

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국



(10) 국제공개번호
WO 2012/138036 A1

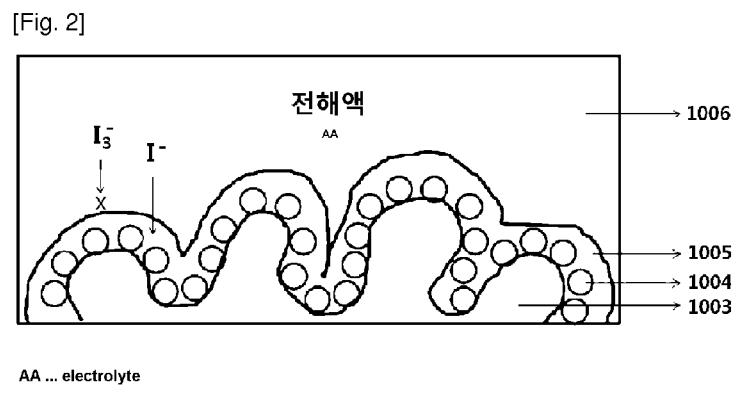
(43) 국제공개일
2012년 10월 11일 (11.10.2012)

- (51) 국제특허분류: **H01L 31/042** (2006.01)
 - (21) 국제출원번호: PCT/KR2011/009217
 - (22) 국제출원일: 2011년 11월 30일 (30.11.2011)
 - (25) 출원언어: 한국어
 - (26) 공개언어: 한국어
 - (30) 우선권정보: 10-2011-0030835 2011년 4월 4일 (04.04.2011) KR
 - (71) 출원인 (US 을(를) 제외한 모든 지정국에 대하여): **포항공과대학교 산학협력단 (POSTECH ACADEMY-INDUSTRY FOUNDATION)** [KR/KR]; 경북 포항시 남구 효자동 산 31 번지, 790-784 Pohang-si (KR).
 - (72) 발명자: **김**
 - (75) 발명자/출원인 (US 에 한하여): **박태호 (PARK, Taiho)** [KR/KR]; 경북 포항시 남구 지곡동 교수아파트 4-1002, 790-751 Pohang-si (KR). **권영수 (KWON, Young-Soo)** [KR/KR]; 경북 포항시 남구 효자동 포항공과대학교 기숙사 17-211, 790-784 Pohang-si (KR). **박성해 (PARK, Sung Hae)** [KR/KR]; 부산시 동래구 온천동 SK 허브 스카이 아파트 103-2114, 607-060 Busan (KR). **임중철 (LIM, Jong Chul)** [KR/KR]; 경기도 안성시 중리동 동광아파트 2 차 212-1004, 456-747 Anseong-si (KR). **송인영 (SONG, In Young)** [KR/KR]; 인천시 남구 도화2 동 91 번지, 402-806 Incheon (KR).
 - (74) 대리인: **박상훈 (PARK, Sang Hoon)**; 서울시 강남구 역삼1 동 823-48 세원빌딩 4 층, 135-080 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, QA, RO, RS, RU, RW, 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, RW, 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, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 공개:**
— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

[다음 쪽 계속]

(54) Title: METAL OXIDE SEMICONDUCTOR ELECTRODE HAVING POROUS THIN FILM, DYE-SENSITIZED SOLAR CELL USING SAME, AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME

(54) 발명의 명칭 : 다공성 박막이 형성된 금속 산화물 반도체 전극 및 이를 이용한 염료감응 태양전지 및 그 제조 방법



(57) Abstract: The present invention relates to a dye-sensitized solar cell and to a method for manufacturing same, and more specifically, to a novel dye-sensitized solar cell for preventing photoelectron recombination due to a triiodide, and to a method for manufacturing same. The dye-sensitized solar cell, according to the present invention, comprises a metal oxide which is produced by co-adsorption of a reactive compound, which can react with iodine, with a dye on a surface of the dye-sensitized solar cell. The dye-sensitized solar cell can achieve high efficiency by preventing the photoelectron recombination due to the triiodide while using a small amount of the dye.

(57) 요약서: 본 발명은 염료감응 태양전지 및 그 제조 방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 3가 요오드에 의한 광전자 재결합을 방지할 수 있는 새로운 염료감응 태양전지 및 그 제조 방법에 관한 것이다. 본 발명에 따른 염료감응 태양전지는 표면에 요오드와 반응할 수 있는 반응형 화합물을 염료와 함께 공흡착시킨 금속 산화물을 포함하는 것을 특징으로 한다. 상기 염료감응 태양전지는 소량의 염료를 이용하면서도 3가 요오드에 의한 광전자 재결합을 방지할 수 있어, 고효율을 얻을 수 있다.

WO 2012/138036 A1

- 청구범위 보정 기한 만료 전의 공개이며, 보정서를 접수하는 경우 그에 관하여 별도 공개함 (규칙 48.2(h))

명세서

발명의 명칭: 다공성 박막이 형성된 금속 산화물 반도체 전극 및 이를 이용한 염료감응 태양전지 및 그 제조 방법

기술분야

[0001] 본 발명은 염료감응 태양전지 및 그 제조 방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 3가 요오드에 의한 광전자 재결합을 방지하고 염료의 탈착을 방지할 수 있는 새로운 염료감응 태양전지 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 태양전지 소자란 빛이 조사되었을 때 전자와 정공을 발생시키는 광-흡수 물질을 사용하여 직접적으로 전기를 생산하는 소자를 의미한다. 이것은 광기전력 효과에 기인하는데, 1839년 프랑스의 물리학자 Becquerel은 빛으로 유도된 화학적 반응이 전류를 발생시킨다는 광기전력을 최초로 발견하였고, 그 후 셀레늄 같은 고체에서도 유사한 현상이 발견되었다.

[0003] 1991년 스위스 그라첼 연구팀은 나노결정 구조의 아나타제 TiO_2 에 Ru(phophyrine) 염료를 화학 흡착시키고 용액 전해질에 용해시킨 요오드와 요오드염을 사용하여 광전변환효율이 10%인 태양전지의 제조 방법을 발표하였다. 이러한 염료감응 태양전지(이하 “DSSC”라고도 함)의 광전변환효율은 일반적으로 무정형 실리콘을 원료로 하는 태양전지의 효율보다 우수한 것으로 알려져 있으며, 현재 실리콘 다이오드를 대체할 수 있는 가장 진보한 기술 중의 하나이다.

[0004] DSSC는 염료 분자가 흡착된 다공성의 나노입자 이산화티탄(TiO_2)으로 이루어지는 반도체 전극과 백금이나 탄소가 코팅된 상대 전극, 그리고 상기 반도체 전극과 상대 전극의 사이에 채워진 전해질로 구성되어 있다. 즉, DSSC라 하면 투명 전극과 금속 전극 사이에 염료가 흡착된 산화티타늄과 같은 무기 산화물층에 전해질을 삽입하여 광전기화학 반응을 이용하여 제조되는 태양전지이다.

[0005] 일반적으로 DSSC는 2가지 전극(광 전극과 대향 전극)과, 무기 산화물, 염료 및 전해질로 구성된다. DSSC는 환경적으로 무해한 물질/재료를 사용하기 때문에 환경 친화적이고, 기존의 무기 태양전지 중 비정질 실리콘 계열의 태양전지에 버금가는 높은 에너지 전환효율을 가지고 있고, 제조 단가가 실리콘 태양전지의 20% 정도에 불과하여 상업화의 가능성이 매우 높은 것으로 보고된 바 있다 (미국 특허 제4,927,721호 및 미국 특허 제5,350,644호).

[0006] DSSC 소자의 구동 원리를 살펴보면, 염료가 흡착된 티타늄 산화물층에 광을 조사하면 염료가 광자들(전자-정공 쌍)을 흡수하여 엑시톤(exciton)을 형성하고, 형성된 엑시톤은 기저 상태에서 여기 상태로 변환된다. 이로 인하여 전자와 정공 쌍이 각각 분리되어, 전자는 티타늄 산화물층으로 주입되고 정공은

전해질층으로 이동한다. 여기에 외부 회로를 설치하면 전자들이 도선을 통하여 티타늄 산화물층을 거쳐 애노드에서 캐소드로 이동하면서 전류를 발생시킨다. 캐소드로 이동한 전자는 전해질에 의하여 환원되어 여기 상태의 전자를 계속적으로 이동시키면서 전류를 발생시킨다.

- [0007] DSSC의 광전변환효율을 증가시키기 위해서는 우선적으로 태양광의 흡수량을 증가시켜 전자의 생성량을 늘려야 한다. 태양광의 흡수량은 흡착된 염료의 양에 비례하므로 태양광의 흡수량을 증가시키기 위해서는 염료의 흡착량을 증가시켜야 하고, 단위면적당 염료의 흡착량을 늘리기 위해서는 산화물 반도체의 입자를 나노미터 수준의 크기로 제조하여 산화물 반도체의 표면적을 넓혀야 한다. 그러나 이러한 방법으로 태양전지의 광전변환효율을 향상시키기에는 한계가 있다.
- [0008] 염료에 의하여 반도체 산화물에 전달된 전자가 반도체 산화물층을 통과하는 동안 태양전지에 존재하는 산화된 화학종에 의해 재결합되는 과정을 통해 광전자가 손실된다. 특히, 요오드와 요오드 이온을 산화-환원종으로 사용하는 DSSC에서 재결합 반응의 주요인은 금속 산화물의 표면에 존재하는 광전자와 3가 요오드 이온 또는 산화된 염료와의 반응으로 알려져 있다.
- [0009] 이에 따라, 광전자가 산화종으로 접근하는 것을 차단하거나 산화종이 광전자에 접근하는 것을 차단하는 방법들이 개발되었다. 첫 번째 방법으로 p-형 반도체의 정공전달물질에 에틸렌글리콜을 도입하여 리튬 이온을 킬레이트함으로써 TiO_2 로부터 접근하는 전자를 스크린하여 재결합 반응을 지연시키는 방법(Taiho Park, et al., *Chem. Comm.* 2003, 11, 2878; Saif A. Haque, et al., *Adv. Func. Mater.* 2004, 14, 435)이 제시되고 있다. 두 번째 방법으로는 전해질에 강한 독성의 염기물, 예를 들면 3차 방향족 아민을 첨가하여 개방 전압을 향상시키는 방법(M. K. Nazeeruddin, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, 115, 6382)이 제시되고 있다.
- [0010] 또한 반도체 전극에 형성된 반도체 산화물층의 노출 표면 및 전도성 기관의 노출 표면에 절연층을 도입한 예(한국 공개특허 제2008-0029597호) 및 반도체 전극의 표면을 알루미늄 산화물이나 다른 금속 산화물로 표막한 후에 염료를 흡착시키는 예(Emilio Palomares, et al., *J. Am. Chem. Soc.* 2003, 125, 475-482; Shlomit Chappel, et al., *Langmuir* 2002, 18, 3336-3342)가 있다.
- [0011] 또한 고분자 박막을 전해액에 혼합하여 사용하여 전해액의 누출을 방지하는 방법(한국 공개특허 제2009-0012911호)이 제시된 바 있다.
- [0012] 그러나 이러한 방법은 금속 산화물의 표면에서 일어나는 광전자의 재결합 반응을 제어하기 어려워, 이를 개선할 수 있는 방안에 대한 요구가 계속되고 있다.
- [0013] 또한, 염료는 TiO_2 의 표면에 카르복실레이트를 형성함으로써 흡착되고, 이러한 화학 결합은 전해액에 존재하는 물 분자 또는 고온에서 전해액의 열적 분해에 의해서 생성되는 친핵성 분자들에 의하여 탈착되어 전해액으로 녹아 나오게 되며, 녹아 나온 염료는 광전자를 생성할 수 없어서 DSSC의 효율을 감소시키는

주원인으로 알려져 있다. 즉 DSSC 의 장기 안정성을 확보하기 위해서는 DSSC 내부에서 염료가 탈착되지 않도록 하거나 탈착되더라도 다시 흡착될 수 있는 방법을 필요로 한다.

발명의 요약

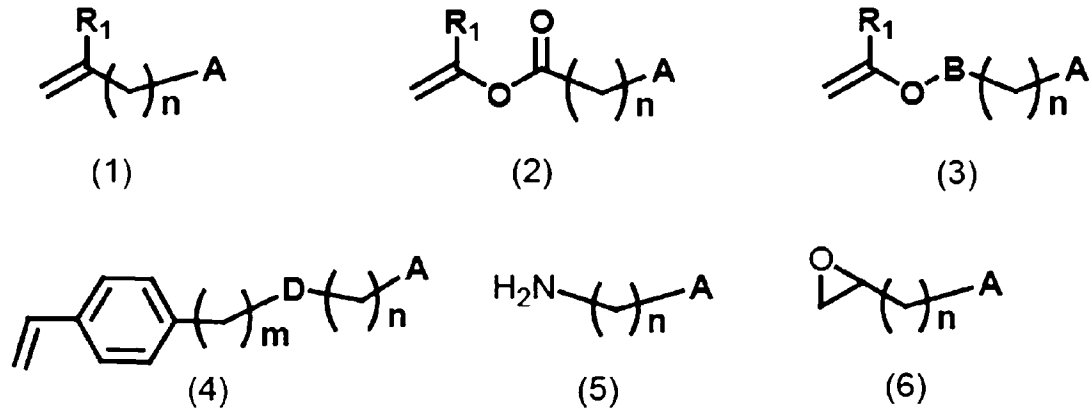
기술적 과제

- [0014] 본 발명에서 해결하고자 하는 과제는 금속 산화물 표면에 3가 요오드 이온의 접근을 제한함으로써 금속 산화물 염료전지의 광효율을 높이고 장기 안정성을 확보할 수 있는 새로운 방안을 제공하는 것이다.
- [0015] 본 발명에서 해결하고자 하는 다른 과제는 금속 산화물 표면에 3가 요오드 이온의 접근을 제한하고 염료의 탈착을 방지할 수 있는 새로운 방안을 제공하는 것이다.
- [0016] 본 발명에서 해결하고자 하는 또 다른 과제는 금속 산화물 표면에 3가 요오드 이온의 접근을 제한하고 염료의 탈착을 방지하면서 염료를 분산시켜 광효율을 높이는 방법을 제공하는 것이다.
- [0017] 본 발명에서 해결하고자 하는 또 다른 과제는 금속 산화물 표면에 3가 요오드 이온의 접근을 제한하고 염료의 탈착을 방지할 수 있는 다공성 박막을 금속 산화물의 표면에 고정하는 방안을 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

- [0018] 본 발명에 따른 염료감응 태양전지는 금속 산화물의 표면에 다공성 박막이 형성된 것을 특징으로 한다.
- [0019] 본 발명은 일 측면에서, 반도체 전극, 상대전극 및 전해질을 포함하는 염료감응 태양전지에 있어서, 상기 반도체 전극은 금속 산화물 반도체를 포함하고 염료가 흡착된 다공성 박막에 고분자 박막이 형성된 것을 특징으로 하는 태양전지인 것을 특징으로 한다.
- [0020] 본 발명은 일 측면에서, 금속 산화물 반도체 전극이 금속 산화물 반도체 미립자를 포함하는 염료가 흡착된 다공성 박막에 고분자 박막이 형성된 것을 특징으로 한다.
- [0021] 본 발명은 일 측면에서, 염료감응 태양전지의 제조 방법이 금속 산화물 반도체 미립자를 포함하는 다공질 막에 다공성 박막을 형성하는 것을 특징으로 한다.
- [0022] 본 발명은 일 측면에서, 요오드/요오드화물을 산화/환원 쌍으로 하는 염료감응 태양전지에 있어서, 반도체 전극의 표면에 3가 요오드 이온보다 작은 공극을 가지는 다공성 박막이 형성된 것을 특징으로 한다.
- [0023] 본 발명에 있어서, 상기 다공성 박막은, 이론적으로 한정된 것은 아니지만, 전해질에 포함된 산화/환원 쌍의 산화종, 예를 들어 전자와 재결합하는 양이온, 일 예로 3가 요오드 이온에 대한 투과도가 낮아, 예를 들어 3가 요오드 이온보다 공극의 크기가 작아 산화종의 산화물 반도체에 대한 접근을 저해하여 전자 재결합에 의한 효율의 저하를 감소시키게 된다.

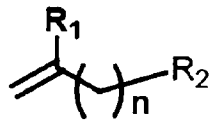
- [0024] 본 발명에 있어서, 상기 다공성 박막은 고분자 다공성 박막인 것이 바람직하며, 상기 고분자 다공성 박막은 금속 산화물에 고정되어 흡착된 염료의 탈착을 방지하게 된다.
- [0025] 본 발명에 있어서, 상기 다공성 고분자 박막은 금속 산화물에 염료와 함께 공흡착된 물질을 통해서 금속 산화물에 고정되는 것이 바람직하며, 보다 바람직하게는 염료 분자가 반응형 공흡착제와 함께 흡착시킨 후, 이를 단량체와 가교제를 사용하여 염료가 흡착된 금속산화물 전극의 표면에서 단량체와 가교제를 공중합하여 다공성 고분자 박막을 형성하게 된다.
- [0026] 본 발명에서 다공성 고분자 박막을 단량체와 가교제의 혼합물로부터 제조 시, 이중결합이 있는 올레핀계 단량체를 1종 또는 2종 이상 사용할 수 있으며, 가교제는 단량체로 사용되는 화합물이 2종 이상 연결되어 있는 화합물을 1종 또는 2종 이상 사용할 수 있다.
- [0027] 본 발명의 실시예에 있어서, 상기 다공성 고분자는 가교된 아크릴계 고분자를 사용하는 것이 바람직하며, 예를 들어, 메틸메타아크릴레이트, 에틸메타아크릴레이트, 에틸헥실아크릴레이트, 메틸아크릴레이트를 가교제를 이용하여 가교한 고분자일 수 있다.
- [0028] 또한 다공성 고분자 박막을 단량체와 가교제의 혼합물로부터 제조 시, 에폭시와 아민의 개환반응에 의한 가교반응이 가능한 에폭시와 아민 화합물의 혼합물을 사용할 수 있다.
- [0029] 본 발명에서 다공성 고분자박막을 단량체와 가교제의 혼합물로부터 제조 시, 이중결합이 있는 올레핀계 단량체를 1종 또는 2종 이상 사용할 수 있으며, 가교제는 단량체로 사용되는 화합물이 2종 이상 연결되어 있는 화합물을 1종 또는 2종 이상 사용하여 공중합할 때 단량체 및 가교제의 특성에 적합하게 아조계 화합물 퍼록시드계 반응 개시제, 빛, 또는 열 중에서 선택적 또는 혼합하여 공중합할 수 있다. 또한 다공성 고분자 박막을 단량체와 가교제의 혼합물로부터 제조 시, 에폭시와 아민의 개환반응에 의한 가교반응이 가능한 에폭시와 아민 화합물의 혼합물을 사용할 때 산이나 염기의 촉매를 사용할 수 있다.
- [0030] 본 발명에서 반응형 공흡착제는 말단에 가교반응이 가능한 이중결합, 에폭시, 아민을 포함하면서 일측에 반도체 금속 산화물 전극에 흡착이 가능한 카르복실기 산, 아실할라이드, 알콕시실릴, 할라이드실릴, 인을 포함하는 하기 일반식 (1) 내지 (6)으로 표시되는 화합물을 1 종 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다:
- [0031]



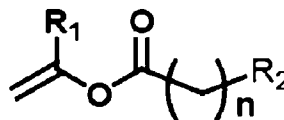
[0032] 여기서 R_1 은 수소, 또는 탄소 원자 1-10의 알킬기이고, A는 카르복실기 산, 아실할라이드, 알콕시실릴, 할라이드실릴, 인을 포함하면서 금속산화물 표면에 흡착이 가능한 반응기이다. B는 탄소 원자, 질소 원자, 산소 원자, 실리콘 원자, 인 원자 등이다. n은 자연수 1-40이다. m은 0 또는 자연수 1-10이다. D는 탄소 원자, 질소 원자, 산소 원자, 실리콘 원자, 인 원자 또는 이런 원자를 포함하는 연결자이다. 일반식 (1)의 예로는 부트-3-에노익산, 펜트-4-에노익산, 헥스-4-에노익산, 헵트-4-에노익산, 논-9-에노익산 등이 있다. 일반식 (2)의 예로는 말로닉산 모노비닐에스터, 썩시닉산 모노비닐에스터, 헵탄디오익산 모노비닐에스터 등이 있다. 일반식 (3)의 예로는 4-옥소-헥스-5-에노익산, 아크릴릭산 카르복시메틸 에스터, 메타크릴로일-4-아미노부티릭산, 6-아크릴로일아미노-헥사노익산, 9-아크릴로일아미노-노나노익산, 6-(2-메틸-아크릴로일아미노)-헥사노익산, 9-(2-메틸-아크릴로일아미노)-노나노익산, 14-아크릴로일록시-테트라데카노익산, 14-(2-메틸-아크릴로일록시-테트라데카노익산) 등이 있다. 일반식 (4)의 예로는 4-(4-비닐-페닐)부티릭산, 4-(4-비닐-페녹시)-프로피오닉산, 6-(4-비닐-페닐)헥시릭산, 6-(4-비닐-페녹시)-헥사노익산 등이 있다. 일반식 (5)의 예로는 6-아미노-헥사노익산, 8-아미노-옥타노익산 등이 있다. 일반식 (6)의 예로는 6-옥시레닐-헥사노익산, 8-옥시레닐-옥타노익산 등이 있다.

[0033] 본 발명에서 반응형 공흡착제가 이중결합인 올레핀인 경우 가교결합을 위하여 다음의 일반식 (7) 내지 (10)으로 표시되는 단량체를 1종 또는 2종 이상 사용할 수 있다. 또한 반응형 공흡착제가 에폭시인 경우에는 일반식 (11)로 표현되는 아민을, 반응형 공흡착제가 아민인 경우에는 일반식 (12)로 표현되는 에폭시를 사용할 수 있다.

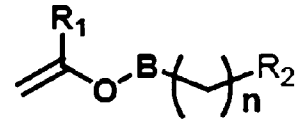
[0034]



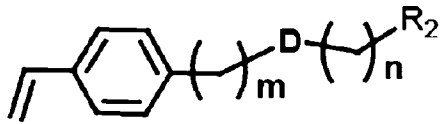
(7)



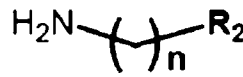
(8)



(9)



(10)



(11)



(12)

[0035] 여기서 R_1 은 수소, 또는 탄소 원자 1-10의 알킬기이고, R_2 는 수소, 질소, 실리콘, 인 또는 이와 같은 탄소를 포함하는 말단기이다. B는 탄소 원자, 질소 원자, 산소 원자, 실리콘 원자, 인 원자 등이다. n은 0 또는 자연수 1-20이다. m은 0 또는 자연수 1-10이다. D는 탄소 원자, 질소 원자, 산소 원자, 실리콘 원자, 인 원자 또는 이런 원자를 포함하는 연결자이다.

[0036] 또한 가교제로는 상기 일반식 (7) 내지 (12)로 표시되는 화합물에서 R_2 에 의하여 1종 또는 2종 이상이 연결된 화합물을 1종 또는 2종 이상 사용할 수 있다.

[0037] 본 발명에서 또한 상기 금속 산화물 전극을 포함하는 염료감응 태양전지는 전도성 제1 전극과, 상기 제1 전극 위에 형성된 금속 산화물 반도체층과, 상기 금속 산화물 반도체층 위에 염료 분자가 1종 또는 2종 이상이 흡착된 반도체 전극과, 상기 제2 기판 위에 형성된 금속층을 포함하는 상대 전극을 포함한다.

[0038] 본 발명은 상기 반도체 전극과 상대 전극 사이에 산화-환원 유도체를 포함하는 전해액을 주입하거나, 상기 반도체 전극에 산화-환원 유도체를 포함하는 고분자 겔 전해질 조성물을 도포하여 고분자 겔 전해질을 형성하고 그 위에 제2 전극을 위치시켜서 제2 전극을 접합하는 단계를 포함하는 염료감응 태양전지의 제조 방법을 제공한다.

[0039] 도 1은 본 발명의 바람직한 실시예에 따라 다공성 고분자 박막이 염료 분자가 흡착된 금속 산화물 반도체 전극을 사용하여 제작된 염료감응 태양전지 소자의 단면도로서, 도시된 것과 같이 본 발명의 바람직한 실시예에 따라 제작된 염료감응 태양전지 소자는 2개의 투명 기판인 제1 기판(1001)과 제2 기판(1008) 사이에 각각 제1 전극(1002) 및 제2 전극(1007)이 서로 대향적으로 구성되어 있으며, 상기 제1 전극(1002) 및 제2 전극(1007)의 사이로 무기 산화물층(1003), 염료 및 반응형 물질층(1004), 다공성 고분자 박막층(1005)과 전해질층(1006)이 개재되어 있는 다층 박막 형태를 가지고 있다.

[0040] 상기 제1 기판(1001)은 유리 또는 예컨대 PET(polyethylene terephthalate), PEN(polyethylene naphthelate), PP(polypropylene), PI(polyamide), TAC(tri acetyl cellulose) 등을 포함하는 플라스틱과 같은 투명 물질로 제조될 수 있으며, 바람직하게는 유리로 제조된다.

- [0041] 상기 제1 전극(1002)은 제1기판(1001)의 일면에 투명 물질에 의하여 형성되는 전극이다. 제1 전극(1002)은 애노드로 기능하는 부분으로서, 제1 전극(1002)으로는 제2 전극(1007)에 비하여 일함수(work function)가 작은 물질로서 투명성 및 도전성을 갖는 임의의 물질이 사용될 수 있다. 본 발명에 있어서 상기 제1 전극(1002)은 스퍼터링 또는 스펀코팅 방법을 사용하여 제1 기판(1001)의 이면으로 도포되거나 또는 필름 형태로 코팅될 수 있다.
- [0042] 본 발명과 관련하여 제1 전극(1002)으로 사용될 수 있는 물질은 ITO(indium-tin oxide), FTO(Fluorine doped tin oxide), ZnO-(Ga₂O₃ 또는 Al₂O₃), SnO₂-Sb₂O₃ 등에서 임의로 선택될 수 있으며, 특히 바람직하게는 ITO 또는 FTO이다.
- [0043] 상기 무기 산화물층(1003)은 바람직하게는 나노입자 형태의 전이금속 산화물로서, 예를 들어 티타늄 산화물, 스칸듐 산화물, 마나듐 산화물, 아연 산화물, 갈륨 산화물, 이트륨 산화물, 지르코늄 산화물, 니오브 산화물, 몰리브덴 산화물, 인듐 산화물, 주석 산화물, 란탄족 산화물, 텅스텐 산화물, 이리듐 산화물과 같은 전이금속 산화물은 물론이고, 마그네슘 산화물, 스트론튬 산화물과 같은 알칼리토금속 산화물 및 알루미늄 산화물 등을 포함한다. 본 발명과 관련하여 무기 산화물로 사용될 수 있는 물질은 특히 나노입자 형태의 티타늄 산화물이다.
- [0044] 본 발명에 따른 상기 무기 산화물층(1003)은 상기 제1 전극(1002)의 일면에 코팅처리한 후 열처리에 의하여 제1 전극(1002)으로 도포되는데, 일반적으로 닥터블레이드법 또는 스크린프린트 방법으로 무기 산화물을 포함하는 페이스트를 약 5-30 μ m, 바람직하게는 10-15 μ m의 두께로 제1 전극(1002)의 이면으로 코팅처리하거나 스펀코팅 방법, 스프레이 방법, 습식코팅 방법을 사용할 수 있다.
- [0045] 본 발명의 염료감응 태양전지 소자를 구성하는 상기 무기 산화물층(1003) 상부에는 몇 가지 기능을 가지는 기능층들이 도입되어 있다. 무기 산화물층(1003) 위에는 염료 분자 간 전자의 전이현상을 최소화하고, 광전자와 전해질에 있는 산화된 화학종 또는 정공전달물질의 정공과의 재결합 반응을 지연시키기 위하여 반응형 물질과 연결된 다공성 고분자 박막층(1005)을 형성한다.
- [0046] 한편, 염료는 무기 산화물에 전자를 전이한 후 산화되지만, 전해질층(1006)으로 전달된 전자를 받아 원래의 상태로 환원된다. 이에 따라 전해질층(1006)은 제2 전극(1007)으로부터 전자를 받아 이를 염료에 전달하는 역할을 수행하는 것이다.
- [0047] 본 발명에 따라 상기 무기 산화물층(1003)에 화학적으로 흡착되는 광감응 염료는 자외선 및 가시광선 영역의 광을 흡수할 수 있는 물질로서 루테튬 복합체와 같은 염료가 사용될 수 있다. 예컨대, 광감응 염료로는 루테튬 535 염료, 루테튬 535 비스-TBA 염료, 루테튬 620-1H3TBA 염료 등의 루테튬 착체로 이루어지는 광감응 염료를 포함하며, 바람직하게는 루테튬 535 비스-TBA 염료를 사용한다. 다만 무기 산화물층(1003)에 화학 흡착될 수 있는 감광용

염료는 전하분리기능을 갖는 임의의 염료가 사용될 수 있는데, 루테늄계 염료 외에 크산텐계 염료, 시아닌계 염료, 포르피린계 염료, 안트라퀴논계 염료 및 유기 염료 등이 사용될 수 있다.

- [0048] 상기 염료를 무기 산화물층(1003)에 흡착시키기 위해서 통상적인 방법이 사용될 수 있으나, 바람직하게는 상기 염료를 알코올, 니트릴, 할로젠화탄화수소, 에테르, 아마이드, 에스테르, 케톤, N-메틸피롤리돈 등의 용매에 용해시키거나, 바람직하게는 아세토나이트릴과 t-부탄올의 공용매에 용해시킨 뒤, 무기 산화물층(1003)이 도포된 광 전극을 침지하는 방법을 사용할 수 있다.
- [0049] 상기 전해질층(1006)에 사용되는 전해질은 I_2 와 금속 요오드화물 또는 유기 요오드화물의 조합(금속 요오드화물 또는 유기 요오드화물/ I_2) 또는 Br_2 와 금속 브롬화물 또는 유기 브롬화물의 조합(금속 브롬화물 또는 유기 브롬화물/ Br_2)이 산화/환원 쌍으로 사용될 수 있다.
- [0050] 본 발명에 따라 사용되는 전해질에 있어서 금속 요오드화물 또는 금속 브롬화물을 이루는 금속 양이온으로는 Li, Na, K, Mg, Ca, Cs 등이 사용될 수 있으며, 유기 요오드화물 또는 유기 브롬화물의 양이온으로는 이미다졸리움(imidazolium), 테트라알킬암모늄(tetra-alkyl ammonium), 피리디니움(pyridinium), 트리아졸리움(triazolium) 등의 암모늄 화합물이 적합하지만 이에 한정되지는 않으며, 이와 같은 화합물을 2 이상 혼합하여 사용될 수 있다. 특히 바람직하게는 LiI 또는 이미다졸리움 요오드와 I_2 를 조합한 산화/환원 쌍이 사용될 수 있다. 본 발명에 따라 사용될 수 있는 전해질 중 이온성 액체로 사용될 수 있는 유기 할로젠화물로는 n-메틸이디다졸리움 요오드, n-에틸이미다졸리움 요오드, 1-벤질-2-메틸이미다졸리움 요오드, 1-에틸-3-메틸이미다졸리움 요오드, 1-부틸-3-메틸이미다졸리움 요오드 등을 사용할 수 있는데, 특히 바람직한 것은 1-에틸-3-메틸이미다졸리움 요오드로서, 이들을 요오드(I_2)와 조합하여 사용할 수 있다. 이와 같은 이온성 액체, 즉 용해염을 사용하는 경우 전해질 조성물에 용매를 사용하지 않는 고체형 전해질을 구성할 수 있다.
- [0051] 한편, 상기 제2 전극(1007)은 제2 기판(1008)의 이면에 도포된 전극으로서, 캐소드로서 기능한다. 스퍼터링 또는 스펀코팅의 방법을 사용하여 제2 전극(1007)을 제2 기판(1008)의 이면으로 도포하거나 코팅할 수 있다. 제2 전극(1007)에 사용될 수 있는 물질은 제1 전극(1002)에 사용된 물질보다 일함수 값이 큰 물질로서 백금(Pt), 금(Au), 은(Ag), 탄소(C) 등이 사용될 수 있으며, 바람직하게는 백금이 사용된다. 상기 제2 기판(1008)은 제1 기판(1001)과 유사한 투명 물질로서, 유리, 또는 PET, PEN, PP, PI, TAC 등을 포함하는 플라스틱과 같은 투명 물질로 제조될 수 있으며, 바람직하게는 유리로 제조된다. 본 발명의 바람직한 실시 예에 따라 제작되는 염료감응 태양전지 소자의 제작 공정을 살펴보면 다음과 같다.

[0052] 우선, 제1 전극 물질이 도포되어 있는 제1 기판 상에 바람직하게는 콜로이드 상태의 티타늄 산화물인 무기 산화물을 약 5-30 μm 의 두께로 도포하거나 캐스팅하고, 약 450-550°C의 온도로 소성하여(sintering) 유기물이 제거된 제1 기판-제1 전극-무기 산화물이 차례로 도포/적층된 광 전극을 형성한다. 이어서 제작된 무기 산화물층에 염료를 흡착시키기 위하여 미리 준비한 에탄올 용액에 염료, 예를 들어 루테늄계 염료 N719와 상기 일반식 (1) 내지 (6)으로 표현되는 반응형 공흡착제를 첨가하여 염료 용액을 제조한 뒤, 이 용액에 무기 산화물층이 도포된 투명 기판(예를 들어 FTO 등으로 코팅된 유리기판, 광 전극)을 넣어서 염료와 반응형 공흡착제를 흡착한다.

[0053] 염료와 반응형 공흡착제가 흡착된 투명 기판에 상기 일반식 (7) 내지 (12)로 표시되는 화합물에서 R_2 에 의하여 연결된 단량체와 가교제의 몰비(mol ratio)가 0.05-50인 혼합 용액 또는 개시제가 용해된 상기의 혼합 용액을 도포하고 열이나 빛을 가하여 중합한다. 유리기판 위에 백금 전구체 물질을 소성하여 제작한 백금 전극을 다공성 고분자 박막이 도포된 반도체 전극을 접합하고 전해액을 주입하여 본 발명에 따른 염료감응 태양전지 소자가 제작된다.

발명의 효과

[0054] 본 발명에 따른 염료감응 태양전지는 금속 산화물 반도체 미립자를 포함하는 다공질 막에 염료 분자와 반응형 화합물이 고르게 분산되어 있으면서 이 염료 분자들을 금속 산화물 표면에 강하게 고정시키고 3가 요오드의 접근을 차단할 수 있는 다공성 고분자 박막이 도포된 금속 산화물 반도체 전극과 상기 상대 전극과의 사이에 개재된 산화된 염료에서 정공을 전달받아 상대 전극으로 이송함으로써 염료를 재생할 수 있는 물질로 구성되어 있다.

[0055] 또한 본 발명의 다공성 고분자 박막은 염료가 흡착된 금속 산화물 표면을 감싸고 있어서 소자의 내구성 감소의 가장 중요한 원인인 염료 분자들의 탈착과 재결합 반응을 최소화함으로써 개방전압과 단락전류를 동시에 향상시켜서 광전자 변환 효율이 크게 향상될 뿐만 아니라 소자의 내구성까지도 획기적으로 향상된 고효율, 저비용 및 장기 안정성의 염료감응 태양전지 개발을 위한 기술을 제공한다.

도면의 간단한 설명

[0056] 도 1은 본 발명에 따라 제조되는 염료감응 태양전지 소자의 구조를 도시한 단면도이다.

[0057] 도 2는 본 발명에 따라 제조되는 다공성의 고분자 박막을 도입한 티타늄 산화물 전극을 도시한 단면도이다.

[0058] 도 3은 티타늄 산화물층의 단면을 150,000배 확대한 사진이다.

[0059] 도 4는 본 발명에 따라 제조되는 다공성의 고분자 박막을 도입한 티타늄 산화물층의 단면을 150,000배 확대한 사진이다.

[0060] 도 5는 내구성 시험의 예로서 실시예 1과 비교예 1에 의하여 제조된 소자에

대하여 열적(80°C) 안정성을 비교한 그래프이다.

[0061] 도 6은 실시예 1, 2, 4-8 및 비교예 1의 전압-전류 특성을 비교한 그래프이다.

[0062] 도 7은 실시예 3과 비교예 2의 전압-전류 특성을 비교한 그래프이다.

발명의 실시를 위한 형태

[0063] 실시예 1

[0064] TiO₂ (solaronix) 다공성 막 형성용 조성물을 기판저항이 15Ω/□인 플로린-도핑된 ITO가 코팅된 투명 유리기판 위에 닥터블레이드법을 이용하여 도포하였다. 건조 후 500°C에서 30분간 열처리하여 TiO₂를 포함하는 다공성 막을 형성하였다. 이때 제조된 다공성 막의 두께는 약 6μm이었다. 다음으로 상기 다공성 막이 형성된 제1 전극을 아세트니르릴과 tert-부탄올(1:1 부피비)을 용매로 하여 염료로서 0.30mM의 루테늄(4,4-디카르복시-2,2'-바이피리딘)₂ (NCS), 공흡착제로서 0.30mM의 메타크릴로일-4-아미노부티릭산(methacryloyl-4-aminobutyric acid) 용액에 18시간 침지시켜 다공성 막에 염료를 흡착시켰다. 다음으로 상기 다공성 막에 염료와 공흡착제가 흡착된 제1 전극에 메틸메타크릴레이트와 1,6-헥산디올 디아크릴레이트의 몰비가 2인 용액을 도포한 후 80°C에서 30분 동안 가교시킨다. 도 4와 5에서 SEM에 의해 측정된 단면의 6,000 배율과 150,000 배율의 사진에서 보듯이 TiO₂ 입자를 감싸면서 형성된 다공성 고분자 박막을 볼 수 있다.

[0065] 기판저항이 15Ω/□인 플로린-도핑된 ITO가 코팅된 투명 유리기판 위에 백금 페이스트(solaronix)를 닥터블레이드법을 이용하여 도포하였다. 건조 후 450°C에서 30분간 열처리하여 촉매 전극을 제조하여 제2 전극을 형성하였다. 0.75mm의 드릴을 이용하여 제2 전극을 관통하는 구멍을 만들었다.

[0066] 아세트니르릴과 발레로니르릴(85:15 부피비)의 용매에 0.6M 1-부틸-3-메틸이미다졸리움 요오드화물(1-butyl-3-methylimidazolium iodide)과 0.03M 농도의 요오드, 0.10M의 구아니디늄 씨오사이아네이트(guanidinium thiocyanate), 그리고 0.5M의 4-tert-부틸 피리딘(4-tert-butylpyridine)을 용해시켜 전해액을 제조하고 상기의 구멍에 주입한 후 구멍을 접착제로 봉합하여 염료감응 태양전지를 제조하였다.

[0067] 실시예 2

[0068] 전해액으로 메톡시프로피오니르릴(methoxypropionitrile)의 용매에 0.8M의 1-부틸-3-메틸이미다졸리움 요오드화물(1-butyl-3-methylimidazolium iodide)과 0.03M 농도의 요오드, 0.2M의 4-tert-부틸피리딘(4-tert-butylpyridine)을 용해시켜서 사용한 것을 제외하면 상기 실시예 1과 동일하다.

[0069] 실시예 3

[0070] 실시예 2의 전해액에 메틸메타크릴레이트와 1,6-헥산디올 디아크릴레이트의 비가 4인 혼합 용액을 전해액으로 사용하였다. 그리고 전해액을 다시 가교함으로써 준고상 염료감응 태양전지를 제조한 것을 제외하면 실시예 2와

동일하다.

[0071] 실시에 4

[0072] 메틸메타크릴레이트와 1,6-헥산디올 디아크릴레이트의 몰비가 4인 용액을 사용한 것을 제외하면 실시예 1과 동일하다.

[0073] 실시에 5

[0074] 메틸메타크릴레이트와 1,6-헥산디올 디아크릴레이트의 몰비가 0.5인 용액을 사용한 것을 제외하면 실시예 1과 동일하다.

[0075] 실시에 6

[0076] 메틸메타크릴레이트 대신에 스티렌을 사용한 것을 제외하면 실시예 1과 동일하다.

[0077] 실시에 7

[0078] 1,6-헥산디올 디아크릴레이트 대신에 1,4-부탄디올 디아크릴레이트를 사용한 것을 제외하면 실시예 1과 동일하다.

[0079] 실시에 8

[0080] 공흡착제로서 메타크릴로일-4-아미노부티릭산 대신에 메타크릴로일-4-아미노로릭산을 사용한 것을 제외하면 실시예 1과 동일하다.

[0081] 비교예 1

[0082] TiO_2 (solaronix) 다공성 막 형성용 조성물을 기판저항이 $15\Omega/\square$ 인 플로린-도핑된 ITO가 코팅된 투명 유리기판 위에 닥터블레이드법을 이용하여 도포하였다. 건조 후 500°C 에서 30분간 열처리하여 TiO_2 를 포함하는 다공성 막을 형성하였다. 이때 제조된 다공성 막의 두께는 약 $6\mu\text{m}$ 이었다.

[0083] 다음으로 상기 다공성 막이 형성된 제1 전극을 아세토니트릴과 tert-부탄올(1:1 부피비)을 용매로 하여 염료로서 0.30mM의 루테늄(4,4-디카르복시-2,2'-바이피리딘)₂(NCS) 용액에 18시간 침지시켜 다공성 막에 염료를 흡착시켰다.

[0084] 기판저항이 $15\Omega/\square$ 인 플로린-도핑된 인듐 틴 옥사이드가 코팅된 투명 유리기판 위에 백금 페이스트(solaronix)를 닥터블레이드법을 이용하여 도포하였다. 건조 후 450°C 에서 30분간 열처리하여 촉매 전극을 제조하여 제2 전극을 형성하였다. 0.75mm의 드릴을 이용하여 제2 전극을 관통하는 구멍을 만들었다.

[0085] 아세토니트릴과 발레로니트릴(85:15 부피비)의 용매에 0.6M 1-부틸-3-메틸이미다졸리움 요오드화물(1-butyl-3-methylimidazolium iodide)과 0.03M 농도의 요오드, 0.10M의 구아니디늄 씨오사이아네이트(guanidinium thiocyanate), 그리고 0.5M의 4-tert-부틸피리딘(4-tert-butylpyridine)을 용해시켜 전해액을 제조하고 상기의 구멍에 주입한 후 구멍을 접착제로 봉합하여 염료감응 태양전지를 제조하였다.

[0086] 비교예 2

[0087] 전해액으로 메톡시프로피오니트릴(methoxypropionitrile)의 용매에 0.8M의 1-부틸-3-메틸이미다졸리움 요오드화물, 0.03M 농도의 요오드, 0.2M의

4-tert-부틸피리딘과 메틸메타크릴레이트와 1,6-헥산디올 디아크릴레이트의 비가 4인 혼합 용액을 전해액으로 사용하였다. 그리고 전해액을 다시 가교함으로써 준고상 염료감응 태양전지를 제조한 것을 제외하면 비교예 1과 동일하다.

[0088] 실시예 9

[0089] 실시예 1에 의해 제작된 염료감응 태양전지를 80도에 보관하고 200시간, 400시간, 600시간, 800시간, 1000시간, 1200시간에 각각 꺼내어 태양전지 효율을 측정하였다.

[0090] 비교예 3

[0091] 비교예 1에 의해 제작된 염료감응 태양전지를 80°C에 보관하고 200시간, 400시간, 600시간, 800시간, 1000시간, 1200시간에 각각 꺼내어 태양전지 효율을 측정하였다.

[0092]

	개방전압 (V)	단락전류 (mA/cm ²)	충진계수 (%)	효율 (%)
실시예 1	0.732	17.8	60.4	7.9
실시예 2	0.720	16.9	59.1	7.2
실시예 3	0.702	12.7	60.1	5.4
실시예 4	0.723	17.2	58.5	7.3
실시예 5	0.726	16.7	57.8	7.0
실시예 6	0.708	16.9	58.1	6.9
실시예 7	0.732	16.5	60.0	7.2
실시예 8	0.726	15.8	60.0	6.9
비교예 1	0.701	15.1	59.1	6.3
비교예 2	0.675	11.6	56.7	4.5

[0093] 본 발명의 다공성 고분자 박막은 염료가 흡착된 금속 산화물 표면을 감싸고 있어서 소자의 내구성 감소의 가장 중요한 원인인 염료 분자들의 탈착과 재결합 반응을 최소화함으로써 개방전압과 단락전류를 동시에 향상시켜서 광전자 변환 효율이 크게 향상될 뿐만 아니라, 소자의 내구성까지도 획기적으로 향상된 고효율, 저비용 및 장기 안정성의 염료감응 태양전지 개발을 위한 기술을 제공한다. 즉 고효율, 저비용, 장기 안정성을 동시에 실현할 수 있는 염료감응 태양전지 개발 기술을 제공하는 것으로 산업적 이용가능성이 매우 크다.

[0094] 이상, 본 발명을 바람직한 실시예를 들어 상세하게 설명하였으나, 본 발명은 이에 한정되는 것이 아니고 특허청구범위와 발명의 상세한 설명 및 첨부한 도면의 범위 안에서 여러 가지로 변형하여 실시하는 것이 가능하고 이 또한 본 발명의 범위에 속하는 것은 당연하다.

카르복실기 산, 아실할라이드, 알콕시실릴, 할라이드실릴, 인을 하나 이상 포함하고, B는 탄소 원자, 질소 원자, 산소 원자, 실리콘 원자, 인 원자에서 선택되고, n은 자연수 1-40이고, m은 0 또는 자연수 1-10이고, D는 탄소 원자, 질소 원자, 산소 원자, 실리콘 원자, 인 원자에서 하나 이상 선택되는 연결자.

[청구항 10]

제9항에 있어서, 반응형 공흡착체는 부트-3-에노익산, 펜트-4-에노익산, 헥스-4-에노익산, 헵트-4-에노익산, 논-9-에노익산, 말로닉산 모노비닐에스터, 썬시닉산 모노비닐에스터, 헵탄디오익산 모노비닐에스터, 4-옥소-헥스-5-에노익산, 아크릴릭산 카르복시메틸 에스터, 메타크릴로일-4-아미노부티릭산, 6-아크릴로일아미노-헥사노익산, 9-아크릴로일아미노-노나노익산, 6-(2-메틸-아크릴로일아미노)-헥사노익산, 9-(2-메틸-아크릴로일아미노)-노나노익산, 14-아크릴로일록시-테트라데카노익산, 14-(2-메틸-아크릴로일록시-테트라데카노익산), 4-(4-비닐-페닐)부티릭산, 4-(4-비닐-페녹시)-프로피오닉산, 6-(4-비닐-페닐)헥시릭산, 6-(4-비닐-페녹시)-헥사노익산, 6-아미노-헥사노익산, 8-아미노-옥타노익산, 6-옥시레닐-헥사노익산, 8-옥시레닐-옥타노익산으로 이루어진 그룹에서 1종 또는 2종 이상 선택되는 것을 특징으로 하는 태양전지.

[청구항 11]

제9항 또는 제10항에 있어서, 상기 고분자 박막은 아크릴계 고분자 박막인 것을 특징으로 하는 태양전지.

[청구항 12]

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 전해질은 I₂와 금속 요오드화물, 유기 요오드화물, 또는 이들의 혼합물을 산화/환원 쌍으로 사용하거나 Br₂와 금속 브롬화물, 유기 브롬화물, 또는 이들의 혼합물을 산화/환원 쌍으로 사용하는 것을 특징으로 하는 태양전지.

[청구항 13]

금속산화물 반도체 미립자를 포함하는 염료가 흡착된 다공성 박막에 고분자 박막이 형성된 것을 특징으로 하는 금속 산화물 반도체 전극.

[청구항 14]

제13항에 있어서, 상기 고분자 박막은 다공성의 가교 박막인 것을 특징으로 하는 금속 산화물 반도체 전극.

[청구항 15]

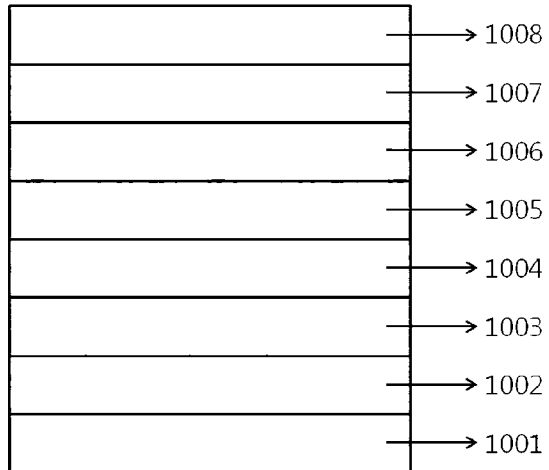
제13항 또는 제14항에 있어서, 상기 고분자 박막은 금속 산화물의 표면에 고정된 것을 특징으로 하는 산화물 반도체 전극.

[청구항 16]

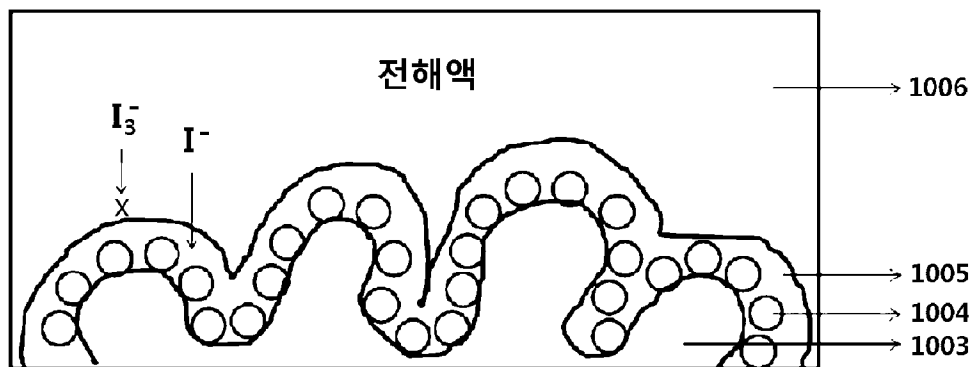
제13항에 있어서, 상기 고분자 박막은 금속 산화물에 단량체와

- 가교제를 도포하고 이를 공중합하여 형성된 것을 특징으로 하는 산화물 반도체 전극.
- [청구항 17] 제16항에 있어서, 상기 고분자 박막은 염료 분자와 반응형 화합물을 흡착한 후 형성되는 것을 특징으로 하는 산화물 반도체 전극.
- [청구항 18] 제17항에 있어서, 상기 고분자 박막은 아크릴계 고분자 박막인 것을 특징으로 하는 산화물 반도체 전극.
- [청구항 19] 금속 산화물 반도체 미립자를 포함하는 다공질 막에 다공성 박막을 형성하는 것을 특징으로 하는 염료감응 태양전지 제조 방법.
- [청구항 20] 제18항에 있어서, 상기 다공성 막은 전해질에 포함된 산화/환원 쌍의 산화종에 비해 전자에 대한 투과도가 더 높은 것을 특징으로 하는 염료감응 태양전지 제조 방법.
- [청구항 21] 제18항 또는 제19항에 있어서, 상기 다공성 박막은 다공질 막에 단량체를 도포하고 이를 가교 중합시켜 제조된 고분자 박막인 것을 특징으로 하는 염료감응 태양전지 제조 방법.
- [청구항 22] 반도체 전극의 표면에 3가 요오드 이온보다 작은 공극을 가지는 다공성 박막이 형성된 것을 특징으로 하는 염료감응 태양전지.

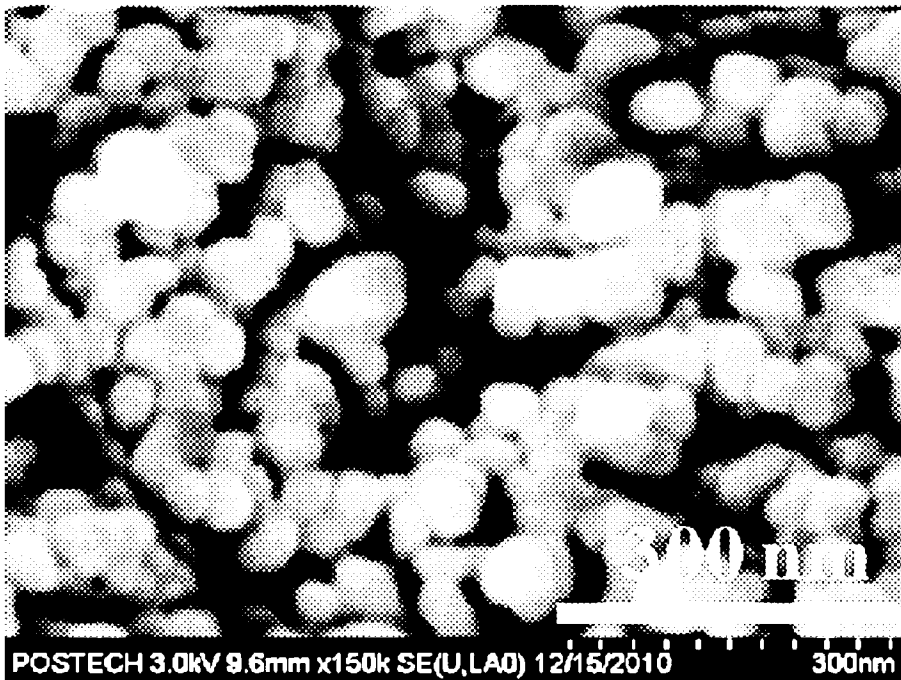
[Fig. 1]



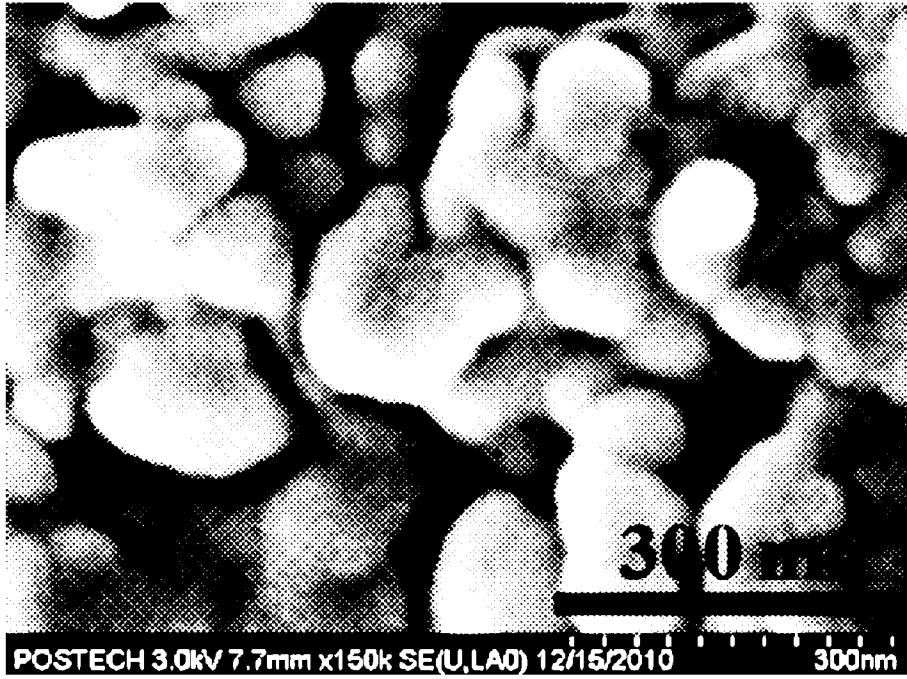
[Fig. 2]



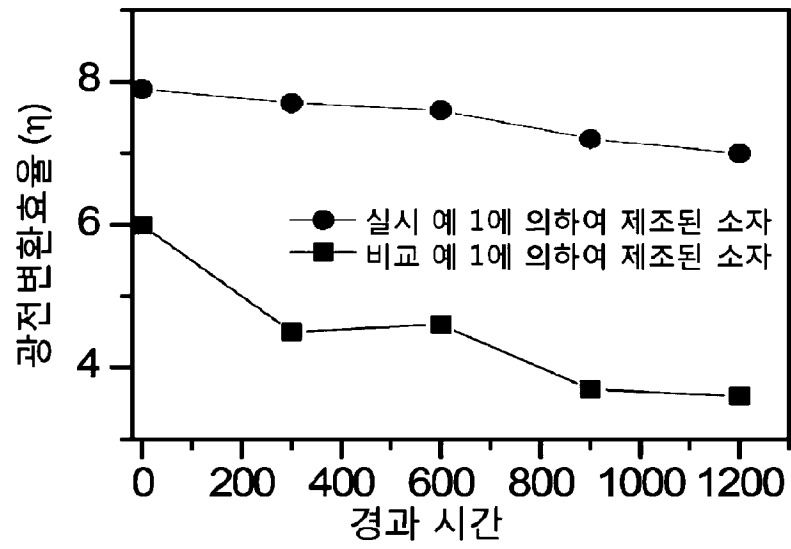
[Fig. 3]



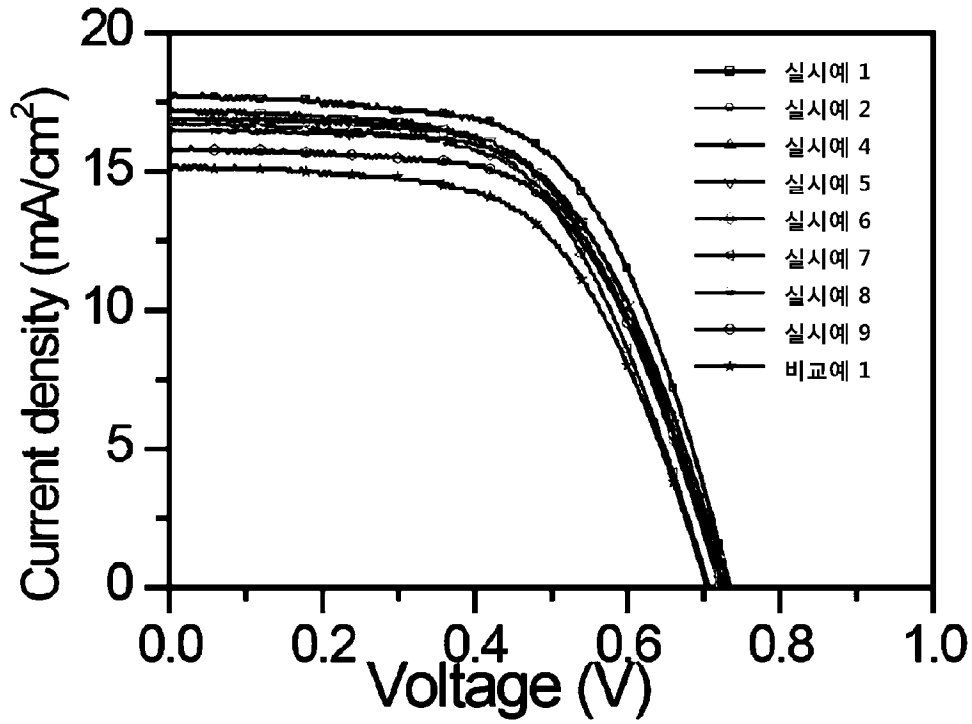
[Fig. 4]



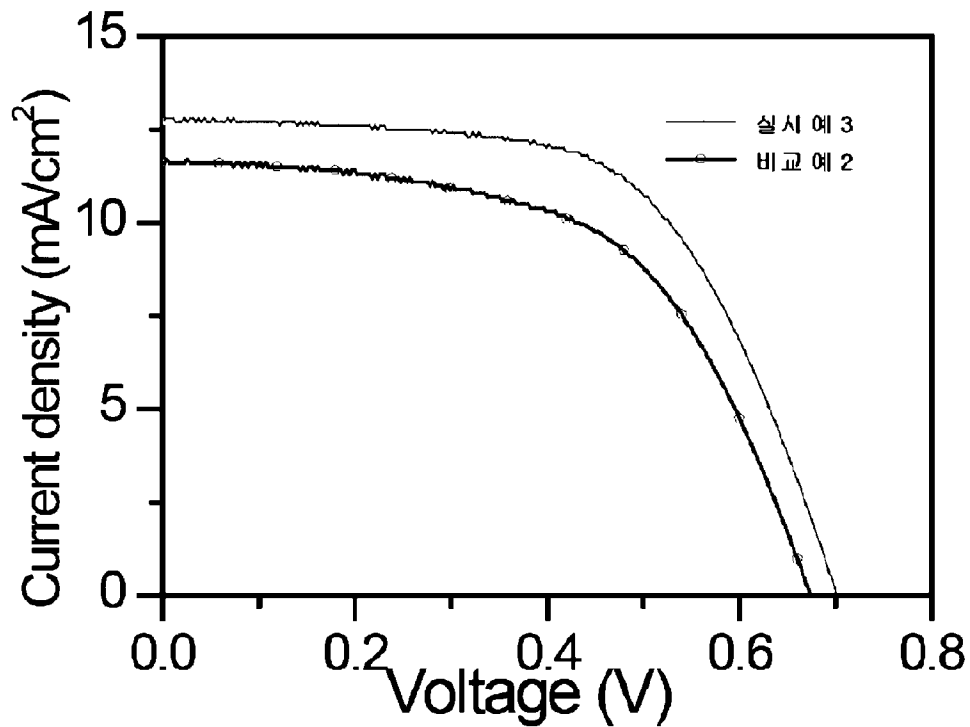
[Fig. 5]



[Fig. 6]



[Fig. 7]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2011/009217

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L 31/042(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01L 31/042; H01L 31/0224

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above
Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: dye-sensitized solar cell, semiconductor electrode, metal oxide thin film, polymer thin film, porous thin film, trivalent iodine

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	KR 10-2009-0012911 A (ELECTRONICS AND TELECOMMUNICATIONS RESEARCH INSTITUTE) 04 February 2009 See abstract and paragraphs [0020]-[0024], claims 1, 7, figure 6	1-8,12-22 9-11
A	KR 10-2010-0088310 A (KOREA INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 09 August 2010 See abstract and paragraphs [0039]-[0049], claims 1, 3, figure 3	1-22
A	KR 10-2009-0051596 A (ELECTRONICS AND TELECOMMUNICATIONS RESEARCH INSTITUTE) 22 May 2009 See abstract and paragraphs [0012]-[0024], figure 2	1-22

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

27 JULY 2012 (27.07.2012)

Date of mailing of the international search report

30 JULY 2012 (30.07.2012)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 139 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2011/009217

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2009-0012911 A	04.02.2009	JP 2010-535397 A WO 2009-017298 A1	18.11.2010 05.02.2009
KR 10-2010-0088310 A	09.08.2010	NONE	
KR 10-2009-0051596 A	22.05.2009	EP 2061049 A2 EP 2061049 A3	20.05.2009 28.04.2010

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

H01L 31/042(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)
H01L 31/042; H01L 31/0224

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌
한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC
일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))
eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 염료감응 태양전지, 반도체 전극, 금속산화물 반도체, 고분자 박막, 다공성 박막, 3가 요소드

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X A	KR 10-2009-0012911 A (한국전자통신연구원) 2009.02.04 요약 및 단락 [0020]-[0024], 청구항 제1항, 제7항, 도 6 참조	1-8, 12-22 9-11
A	KR 10-2010-0088310 A (한국과학기술연구원) 2010.08.09 요약 및 단락 [0039]-[0049], 청구항 제1항, 제3항, 도 3 참조	1-22
A	KR 10-2009-0051596 A (한국전자통신연구원) 2009.05.22 요약 및 단락 [0012]-[0024], 도 2 참조	1-22

추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:
 “A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 “T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌
 “E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 “X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.
 “L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 “Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.
 “O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 “&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌
 “P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일 2012년 07월 27일 (27.07.2012)	국제조사보고서 발송일 2012년 07월 30일 (30.07.2012)
--	--

ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (302-701) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 82-42-472-7140	심사관 오제욱 전화번호 82-42-481-8222
--	-----------------------------------



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2009-0012911 A	2009.02.04	JP 2010-535397 A WO 2009-017298 A1	2010.11.18 2009.02.05
KR 10-2010-0088310 A	2010.08.09	없음	
KR 10-2009-0051596 A	2009.05.22	EP 2061049 A2 EP 2061049 A3	2009.05.20 2010.04.28