



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년05월06일

(11) 등록번호 10-1515820

(24) 등록일자 2015년04월22일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01L 31/18 (2006.01) H01L 31/0224 (2006.01)

H01L 31/042 (2014.01)

(21) 출원번호 10-2014-0040735

(22) 출원일자 2014년04월04일

심사청구일자 2014년04월04일

(56) 선행기술조사문헌

KR101362676 B1

KR1020120073514 A

JP2011204669 A

(73) 특허권자

국립대학법인 울산과학기술대학교 산학협력단

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

(72) 발명자

권태혁

울산 울주군 범서읍 구영로 101-7, 503동 1503호
(구영2차푸르지오)

(74) 대리인

특허법인 프렌즈드림

전체 청구항 수 : 총 9 항

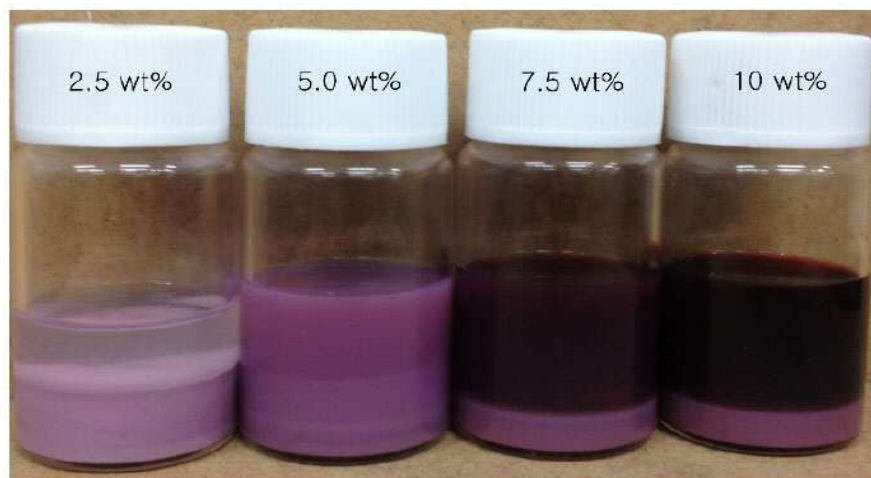
심사관 : 유병철

(54) 발명의 명칭 **염료를 미리 흡착한 나노입자 금속산화물을 이용한 스프레이 방식의 플렉시블 염료감응형 태양전지의 제조방법 및 이를 이용한 제조장치**

(57) 요약

본 발명은 a) 나노입자 금속산화물의 콜로이드 용액에 유기 염료 용액을 혼합하여 유기 염료가 나노입자 금속산화물에 나노입자 형태로 흡착되도록 하는 단계; 및 b) 상기 나노입자 금속산화물의 콜로이드 용액과 유기 염료 용액의 혼합용액을 플라스틱 기판 상에 분사시켜 전극을 생성하는 단계를 포함하는 플렉시블 염료감응형 태양전지의 제조방법에 관한 것이다.

대표도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1.120046

부처명 교육과학기술부

연구관리전문기관 교육과학기술부

연구사업명 UMI미래전략과제

연구과제명 플렉시블 염료감응형 태양전지용 유기 염료 개발

기 여 율 1/1

주관기관 국립대학법인 울산과학기술대학교 산학협력

연구기간 2012.09.01 ~ 2014.08.31

명세서

청구범위

청구항 1

a) 나노입자 금속산화물의 콜로이드 용액에 유기 염료 용액을 혼합하여 유기 염료가 나노입자 금속산화물에 나노입자 형태로 흡착되도록 하는 단계로써, 상기 나노입자 금속산화물에 대한 유기 염료의 포함비가 3.0 내지 7.0 중량%인 것을 특징으로 하는 단계; 및

b) 상기 나노입자 금속산화물의 콜로이드 용액과 유기 염료 용액의 혼합용액을 플라스틱 기관 상에 분사시켜 전극을 생성하는 단계를 포함하는 플렉시블 염료감응형 태양전지의 제조방법.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 금속산화물은 TiO_2 , ZnO 및 NiO로 이루어지는 군에서 선택되는 어느 하나 이상인 것을 특징으로 하는 플렉시블 염료감응형 태양전지의 제조방법.

청구항 3

청구항 1에 있어서,

상기 유기 염료는 루테늄(Ruthenim)계 염료, 티오펜(thiophene)계 염료, 카바졸(Carbazole)계 염료 및 페닐아민(Phenylamine)계 염료로 이루어지는 군에서 선택되는 어느 하나 이상인 것을 특징으로 하는 플렉시블 염료감응형 태양전지의 제조방법.

청구항 4

삭제

청구항 5

청구항 1에 있어서,

c) 고압 처리하는 단계를 더 포함하는 플렉시블 염료감응형 태양전지의 제조방법.

청구항 6

청구항 1에 있어서,

상기 c) 단계의 고압 처리는 CIP(Cold Isotactic Pressure) 공정인 것을 특징으로 하는 플렉시블 염료감응형 태양전지의 제조방법.

청구항 7

청구항 6에 있어서,

상기 CIP 공정의 압력은 100 내지 300Mpa인 것을 특징으로 하는 플렉시블 염료감응형 태양전지의 제조방법.

청구항 8

나노입자 금속산화물의 콜로이드 용액과 유기 염료 용액의 혼합용액을 분사하는 분사부; 및
 상기 혼합 용액의 분사 방향을 조절하는 기체분사부;를 포함하고,
 상기 혼합용액의 나노입자 금속산화물에 유기 염료가 나노입자 형태로 상기 나노입자 금속산화물에 대해 3.0 내지 7.0 중량% 만큼 미리 흡착되어 있는 플렉시블 염료감응형 태양전지의 제조장치.

청구항 9

청구항 8에 있어서,
 상기 금속산화물은 TiO₂, ZnO 및 NiO로 이루어지는 군에서 선택되는 어느 하나 이상인 것을 특징으로 하는 플렉시블 염료감응형 태양전지의 제조장치.

청구항 10

청구항 8에 있어서,
 상기 유기 염료는 루테늄(Ruthenim)계 염료, 티오펜(thiophene)계 염료, 카바졸(Carbazole)계 염료 및 페닐아민(Phenylamine)계 염료로 이루어지는 군에서 선택되는 어느 하나 이상인 것을 특징으로 하는 플렉시블 염료감응형 태양전지의 제조장치.

청구항 11

삭제

발명의 설명

기술분야

[0001] 본 발명은 염료를 미리 흡착한 나노입자 금속산화물을 이용한 스프레이 방식의 플렉시블 염료감응형 태양전지의 제조방법 및 이를 이용한 플렉시블 염료감응형 태양전지의 제조장치에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 최근 실리콘 태양전지 모듈 가격인하로 효율 및 가격 경쟁력을 갖춘 친환경 에너지로 더욱 급부상하고 있다. 하지만 실리콘 태양전지는 태양 입사각에 따라 급격한 효율 변화, 투명성 확보 어려움, 실내에서 사용 시 효율이 급격히 감소하는 문제점 등이 있어, 이러한 문제점을 해결하고 효율 극대화하기 위하여 염료감응형 태양전지가 사용되고 있다.

[0003] 이러한 플렉시블 염료감응 태양 전지(DSC)는 광범위한 잠재력 때문에 상당한 주목을 받았다. 플렉시블 염료감응 태양 전지는 무선 센서, 모바일 전자 기기뿐만 아니라, 건물 일체형 태양 광 모듈의 전원으로 실내 응용 프로그램에 더 적합한 것으로 간주된다. 이는 염료감응 태양 전지에 사용되는 염료의 스펙트럼이 600 nm 이하에서 스펙트럼의 상당 부분이 창을 통해 형광등과 백열등과 간접 확산 햇빛 등의 실내 광원의 스펙트럼과 잘 맞기 때문이다. 반면, 600nm 이상의 실외 스펙트럼의 상당한 부분은 결정질 실리콘 태양 전지의 스펙트럼과 매우 유사하다.

[0004] 이러한 야외 조건이, 유기 태양 전지에 비해 실리콘 태양 전지의 높은 효율에 대한 이유 중 하나가 될 수 있다. 염료감응 태양 전지는 또한 건축 장치를 위한 매우 유망한 장점 중 하나이다. 태양의 빛을 선택적인 스펙트럼 영역을 흡수 하기 위해 적절한 염료의 선택에 의해 멀티 컬러 장치로 제조 될 수 있다. 염료감응 태양 전지의 또 다른 특징은 매우 고유한 특성인 유연성과 투명성이다. 결과적으로, 염료감응 태양 전지의 투명성은, 경쟁자인 비정형성 실리콘 태양 전지의 투명성에 비해서 높을 수 있다.

- [0005] 하지만, 염료감응 태양 전지는 롤-투-롤 공정을 사용한 대량의 연속적 생산에 있어서, 고유의 장벽이 있다. 염료감응형 태양 전지는 TiO₂ 페이스트를 제조한 후, 이를 FTO 기판 위에서 스크린 프린팅 방법을 통해 필름 제작 후 밤새 건조 및 소결한 후, TiO₂ 필름을 유기 염료가 녹아 있는 용액 속에 침착시켜, 유기 염료가 TiO₂ 필름 속으로 흡착이 되도록 하여 제작한다.
- [0006] 그러나 상기와 같은 제조 방법에 의하면, 450 °C 이상의 고온 소결 과정을 통하여, TiO₂ 나노 분말 간의 더 나은 전기 접촉을 달성하고, 유기 바인더를 제거 하는데 있어서 필수적이거나, 높은 온도에서 이 소결 과정은 기관에서 수행되는 플렉시블 폴리머와 양립할 수 없다. 이는 이들이 150 °C를 초과하는 온도는 허용하지 않기 때문이다.
- [0007] 또한, TiO₂ 전극 사이의 기공에 염료의 침투에 적어도 몇 시간이 필요한 침지 공정도 문제이다. 염료감응 태양 전지의 디바이스 제조가 TiO₂ 표면에 고밀도 염료 분자에 대해 침지 공정을 사용하게 되어 있으나, 불행하게도, 이러한 공정은 신속한 생산에 적합 하지 않다. 또한, 침지 처리는 심지어 장치 성능 및 재현성을 위한 중요한 요소 중 하나와 동일한 조건에서, 이산화 티탄 전극의 염료의 양을 제어 하는 것도 매우 어렵다. 예를 들어, TiO₂에 더 적은 양의 염료는 저 전류 밀도를 야기하고, TiO₂에 너무 많은 염료는 자기 담금질에 따른 디바이스의 성능의 감소를 야기할 수 있다. 그러나 침지 공정을 제외하고는, 플렉시블 염료감응 태양 전지 장치에 대한 연구 또는 대체 공정이 없었다.
- [0008] 따라서, 이러한 문제점을 해결할 수 있는 새로운 제조 방법에 대한 연구가 필요한 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0009] (특허문헌 0001) KR 10-2009-0010309

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0010] 본 발명은 장시간 침지시키는 공정 없이 제작할 수 있는 제조방법을 이용하여 디바이스의 제작시간을 단축할 수 있을 뿐만 아니라, 간단한 공정에 의하더라도 염료의 흡착량을 쉽게 조절할 수 있는 새로운 플렉시블 염료감응형 태양전지의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0011] 상기와 같은 목적을 위하여,
- [0012] 본 발명은 a) 나노입자 금속산화물의 콜로이드 용액에 유기 염료 용액을 혼합하여 유기 염료가 나노입자 금속산화물에 나노입자 형태로 흡착되도록 하는 단계; 및
- [0013] b) 상기 나노입자 금속산화물의 콜로이드 용액과 유기 염료 용액의 혼합용액을 플라스틱 기판 상에 분사시켜 전극을 생성하는 단계를 포함하는 플렉시블 염료감응형 태양전지의 제조방법을 제공한다.
- [0014] 또한, 본 발명은 나노입자 금속산화물의 콜로이드 용액과 유기 염료 용액의 혼합용액을 분사하는 분사부; 및
- [0015] 상기 혼합 용액의 분사 방향을 조절하는 기체분사부;를 포함하고,
- [0016] 상기 혼합용액의 나노입자 금속산화물에 유기 염료가 나노입자 형태로 미리 흡착되어 있는 플렉시블 염료감응형 태양전지의 제조장치를 제공한다.

발명의 효과

- [0017] 본 발명의 플렉시블 염료감응형 태양전지의 제조방법에 의하면,
- [0018] 스프레이를 이용하여 분사하는 방법이므로, 장시간 염료를 흡착하여야 하는 종래의 기술에 비하여 디바이스 제작 시간을 획기적으로 단축하여 대량 생산이 가능할 뿐만 아니라, 흡착되는 양의 조절이 불가능했던 종래 기술과 달리, 비교적 간단한 공정에 의해 스프레이 방법으로 염료와 금속산화물을 플라스틱 기판에 분사시켜 염료 흡착량 조절이 가능하다는 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

- [0019] 도 1은 염료의 포함량에 따른 산화 티타늄 현탁액을 나타낸 사진이다.
- 도 2는 본 발명의 산화 티타늄 전극의 두께에 따른 PCE 값을 나타낸 그래프이다.
- 도 3은 본 발명의 플렉시블 염료감응형 태양전지의 제조방법의 모식도이다.
- 도 4는 실시예 1에 의하여 제조된 플렉시블 염료감응형 태양전지의 일례를 나타낸 사진이다.
- 도 5는 실시예 1 및 비교예 1에 플렉시블 염료감응형 태양전지의 표면을 촬영한 SEM 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0020] 이하, 본 발명의 플렉시블 염료감응형 태양전지의 제조방법을 상세히 설명한다.
- [0021] 본 발명의 플렉시블 염료감응형 태양전지의 제조방법은,
- [0022] a) 나노입자 금속산화물의 콜로이드 용액에 유기 염료 용액을 혼합하여 유기 염료가 나노입자 금속산화물에 나노입자 형태로 흡착되도록 하는 단계; 및
- [0023] b) 상기 나노입자 금속산화물의 콜로이드 용액과 유기 염료 용액의 혼합용액을 플라스틱 기판 상에 분사시켜 전극을 생성하는 단계를 포함한다.
- [0024] 스프레이 코팅 기술을 사용하여 염료감응형 태양전지를 제조하는 종래의 연구는 TiO₂, 수열 합성된 나노 입자, Li 도핑된 NiO 필름, 카본 나노튜브, 코발트 나노 크리스탈 잉크 등에 내장된 고분자 나노 섬유(polymer nanofiber) 등을 사용하여 낮은 온도에서 전극을 제조하는 것에만 초점이 맞춰졌다. 하지만, 본 발명에서는 성막 방법으로서 스프레이의 장점을 이용하여, 염료의 전처리 기술을 이용하는 염료감응형 태양전지의 새로운 간단한 제조 방법을 제안한다.
- [0025] 이하, 본 발명의 플렉시블 염료감응형 태양전지의 제조방법을 각 단계별로 살펴본다.
- [0026] 먼저, 본 발명의 플렉시블 염료감응형 태양전지의 제조방법은 나노입자 금속산화물의 콜로이드 용액에 유기 염료 용액을 혼합하여 유기 염료가 나노입자 금속산화물에 나노입자 형태로 흡착되도록 하는 a) 단계를 포함한다.
- [0027] 본 발명의 플렉시블 염료감응형 태양전지의 제조방법은 유기 염료를 나노입자 금속산화물에 전처리하여, 유기 염료가 코팅된 금속산화물을 이용하는 것으로서, 기판 상에, 예를 들어 플렉시블 인듐-주석 산화물 코팅 폴리 에틸렌 나프탈레이트(ITO-PEN)에 뿌려지기 전에, 유기 염료가 코팅된 금속 산화물을 제조한 후, 이를 이용하여 염료 코팅 금속 산화물 전극을 즉시 제조할 수 있다. 이 때, 금속 산화물 전극 상의 염료의 양은, 금속산화물 나노 분말과 혼합되는 염료 용액의 양에 의하여 조절될 수 있다.

- [0028] 상기 금속산화물은 TiO_2 , ZnO 및 NiO로 이루어지는 군에서 선택되는 어느 하나 이상인 것을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0029] 상기 유기 염료는 루테늄계 (Ruthenim) 염료, 티오펜계 (thiophene) 염료, 카바졸계 (Carbazole) 염료 및 페닐아민계 (Phenylamine) 염료로 이루어지는 군에서 선택되는 어느 하나 이상인 것을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0030] 상기 루테늄계 (Ruthenim) 염료로 루테늄을 포함하고 있는 유기 염료라면 특별한 제한은 없다.
- [0031] 상기 티오펜계 (thiophene) 염료로 티오펜을 포함하고 있는 유기 염료라면 특별한 제한은 없다.
- [0032] 상기 카바졸계 (Carbazole) 염료로 카바졸을 포함하고 있는 유기 염료라면 특별한 제한은 없다.
- [0033] 상기 페닐아민계 (Phenylamine) 염료로 페닐아민을 포함하고 있는 유기 염료라면 특별한 제한은 없다.
- [0034] 상기 나노입자 금속산화물에 대한 유기 염료의 포함비가 3 내지 7 중량%인 것이 염료의 손실 없이 금속 산화물 나노 입자에 흡수되어 가장 바람직하다. 상기 유기 염료의 포함비가 3 중량% 미만이면 충분한 흡착이 이뤄지지 않는 문제가 있고, 7 중량%를 초과하는 경우에는 염료 코팅된 금속산화물의 나노입자가 창백하고 어두운 검은색을 가지게된다.
- [0035] 상기 플라스틱 기판은 특별한 제한은 없으나, 바람직하게는 인듐-주석 산화물 코팅 폴리에틸렌 나프탈레이트 (ITO-PEN) 및 폴리에틸렌 테레프탈레이트 (ITO-PET)로 이루어지는 군에서 선택되는 어느 하나 이상인 것을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0036] 이 후, 본 발명의 플렉시블 염료감응형 태양전지의 제조방법은 상기 나노입자 금속산화물의 콜로이드 용액과 유기 염료 용액의 혼합용액을 플라스틱 기판 상에 분사시켜 전극을 생성하는 b) 단계를 포함한다.
- [0037] 본 발명은 상기와 같이 나노입자 금속 산화물에 염료를 미리 흡착시킨 후, 이를 이용하여 염료 코팅 금속 산화물 전극을 즉시 제조할 수 있기 때문에, 종래 기술과 같은 장시간의 침지 과정이 필요하지 않을 뿐 아니라, 금속 산화물 전극의 제조도 간단해 진다.
- [0038] 따라서, 본 발명의 제조방법에 의하여 제조되는 염료감응형 태양 전지 전극은 간단히 20 분 미만의 시간 내에, 10cm X 1cm의 크기(dimension)로 ITO-PEN 상에 염료감응형 태양전지 전극을 구성할 수 있다.
- [0039] 또한, 본 발명의 플렉시블 염료감응형 태양전지의 제조방법은, 롤-투-롤 공정에 의해 플렉시블 염료감응형 태양 전지의 대량 생산을 고려하여, 양호한 기계적 안정성과 높은 전기전도성을 갖는 고품질의 나노입자 금속산화물의 제조를 위하여, 고압 처리하는 단계 c)를 더 포함할 수 있다.
- [0040] 본 발명은 상기 c) 단계의 고압 처리로서 바람직하게는 CIP(Cold Isotactic Pressure) 공정을 이용할 수 있다. 이러한 CIP 공정에 의하여 제조된 금속산화물 전극의 물성 값은 유기 바인더와 열 처리가 없이도 플렉시블 염료 감응형 태양전지 의 요구에 호환되는 것으로 알려졌다. 상기 CIP 공정의 압력은 100 내지 300Mpa인 것이 바람직하다.
- [0041] 또한, 본 발명은 상기 제조방법을 위한 플렉시블 염료감응형 태양전지의 제조장치를 제공한다.

[0042] 상기 제조장치는 나노입자 금속산화물의 콜로이드 용액과 유기 염료 용액의 혼합용액을 분사하는 분사부; 및
 [0043] 상기 혼합 용액의 분사 방향을 조절하는 기체분사부;를 포함하고,
 [0044] 상기 혼합용액의 나노입자 금속산화물에 유기 염료가 나노입자 형태로 미리 흡착되어 있는 것을 특징으로 한다.
 상기 제조장치의 개략도는 도 3과 같다.

[0045] 본 발명에 따른 장치는, 예를 들어 도 3에서와 같이, 나노입자 금속산화물의 콜로이드 용액과 유기 염료 용액의 혼합용액을 분사하는 방식을 취하고 있다. 즉 나노입자 금속산화물의 콜로이드 용액과 유기 염료 용액을 미리 혼합하여, 나노입자 금속산화물에 유기 염료가 나노입자 형태로 미리 흡착된 후, 이를 분사시켜 전도성 고분자 필름(ITO-PEN) 위에 일정한 형태로 필름을 형성할 수 있다. 이 때, 기체가스를 이용하여 분사의 방향을 제어한다. 상기 기체는 이에 제한하지는 않지만, 일반적인 공기, 이산화탄소, 헬륨, 질소 등을 사용할 수 있고, 가장 바람직하게는 질소일 수 있다.

[0046] 이하 본 발명을 실시예에 기초하여 더욱 상세하게 설명하지만, 하기에 개시되는 본 발명의 실시 형태는 어디까지 예시로써, 본 발명의 범위는 이들의 실시 형태에 한정되지 않는다. 본 발명의 범위는 특허청구범위에 표시되었고, 더욱이 특허 청구범위 기록과 균등한 의미 및 범위 내에서의 모든 변경을 함유하고 있다.

[0047] **실시예**

[0048] **실시예: 플렉시블 염료감응형 태양전지의 제조**

[0049] [실시예 1]: 전 처리 염료 흡착 공정

[0050] 25g의 에탄올 내에 0.658g의 P- 25 (TiO₂) 현탁액을 넣은 후, 각각 16.5mg(2.5%), 33mg(5.0%), 49.5mg(7.5%) 및 66mg(10.0%)의 N719를 첨가하여, TiO₂ 나노 분말에 흡착된 염료를 즉시 얻었다. 상기 4개의 염료의 모습으로도 1에 나타내었다.

[0051] 이 때, TiO₂ 콜로이드 용액에 N719를 첨가함에 따라서, TiO₂ 나노 입자가 하얀색에서 분홍색으로 즉시 변화하는데, 이것이 염료의 흡착 때문이다.

[0052] 따라서, 침지 공정에 긴 시간이 소요되는 이유가, TiO₂ 나노 입자에 염료가 흡착되는 시간이 아니라, 염료가 TiO₂ 나노 분말의 기공을 통해 TiO₂ 전극의 깊숙이 통과하는 것과 관련된 것이라는 점을 이해할 수 있었다. 도 1은 솔루션에 남아있는 염료 때문에, 7.5 및 10 중량% 염료 코팅된 TiO₂ 나노 입자가 각각 창백하고 어두운 검은색을 갖는 것을 보여준다. 반면에 2.5 중량 % 염료 코팅된 TiO₂는, TiO₂ 나노 입자에 적은 양의 염료가 있기 때문에 5 중량%의 TiO₂ 나노 입자에 비해 비교적 선명한 핑크 색상을 보여준다.

[0053] TiO₂나노 분말에 5 중량% 전처리 코팅 염료만이 솔루션에 남아있는 염료와 동질의 포화 현탁액을 얻었다. 이 결과는 염료가 손실 없이 완전히 TiO₂ 나노 입자에 흡수되는 것을 의미한다.

[0054] 따라서, 본 실시예 1에서는 5 중량%의 염료가 코팅된 TiO₂ 나노 입자가 포함된 혼합 용액을 사용하여, 100℃에서 ITO-PEN 상에 분사하여 플렉시블 TiO₂ 전극을 제조하였다. 상기 분사 시에 질소 가스를 이용하여 분사의 방향을 제어하였다. 이 후, 200Mpa에서 10분간 CIP 공정에 의하여 처리한 후 많은 수의 다층막 증착을 조절하여, 2, 4, 6, 8, 10 및 18um의 염료 코팅 TiO₂ 전극을 얻었다. 얻어진 플렉시블 TiO₂ 전극을 도 4에 나타냈다.

[0055] 장치를 제조 하기 전에, 프레스된 염료 코팅된 TiO₂ 전극을 CH₂Cl₂ 용액에 이어 에탄올 용액에 1시간 동안 침지시켜, CIP 공정 동안의 염료의 분해를 시험하였으나, 염료의 분해물의 용해에 의해 파생 된 각 솔루션의 색깔의 변화를 찾을 수 없었다.

[0056] 이 후, 아세트 니트릴과 3-메톡시프로피오니트릴이 부피비 1:1로 섞인 용매에 0.04M의 I₂, 0.4M의 Tetrabutylammonium iodide, 0.4M의 요오드화 리튬, 0.3M의 N-methylbenzimidazole이 포함된 전해액에서, Pt/ITO-PEN을 염료 코팅 TiO₂/ITO-PEN에 접합하여 염료감응형 태양전지를 구성하였다. 상기 전해액은 모세관 현상에 의해 전극 사이에 채워졌다.

[0057] **[비교예 1]: 침지형 염료 흡착 공정**

[0058] ITO-PEN (사이즈; 10cm*1cm) 에 플렉시블 TiO₂ 전극을 100℃에서 0.2 ml/분의 분사 속도로 EtOH 내의 2.5 중량%의 TiO₂(P-25 나노 분말)를 사용하여 제조하였다. 이 때, 두께가 30um의 TiO₂ 전극을 얻을 때까지 멀티 증착 (Multidepositions)이 계속 수행되었다. 이 후, 제조된 TiO₂ 전극을 진공에서 비닐 봉투에 밀봉되었고, 이 후, 10분간 200Mpa에서 CIP 공정에 의하여 처리하였다. 상기 CIP 처리에 의해, TiO₂ 막의 두께는 CIP 처리 이전에 비해 약 1/3 정도(약 10 μm) 감소되었다. 이러한 스프레이 증착에 의해 제조된 플렉시블 TiO₂ 전극을 도 4에 나타냈다.

[0059] 이 후, ITO-PEN 상의 플렉시블 TiO₂ 전극은, ITO-PEN 상에 염료 코팅 TiO₂ 전극을 만들기 위하여 0.1mM의 N719 에탄올 용매에 하룻밤 동안 침지하였다. 이 후, 아세트 니트릴과 3-메톡시프로피오니트릴이 부피비 1:1로 섞인 용매에 0.04M의 I₂, 0.4M의 4-tert-butylpyridine, 0.4M의 요오드화 리튬, 0.3M의 N-methylbenzimidazole이 포함된 전해액에서, Pt/ITO-PEN을 염료 코팅 TiO₂/ITO-PEN에 접합하여 염료감응형 태양전지를 구성하였다. 상기 전해액은 모세관 현상에 의해 전극 사이에 채워졌다.

[0060] **실험예**

[0061] **염료감응형 태양전지의 성능 확인**

[0062] 1) 두께에 따른 성능 비교

[0063] 상기 실시예 1에서, CIP 공정에 의하여 처리한 후 많은 수의 다층막 증착을 조절하여, 2, 4, 6, 8, 10 및 18um의 염료 코팅 TiO₂ 전극을 제조하여, 이를 이용하여 제조한 염료감응형 태양전지의 디바이스 성능을 Pt/ITO-PEN 및 염료 코팅 TiO₂/ITO-PEN 간에 적절한 밀봉 없이 개방 셀 구조에서 즉시 측정하여 PCE 값을 구하여, 도 2에 나타내었다.

[0064] 도 2에 나타난 바와 같이, 장치의 성능은 일반적으로 두께의 증가에 따라서 2%에서 3.4%로 증가하고, 10 μm를 넘으면 감소하기 시작 것으로 나타났다. 최고의 막 두께는 PCE가 3.4%인 8~10um 인 것을 알 수 있다.

[0065] 2) 실시예와 비교예의 태양전지의 성능 비교

[0066] 상기 실시예 1 및 비교예 1에서 제조된, TiO₂ 막의 두께가 8μm의 동일한 두께를 갖는 염료감응형 태양전지의 디바이스 성능을 Pt/ITO-PEN 및 염료 코팅 TiO₂/ITO-PEN 간에 적절한 밀봉 없이 개방 셀 구조에서 즉시 측정하여 표 1에 나타내었다.

표 1

[0067]

| | Film thickness(μm) | V _{oc} (mV) | J _{sc} (mA/cm ²) | ff | PCE (%) |
|-------|--------------------|----------------------|---------------------------------------|------|---------|
| 비교예 1 | 8 | 736 | 10.9 | 0.59 | 4.7 |
| 실시예 1 | 8 | 648 | 8.10 | 0.65 | 3.4 |

[0068] 실시예 1에서 제조된 플렉시블 염료감응형 태양전지 장치는 단락 광전류 밀도 (short-circuit photocurrent density; J_{sc})가 8.1 mA/cm², 개방 전압(open-circuit voltage; V_{oc})가 648 mV, FF(fill factor)가 0.65에서 photo-conversion efficiency(PCE)가 3.4%로 나타났다.

[0069] 비교예 1에서 제조된 플렉시블 염료감응형 태양전지 장치는, 단락 광전류 밀도 (short-circuit photocurrent density; J_{sc})가 10.9 mA/cm², 개방 전압(open-circuit voltage; V_{oc}) of 736 mV, FF(fill factor)가 0.59에서 photo-conversion efficiency(PCE)가 4.7%인 것으로 측정되었다.

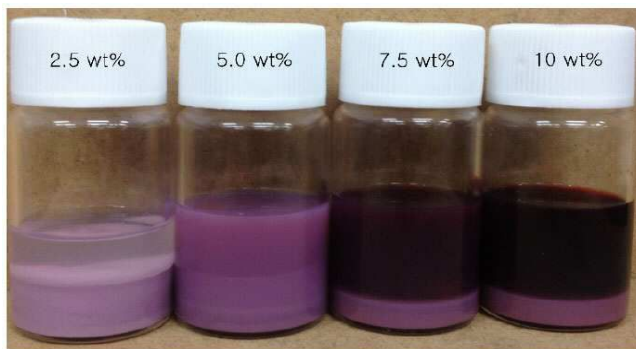
[0070] 또한, 비교예 1에 의하여 제조된 염료 코팅 TiO₂의 표면 이미지(a 및 b) 및 실시예 1에 의하여 제조된 염료 코팅 TiO₂의 표면 이미지 (c 및 d)를 주사 전자 현미경(SEM)을 통해 촬영하여 도 5에 나타내었다.

[0071] 상기 결과를 통하여 볼 때, 실시예 1의 효율은, 종래의 침지 과정에 의해 만든 장치의 효율의 73 %에 달했다.

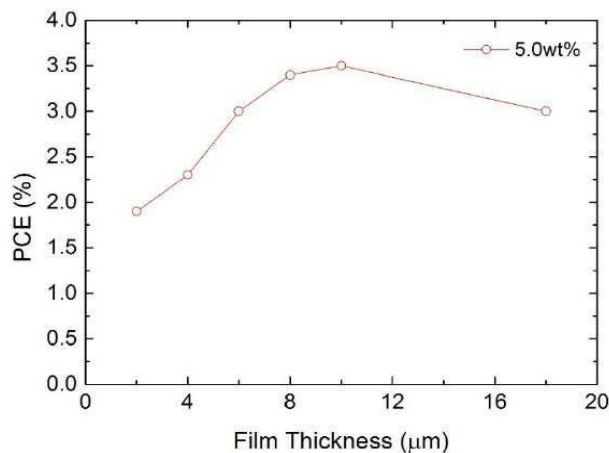
[0072] 즉, 본 발명에 의하여 제조된 플렉시블 염료감응형 태양전지 장치는 종래의 침지 공정에 의하여 제조된 것 보다 약간 낮은 효율을 갖지만, 본 발명은 침지 공정의 긴 시간을 필요로 하지 않고, TiO₂ 전극의 제조를 위한 높은 온도의 소결 공정 역시 필요로 하지 않는다는 점에서 볼 때, 이러한 장점을 통하여, 본 발명의 스프레이 코팅 공정이 대량 생산과 대면적 장치 제조에 매우 유망하다는 것을 알 수 있다.

도면

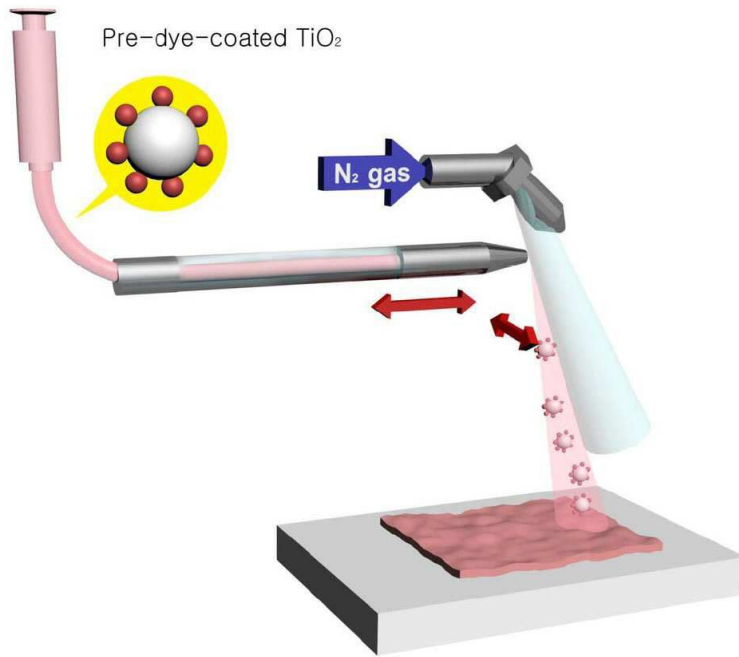
도면1



도면2



도면3



도면4



도면5

