(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2010-0125717
(43) 공개일자 2010년12월01일

(51) Int. Cl.
C07D 409/14 (2006.01) *C07D 409/10* (2006.01)
H01L 31/042 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2009-0044563
(22) 출원일자 2009년05월21일
심사청구일자 2009년05월21일

(71) 출원인
고려대학교 산학협력단
서울 성북구 안암동5가 1
(72) 발명자
최동훈
서울 성북구 돈암동 한신아파트 112동 504호
조민주
서울 성북구 안암동3가 37
김재홍
대구광역시 수성구 황금동 롯데캐슬골드파크 151 3동 502호
(74) 대리인
특허법인이지

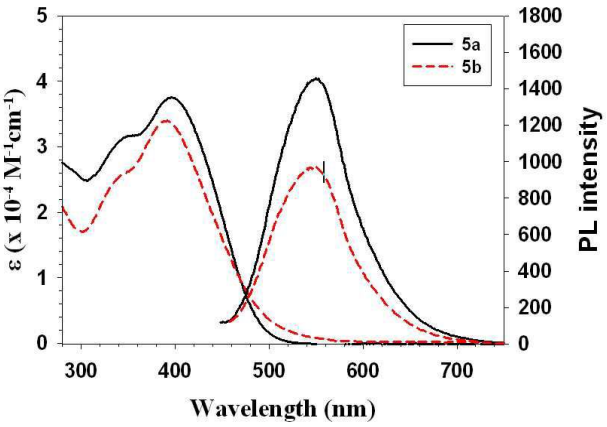
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 엑스모양 공액형 유기 화합물, 이를 이용한 염료감응 광전변환소자 및 염료감응 태양전지

(57) 요 약

신규한 엑스모양 공액형 유기 화합물, 이를 이용한 염료감응 광전변환소자 및 염료감응 태양전지가 개시된다. 본 발명에 따른 엑스모양 공액형 유기 화합물은 2개의 전자공여체(electron donor)와, 금속 산화물에 흡착을 위한 -COOH 그룹을 포함하는 2개의 전자수용체(electron acceptor)가 각각 벤젠을 중심으로 π-컨쥬게이션을 이룰 수 있게 결합된 것을 특징으로 하며, 이를 염료감응 태양전지의 유기염료로 이용하는 경우 금속산화물과 강한 흡착력을 가지며, 몰흡광계수 및 광전기 변환효율을 향상시킬 수 있어, 기존에 사용되는 고가의 금속 착체를 대체하는 것이 가능하다.

대 표 도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

2개의 전자공여체(electron donor)와, 금속 산화물에 흡착을 위한 -COOH 그룹을 포함하는 2개의 전자수용체(electron acceptor)가 각각 벤젠을 중심으로 π-컨쥬게이션을 이룰 수 있게 결합된 엑스모양 공액형 유기 화합물.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 전자공여체는 카르바졸, 페녹시아진, 티오펜, 트라이아닐아민 및 이들의 유도체로 이루어지는 군에서 선택되고,

상기 전자수용체는 시아노아크릴산, 로다닌-3-아세트산 및 이들의 유도체로 이루어지는 군에서 선택되는 것인 엑스모양 공액형 유기 화합물.

청구항 3

제1항에 있어서,

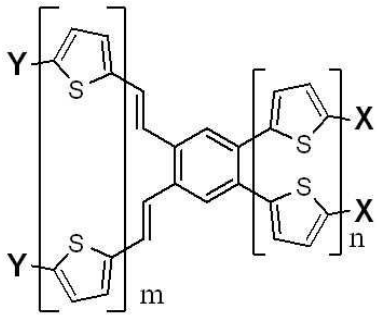
상기 전자공여체 및 전자수용체는 상기 중심 벤젠에 직접 결합되거나, 티오펜 또는 메틴(methine)을 통하여 결합되어 π-컨쥬게이션을 이룰 수 있는 것인 엑스모양 공액형 유기 화합물.

청구항 4

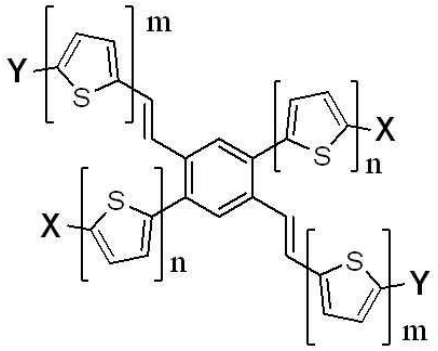
제1항에 있어서,

하기 화학식 1 또는 2로 표시되는 엑스모양 공액형 유기 화합물:

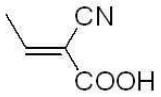
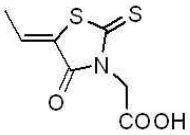
[화학식 1]

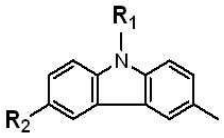
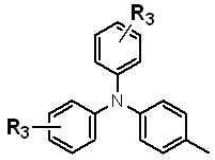
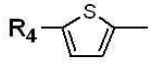


[화학식 2]



상기 식 중,

X는  또는  이고,

Y는 탄소 1내지 12의 알킬기,  ,  ,  또는  이며,

m 및 n은 각각 0 내지 3의 정수이고,

여기서, m 및 n이 각각 2 또는 3인 경우 연속된 티오펜 유닛은 임의적으로 비닐기로 연결될 수 있으며,

R_1은 탄소 1내지 12의 알킬기 또는 페닐이고,

R_2는 탄소 1내지 4의 알킬기, 다이페닐아민 또는 트라이페닐아민이며,

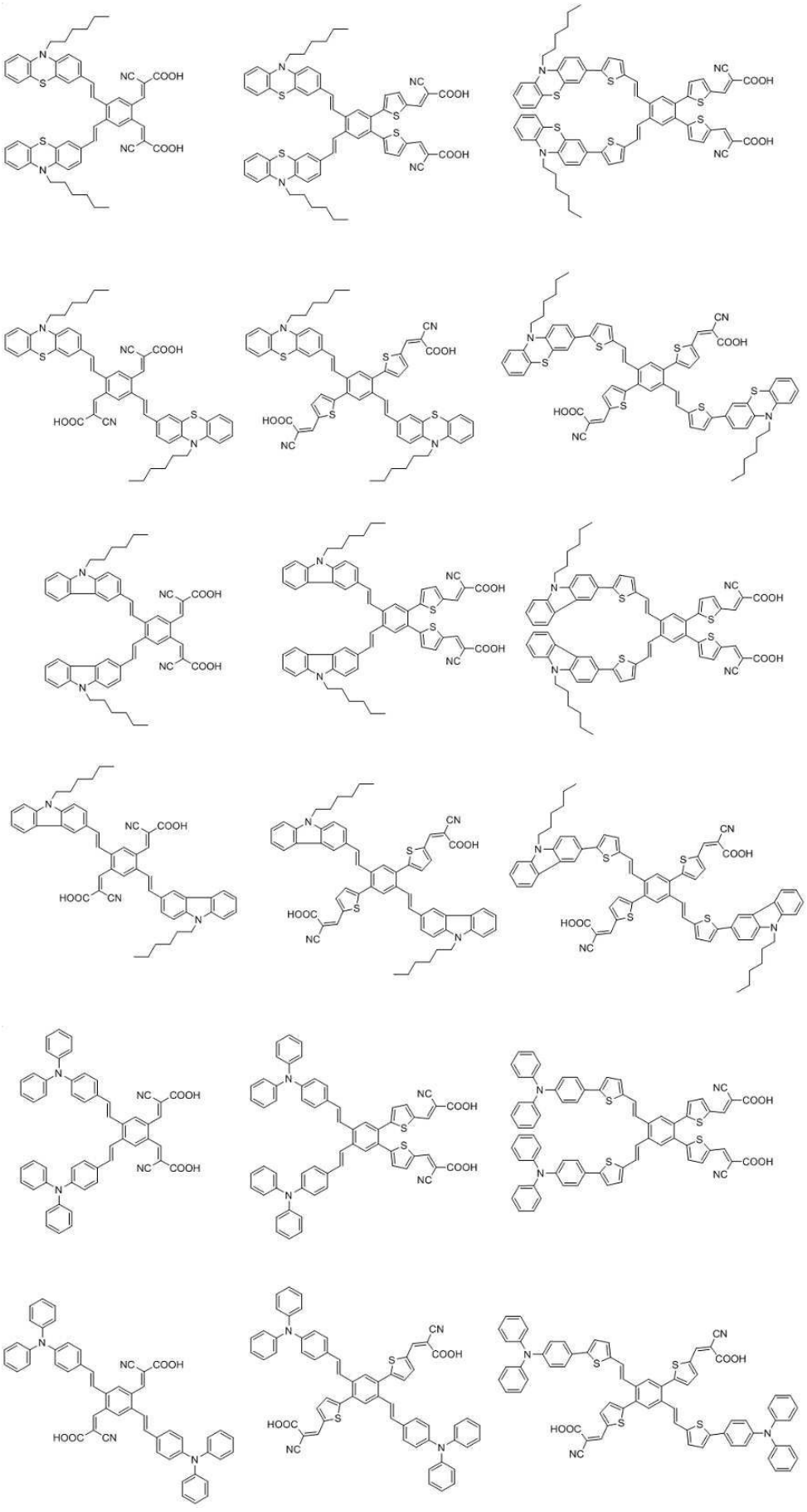
R_3은 탄소 1내지 4의 알킬기이고,

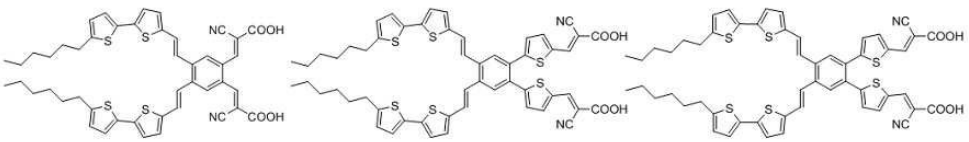
R_4는 탄소 1내지 12의 알킬기 또는 티오닐기이다.

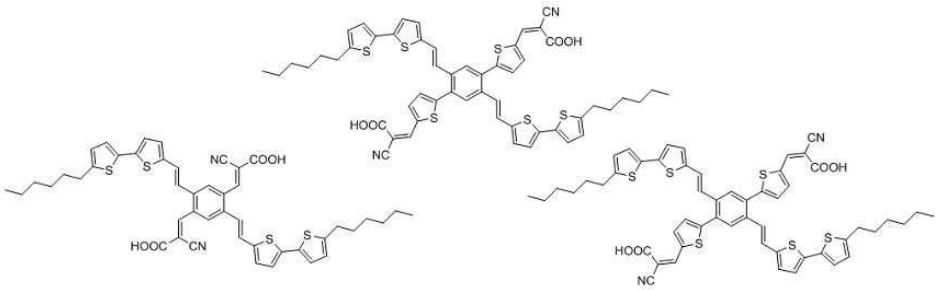
청구항 5

제4항에 있어서,

하기 화합물들 중 어느 하나인 엑스모양 공액형 유기 화합물:



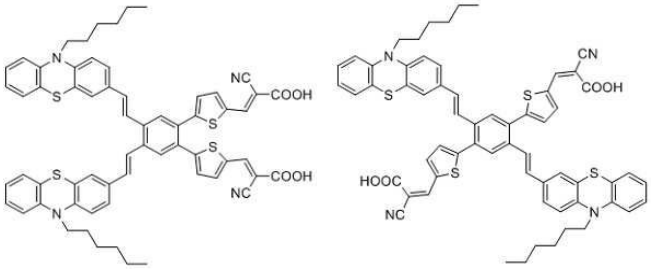




청구항 6

제4항에 있어서,

하기 화합물들 중 어느 하나인 엑스모양 공액형 유기 화합물:

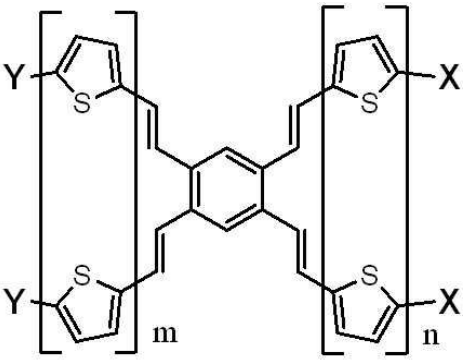


청구항 7

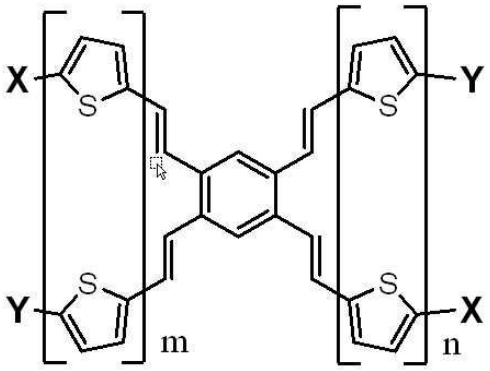
제1항에 있어서,

하기 화학식 3 또는 4로 표시되는 엑스모양 공액형 유기 화합물:

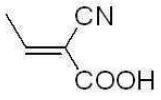
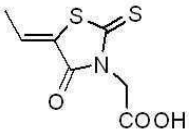
[화학식 3]

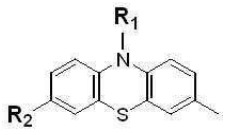
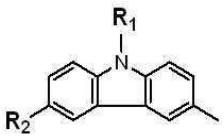
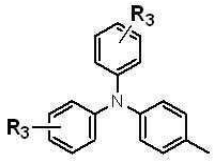
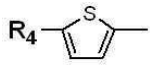


[화학식 4]



상기 식 중,

X는  또는  이고,

Y는 탄소 1내지 12의 알킬기,  ,  ,  또는  이며,

m 및 n은 각각 0 내지 3의 정수이고,

여기서, m 및 n이 각각 2 또는 3인 경우 연속된 티오펜 유닛은 임의적으로 비닐기로 연결될 수 있으며,

R_1은 탄소 1내지 12의 알킬기 또는 페닐이고,

R_2는 탄소 1내지 4의 알킬기, 다이페닐아민 또는 트라이페닐아민이며,

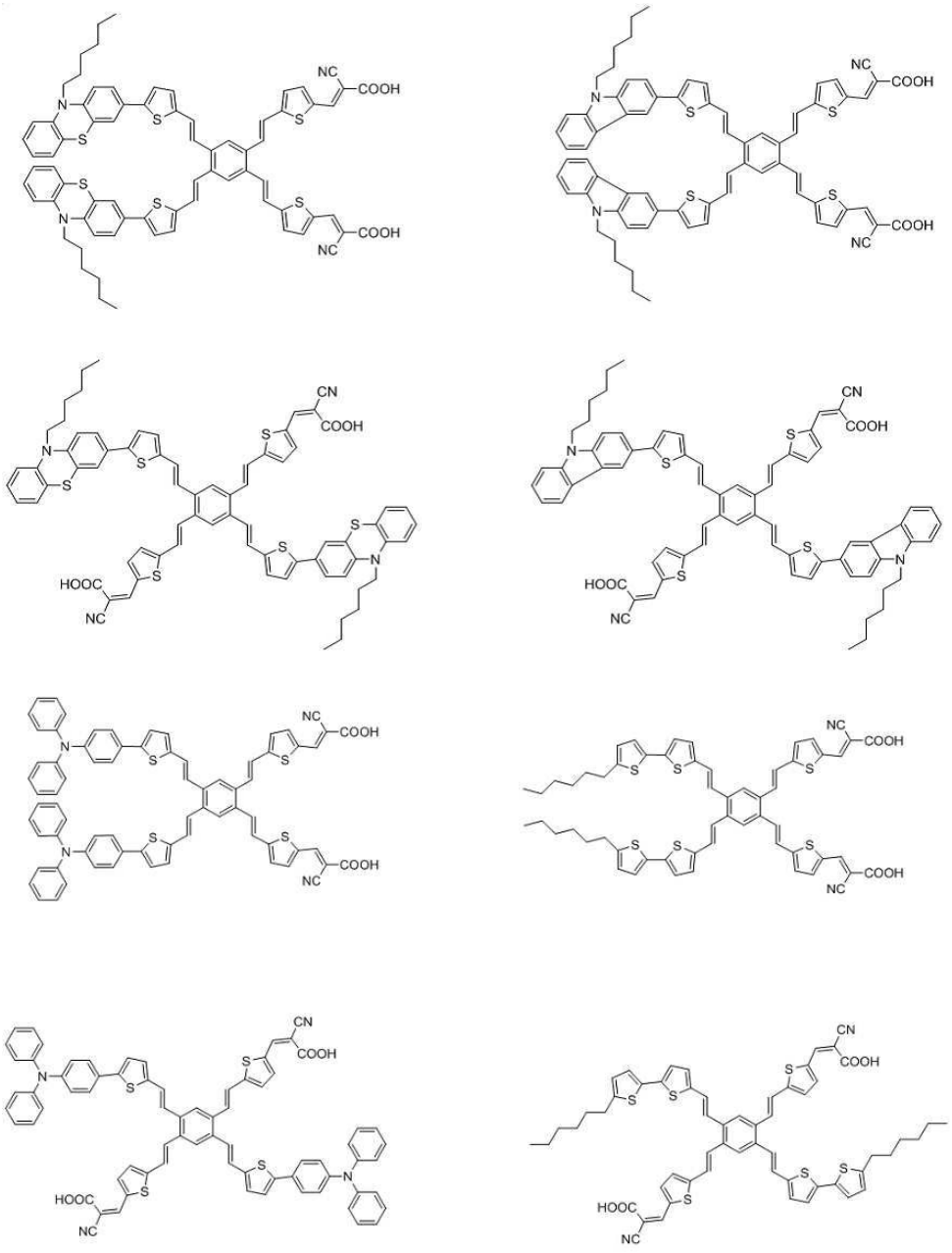
R_3은 탄소 1내지 4의 알킬기이고,

R_4는 탄소 1내지 12의 알킬기 또는 티오닐기이다.

청구항 8

제7항에 있어서,

하기 화합물들 중 어느 하나인 엑스모양 공액형 유기 화합물:



청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 하나의 항에 있어서,

광전변환소자의 유기염료용인 엑스모양 공액형 유기 화합물.

청구항 10

제8항에 따른 엑스모양 공액형 유기 화합물로 담지시킨 산화물 반도체 미립자를 포함하는 염료감응 광전변환소자.

청구항 11

제9항에 따른 염료감응 광전변환소자를 포함하는 염료감응 태양전지.

명 세 서

발명의 상세한 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 신규한 액스모양 공액형 유기 화합물에 관한 것으로, 보다 구체적으로는 염료감응 태양전지의 유기염료로서 이용될 수 있는 엑스모양 공액형 유기 화합물에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 빛이 조사되었을 때 전자와 정공을 발생시키는 광-흡수 물질을 사용하여 직접적으로 전기를 생산하는 소자를 태양전지라고 하고 1839년 프랑스의 물리학자 Becquerel에 의하여 최초로 빛으로 유도된 화학적 반응이 전류를 발생시킨다는 광기전력 현상이 발견된 이후 1954년 Bell 연구소에서 약 6%의 효율을 보인 실리콘계열의 태양전지가 최초로 개발되어 무기 실리콘을 중심으로 태양 전지의 연구가 진행되었으며 1991년 스위스의 마이클 그라첼 연구팀에 의해 염료감응 태양전지를 개발한 후 다양한 유기 소재를 이용한 태양전지에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 이는 실리콘 태양전지와 달리 가시광선을 흡수하여 전자-홀 쌍을 생성할 수 있는 염료분자와 생성된 전자를 전달하는 전이금속 산화물을 주 구성 재료로 하는 광전기화학적 태양전지이다.

[0003] 현재 우수한 광전기 전환효율을 나타내는 염료는 루테늄 금속 착체가 있고, 상용화 가능한 수준까지 와있지만 합성에 필요한 출발원료 가격 및 정제 비용으로 인해 가격이 너무 고가라는 단점을 가지고 있다. 최근 이러한 문제점을 해결하기 위해 금속을 안 쓰는 유기염료의 개발에 대한 연구가 중점적으로 이루어지고 있다.

[0004] 일반적으로 금속 착체를 사용하지 않는 유기염료는 전자공여체(electron donor)와 전자수용체(electron acceptor)를 π-결합으로 연결한 구조로 합성 되며, 전자공여체는 방향족아민 유도체가 사용되고, 전자수용체는 2-시아노아크릴산이 가장 많이 사용되며, π-결합체로는 티오펜 또는 페닐기를 사용하며 이 π-결합체의 길이 및 조건에 따라 장파장 또는 단파장 스펙트럼을 조절할 수 있다.

[0005] 일반적으로 유기염료는 금속 착체 염료에 비해 낮은 광전환효율, 낮은 몰흡광계수, 화학적 불안정성, 금속산화물과의 흡착력 부족 등으로 많은 개선의 여지를 가지고 있다. 따라서 금속착체 염료를 대체할 수 있는 값싸고 효율이 높은 유기염료의 개발이 필요한 실정이다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

[0006] 본 발명은 기존의 유기염료가 가지는 문제점 중 특히 금속산화물과의 흡착력 향상에 중점을 두고, 더 나아가 몰흡광계수 및 광전기 변환효율을 향상시킬 수 있는 신규한 엑스모양 공액형 유기염료 화합물을 제공하는 것을 목적으로 한다. 또한, 상기 신규한 엑스모양 공액형 유기염료 화합물을 이용한 염료감응형 태양전지를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제 해결수단

[0007] 본 발명의 일 측면에 따르면, 2개의 전자공여체(electron donor)와, 금속 산화물에 흡착을 위한 -COOH 그룹을 포함하는 2개의 전자수용체(electron acceptor)가 각각 벤젠을 중심으로 π-컨쥬게이션을 이룰 수 있게 결합된 엑스모양 공액형 유기 화합물이 제공된다.

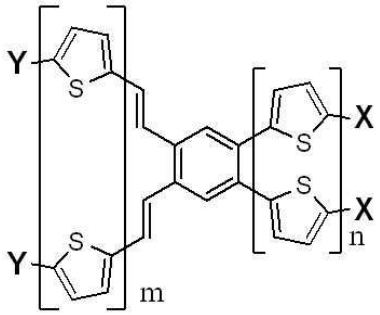
[0008] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 엑스모양 공액형 유기 화합물은 상기 전자공여체는 카르바졸, 페녹시아진, 티오펜, 트라이아닐아민기 및 이들의 유도체로 이루어지는 군에서 선택되고, 상기 전자수용체는 시아노아크릴산, 로다닌-3-아세트산 및 이들의 유도체로 이루어지는 군에서 선택되는 것일 수 있다.

[0009] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 전자공여체 및 전자수용체는 상기 중심 벤젠에 직접 결합되거나, 티오펜

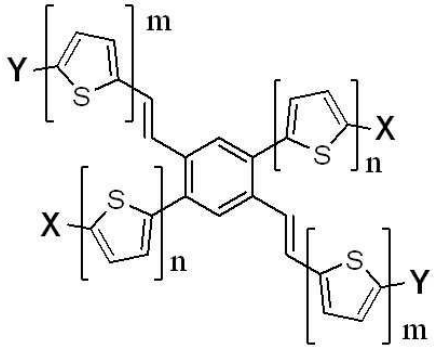
또는 메틴(methine)을 통하여 결합되어 π-컨쥬게이션을 이룰 수 있는 것일 수 있다.

[0010] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 엑스모양 공액형 유기 화합물은 하기 화학식 1 또는 2로 표시되는 화합물일 수 있다:

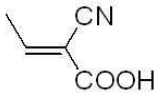
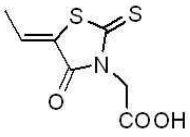
[0011] [화학식 1]

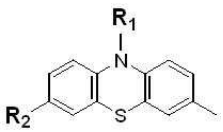
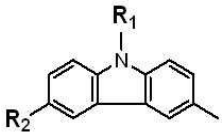
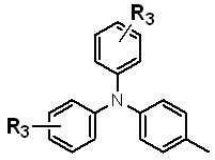
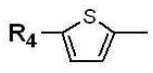
[0012] 

[0013] [화학식 2]

[0014] 

[0015] 상기 식 중,

[0016] X는  또는  이고,

[0017] Y는 탄소 1내지 12의 알킬기,  ,  ,  또는  이며,

[0018] m 및 n은 각각 0 내지 3의 정수이고,

[0019] 여기서, m 및 n이 각각 2 또는 3인 경우 연속된 티오펜 유닛은 임의적으로 비닐기로 연결될 수 있으며,

[0020] R_1은 탄소 1내지 12의 알킬기 또는 페닐이고,

[0021] R_2는 탄소 1내지 4의 알킬기, 다이페닐아민 또는 트라이페닐아민이며,

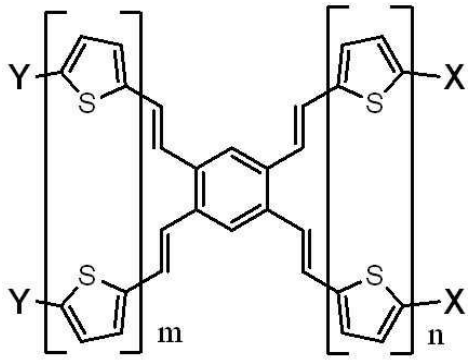
[0022] R_3은 탄소 1내지 4의 알킬기이고,

[0023] R_4는 탄소 1내지 12의 알킬기 또는 티오닐기이다.

[0024] 본 발명의 또 다른 일 실시예에 따르면, 상기 엑스모양 공액형 유기 화합물은 하기 화학식 3 또는 4로 표시되는

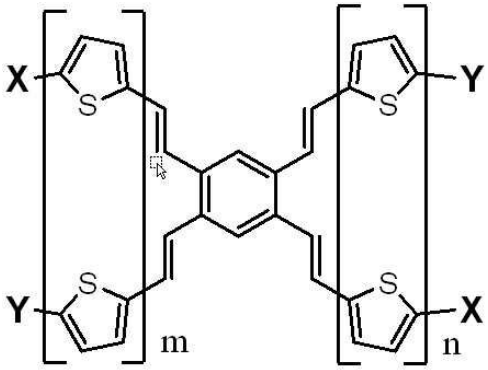
화합물일 수 있다:

[0025] [화학식 3]



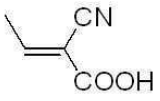
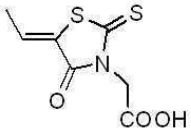
[0026]

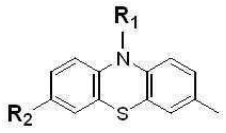
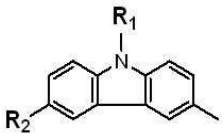
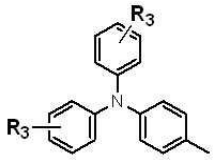
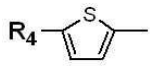
[0027] [화학식 4]



[0028]

[0029] 상기 식 중,

[0030] X는  또는  이고,

[0031] Y는 탄소 1내지 12의 알킬기,  ,  ,  또는  이며,

[0032] m 및 n은 각각 0 내지 3의 정수이고,

[0033] 여기서, m 및 n이 각각 2 또는 3인 경우 연속된 티오펜 유닛은 임의적으로 비닐기로 연결될 수 있으며,

[0034] R_1은 탄소 1내지 12의 알킬기 또는 페닐이고,

[0035] R_2는 탄소 1내지 4의 알킬기, 다이페닐아민 또는 트라이페닐아민이며,

[0036] R_3은 탄소 1내지 4의 알킬기이고,

[0037] R_4는 탄소 1내지 12의 알킬기 또는 티오닐기이다.

[0038] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 전술한 엑스모양 공액형 유기 화합물은 광전변환소자의 유기염료로서 이용될 수 있다.

[0039] 본 발명의 다른 측면에 따르면, 전술한 엑스모양 공액형 유기 화합물로 담지시킨 산화물 반도체 미립자를 포함하는 것을 특징으로 하는 염료감응 광전변환소자가 제공된다.

[0040] 본 발명의 또 다른 측면에 따르면, 상기 염료감응 광전변환소자를 포함하는 것을 특징으로 하는 염료감응 태양전지가 제공된다.

효 과

[0041] 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 엑스모양 공액형 유기 화합물은 염료감응 태양전지의 유기염료로 사용하는 경우 금속산화물과 강한 흡착력을 가지며, 몰흡광계수 및 광전기 변환효율을 향상시킬 수 있어, 기존에 사용되는 고가의 금속 착체를 대체하는 것이 가능하다.

[0042] 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 엑스모양 공액형 유기 화합물은 2개의 전자공여체와 2개의 전자수용체를 가지며 금속산화물에 흡착을 위한 앵커링 그룹이 2개 존재하기 때문에, 종래 사용되는 선형의 염료에 비하여 집광효율의 향상 및 금속산화물과의 흡착성 향상이 가능하다.

[0043] 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 엑스모양 공액형 유기 화합물은 많은 합성단계를 거치지 않고 전자공여체와 전자수용체를 용이하게 도입하는 것이 가능하다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

[0044] 이하에서는, 본 발명에 따른 엑스모양 공액형 유기 화합물에 대하여 구체적으로 설명한다.

[0045] 본 발명에 따른 엑스모양 공액형 유기 화합물은 2개의 전자공여체(electron donor)와, 금속 산화물에 흡착을 위한 -COOH 그룹을 포함하는 2개의 전자수용체(electron acceptor)가 각각 벤젠을 중심으로 π-컨쥬게이션을 이룰 수 있게 결합된 엑스모양의 유기 화합물이다.

[0046] 여기서, 엑스모양이란 상기 2개의 전자공여체 및 2개의 전자수용체의 4개의 모이어티(moiety)가 벤젠의 예컨대 1, 2, 4 및 5번 탄소에 결합되어 화합물의 모양이 X자 형태를 이루는 것을 의미한다.

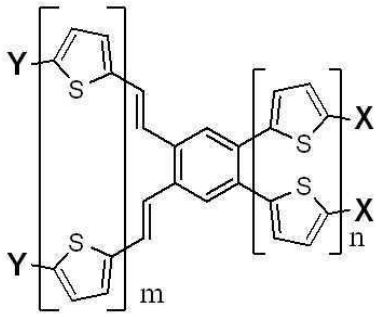
[0047] 상기 전자공여체는 염료감응 태양전지에 이용되는 금속을 사용하지 않는 유기염료 분자 내에 포함되어 전자 주개의 역할을 할 수 있는 일반적인 전자공여체 모이어티가 사용될 수 있다. 예컨대 방향족아민 유도체, 티오펜 등이 사용될 수 있으며, 반드시 여기에 한정되는 것은 아니다. 본 발명의 바람직한 일 실시예에 따르면, 상기 전자공여체는 카르바졸, 페녹시아진, 티오펜, 트라이아닐아민기 및 이들의 유도체로 이루어지는 군에서 선택될 수 있다.

[0048] 상기 전자수용체는 염료감응 태양전지에 이용되는 금속을 사용하지 않는 유기염료 분자 내에 포함되어 전자를 받개의 역할을 할 수 있는 일반적인 전자수용체 모이어티가 사용될 수 있다. 상기 전자수용체는 유기 화합물을 금속산화물에 흡착시키기 위한 앵커링 그룹을 포함하며, 상기 앵커링 그룹은 바람직하게는 -COOH 그룹일 수 있다. 본 발명의 바람직한 일 실시예에 따르면, 상기 전자수용체는 시아노아크릴산, 로다닌-3-아세트산 및 이들의 유도체로 이루어지는 군에서 선택될 수 있다.

[0049] 상기 전자공여체와 전자수용체는 상기 중심 벤젠 그룹에 직접 결합되거나, 하나 이상의 티오펜, 메틴 또는 양자 모두를 가지는 스페이서(spacer)를 통하여 결합될 수 있다. 상기 직접 결합 또는 스페이서를 통한 결합 모두 π-컨쥬게이션을 이룰 수 있게 중심 벤젠 그룹에 결합된다. 이러한 스페이서를 통한 π-컨쥬게이션의 길이에 따라 흡수하는 파장 스펙트럼을 조절할 수 있다.

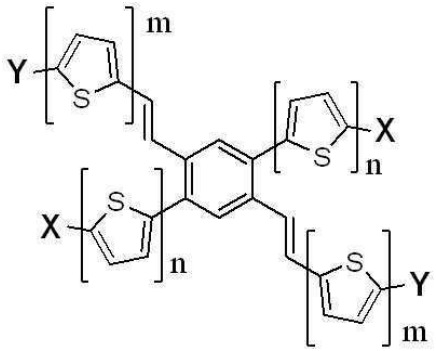
[0050] 본 발명의 바람직한 일 실시예에 따르면, 전술한 엑스모양 공액형 유기 화합물은 아래 화학식 1 또는 화학식 2로 표시되는 화합물일 수 있다.

[0051] [화학식 1]



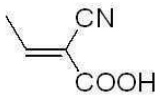
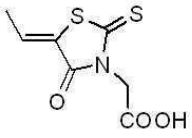
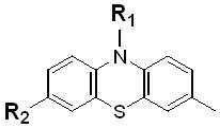
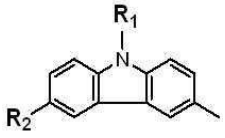
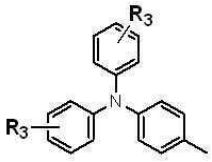
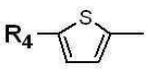
[0052]

[0053] [화학식 2]



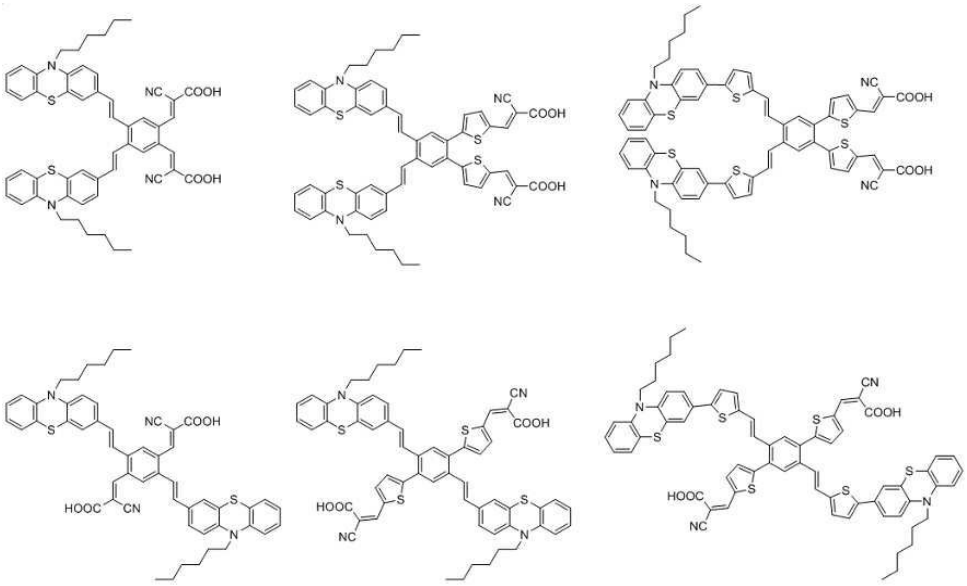
[0054]

[0055] 상기 식 중,

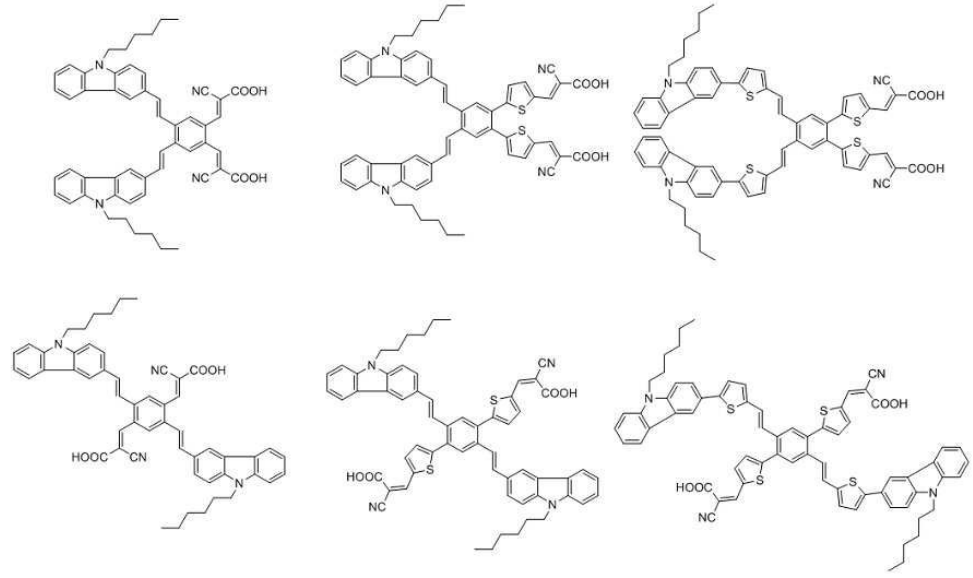
[0056] X는  또는  이고, Y는 탄소 1내지 12의 알킬기,  ,  ,  또는  이며, m 및 n은 각각 0 내지 3의 정수이고, 여기서, m 및 n이 각각 2 또는 3인 경우 연속된 티오펜 유닛은 임의적으로 비닐기로 연결될 수 있으며, R_1은 탄소 1내지 12의 알킬기 또는 페닐이고, R_2는 탄소 1내지 4의 알킬기, 다이페닐아민 또는 트라이페닐아민이며, R_3은 탄소 1내지 4의 알킬기이고, R_4는 탄소 1내지 12의 알킬기 또는 티오닐기이다.

[0057] 본 발명의 보다 바람직한 일 실시예에 따르면, 상기 화학식 1 및 화학식 2의 화합물은 하기 화합물들 중 어느 하나일 수 있다.

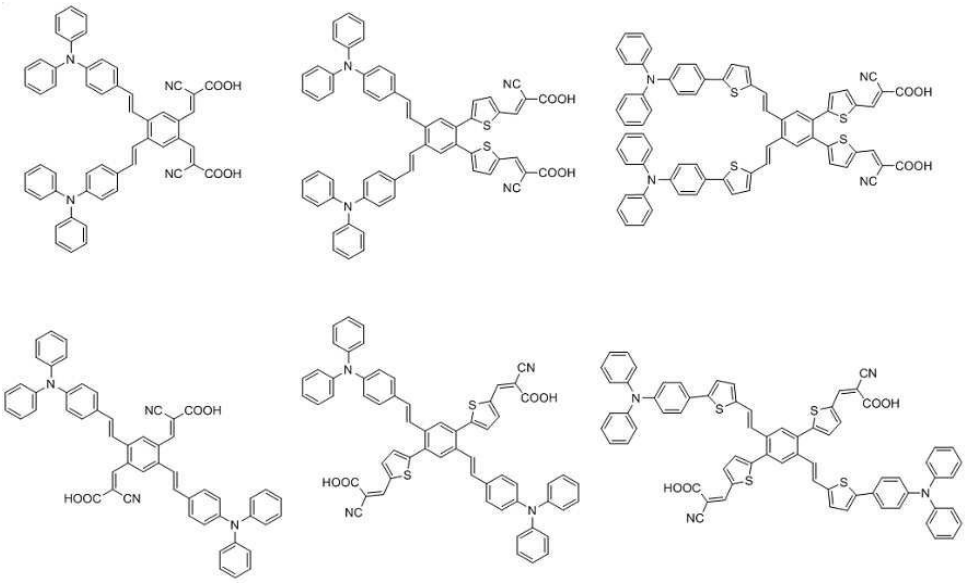
[0058]

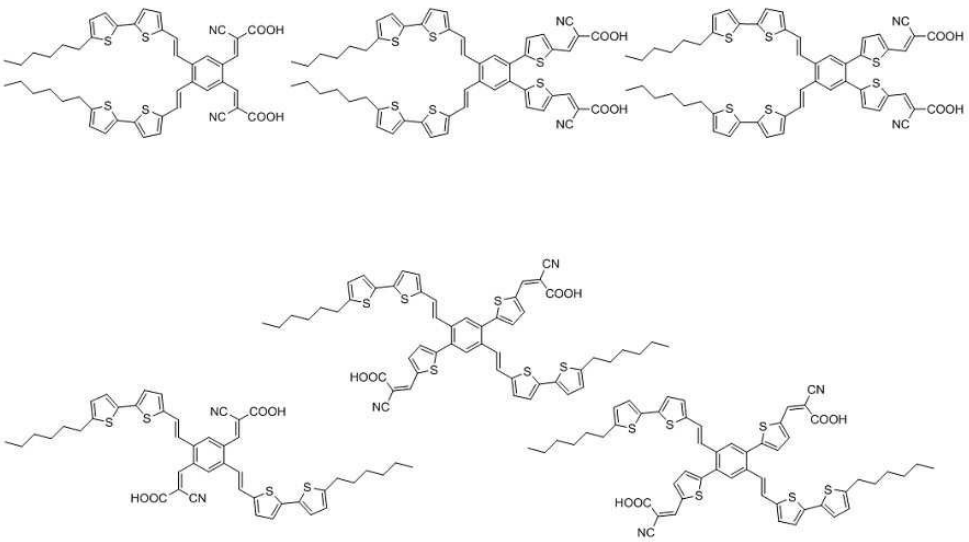


[0059]



[0060]

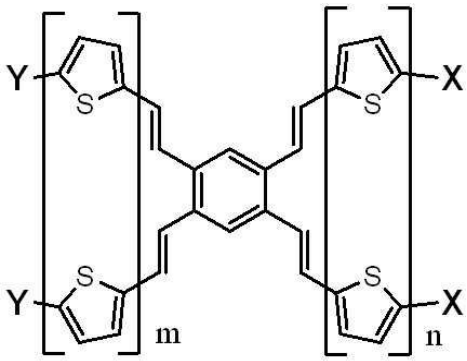




[0061]

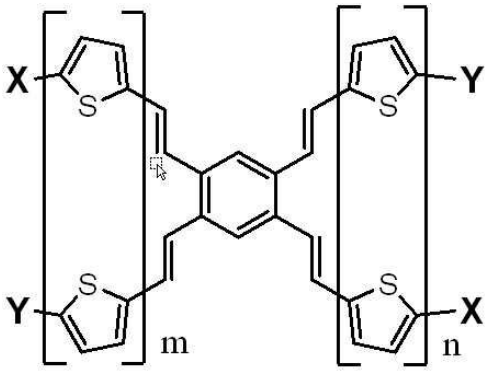
[0062] 본 발명의 또 다른 바람직한 일 실시예에 따르면, 전술한 엑스모양 공액형 유기 화합물은 아래 화학식 3 또는 화학식 4로 표시되는 화합물일 수 있다.

[0063] [화학식 3]

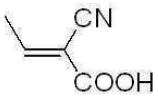
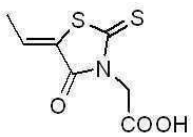


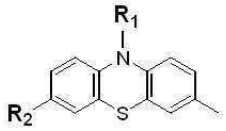
[0064]

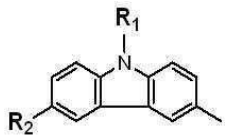
[0065] [화학식 4]

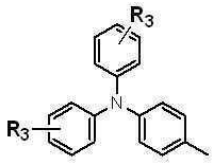


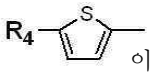
[0066]

[0067] 상기 식 중, X는  또는  이고, Y는 탄소 1내지 12의 알킬기,



,


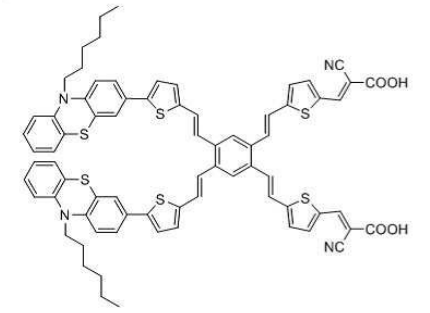
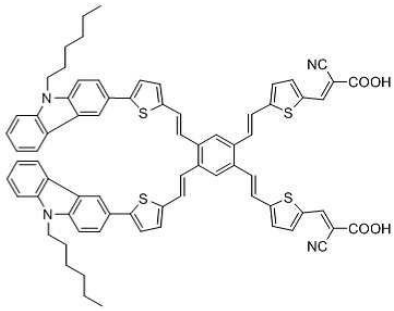
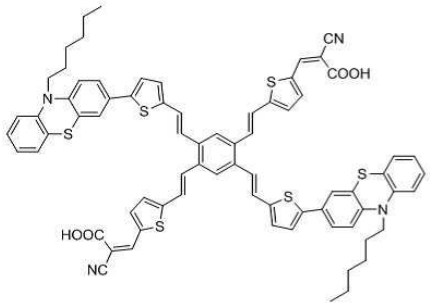
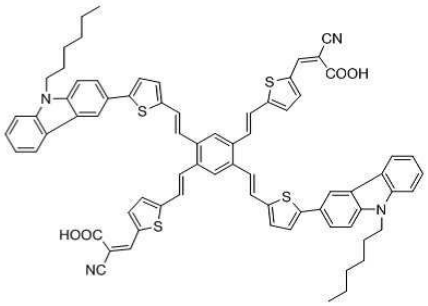
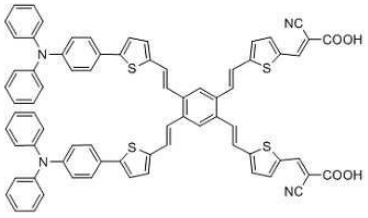
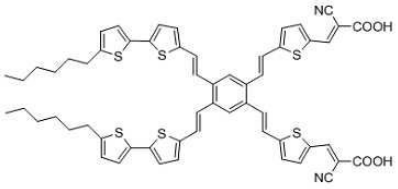
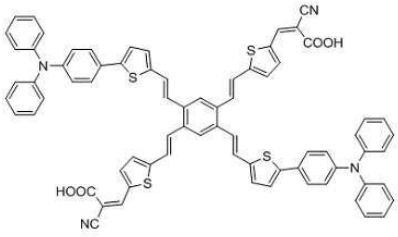
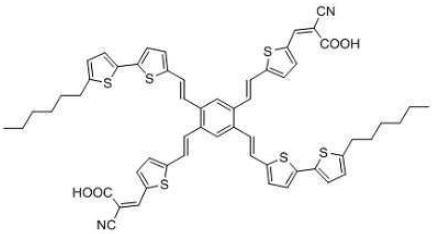
,


또는


이며, m 및 n은 각각 0 내지 3의 정수이고, 여기서, m 및 n이 각각 2 또는 3인 경우 연속된 티오펜 유닛은 임의적으로 비닐기로 연결될 수 있으며, R_1은 탄소 1내지 12의 알킬기 또는 페닐이고, R_2는 탄소 1내지 4의 알킬기, 다이페닐아민 또는 트라이페닐아민이며, R_3은 탄소 1내지 4의 알킬기이고, R_4는 탄소 1내지 12의 알킬기 또는 티오닐기이다.

[0068] 본 발명의 보다 바람직한 일 실시예에 따르면, 상기 화학식 3 및 화학식 4의 화합물은 하기 화합물들 중 어느 하나일 수 있다.

[0069]

[0070]

[0071] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 전술한 본 발명에 따른 엑스모양 공액형 유기 화합물은 염료감응 광전변환소자의 유기염료로서 이용될 수 있으며, 이를 이용하여 염료감응 태양전지를 제조하는 것이 가능하다.

[0072] 한편, 본 발명은 염료감응 광전변환소자를 또한 제공하는 바, 상기 염료감응 광전변환소자는 산화물 반도체 미립자에 전술한 본 발명에 따른 엑스모양 공액형 유기 화합물(염료)을 담지시킨 것을 특징으로 한다. 본 발명의 일 실시예에 따른 염료감응 광전변환소자는 전술한 본 발명에 따른 엑스모양 공액형 유기 화합물을 염료로 사용하는 것 이외에 종래 염료 화합물을 이용하여 태양전지용 염료감응 광전변환소자를 제조하는 방법들이 적용될 수 있음은 물론이며, 바람직하기로는 본 발명의 염료감응 광전변환소자는 산화물 반도체 미립자를 이용해서 기판상에 산화물 반도체의 박막을 제조하고, 이어서 상기 박막에 본 발명의 염료를 담지시킨 것이 좋다.

[0073] 본 발명에서 산화물 반도체의 박막을 설치하는 기판으로서는 그 표면이 도전성인 것이 바람직하며, 시중에서 판매되는 것을 사용할 수도 있다. 구체적인 일 예로 글라스의 표면 또는 폴리에틸렌프탈레이트 혹은 폴리에테르설폰 등의 투명성이 있는 고분자 재료의 표면에 인듐, 불소, 안티몬을 도포한 산화주석 등의 도전성 금속산화물이나 철, 은, 금 등의 금속 박막을 형성한 것을 이용할 수 있다. 이 때 도전성은 보통 1000 Ω 이하가 바람직하며, 특히 100 Ω 이하의 것이 바람직하다.

[0074] 또한 산화물 반도체의 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, 이들 중 산화티탄, 산화아연, 산화주석이 더욱 바람직하며, 산화티탄인 것이 가장 바람직하다. 상기 산화물 반도체는 단독으로 사용할 수도 있지만, 혼합하거나 반도체의 표면에 코팅시켜서 사용할 수도 있다.

[0075] 또한 상기 산화물 반도체의 미립자의 입경은 평균 입경으로서 1 ~ 500 ㎚인 것이 좋으며, 더욱 바람직하게는 1 ~ 100 ㎚인 것이 좋다. 또한 이 산화물 반도체의 미립자는 큰 입경의 것과 작은 입경의 것을 혼합하거나, 다층으로 하여 이용할 수도 있다.

[0076] 상기 산화물 반도체 박막은 산화물 반도체 미립자를 스프레이 분무 등으로 직접 기판상에 박막으로 형성하는 방법, 기판을 전극으로 하여 전기적으로 반도체 미립자 박막을 석출시키는 방법, 반도체 미립자의 슬러리 또는 반도체 알콕사이드 등의 반도체 미립자의 전구체를 가수분해함으로써 얻을 수 있은 미립자를 함유하는 페이스트를 기판상에 도포한 후, 건조, 경화 혹은 소성하는 방법 등에 의해 제조할 수 있으며, 페이스트를 기판 상에 도포하는 방법이 바람직하다. 이 방법의 경우, 슬러리는 2차 응집하고 있는 산화물 반도체 미립자를 통상의 방법에 의해 분산매 중에 평균 1차 입경이 1 ~ 200 ㎚이 되도록 분산시킴으로써 얻을 수 있다.

[0077] 슬러리를 분산시키는 분산매로서는 반도체 미립자를 분산시킬 수 있는 것이면 특별히 제한 없이 사용할 수 있으며, 물, 에탄올 등의 알코올, 아세톤, 아세틸아세톤 등의 케톤 또는 헥산 등의 탄화수소를 이용할 수 있고, 이것들은 혼합해서 사용할 수 있고, 이 중 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 예로서는 예를 들면 초산, 염산, 질산 등의 산, 또는 아세틸아세톤, 아크릴산, 폴리에틸렌글리콜, 폴리비닐알코올 등을 들 수 있다.

[0078] 슬러리를 도포한 기판은 소성할 수 있고, 그 소성온도는 100 ℃ 이상, 바람직하게는 200 ℃ 이상이고, 상한은 대체로 기재의 융점(연화점) 이하로서 통상 상한은 900 ℃이며, 바람직하게는 600 ℃ 이하이다. 본 발명에서 소성시간에는 특별하게 한정되지 않지만, 대체로 4시간 이내가 바람직하다.

[0079] 본 발명에서 기판상의 박막의 두께는 1 ~ 200 ㎛인 것이 좋으며, 바람직하게는 1 ~ 50 ㎛이다. 소성을 실시하는 경우에는 산화물 반도체 미립자의 박층은 일부 용착하지만, 그러한 용착은 본 발명을 위해서는 특별하게 지장은 없다.

[0080] 또한 상기 산화물 반도체 박막에 2차 처리를 실시할 수도 있다. 일 예로 반도체와 동일한 금속의 알콕사이드, 염화물, 질소화물, 황화물 등의 용액에 직접, 기판별로 박막을 침적시켜서 건조 혹은 재소성 함으로써 반도체 박막의 성능을 향상시킬 수도 있다. 금속 알콕사이드로서는 티탄에톡사이드, 티탄니움이소프로에폭사이드, 티탄 t-부톡사이드, n-디부틸-디아세틸 주석 등을 들 수 있고, 그것들의 알코올 용액을 이용할 수 있다.

[0081] 염화물로서는 예를 들면 사염화 티탄, 사염화주석, 염화아연 등을 들 수 있고, 그 수용액을 이용할 수 있다. 이렇게 하여 수득된 산화물 반도체 박막은 산화물 반도체의 미립자로 이루어져 있다.

[0082] 또한 본 발명에서 박막 상으로 형성된 산화물 반도체 미립자에 염료를 담지시키는 방법은 특별히 한정되지 않으며, 구체적인 예로서 태양전지용 염료 화합물을 용해할 수 있는 용매로 용해해서 얻은 용액, 또는 염료 화합물을 분산시켜서 얻은 분산액에 상기 산화물 반도체 박막이 설치된 기판을 침지시키는 방법을 들 수 있다. 용액

또는 분산액 중의 농도는 염료에 의해 적당하게 결정할 수 있다. 침적 온도는 대체로 상온에서 용매의 비점까지이고, 또 침적시간은 1분에서 48시간 정도이다. 염료를 용해시키는데 사용할 수 있는 용매의 구체적인 예로서, 예를 들면 메탄올, 에탄올, 아세토니트릴, 디메틸설폭사이드, 디메틸포름아미드, 아세톤, t-부탄올 등을 들 수 있다. 용액의 염료 농도는 보통 1×10^{-6}M 내지 1M이 좋고, 바람직하게는 1×10^{-5}M 내지 1×10^{-1}M 인 것이 좋다. 이렇게 해서 염료로 감응된 박막 상의 산화물 반도체 미립자를 가진 본 발명의 광전변환소자를 얻을 수 있다.

[0083] 본 발명에서 담지하는 태양전지용 염료 화합물은 1종류일 수도 있고, 수 종류 혼합할수도 있다. 또한 혼합하는 경우에는 본 발명의 염료 화합물만을 사용할 수 있고, 또는 다른 염료 화합물이나 금속 착체 염료 화합물을 혼합할 수 있다. 혼합할 수 있는 금속 착체 염료의 예로는 특별하게 제한은 없지만 M.K.Nazeeruddin, et al., Chem. Soc., 제115권, 6382쪽(1993년)에 나타나 있다. 루테늄 착체나 그 4급염, 프탈로시아닌, 포르피린 등이 바람직하고, 혼합 이용하는 유기염료로서는 무금속의 프탈로시아닌, 포르피린이나 시아닌, 메로시아닌, 옥소놀, 트리페닐메탄계, WO2002/011213호에 제시되는 아크릴산계 염료 등의 메틴계 염료 화합물이나, 크산텐계, 아조계, 안트라퀴논계, 페릴렌계 등의 염료 화합물을 들 수 있다. 염료 화합물을 2종 이상 이용하는 경우에는 염료 화합물을 반도체 박막에 차례로 흡착시킬 수도, 혼합 용해해서 흡착시킬 수도 있다.

[0084] 또한 본 발명에서 산화물 반도체 미립자의 박막에 염료 화합물을 담지할 때, 염료 화합물끼리의 결합을 방지하기 위해서 포섭 화합물의 존재하에서 염료 화합물을 담지하는 것이 좋다. 상기 포섭 화합물로서는 데옥시콜산, 데히드로데옥시콜산, 케노데옥시콜산, 콜산메틸에스테르, 콜산나트륨 등의 콜산류, 폴리에틸렌옥사이드, 콜산 등의 스테로이드계 화합물, 크라운에테르, 사이클로덱스트린, 캘릭스아렌, 폴리에틸렌옥사이드 등을 사용할 수 있다.

[0085] 또한, 염료 화합물을 담지시킨 후, 4-t-부틸 피리딘 등의 아민 화합물이나 초산, 프로피온산 등의 산성기를 가지는 화합물 등으로 반도체 전극표면을 처리할 수 있다. 처리방법은 예를 들면 아민의 에탄올 용액에 염료 화합물을 담지한 반도체 미립자 박막이 설치된 기판을 담그는 방법 등이 사용될 수 있다.

[0086] 또한 본 발명은 상기 염료감응 광전변환소자를 포함하는 것을 특징으로 하는 염료감응태양전지를 제공하는 바, 전술한 태양전지용 염료 화합물을 담지시킨 산화물 반도체 미립자를 이용한 염료감응 광전변환소자를 사용하는 것 이외에 종래 광전변환소자를 사용하여 태양전지를 제조하는 통상의 방법들이 적용될 수 있음은 물론이며, 구체적인 예로 상기 산화물 반도체 미립자에 태양전지용 염료 화합물을 담지시킨 광전변환소자 전극(음극), 대전극(양극), 레독스 전해질, 정공수송 재료 또는 p형 반도체 등으로 구성될 수 있다.

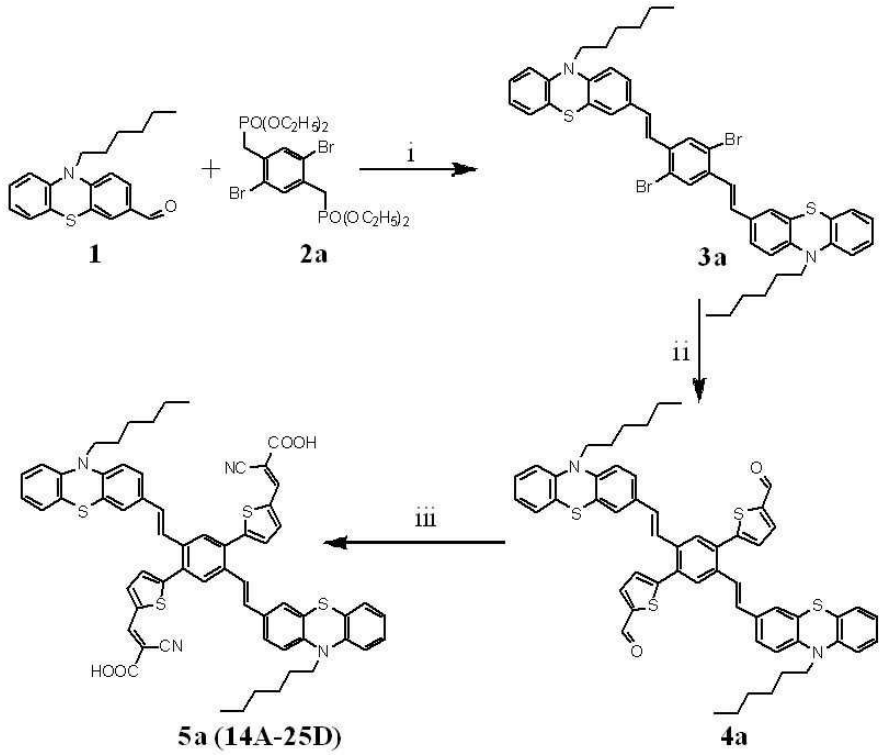
[0087] 이하 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명하고자 하나, 하기의 실시예는 단지 설명의 목적을 위한 것이며 본 발명의 범위를 한정하고자 하는 것은 아니다.

실 시 예

[0088] **실시예 1: 염료의 합성**

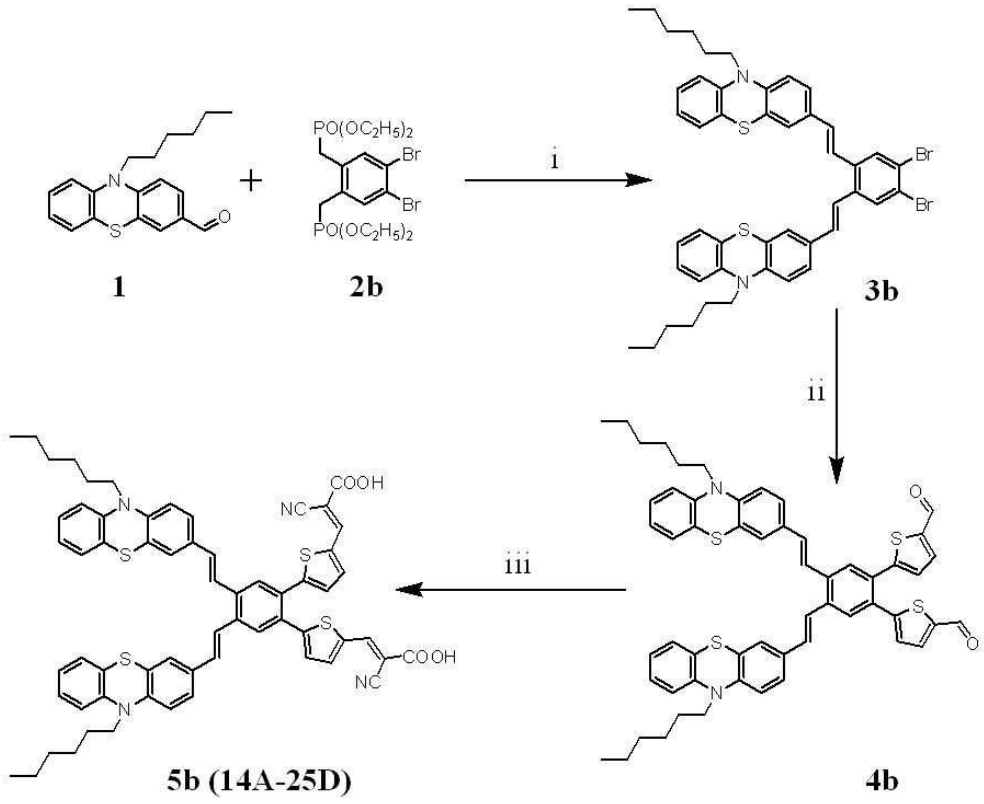
[0089] 하기 반응식 1 및 2에 따라 2가지 염료를 합성하였다. 각 단계의 산물에 대한 원소 분석(elemental analyses)은 EA1112 (Thermo Electron Corp.) 원소분석기를 사용하여 유기반응센터(서강대학교, 한국)에서 수행하였다. 고해상도 질량 분석을 JMS-700 MStation 질량 분석기(JEOL, resolution 60,000, m/z range at full sensitivity 2,400)로 수행하였다. 2가지 염료의 산화환원 특성을 사이클릭 볼타메트리(cyclic voltammetry, Model: EA161 eDAQ)를 사용하여 조사하였다. 전해질용액으로 갓 건조된(freshly dried) 메틸렌클로라이드(MC) 중의 0.10 M 테트라부틸암모늄 헥사플루오로포스페이트(Bu_4NPF_6)를 사용하였다. Ag/AgCl 및 Pt 와이어(직경 0.5 mm) 전극을 각각 참조전극 및 대향전극으로 사용하였다. 스캔 속도는 100 mV/s이었다.

[0090] [반응식 1]



[0091]

[0092] [반응식 2]



[0093]

[0094] **3,3'-(1*E*,1'*E*)-2,2'-(2,5-디브로모-1,4-페닐렌)비스(에텐-2,1-디일)비스(10-헥실-10*H*-페노티아진) (3a)의 제조:**

[0095] 상기 반응식 1의 **1** (1.45 g, 4.66 mmol) 및 **2a** (1.07 g, 2.00 mmol)를 50 ml 건조(dry) THF(테트라하이드로퓨

란)에 용해시켰다. 실온의 아르곤 분위기 하에서 상기 용액을 포타슘 *tert*-부톡사이드 (0.54 g, 4.80 mmol)의 THF 용액 (20 mL)에 적하방식으로 천천히 첨가하고, 12시간 동안 교반하였다. 상기 반응을 HCl 용액을 첨가하여 중단시킨 후, 물속에 부어 노란색의 침전물을 수득하였다. 실리카겔 상의 크로마토그래피(헥산/디클로로메탄, 1:5)를 통해 1.22 g (72 %)의 노란색 분말을 얻었다. 얻어진 물질의 ^{1}H NMR 및 HRMS 데이터는 다음과 같다.

[0096] ^{1}H NMR (400MHz, $CDCl_3$) d 7.80 (s, 2H), 7.31 (s, 2H), 7.28 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 7.19 (d, *J* = 16.0 Hz, 2H), 7.11~7.17 (m, 4H), 6.91 (t, *J* = 8.4 Hz, 2H), 6.90 (d, *J* = 16.0 Hz, 2H), 6.85 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 6.82 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 3.84 (t, 4H), 1.76 ~ 1.84 (m, 4H), 1.39 ~ 1.47 (m, 4H), 1.28~1.33 (m, 8H), 0.87 (t, 6H); HRMS (m/z): [M+] calcd for $C_{46}H_{46}Br_2N_2S_2$, 848.1469 found, 848.1436. Anal. Calcd for $C_{46}H_{46}Br_2N_2S_2$: C, 64.94; H, 5.45; N, 3.29, found, C, 64.90; H, 5.38 N, 3.42.

[0097] **3,3'-(1*E*,1'*E*)-2,2'-(4,5-디브로모-1,2-페닐렌)비스(에텐-2,1-디일)비스(10-헥실-10*H*-페노티아진) (3b)의 제조:**

[0098] 상기 반응식 2의 **3b**를 **2a** 대신 **2b**를 사용한 점을 제외하고 상기 **3a**에 대해서 설명한 것과 유사한 방법을 통해, 75%의 수율로 황록색(yellowish green)의 분말을 얻었다. 얻어진 물질의 ^{1}H NMR 및 HRMS 데이터는 다음과 같다.

[0099] ^{1}H NMR (400MHz, $CDCl_3$) d 7.74 (s, 2H), 7.27 (s, 2H), 7.26 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 7.11~7.16 (m, 4H), 7.07 (d, *J* = 16.0 Hz, 2H), 6.91 (t, *J* = 8.4 Hz, 2H), 6.85 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 6.84 (d, *J* = 16.0 Hz, 2H), 6.82 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 3.84 (t, 4H), 1.77 ~ 1.84 (m, 4H), 1.39 ~ 1.47 (m, 4H), 1.28~1.33 (m, 8H), 0.87 (t, 6H); HRMS (m/z): [M+] calcd for $C_{46}H_{46}Br_2N_2S_2$, 848.1469 found, 848.1431. Anal. Calcd for $C_{46}H_{46}Br_2N_2S_2$: C, 64.94; H, 5.45; N, 3.29, found, C, 64.73 H, 5.48 N, 3.12.

[0100] **5,5'-(2,5-비스((*E*)-2-(10-헥실-10*H*-페노티아진-3-일)비닐)-1,4-페닐렌) 디티오펜-2-카브알데하이드 (4a)의 제조:**

[0101] 실온의 아르곤 분위기 하에서, 톨루엔 (30 ml) 중의 상기 **3** (0.85 g, 1.00 mmol) 및 비스(트리페닐포스핀)팔라듐 디클로라이드 (70 mg, 0.1 mmol)의 용액에 5-포르밀티오펜-2일보로닉 에시드(0.4 g, 2.5 mmol)의 에탄올 (10 mL) 용액 및 수성 2M 소듐카보네이트 (10 mL)를 첨가하였다. 상기 혼합물을 80℃에서 24시간 동안 가열한 후, 실온으로 냉각시켰다. 상기 반응 혼합물을 물에 붓고, 톨루엔으로 추출하였다. 유기상을 $MgSO_4$로 건조하였다. 실리카겔 상의 크로마토그래피(에틸 아세테이트/클로로포름, 1:5)를 통해 0.35 g (38 %)의 오렌지 레드색(orange-red)의 분말을 얻었다. 얻어진 물질의 ^{1}H NMR 및 HRMS 데이터는 다음과 같다.

[0102] ^{1}H NMR (400MHz, $CDCl_3$) d 9.97 (s, 2H), 7.82 (d, *J* = 4.0 Hz, 2H), 7.77 (s, 2H), 7.27 (d, *J* = 4.0 Hz, 2H), 7.19~7.22 (m, 4H), 7.14 (t, *J* = 8.4 Hz, 2H), 7.11 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 7.09 (d, *J* = 16.0 Hz, 2H), 6.98 (d, *J* = 16.0 Hz, 2H), 6.91 (t, *J* = 8.4 Hz, 2H), 6.85 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 6.81 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 3.83 (t, 4H), 1.76 ~ 1.83 (m, 4H), 1.39 ~ 1.46 (m, 4H), 1.28~1.33 (m, 8H), 0.87 (t, 6H); HRMS (m/z): [M+] calcd for $C_{56}H_{52}N_2O_2S_4$, 912.2912; found, 912.2911. Anal. Calcd for $C_{56}H_{52}N_2O_2S_4$: C, 73.65; H, 5.74; N, 3.07, found, C, 74.19 H, 5.83 N, 2.97.

[0103] **5,5'-(4,5-비스((*E*)-2-(10-헥실-10*H*-페노티아진-3-일)비닐)-1,2-페닐렌)디티오펜-2-카브알데하이드 (4b)의 제조:**

[0104] 상기 반응식 2의 **4b**를 **3a** 대신 **3b**를 사용한 점을 제외하고 상기 **4a**에 대해서 설명한 것과 유사한 방법을 통해 35%의 수율로 오렌지색 분말을 얻었다. 얻어진 물질의 ^{1}H NMR 및 HRMS 데이터는 다음과 같다.

[0105] ^{1}H NMR (400MHz, $CDCl_3$) d 9.87 (s, 2H), 7.68 (s, 2H), 7.64 (d, *J* = 4.0 Hz, 2H), 7.29~7.32 (m, 4H), 7.26

(d, *J* = 16.0 Hz, 2H), 7.11~7.17 (m, 4H), 6.99 (d, *J* = 4.0 Hz, 2H), 6.96 (d, *J* = 16.0 Hz, 2H), 6.92 (t, *J* = 8.4 Hz, 2H), 6.86 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 6.85 (d, *J*= 8.4 Hz, 2H), 3.85 (t, 4H), 1.78 ~ 1.85 (m, 4H), 1.40 ~ 1.48 (m, 4H), 1.29~1.33 (m, 8H), 0.88 (t, 6H); HRMS (m/z): [M+] calcd for $C_{56}H_{52}N_2O_2S_4$, 912.2912; found, 912.2941. Anal. Calcd for $C_{56}H_{52}N_2O_2S_4$: C, 73.65; H, 5.74; N, 3.07, found , C, 73.63 H, 5.81 N, 2.98.

[0106] **(2*E*,2'*E*)-3,3'-(5,5'-(2,5-비스((*E*)-2-(10-헥실-10*H*-페노티아진-3-일)비닐)-1,4-페닐렌)비스(티오펜-5,2-디일))비스(2-시아노아크릴릭 에시드) (5a)의 제조:**

[0107] 상기 화합물 **4a** (0.228 g, 0.25 mmol), 시아노아세트산(0.064 g, 0.75 mmol), 촉매량의 피페리딘 및 에탄올/클로로포름(30 mL, 1:3)을 함께 혼합하여 비등점 온도에서 12시간 동안 가열하였다. 형성된 적색 용액을 실온으로 냉각시켜 어두운 색(dark colored)의 침전물을 수득하였다. 이를 아세트산, 물, 메탄올 및 클로로포름으로 여과 및 완전히 세정하였다. 오일 펌프 진공(oil pump vacuum) 하에서 건조한 후, 0.185 g (70 %) 수율로 갈색(brown) 분말을 얻었다. 얻어진 물질의 ^{1}H NMR 및 HRMS 데이터는 다음과 같다.

[0108] ^{1}H NMR (400MHz, DMSO-d_6) d 8.52 (s, 2H), 8.07 (d, *J* = 4.0 Hz, 2H), 7.88 (s, 2H), 7.51 (d, *J* = 4.0 Hz, 2H), 7.32 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 7.27 (s, 2H), 7.24 (d, *J* = 16.0 Hz, 2H), 7.17 (d, *J* = 16.0 Hz, 2H), 7.16 (t, *J* = 8.4 Hz, 2H), 6.97 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 6.93 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 6.90 (t, *J*= 8.4 Hz, 2H), 3.82 (t, 4H), 1.60 ~ 1.67 (m, 4H), 1.30 ~ 1.38 (m, 4H), 1.19~1.25 (m, 8H), 0.80 (t, 6H); HRMS (m/z): [M+] calcd for $C_{62}H_{54}N_4O_4S_4$, 1046.3028 found, 1046.3013. Anal. Calcd for $C_{62}H_{54}N_4O_4S_4$: C, 71.10 H, 5.20 N, 5.35, found , C, 70.82 H, 5.06 N, 5.12.

[0109] **(2*E*,2'*E*)-3,3'-(5,5'-(4,5-비스((*E*)-2-(10-헥실-10*H*-페노티아진-3-일)비닐)-1,2-페닐렌)비스(티오펜-5,2-디일))비스(2-시아노아크릴릭 에시드) (5b)의 제조:**

[0110] 상기 반응식 2의 **5b**를 **4a** 대신 **4b**를 사용한 점을 제외하고 상기 **5a**에 대해서 설명한 것과 유사한 방법을 통해 76%의 수율로 오렌지색 분말을 얻었다. 얻어진 물질의 ^{1}H NMR 및 HRMS 데이터는 다음과 같다.

[0111] ^{1}H NMR (400MHz, DMSO-d_6) d 8.46 (s, 2H), 7.94 (d, *J*= 4.0 Hz, 2H), 7.91 (s, 2H), 7.63 (d, *J* = 16.0 Hz, 2H), 7.59 (s, 2H), 7.56 (d, *J*= 8.4 Hz, 2H), 7.33 (d, *J* = 4.0 Hz, 2H), 7.27 (d, *J*= 16.0 Hz, 2H), 7.19 (t, *J* = 8.4 Hz, 2H), 7.15 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 7.01 (d, *J* = 8.4 Hz, 4H), 6.93 (t, *J* = 8.4 Hz, 2H), 3.88 (t, 4H), 1.64 ~ 1.71 (m, 4H), 1.34 ~ 1.42 (m, 4H), 1.19~1.26 (m, 8H), 0.81 (t, 6H); HRMS (m/z): [M+] calcd for $C_{62}H_{54}N_4O_4S_4$, 1046.3028 found, 1046.3025. Anal. Calcd for $C_{62}H_{54}N_4O_4S_4$: C, 71.10 H, 5.20 N, 5.35, found, C, 70.72 H, 5.19 N, 5.20.

[0112] **실시예 2: 염료감응 태양전지의 제조**

[0113] 합성한 염료의 전류-전압 특성을 평가하기 위해 TiO_2 페이스트 (15~20 nm)를 스크린 프린팅하여 20~30mm TiO_2 투명층을 제조하고 이 TiO_2 필름을 40mM $TiCl_4$ 용액으로 처리하고 400℃에서 30분간 건조하였다. 이 필름을 냉각한 후 상기 실시예 1에서 제조된 염료 5a 내지 5b 각각의 용액 (10 mM의 케노디옥시콜산 함유 에탄올 중에 0.5 mM 염료)에 함침시켰다. 염료가 흡착된 TiO_2 전극과 백금 대전극 사이에 스페이서로 고온용융 필름(Surlyn 1702, 25 mm 두께)을 놓고 가열하여 밀봉된 샌드위치 전지를 제조하였다. 전해질 용액으로는 아세토니트릴 중에 0.6 M 3-헥실-1,2-디메틸이미다졸리움 요오드, 0.04 M I_2, 0.025 M LiI, 0.05 M 구아니디움 티오시아네이트 및 0.28 M tert-부틸피리딘을 용해시켜 사용하였다.

표 1

	λ_{max} [nm] (ε_{max} [10^4 $M^{-1}\cdot cm^{-1}$])	$\lambda_{e,m}$ [nm]	Optical gap [ev]	$E_{0\text{-}0}$ [eV]	$E_{ox}^{1/2}$	HOMO	LUMO
5a	395 (3.7)	550	2.51	2.60	0.80	-5.03	-2.52
5b	382 (3.5)	549	2.48	2.60	0.80	-5.03	-2.55

[0114]

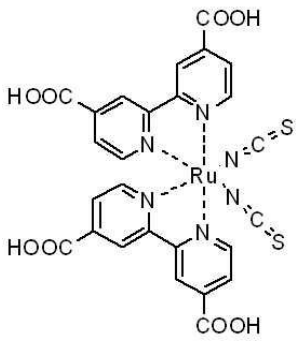
[0115] 상기 표 1에서 e는 흡광계수, E_{ox}는 산화전위, $E_{0\text{-}0}$는 흡광 및 발광 스펙트럼의 교차점의 전압을 나타낸다. 또한 흡수 및 발광 스펙트럼은 에탄올 용액에서 측정되었고, 산화전위는 100mVs^{-1}(vs, Fc/Fc^{+})의 스캔비율로 0.1M의 $(n\text{-}C_4H_9)_4N\text{-}PF_6$의 전해질을 이용하여 디메틸포름아마이드(DMF) 중에서 측정하였다.

표 2

Dye	Solvent	Ratio [%]	V_{oc} [mV]	J_{sc} [mA/cm^2]	*FF*	η [%]
5a	EtOH	100%	672	15.746	0.667	7.100
5b	EtOH	100%	671	9.996	0.681	4.555
N3	EtOH	100%	710	19.747	0.692	9.704

[0116]

[0117] 상기 표 2에서 N3는 종래 염료감응 태양전지에서 사용되는 루테늄계 염료로 하기와 같은 구조를 갖는다.



[0118]

[0119] 상기 표 2에서 V_{oc}는 오픈 회로 광전압(open circuit photovoltage), J_{sc}는 단회로 광전류 밀도(short-circuit photocurrent density), ff는 충전 인자(fill factor), η는 전체 광변환효율을 나타낸다.

[0120] 본 발명의 실시예에 따른 유기 화합물(염료 5a 및 5b)을 이용한 경우 루테늄계 염료를 이용한 경우에 근접하는 우수한 광전변환효율을 얻을 수 있음을 확인할 수 있었다.

[0121] 상기에서는 본 발명의 바람직한 실시예를 참조하여 설명하였지만, 해당 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 하기의 특허 청구의 범위에 기재된 본 발명의 사상 및 영역으로부터 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명을 다양하게 수정 및 변경시킬 수 있음을 이해할 수 있을 것이다. 전술한 실시예 외의 많은 실시예들이 본 발명의 특허청구범위 내에 존재한다.

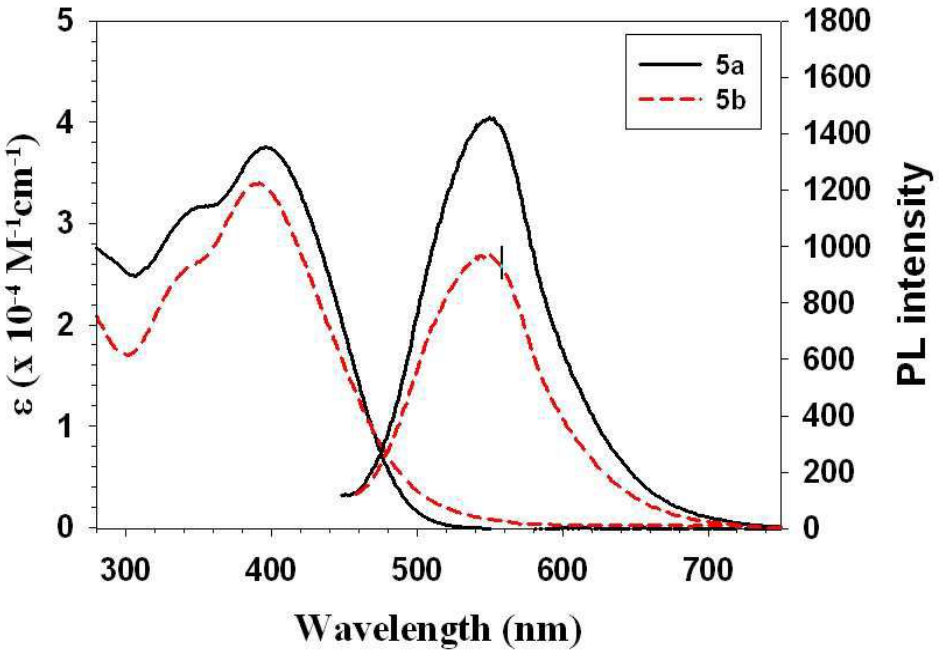
도면의 간단한 설명

[0122] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 화합물 5a 및 5b의 에탄올에서 흡광 및 발광 스펙트럼을 나타낸 그림이다.

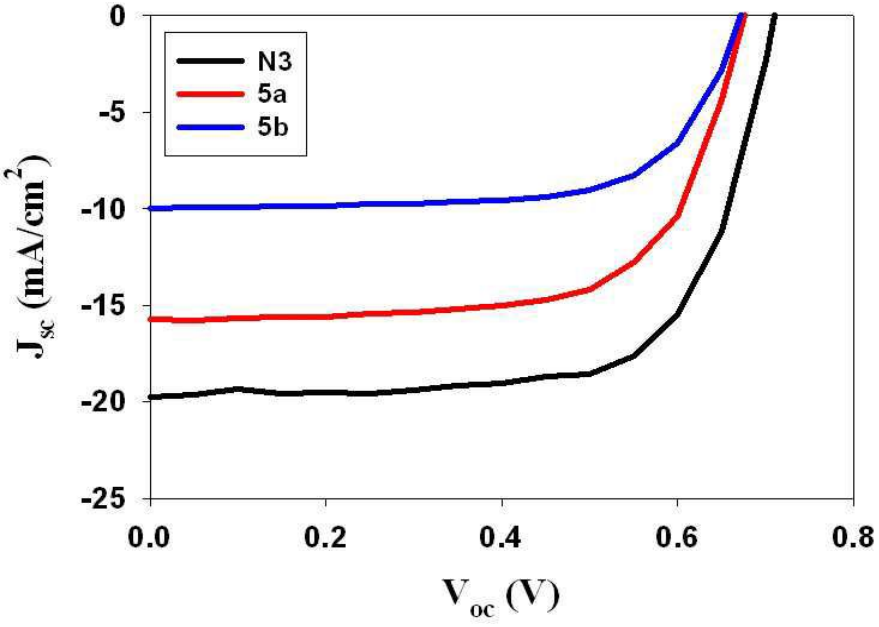
[0123] 도 2는 본 발명의 실시예에 따른 염료감응 태양전지의 전류-전압 곡선이다.

도면

도면1


5a
5b
ε (x 10⁻⁴ M⁻¹cm⁻¹)
PL intensity
Wavelength (nm)
0
1
2
3
4
5
0
200
400
600
800
1000
1200
1400
1600
1800
300
400
500
600
700

도면2


N3
5a
5b
J_sc (mA/cm²)
V_oc (V)
0
-5
-10
-15
-20
-25
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8