

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2013년 11월 14일 (14.11.2013)



(10) 국제공개번호
WO 2013/169004 A1

- (51) 국제특허분류: H01L 31/04 (2006.01) H01L 31/18 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2013/004032
- (22) 국제출원일: 2013년 5월 8일 (08.05.2013)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보: 61/644,278 2012년 5월 8일 (08.05.2012) US
- (71) 출원인: 주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.) [KR/KR]; 150-721 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 이행근 (LEE, HangKen); 305-313 대전시 유성구 상대동 462번지 한라비발디 306동 1602호, Daejeon (KR). 강태식 (KANG, Tae-Sik); 45432 오하이오주 비버크릭 윌로우 크릭 드라이브 3477, Ohio (US).
- (74) 대리인: 정순성 (CHUNG, Soon-Sung); 135-911 서울시 강남구 테헤란로 19길 5, 삼보빌딩 6층, 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, BN, 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, KR, 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, PA, 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.

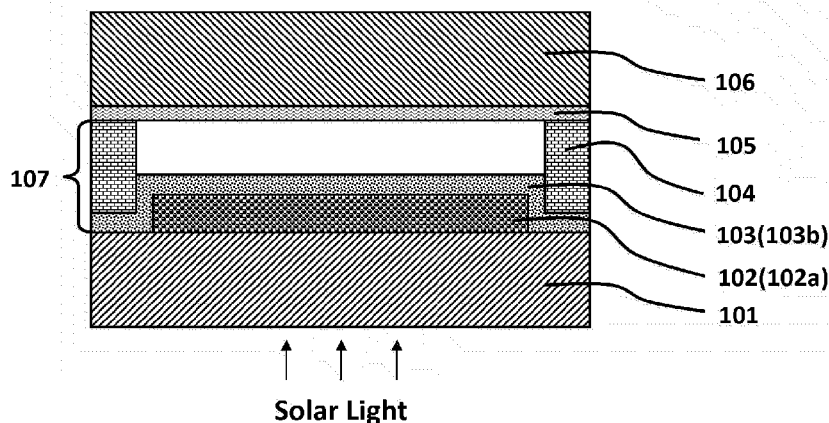
(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, 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))

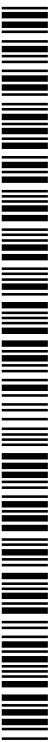
(54) Title: DYE-SENSITIZED SOLAR CELL AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME

(54) 발명의 명칭 : 염료감응형 태양전지 및 이의 제조방법



(57) Abstract: The present invention relates to a dye-sensitized solar cell and to a method for manufacturing same. The dye-sensitized solar cell according to the present invention comprises: a transparent substrate; a porous semiconductor layer arranged on the transparent substrate and including a dye-sensitizer; a current collecting electrode arranged on the porous semiconductor layer, and deposited to form a structure having at least one through-hole on the porous semiconductor layer; a catalyst electrode; and an electrolyte material interposed between the transparent substrate and the catalyst electrode.

(57) 요약서: 본 발명은 염료감응형 태양전지 및 이의 제조방법에 관한 것이다. 본 발명에 따른 염료감응형 태양전지는 투명 기판; 상기 투명 기판 상에 구비된, 염료 감응체를 포함하는 다공성 반도체층; 상기 다공성 반도체층 상에 구비된 집전 전극으로서, 상기 다공성 반도체층 상에 적어도 하나의 관통홀을 가지는 구조를 형성하도록 증착된 집전 전극; 촉매 전극; 및 상기 투명 기판 및 촉매 전극 사이에 구비된 전해질 물질을 포함한다.



WO 2013/169004 A1

명세서

발명의 명칭: 염료감응형 태양전지 및 이의 제조방법

기술분야

- [1] 본 출원은 2012년 5월 8일에 미국 특허청에 제출된 미국 특허 출원 제61/644,278호의 출원일의 이익을 주장하며, 그 내용 전부는 본 명세서에 포함된다.
- [2] 본 명세서는 염료감응형 태양전지 및 염료감응형 태양전지를 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경기술

- [3] 결정질 실리콘 태양전지는 빛 에너지를 전기 에너지로 직접 변환시키는 장치로 널리 알려져 있다. 상기 결정질 실리콘 태양전지는 독립전원으로 이용되고 있고, 또한 자동차에 사용하기 위한 전원으로 이용되고 있다. 상기 결정질 실리콘 태양전지는 주로 실리콘 단결정 또는 비정질 실리콘으로 제조된다. 그러나, 상기 실리콘 단결정 또는 비정질 실리콘을 생산하는 것은 매우 많은 양의 에너지를 필요로 하게 되고, 이러한 태양전지를 제조하는데 소비된 에너지를 복구하기 위하여 태양전지는 거의 10년 이상의 오랜 기간 동안 지속적으로 전력을 생성하는 것이 요구된다.
- [4] 반면에, 염료감응형 태양전지는 저가의 태양전지로 제안되었다. 상기 염료감응형 태양전지는 간단한 제조방법과 재료비용의 절감에 기인하여 차세대 태양전지의 역할을 수행할 것으로 예상되고 있다. 하기도 16에 나타낸 것과 같이, 예컨대 종래의 염료감응형 태양전지는 투명 전도성 전극(503), 내부에 지지된 염료 감응체(102a)를 포함하는 다공성 반도체층(102), 상대전극(505), 및 투명 전도성 전극(503)과 상대전극(505) 사이에 구비된 전해질 물질(107)을 포함한다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [5] 본 발명은 전력 변환 효율이 우수한 염료감응형 태양전지 및 이의 제조방법을 제공하고자 한다.

과제 해결 수단

- [6] 본 발명은,
- [7] 투명 기판;
- [8] 상기 투명 기판 상에 구비된, 염료 감응체를 포함하는 다공성 반도체층;
- [9] 상기 다공성 반도체층 상에 구비된 집전 전극으로서, 상기 다공성 반도체층 상에 적어도 하나의 관통홀을 가지는 구조를 형성하도록 증착된 집전 전극;
- [10] 촉매 전극; 및
- [11] 상기 투명 기판 및 촉매 전극 사이에 구비된 전해질 물질

- [12] 을 포함하는 염료감응형 태양전지를 제공한다.
- [13] 또한, 본 발명은,
- [14] 투명 기관;
- [15] 상기 투명 기관 상에 구비되고 제1 염료 감응체를 포함하는 제1 다공성 반도체층;
- [16] 상기 제1 다공성 반도체층 상에 구비된 집전 전극;
- [17] 상기 집전 전극 상에 구비되고 제2 염료 감응체를 포함하는 제2 다공성 반도체층;
- [18] 촉매 전극; 및
- [19] 상기 투명 기관 및 촉매 전극 사이에 포함되는 전해질 물질을 포함하는 염료감응형 태양전지를 제공한다.
- [21] 또한, 본 발명은,
- [22] 투명 기관을 준비하는 단계;
- [23] 상기 투명 기관 상에 다공성 반도체층을 형성하는 단계;
- [24] 상기 다공성 반도체층 상에 집전 전극을 증착하는 단계로서, 상기 다공성 반도체층 상에 적어도 하나의 관통홀을 가지는 구조를 형성하도록 집전 전극을 증착하는 단계;
- [25] 상기 다공성 반도체층에 염료 감응체를 도입하는 단계;
- [26] 촉매 전극을 형성하는 단계; 및
- [27] 상기 투명 기관과 촉매 전극 사이에 전해질 물질을 도입하는 단계를 포함하는 염료감응형 태양전지의 제조방법을 제공한다.
- [29] 또한, 본 발명은,
- [30] 투명 기관을 준비하는 단계;
- [31] 상기 투명 기관 상에 제1 다공성 반도체층을 형성하는 단계;
- [32] 상기 제1 다공성 반도체층 상에 제1 집전 전극을 증착하는 단계;
- [33] 상기 다공성 반도체층에 염료 감응체를 도입하는 단계;
- [34] 상기 제1 집전 전극 상에 제2 다공성 반도체층을 형성하는 단계;
- [35] 상기 제2 다공성 반도체층에 제2 염료 감응체를 도입하는 단계;
- [36] 촉매 전극을 형성하는 단계; 및
- [37] 상기 투명 기관과 촉매 전극 사이에 전해질 물질을 도입하는 단계를 포함하는 염료감응형 태양전지의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

- [39] 본 발명에 따른 염료감응형 태양전지는 다공성 반도체층과 집전 전극의 접촉을 개선하여 다공성 반도체층으로부터 광생성 전자의 수집을 향상시킬 수 있고, 이에 따라 전력 변환 효율을 개선할 수 있다. 또한, 본 발명에 따른 염료감응형 태양전지의 제조방법은 복수의 반도체층을 포함하는 염료감응형 태양전지에 용이하게 적용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [40] 도 1은 본 발명의 제1 실시상태에 따른 염료감응형 태양전지를 개략적으로 나타낸 도이다.
- [41] 도 2는 다공성 반도체층(TiO_2)의 상부 SEM 사진을 나타낸 도이다.
- [42] 도 3은 다공성 반도체층에서 일부 박리된 집전 전극의 기울어진 측면의 SEM 사진을 나타낸 도이다.
- [43] 도 4는 집전 전극의 상부 SEM 사진을 나타낸 도이다.
- [44] 도 5는 다공성 반도체층 상에 형성된 집전 전극을 개략적으로 나타낸 도이다.
- [45] 도 6은 본 발명의 제2 실시상태에 따른 염료감응형 태양전지를 개략적으로 나타낸 도이다.
- [46] 도 7은 본 발명의 제3 실시상태에 따른 염료감응형 태양전지를 개략적으로 나타낸 도이다.
- [47] 도 8은 본 발명의 제4 실시상태에 따른 염료감응형 태양전지를 개략적으로 나타낸 도이다.
- [48] 도 9는 본 발명의 제5 실시상태에 따른 염료감응형 태양전지를 개략적으로 나타낸 도이다.
- [49] 도 10은 본 발명의 제6 실시상태에 따른 염료감응형 태양전지를 개략적으로 나타낸 도이다.
- [50] 도 11은 본 발명의 제7 실시상태에 따른 염료감응형 태양전지를 개략적으로 나타낸 도이다.
- [51] 도 12는 본 발명의 제8 실시상태에 따른 염료감응형 태양전지를 개략적으로 나타낸 도이다.
- [52] 도 13은 본 발명의 제9 실시상태에 따른 염료감응형 태양전지를 개략적으로 나타낸 도이다.
- [53] 도 14는 본 발명의 제10 실시상태에 따른 염료감응형 태양전지를 개략적으로 나타낸 도이다.
- [54] 도 15는 본 발명의 제11 실시상태에 따른 염료감응형 태양전지를 개략적으로 나타낸 도이다.
- [55] 도 16은 종래기술의 염료감응형 태양전지를 개략적으로 나타낸 도이다.
- [56] <도면의 주요부호의 설명>
- [57] 003: 투명 집전 전극
- [58] 101: 투명 기관
- [59] 102: 다공성 반도체층
- [60] 202: 제2 다공성 반도체층
- [61] 302: 제3 다공성 반도체층
- [62] 102a, 202a, 302a: 염료 감응체
- [63] 103: 집전 전극

- [64] 203: 제2 집전 전극
- [65] 303: 제3 집전 전극
- [66] 103b, 203b, 303b: 관통홀
- [67] 104: 실링 스페이서
- [68] 104': 내부 스페이서
- [69] 105: 촉매 전극
- [70] 106: 제2 기관
- [71] 107: 전해질 물질
- [72] 503: 투명 전도성 전극
- [73] 505: 상대전극

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [74] 이하, 본 발명의 바람직한 실시예를 첨부된 도면을 참조하여 상세히 설명하기로 한다.
- [75] 도 1은 본 발명의 제1 실시상태에 따른 염료감응형 태양전지를 개략적으로 나타낸 도이다. 상기 제1 실시상태에 따른 염료감응형 태양전지는 투명 기관(101), 염료 감응체(102a)를 포함하는 다공성 반도체층(102), 상기 다공성 반도체층(102) 상에 구비되고, 상기 다공성 반도체층(102) 상에 적어도 하나의 관통홀(103b)을 갖는 구조를 형성하도록 증착된 집전 전극(103), 실링 스페이서(104), 촉매 전극(105), 제2 기관(106), 및 상기 투명 기관(101)과 촉매 전극(105) 사이에 포함된 전해질 물질(107)을 포함한다.
- [76] 상기 투명 기관(101)은 유리 기관, 플라스틱 기관, 세라믹 기관 등일 수 있다. 바람직하게는, 상기 투명 기관(101)은 적어도 10% 이상의 빛 투과율을 갖는다. 상기 투명 기관의 두께는 태양전지에 허용되는 적절한 강도 및 투명성을 갖는다면 특별히 제한되지 않는다. 상기 유리의 예로는 소다 유리, 붕규산 유리, 알루미늄실리케이트 유리, 알루미늄보로실리케이트 유리, 실리카 유리, 소다라임 유리 등일 수 있다. 상기 플라스틱 기관의 예로는 폴리에틸렌 테레프탈레이트 및 폴리에틸렌 나프탈레이트와 같은 폴리에스테르 시트와 폴리페닐렌 설파이드, 폴리카보네이트, 폴리설폰, 폴리에틸리덴 노보넨 등과 같은 시트일 수 있다. 상기 세라믹의 예로는 고순도 알루미나 등일 수 있다. 상기 투명 기관의 예들 중 안정성 및 조작성 때문에 유리 기관이 바람직하다.
- [77] 상기 투명 기관(101) 상에 다공성 반도체층(102)을 형성하기 이전에, 반도체 물질 전구체 용액을 이용한 반도체층 물질 전처리, 플라즈마 처리, 오존 처리, 화학적 처리 등과 같은 접착력을 강화하는 전처리가 수행될 수 있다. 상기 반도체 물질 전처리의 결과에 의하여, 상기 투명 기관(101) 상에 전처리층(반도체 박막)이 형성된다. 예컨대, 상기 전처리층의 두께는 0.1 내지 50nm, 특히 0.2 내지 25nm인 것이 바람직하다.
- [78] 상기 다공성 반도체층(102)은 투명 기관(101) 또는 전처리층 상에 형성된다.

상기 다공성 반도체층은 광전변환에 일반적으로 사용되는 반도체 물질을 포함할 수 있다. 상기 전처리 및 다공성 반도체층(102)을 위한 반도체 물질의 예로는 티타늄 산화물, 아연 산화물, 주석 산화물, 니오븀 산화물, 지르코늄 산화물, 세륨 산화물, 텅스텐 산화물, 실리콘 산화물, 알루미늄 산화물, 니켈 산화물, 탄탈륨 산화물, 티탄산 바륨, 티탄산 스트론튬, 티탄산 칼슘, 아연 황화물, 납 황화물, 비스무트 황화물, 카드뮴 황화물, CuAlO_2 , SrCu_2O_2 등이 있다. 이러한 물질들은 단독 또는 조합으로 사용될 수 있다. 상기 다공성 반도체층은 입자, 막대, 튜브, 와이어, 바늘, 필름 또는 이들의 조합의 형태일 수 있다.

- [79] 전술한 반도체 물질의 예시 중에서, 안정성 및 안전성 때문에 티타늄 산화물이 바람직하다. 티타늄 산화물의 예로는 아나타제형(anatase type) 티타늄 산화물, 루틸형(rutile type) 티타늄 산화물, 비정질 티타늄 산화물, 메타티탄산(metatitanic acid), 오르소티탄산(orthotitanic acid), 티타늄 수산화물, 수화된 티타늄 산화물 등이 있다.
- [80] 상기 다공성 반도체층(102)의 제조방법은 특별히 제한되지 않는다. 예컨대, 상기 다공성 반도체층(102)은 입자, 막대, 튜브, 와이어 또는 바늘 형태의 반도체 재료를 포함하는 페이스트를 상기 투명 기판(101) 상에 적용한 후, 상기 페이스트를 소성함으로써 제조될 수 있다. 상기 페이스트 적용공정 또한 특별히 제한되는 것은 아니고, 스크린 인쇄공정, 닥터 블레이드 공정, 스queegee 공정, 스펀코트 공정, 스프레이 코트 공정, 잉크젯 인쇄공정, 그라비아 코트 공정, CVD(chemical vapor deposition) 방법, MOCVD(metal-organic chemical vapor deposition) 방법, PVD(physical vapor deposition) 방법, 증착방법, 스퍼터링 방법, 졸-겔(sol-gel) 방법 등이 적용될 수 있다. 상기 다공성 반도체층(102)은 막대, 튜브, 와이어 또는 바늘 형태의 반도체 물질이 얼라인층을 투명 기판(101) 상에 전송하여 형성할 수도 있다.
- [81] 상기 다공성 반도체층(102)을 형성하는데 사용되는 반도체 입자들의 평균 입자 직경은, 예컨대 1 내지 400nm, 특히 5 내지 100nm의 범위인 것이 바람직하다. 여기서, 상기 입자 직경은 하기도 2에 나타낸 바와 같이, 투명 기판(101) 상에 다공성 반도체층(102)을 형성한 후 SEM 사진에 의하여 결정된다.
- [82] 상기 다공성 반도체층(102)의 두께는 특별히 제한되지 않고, 0.1 내지 100 μm , 특히 1 내지 75 μm 로 조절될 수 있다. 또한, 상기 다공성 반도체층(102)은 용매 및 유기물질들을 제거하고 다공성 반도체층(102)의 강도와 다공성 반도체층(102) 및 투명 기판(101) 사이의 접착을 증가시키기 위하여 열처리가 수행되는 것이 바람직하다. 상기 열처리의 온도 및 시간은 특별히 제한되지 않는다. 30 내지 700 $^{\circ}\text{C}$, 특히 70 내지 600 $^{\circ}\text{C}$ 의 열처리 온도로 조절하는 것이 바람직하고, 5분 내지 10시간, 특히 10분 내지 6시간으로 열처리 시간을 조절하는 것이 바람직하다.
- [83] 상기 집전 전극(103)은 상기 다공성 반도체층(102)으로부터 전자를 수집하고 태양전지의 외부로 전자를 방출하기 위하여, 상기 다공성 반도체층(102) 상에 코팅된다. 상기 집전 전극(103)의 물질은 특별히 제한되지 않고, 금속, 전도성

산화물, 탄소 재료, 전도성 고분자 등이 적용될 수 있다. 상기 금속의 예로는 티타늄, 니켈, 플래티늄, 금, 은, 구리, 알루미늄, 텅스텐, 로듐, 인듐 등을 들 수 있다. 상기 전도성 산화물의 예로는 주석 산화물, 불소 도핑된 주석 산화물(FTO, fluorine-doped tin oxide), 인듐 산화물, 주석 도핑된 인듐 산화물(ITO, tin-doped indium oxide), 아연 산화물 등을 들 수 있다. 상기 탄소 재료의 예로는 탄소 나노튜브, 그래핀, 카본블랙 등을 들 수 있다. 상기 전도성 고분자의 예로는 PEDOT-PSS(poly(3,4-ethylenedioxythiophene):polystyrene sulfonate), 폴리피롤, 폴리아닐린, poly-EDT(poly-3,4-ethylenedioxythiophene) 등을 들 수 있다. 이러한 재료들은 단독 또는 조합으로 사용될 수 있다. 상기 재료는 전도성 금속인 것이 보다 바람직하다.

- [84] 상기 집전 전극(103)은 증착방법에 의하여 상기 다공성 반도체층(102) 상에 코팅된다. 하기 도 3에 나타난 바와 같이, 상기 집전 전극(103)의 일부 또는 전체가 상기 다공성 반도체층(102) 내에 매몰될 수 있다. 상기 집전 전극(103)은 열적 금속 증착(thermal metal evaporation), 전자빔 증착(electron beam evaporation), RF 스퍼터링, 마그네트론 스퍼터링(magnetron sputtering), 원자층 증착(atomic layer deposition), 아크 기상 증착(arc vapor deposition), 이온빔 보조증착 등과 같은 물리적 기상 증착(physical vapor deposition), 또는 CVD, MOCVD, PECVD(plasma-enhanced chemical vapor deposition) 등과 같은 화학적 기상 증착(chemical vapor deposition) 공정에 의하여, 금속, 전도성 산화물, 탄소 물질, 전도성 고분자와 같은 전도성 물질을 상기 다공성 반도체층(102) 상에 증착함으로써 형성될 수 있다. 상기 증착공정은 상기 다공성 반도체층 상에 적어도 하나의 관통홀을 갖는 다공성 구조를 형성하도록 조절된다. 상기 집전 전극의 전 표면에 걸쳐서 양호한 전도성을 얻기 위하여, 상기 집전 전극은 시트 형태를 가지고 관통홀을 갖는 다공성 구조일 수 있다. 상기 집전 전극(103)의 다공성 구조는 기공 형성 보조제와 같은 다른 물질에 의한 것이 아닌 증착방법에 의하여 간단히 형성되는 바람직하다.

- [85] 상기 집전 전극(103)을 형성하기 위하여 전도성 물질을 증착하는 경우에는, 지형 형태가 상기 다공성 반도체층(102)의 표면 지형 형태에 의존될 수 있다. 예를 들어, 다공성 반도체층(102)과 같은 거친 표면 상에 많은 관통홀들을 갖는 거친 표면이 형성될 수 있다. 하기 도 4에 나타난 바와 같이, 알루미늄과 같은 전도성 물질이 다공성 반도체층(TiO_2)에 증착될 때, 상기 알루미늄층의 표면은 많은 관통홀들을 가지면서 다공성 반도체층의 표면과 실질적으로 유사하게 매우 거칠 수 있다. 그러나, 하기 도 4에 나타난 바와 같이, 알루미늄층이 유리 기판에 증착되는 경우에는 알루미늄층의 표면은 관통홀을 가지지 않으면서 매끄럽고 치밀할 수 있다. 여기서, 거친 다공성 반도체층(102)의 표면에 집전 전극(103)이 코팅되는 경우에는, 하기 도 5에 나타난 바와 같이 상기 집전 전극의 표면 또한 상기 다공성 반도체층(102)의 표면의 지형 형태와 실질적으로 동일하게 거친 표면을 가질 수 있다. 이에 의하여, 상기 집전 전극과 다공성

반도체층의 접촉면적이 극대화될 수 있고, 태양전지의 전력 변환 효율을 증가시킬 수 있다. 또한, 상기 다공성 반도체층의 표면의 지형 형태와 실질적으로 동일하게 형성하는 것에 의하여, 상기 집전 전극은 패터닝 또는 기공 형성 보조제와 같은 별도의 추가의 처리 없이 적어도 하나의 관통홀을 포함할 수 있다.

- [86] 상기 다공성 반도체층(102)의 표면과 실질적으로 동일한 지형 형태를 가지는 집전 전극(103)을 얻기 위하여, 전술한 제조방법을 이용하여 상기 집전 전극의 두께를 5 내지 1,000nm의 범위로 조절하는 것이 바람직하다.
- [87] 본 발명에 따르면, 적어도 하나의 관통홀을 가지는 집전 전극(103)을 형성하기 위하여, 금속 또는 전도성 산화물의 물리적 기상 증착이 바람직하게 적용된다. 상기 금속의 증착으로서 알루미늄, 티타늄, 니켈, 플래티늄 및/또는 텅스텐이 바람직하게 적용된다. 상기 전도성 산화물의 증착으로서 불소 도핑된 주석 산화물(FTO, fluorine-doped tin oxide) 및 주석 도핑된 인듐 산화물(ITO, tin-doped indium oxide)이 바람직하게 적용된다.
- [88] 금속 또는 전도성 산화물의 물리적 기상 증착의 경우에, 상기 집전 전극(103)의 관통홀의 개수는 증착속도의 변화에 의하여 조절될 수 있고, 상기 증착속도는 0.01 내지 50 nm/sec로 조절될 수 있다. 상기 집전 전극(103)의 증착속도는 0.05 내지 25 nm/sec인 것이 바람직하다. 상기 집전 전극(103)의 증착속도가 0.01 내지 50 nm/sec 인 경우에, 적어도 하나의 관통홀을 가지는 집전 전극(103)을 제조할 수 있다.
- [89] 금속 또는 전도성 산화물의 물리적 기상 증착의 경우에, 상기 집전 전극(103)의 관통홀의 개수는 감광 염료 용액과 전해질 물질의 침투를 허용하는 한 특별히 제한되지 않는다. 상기 집전 전극(103)의 관통홀의 개수는 0.01 내지 10^9 hole/mm², 바람직하게는 0.1 내지 10^8 hole/mm², 보다 바람직하게는 1 내지 10^7 hole/mm² 일 수 있다.
- [90] 금속 또는 전도성 산화물의 물리적 기상 증착의 경우에, 상기 집전 전극(103) 내 관통홀의 직경은 특별히 제한되지 않는다. 상기 집전 전극(103) 내 관통홀의 직경은 1 내지 10^5 nm, 바람직하게는 3 내지 10^4 nm, 보다 바람직하게는 5 내지 10^3 nm 일 수 있다.
- [91] 금속 또는 전도성 산화물의 물리적 기상 증착의 경우에, 상기 집전 전극(103)의 두께는 중요한 요소이다. 두꺼운 필름은 관통홀을 형성하지 않고, 얇은 필름은 다공성 반도체층(102)으로부터 전자를 수집하기에 전도성이 충분하지 않다. 상기 집전 전극(103)의 필름 두께는 5 내지 1,000nm, 바람직하게는 8 내지 500nm, 보다 바람직하게는 12 내지 300nm 일 수 있다. 상기 집전 전극(103)의 필름 두께가 5nm 미만인 경우에는, 집전 전극의 전도성이 집전 전극으로 사용하기에 너무 낮을 수 있다. 반면에, 상기 집전 전극(103)의 필름 두께가 1,000nm를 초과하는 경우에는, 관통홀을 통하여 염료 용액 및 전해질 용액이 침투하기에 관통홀이 너무 작은 문제점이 발생할 수 있다.

- [92] 상기 집전 전극은 투명하거나 투명하지 않을 수 있다. 상기 집전 전극 상에 추가의 다공성 반도체층(202 또는 302)이 구비되는 경우에는, 상기 집전 전극(103 또는 203)은 투명하고, 이에 의하여 투명한 집전 전극을 통하여 추가의 다공성 반도체층까지 조사된 빛이 도달하는 것이 바람직하다(도 6 내지 9). 상기 집전 전극이 투명한 경우, 상기 집전 전극(103)은 금속, 전도성 산화물 또는 탄소 재료의 박막 형태로 형성될 수 있다.
- [93] 상기 집전 전극(103)이 투명한 경우, 하기 도 6에 나타낸 바와 같이 상기 집전 전극(103) 상에 제2 다공성 반도체층(202)이 형성될 수 있다. 이러한 구조에서, 상기 집전 전극(103)과 2개의 다공성 반도체층(102, 202) 간의 향상된 접촉면적에 기인하여, 2개의 다공성 반도체층(102, 202)으로부터 보다 많은 전자를 수집할 수 있고, 이에 의하여 높은 전력 변환 효율을 얻을 수 있다. 이 때, 상기 제2 다공성 반도체층(202)은 집전 전극(103)과 촉매 전극(105)를 물리적으로 분리시키고, 이에 따라 상기 집전 전극(103)과 촉매 전극(105) 사이에 스페이서가 불필요할 수 있다.
- [94] 조사된 빛으로부터 서로 다른 파장범위를 활용하기 위하여, 상기 각각의 다공성 반도체층(102, 202) 상에 서로 상이한 염료 감응체(102a, 202a)를 사용할 수 있다. 하기 도 7에 나타낸 바와 같이, 집전 전극과 다공성 반도체층 간의 접촉 면적을 추가로 증가시키기 위하여, 상기 제2 다공성 반도체층(202) 상에 제2 집전 전극(203)이 형성될 수 있다. 상기 제2 집전 전극(203)은 일반적으로 투명하지 않을 수 있으나, 투명할 수도 있다. 마찬가지로, 전력 변환 효율을 증가시키기 위하여, 하기 도 8에 나타낸 바와 같이 제3 다공성 반도체층(302)이 제2 집전 전극(203) 상에 형성될 수 있고, 하기 도 9에 나타낸 바와 같이 제3 집전 전극(303)이 상기 제3 다공성 반도체층(302) 상에 형성될 수 있다. 하기 도 8 및 도 9의 구조에서, 조사된 빛으로부터 서로 다른 파장범위를 활용하기 위하여, 상기 각각의 다공성 반도체층(102, 202, 302) 상에 서로 상이한 염료 감응체(102a, 202a, 302a)를 사용할 수 있다.
- [95] 전도성 물질의 증착 이후에, 열처리가 수행될 수 있다. 전술한 바와 같이, 적어도 하나의 관통홀(103b, 203b, 303b)을 가지는 집전 전극(103, 203, 303)은 상기 다공성 반도체층(102, 202, 302) 상에 전도성 물질의 간단한 물리적 기상 증착 또는 화학적 증착에 의하여 형성될 수 있고, 증착 이후 어떠한 마스크 또는 포토리소그래피 공정을 사용하지 않을 수 있다.
- [96] 상기 염료 감응체(102a, 202a, 302a)는 가시광선 영역 및/또는 IR 영역의 넓은 범위에서 흡광도를 가지는 염료 감응체일 수 있고, 예컨대 유기 염료, 금속 복합체 염료 등일 수 있다. 상기 유기 염료의 예로는 아조계 염료, 퀴논계 염료, 퀴논-이민계 염료, 퀴나크리논계 염료, 스쿼리륨계(squarylium type) 염료, 시아닌계 염료, 메로시아닌계(merocyanine type) 염료, 트리페닐메탄계 염료, 크산텐계 염료, 포피린계 염료, 페릴렌계 염료, 인디고형 염료 및 나프탈로시아닌계 염료를 들 수 있다. 상기 금속 복합체 염료의 예로는

중심금속으로서 Cu, Ni, Fe, Co, V, Sn, Si, Ti, Ge, Cr, Zn, Ru, Mg, Al, Pb, Mn, In, Mo, Y, Zr, Nb, Sb, La, W, Pt, Ta, Ir, Pd, Os, Ga, Tb, Eu, Rb, Bi, Se, As, Sc, Ag, Cd, Hf, Re, Au, Ac, Tc, Te, Rh 등의 금속을 포함하는 프탈로시아닌계 염료 및 루테튬계 염료를 들 수 있다.

- [97] 또한, 상기 염료 감응체(102a, 202a, 302a)는 상기 다공성 반도체층(102, 202, 302)에 결합하기 위한 작용기를 포함하는 것이 바람직하다. 상기 작용기의 예로는 카르복실기, 알콕시기, 히드록시기, 설펜산기, 에스테르기, 머캡토기 또는 포스포닐기를 들 수 있다. 이들 중에서, 루테튬 복합체 염료가 보다 바람직하다. 염료감응형 태양전지 내에서, 상기 각각의 염료 감응체(102a, 202a, 302a)는 서로 동일하거나 상이할 수 있다. 상기 염료 감응체의 광전 변환 파장 범위를 확장하고 이에 의하여 전력 변환 효율을 향상시키기 위하여, 서로 다른 광전 변환 파장 범위를 갖는 2종 이상의 감응 염료 화합물이 조합으로 사용될 수 있다. 이 경우, 조사된 빛의 파장 범위와 강도 분포에 따라, 상기 염료 감응체 화합물의 종류 및 함량비율을 선택하여 적용할 수 있다.
- [98] 상기 다공성 반도체층(102) 내에 염료 감응체(102a)가 흡착되기 전에, 상기 다공성 반도체층의 표면의 활성화 및/또는 표면적의 증가를 위하여, 반도체 물질 전구체 용액을 이용한 반도체 물질 후처리, 열 처리, 플라즈마 처리, 오존 처리, 화학적 처리 등과 같은 후처리가 수행될 수 있다. 후처리를 위한 반도체 물질의 예로는 티타늄 산화물, 아연 산화물, 주석 산화물, 니오븀 산화물, 지르코늄 산화물, 세륨 산화물, 텅스텐 산화물, 실리콘 산화물, 알루미늄 산화물, 니켈 산화물, 탄탈륨 산화물, 티탄산 바륨, 티탄산 스트론튬, 티탄산 칼슘, 아연 황화물, 납 황화물, 비스무트 황화물, 카드뮴 황화물, CuAlO_2 , SrCu_2O_2 등을 들 수 있다. 반도체 물질 후처리의 결과로, 후처리층(반도체 박막)이 상기 다공성 반도체층(102) 상에 형성된다. 예컨대, 상기 후처리층의 두께는 0.1 내지 50nm, 특히 0.2 내지 25nm인 것이 바람직하다.
- [99] 상기 다공성 반도체층(102) 내의 염료 감응체(102a)의 흡착은 집전 전극(103)이 코팅된 다공성 반도체층(102)을 염료 감응체를 포함하는 용액에 침지함으로써 수행될 수 있다. 상기 염료 감응체를 포함하는 용액은 상기 집전 전극(103)의 관통홀(103b)을 통하여 다공성 반도체층(102)에 침투할 수 있다. 상기 용액은 염료 감응체가 용해될 수 있는 한 특별히 제한되지 않는다. 상기 용액의 예로는 알코올, 톨루엔, 아세토니트릴, 클로로포름 및 디메틸포름아미드와 같은 유기 용매를 들 수 있다. 일반적으로, 이러한 용매들은 정제된 것이 바람직하다. 상기 용매 내 염료 감응체의 농도는 사용되는 염료 및 용매의 종류에 의존하여 조절될 수 있고, 염료 감응체를 흡착시키는 단계의 조건에 따라 조절될 수 있으며, 1×10^{-5} mol/l 이상인 것이 바람직하다.
- [100] 상기 염료 감응체를 포함하는 용액 내 상기 다공성 반도체층(102)의 침지공정에서, 온도, 압력 및 시간은 필요에 따라 변경될 수 있다. 상기 침지공정은 1회 또는 복수회 수행될 수 있고, 침지공정 이후 건조공정이

적절하게 수행될 수 있다.

- [101] 본 발명에 따른 열로감응형 태양전지에 있어서, 상기 전해질 물질(107)의 손실을 방지하고 상기 집전 전극(103)과 촉매 전극(105) 사이에 적절한 공간을 유지하기 위하여, 상기 투명 기판(101) 또는 집전 전극(103)과 제2 기판(106) 또는 촉매 전극(105) 사이에 실링 스페이서(104)가 사용될 수 있다. 상기 실링 스페이서(104)는 열가소성 필름, 수지, 유리 등으로 형성될 수 있다. 상기 열가소성 필름의 예로는 시판 중인 Surlyn® resins, Bynel® resins 등을 들 수 있다. 상기 수지의 예로는 열경화수지, 및 에폭시 수지, 우레탄 수지, 폴리에스테르 수지 등과 같은 광경화 수지를 들 수 있다. 특히, 쉽게 조절할 수 있는 핫멜트 Surlyn® resin이 바람직하다. 상기 태양전지가 장기 내구성을 필요로 하는 경우에는, 상기 실링 스페이서(104)가 유리로 형성되는 것이 바람직하다. 물론, 상기 집전 전극(103, 203)과 촉매 전극(105) 사이에 다공성 반도체층(202, 302)이 구비되는 경우에는, 스페이서가 없는 경우에도 전기적 접촉이 회피될 수 있다.
- [102] 상기 집전 전극(103)과 촉매 전극(105) 사이에 전기적 접촉을 방지할 수 있는 한, 상기 실링 스페이서(104)의 두께는 특별히 제한되지 않는다. 상기 실링 스페이서(104)를 적용한 후에, 상기 집전 전극(103)과 촉매 전극(105) 사이의 간격의 두께는 0.1 내지 1,000mm, 바람직하게는 1 내지 500mm, 보다 바람직하게는 5 내지 100mm 일 수 있다.
- [103] 하기도 10에 나타낸 바와 같이, 필요에 따라 상기 집전 전극(103)과 촉매 전극(105) 사이에 하나 이상의 내부 스페이서(104')가 사용될 수 있다. 상기 내부 스페이서(104')의 개수 및 형태는 특별히 제한되지 않는다. 상기 다공성 반도체층(102)의 면적이 클수록, 더 많은 내부 스페이서(104')가 필요할 수 있다. 상기 내부 스페이서(104')의 형태는 구형, 실린더형, 프리즘형, 선형(예컨대, 스트립형 또는 바형) 등으로 제공될 수 있다. 상기 내부 스페이서(104')는 열가소성 필름, 레진, 유리 등으로 형성될 수 있다.
- [104] 상기 촉매 전극(105)은 촉매 활성 물질로 형성되거나, 내부에 촉매 활성 물질을 포함하는 금속, 전도성 산화물 및 수지 중 적어도 하나로 형성될 수 있다. 상기 촉매 활성 물질의 예로는 플래티늄 및 로듐과 같은 귀금속, 및 카본블랙을 들 수 있다. 이러한 물질들은 전도성을 또한 가질 수 있다. 상기 촉매 전극(105)은 촉매 활성 및 전기화학적 안정성을 가지는 귀금속으로 형성되는 것이 바람직하다. 특히, 높은 촉매 활성을 가지고 전해질 용액에 의하여 용해될 가능성이 적은 플래티늄이 바람직하게 적용될 수 있다.
- [105] 촉매 활성을 나타내지 않는 금속, 전도성 산화물, 또는 전도성 수지를 이용하는 경우에는, 상기 물질들 내부에 촉매 활성 물질이 포함되는 것이 바람직하다. 상기 금속의 예로는 알루미늄, 구리, 크롬, 니켈, 텅스텐 등을 들 수 있고, 전도성 수지의 예로는 폴리아닐린, 폴리피롤, 폴리아세틸렌, PEDOT-PSS, poly-EDT 등을 들 수 있다. 이러한 전도성 물질들은 단독 또는 조합으로 이용할 수 있다.
- [106] 상기 촉매 전극(105)은 상기 제2 기판(106) 상에 촉매 활성과 전기 전도성을

가지는 물질의 증착에 의하여 형성될 수 있다. 그렇지 않은 경우에는, 촉매 활성을 나타내지 않는 금속층, 전도성 산화물층 또는 전도성 수지층이 상기 제2 기판(106) 상에 형성되고, 그 후 연속적으로 촉매 활성 물질이 증착될 수 있다.

[107] 상기 제2 기판(106)은 투명하거나 투명하지 않을 수 있다. 기판을 지지하고 높은 내구성을 가지는 염료감응형 태양전지를 제공할 수 있도록 강인하다면, 상기 제2 기판(106)은 특별히 제한되지 않는다. 상기 제2 기판(106)은 유리, 플라스틱, 금속, 세라믹 등일 수 있다. 상기 플라스틱 기판의 예로는 폴리에스테르, 폴리페닐렌 설파이드, 폴리카보네이트, 폴리설폰, 폴리에틸리덴 노보넨 등을 들 수 있다. 상기 금속 기판의 예로는 텅스텐, 티타늄, 니켈, 플래티늄, 금, 구리 등을 들 수 있다. 상기 세라믹 기판의 예로는 알루미나, 물라이트, 지르코니아, 실리콘 질화물, 사이알론(sialon), 티타늄 질화물, 알루미늄 질화물, 실리콘 카바이드, 티타늄 카바이드, 알루미늄 카바이드 등을 들 수 있다.

[108] 상기 다공성 반도체층(102)과 촉매 전극(105) 사이의 이온 전도를 할 수 있도록, 상기 전해질 물질(107)은 상기 다공성 반도체층(102)과 촉매 전극(105) 사이에 구비될 수 있다. 상기 전해질 물질(107)은 전해질 용액으로부터 제조될 수 있다. 일반적으로, 상기 전해질 용액은 전해질 물질(107) 이외에 용매 및 다양한 첨가제를 포함한다. 상기 전해질 물질(107)의 예로는 (1) I_2 및 요오드화물; (2) Br_2 및 브롬화물; (3) 페로시아나이드-페로시아나이드(ferrocyanide-ferricyanide) 복합체, 페로센-페리시늄(ferrocene-ferricinium) 이온 복합체, 또는 코발트 산화환원 복합체(cobalt redox complex)와 같은 금속 복합체; (4) 다황화나트륨(sodium polysulfide) 또는 알킬티올-알킬디설파이드(alkylthiol-alkyldisulfide)와 같은 황 화합물; (5) 바이올로젠(viologen) 염료; 및 (6) 하이드로퀴논-퀴논을 들 수 있다. 상기 전해질 (1)의 요오드화물과 관련하여, LiI , NaI , KI , CsI 및 CaI_2 와 같은 금속 요오드화물, 테트라알킬암모늄 요오드, 피리디늄 요오드 및 이미다졸리늄 요오드와 같은 4차 암모늄 요오드화물 등이 이용될 수 있다. 상기 전해질 (2)의 브롬화물과 관련하여, $LiBr$, $NaBr$, KBr , $CsBr$ 및 $CaBr_2$ 와 같은 금속 브롬화물, 테트라알킬암모늄 브로마이드 및 피리디늄 브로마이드와 같은 4차 암모늄 브롬화물 등이 이용될 수 있다. 이러한 전해질 물질들 중에서, I_2 와 LiI 또는 피리디늄 요오드 또는 이미다졸리늄 요오드와 같은 4차 암모늄 요오드화물의 조합이 보다 바람직하다. 이러한 전해질 물질은 단독 또는 조합으로 이용될 수 있다.

[109] 상기 전해질 용액의 용매는 낮은 점도, 높은 이온 이동성 및 충분한 이온 전도도를 갖는 용매인 것이 바람직하다. 상기 용매의 예로는 (1) 에틸렌 카보네이트 및 프로필렌 카보네이트와 같은 카보네이트류; (2) 3-메틸-2-옥사졸리디논과 같은 헤테로고리 화합물; (3) 디옥산 및 디에틸에테르와 같은 에테르류; (4) 에틸렌 글리콜 디알킬에테르, 프로필렌

글리콜 디알킬에테르, 폴리에틸렌 글리콜 디알킬에테르 및 폴리프로필렌 글리콜 디알킬에테르와 같은 체인 에테르류; (5) 메탄올, 에탄올, 에틸렌 글리콜 모노알킬에테르 및 프로필렌 글리콜 모노알킬에테르와 같은 모노알코올류; (6) 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 폴리에틸렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜 및 글리세린과 같은 폴리알코올류; (7) 아세토니트릴, 글루타로디니트릴, 메톡시아세토니트릴, 프로피온니트릴 및 벤조니트릴과 같은 니트릴류; 및 (8) 디메틸설폭사이드 및 설포란과 같은 비양자성 극성 용매를 들 수 있다.

[110] 하기도 16에 나타낸 바와 같은 종래의 염료감응형 태양전지에서는 다공성 반도체층의 최적화된 두께가 $12\mu\text{m}$ 내지 $15\mu\text{m}$ 인 것으로 알려져 있다. 상기 다공성 반도체층의 두께가 $12\mu\text{m}$ 미만인 경우에는, 상기 다공성 반도체층에 흡착되는 염료 감응체의 양이 줄어들고 상기 염료 감응체가 보다 적은 입사빛을 흡수하게 되며, 이에 따라 전체 효율이 감소하게 된다. 반면에, 상기 다공성 반도체층의 두께가 $15\mu\text{m}$ 를 초과하는 경우에는, 상기 다공성 반도체층에 흡착되는 염료 감응체의 양이 대부분의 입사빛을 흡수할 정도로 충분하다. 그러나, 상기 제1 집전 전극(503)으로부터 떨어진 상부면에 위치한 반도체 부분의 전자대(conduction band)로 주입된 전자들의 대부분은 상기 제1 집전 전극(503)에 수집되기 이전에 재조합에 의하여 손실될 수 있다. 따라서, 상기 두께가 $15\mu\text{m}$ 를 초과하는 경우에는 반도체층의 두께가 증가함에 따라 전체 효율이 증가하지 않는다.

[111] 상기 다공성 반도체층의 두께 제한을 개선하기 위하여, 상기 투명 기관(101)과 다공성 반도체층(102) 사이에 추가의 투명 집전 전극(003)이 포함될 수 있다(도 11 내지 도 15). 상기 추가의 투명 집전 전극(003)은 반도체층과 집전 전극 사이의 전기적 접촉 면적을 증가시킨다. 이러한 구조를 기반으로, 상기 다공성 반도체층의 두께가 $15\mu\text{m}$ 를 초과하는 경우에도 전체 효율을 더 증가시킬 수 있다. 따라서, 염료감응형 태양전지 구조의 최대 효율을 하기도 16에 나타낸 종래의 구조보다 향상시킬 수 있다.

발명의 실시를 위한 형태

[112] 이하, 실시예를 통하여 보다 상세히 설명하지만, 하기 실시예에 의하여 본 발명의 범위가 한정되는 것은 아니다.

[113] <실시예>

[114] <실시예 1>

[115] 하기와 같은 방법에 의하여 염료감응형 태양전지를 제조하였다.

[116] (1) 투명 기관(101)의 제조

[117] 하기도 1과 같은 본 발명의 제1 실시예에 따른 염료감응형 태양전지를 위한 투명 기관으로서, $0.5\text{inch} \times 1\text{inch}$ 크기의 현미경용 슬라이드 글라스(Ted Pella, Inc. USA)를 사용하였다. 우선적으로, 초음파 베스를 이용한 세정 용액으로 상기 현미경용 슬라이드 글라스를 10분 동안 세척하였고, 그 후 물과 이소프로판올로

세척하였다. 잔류 유기 오염물질을 제거하기 위하여, 상기 현미경용 슬라이드 글라스를 공기 중 400°C에서 15분 동안 열처리하였다.

[118] (2) 다공성 반도체층(102)의 제조

[119] 상기 현미경용 슬라이드 글라스 상에 20nm 직경의 나노 입자(Ti-Nanoxide T20, Solaronix, Switzerland)를 포함하는 페이스트를 닥터 블레이딩하여 다공성 TiO₂ 반도체층(102)을 형성하였다. 500°C에서 30분 동안 소결한 상기 페이스트의 1회 닥터 블레이딩은 9.3 +/- 0.2 μ m의 두께의 균일한 필름을 형성하였다. 필름 두께는 KLA Tencor P-10 profiler를 이용하여 측정하였다.

[120] (3) 집전 전극(103)의 제조

[121] 상기 다공성 TiO₂ 반도체층(102) 상에 2 × 10⁻⁶ mbar에서 1.7 nm/sec의 증착속도로 열 증착(The BOC Edwards Auto 500 resistance evaporation system)하여 집전 전극(103)인 알루미늄 필름을 증착시켰다. SEM으로 측정한 상기 필름의 두께는 5nm 이었다.

[122] (4) 다공성 반도체층(102) 내 염료 감응체(102a)의 흡착

[123] 상기 집전 전극(103)을 포함하는 다공성 TiO₂ 반도체층(102)을 0.3mM인 아세토니트릴 및 터트부틸알코올의 혼합물(부피비, 1 : 1) 내 cis-리(티오시아나토)-N-N'-비스(2,2'-비피리딜-4-카르복실산-4'-테트라부틸암모늄 카르복실레이트)루테늄(II) (N-719 dye) 용액에 침지시키고, 감응체의 완전한 흡착을 위하여 상온에서 20 내지 24시간 동안 유지하였다.

[124] (5) 제2 기판(106)

[125] 두께가 1mm 이고 0.5inch × 1inch 크기의 현미경용 슬라이드 글라스를 제2 기판(106)으로 이용하였다. 분사기를 이용하여, 상기 제2 기판(106)에 구멍(0.1 내지 1mm 직경)을 뚫었다.

[126] (6) 제2 기판(106) 상에 촉매 전극(105)의 제조

[127] 상온에서 DC 마그네트론 스퍼터링(Denton DV 502A)를 이용하여, 상기 0.5inch × 1inch 크기의 현미경용 슬라이드 글라스(106) 상에 플래티늄 필름(100nm 두께)를 증착시켰다.

[128] (7) 전해질 물질(107)의 제조

[129] 아세토니트릴 및 발레로니트릴의 혼합물(부피비, 85 : 15) 내 0.6 M BMII, 0.03 M I2, 0.10 M 구아니디늄 티오시아네이트(guanidinium thiocyanate) 및 0.5 M 4-터트부틸피리딘의 용액으로 전해질 물질(107)을 준비하였다.

[130] (8) 염료감응형 태양전지 어셈블리

[131] 다공성 TiO₂ 반도체층 및 촉매 전극을 포함하는 투명 기판을 샌드위치 타입 셀로 조립하고(도 1), 60 μ m 두께의 핫멜트 Surlyn® spacer(SX1170-60, Solaronix, Switzerland)로 실링하였다. 그 후, 진공하에서 제2 기판(106) 상의 구멍을 통하여 전해질 물질을 투입하였다. 최종적으로 60 μ m의 핫멜트 Bynel®(SX1162-60, Solaronix, Switzerland) 및 커버 글래스(0.1mm 두께)로 상기 구멍을 실링하였다.

[132] (9) 염료감응형 태양전지의 특성 평가

[133] AM 1.5 글로벌 필터를 갖춘 class-A 450W Oriel® Solar Simulator(Model 91195-A)를 이용하여 장치를 평가하였다. 전력은 뉴포트 복사계(Newport radiometer)를 이용하여 100 mW/cm²의 강도를 얻도록 조절하였다.

[134] <실시예 2 ~ 5>

[135] 실시예 2 ~ 5에서, 서로 다른 두께의 집전 전극을 가지는 염료감응형 태양전지를 상기 실시예 1에 기재된 내용으로 제조하였다. 다공성 반도체층(102)으로서 실시예 1과 같이 9.3 +/- 0.2µm 두께의 다공성 TiO₂ 반도체층을 사용하였다. 전력 변환 효율은 하기 표 1에 나타내었다.

[136] <비교예 1 ~ 2>

[137] TiO₂층 상에 집전 전극의 두께를 각각 2nm 및 2,000nm로 제조한 것 이외에는 상기 실시예 1과 동일한 방법을 이용하여 염료감응형 태양전지를 제조하였다. 전력 변환 효율은 하기 표 1에 나타내었다.

[138] [표 1]

[139]	제1 집전 전극	제1 집전 전극의 형태	제1 집전 전극의 지형 형태	전력 전환 효율
실시예 1	5nm 두께의 알루미늄 필름	다공성	반도체층과 실질적으로 동일함	3.7%
실시예 2	20nm 두께의 알루미늄 필름	다공성	반도체층과 실질적으로 동일함	6.6%
실시예 3	50nm 두께의 알루미늄 필름	다공성	반도체층과 실질적으로 동일함	7.2%
실시예 4	500nm 두께의 알루미늄 필름	다공성	반도체층과 실질적으로 동일함	3.6%
실시예 5	1,000nm 두께의 알루미늄 필름	다공성	반도체층과 실질적으로 동일함	2.1%
비교예 1	2nm 두께의 알루미늄 필름	다공성	반도체층과 실질적으로 동일함	0.05%
비교예 2	2,000nm 두께의 알루미늄 필름	관통홀 없음	평면	0.04%

[140] 상기 표 1의 결과와 같이, 5 내지 1,000nm 두께의 집전 전극을 포함하는 염료감응형 태양전지(실시예 1 ~ 5)는 비교예 1 ~ 2보다 높은 전력 변환 효율을 보여주고 있다. 또한, 하기 도 3 및 도 4에 나타난 SEM 사진에 따르면, 실시예 1 ~ 5에 따른 염료감응형 태양전지의 집전 전극은 관통홀을 가지고 다공성 반도체층의 표면과 실질적으로 동일한 지형 형태를 가지고 있음을 알 수 있다.

[141] <실시예 6>

[142] 접착력을 개선하기 위하여 TiCl₄로 현미경용 슬라이드 글라스를 전처리한 것 이외에는, 상기 실시예 1과 동일한 방법을 이용하여 염료감응형 태양전지를 제조하였다. 이 때, 전처리는 투명 기판(101)과 다공성 반도체층(102) 사이에서

반도체 물질 전구체 용액을 이용한 반도체 물질 전처리방법을 이용하여 수행하였고, 집전 전극(103)은 50nm의 알루미늄 필름을 사용하였다. TiCl_4 전구체 용액을 이용한 전처리를 다음과 같이 수행하였다. 상기 현미경용 슬라이드 글라스 플레이트를 40mM TiCl_4 수용액에 70°C에서 30분 동안 침지하고, 물과 에탄올로 세척하였으며, 고압의 N_2 기체로 건조시켰다. 실시예 6에 따른 태양전지의 전력 변환 효율은 상기 실시예 3과 유사하게 7.3% 였다. 그러나, 상기 실시예 3과 비교하였을 때, 상기 투명 기판(101) 상의 다공성 반도체층(102)은 어떠한 박리 없이 보다 안정적이었다.

[143] <실시예 7>

[144] 집전 전극(103)으로서 50nm의 니켈 필름을 이용한 것 이외에는, 상기 실시예 1과 동일한 방법을 이용하여 염료감응형 태양전지를 제조하였다. 알루미늄을 이용하는 것 대신에, 상온에서 마그네트론 스퍼터링을 이용하여 $9.3 \pm 0.2 \mu\text{m}$ 두께의 TiO_2 반도체층 상에 니켈을 증착하였다. 전력 변환 효율은 하기 표 2에 나타내었다.

[145] <실시예 8>

[146] 집전 전극(103)으로서 50nm의 티타늄 필름을 이용한 것 이외에는, 상기 실시예 1과 동일한 방법을 이용하여 염료감응형 태양전지를 제조하였다. 알루미늄을 이용하는 것 대신에, 상온에서 마그네트론 스퍼터링을 이용하여 $9.3 \pm 0.2 \mu\text{m}$ 두께의 TiO_2 반도체층 상에 티타늄을 증착하였다. 전력 변환 효율은 하기 표 2에 나타내었다.

[147] <실시예 9>

[148] 제1 집전 전극(103)으로서 7nm의 티타늄 필름을 이용하고, 상기 제1 집전 전극 상에 추가의 제2 다공성 TiO_2 반도체층($7 \mu\text{m}$ 두께)를 형성하며, 상기 제2 다공성 TiO_2 반도체층 상에 추가의 제2 집전 전극(203)을 형성한 것 이외에는, 상기 실시예 9과 동일한 방법을 이용하여 염료감응형 태양전지를 제조하였다. 여기서, 상기 제2 다공성 TiO_2 반도체층의 재료 및 제조방법은 실시예 1에 기재된 다공성 반도체층의 재료 및 제조방법과 동일하다. 전력 변환 효율은 하기 표 2에 나타내었다.

[149] [표 2]

[150]	제1 반도체층	제1 집전 전극	제2 반도체층	전력 변환 효율
실시예 7	$9.3 \pm 0.2 \mu\text{m}$ TiO_2	50nm 두께의 니켈 필름	-	6.3%
실시예 8	$9.3 \pm 0.2 \mu\text{m}$ TiO_2	50nm 두께의 티타늄 필름	-	6.7%
실시예 9	$9.3 \pm 0.2 \mu\text{m}$ TiO_2	7nm 두께의 티타늄 필름	$7 \mu\text{m}$ 두께의 TiO_2	8.2%

[151] <실시예 10>

[152] 50nm 티타늄 필름인 집전 전극(103)의 증착 이후에, 염료 흡착을 개선하고 다공성 반도체층(102)의 표면적을 증가시키기 위하여, 반도체 물질 전구체 용액을 이용한 반도체 물질 전처리방법에 의하여, 다공성 반도체층(102)를 $TiCl_4$ 로 후처리한 것 이외에는, 상기 실시예 8과 동일한 방법을 이용하여 염료감응형 태양전지를 제조하였다. $TiCl_4$ 전구체 용액을 이용한 후처리를 다음과 같이 수행하였다. 50nm 티타늄 필름이 증착된 다공성 반도체층(102)을 포함하는 현미경용 슬라이드 글라스 플레이트를 40mM $TiCl_4$ 수용액에 70°C에서 30분 동안 침지하고, 물과 에탄올로 세척하였으며, 고압의 N_2 기체로 건조시켰다. 상기 후처리 이후, 상기 다공성 반도체층(102)의 표면은 나노미터 크기의 TiO_2 입자들로 덮이고, 보다 넓은 표면적을 나타내었다. 실시예 10에 따른 태양전지의 전력 변환 효율은 실시예 8과 비교하였을 때 보다 향상된 7.2% 이었다.

[153] <비교예 3>

[154] 제1 집전 전극(103) 대신에 투명 전도성 전극(503)을 이용한 것으로서, 투명 기관(101)과 다공성 TiO_2 반도체층(102) 사이에 FTO 글라스를 구비시킨 것을 제외하고는, 상기 실시예 3과 동일한 방법을 이용하여, 도 16과 같은 염료감응형 태양전지를 제조하였다. 실시예 3과 비교한 전력 변환 효율은 하기 표 3에 나타내었다. 비교예 3은 5.1%의 효율을 나타내었다.

[155] [표 3]

[156]	제1 투명 기관	제1 집전 전극	전력 변환 효율
실시예 3	슬라이드 글라스	제1 반도체층 상에 증착된 50 nm 두께의 알루미늄 필름	7.2%
비교예 3	슬라이드 글라스	글라스 기관 상에 증착된 FTO	5.1%

[157] 상기 표 3의 결과와 같이, 실시예 3과 같은 다공성 반도체층 상에 증착된 집전 전극을 포함하는 염료감응형 태양전지는, 비교예 3과 같은 투명 기관과 다공성 반도체층 사이에 집전 전극을 포함하는 염료감응형 태양전지보다 매우 우수한 효율을 보여주었다.

[158] 본 발명에서는 가장 실용적이고 바람직한 실시예를 기재하였으나, 본 발명이 실시예 및 도면에 국한되어 해석되어서는 안된다. 본 발명에서는 특허청구범위에 기재된 사상 및 범위 내에서 다양하게 변형될 수 있다.

청구범위

- [청구항 1] 투명 기관;
 상기 투명 기관 상에 구비된, 염료 감응체를 포함하는 다공성 반도체층;
 상기 다공성 반도체층 상에 구비된 집전 전극으로서, 상기 다공성 반도체층 상에 적어도 하나의 관통홀을 가지는 구조를 형성하도록 증착된 집전 전극;
 촉매 전극; 및
 상기 투명 기관 및 촉매 전극 사이에 구비된 전해질 물질을 포함하는 염료감응형 태양전지.
- [청구항 2] 청구항 1에 있어서, 상기 집전 전극의 두께는 5 내지 1,000nm 이고, 상기 집전 전극의 표면은 상기 다공성 반도체층의 표면과 동일한 지형 형태(topographical morphology)를 가지는 것을 특징으로 하는 염료감응형 태양전지.
- [청구항 3] 청구항 1에 있어서, 상기 투명 기관 또는 집전 전극과 촉매 전극 사이에 구비된 실링 스페이서를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 염료감응형 태양전지.
- [청구항 4] 청구항 1에 있어서, 상기 집전 전극과 촉매 전극 사이에 하나 이상의 내부 스페이서를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 염료감응형 태양전지.
- [청구항 5] 청구항 1에 있어서, 상기 집전 전극은 티타늄, 니켈, 플래티늄, 금, 은, 구리, 알루미늄, 텅스텐, 로듐, 인듐, 주석 산화물, 불소 도핑된 주석 산화물(FTO, fluorine-doped tin oxide), 인듐 산화물, 주석 도핑된 인듐 산화물(ITO, tin-doped indium oxide), 아연 산화물, 탄소 나노튜브, 그래핀, 카본블랙, PEDOT-PSS, 폴리피롤, 폴리아닐린, poly-EDT, 또는 이들의 조합을 포함하는 것을 특징으로 하는 염료감응형 태양전지.
- [청구항 6] 청구항 1에 있어서, 상기 다공성 반도체층은 티타늄 산화물, 아연 산화물, 주석 산화물, 니오븀 산화물, 지르코늄 산화물, 세륨 산화물, 텅스텐 산화물, 실리콘 산화물, 알루미늄 산화물, 니켈 산화물, 탄탈륨 산화물, 티탄산 바륨, 티탄산 스트론튬, 티탄산 칼슘, 아연 황화물, 납 황화물, 비스무트 황화물, 카드뮴 황화물, CuAlO_2 , SrCu_2O_2 , 또는 이들의 조합을 포함하는 것을 특징으로 하는 염료감응형 태양전지.
- [청구항 7] 청구항 1에 있어서, 상기 투명 기관과 다공성 반도체층 사이에 반도체 물질 전처리에 의하여 형성되는 전처리층을 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 염료감응형 태양전지.

- [청구항 8] 청구항 7에 있어서, 상기 전처리층은 티타늄 산화물, 아연 산화물, 주석 산화물, 니오븀 산화물, 지르코늄 산화물, 세륨 산화물, 텅스텐 산화물, 실리콘 산화물, 알루미늄 산화물, 니켈 산화물, 탄탈륨 산화물, 티탄산 바륨, 티탄산 스트론튬, 티탄산 칼슘, 아연 황화물, 납 황화물, 비스무트 황화물, 카드뮴 황화물, CuAlO_2 , SrCu_2O_2 , 또는 이들의 조합을 포함하는 것을 특징으로 하는 염료감응형 태양전지.
- [청구항 9] 청구항 1에 있어서, 상기 다공성 반도체층의 표면 상에 반도체 물질 후처리에 의하여 형성되는 후처리층을 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 염료감응형 태양전지.
- [청구항 10] 청구항 9에 있어서, 상기 후처리층은 티타늄 산화물, 아연 산화물, 주석 산화물, 니오븀 산화물, 지르코늄 산화물, 세륨 산화물, 텅스텐 산화물, 실리콘 산화물, 알루미늄 산화물, 니켈 산화물, 탄탈륨 산화물, 티탄산 바륨, 티탄산 스트론튬, 티탄산 칼슘, 아연 황화물, 납 황화물, 비스무트 황화물, 카드뮴 황화물, CuAlO_2 , SrCu_2O_2 , 또는 이들의 조합을 포함하는 것을 특징으로 하는 염료감응형 태양전지.
- [청구항 11] 청구항 1에 있어서, 상기 다공성 반도체층은 평균 직경이 1 내지 400nm인 입자들로 형성된 것을 특징으로 하는 염료감응형 태양전지.
- [청구항 12] 청구항 1에 있어서, 상기 투명 기판과 다공성 반도체층 사이에 구비된 투명 집전 전극을 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 염료감응형 태양전지.
- [청구항 13] 투명 기판;
상기 투명 기판 상에 구비되고 제1 염료 감응체를 포함하는 제1 다공성 반도체층;
상기 제1 다공성 반도체층 상에 구비된 집전 전극;
상기 집전 전극 상에 구비되고 제2 염료 감응체를 포함하는 제2 다공성 반도체층;
촉매 전극; 및
상기 투명 기판 및 촉매 전극 사이에 포함되는 전해질 물질을 포함하는 염료감응형 태양전지.
- [청구항 14] 청구항 13에 있어서, 상기 제1 염료 감응체 및 제2 염료 감응체는 동일한 염료 감응체인 것을 특징으로 하는 염료감응형 태양전지.
- [청구항 15] 청구항 13에 있어서, 상기 제1 염료 감응체 및 제2 염료 감응체는 각각 서로 상이한 파장 범위를 흡수하는 것을 특징으로 하는 염료감응형 태양전지.
- [청구항 16] 청구항 13에 있어서, 상기 제2 다공성 반도체층 상에 제2 집전

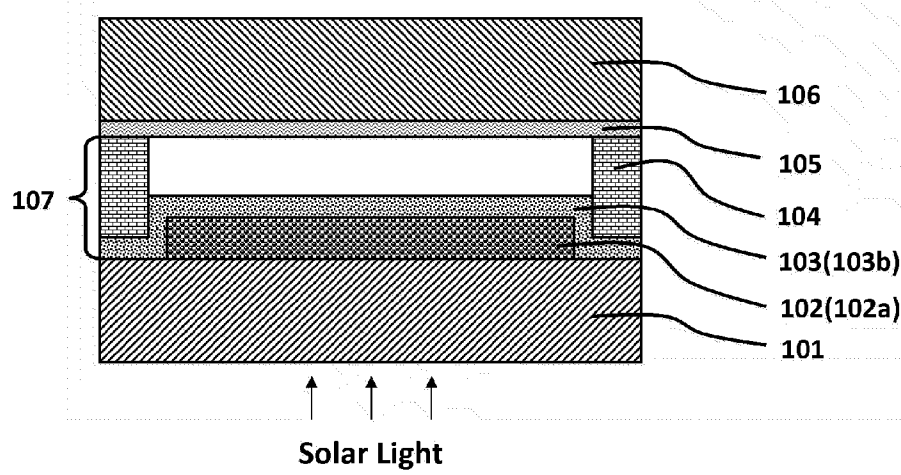
- 전극을 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 염료감응형 태양전지.
- [청구항 17] 청구항 16에 있어서, 상기 제2 집전 전극 상에 제3 염료 감응체를 포함하는 제3 다공성 반도체층을 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 염료감응형 태양전지.
- [청구항 18] 청구항 17에 있어서, 상기 제1 염료 감응체, 제2 염료 감응체 및 제3 염료 감응체는 모두 동일한 염료 감응체인 것을 특징으로 하는 염료감응형 태양전지.
- [청구항 19] 청구항 17에 있어서, 상기 제1 염료 감응체, 제2 염료 감응체 및 제3 염료 감응체 중 적어도 2개의 염료 감응체는 서로 상이한 파장 범위를 흡수하는 것을 특징으로 하는 염료감응형 태양전지.
- [청구항 20] 청구항 17에 있어서, 상기 제3 다공성 반도체층 상에 제3 집전 전극을 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 염료감응형 태양전지.
- [청구항 21] 청구항 13에 있어서, 상기 투명 기판과 제1 다공성 반도체층 사이에 구비된 집전 전극을 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 염료감응형 태양전지.
- [청구항 22] 투명 기판을 준비하는 단계;
상기 투명 기판 상에 다공성 반도체층을 형성하는 단계;
상기 다공성 반도체층 상에 집전 전극을 증착하는 단계로서, 상기 다공성 반도체층 상에 적어도 하나의 관통홀을 가지는 구조를 형성하도록 집전 전극을 증착하는 단계;
상기 다공성 반도체층에 염료 감응체를 도입하는 단계;
촉매 전극을 형성하는 단계; 및
상기 투명 기판과 촉매 전극 사이에 전해질 물질을 도입하는 단계를 포함하는 염료감응형 태양전지의 제조방법.
- [청구항 23] 청구항 22에 있어서, 상기 집전 전극의 두께는 5 내지 1,000nm 이고, 상기 집전 전극의 표면은 상기 다공성 반도체층의 표면과 동일한 지형 형태를 가지는 것을 특징으로 하는 염료감응형 태양전지의 제조방법.
- [청구항 24] 청구항 22에 있어서, 상기 집전 전극과 촉매 전극 사이에 하나 이상의 내부 스페이서를 형성하는 단계를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 염료감응형 태양전지의 제조방법.
- [청구항 25] 청구항 22에 있어서, 상기 집전 전극은 티타늄, 니켈, 플레티늄, 금, 은, 구리, 알루미늄, 텅스텐, 로듐, 인듐, 주석 산화물, 불소 도핑된 주석 산화물(FTO, fluorine-doped tin oxide), 인듐 산화물, 주석 도핑된 인듐 산화물(ITO, tin-doped indium oxide), 아연 산화물, 탄소 나노튜브, 그래핀, 카본블랙, PEDOT-PSS, 폴리피롤,

- 폴리아닐린, poly-EDT, 또는 이들의 조합을 포함하는 것을 특징으로 하는 염료감응형 태양전지의 제조방법.
- [청구항 26] 청구항 22에 있어서, 상기 다공성 반도체층은 티타늄 산화물, 아연 산화물, 주석 산화물, 니오븀 산화물, 지르코늄 산화물, 세륨 산화물, 텅스텐 산화물, 실리콘 산화물, 알루미늄 산화물, 니켈 산화물, 탄탈륨 산화물, 티탄산 바륨, 티탄산 스트론튬, 티탄산 칼슘, 아연 황화물, 납 황화물, 비스무트 황화물, 카드뮴 황화물, CuAlO_2 , SrCu_2O_2 , 또는 이들의 조합을 포함하는 것을 특징으로 하는 염료감응형 태양전지의 제조방법.
- [청구항 27] 청구항 22에 있어서, 상기 다공성 반도체층은 평균 직경이 1 내지 400nm인 입자들로 형성되는 것을 특징으로 하는 염료감응형 태양전지의 제조방법.
- [청구항 28] 청구항 22에 있어서, 상기 투명 기판과 다공성 반도체층 사이에 추가의 집전 전극을 형성하는 단계를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 염료감응형 태양전지의 제조방법.
- [청구항 29] 청구항 22에 있어서, 반도체 물질 전구체(precursor) 용액을 이용한 반도체 물질 전처리, 플라즈마 처리, 오존 처리 및 화학적 처리로 구성된 군 중 선택되는 방법에 의하여 투명 기판을 전처리하는 단계를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 염료감응형 태양전지의 제조방법.
- [청구항 30] 청구항 22에 있어서, 반도체 물질 전구체(precursor) 용액을 이용한 반도체 물질 후처리, 열 처리, 플라즈마 처리, 오존 처리 및 화학적 처리로 구성된 군 중 선택되는 방법에 의하여 투명 기판을 후처리하는 단계를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 염료감응형 태양전지의 제조방법.
- [청구항 31] 투명 기판을 준비하는 단계;
상기 투명 기판 상에 제1 다공성 반도체층을 형성하는 단계;
상기 제1 다공성 반도체층 상에 제1 집전 전극을 증착하는 단계;
상기 다공성 반도체층에 염료 감응체를 도입하는 단계;
상기 제1 집전 전극 상에 제2 다공성 반도체층을 형성하는 단계;
상기 제2 다공성 반도체층에 제2 염료 감응체를 도입하는 단계;
촉매 전극을 형성하는 단계; 및
상기 투명 기판과 촉매 전극 사이에 전해질 물질을 도입하는 단계를 포함하는 염료감응형 태양전지의 제조방법.
- [청구항 32] 청구항 31에 있어서, 상기 제2 다공성 반도체층 상에 제2 집전 전극을 증착하는 단계를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 염료감응형 태양전지의 제조방법.
- [청구항 33] 청구항 32에 있어서, 상기 제2 집전 전극 상에 제3 다공성

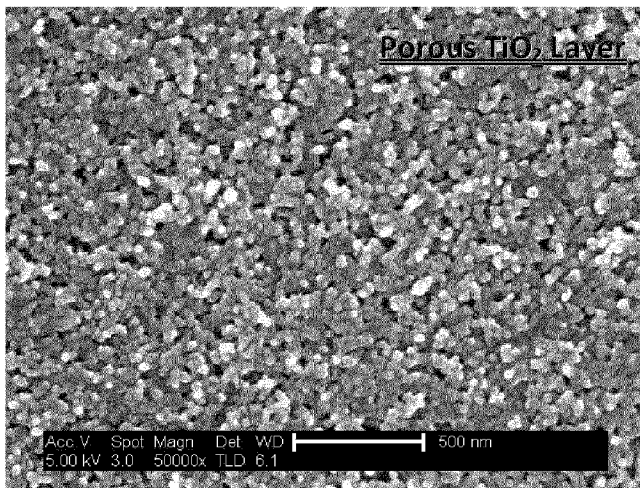
반도체층을 형성하는 단계; 및
 상기 제3 다공성 반도체층에 제3 염료 감응체를 도입하는 단계를
 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 염료감응형 태양전지의
 제조방법.

- [청구항 34] 청구항 31에 있어서, 상기 투명 기판과 제1 다공성 반도체층
 사이에 추가의 집전 전극을 형성하는 단계를 추가로 포함하는
 것을 특징으로 하는 염료감응형 태양전지의 제조방법.
- [청구항 35] 청구항 31에 있어서, 반도체 물질 전구체(precursor) 용액을 이용한
 반도체 물질 전처리, 플라즈마 처리, 오존 처리 및 화학적 처리로
 구성된 군 중 선택되는 방법에 의하여 투명 기판을 전처리하는
 단계를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 염료감응형
 태양전지의 제조방법.
- [청구항 36] 청구항 31에 있어서, 반도체 물질 전구체(precursor) 용액을 이용한
 반도체 물질 후처리, 열 처리, 플라즈마 처리, 오존 처리 및 화학적
 처리로 구성된 군 중 선택되는 방법에 의하여 투명 기판을
 후처리하는 단계를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는
 염료감응형 태양전지의 제조방법.

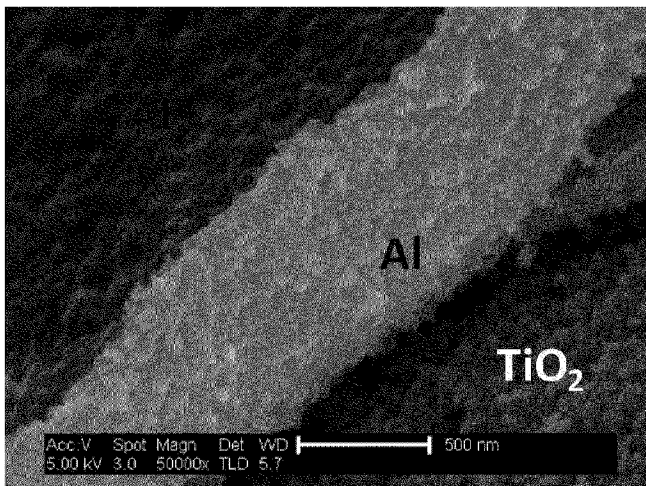
[Fig. 1]



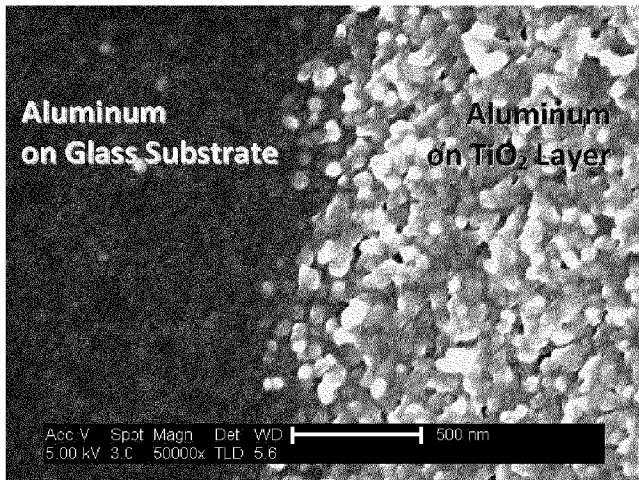
[Fig. 2]



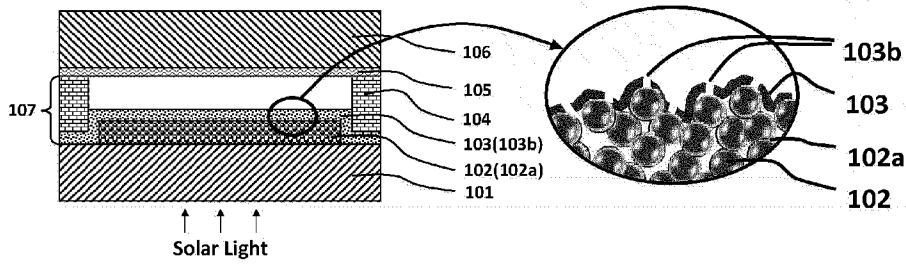
[Fig. 3]



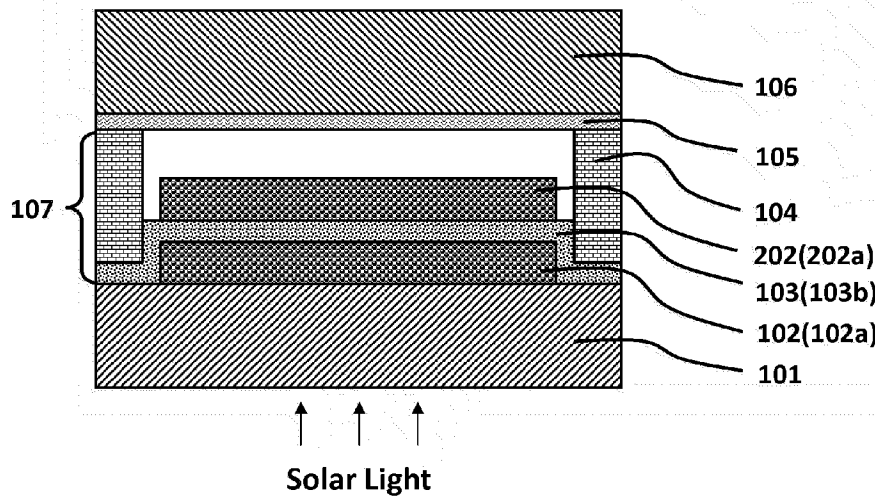
[Fig. 4]



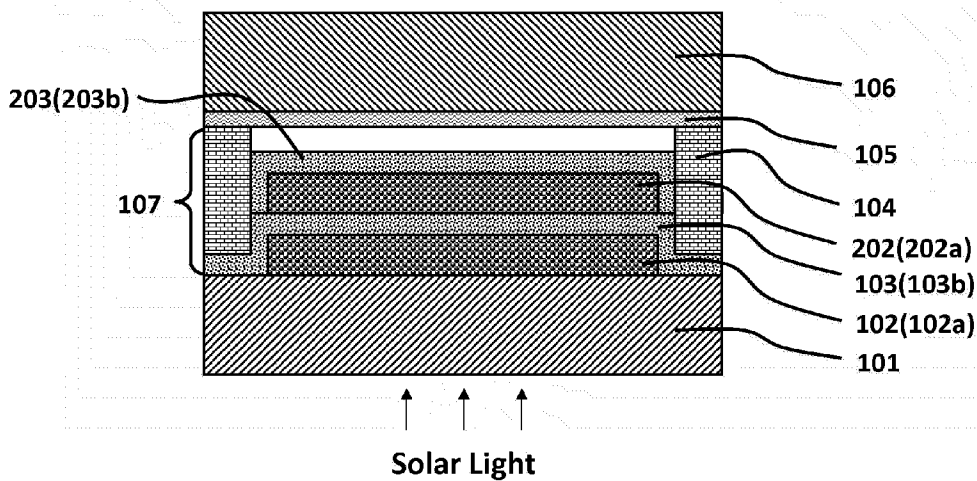
[Fig. 5]



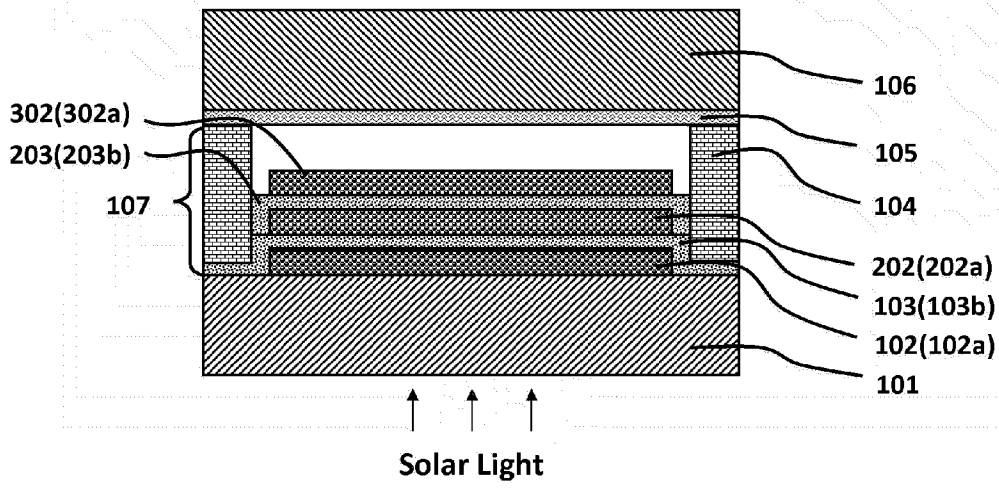
[Fig. 6]



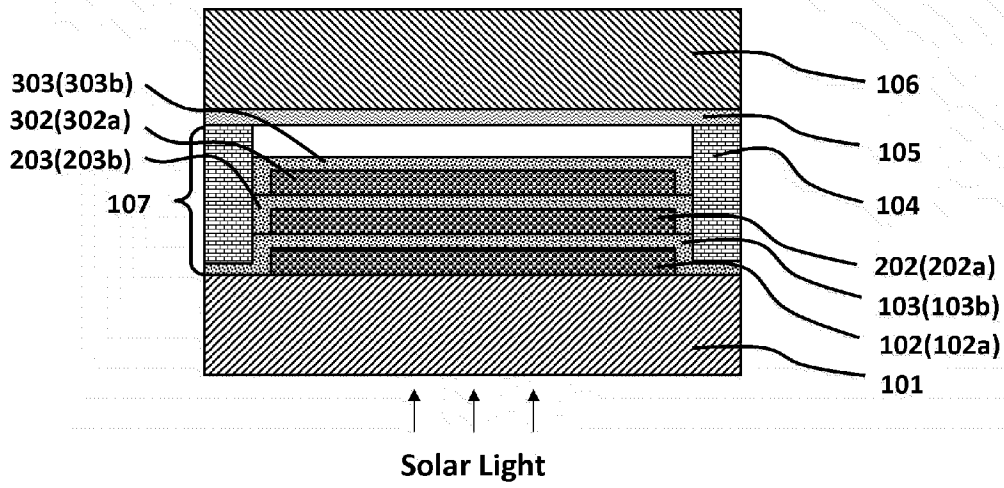
[Fig. 7]



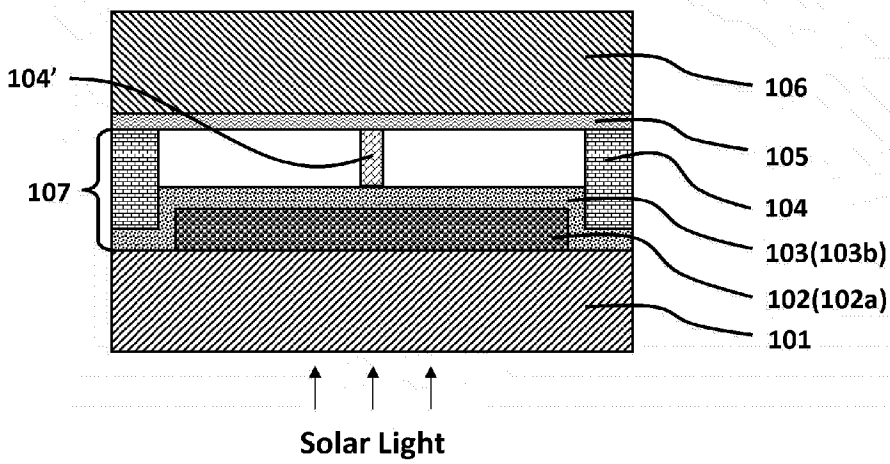
[Fig. 8]



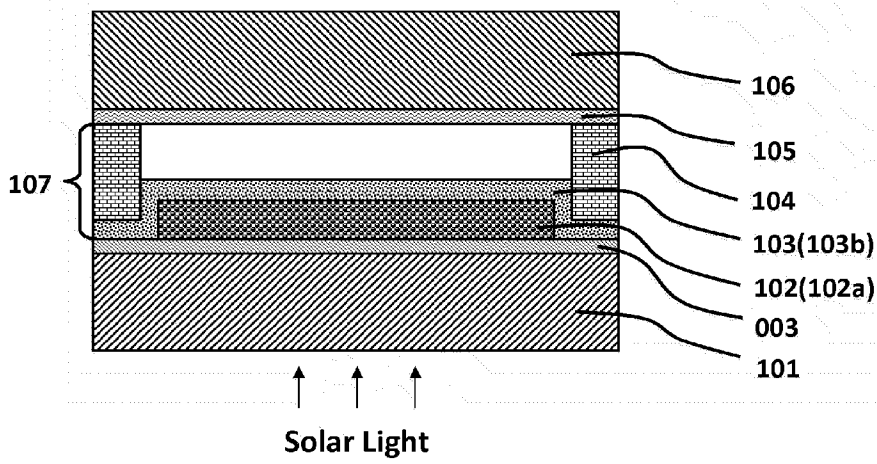
[Fig. 9]



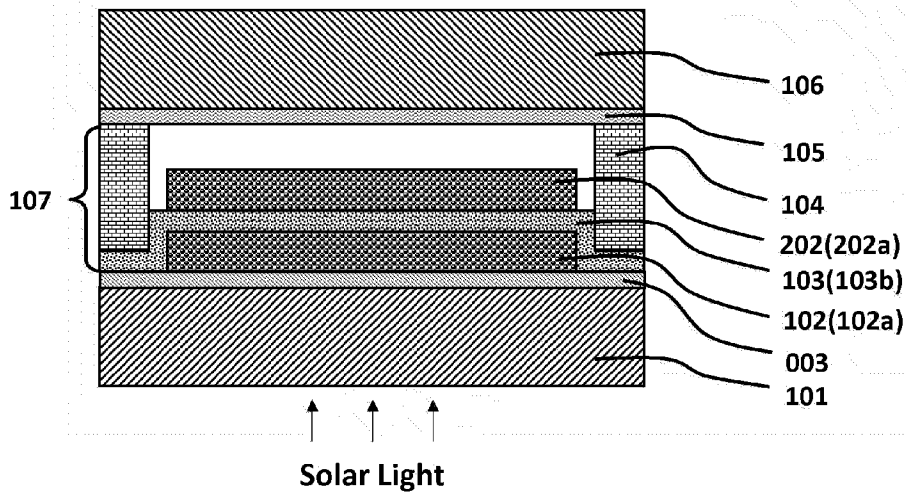
[Fig. 10]



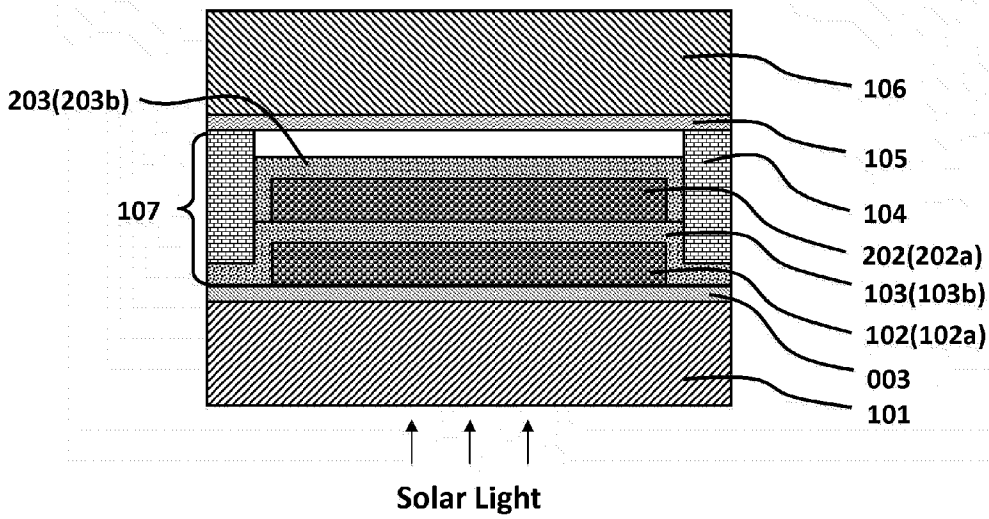
[Fig. 11]



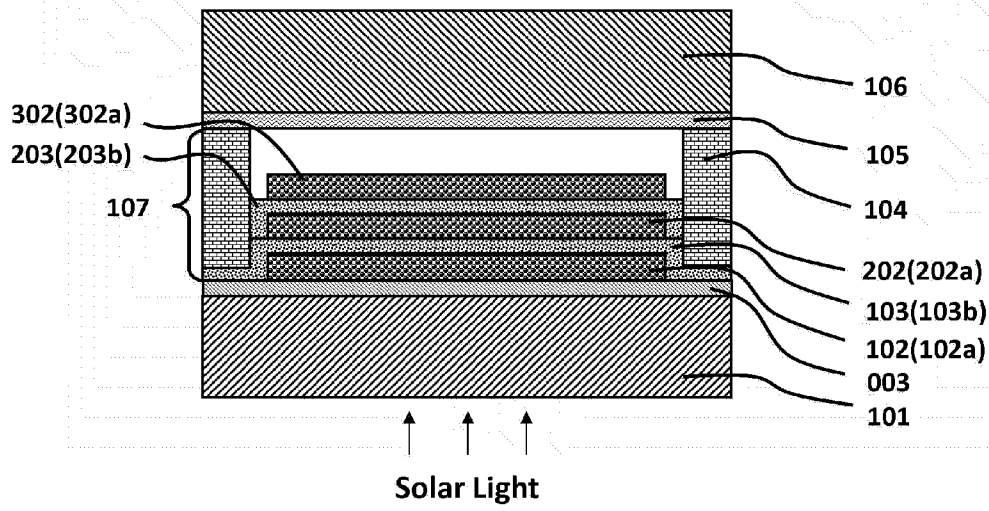
[Fig. 12]



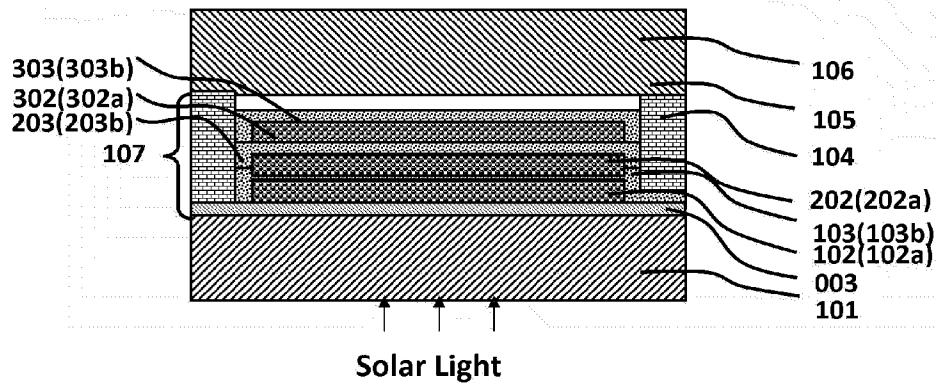
[Fig. 13]



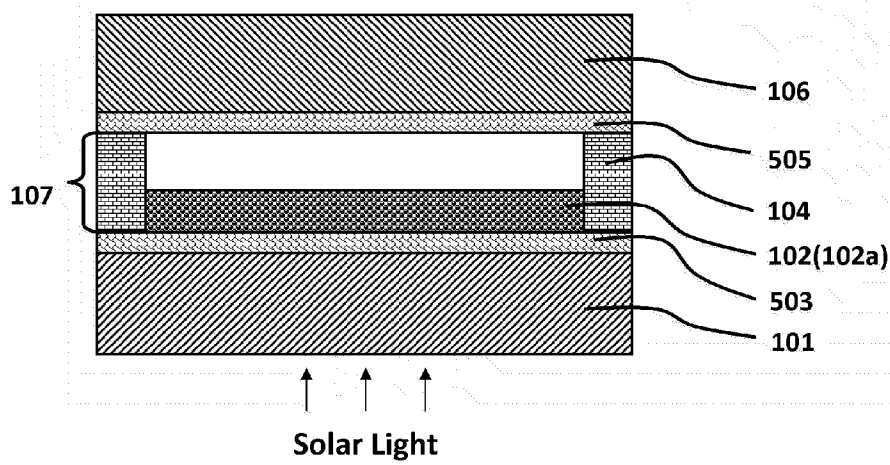
[Fig. 14]



[Fig. 15]



[Fig. 16]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2013/004032

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L 31/04(2006.01)i, H01L 31/18(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 31/04; C25B 3/04; C07C 1/12; H01M 2/08; H01M 14/00; H01L 31/042; H01L 31/18

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: solar cell, solar cell, dye induction, catalyst electrode, porous semiconductor layer, collecting electrode

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2011-0098246 A (PUSAN NATIONAL UNIVERSITY INDUSTRY-UNIVERSITY COOPERATION FOUNDATION) 01 September 2011	1-6,11,12,22-28
Y	See paragraphs [0028]-[0048]; and figures 1-2f.	7-10,13-21,29-36
Y	WO 2012-031357 A1 (OZIN, Geoffrey A. et al.) 15 March 2012 See page 30, line 1 - page 40, line 28; and figures 1A-20.	7-10,13-21,29-36
A	WO 2010-098088 A1 (TOKYO ELECTRON LTD.) 02 September 2010 See paragraphs [0029]-[0079]; and figures 1-15.	1-36
A	JP 2010-021102 A (SHARP CORP.) 28 January 2010 See paragraphs [0010]-[0057]; and figures 1-4.	1-36
A	JP 2008-287893 A (OKI ELECTRIC IND. CO., LTD.) 27 November 2008 See paragraphs [0026]-[0049]; and figures 1-5.	1-36

 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 AUGUST 2013 (27.08.2013)

Date of mailing of the international search report

28 AUGUST 2013 (28.08.2013)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 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/KR2013/004032

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2011-0098246 A	01/09/2011	NONE	
WO 2012-031357 A1	15/03/2012	CA 2812031 A1 US 2013-0168228 A1	15/03/2012 04/07/2013
WO 2010-098088 A1	02/09/2010	CN 102334229 A EP 2403051 A1 EP 2403051 A4 KR 10-2011-0104077 A TW 201101556 A US 2012-0017974 A1	25/01/2012 04/01/2012 06/03/2013 21/09/2011 01/01/2011 26/01/2012
JP 2010-021102 A	28/01/2010	NONE	
JP 2008-287893 A	27/11/2008	NONE	

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))
H01L 31/04(2006.01)i, H01L 31/18(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)
H01L 31/04; C25B 3/04; C07C 1/12; H01M 2/08; H01M 14/00; H01L 31/042; H01L 31/18

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: 태양 전지, 솔라셀, 염료 감응, 촉매 전극, 다공성 반도체층, 집전 전극

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-2011-0098246 A (부산대학교 산학협력단) 2011.09.01 단락 [0028]-[0048]; 및 도면 1-2f 참조.	1-6, 11, 12, 22-28
Y		7-10, 13-21, 29-36
Y	WO 2012-031357 A1 (GEOFFREY A. OZIN et al.) 2012.03.15 페이지 30, 라인 1 - 페이지 40, 라인 28; 및 도면 1A-20 참조.	7-10, 13-21, 29-36
A	WO 2010-098088 A1 (TOKYO ELECTRON LTD.) 2010.09.02 단락 [0029]-[0079]; 및 도면 1-15 참조.	1-36
A	JP 2010-021102 A (SHARP CORP.) 2010.01.28 단락 [0010]-[0057]; 및 도면 1-4 참조.	1-36
A	JP 2008-287893 A (OKI ELECTRIC IND. CO., LTD.) 2008.11.27 단락 [0026]-[0049]; 및 도면 1-5 참조.	1-36

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

국제조사의 실제 완료일: 2013년 08월 27일 (27.08.2013)
국제조사보고서 발송일: 2013년 08월 28일 (28.08.2013)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소: 대한민국 특허청 (302-701) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-472-7140
 심사관: 김도원
 전화번호 +82-42-481-5560

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2011-0098246 A	2011/09/01	없음	
WO 2012-031357 A1	2012/03/15	CA 2812031 A1 US 2013-0168228 A1	2012/03/15 2013/07/04
WO 2010-098088 A1	2010/09/02	CN 102334229 A EP 2403051 A1 EP 2403051 A4 KR 10-2011-0104077 A TW 201101556 A US 2012-0017974 A1	2012/01/25 2012/01/04 2013/03/06 2011/09/21 2011/01/01 2012/01/26
JP 2010-021102 A	2010/01/28	없음	
JP 2008-287893 A	2008/11/27	없음	