (alkyl hyposphorous acid), 아인산 (phosphorous acid) 등을 사용할 수 있다.
- <49> 또는, 상기 유기 분자는 $-SO_4$, $-SO_3$, $-SO_2$ 및 $-SO$ 중에서 선택되는 작용기를 가진다. 상기 황산 화합물은 $SR_1R_2R_3R_4$ (R_1 , R_2 , R_3 및 R_4 는 각각 불소로 치환 또는 비치환된 $C_1 \sim C_{24}$ 의 알칸, 알켄 또는 알킨이고, R_1 , R_2 , R_3 및 R_4 중 적어도 하나는 $-OH$ 또는 $-O$ 의 구조를 가지는 황산 화합물로 이루어질 수 있다. 상기 R_1 , R_2 , R_3 및 R_4 중 적어도 하나가 $-O$ 인 경우, 상기 황산 화합물은 금속 이온과 착물 형태로 존재할 수 있다. 예를 들면, 황산 및 아황산과, 이들의 금속 이온 착물인 황산나트륨, 아황산칼륨 등을 사용할 수 있다.
- <50> 또는, 상기 유기 분자는 $-COOH$ 또는 $-COO^-$ 의 작용기를 가진다. 상기 카르복실산 화합물은 R_1COOH 또는 R_2COO^- (R_1 및 R_2 는 각각 불소로 치환 또는 비치환된 $C_1 \sim C_{24}$ 의 알칸, 알켄 또는 알킨)의 구조를 가지는 카르복실산 화합물로 이루어질 수 있다. 예를 들면, 메탄산 (methanoic acid), 에탄산 (ethanoic acid), 프로판산 (propanoic acid), 부탄산 (butanoic acid), 멜로닉산 (malonic acid), 옥살산 (oxalic acid), 숙신산 (succinic acid), 프탈산 (phthalic acid), 글루타르산 (glutaric acid), 아디핀산 (adipic acid), 벤조산 (benzoic acid) 등을 사용할 수 있다.
- <51> 상기 설명한 바와 같이, 공정 150에서 상기 제1 전도성 기관(12)과 제2 전도성 기관(22)과의 사이에 전해질 용액(30)이 주입되면, 상기 전해질 용액(30)이 상기 제1 전도성 기관(12)상의 전자 전달층(13)에 접촉되면서 상기 전해질 용액(30) 내에 용해되어 있던 유기 분자들이 상기 금속산화물층(14)의 표면에서 상기 염료 분자층(16)으로 덮여 있지 않은 부분과, 상기 전도성 기관(10)의 표면에서 상기 금속산화물층(14)과 접촉하고 있지 않은 부분에 자기조립되어 절연 보호막(18)이 형성된다. 상기 절연 보호막(18)이 형성됨으로써 상기 전자 전달층(13)에서 상기 금속산화물층(14)으로 주입된 전자가 상기 제1 전도성 기관(12)을 통해 외부 회로에 전달되는 과정에서 전해질 용액(30)과의 반응에 의한 전자의 비효율적인 손실을 방지할 수 있다.
- <52> 다음에, 본 발명에 따른 염료감응 태양전지의 구체적인 제조예에 대하여 설명한다.
- <53> 예 1
- <54> 염료감응 태양전지의 제조
- <55> 합성한 TiO_2 페이스트를 사용해서 스크린 인쇄법으로 FTO 기관 위에 제1 TiO_2 나노입자층을 형성하였다. 건조 및 500 °C에서의 소결 과정을 거친 후, 그 위에 다시 200 ~ 400 nm 입경을 가지는 광산란 입자를 함유하는 제2 TiO_2 나노입자층을 스크린 인쇄법으로 형성하고, 건조 소결시켜 약 20 μm 두께의 이중층 구조의 TiO_2 박막을 완성하였다.
- <56> TiO_2 박막이 형성된 결과물을 루테늄 염료(4,4'-dicarboxy-2,2-bipyridine)bis(thiocyanato)ruthenium(II): N3가 용해된 알콜 용액에 넣어 TiO_2 박막 표면에 염료를 흡착시켰다. 상기 염료가 흡착된 결과물을 에탄올로 깨끗이 씻고 말려서 반도체 전극을 형성하였다.
- <57> H_2PtCl_6 용액을 코팅한 전도성 유리 기관을 450 °C에서 30 분 동안 소성하여 상대 전극들을 준비하였다.
- <58> 상기와 같이 준비된 반도체 전극과 상대 전극을 각각의 전도성 표면이 상호 대면하도록 정렬한 후, 이들 사이에

SURLYN (Du Pont사제의 상품명)으로 이루어지는 고분자층을 놓고 상기 반도체 전극과 상대 전극을 밀착시켰다. 이와 같은 과정을 거쳐 준비된 샘플들을 3 개 그룹으로 분류하였다.

<59> 그 후, 상기 준비된 3 개 그룹의 샘플들에서, 각각의 두 전극 사이의 공간에 서로 다른 조성을 가지는 I_3^-/I^- 의 전해질 용액을 주입하여 염료감응 태양전지를 완성하였다. 여기서, 샘플 1, 샘플 2, 및 샘플 3 각각에 주입된 전해질 용액의 조성을 표 1에 나타내었다.

표 1

성분	LiI (M)	MBII (M)	I ₂ (M)	t-bPyridine (M)	guanidinium thiocyanate (M)
샘플 1	0.02	0.6	0.04	0.28	0.05
샘플 2	—	0.6	0.03	0.5	0.1
샘플 3	0.04	0.005	0.02	0.5	—

<60> 표 1에서, MBII는 메틸부틸이미다졸륨 아이오다이드 (methylbutylimidazolium iodide)을 나타내고, t-bpyridine은 t-부틸 피리딘 (tertiary butylpyridine)을 나타낸다.

<62> 표 1에 나타낸 바와 같이, 샘플 1 및 샘플 2에는 전해질 용액에 유기 분자로서 구아니디늄 티오시아네이트 (guanidinium thiocyanate)를 각각 0.05 M 및 0.1 M의 양으로 첨가하였다. 구아니디늄 티오시아네이트는 각 샘플들의 TiO₂ 박막의 표면에서 염료가 흡착되지 않아 상기 전해질 용액과 접촉하는 부분과, 상기 FTO 기판의 표면에서 상기 TiO₂ 박막이 접촉되어 있지 않아 상기 전해질 용액과 접촉하는 부분 위에 자기조립되어 절연 보호막을 형성한다.

<63> 샘플 3에는 구아니디늄 티오시아네이트를 첨가하지 않았다.

<64> 예 2

<65> 광전환 효율 평가

<66> 예 1에서 제조된 샘플 1 내지 샘플 3 각각의 염료감응 태양전지들의 광전환 효율을 평가하기 위하여 다음과 같은 방법으로 광전압 및 광전류를 측정하였다. 이를 위하여, 소스미터 (Keithley 2400 SourceMeter[®])로 이루어지는 인공 태양광 조사장치 (solar simulator)를 이용하였다. 이 때, 광원으로는 제논 램프 (Xenon lamp, Oriel, 91193)를 사용하였다.

<67> 예 1에서 제조한 샘플 1 내지 샘플 3의 염료감응 태양전지들에 대하여 전압 특성 및 단락 전류를 평가하여 그 결과를 표 2에 나타내었다.

표 2

특성	Voc (V)	Jsc (mA/cm ²)	FF	Eff (%)
샘플 1	0.77	11	72	6.1
샘플 2	0.81	11.25	74	6.74
샘플 3	0.74	11.3	55	4.43

<68> 표 2에서, Voc는 개방 전압, Jsc는 단락 전류, FF는 채움 계수 (fill factor), 그리고 Eff는 효율 (efficiency)을 나타낸다.

<70> 표 2의 결과에서, 상기 TiO₂ 박막의 표면 및 상기 FTO 기판의 표면에 자기조립에 의해 절연 보호막을 형성하는

유기 분자가 포함되어 있는 전해질 용액을 주입한 샘플 1 및 샘플 2는 상기 유기 분자를 포함하지 않는 전해질 용액을 주입한 샘플 3에 비해 개방 전압 (Voc)이 모두 증가되었으며 효율(Eff)도 향상되었다.

<71> 이상, 본 발명을 바람직한 실시예를 들어 상세하게 설명하였으나, 본 발명은 상기 실시예에 한정되지 않고, 본 발명의 기술적 사상 및 범위 내에서 당 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의하여 여러가지 변형 및 변경이 가능하다.

도면의 간단한 설명

<72> 도 1은 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 염료감응 태양전지의 구성을 개략적으로 도시한 단면도이다.

<73> 도 2는 본 발명에 따른 염료감응 태양전지에 포함된 반도체 전극의 구성을 보다 상세히 도시한 일부 확대 단면도이다.

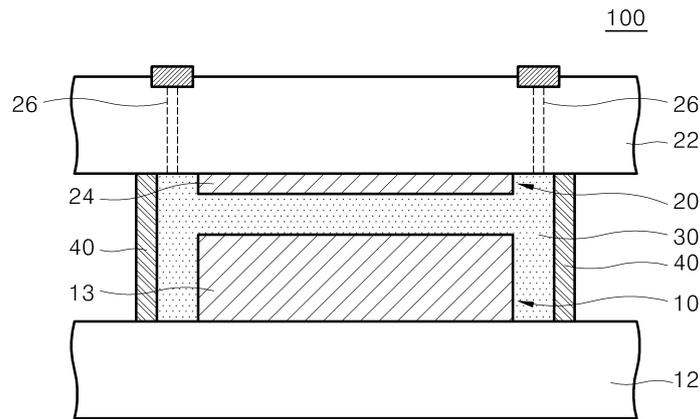
<74> 도 3은 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 염료 감응 태양전지의 제조 방법을 설명하기 위한 플로차트이다.

<75> <도면의 주요 부분에 대한 부호의 설명>

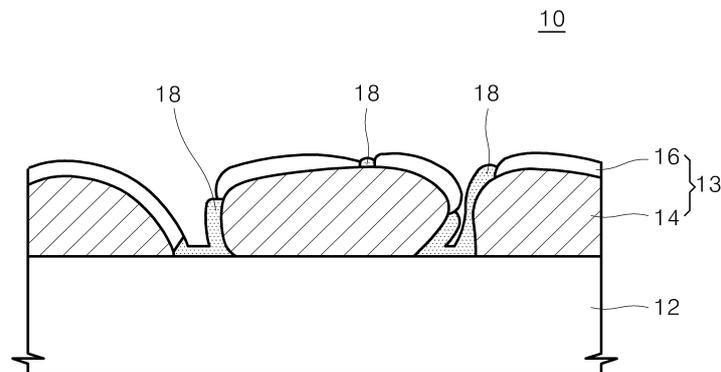
<76> 10: 반도체 전극, 12: 제1 전도성 기관, 13: 전자 전달층, 14: 금속산화물층, 16: 염료 분자층, 18: 절연 보호막, 20: 대향 전극, 22: 제2 전도성 기관, 24: 금속층, 26: 미세 구멍, 30: 전해질 용액, 40: 고분자층, 100: 염료감응 태양전지.

도면

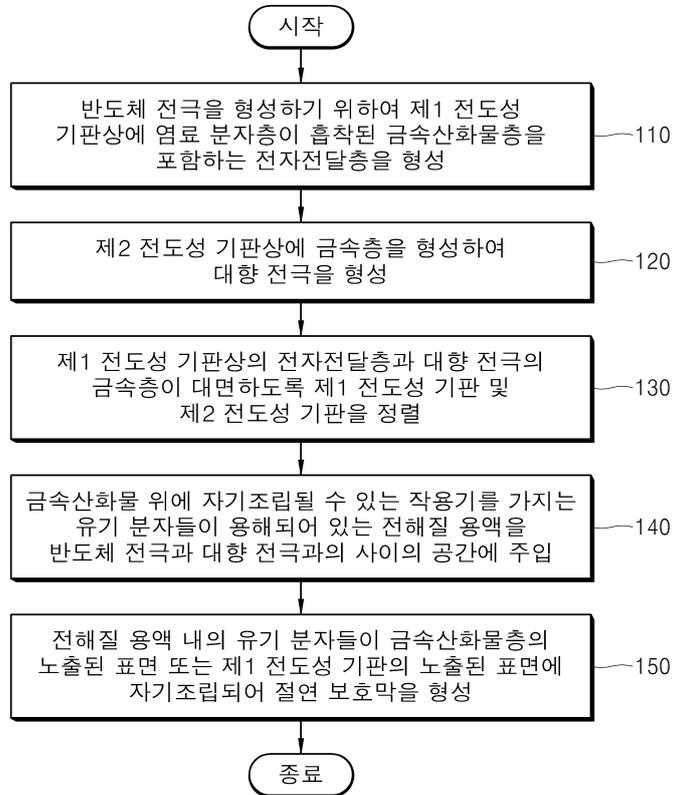
도면1



도면2



도면3



【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 요약서

【보정세부항목】 청구범위 제7항 내지 제8항의 청구항 말미

【변경전】

태양전지

【변경후】

태양전지