

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국



(43) 국제공개일
2010년 12월 23일 (23.12.2010)

PCT

(10) 국제공개번호
WO 2010/147427 A2

- (51) 국제특허분류:
C09B 49/06 (2006.01) H01L 31/042 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2010/003949
- (22) 국제출원일: 2010년 6월 18일 (18.06.2010)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2009-0055226 2009년 6월 19일 (19.06.2009) KR
10-2009-0055222 2009년 6월 19일 (19.06.2009) KR
10-2010-0057784 2010년 6월 17일 (17.06.2010) KR
- (71) 출원인 (US 을(를) 제외한 모든 지정국에 대하여): 주식회사 동진세미켐 (DONGJIN SEMICHEM CO., LTD.) [KR/KR]; 인천 서구 가좌동 472-2, 404-205 Incheon (KR).
- (72) 발명자: 곽
- (75) 발명자/출원인 (US 에 한하여): 배호기 (BAE, Ho-gi) [KR/KR]; 경기도 평택시 안중읍 현화리 820-1 이화마을 건영캐스빌 105-1103, 451-781 Gyeonggi-Do (KR). 안현철 (AN, Hyun-Cheol) [KR/KR]; 경기도 화성시 양감면 요당리 387-6, 445-931 Gyeonggi-Do (KR). 이종찬 (LEE, Chong Chan) [KR/KR]; 충청북도 청원군 오창읍 각리 637-1(34/6) 한라비발디아파트 811-1204, 363-781 Chungcheongbuk-Do (KR).

(74) 대리인: 원영호 (WON, Young-ho); 서울 강남구 역삼동 642-6 성지하이츠 3 차빌딩 407 호, 135-717 Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

- 국제조사보고서 없이 공개하며 보고서 접수 후 이를 별도 공개함 (규칙 48.2(g))

(54) Title: NOVEL ORGANIC DYE AND PREPARATION METHOD THEREOF

(54) 발명의 명칭: 신규한 유기염료 및 이의 제조방법

(57) Abstract: The present invention relates to a novel organic dye for a dye-sensitized photoelectric conversion device, and a preparation method thereof. The organic dye according to the present invention is used as a dye-sensitized photoelectric conversion device in a dye-sensitized solar cell (DSSC) and provides improved molar absorptivity, Jsc (short circuit photocurrent density) and photoelectric conversion efficiency when compared with known dyes, thereby being capable of remarkably improving the efficiency of the solar cell.

(57) 요약서: 본 발명은 신규한 염료증감 광전변환소자용 유기염료 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 본 발명에 따른 유기염료는 염료감응태양전지(dye-sensitized solar cell, DSSC)에 염료증감 광전변환소자로서 사용되어 종래의 염료보다 향상된 몰흡광계수, Jsc(단회로 광전류 밀도) 및 광전기 변환효율을 나타내어 태양전지의 효율을 크게 향상시킬 수 있다.



WO 2010/147427 A2

명세서

발명의 명칭: 신규한 유기염료 및 이의 제조방법

기술분야

- [1] 본 발명은 염료감응태양전지(dye-sensitized solar cell, DSSC)에 사용되는 신규한 염료증감 광전변환소자용 유기염료 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 1991년도 스위스 국립 로잔 고등기술원 (EPFL)의 마이클 그라첼(Michael Gratzel) 연구팀에 의해 염료감응 나노입자 산화티타늄 태양전지가 개발된 이후 이 분야에 관한 많은 연구가 진행되고 있다. 염료감응태양전지는 기존의 실리콘계 태양전지에 비해 효율이 높고 제조단가가 현저히 낮기 때문에 기존의 비정질 실리콘 태양전지를 대체할 수 있을 것으로 기대된다. 실리콘 태양전지와 달리 염료감응태양전지는 가시광선을 흡수하여 전자-홀(hole) 쌍을 생성할 수 있는 염료와, 생성된 전자를 전달하는 전이금속 산화물을 주 구성 재료로 하는 광전기화학적 태양전지이다.
- [3] 종래 염료감응태양전지의 염료로서 높은 광전기 전환효율을 나타내는 루테늄 금속 착체가 널리 사용되어 왔다. 그러나, 이 루테늄 금속 착체는 가격이 너무 비싸다는 단점이 있었다.
- [4] 최근, 흡광효율, 산화환원 반응 안정성 및 분자내 전하-전달(charge-transfer, CT)계 흡수의 측면에서 우수한 물성을 나타내는 금속을 함유하지 않은 유기염료가, 고가의 루테늄 금속 착체를 대체하여 염료감응태양전지용 염료로서 사용될 수 있음이 발견되어, 금속을 함유하지 않는 유기염료에 대한 연구가 중점적으로 이루어지고 있다.
- [5] 유기염료는 일반적으로 π -결합 유닛에 의해 연결되는 전자 공여체(electron donor)-전자 수용체(electron acceptor) 잔기의 구조를 갖는다. 대부분의 유기염료에서, 아민 유도체가 전자 공여체의 역할을 하고, 2-시아노아크릴산 또는 로다닌 잔기가 전자 수용체의 역할을 하며, 이 두 부위는 메타인 유닛 또는 티오펜 체인과 같은 π -결합 시스템에 의해 연결된다.
- [6] 일반적으로, 전자 공여체인 아민 유닛의 구조적 변화를 통해 청색 쪽으로 쉬프트(shift)된 흡광 스펙트럼을 유도하는 등의 전자 특성을 변화시키고, π -결합 길이의 변화를 통해 흡광 스펙트럼과 산화환원 전위(redox potential)를 조절할 수 있다.
- [7] 그러나, 이제까지 알려진 대부분의 유기염료는 루테늄 금속 착체 염료에 비해 낮은 변환효율과 낮은 구동 안정성을 나타내기 때문에, 이러한 전자 공여체와 수용체의 종류 또는 π -결합 길이를 변화시킴으로써, 종래 유기염료들에 비해 현저히 향상된 몰흡광계수를 가지며 높은 광전기 변환효율을 나타내는 새로운 염료를 개발하려는 노력이 지속되고 있는 실정이다.

발명의 상세한 설명

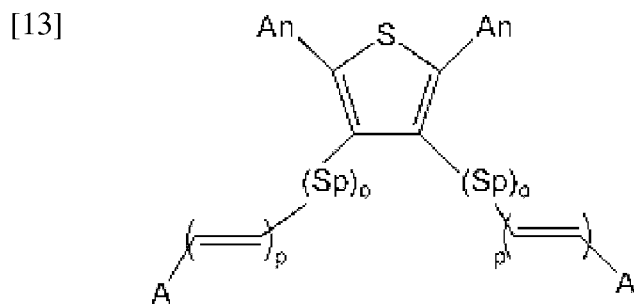
기술적 과제

- [8] 본 발명의 목적은 종래의 금속 착체 염료보다 향상된 흡광계수 및 광전기 변환효율을 나타내어 염료감응태양전지의 효율을 크게 향상시킬 수 있는 염료증감 광전변환소자용 유기염료를 제공하는 것이다.
- [9] 본 발명의 다른 목적은 상기 유기염료의 제조방법을 제공하는 것이다.
- [10] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 유기염료를 포함하여 현저히 향상된 광전기 변환효율을 나타내며, J_{sc} (단회로 광전류 밀도, short circuit photocurrent density)와 흡광계수가 우수한 염료증감 광전변환소자, 및 이를 포함하여 효율이 현저히 향상된 태양전지를 제공하는 것이다.

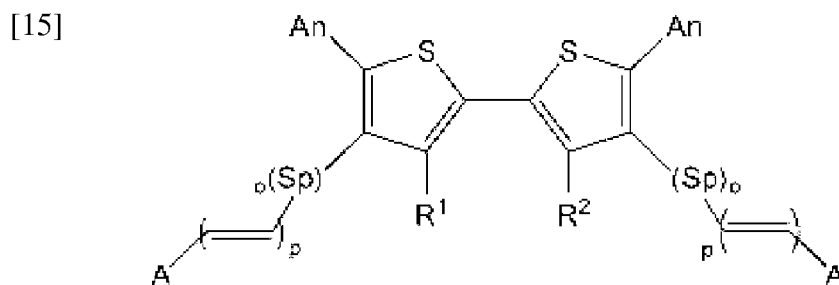
과제 해결 수단

- [11] 상기 목적에 따라, 본 발명은 하기 화학식 1 또는 2로 표시되는 염료증감 광전변환소자용 유기염료를 제공한다:

[12] [화학식 1]



[14] [화학식 2]

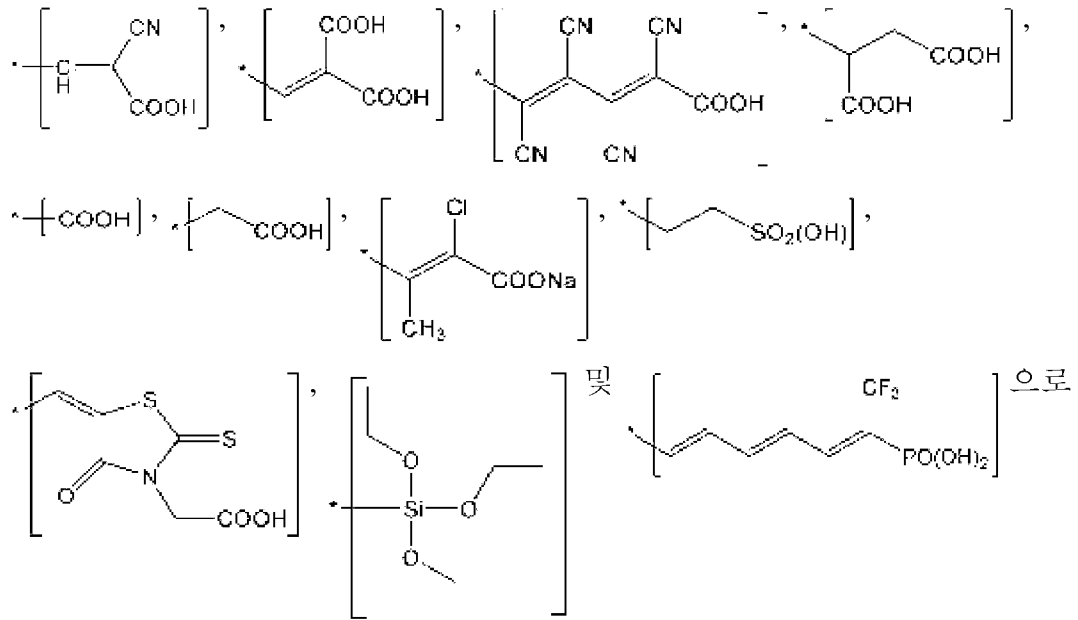


[16] 상기 식에서,

[17] A는
$$\left[\text{Ar}_1 - \text{N} \begin{matrix} \text{Ar}_2 \\ \text{Ar}_3 \end{matrix} \right]^*$$
 이고, 이때 Ar_1 내지 Ar_3 은 각각 독립적으로 치환 또는

비치환된 $\text{C}_6\text{-C}_{50}$ 의 아릴기이거나, 또는 Ar_1 내지 Ar_3 중 적어도 둘 이상은 서로 연결되어 N와 함께 헤테로 환을 형성할 수 있으며,

[18]

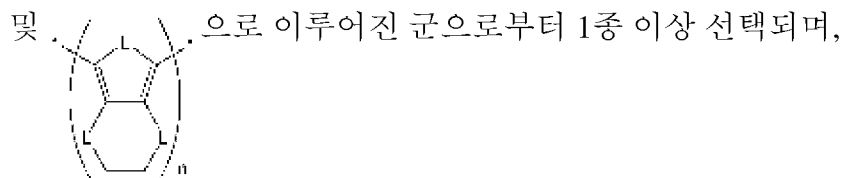


이루어진 군에서 선택되고, 여기서 *는 결합부위이며,

[19] o 및 p는 각각 독립적으로 0 또는 1이고,

[20] R¹ 및 R²는 각각 독립적으로 C₁₋₁₂ 알킬, 치환 또는 비치환된 C₆₋₃₀ 아릴, 및 치환 또는 비치환된 C₆₋₂₀ 헤테로아릴이거나, 또는 서로 연결되어 N, O 및 S로 이루어진 군에서 선택되는 헤테로 원자를 포함하는 헤테로 환을 형성할 수 있으며,

[21] Sp는 각각 독립적으로



[22] 이때 L은 각각 독립적으로 O, S, CR⁵R⁶, SiR⁷R⁸ 및 NR⁹으로 이루어진 군으로부터 선택되고, R³ 및 R⁴는 각각 독립적으로 수소, 치환 또는 비치환된 C₁₋₁₂ 알킬, 치환 또는 비치환된 C₆₋₃₀ 아릴, 및 치환 또는 비치환된 C₆₋₂₀ 헤테로아릴로 이루어진 군에서 1종 이상 선택되거나, 또는 서로 연결되어 환을 형성할 수 있으며, R⁵ 내지 R⁹는 각각 독립적으로 수소, 또는 치환 또는 비치환된 C₁₋₁₂ 알킬이고, n은 1 내지 10의 정수이다.

[23]

[24] 또한 본 발명은

[25] (1) 하기 화학식 3의 화합물을 하기 화학식 4의 화합물과 커플링 반응시켜 화학식 5의 화합물을 제조하는 단계;

- [26] (2) 상기 화학식 5의 화합물을 유기용매 중에서
N-브로모숙신이미드(n-bromosuccinimide: NBS)와 반응시켜 화학식 6의 화합물을
제조한 후 1-포르밀피페리딘 중에서 BuLi와 반응시키거나, 또는 화학식 5의
화합물을 유기용매 중에서 BuLi와 반응시켜 화학식 7의 화합물을 제조하는 단계;
- [27] (3) 상기 화학식 7의 화합물을 CH₃CN 중에서 피페리딘 존재 하에서 앵커링기
제공 화합물과 결합 반응시키는 단계를 포함하는 상기 유기염료의 제조방법을
제공한다:

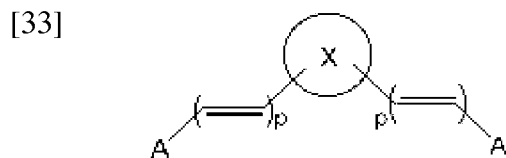
[28] [화학식 3]

[29] A—W

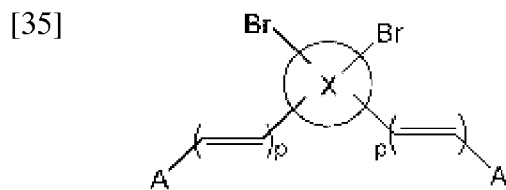
[30] [화학식 4]



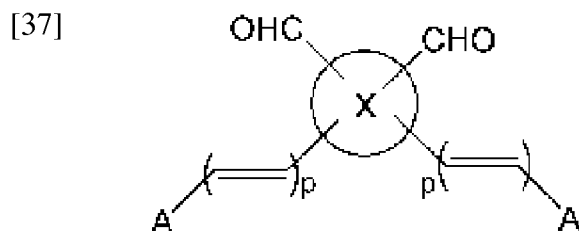
[32] [화학식 5]



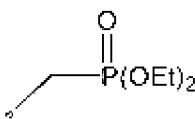
[34] [화학식 6]

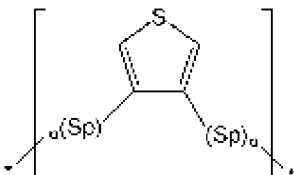
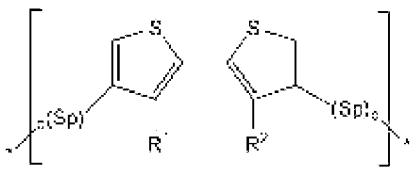


[36] [화학식 7]



[38] 상기 식에서,

[39] W는 γ -B(OH)₂ 또는  이고,

[40] X는  또는  이며,

[41] Y는 Br 또는 *—CHO 이고,

[42] A, R¹, R², Sp, o 및 p는 앞서 정의한 바와 같다.

[43]

[44] 상기 또 다른 목적에 따라, 본 발명은 산화물 반도체 미립자; 및 상기 산화물 반도체 미립자에 담지된 상기 유기염료를 포함하는 것을 특징으로 하는 염료증감 광전변환소자를 제공한다.

[45]

[46] 상기 또 다른 목적에 따라, 본 발명은 상기 염료증감 광전변환소자를 포함하는 것을 특징으로 하는 염료감응태양전지를 제공한다.

발명의 효과

[47] 본 발명의 염료 화합물은 염료감응태양전지(DSSC)에 사용되어 종래의 염료보다 향상된 몰흡광계수, J_{sc}(단회로 광전류 밀도) 및 광전기 변환효율을 나타내어 태양전지의 효율을 크게 향상시킬 수 있다.

[48]

발명의 실시를 위한 형태

[49] 이하 본 발명을 보다 상세히 설명한다.

[50]

[51] 본 명세서 전반에 걸쳐서 “알킬”이란 선형 또는 분지형의 포화된 C₁ 내지 C₆의 탄화수소 라디칼 사슬을 의미한다. 구체적인 예로는 메틸, 에틸, n-프로필, 아이소프로필, n-부틸, 아이소부틸, t-부틸, n-펜틸, 이소펜틸 및 헥실 등을 들 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.

[52] 본 명세서 전반에 걸쳐서 “아릴”이란 임의로 치환된 벤젠 고리 또는 하나 이상의 임의 치환기들의 융합에 의해 형성될 수 있는 고리계를 의미한다. 상기 임의 치환기의 예로는 치환된 C₁₋₃ 알킬, 치환된 C₂₋₃ 알케닐, 치환된 C₂₋₃ 알킬닐, 헤테로아릴, 헤테로사이클, 아릴, 1 내지 3개의 플루오르 치환기를 갖거나 갖지 않는 알콕시, 아릴옥시, 아르알콕시, 아실, 아로일, 헤테로아로일, 아실옥시 및 아로일옥시를 들 수 있다. 상기 고리 또는 고리계는 하나 이상의 치환기를 갖거나 갖지 않는 아릴 고리(벤젠 고리 포함), 카보사이클 고리 또는 헤테로사이클 고리에 임의로 융합될 수 있다. “아릴”의 예로는 페닐, 나프틸, 테트라하이드로나프틸, 바이페닐, 인다닐, 안트라실, 페난트릴 및 이들의 치환된 유도체가 포함되나, 이에 국한되지는 않는다.

[53] 본 명세서 전반에 걸쳐서 “헤테로아릴”이란 고리 내에 산소, 황 및 질소 등의 하나 이상의 헤테로원자를 갖는 단환의 5 내지 6원 방향족 고리를 의미하거나, 헤테로아릴 고리, 아릴 고리, 헤테로사이클 고리 또는 카보사이클 고리와 같은 하나 이상의 고리에 융합된 방향족 고리(예를 들어, 이환 또는 삼환 고리계)를 의미한다. 헤테로아릴의 구체적인 예로는 피리디닐, 피롤릴, 옥사졸릴, 인돌릴, 이소인돌릴, 퓨리닐, 퓨라닐, 티에닐, 벤조퓨라닐, 벤조티오펜, 카바졸릴,

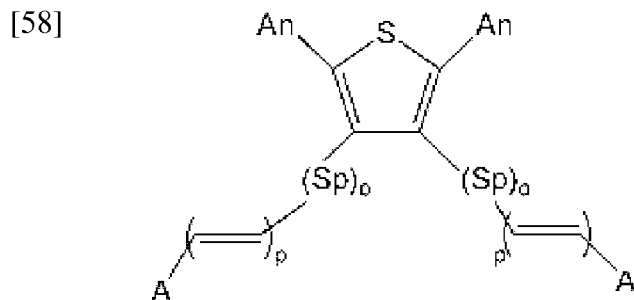
이미다졸릴, 티아졸릴, 이속사졸릴, 피라졸릴, 이소티아졸릴, 퀴놀릴, 이소퀴놀릴, 피리다질, 피리미딜, 피라질(이들은 치환되거나 비치환될 수 있음) 등을 들 수 있으나 이에 한정되지는 않는다.

[54] 본 명세서 전반에 걸쳐서 “치환” 또는 “치환된”이란, 화합물 또는 작용기에 있어서 적어도 하나의 수소가 할로젠, 알킬, 알케닐, 알키닐, 아릴, 알콕시, 히드록시, 카르복시, 카바모일, 알콕시카르보닐, 니트로, 할로알킬, 아미노, 알킬카보닐아미노, 사이클로알킬기, 시아노 및 티올로 이루어진 군에서 선택되는 치환기로 치환된 것을 의미한다.

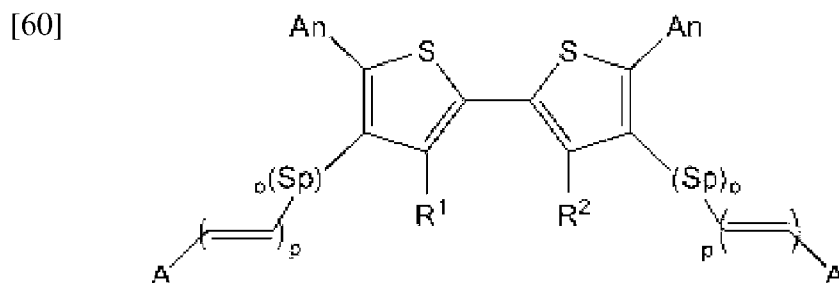
[55] 본 명세서 전반에 걸쳐서 화학구조식 중에 사용된 “*”는 결합부위를 의미한다.

[56] 본 발명에 따른 유기염료는 하기 화학식 1 또는 2의 구조를 가져 염료증감 광전변환소자로서 염료감응태양전지(DSSC)에 사용시 향상된 몰흡광계수, J_{sc} (단위로 광전류 밀도) 및 광전기 변환효율을 나타내는 것을 특징으로 한다:

[57] [화학식 1]



[59] [화학식 2]

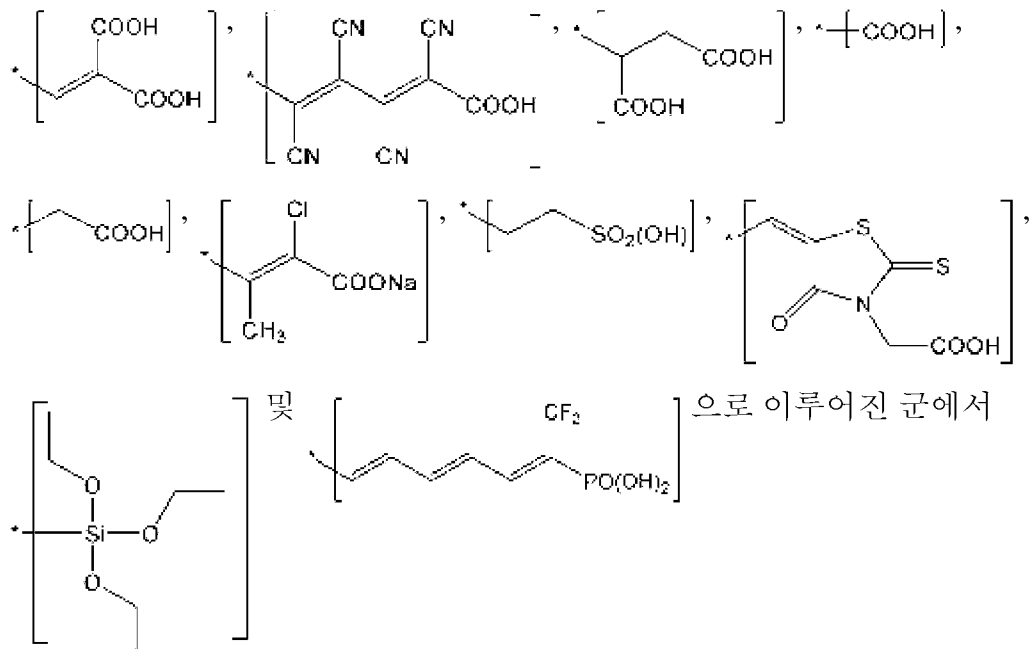


[61] 상기 식에서,

[62] A는 $\left[\text{Ar}_1 - \text{N} \begin{matrix} \text{Ar}_2 \\ \text{Ar}_3 \end{matrix} \right]$ 이고, 이때 Ar_1 내지 Ar_3 은 각각 독립적으로 치환 또는

비치환된 $\text{C}_6\text{-C}_{50}$ 의 아릴기이거나, 또는 Ar_1 내지 Ar_3 중 적어도 둘 이상은 서로 연결되어 N와 함께 헤테로 환을 형성할 수 있으며,

[63] An은 앵커링기(anchor group)로서, 각각 독립적으로 $\left[\text{CH}(\text{H}) - \text{C}(\text{CN})(\text{COOH}) \right]$,

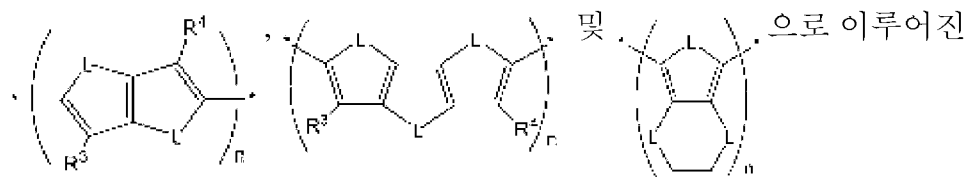


선택되고,

[64] o 및 p는 각각 독립적으로 0 또는 1이고,

[65] R_1 및 R_2 는 각각 독립적으로 C_{1-12} 알킬, 치환 또는 비치환된 C_{6-30} 아릴, 및 치환 또는 비치환된 C_{6-20} 헤테로아릴이거나, 또는 서로 연결되어 N, O 및 S로 이루어진 군에서 선택되는 헤테로 원자를 포함하는 헤테로 환을 형성할 수 있으며,

[66] Sp는 스페이서기(spacer group)로서, 각각 독립적으로



군으로부터 1종 이상 선택되며, 이때 L은 각각 독립적으로 O, S, CR^5R^6 , SiR^7R^8 및 NR^9 으로 이루어진 군으로부터 선택되고, R^3 및 R^4 는 각각 독립적으로 수소, 치환 또는 비치환된 C_{1-12} 알킬, 치환 또는 비치환된 C_{6-30} 아릴, 및 치환 또는 비치환된 C_{6-20} 헤테로아릴로 이루어진 군에서 1종 이상 선택되거나, 또는 서로 연결되어 환을 형성할 수 있으며, R^5 내지 R^9 는 각각 독립적으로 수소, 또는 치환 또는 비치환된 C_{1-12} 알킬이고, n은 1 내지 10의 정수이다.

[67] 바람직하게는, 상기 화학식 1 또는 2에 있어서,

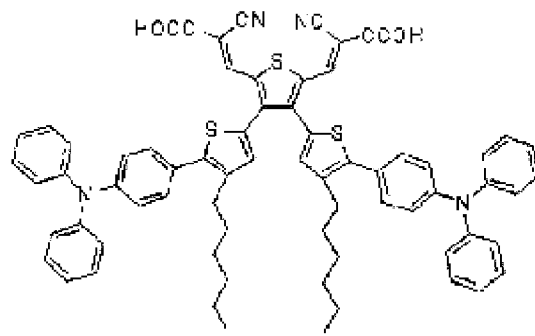
[68]

또는 알킬기로 치환된 C₆-C₅₀의 아릴기이고, 보다 바람직하게는 페닐기 또는 디메틸플루오렌일기이며,

기를 형성하며,

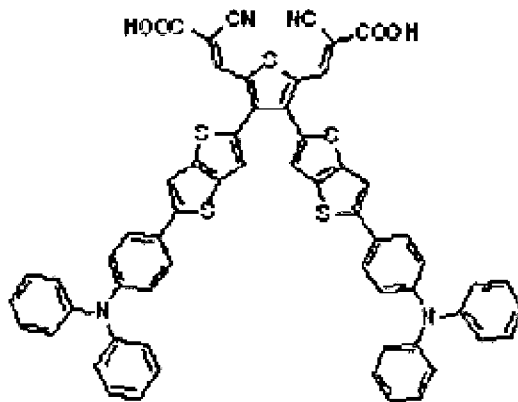
$\left[\text{S} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{S} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{S} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{S} \right]_x$ 및
 $\left[\text{O} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{S} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{S} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{S} \right]_x$
 으로 이루어진 군으로부터 선택될

[75]



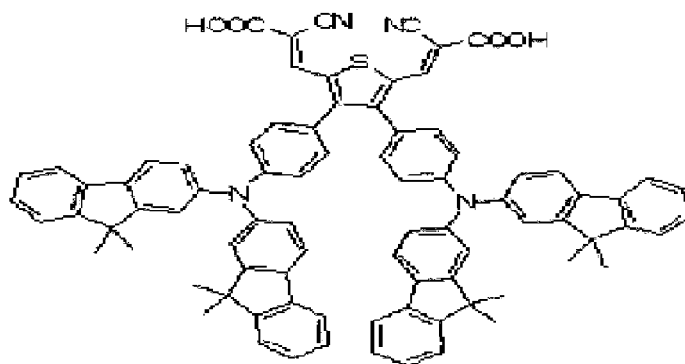
[76] [화학식9]

[77]



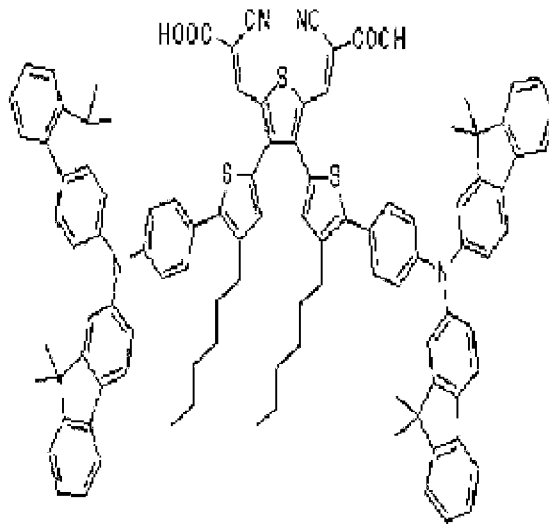
[78] [화학식10]

[79]



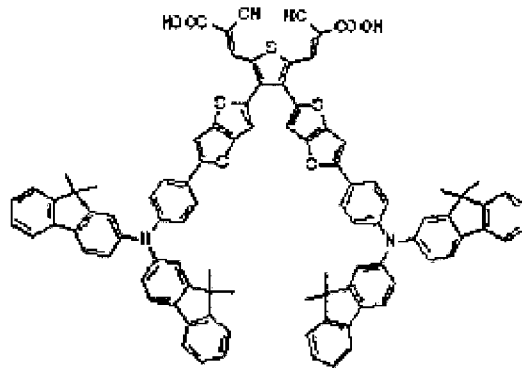
[80] [화학식11]

[81]



[82] [화학식 12]

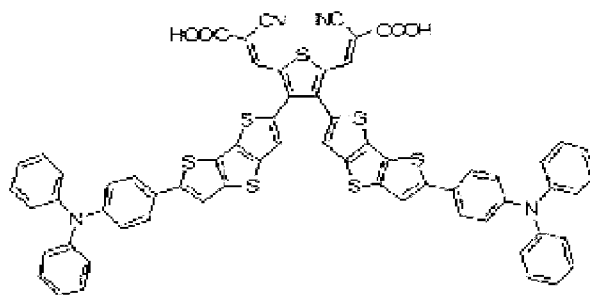
[83]



[84] [화학식 13]

[85]

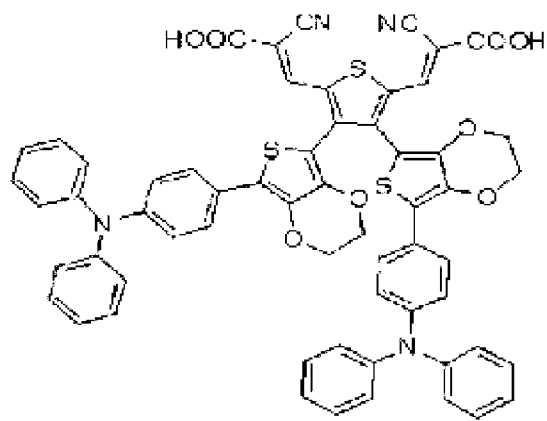
[86]



[87]

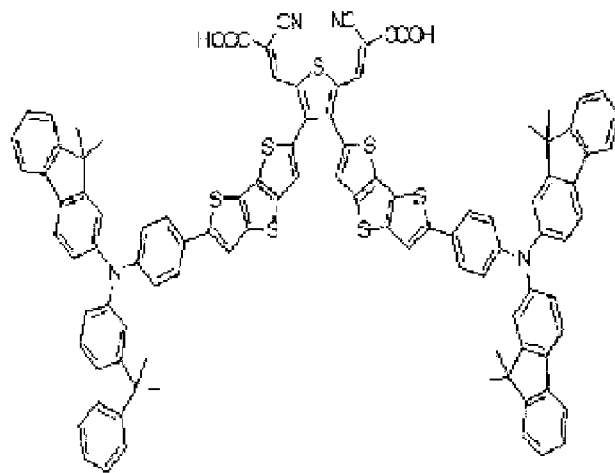
[88] [화학식 14]

[89]



[90] [화학식 15]

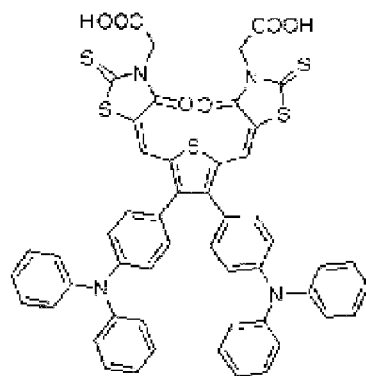
[91]



[92] [화학식 16]

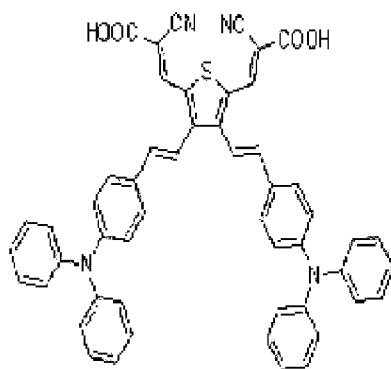
[93]

[94]



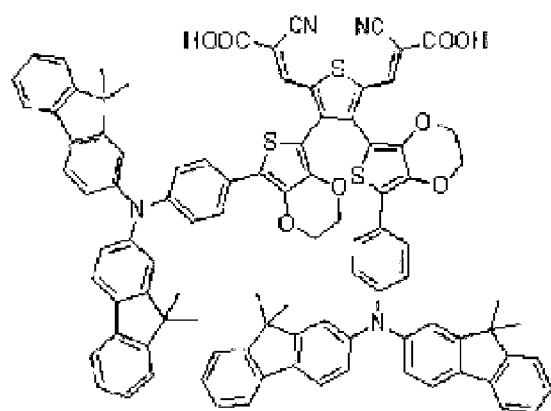
[95] [화학식 17]

[96]



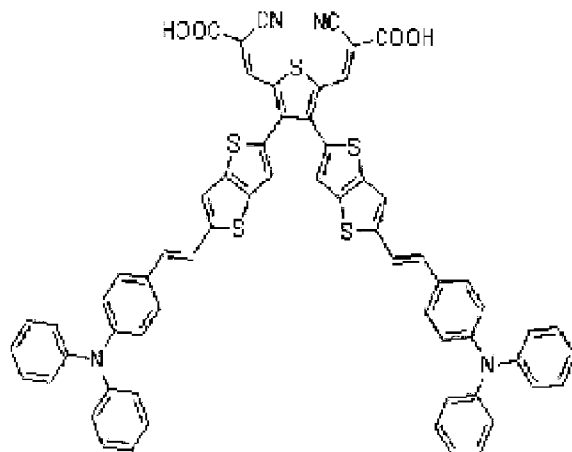
[97] [화학식18]

[98]



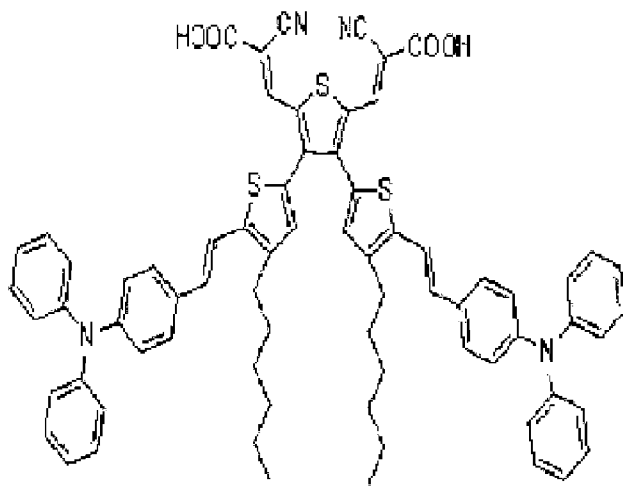
[99] [화학식19]

[100]



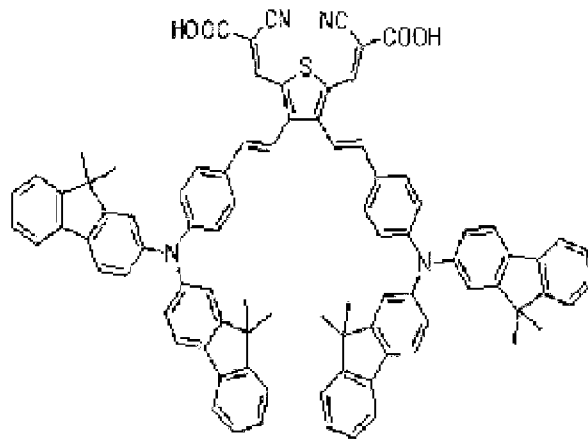
[101] [화학식20]

[102]



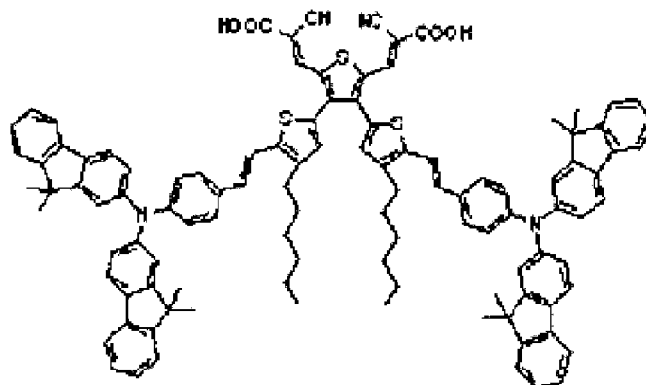
[103] [화학식21]

[104]



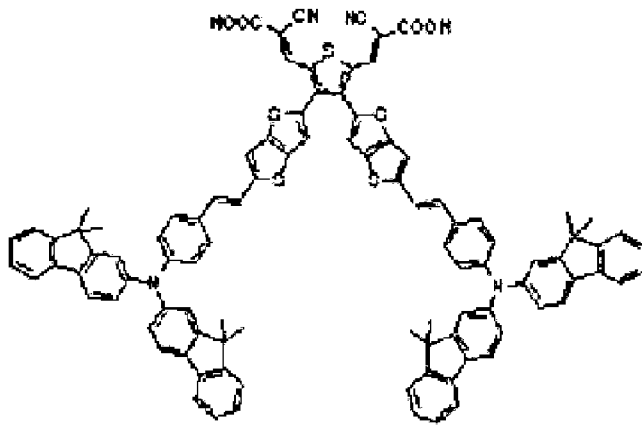
[105] [화학식22]

[106]



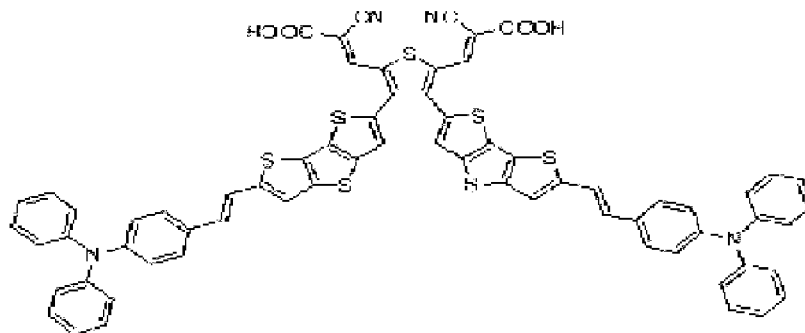
[107] [화학식23]

[108]



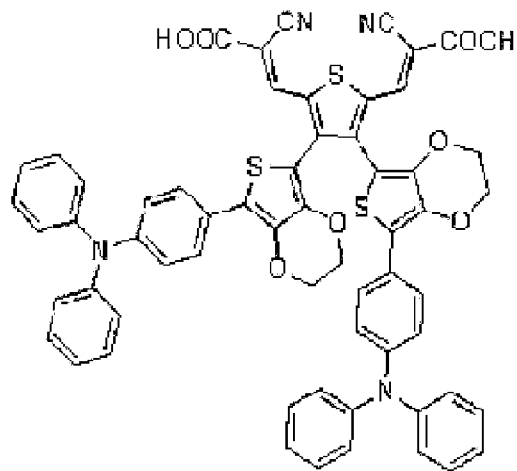
[109] [화학식24]

[110]



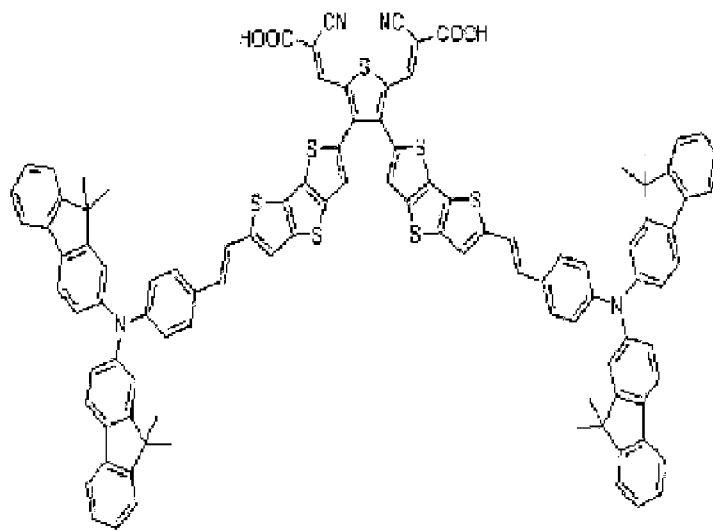
[111] [화학식25]

[112]



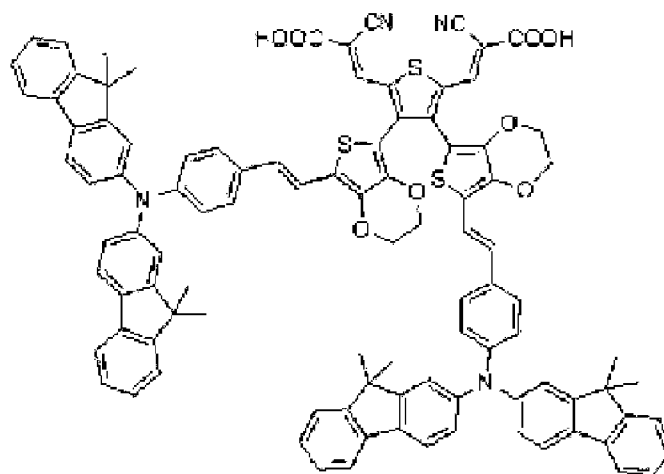
[113] [화학식26]

[114]



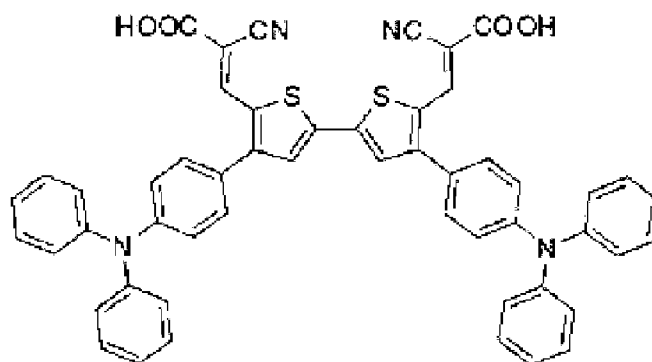
[115] [화학식27]

[116]



[117] [화학식28]

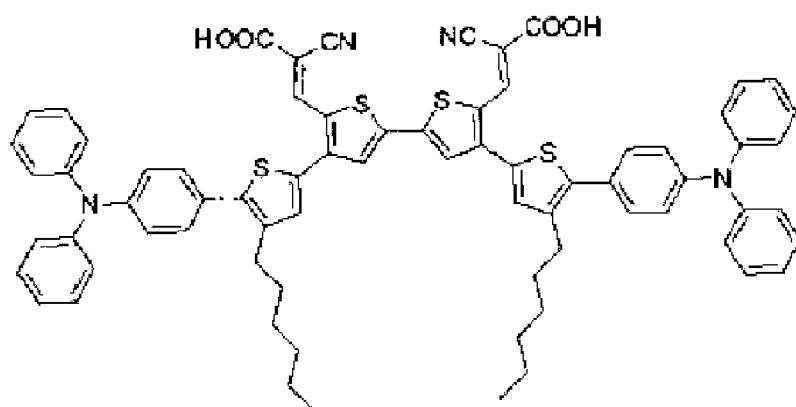
[118]



[119] [화학식29]

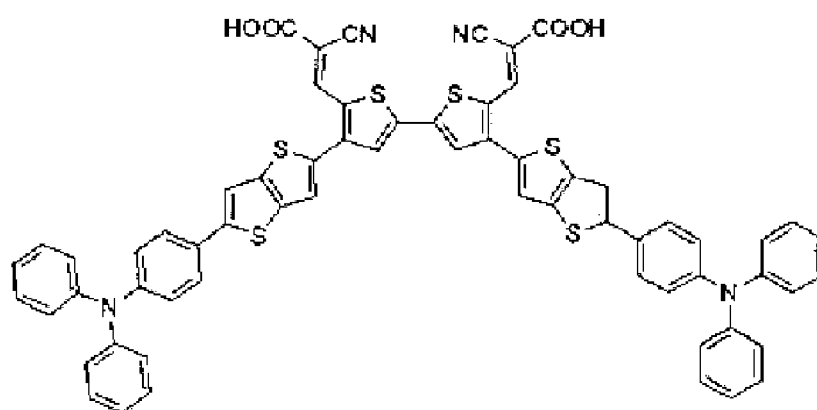
[120]

[121]



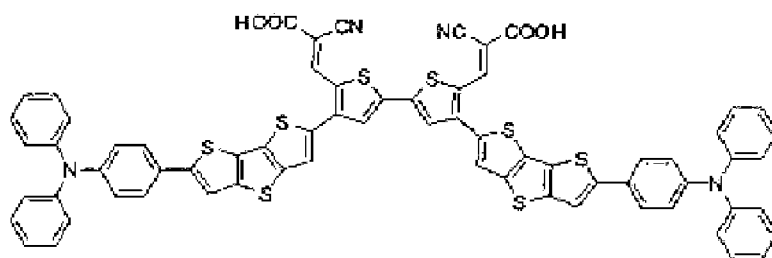
[122] [화학식30]

[123]



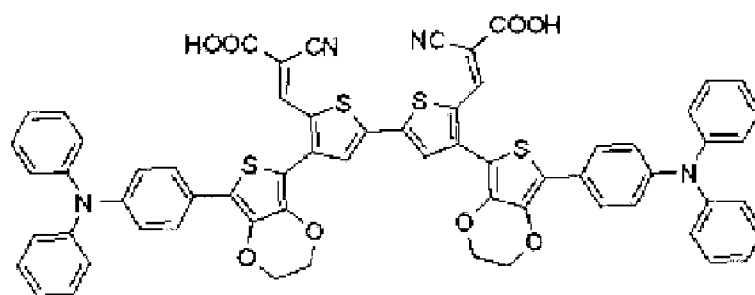
[124] [화학식31]

[125]



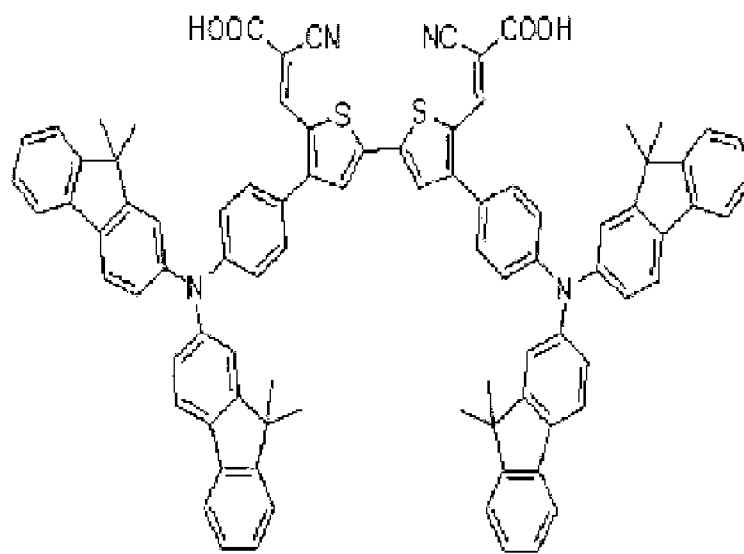
[126] [화학식32]

[127]



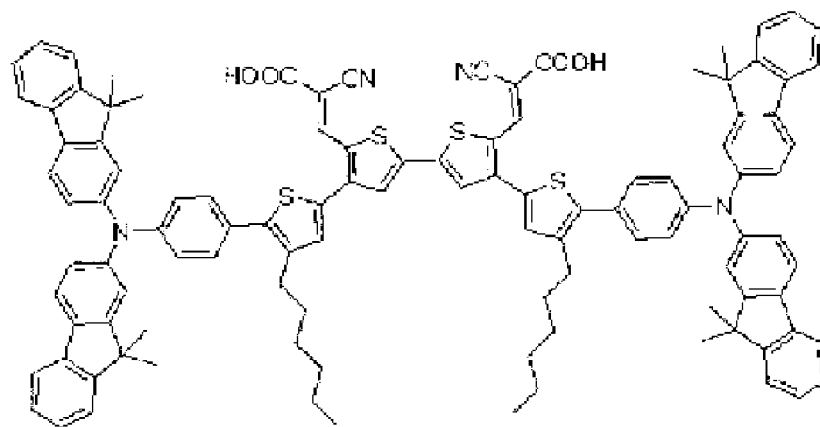
[128] [화학식33]

[129]



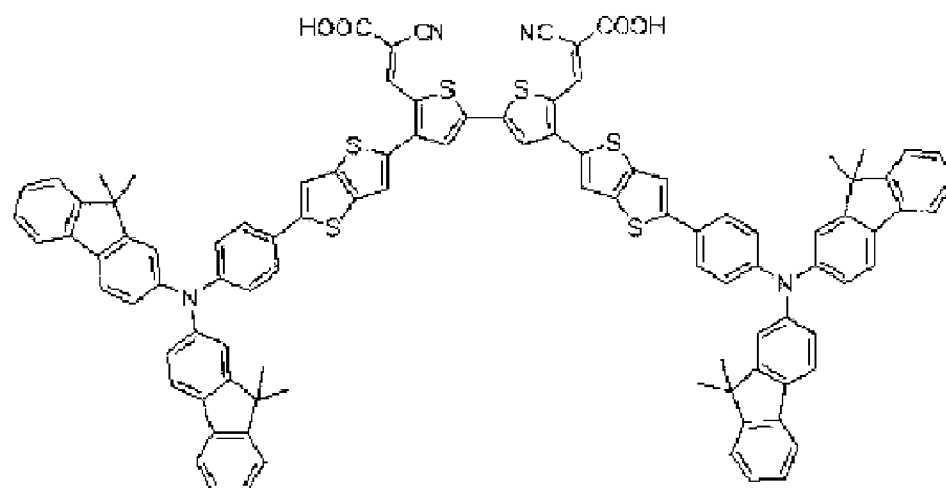
[130] [화학식34]

[131]



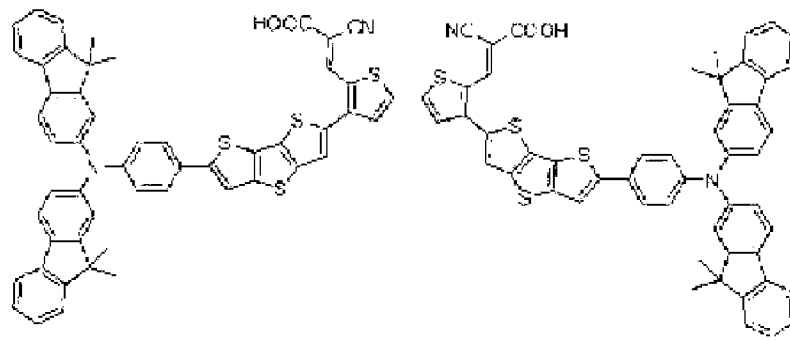
[132] [화학식35]

[133]



[134] [화학식36]

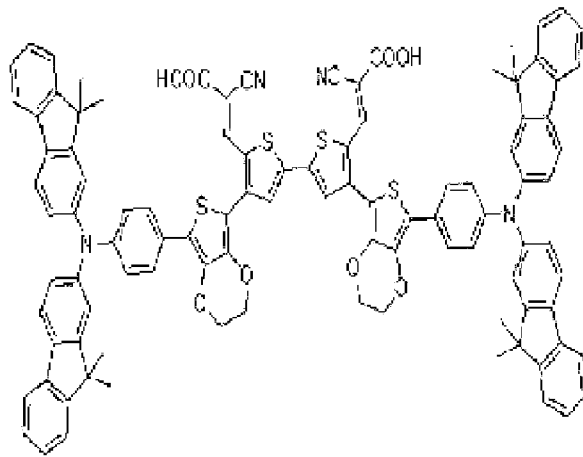
[135]



[136]

[화학식37]

[137]

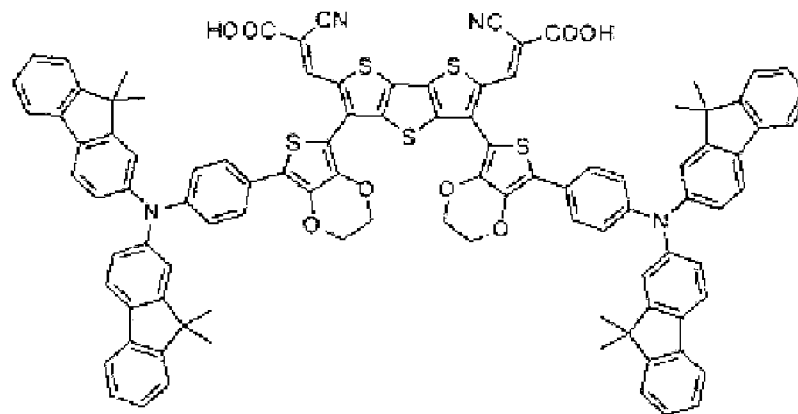


[138]

[화학식38]

[139]

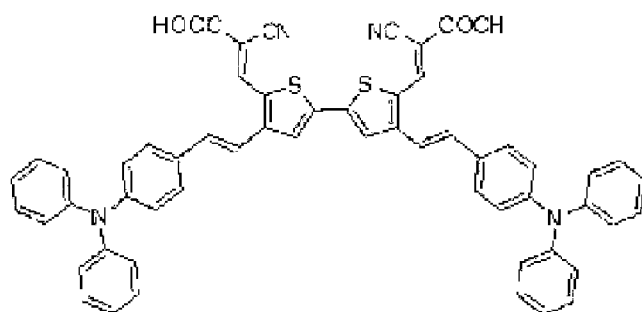
[140]



[141]

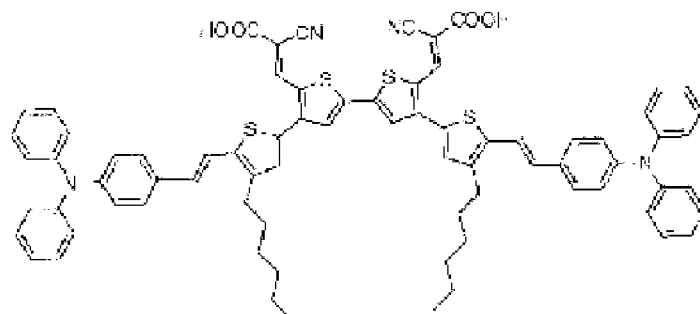
[화학식39]

[142]



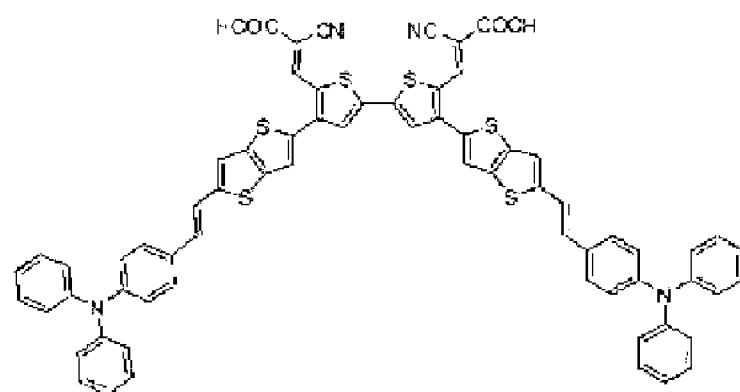
[143] [화학식40]

[144]



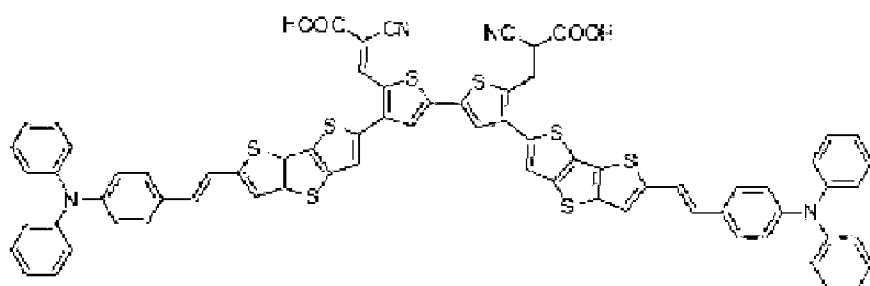
[145] [화학식41]

[146]



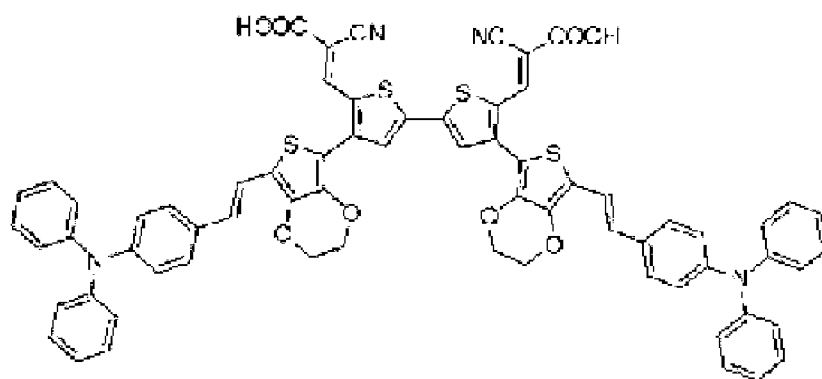
[147] [화학식42]

[148]



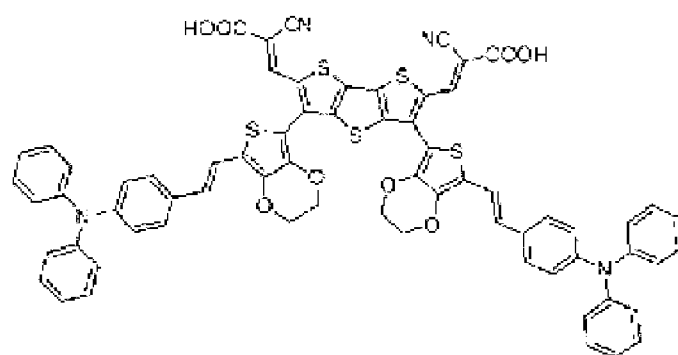
[149] [화학식43]

[150]



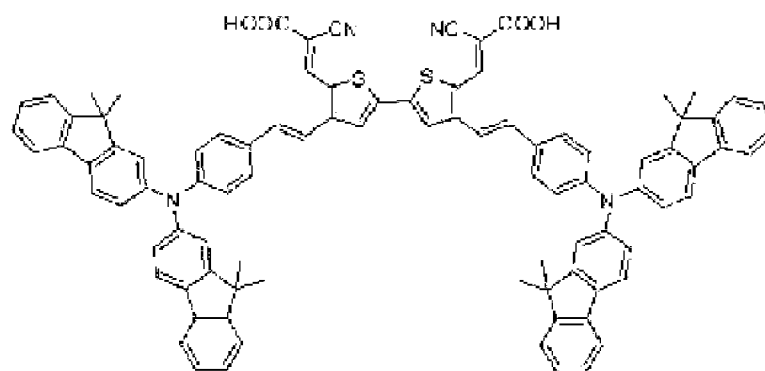
[151] [화학식44]

[152]



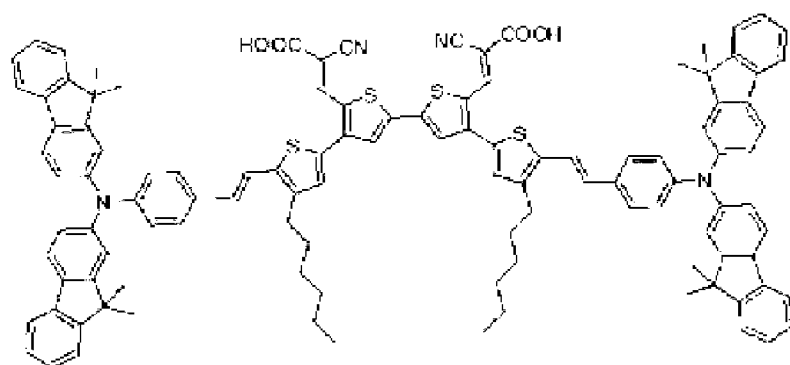
[153] [화학식45]

[154]



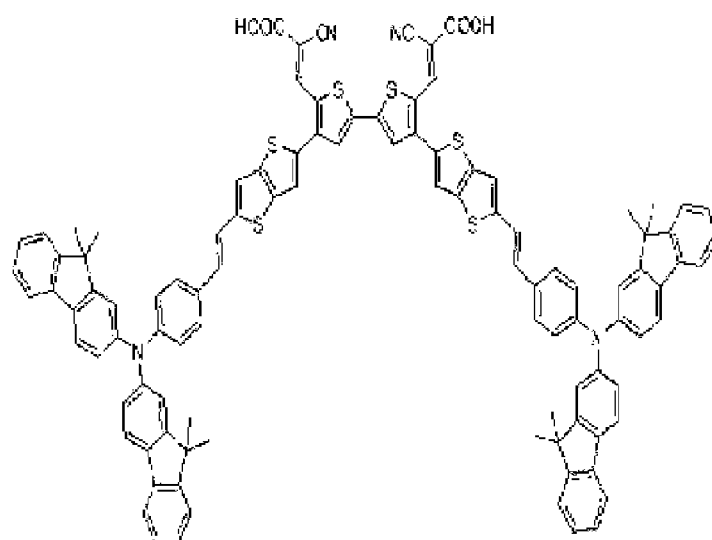
[155] [화학식46]

[156]



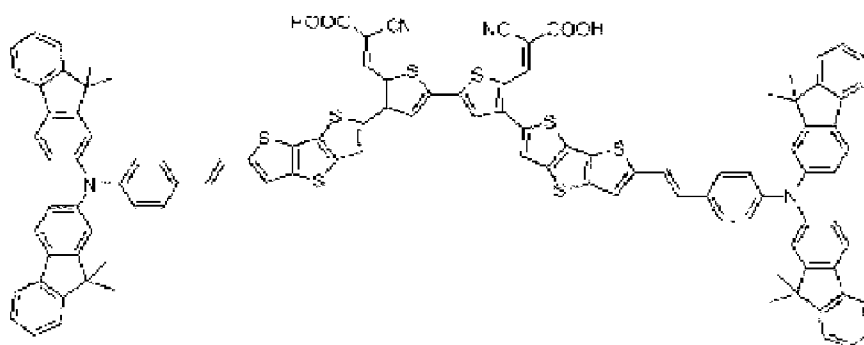
[157] [화학식47]

[158]



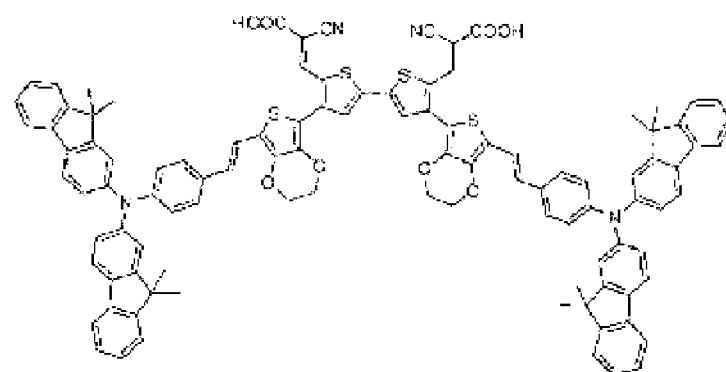
[159] [화학식48]

[160]



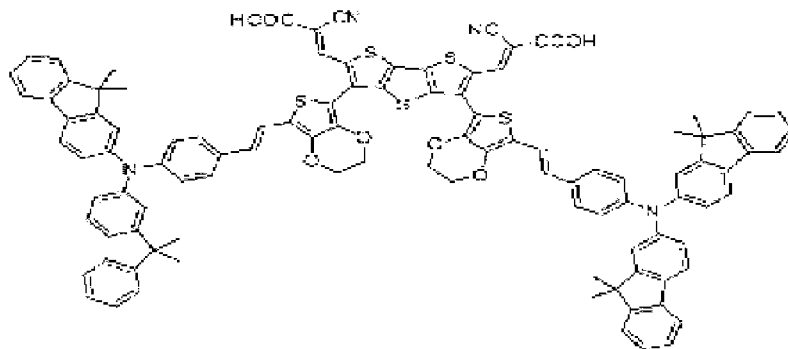
[161] [화학식49]

[162]



[163] [화학식50]

[164]



[165] 본 발명에 따른 유기염료는

[166] (1) 하기 화학식 3의 화합물을 하기 화학식 4의 화합물과 커플링 반응시켜 화학식 5의 화합물을 제조하는 단계;

[167] (2) 상기 화학식 5의 화합물을 유기용매 중에서 N-브로모숙신이미드와 반응시켜 화학식 6의 화합물을 제조한 후 1-포르밀피페리딘 중에서 BuLi와 반응시키거나, 또는 화학식 6의 화합물을 유기용매 중에서 BuLi와 반응시켜 화학식 7의 화합물을 제조하는 단계;

[168] (3) 상기 화학식 7의 화합물을 CH₃CN 중에서 피페리딘 존재 하에서 앵커링기 제공 화합물과 결합 반응시키는 단계

[169] 를 포함하는 제조방법에 의해 제조될 수 있다:

[170] [화학식 3]

[171] A—W

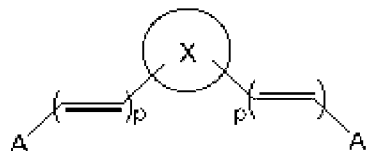
[172] [화학식 4]

[173]



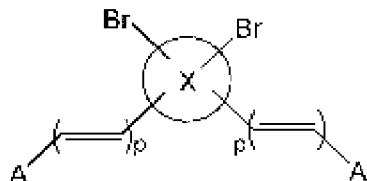
[174] [화학식 5]

[175]



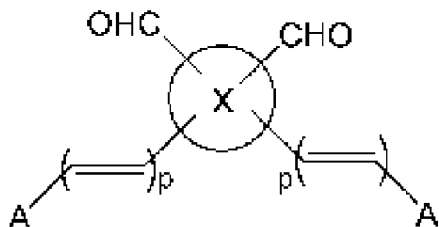
[176] [화학식 6]

[177]



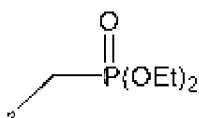
[178] [화학식 7]

[179]



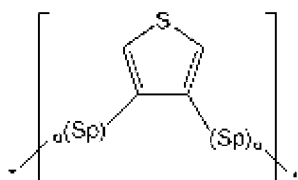
[180]

[181] 상기 식에서,

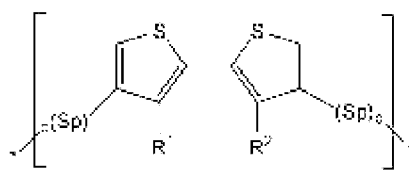
[182] W는 B(OH)_2 또는 P(OEt)_2 이고,

[183]

X는



또는



이며,

[184]

Y는 Br 또는 *—CHO 이며,

[185]

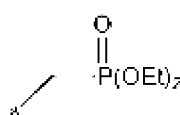
A, R₁, R₂, Sp, o 및 p는 앞서 정의한 바와 같다.

[186]

상세하게는, 먼저 상기 화학식 3의 화합물을 상기 화학식 4의 화합물과 커플링 반응시켜 화학식 5의 화합물을 제조한다.

[187]

상기 커플링 반응은, 화학식 3에 있어서 치환기 W가 B(OH)₂인 경우 Pd(PPh₃)₄ 등의 촉매, 및 K₂CO₃ 등의 염기의 존재 하에서 디메틸폼아미드(DMF) 등과 같은 유기용매 중에서 Y가 Br인 화학식 4 화합물과 반응시킴으로써 실시하는 것이 바람직하고, 화학식 3에 있어서 치환기 W가



촉매의 존재하에서 테트라히드로퓨란(THF) 등의 유기용매 중에서 Y가

*—CHO 인 화학식 4 화합물과 반응시킴으로써 실시하는 것이 바람직하다.

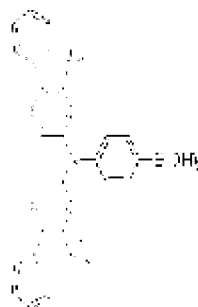
[188]

이때, 출발물질로서 사용되는 화학식 3 및 4의 화합물은 통상적인 방법으로 제조하거나 상업적으로 입수하여 사용할 수 있다.

[189]

상기 화학식 3 화합물의 구체적인 예로는

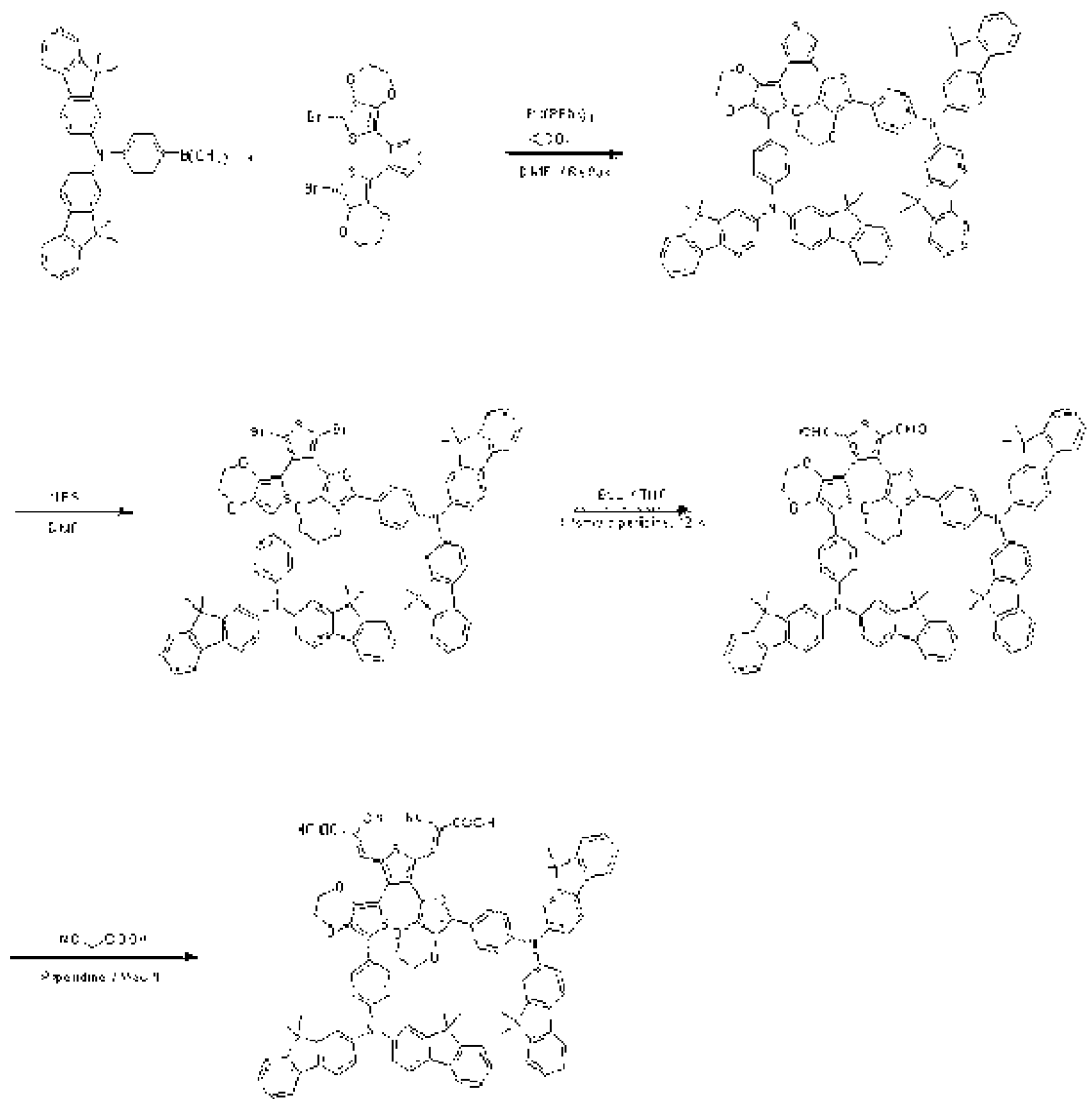
또는



등을 들 수 있고, 상기 화학식 4 화합물의 구체적인 예로는



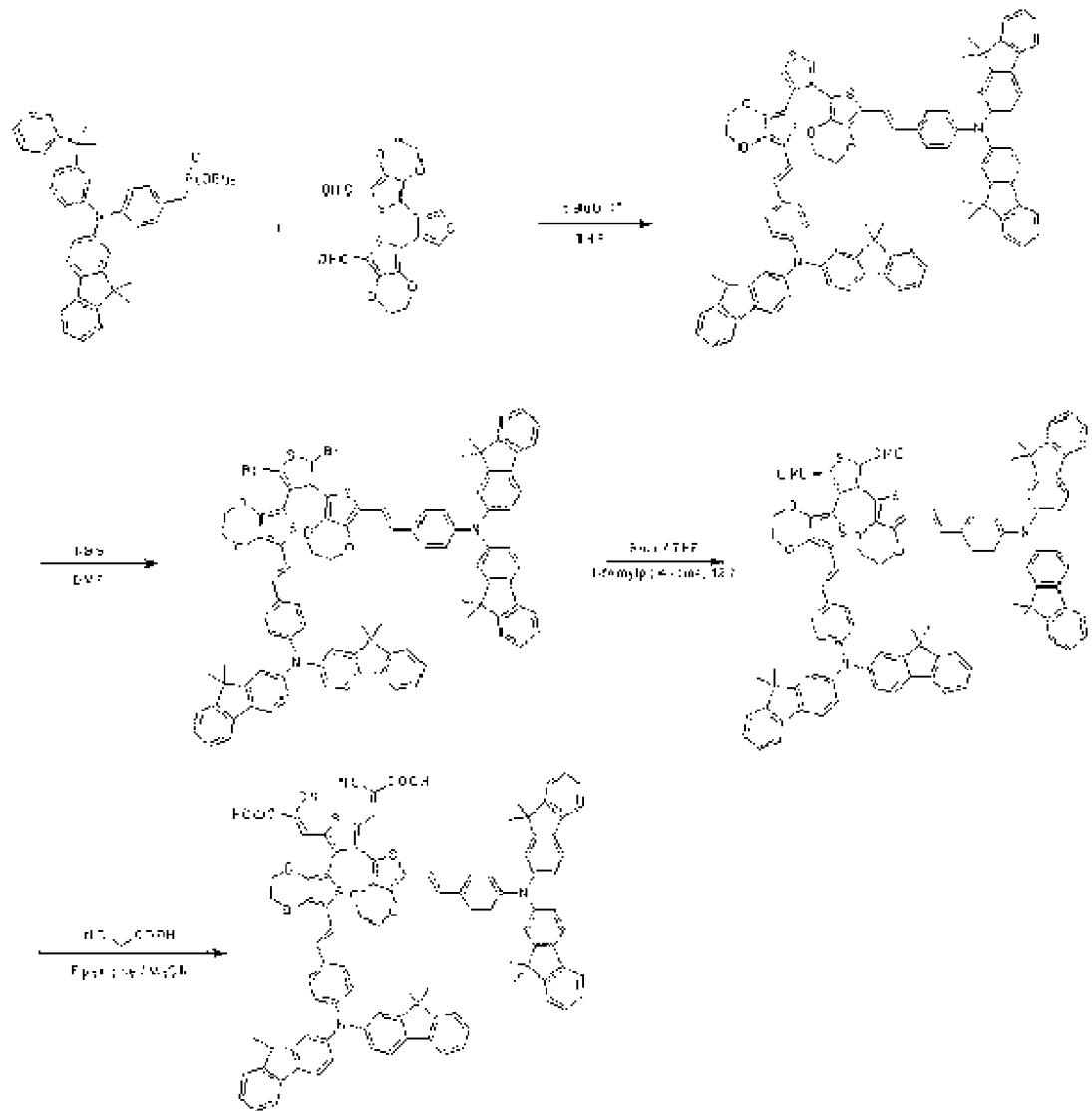
- [190] 커플링 반응시 상기 화학식 3의 화합물은 화학식 4의 화합물 1 몰에 대하여 2 내지 2.5 몰로 사용되는 것이 바람직하다.
- [191] 이어서 제조된 화학식 5의 화합물을 디메틸포름아미드(DMF) 등의 유기용매 중에서 N-브로모숙신이미드(n-bromosuccinimide: NBS)와 반응시켜 화학식 6의 화합물을 제조한 후, 1-포르밀피페리딘 등의 용매 중에서 BuLi와 반응시켜 화학식 7의 화합물을 제조한다.
- [192] 이때 화학식 5의 화합물은 NBS 1몰에 대하여 0.4 내지 0.5 몰로 사용되는 것이 바람직하고, 또한 반응결과로 생성된 화학식 6의 화합물은 BuLi 1몰에 대하여 0.4 내지 0.5 몰로 사용되는 것이 바람직하다.
- [193] 또 다른 방법으로, 상기 단계 (1)에서 제조된 화학식 5의 화합물을 DMF 등의 유기용매 중에서 BuLi와 반응시켜 화학식 7의 화합물을 제조할 수도 있다.
- [194] 이때 화학식 5의 화합물은 BuLi 1몰에 대하여 0.4 내지 0.5 몰로 사용되는 것이 바람직하다.
- [195] 결과로 수득된 화학식 7의 화합물을 CH₃CN 중에서 피페리딘의 존재 하에서
- [196] 시아노아세트산과 같은 앵커링기 제공 화합물과 반응시킴으로써 본 발명에 따른 유기염료를 제조할 수 있다.
- [197] 화학식 7의 화합물은 앵커링기 제공 화합물 1몰에 대하여 0.4 내지 0.5 몰 사용되는 것이 바람직하다. 구체적으로, 본 발명에 따른 유기염료는 하기 반응식 1 내지 4에 기재된 방법들에 의해 제조될 수 있으나, 이는 일례일 뿐 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.
- [198] [반응식 1]
- [199]



[200]

[201] [반응식 2]

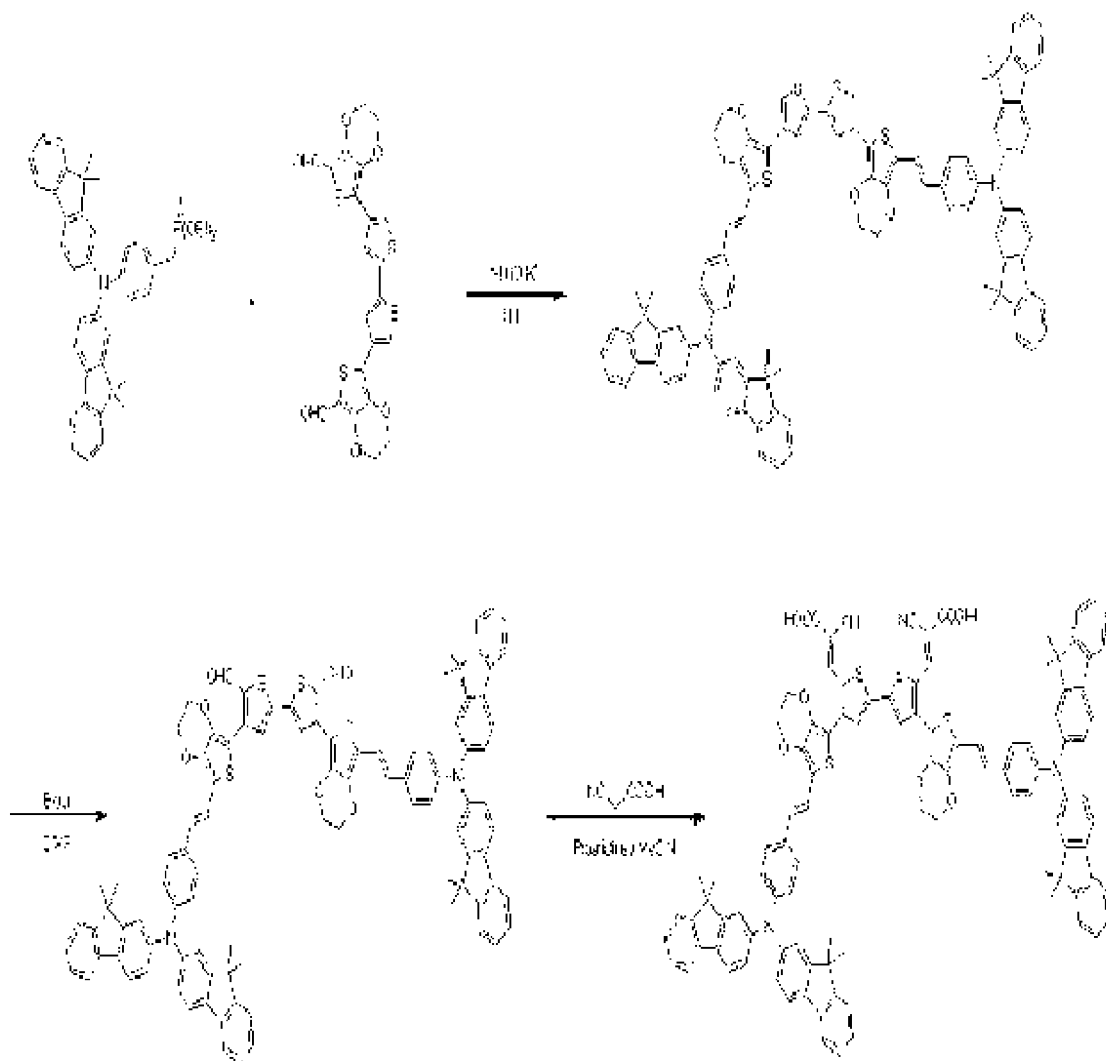
[202]



[203]

[204] [반응식 3]

[205]



- [209] 상기와 같은 제조방법에 의해 제조된 본 발명에 따른 유기염료는, 염료증감 광전변환소자로서 염료감응태양전지(DSSC)에 사용되어 종래의 염료보다 향상된 몰흡광계수, J_{sc} (단회로 광전류 밀도) 및 광전기 변환효율을 나타내어 태양전지의 효율을 크게 향상시킬 수 있다.
- [210] 이에 따라, 본 발명은 상기 유기염료를 포함하는 염료증감 광전변환소자를 제공한다.
- [211] 구체적으로, 본 발명에 따른 염료증감 광전변환소자는 산화물 반도체 미립자, 및 상기 산화물 반도체 미립자에 담지된 상기 유기염료를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [212] 본 발명에 따른 염료증감 광전변환소자는 상기 유기염료를 사용하는 것 이외에 통상의 염료를 이용하여 태양전지용 염료증감 광전변환소자를 제조하는 방법들이 적용될 수 있음은 물론이며, 바람직하게는 본 발명의 염료증감 광전변환소자는 산화물 반도체 미립자를 이용해서 기판 상에 산화물 반도체의 박막을 제조하고, 이어서 상기 박막에 본 발명에 따른 유기염료를 담지시켜

제조할 수 있다.

- [213] 이때 산화물 반도체의 박막이 형성되는 기판으로서 그 표면이 도전성인 것이 바람직하며, 상업적으로 입수가 가능한 것을 사용할 수도 있다. 구체적인 일례로 유리, 또는 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리에테르설폰 등의 투명성 고분자 재료의 표면에, 인듐, 불소, 안티몬을 도포한 산화주석 등의 도전성 금속산화물의 박막이나, 구리, 은, 금 등의 금속 박막을 형성한 것을 이용할 수 있다. 이때 도전성은 보통 $1000\ \Omega$ 이하가 바람직하며, 특히 $100\ \Omega$ 이하의 것이 바람직하다.
- [214] 상기 산화물 반도체 미립자로서는 금속산화물이 바람직하다. 구체적인 예로서는 티탄, 주석, 아연, 텅스텐, 지르코늄, 갈륨, 인듐, 이트륨, 니오브, 탄탈, 바나듐 등의 산화물을 사용할 수 있다. 이들 중 티탄, 주석, 아연, 니오브, 인듐 등의 산화물이 바람직하고, 산화티탄, 산화아연, 산화주석이 더욱 바람직하며, 산화티탄이 가장 바람직하다. 상기 산화물 반도체는 단독으로 사용할 수도 있지만, 혼합하거나 반도체의 표면에 코팅시켜서 사용할 수도 있다.
- [215] 상기 산화물 반도체 미립자의 입경은 평균 입경으로서 1 내지 $500\ \text{nm}$ 인 것이 좋으며, 더욱 바람직하게는 1 내지 $100\ \text{nm}$ 인 것이 좋다. 또한 이 산화물 반도체의 미립자는 큰 입경의 것과 작은 입경의 것을 혼합하거나, 다층으로 하여 이용할 수도 있다.
- [216] 상기 산화물 반도체 박막은 산화물 반도체 미립자를 스프레이 분무 등을 통해 직접 기판상에 박막으로 형성하는 방법, 기판을 전극으로 하여 전기적으로 반도체 미립자 박막을 석출시키는 방법, 반도체 미립자의 슬러리, 또는 반도체 알콕사이드 등의 반도체 미립자의 전구체를 가수분해하여 제조한 미립자를 함유하는 페이스트를 기판상에 도포한 후, 건조, 경화 혹은 소성하는 방법 등에 의해 제조할 수 있으며, 이 중에서도 페이스트를 기판상에 도포하는 방법이 바람직하다.
- [217] 상기 반도체 미립자의 슬러리를 이용하는 방법의 경우, 상기 슬러리는 2차 응집하고 있는 산화물 반도체 미립자를 통상의 방법에 의해 분산매 중에 평균 1차 입경이 1 내지 $200\ \text{nm}$ 이 되도록 분산시킴으로써 얻을 수 있다.
- [218] 슬러리를 분산시키는 분산매로서는 반도체 미립자를 분산시킬 수 있는 것이면 특별한 제한 없이 사용할 수 있으며, 물, 에탄올 등의 알코올; 아세톤, 아세틸아세톤 등의 케톤; 또는 헥산 등의 탄화수소를 이용할 수 있으며, 이들을 혼합해서 사용할 수 있다. 이 중에서도 분산매로서 물을 이용하는 것이 슬러리의 점도변화를 적게 한다는 점에서 바람직하다. 또한 산화물 반도체 미립자의 분산 상태를 안정화시킬 목적으로 분산 안정제를 사용할 수 있다. 사용할 수 있는 분산 안정제의 구체적인 예로는 초산, 염산, 질산 등의 산; 아세틸아세톤; 아크릴산; 폴리에틸렌글리콜; 폴리비닐알코올 등을 들 수 있다.
- [219] 이어서 슬러리를 도포한 기판의 소성시 소성온도는 $100\ ^\circ\text{C}$ 이상, 바람직하게는 $200\ ^\circ\text{C}$ 이상이고, 또 상한은 대체로 기재의 융점(연화점) 이하로서 통상 상한은

900 °C이며, 바람직하게는 600 °C 이하이다. 본 발명에서 소성시간은 특별하게 한정되지 않지만, 대체로 4시간 이내가 바람직하다.

[220] 본 발명에서 기관상에 형성되는 산화물 반도체 미립자의 박막 두께는 1 내지 200 μm 인 것이 바람직하며, 보다 바람직하게는 1 내지 50 μm 이다. 또한 소성시 산화물 반도체 미립자의 박막 일부가 용착될 수도 있는데, 그러한 용착은 본 발명에 특별한 영향을 미치지 않는다는.

[221] 상기 산화물 반도체 박막에 대해 2차 처리를 실시할 수도 있다. 일 예로 반도체와 동일한 금속의 알콕사이드, 염화물, 질소화물, 황화물 등의 용액에 직접, 기관별로 박막을 침적시켜서 건조 혹은 재소성함으로써 반도체 박막의 성능을 향상시킬 수도 있다. 상기 금속 알콕사이드로서는 티탄에톡사이드, 티타늄이소프로폭사이드, 티탄 t-부톡사이드, n-디부틸-디아세틸 주석 등을 들 수 있고, 이때 용매로는 알코올을 이용하여 알코올 용액으로 사용할 수 있다. 상기 염화물로서는 예를 들면 4염화 티탄, 사염화주석, 염화아연 등을 들 수 있고, 이때 용매로는 물을 이용하여 수용액으로 사용할 수 있다. 이렇게 하여 수득된 산화물 반도체 박막은 산화물 반도체의 미립자로 이루어져 있다.

[222] 본 발명에서 박막 상으로 형성된 산화물 반도체 미립자에 염료를 담지시키는 방법은 특별히 한정되지 않으며, 구체적인 예로서 상기 화학식 (I) 및 (II)로 표시되는 유기염료를 용해할 수 있는 용매로 용해해서 제조한 용액, 또는 상기 유기염료를 분산시켜 제조한 분산액에 상기 산화물 반도체 박막이 설치된 기관을 침지시키는 방법을 들 수 있다.

[223] 상기 용액 또는 분산액 중의 유기염료의 농도는 염료에 따라 적절히 결정할 수 있다. 염료 농도는 1×10^{-6} M 내지 1 M이 바람직하고, 보다 바람직하게는 1×10^{-5} M 내지 1×10^{-1} M 일 수 있다.

[224] 침적시 온도는 대체로 상온에서 용매의 비점까지이고, 또 침적시간은 1분에서 48시간 정도이다.

[225] 염료를 용해시키는데 사용할 수 있는 용매의 구체적인 예로는 메탄올, 에탄올, 아세토니트릴, 디메틸설폭사이드, 디메틸포름아미드, 아세톤, t-부탄올 등을 들 수 있다.

[226] 또한 담지하는 유기염료는 1종류일 수도 있고, 수 종류 혼합할 수도 있다. 혼합하는 경우에는 본 발명에 따른 유기염료와 함께 다른 유기염료나 금속 착체 염료를 혼합할 수 있다. 혼합할 수 있는 금속 착체 염료의 예는 특별하게 제한되지 않지만, 루테튬 착체나 그 4급염, 프탈로시아닌, 포르피린 등이 바람직하고, 다른 유기염료로는 무금속의 프탈로시아닌, 포르피린이나 시아닌, 메로시아닌, 옥소놀, 트리페닐메탄계, WO2002/011213호에 제시되는 아크릴산계 염료 등의 메틴계 염료나, 크산텐계, 아조계, 안트라퀴논계, 페릴렌계 등의 염료를 들 수 있다(문헌 [M.K.Nazeeruddin, A.Kay, I.Rodicio, R.Humphry-Baker, E.Muller, P.Liska, N.Vlachopoulos, M.Gratzel, J. Am. Chem. Soc., 제115권, 6382쪽(1993년)] 참조). 염료를 2종 이상 이용하는 경우에는 염료를 반도체

박막에 차례로 흡착시킬 수도, 혼합 용해해서 흡착시킬 수도 있다.

- [227] 또한 본 발명에서 산화물 반도체 미립자의 박막에 염료를 담지할 때, 염료끼리의 결함을 방지하기 위해서 포섭 화합물의 존재하에서 염료를 담지하는 것이 좋다. 상기 포섭화합물로서는 테옥시콜산, 테히드로테옥시콜산, 케노테옥시콜산, 콜산메틸에스테르, 콜산나트륨 등의 콜산류; 폴리에틸렌옥사이드, 콜산 등의 스테로이드계 화합물; 크라운에테르; 사이클로덱스트린; 캘릭스아렌; 폴리에틸렌옥사이드 등을 사용할 수 있다.
- [228] 또한, 염료를 담지시킨 후, 4-t-부틸 피리딘 등의 아민 화합물이나 초산, 프로피온산 등의 산성기를 가지는 화합물 등으로 반도체 미립자 박막이 설치된 기판을 처리할 수 있다. 처리방법은 예를 들면 아민의 에탄올 용액에 염료를 담지한 반도체 미립자 박막이 설치된 기판을 담그는 방법 등이 사용될 수 있다.
- [229] 이렇게 해서 염료로 증감된 박막 상의 산화물 반도체 미립자를 가진 광전변환소자를 얻을 수 있다.
- [230] 본 발명은 상기 염료감응 광전변환소자를 포함하는 것을 특징으로 하는 염료감응태양전지를 제공한다.
- [231] 상기 염료감응태양전지는 산화물 반도체 미립자에 유기염료를 담지시킨 광전변환소자 전극(음극), 대전극(양극), 산화환원 전해질, 정공수송 재료 또는 p형 반도체 등으로 구성될 수 있다.
- [232] 상기 염료감응태양전지는 상기 유기염료를 담지시킨 산화물 반도체 미립자를 이용한 염료증감 광전변환소자를 사용하는 것 이외에 종래 광전변환소자를 사용하여 태양전지를 제조하는 통상의 방법들이 적용될 수 있다. 구체적인 예로 본 발명에 따른 염료감응태양전지는 전도성 투명 기판 위에 산화티타늄 페이스트를 코팅하는 단계; 페이스트가 코팅된 기판을 소성하여 산화티타늄 박막을 형성하는 단계; 산화티타늄 박막이 형성된 기판을 유기염료가 용해된 혼합용액에 함침시켜 염료가 흡착된 산화티타늄 필름 전극을 형성하는 단계; 그 상부에 대전극이 형성된 제2의 유리기판을 구비하는 단계; 제2 유리기판 및 대전극을 관통하는 홀(hole)을 형성하는 단계; 상기 대전극 및 상기 염료가 흡착된 산화티타늄 필름 전극 사이에 열가소성 고분자 필름을 두고, 가열 압착 공정을 실시하여 상기 대전극 및 산화티타늄 필름전극을 접합시키는 단계; 상기 홀을 통하여 대전극과 산화티타늄 필름 전극 사이의 열가소성 고분자 필름에 전해질을 주입하는 단계; 및 상기 열가소성 고분자를 실링하는 단계를 통하여 제조될 수 있다.
- [233] 상기 산화환원 전해질, 정공수송 재료 및 p형 반도체 등은 액상, 응고체(겔 및 겔상), 고체 등의 형태로 이용될 수 있다. 액상으로 이용되는 경우 산화환원 전해질, 용해염, 정공수송재료, p형 반도체 등을 각각 용매에 용해시킨 것이나 상온 용해염 등이, 응고체(겔 및 겔상)의 경우에는 이것들을 폴리머 매트릭스나 저분자 겔화제 등에 함유시킨 것 등을 각각 들 수 있다. 고체의 형태로 이용되는 경우에는 고상의 산화환원 전해질, 용해염, 정공수송재료, p형 반도체 등을

사용할 수 있다.

[234] 정공수송 재료로서는 아민 유도체나 폴리아세틸렌, 폴리아닐린, 폴리티오펜 등의 도전성 고분자; 또는 트리페닐렌계 화합물 등의 디스코텍 액정상을 이용하는 물질 등을 사용할 수 있다. 또한 p형 반도체로서는 CuI, CuSCN 등을 사용할 수 있다. 대전극으로는 도전성을 가지고 있으며, 산화환원 전해질의 환원 반응을 촉매적으로 작용하는 것이 바람직하다. 예를 들면, 글라스 또는 고분자 필름에 백금, 카본, 로듐, 루테튬 등을 증착하거나, 도전성 미립자를 도포한 것을 사용할 수 있다.

[235] 상기 산화환원 전해질로서는 할로젠 이온을 대이온으로 하는 할로젠 화합물-할로젠 분자로 구성되는 할로젠 산화환원계 전해질; 페로시아나염-페로시아나염이나 페로센-페리시늄 이온, 코발트 착체 등의 금속착체 등의 금속 산화환원계 전해질; 알킬티올-알킬디설피드, 비올로젠 염료, 하이드로퀴논-퀴논 등의 유기산화 환원계 전해질 등을 사용할 수 있으며, 할로젠 산화환원계 전해질이 바람직하다. 할로젠 화합물-할로젠 분자로 구성되는 할로젠 산화환원계 전해질에 있어서의 할로젠 분자로서는 요오드 분자가 바람직하다. 또한 할로젠 이온을 대이온으로 하는 할로젠 화합물로서는 LiI, NaI, KI, CaI₂, MgI₂, CuI 등의 할로젠화 금속염, 또는 테트라알킬암모늄요오드, 이미다졸리움요오드, 피리디움요오드 등의 할로젠의 유기 암모늄염, 또는 I₂를 사용할 수 있다.

[236] 또한 산화환원 전해질은 이를 포함하는 용액의 형태로 구성되어 있는 경우, 그 용매로는 전기 화학적으로 불활성인 것을 사용할 수 있다. 구체적인 예로서 아세토니트릴, 프로필렌카보네이트, 에틸렌카보네이트, 3-메톡시프로피오니트릴, 메톡시아세토니트릴, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 부틸로락톤, 디메톡시에탄, 디메틸카보네이트, 1,3-디옥소란, 메틸포르메이트, 2-메틸테트라하이드로퓨란, 3-메톡시-옥사졸리딘-2-온, 설포란, 테트라하이드로퓨란, 물 등을 들 수 있으며, 특히 아세토니트릴, 프로필렌카보네이트, 에틸렌카보네이트, 3-메톡시프로피오니트릴, 에틸렌글리콜, 3-메톡시-옥사졸리딘-2-온, 부틸로락톤 등이 바람직하다. 상기 용매들은 1종 또는 혼합해서 사용할 수 있다. 겔상 전해질의 경우에는 올리고머 및 폴리머 등의 매트릭스에 전해질 또는 전해질 용액을 함유시킨 것이나, 전분자 겔화제 등에 동일하게 전해질 또는 전해질 용액을 함유시킨 것을 사용할 수 있다. 산화환원 전해질의 농도는 0.01 내지 99 중량%인 것이 좋으며, 0.1 내지 30 중량%인 것이 더욱 바람직하다.

[237] 본 발명에 따른 태양전지는 기관상의 산화물 반도체 미립자에 염료를 담지한 광전변환소자(음극)에 그것과 대치하도록 대전극(양극)을 배치하고 그 사이에 산화환원 전해질을 함유하는 용액을 충전하는 것에 의하여 얻어질 수 있다.

[238]

[239] 이하에서 본 발명을 실시예에 의거하여 보다 구체적으로 설명한다. 단, 이들

실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것일 뿐, 본 발명이 이들만으로 한정되는 것은 아니다.

[240]

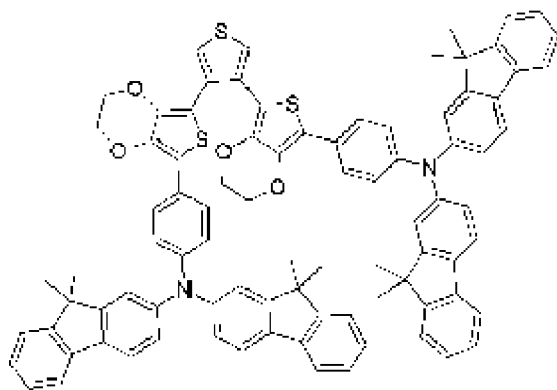
[241] 실시예 1 ; 화학식 18의 합성

[242] 1) 중간체 (18a)의 합성

[243] 4-(비스(9,9-디메틸-9H-플루오렌-2-일)아미노)페닐 보론산, 3,4-비스(7-브로모-2,3-디히드로티에노[3,4-b][1,4]디옥신-5-일)티오펜, Pd(PPh₃)₄ 및 2M K₂CO₃ 수용액을 DMF 중에서 혼합하고, 12시간 동안 환류하였다. 결과로 수득된 반응용액을 냉각시킨 후 물(30 ml)와 염수를 첨가하고, 유기층을 분리 및 정제하여 하기 화학구조식의 중간체(18a)를 얻었다.

[244] [중간체 18a]

[245]



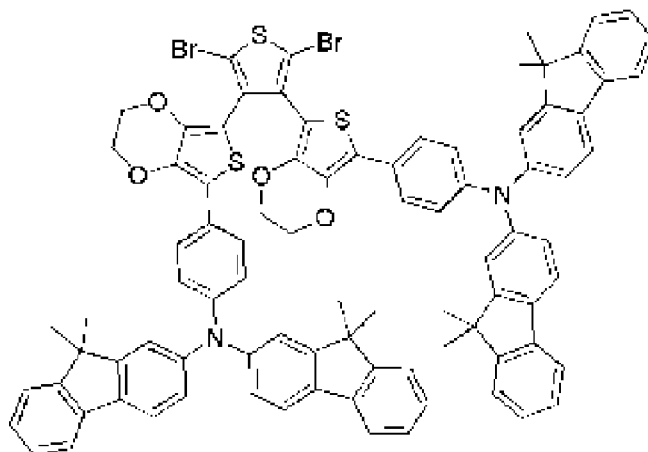
[246]

[247] 2) 중간체 (18b)의 합성

[248] DMF에 상기에서 제조된 중간체(18a)를 넣고 교반하여 제조한 용액에 NBS를 넣고 50 °C에서 2 시간 교반하였다. 결과의 반응물에 증류수를 붓고 교반한 후 결과로 형성된 고체를 여과하였다. 결과로 수득된 고체를 THF에 용해시킨 후 무수 황산마그네슘으로 건조시키고 감압 하에서 용매 THF를 제거함으로써 하기 화학구조식의 중간체(18b)를 얻었다.

[249] [중간체 18b]

[250]



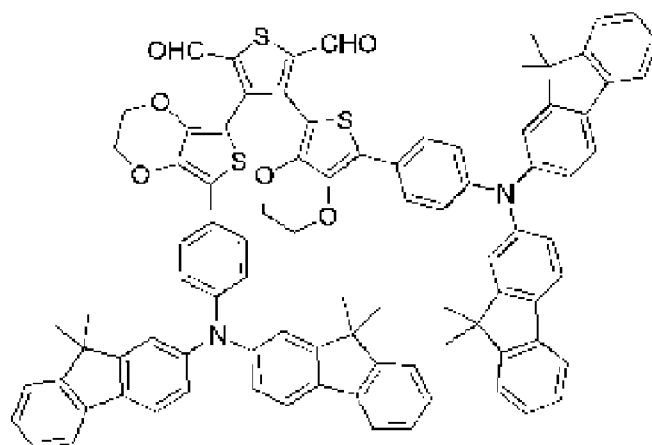
[251]

[252] **3) 중간체 (18c)의 합성**

[253] 상기에서 제조된 중간체 (18b)를 테트라하이드푸란 중에 첨가한 후 -78 °C를 유지하면서, *n*-BuLi를 아르곤 하에서 첨가하였다. 30분 후, 결과로 수득된 반응물에 1-포밀피페리딘을 아르곤 하에서 첨가한 후 12시간 반응시켜 하기 화학구조식의 중간체(18c)를 얻었다.

[254] [중간체 18c]

[255]



[256]

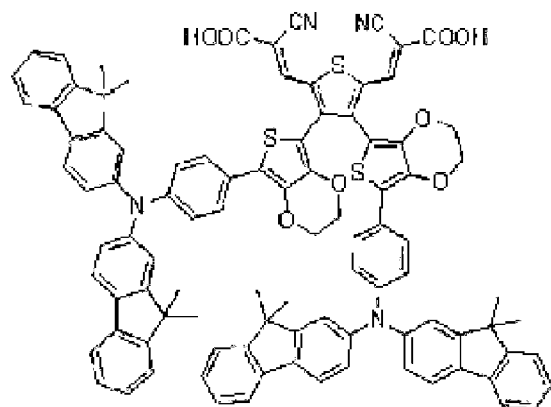
[257] **4) 화학식 18의 합성**

[258] 상기에서 제조된 중간체 (18c)를 시아노아세트산과 혼합하여 제조한 혼합물을 진공 건조한 후, MeCN 및 피페리딘과 혼합하고, 6시간 동안 환류하였다. 결과로 수득된 반응물을 냉각한 후 유기층을 진공 하에서 제거하였다. 결과로 수득된 고형물을 실리카 겔 크로마토그래피하여 하기 화학구조식 18의 화합물을 얻었다.

[259] 원소분석: C, 76.57; H, 4.82; N, 3.72; O, 8.50; S, 6.39

[260] [화학식 18]

[261]



[262]

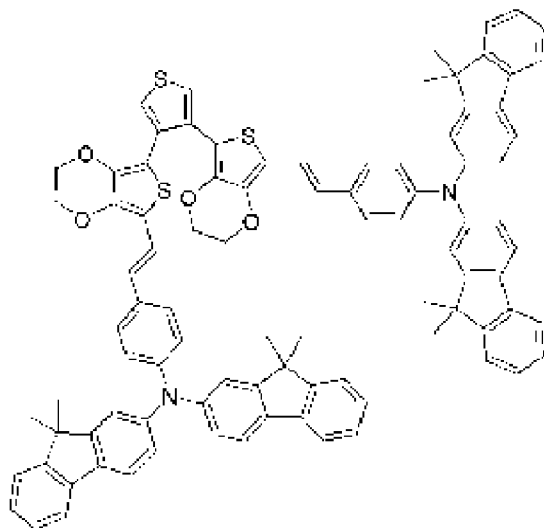
[263] **실시예 2: 화학식 27의 합성**

[264] **1) 중간체 27a의 합성**

[265] 디에틸4-(비스(9,9-디메틸-9H-플루오렌-2-일)아미노)벤질포스포네이트와7,7'-(티오펜-3,4-디일)비스(2,3-디히드로티에노[3,4-b][1,4]디옥신-5-카브알테히드)를 칼륨 $tert$ -부톡사이드의 존재하에서 THF용매 중에서 비티히(Wittig) 반응시켜 하기 화학구조식의 중간체 (27a)를 얻었다.

[266] [중간체 27a]

[267]



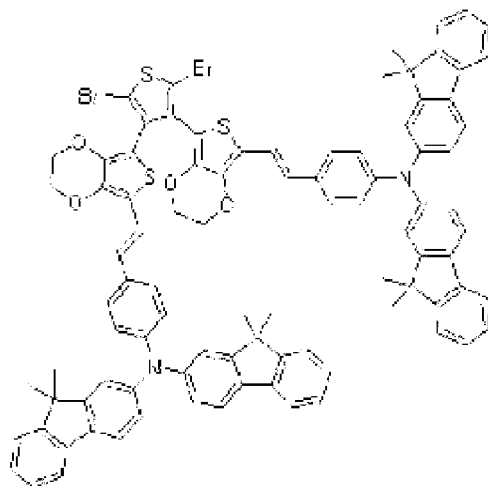
[268]

[269] **2) 중간체(27b)의 합성**

[270] 중간체 (18a) 대신에 상기에서 제조된 중간체 (27a)를 사용하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1에서와 동일한 방법으로 실시하여 하기 화학구조식의 중간체(27b)를 얻었다.

[271] [중간체 27b]

[272]

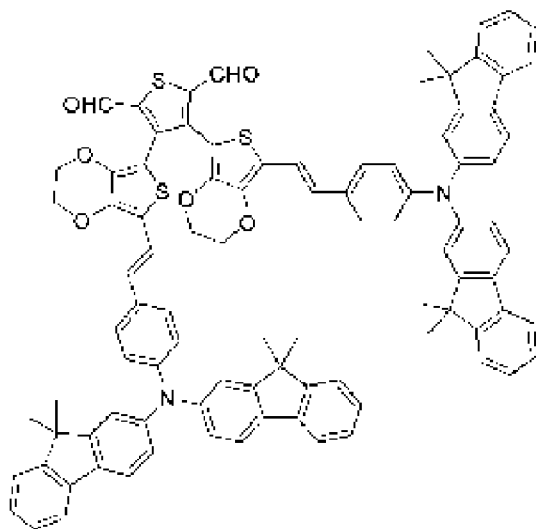
[273] **3) 중간체 (27c)의 합성**

[274] 중간체 (18b) 대신에 상기에서 제조된 중간체 (27b)를 사용하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1에서와 동일한 방법으로 실시하여 중간체 (27c)를

얻었다.

[275] [중간체 27c]

[276]



[277]

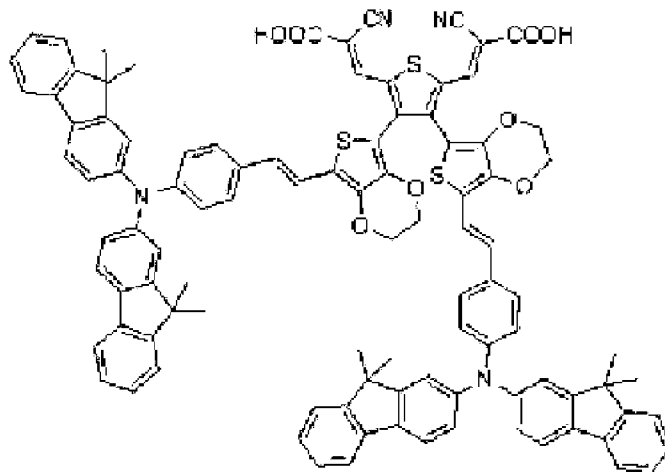
[278] **4) 화학식 27의 합성**

[279] 실시예 1에서 중간체 (18c) 대신에 상기에서 제조된 중간체 (27c)를 사용하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1에서와 동일한 방법으로 실시하여 하기 화학구조식 27의 화합물을 얻었다.

[280] 원소분석: C, 77.10; H, 4.92; N, 3.60; O, 8.22; S, 6.17

[281] [화학식 27]

[282]



[283]

[284] **실시예 3: 화학식 37의 합성**

[285] 실시예 1에서

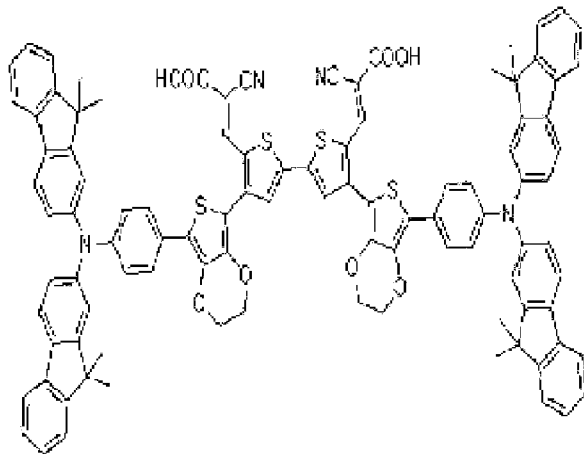
3,4-비스(7-브로모-2,3-디히드로티에노[3,4-b][1,4]디옥신-5-일)티오펜 대신에 4,4'-비스(7-브로모-2,3-디히드로티에노[3,4-b][1,4]디옥신-5-일)-2,2'-바이티오펜

을 사용하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1에서와 동일한 방법을 순차적으로 실시하여 하기 화학구조식 37의 화합물을 얻었다.

[286] 원소분석: C, 75.64; H, 4.70; N, 3.53; O, 8.06; S, 8.08

[287] [화학식 37]

[288]



[289]

[290] 실시예 10 : 화학식 49의 합성

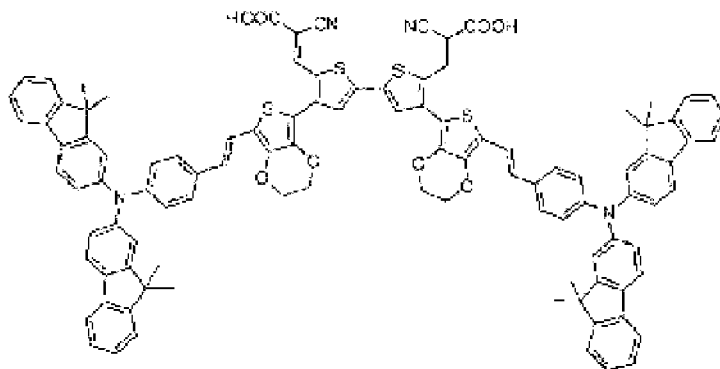
[291] 7,7'-(티오펜-3,4-디일)비스(2,3-디히드로티에노[3,4-b][1,4]디옥신-5-카브알데히드) 대신에

7,7'-(2,2'-바이티오펜-4,4'-디일)비스(2,3-디히드로티에노[3,4-b][1,4]디옥신-5-카브알데히드)를 사용하는 것을 제외하고는 실시예 2에서와 동일한 방법을 순차적으로 실시하여 하기 화학구조식 49의 화합물을 얻었다.

[292] 원소분석: C, 76.16; H, 4.79; N, 3.42; O, 7.80; S, 7.82

[293] [화학식 49]

[294]



[295]

[296] 염료감응태양전지의 제조

[297] 본 발명에 따른 염료의 전류-전압 특성을 평가하기 위해, 13+10 μm TiO₂ 투명층을 이용하여 염료감응태양전지를 제조하였다.

[298] 상세하게는 세척된 FTO(Pilkington, 8 Ωsq^{-1}) 유리기판을 40 mM TiCl₄ 수용액

중에 함침시켰다. TiO₂ 페이스트(Solaronix, 13 nm 아나타제)를 스크린 프린팅하여 13 μ m 두께의 제1 TiO₂ 층을 제조하고, 광산란을 위해 다른 페이스트(CCIC, HWP-400)로 10 μ m 두께의 제2 TiO₂ 산란층을 제조하였다. 제조된 TiO₂ 전극을 본 발명에 따른 염료의 용액 (10mM의 3a,7a-디하이드록시-5b-콜산 함유 에탄올 중에 상기 실시예 1-4에서 제조된 화합물을 각각 0.3 mM로 용해시켜 제조함)에 함침시킨 후, 실온에서 18시간 동안 방치하였다. FTO 기판 상에 H₂PtCl₆ 용액(에탄올 1 mL 중에 Pt 2 mg 함유)을 코팅하여 대전극을 제조하였다. 이어, 아세토니트릴 중에 0.6 M 3-헥실-1,2-디메틸이미다졸리움 요오드, 0.04 M I₂, 0.025 M LiI, 0.05 M 구아니디움 티오시아네이트 및 0.28 M *tert*-부틸피리딘을 용해시킨 전해질을 전지에 주입하여 염료감응태양전지를 제조하였다. 염료감응태양전지의 광전지 성능은 1000 W 크세논 광원을 사용하여 측정하였으며, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[299] 표 1

구분	효율(η)(%)	구분	효율(η)(%)
화합물 1	4.8	화합물 3	5.5
화합물 2	5.2	화합물 4	6.2

[300]

[301] 상기 표 1에 나타나는 바와 같이 본 발명의 염료들은 우수한 효율을 나타낼 수 있다.

[302]

[303] 본 발명을 상기의 구체적인 실시예와 관련하여 기술하였지만, 첨부된 특허청구범위에 의해 정의된 본 발명의 범위 내에서 당 분야의 숙련자는 본 발명을 다양하게 변형 및 변화시킬 수 있다.

[304]

산업상 이용가능성

[305] 본 발명의 염료 화합물은 염료감응태양전지(DSSC)에 사용되어 종래의 염료보다 향상된 몰흡광계수, J_{sc}(단회로 광전류 밀도) 및 광전기 변환효율을 나타내어 태양전지의 효율을 크게 향상시킬 수 있다.

[306]

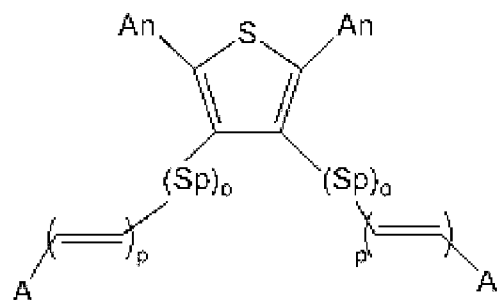
[307]

청구범위

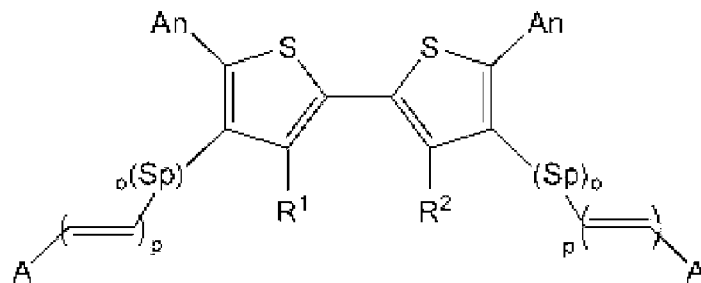
[청구항 1]

하기 화학식 1 또는 2로 표시되는 염료증감 광전변환소자용 유기염료:

[화학식 1]



[화학식 2]

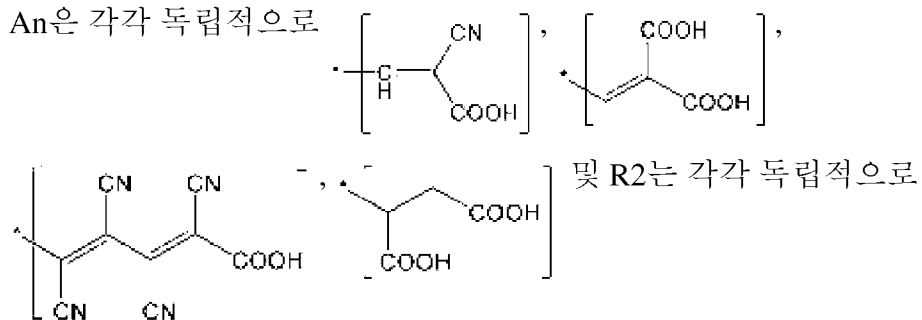


상기 식에서,

A는
$$\left[\text{Ar}_1 - \text{N} \begin{array}{l} \text{Ar}_2 \\ \text{Ar}_3 \end{array} \right]$$
 이고, 이때 Ar₁ 내지 Ar₃은 각각

독립적으로 치환 또는 비치환된 C₆-C₅₀의 아릴기이거나, 또는 A₁ 내지 Ar₃ 중 적어도 둘 이상은 서로 연결되어 N와 함께 헤테로 환을 형성할 수 있으며,

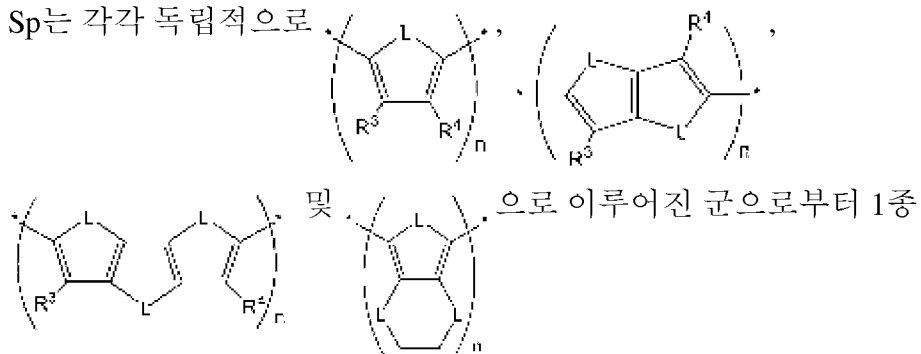
An은 각각 독립적으로



C1-12 알킬, 치환 또는 비치환된 C6-30 아릴, 및 치환 또는 비치환된 C6-20 헤테로아릴이거나, 또는 서로 연결되어 N, O 및 S로 이루어진 군에 o 및 p는 각각 독립적으로 0 또는 1이고, R1 및 R2는 각각 독립적으로 C1-12 알킬, 치환 또는 비치환된

C6-30 아릴, 및 치환 또는 비치환된 C6-20 헤테로아릴이거나, 또는 서로 연결되어 N, O 및 S로 이루어진 군에서 선택되는 헤테로 원자를 포함하는 헤테로 환을 형성할 수 있으며,

Sp는 각각 독립적으로

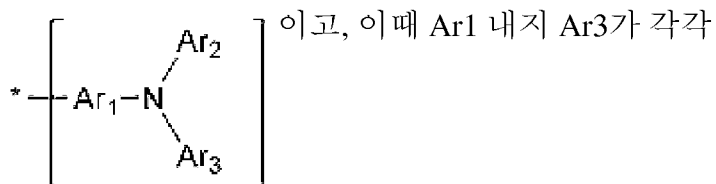


이상 선택되며, 이때 L은 각각 독립적으로 O, S, CR5R6, SiR7R8 및 NR9으로 이루어진 군으로부터 선택되고, R3 및 R4는 각각 독립적으로 수소, 치환 또는 비치환된 C1-12 알킬, 치환 또는 비치환된 C6-30 아릴, 및 치환 또는 비치환된 C6-20 헤테로아릴로 이루어진 군에서 1종 이상 선택되거나, 또는 서로 연결되어 환을 형성할 수 있으며, R5 내지 R9는 각각 독립적으로 수소, 또는 치환 또는 비치환된 C1-12 알킬이고, n은 1 내지 10의 정수이다.

[청구항 2]

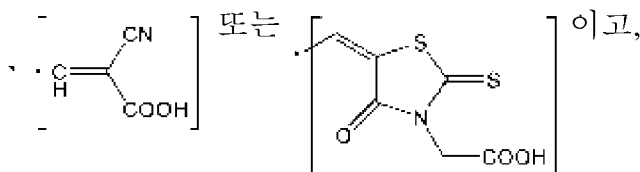
제1항에 있어서,

상기 A는



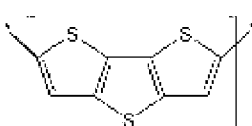
독립적으로 C6-C50의 아릴기, 또는 알킬기로 치환된 C6-C50의 아릴기이고,

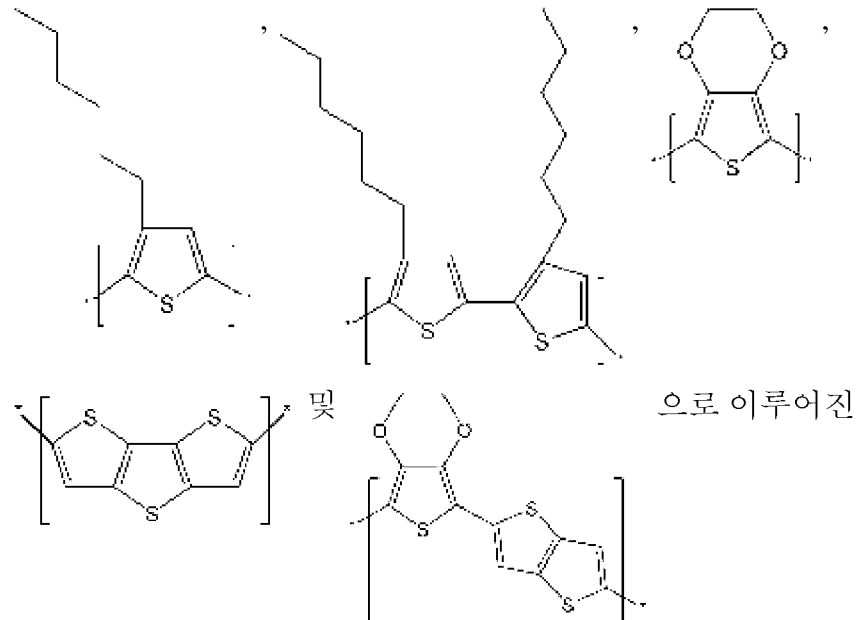
An은



o 및 p는 각각 독립적으로 0 또는 1이고,

R1 및 R2는 동시에 수소이거나, 또는 서로 연결되어 인접한 티오펜닐기와 함께





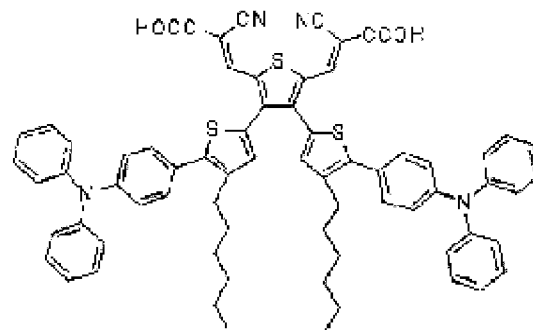
군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 유기염료.

[청구항 3]

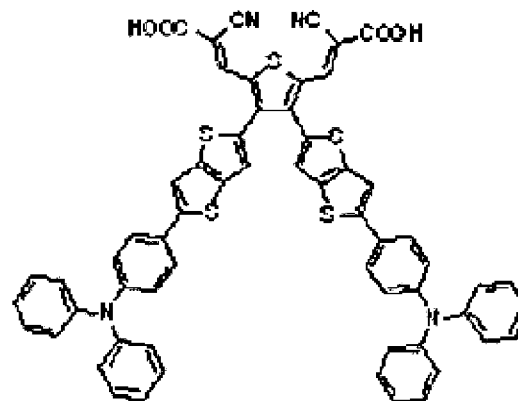
제1항에 있어서,

상기 유기염료가 하기 화학식 8 내지 50으로 표시되는 화합물들로 이루어진 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 유기염료:

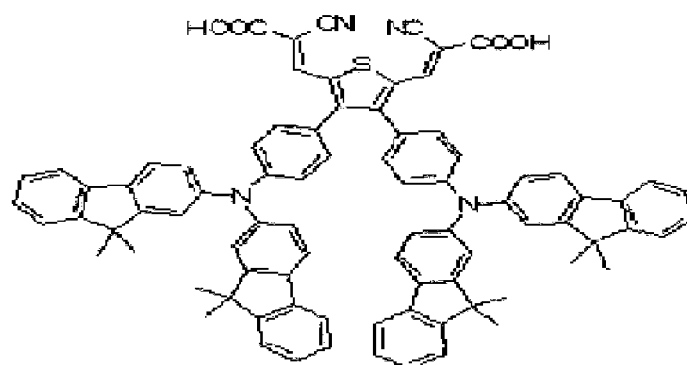
[화학식8]



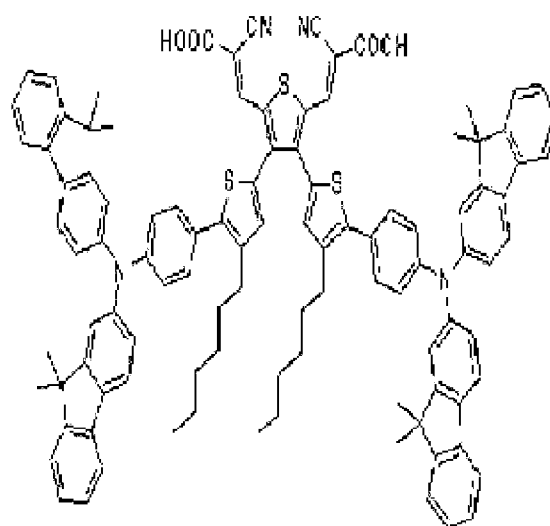
[화학식9]



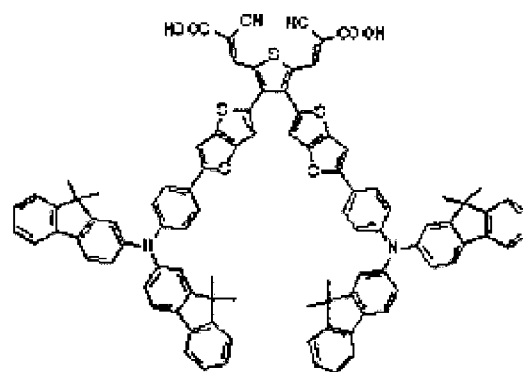
[화학식10]



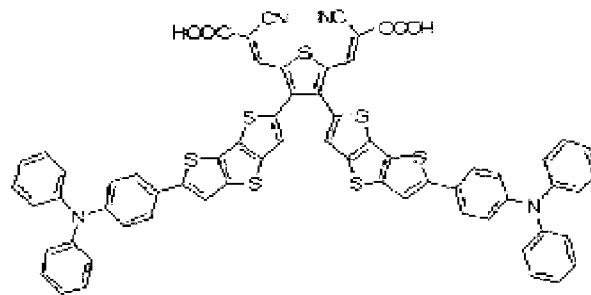
[화학식11]



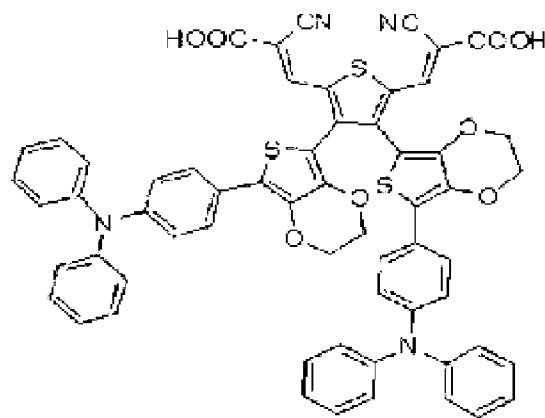
[화학식12]



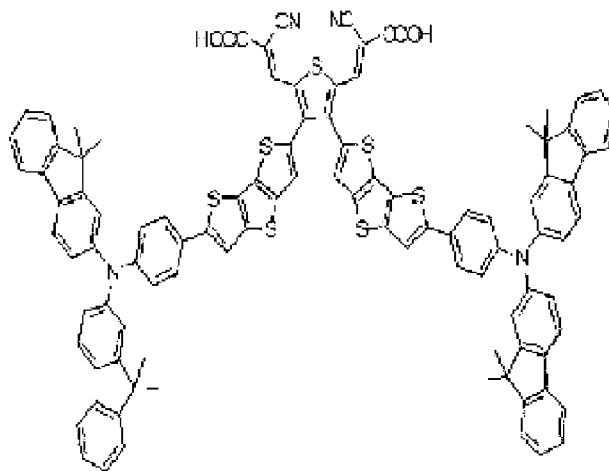
[화학식13]



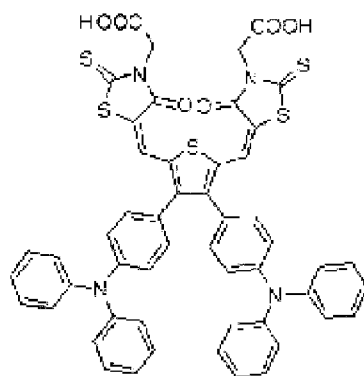
[화학식14]



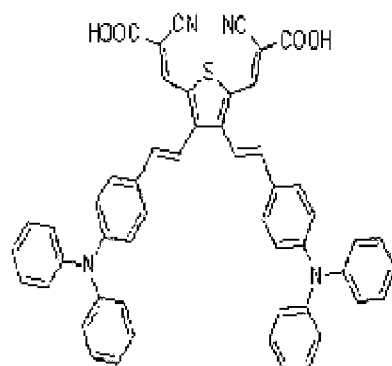
[화학식15]



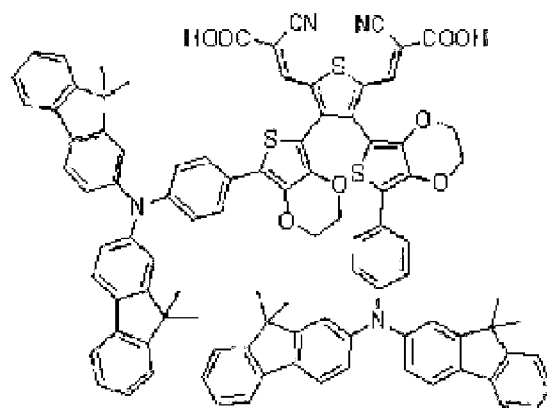
[화학식16]



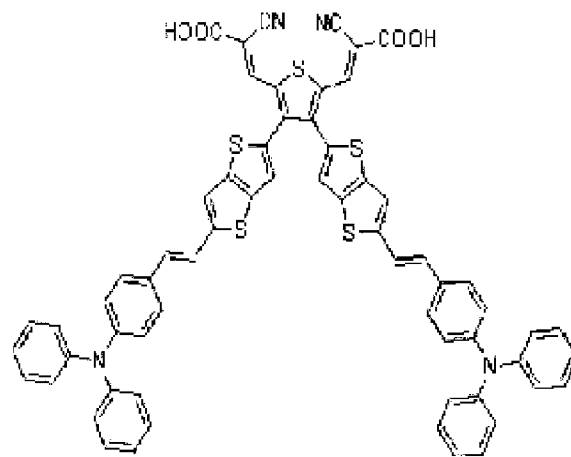
[화학식 17]



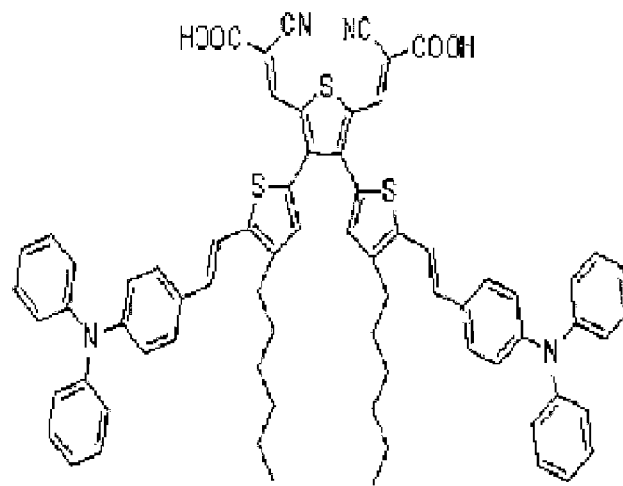
[화학식 18]



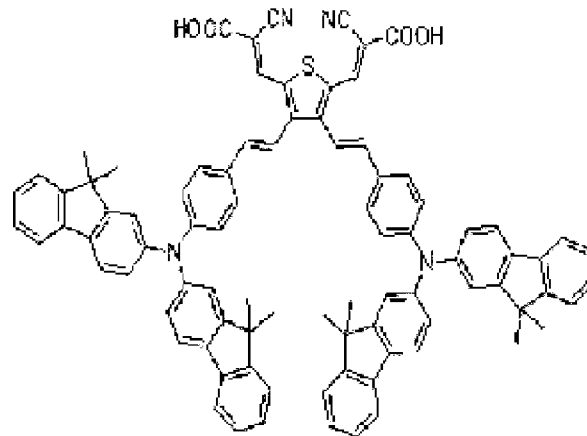
[화학식 19]



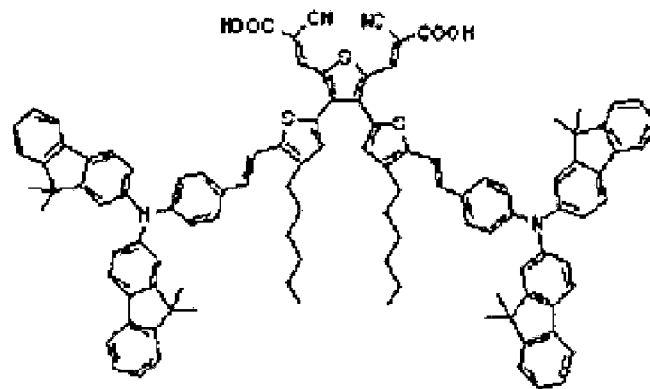
[화학식20]



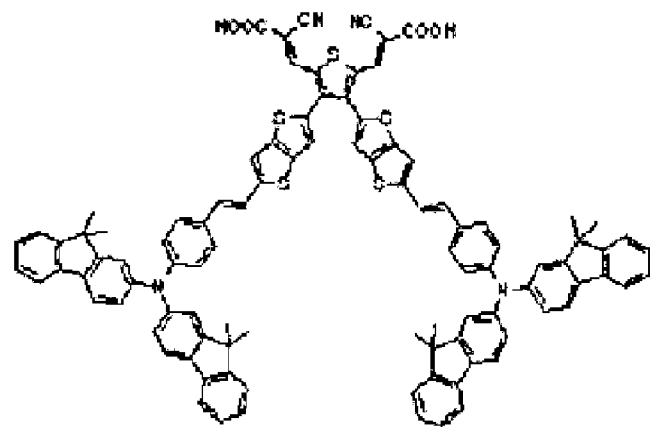
[화학식21]



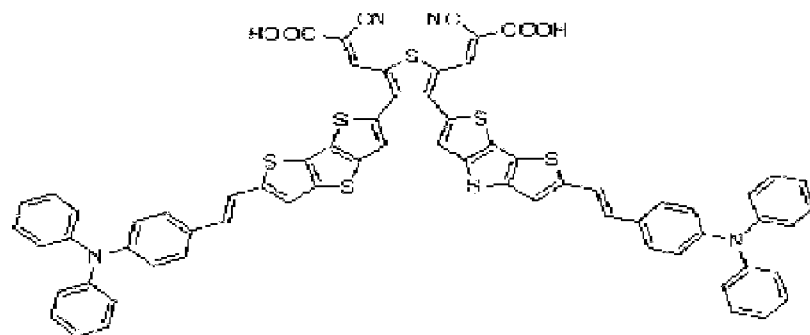
[화학식22]



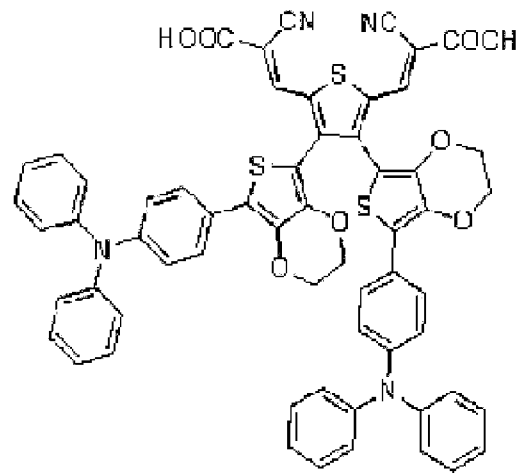
[화학식23]



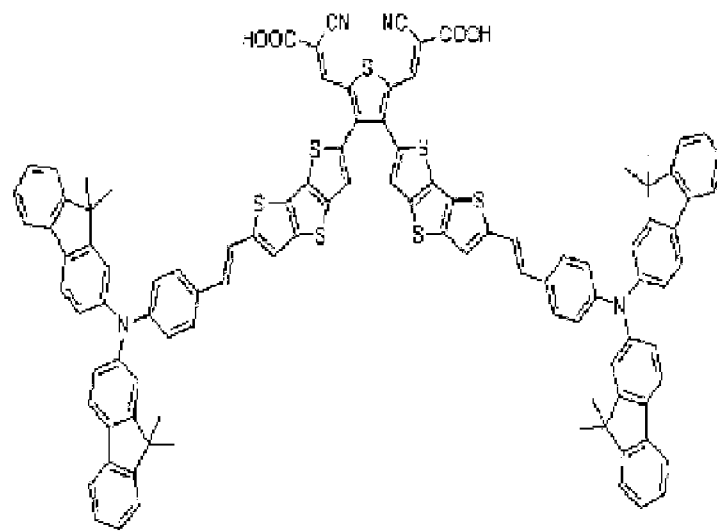
[화학식24]



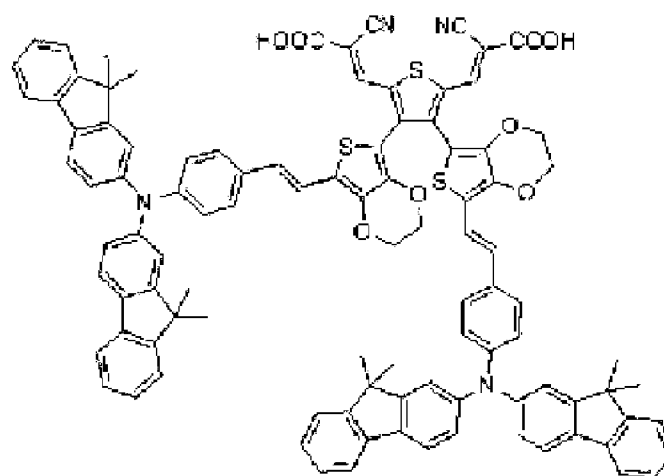
[화학식25]



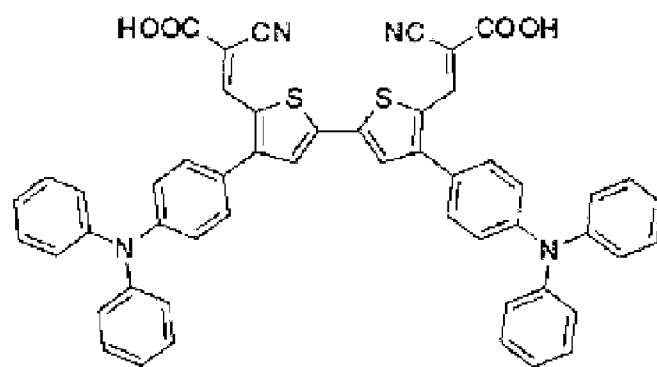
[화학식26]



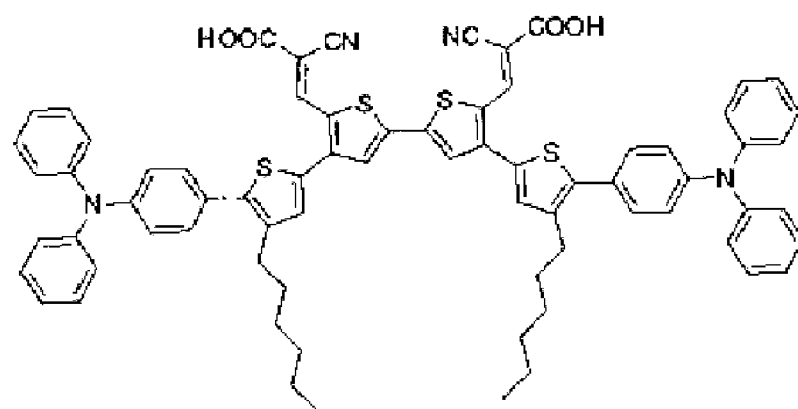
[화학식27]



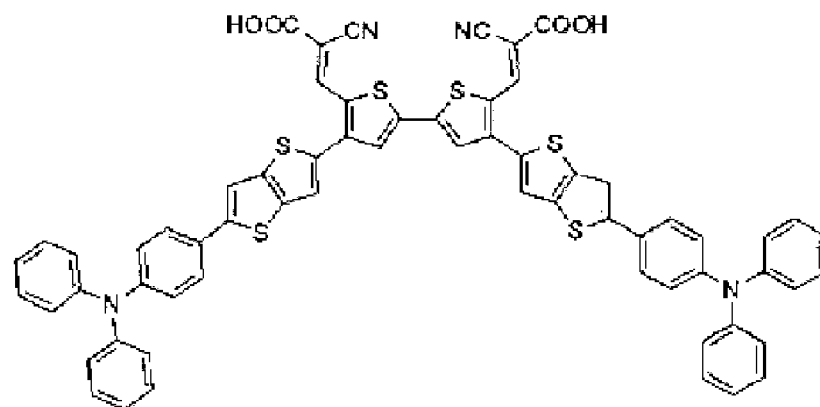
[화학식28]



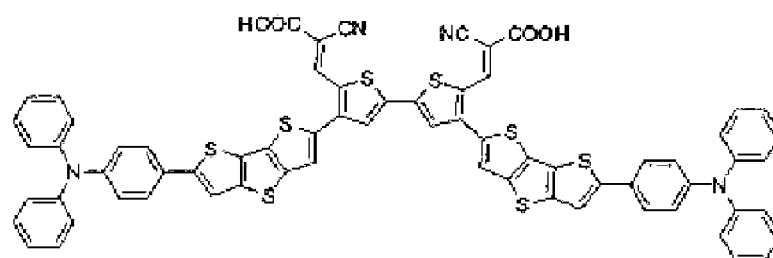
[화학식29]



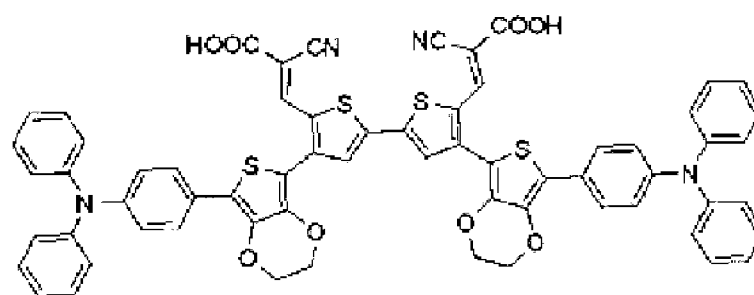
[화학식30]



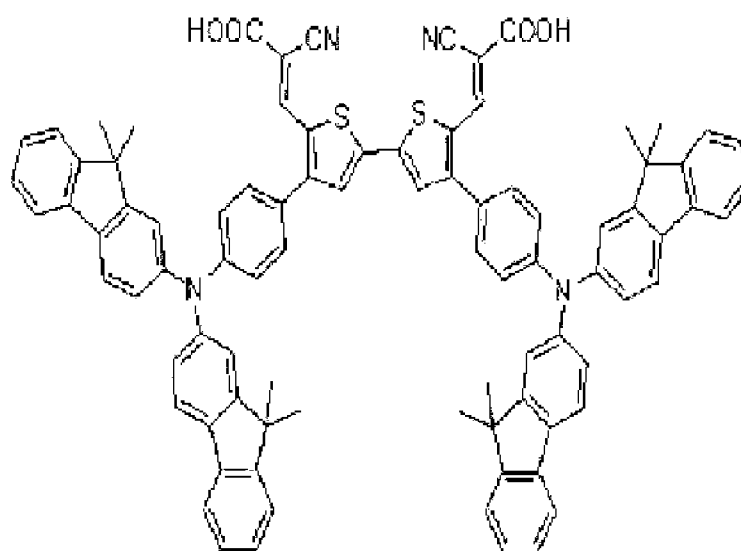
[화학식31]



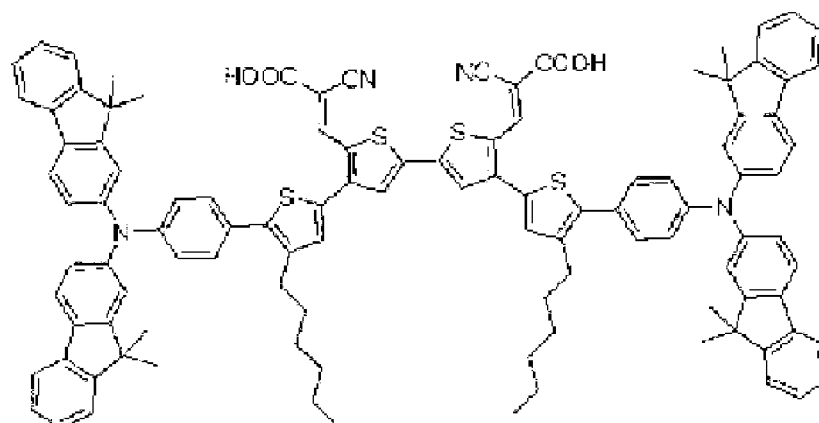
[화학식32]



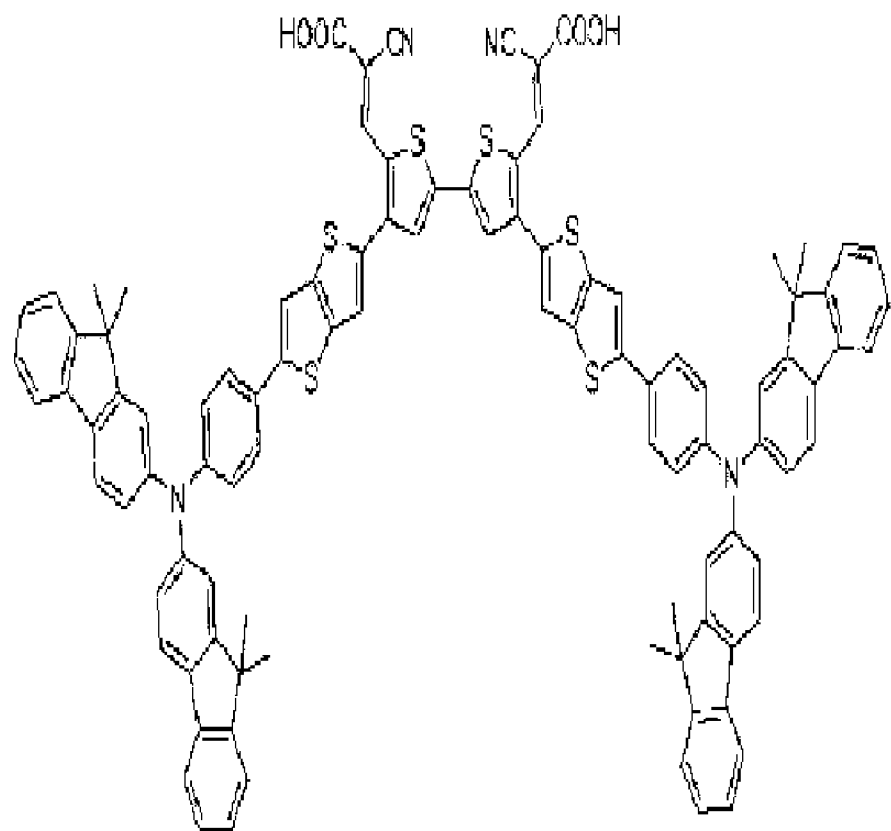
[화학식33]



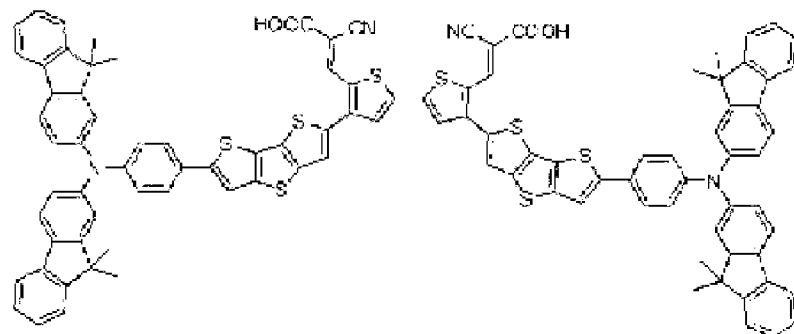
[화학식34]



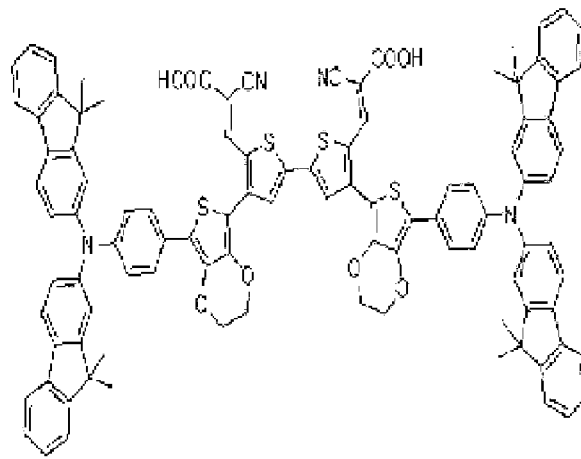
[화학식35]



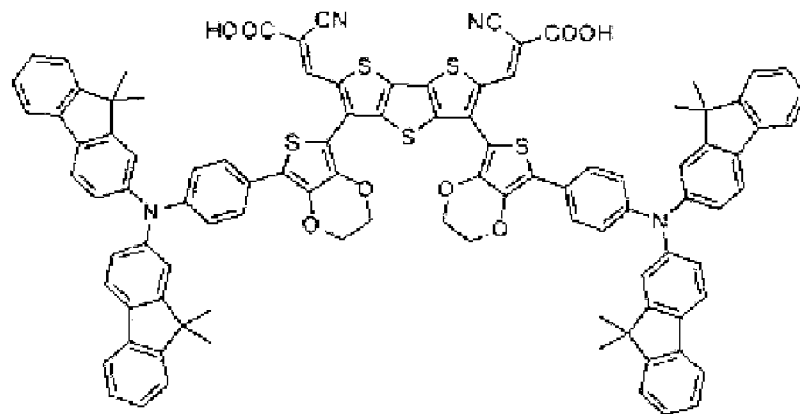
[화학식36]



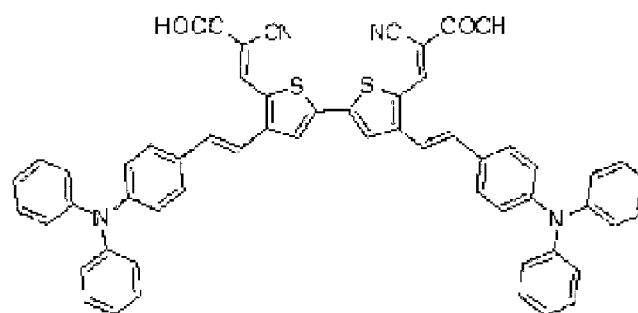
[화학식37]



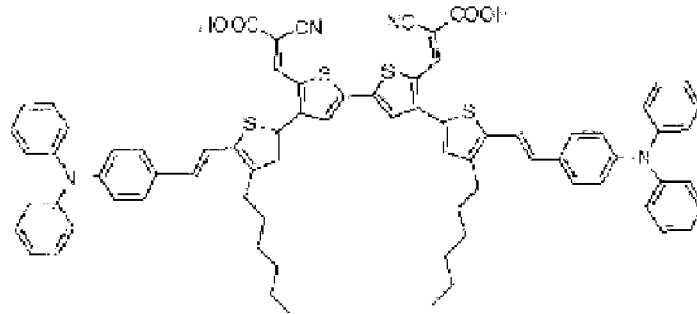
[화학식38]



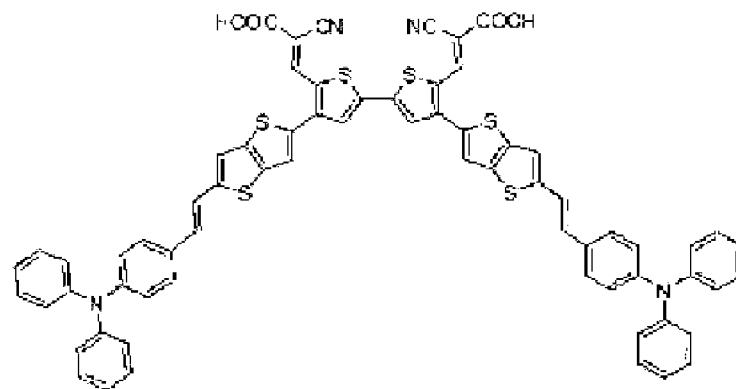
[화학식39]



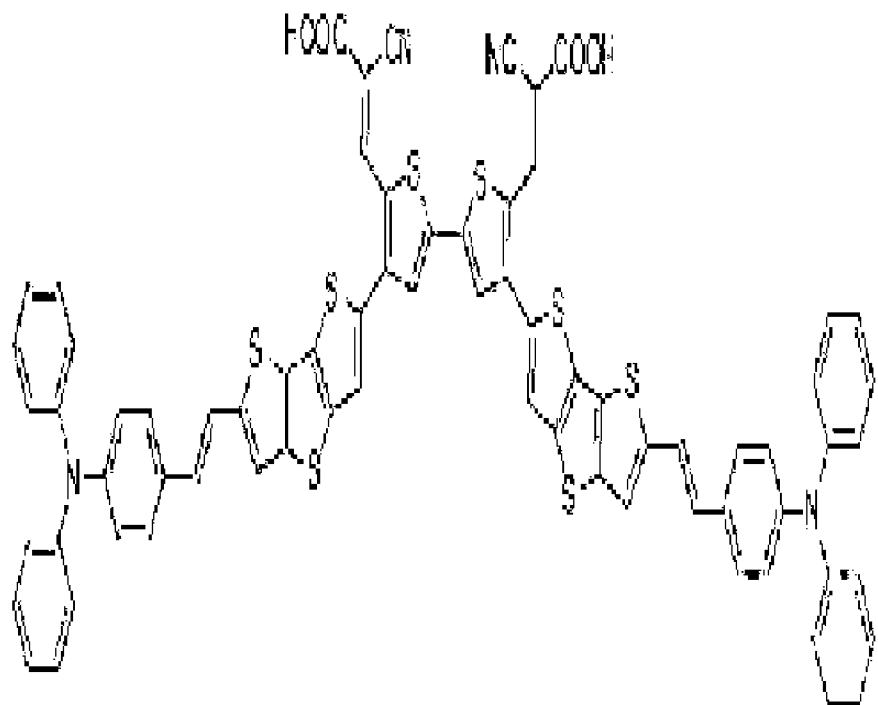
[화학식40]



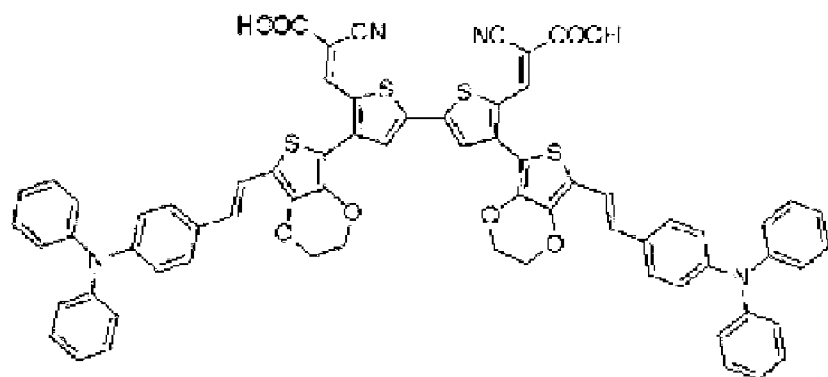
[화학식41]



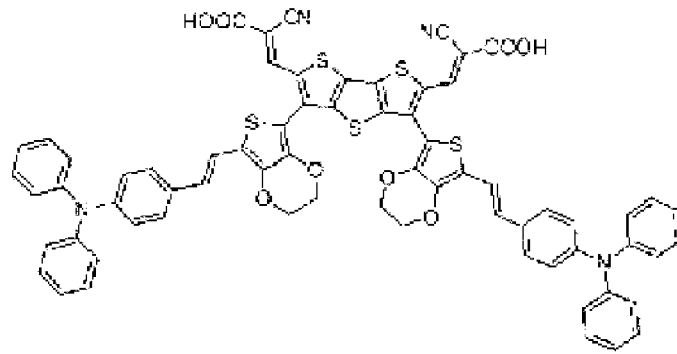
[화학식42]



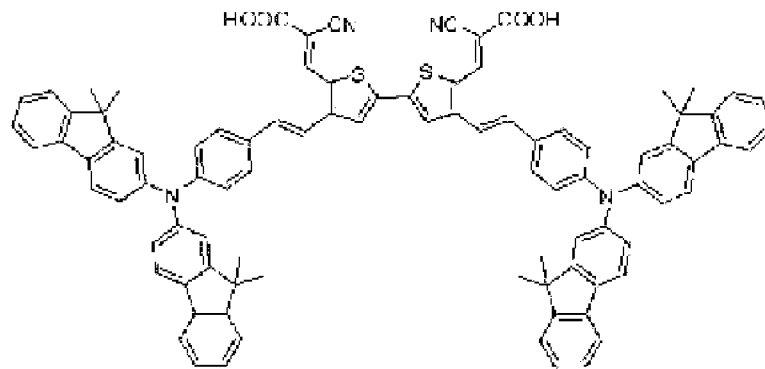
[화학식43]



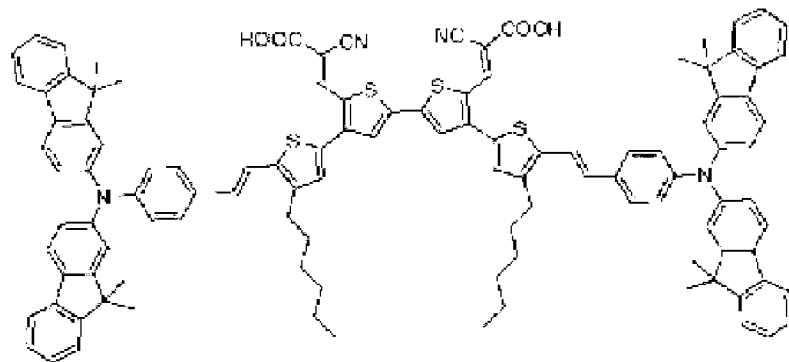
[화학식44]



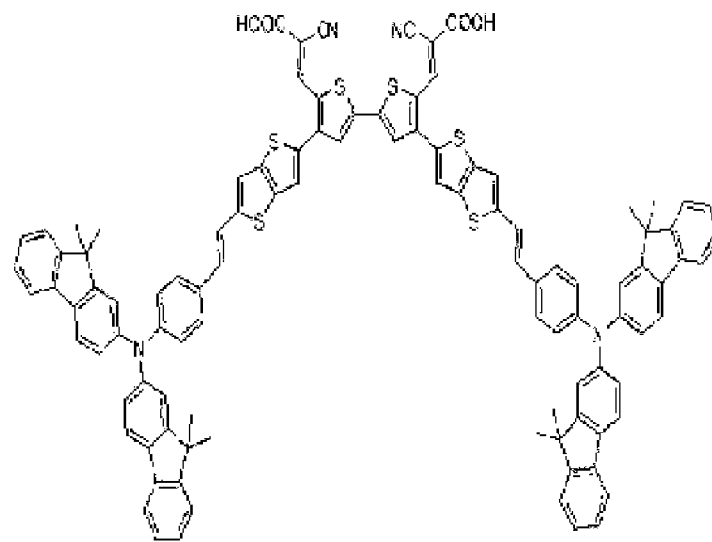
[화학식45]



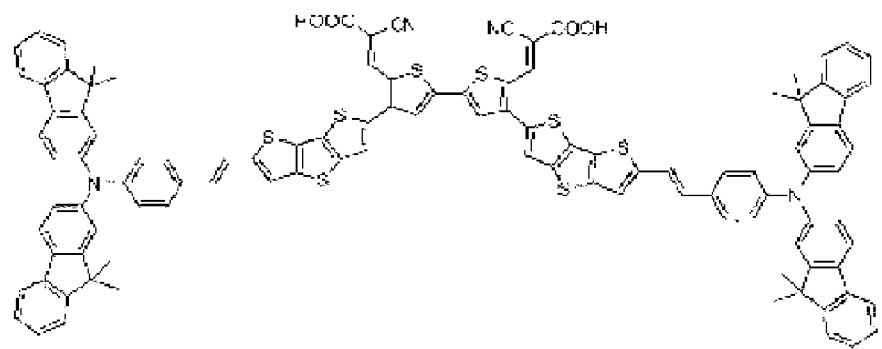
[화학식46]



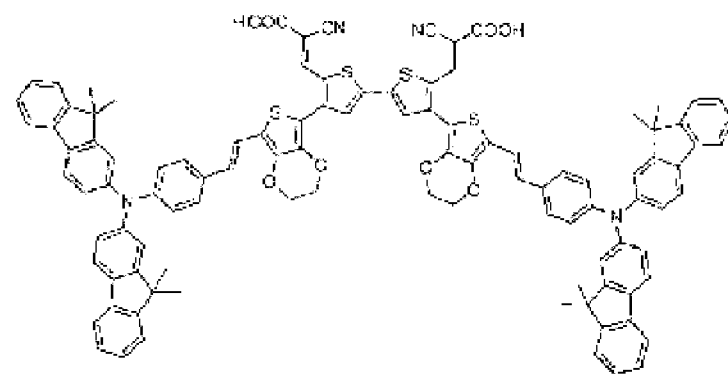
[화학식47]



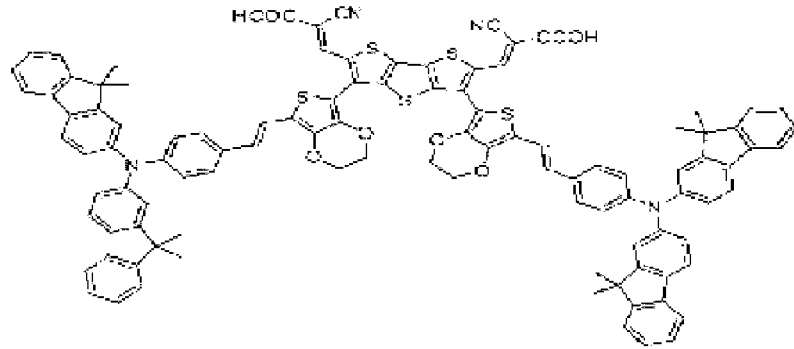
[화학식48]



[화학식49]



[화학식50]



[청구항 4]

- (1) 하기 화학식 3의 화합물을 하기 화학식 4의 화합물과 커플링 반응시켜 화학식 5의 화합물을 제조하는 단계;
- (2) 상기 화학식 5의 화합물을 유기용매 중에서 N-브로모숙신이미드와 반응시켜 화학식 6의 화합물을 제조한 후 1-포르밀피페리딘 중에서 BuLi와 반응시키거나, 또는 화학식 5의 화합물을 유기용매 중에서 BuLi와 반응시켜 화학식 7의 화합물을 제조하는 단계;
- (3) 상기 화학식 7의 화합물을 CH₃CN 중에서 피페리딘 존재 하에서 앵커링기 제공 화합물과 결합 반응시키는 단계를 포함하는 제1항에 따른 유기염료의 제조방법:

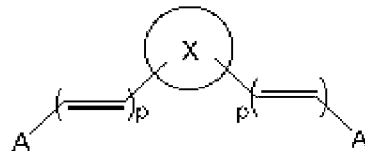
[화학식 3]



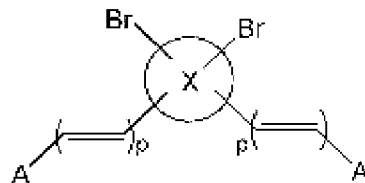
[화학식 4]



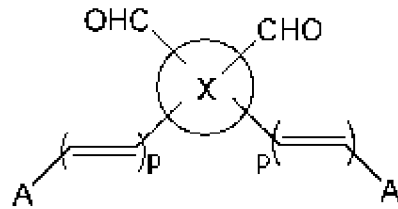
[화학식 5]



[화학식 6]

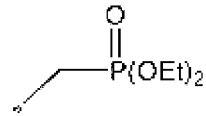


[화학식 7]

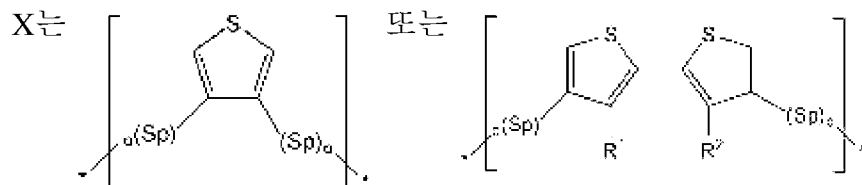


상기 식에서,

W는 B(OH)_2 또는



이고,



이며,

Y는 Br 또는 *—CHO 이고,

A, R1, R2, Sp, o 및 p는 제1항에서 정의한 바와 같다.

[청구항 5]

산화물 반도체 미립자; 및

상기 산화물 반도체 미립자에 담지된 제1항 기재의 유기염료를 포함하는 염료증감 광전변환소자.

[청구항 6]

제5항에 있어서,

상기 유기염료가 포섭화합물의 존재 하에서 산화물 반도체 미립자에 담지된 것을 특징으로 하는 염료증감 광전변환소자.

[청구항 7]

제5항에 있어서,

상기 산화물 반도체 미립자가 이산화티탄을 포함하는 것을 특징으로 하는 염료증감 광전변환소자.

[청구항 8]

제5항에 있어서,

상기 산화물 반도체 미립자가 1 내지 500 nm의 평균 입경을 갖는 것을 특징으로 하는 염료증감 광전변환소자.

[청구항 9]

제5항의 염료증감 광전변환소자를 전극으로서 포함하는 것을 특징으로 하는 염료감응태양전지.