

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국



(10) 국제공개번호
WO 2010/062015 A1

PCT

(43) 국제공개일
2010 년 6 월 3 일 (03.06.2010)

- (51) 국제특허분류:
C09B 29/045 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2009/001475
- (22) 국제출원일: 2009 년 3 월 23 일 (23.03.2009)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2008-0117485 2008 년 11 월 25 일 (25.11.2008) KR
- (71) 출원인 (US 을(를) 제외한 모든 지정국에 대하여): **주식회사 동진세미켐 (DONGJIN SEMICHEM CO., LTD.)** [KR/KR]; 인천 서구 가좌동 472-2, 404-205 Incheon (KR). **고려대학교 산학협력단 (KOREA UNIVERSITY INDUSTRIAL & ACADEMIC COLLABORATION FOUNDATION)** [KR/KR]; 서울 성북구 안암동 5 가 1 고려대학교, 136-701 Seoul (KR).
- (72) 발명자: **김**
- (75) 발명자/출원인 (US 에 한하여): **이중찬 (LEE, Chong-chan)** [KR/KR]; 충청북도 청원군 오창면 각리 637-1 (34/6) 한라비발디 아파트 811-1204, 363-883 Chungcheongbuk-Do (KR). **고재중 (KO, Jae-jung)** [KR/KR]; 충청북도 청주시 흥덕구 가경동 효성아파트 가동 1003 호, 361-736 Chungcheongbuk-Do (KR).

김점중 (KIM, Jeum-jong) [KR/KR]; 경상남도 사천시 사천읍 구암리 524 이안애 아파트 102-902, 664-801 Gyeongsangnam-do (KR).

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

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, 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, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

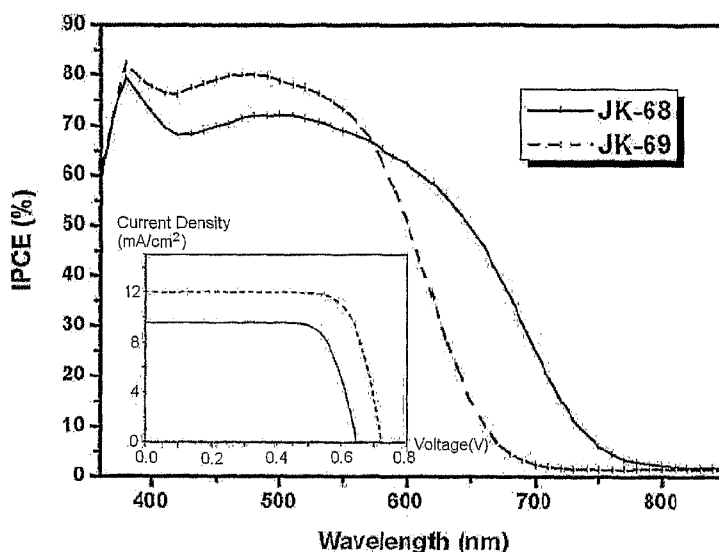
(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 유럽 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),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

[다음 쪽 계속]

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

(54) 발명의 명칭 : 벤조티아다리아졸 발색부-함유 신규 유기염료 및 이의 제조방법

[Fig. 4]



(57) Abstract: The present invention relates to novel organic dye containing benzothiadiazole chromophore and a preparation method thereof. A dye-sensitized solar cell (DSSC) made with the dye composition of the present invention provides higher performance than photovoltaic cells made with conventional dyes, due to enhanced stability which remarkably improves the efficiency of the cell.

(57) 요약서: 본 발명은 벤조티아다리아졸 발색부-함유 신규 유기염료 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 본 발명의 염료 화합물은 종래의 염료보다 높은 광전지 성능 및 우수한 안정성을 가져 염료감응태양전지(dye-sensitized solar cell, DSSC)에 사용되어 전지의 효율을 크게 향상시킬 수 있다.



CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, **공개:**
TD, TG).

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

규칙 4.17 에 의한 선언서:

- 신규성을 해치지 아니하는 개시 또는 신규성 상실의
예외에 관한 선언 (규칙 4.17(v))

명세서

벤조티아다리아졸 발색부-함유 신규 유기염료 및 이의 제조방법 기술분야

- [1] 본 발명은 높은 광전지 성능 및 우수한 안정성을 가져 염료감응태양전지(dye-sensitized solar cell, DSSC)에 사용되는, 벤조티아다리아졸 발색부를 함유하는 신규한 유기염료 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 1991년도 스위스 국립 로잔 고등기술원(EPFL)의 마이클 그라첼(Michael Gratzel) 연구팀에 의해 염료감응 나노입자 산화티타늄 태양전지가 개발된 이후 7이 분야에 관한 많은 연구가 진행되고 있다. 염료감응태양전지는 기존의 실리콘계 태양전지에 비해 효율이 높고 제조단가가 현저히 낮기 때문에 기존의 비정질 실리콘 태양전지를 대체할 수 있는 가능성을 가지고 있으며, 실리콘 태양전지와 달리 염료감응태양전지는 가시광선을 흡수하여 전자-홀(hole) 쌍을 생성할 수 있는 염료분자와, 생성된 전자를 전달하는 전이금속 산화물을 주 구성 재료로 하는 광전기화학적 태양전지이다.
- [3] 염료감응태양전지에 사용되는 염료로서 10% 이상의 높은 광전기 변환효율을 나타내는 루테늄 금속 착체가 널리 사용되어 왔는데, 이 루테늄 금속 착체는 가격이 너무 비싸고 정제하기 어렵다는 단점이 있었다.
- [4] 최근, 흡광효율, 산화환원 반응 안정성 및 분자내 전하-전달(charge-transfer, CT)계 흡수의 측면에서 우수한 물성을 나타내는, 금속을 함유하지 않은 유기염료가, 고가의 루테늄 금속 착체를 대체할 수 있는 태양전지용 염료로서 사용될 수 있음이 발견되어, 금속이 결여된 유기염료에 대한 연구가 중점적으로 이루어지고 있다.
- [5] 유기염료는 일반적으로 π -결합 유닛에 의해 연결되는 전자 공여체(electron donor)-전자 수용체(electron acceptor) 잔기의 구조를 갖는다. 대부분의 유기염료에서, 아민 유도체가 전자 공여체의 역할을 하고, 2-시아노아크릴산 또는 로다닌 잔기가 전자 수용체의 역할을 하며, 이 두 부위는 메타인 유닛 또는 티오펜 체인과 같은 π -결합 시스템에 의해 연결된다.
- [6] 일반적으로, 전자 공여체인 아민 유닛의 구조적 변화는 전자 특성의 변화, 예를 들어 청색 쪽으로 쉬프트(shift)된 흡광 스펙트럼을 가져오고, π -결합 길이를 변화시켜 흡광 스펙트럼과 산화환원 전위(redox potential)를 조절할 수 있다.
- [7] 그러나, 이제까지 알려진 대부분의 유기염료는 가시광선 청색 영역에서 급격하고 좁은 흡광밴드를 가져 광-수확능의 감소를 가져오고, 열안정성과 광안정성이 비교적 낮다는 단점을 갖는다.
- [8] 이에, 높은 광전지 성능과 향상된 안정성을 갖는 유기염료를 개발하고자

[9] 그러나, 이 경우에도 용매가 없는 조건하에서 이온성 액체 전해질을 사용하여 높은 광전기 변환효율은 달성할 수 있었으나, 누출 등에 기인하여 장기간 안정성이 여전히 만족스럽지 않아, 높은 광전기 변환효율과 더불어 장기간 안정성이 우수한 유기염료를 개발하려는 노력이 지속되고 있는 실정이다.

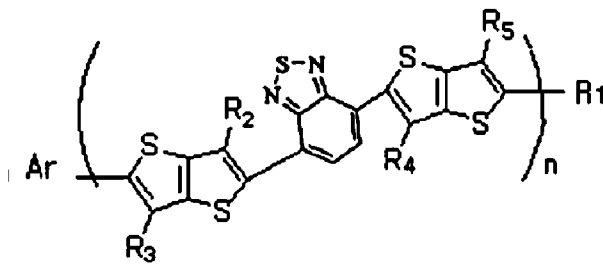
기술적 과제

[11] 또한 본 발명은 상기 염료를 포함하여 현저히 향상된 광전기 변환효율을 나타내며, J_{sc} (단회로 광전류 밀도, short circuit photocurrent density)와 몰흡광계수가 우수한 염료증감 광전변환소자, 및 효율이 현저히 향상된 태양전지를 제공하는 것을 목적으로 한다.

[12] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 하기 화학식 1 내지 3 중 어느 하나의 구조로 표시되는 티오펜계 염료를 제공한다:

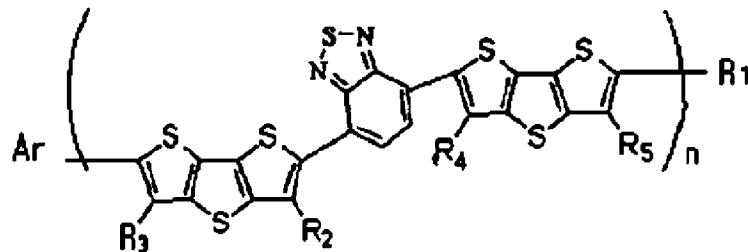
[14]





[17] [화학식 3]

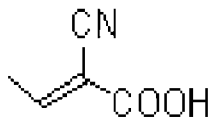
[18]



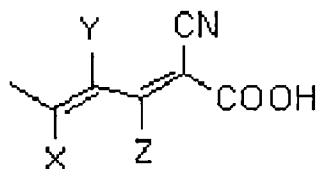
[19]

[20] 상기 식에서,

[21] R_1 은



또는

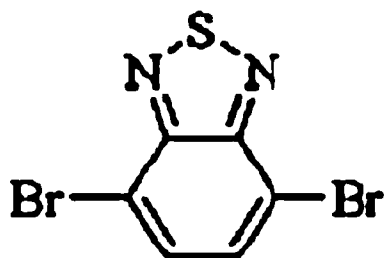


이고, 상기 X, Y 및 Z는 각각 독립적으로 수소 또는 C_{1-30} 의 알킬, 알콕시 또는 헤테로알콕시이고;

[22] R_2 , R_3 , R_4 및 R_5 는 각각 독립적으로 수소, 할로젠, 아미드, 시아노, 하이드록실, 니트로, 아실, C_{1-30} 알킬, C_{1-30} 알콕시, C_{1-30} 알킬카보닐 또는 C_{6-20} 아릴이며, C_{1-30} 알콕시인 경우 R_2 와 R_3 , 또는 R_4 와 R_5 는 서로 결합하여 산소-함유 헤테로환을 형성할 수 있고;

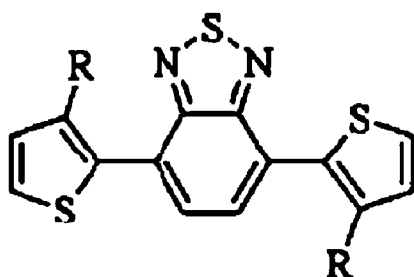
[23] Ar은 C_{1-50} 의 알킬, 알콕시, 할로젠, 아미드, 시아노, 하이드록실, 니트로, 아실, 아릴 또는 헤테로아릴기로 치환되거나 치환되지 않은 C_{1-50} 의 알킬, 아릴, 알콕시 또는 헤테로아릴이며;

- [24] n은 1 내지 10의 정수이다.
- [25]
- [26] 또한 본 발명은
- [27] (1) 하기 화학식 8의 화합물을 스타닐티오펜 또는 2-(3-헥실티오펜-2-일)-4,4,5,5-테트라메틸[1,3,2]다이옥사보롤란과 스틸(Stille) 또는 스즈끼(Suzuki) 커플링 반응시켜 하기 화학식 9a 또는 9b의 화합물을 제조하고,
- [28] (2) 화학식 9a 또는 9b의 화합물을 유기용매 중에서 N-브로모숙신이미드와 반응시켜 브롬화하여 하기 화학식 4a 또는 4b의 화합물을 제조하고,
- [29] (3) 화학식 4a 또는 4b의 화합물을 하기 화학식 5의 화합물과 스즈끼 커플링 반응시켜 하기 화학식 6a 또는 6b의 화합물을 제조하고,
- [30] (4) 화학식 6a 또는 6b의 화합물을 빌스마이어-헤크(Vilsmeier-Haack) 반응에 의해 알데하이드화하여 하기 화학식 7a 또는 7b의 화합물을 제조하고,
- [31] (5) 화학식 7a 또는 7b의 화합물을 클로로포름 중에서 피페리딘 존재 하에서 시아노아세트산과 반응시키는 것을 포함하는
- [32] 화학식 1a 또는 1b로 표시되는 염료의 제조방법을 제공한다.
- [33] [화학식 8]



- [35] [화학식 9a]

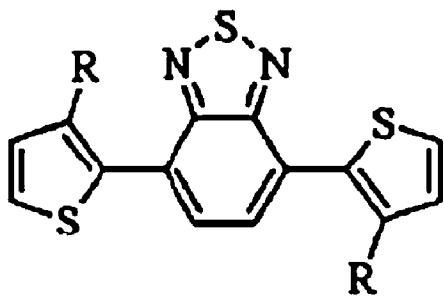
[36]



(R = H)

- [37] [화학식 9b]

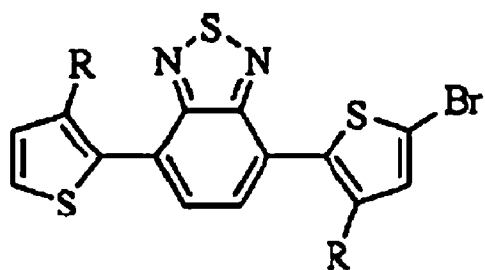
[38]



(R = 헥실)

[39] [화학식 4a]

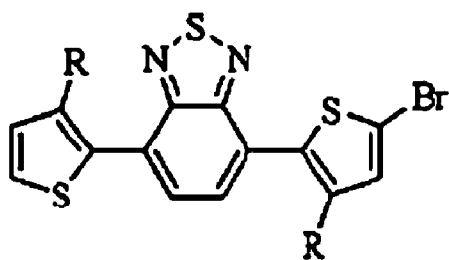
[40]



(R = H)

[41] [화학식 4b]

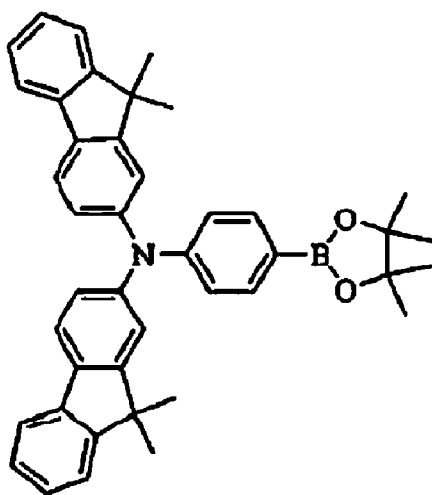
[42]



(R = 헥실)

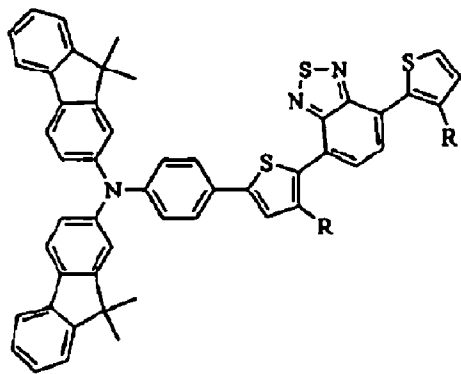
[43] [화학식 5]

[44]



[45] [화학식 6a]

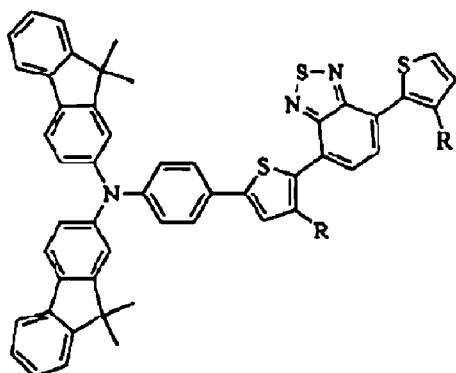
[46]



(R = H)

[47] [화학식 6b]

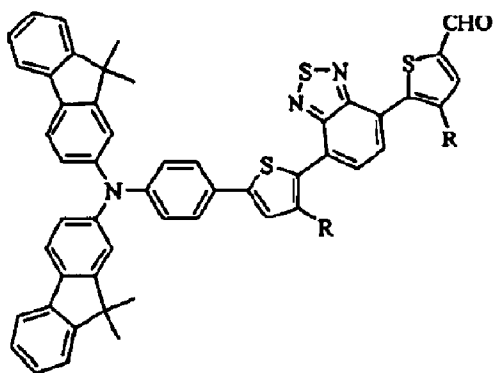
[48]



(R = 헥실)

[49] [화학식 7a]

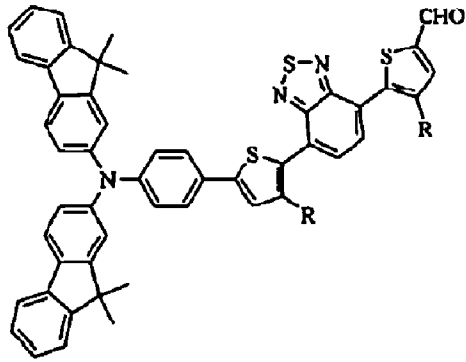
[50]



(R = H)

[51] [화학식 7b]

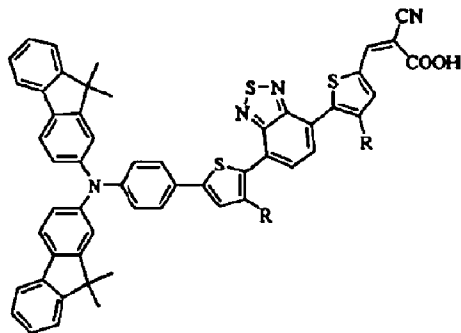
[52]



(R = 헥실)

[53] [화학식 1a]

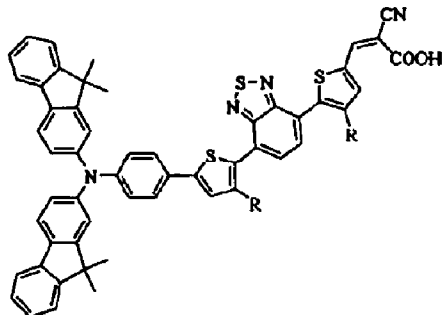
[54]



(R = H)

[55] [화학식 1b]

[56]



(R = 헥실)

[57]

[58] 또한 본 발명은 상기 화학식 1 내지 3 중 어느 하나의 구조로 표시되는 화합물을 담지시킨 산화물 반도체 미립자를 포함하는 것을 특징으로 하는 염료증감 광전변환소자를 제공한다.

[59] 또한 본 발명은 상기 염료증감 광전변환소자를 포함하는 것을 특징으로 하는 염료감응태양전지를 제공한다.

[60]

유리한 효과

[61] 본 발명의 신규한 티오펜계 염료는 종래의 금속 착체 염료 및 유기염료보다 향상된 광전지 성능, 즉 높은 몰흡광계수, J_{sc} (단회로 광전류 밀도) 및 광전기

변환효율을 나타내고 우수한 안정성을 가져 태양전지의 효율을 크게 향상시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [62] 도 1은 실시예 1 및 2에서 제조된 염료 JK-68 및 JK-69 각각의 테트라하이드로푸란(THF) 중에서 측정된 흡광 및 발광 스펙트럼이고,
- [63] 도 2는 실시예 1 및 2에서 제조된 염료 JK-68 및 JK-69 각각에 대해서 B3LYP/3-21G에 대한 TD-DFT로 산출된 최적 구조의 모식도이고,
- [64] 도 3은 실시예 1 및 2에서 제조된 염료 JK-68 및 JK-69 각각에 대해서 B3LYP/3-21G를 이용하여 산출된 기하학적 형태를 HOMO 및 LUMO의 아이소밀도(isodensity) 표면 플롯으로서 나타낸 것이고,
- [65] 도 4는 실시예 3에서 제조된 DSSC의 광전지 성능(단색 입사 광자-대-전류 변환 효율(IPCEs)의 스펙트럼) 및 광전류 밀도-전압(J-V) 곡선이고,
- [66] 도 5는 실시예 3에서 제조된 DSSC를 가속화된 에이징 조건 하에서 1000시간 동안 유지시키면서 시간이 경과함에 따라 측정한, 단회로 광전류 밀도(J_{sc}), 오픈회로전압(V_{oc}), 충전인자(fill factor) 및 광전기 변환효율 그래프이고,
- [67] 도 6은 실시예 3에서 제조된 DSSC (비교를 위해, 종래의 염료인 JK-2를 포함하는 염료감응태양전지도 제조하여 비교)의 전자 방출계수(a) 및 수명(b) 측정 결과이고,
- [68] 도 7은 실시예 3에서 제조된 DSSC (비교를 위해, 종래의 염료인 JK-2를 포함하는 염료감응태양전지도 제조하여 비교)의 전기화학 임피던스(impedance) 스펙트럼을 명조건(a) 및 암조건(b) 하에서 측정한 결과이다.

[69]

발명의 실시를 위한 형태

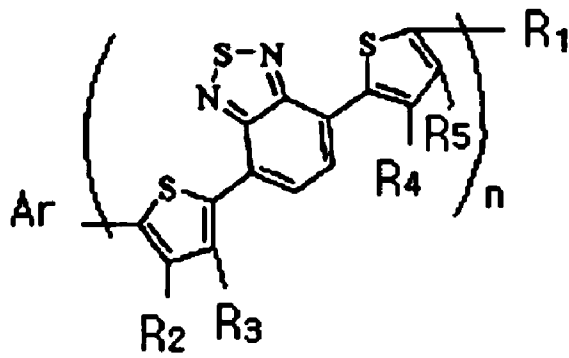
- [70] 본 발명자들은 벤조티아다리아졸 발색부를 함유하는 새로운 유기염료 구조를 갖는 화학식 1 내지 3으로 표시되는 티오펜계 염료 화합물을 산화물 반도체 미립자에 담지시켜 염료감응태양전지를 제조할 경우 광전기 변환효율, J_{sc} (단회로 광전류 밀도) 및 물흡광계수가 높고 안정성이 우수하여 기존 염료감응태양전지보다 우수한 효율을 나타냄을 확인하고 본 발명을 완성하게 되었다.

[71]

- [72] 본 발명의 유기염료는 하기 화학식 1 내지 3 중 어느 하나의 구조로 표시되는 것을 특징으로 한다.

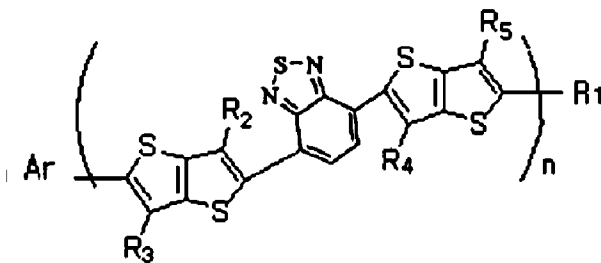
[73] [화학식 1]

[74]



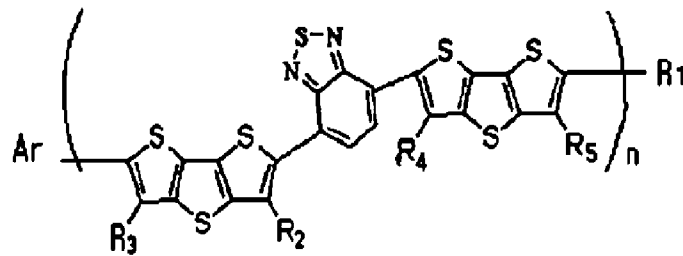
[75] [화학식 2]

[76]



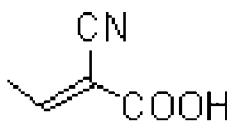
[77] [화학식 3]

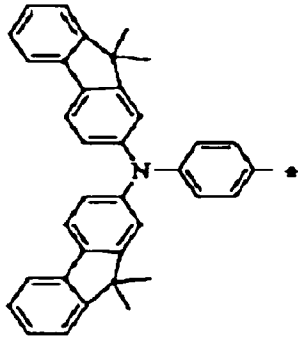
[78]



[79]

[80] 상기 식에서,

[81] $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, Ar$ 및 n 은 상기에서 정의한 바와 같으며, 바람직하게는 상기 R_1 은이고, R_2, R_3, R_4 및 R_5 는 각각 독립적으로 수소 또는 C_{4-10} 알킬이고, Ar 은



(*: 결합부)이고, n은 1이다.

[82]

[83] 또한, 대표적으로, 본 발명에 따른 화학식 1a 또는 1b로 표시되는 염료는, 하기 반응식 1에서 볼 수 있는 바와 같이,

[84]

(1) 하기 화학식 8의 화합물을 트리부틸(2-티에닐)스타난 또는 2-(3-헥실티오펜-2-일)-4,4,5,5-테트라메틸[1,3,2]다이옥사보롤란과 스틸(Stille) 또는 스즈끼(Suzuki) 커플링 반응시켜 하기 화학식 9a 또는 9b의 화합물을 제조하고,

[85]

(2) 화학식 9a 또는 9b의 화합물을 유기용매(예를 들어, 아세트산과 다이클로로메틸의 혼합물) 중에서 N-브로모숙신이미드와 반응시켜 브롬화하여 하기 화학식 4a 또는 4b의 화합물을 제조하고,

[86]

(3) 화학식 4a 또는 4b의 화합물을 하기 화학식 5의 화합물과 스즈끼 커플링 반응시켜 하기 화학식 6a 또는 6b의 화합물을 제조하고,

[87]

(4) 화학식 6a 또는 6b의 화합물을 빌스마이어-헤크(Vilsmeier-Haack) 반응에 의해 알데하이드화하여 하기 화학식 7a 또는 7b의 화합물을 제조하고,

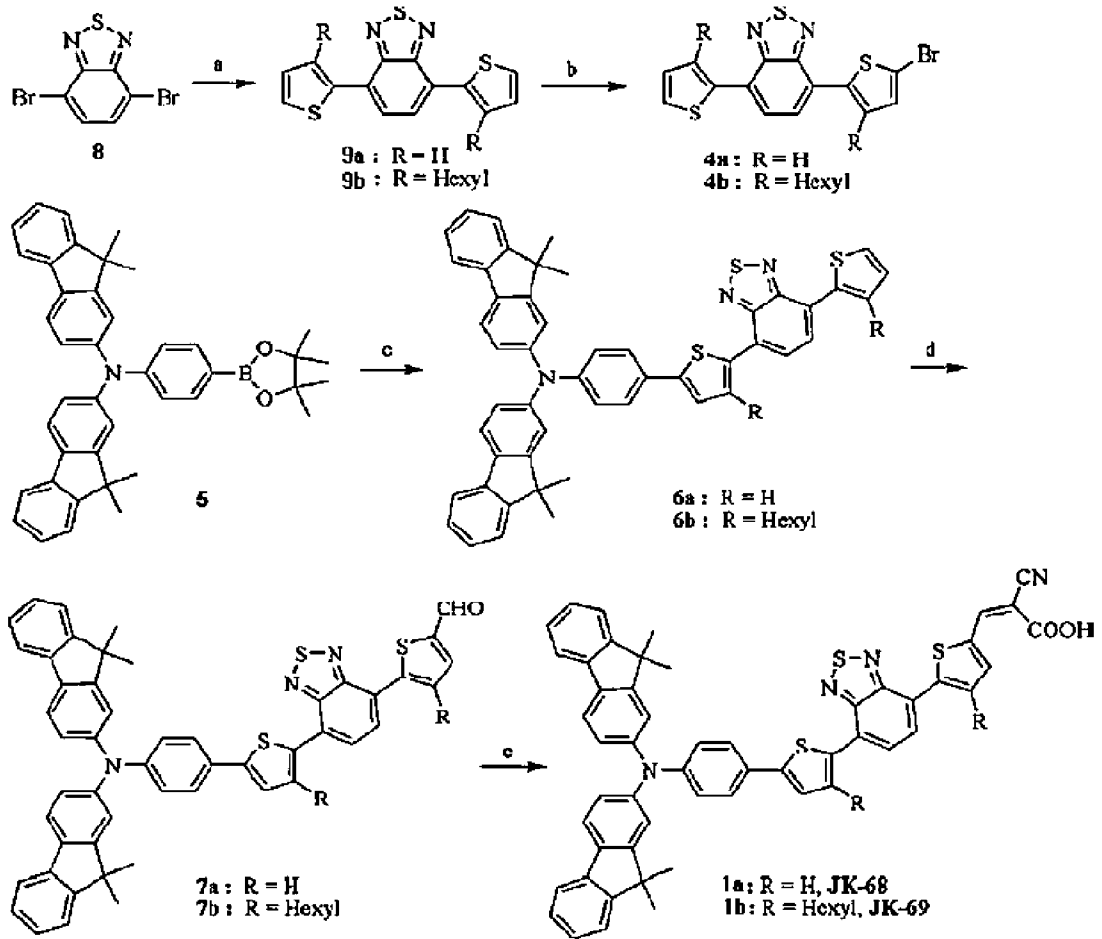
[88]

(5) 화학식 7a 또는 7b의 화합물을 클로로포름 중에서 피페리딘 존재 하에서 시아노아세트산과 반응시킴으로써 제조된다.

[89]

[반응식 1]

[90]



[91]

[92] 화학식 1a 또는 1b의 염료의 제조에 출발물질로서 사용되는 화학식 8의 화합물은 통상적인 방법으로 제조할 수 있다.

[93]

[94] 또한 본 발명은 염료증감 광전변환소자를 제공하는 바, 상기 염료증감 광전변환소자는 산화물 반도체 미립자에 상기 화학식 1, 화학식 2 또는 화학식 3으로 표시되는 염료를 담지시킨 것을 특징으로 한다. 본 발명은 염료증감 광전변환소자는 상기 화학식 1, 화학식 2 또는 화학식 3으로 표시되는 염료를 사용하는 것 이외에 종래 염료를 이용하여 태양전지용 염료증감 광전변환소자를 제조하는 방법들이 적용될 수 있음은 물론이며, 바람직하게는 본 발명의 염료증감 광전변환소자는 산화물 반도체 미립자를 이용해서 기관상에 산화물 반도체의 박막을 제조하고, 이어서 상기 박막에 본 발명의 염료를 담지시킨 것이 좋다.

[95]

본 발명에서 산화물 반도체의 박막을 설치하는 기관으로서 그 표면이 도전성인 것이 바람직하며, 시중에서 판매되는 것을 사용할 수도 있다. 구체적인 일례로 글라스의 표면 또는 폴리에틸렌테레프탈레이트 혹은 폴리에테르설폰 등의 투명성이 있는 고분자 재료의 표면에 인듐, 불소, 안티몬을 도포한 산화주석 등의 도전성 금속산화물이나 강, 은, 금 등의 금속 박막을 형성한 것을

이용할 수 있다. 이때 도전성은 보통 $1000\ \Omega$ 이하가 바람직하며, 특히 $100\ \Omega$ 이하의 것이 바람직하다.

- [96] 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, 산화티탄이 가장 바람직하다. 상기 산화물 반도체는 단독으로 사용할 수도 있지만, 혼합하거나 반도체의 표면에 코팅시켜서 사용할 수도 있다.
- [97] 또한 상기 산화물 반도체의 미립자의 입경은 평균 입경으로서 $1 - 500\ \text{nm}$ 인 것이 좋으며, 더욱 바람직하게는 $1 - 100\ \text{nm}$ 인 것이 좋다. 또한 이 산화물 반도체의 미립자는 큰 입경의 것과 작은 입경의 것을 혼합하거나, 다층으로 하여 이용할 수도 있다.
- [98] 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 있는 미립자를 함유하는 페이스트를 기판상에 도포한 후, 건조, 경화 혹은 소성하는 방법 등에 의해 제조할 수 있으며, 페이스트를 기판상에 도포하는 방법이 바람직하다. 이 방법의 경우, 슬러리는 2차 응집하고 있는 산화물 반도체 미립자를 통상의 방법에 의해 분산매 중에 평균 1차 입경이 $1 - 200\ \text{nm}$ 이 되도록 분산시킴으로써 얻을 수 있다.
- [99] 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 예로는 초산, 염산, 질산 등의 산, 또는 아세틸아세톤, 아크릴산, 폴리에틸렌글리콜, 폴리비닐알코올 등을 들 수 있다.
- [100] 슬러리를 도포한 기판은 소성할 수 있고, 그 소성온도는 $100\ ^\circ\text{C}$ 이상, 바람직하게는 $200\ ^\circ\text{C}$ 이상이고, 또 상한은 대체로 기재의 용점(연화점) 이하로서 통상 상한은 $900\ ^\circ\text{C}$ 이며, 바람직하게는 $600\ ^\circ\text{C}$ 이하이다. 본 발명에서 소성시간은 특별하게 한정되지 않지만, 대체로 4시간 이내가 바람직하다.
- [101] 본 발명에서 기판상의 박막의 두께는 $1 - 200\ \mu\text{m}$ 인 것이 적합하며, 바람직하게는 $1 - 50\ \mu\text{m}$ 이다. 소성을 실시하는 경우 산화물 반도체 미립자의 박층이 일부 용착하지만, 그러한 용착은 본 발명을 위해서는 특별하게 지장은 없다.
- [102] 또한 상기 산화물 반도체 박막에 2차 처리를 실시할 수도 있다. 일 예로

반도체와 동일한 금속의 알콕사이드, 염화물, 질소화물, 황화물 등의 용액에 직접, 기관별로 박막을 침적시켜서 건조 혹은 재소성 함으로써 반도체 박막의 성능을 향상시킬 수도 있다. 금속 알콕사이드로서는 티탄에톡사이드, 티탄니움이소프로에톡사이드, 티탄 t-부톡사이드, n-디부틸-디아세틸 주석 등을 들 수 있고, 그것들의 알코올 용액을 이용할 수 있다. 염화물로서는 예를 들면 4염화 티탄, 사염화주석, 염화아연 등을 들 수 있고, 그 수용액을 이용할 수 있다. 이렇게 하여 수득된 산화물 반도체 박막은 산화물 반도체의 미립자로 이루어져 있다.

- [103] 또한 본 발명에서 박막 상으로 형성된 산화물 반도체 미립자에 염료를 담지시키는 방법은 특별히 한정되지 않으며, 구체적인 예로서 상기 화학식 1, 화학식 2 또는 화학식 3으로 표시되는 염료를 용해할 수 있는 용매로 용해해서 얻은 용액, 또는 염료를 분산시켜서 얻은 분산액에 상기 산화물 반도체 박막이 설치된 기관을 침지시키는 방법을 들 수 있다. 용액 또는 분산액 중의 농도는 염료에 의해 적당하게 결정할 수 있다. 침적시간은 대체로 상온에서 용매의 비점까지이고, 또 침적시간은 1분에서 48시간 정도이다. 염료를 용해시키는데 사용할 수 있는 용매의 구체적인 예로는 메탄올, 에탄올, 아세토니트릴, 디메틸설폭사이드, 디메틸포름아미드, 아세톤, t-부탄올 등을 들 수 있다. 용액의 염료 농도는 보통 $1 \times 10^{-6} \text{M} \sim 1 \text{M}$ 이 적합하고, 바람직하게는 $1 \times 10^{-5} \text{M} \sim 1 \times 10^{-1} \text{M}$ 일 수 있다. 이렇게 해서 염료로 증감된 박막 상의 산화물 반도체 미립자를 가진 본 발명의 광전변환소자를 얻을 수 있다.

[104]

- [105] * 본 발명에서 담지하는 상기 화학식 1, 화학식 2 또는 화학식 3으로 표시되는 염료는 1종류일 수도 있고, 수 종류 혼합할 수도 있다. 또한 혼합하는 경우에는 본 발명의 염료와 함께 다른 염료나 금속 착체 염료를 혼합할 수 있다. 혼합할 수 있는 금속 착체 염료의 예는 특별하게 제한되지 않지만, 루테튬 착체나 그 4급염, 프탈로시아닌, 포르피린 등이 바람직하고, 혼합 이용하는 유기염료로는 무금속의 프탈로시아닌, 포르피린이나 시아닌, 메로시아닌, 옥소놀, 트리페닐메탄계, WO2002/011213호에 제시되는 아크릴산계 염료 등의 메틴계 염료나, 크산텐계, 아조계, 안트라퀴논계, 페릴렌계 등의 염료를 들 수 있다(문헌[M.K.Nazeeruddin, A.Kay, I.Rodicio, R.Humphry-Baker, E.Muller, P.Liska, N.Vlachopoulos, M.Gratzel, J. Am. Chem. Soc., 제115권, 6382쪽(1993년)] 참조). 염료를 2종 이상 이용하는 경우에는 염료를 반도체 박막에 차례로 흡착시킬 수도, 혼합 용해해서 흡착시킬 수도 있다.

- [106] 또한 본 발명에서 산화물 반도체 미립자의 박막에 염료를 담지할 때, 염료끼리의 결합을 방지하기 위해서 포섭 화합물의 존재하에서 염료를 담지하는 것이 좋다. 상기 포섭화합물로서는 데옥시콜산, 데히드로데옥시콜산, 케노데옥시콜산, 콜산메틸에스테르, 콜산나트륨 등의 콜산류, 폴리메틸렌옥사이드, 콜산 등의 스테로이드계 화합물, 크라운에테르,

사이클로텍스트린, 캘릭스아렌, 폴리에틸렌옥사이드 등을 사용할 수 있다.

- [107] 또한, 염료를 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 염료를 담지한 반도체 미립자 박막이 설치된 기판을 담그는 방법 등이 사용될 수 있다.

[108]

- [109] 또한 본 발명은 상기 염료감응 광전변환소자를 포함하는 것을 특징으로 하는 염료감응태양전지를 제공하는 바, 상기 화학식 1, 화학식 2 또는 화학식 3으로 표시되는 염료를 담지시킨 산화물 반도체 미립자를 이용한 염료증감 광전변환소자를 사용하는 것 이외에 종래 광전변환소자를 사용하여 태양전지를 제조하는 통상의 방법들이 적용될 수 있음은 물론이며, 구체적인 예로 상기 산화물 반도체 미립자에 화학식 1, 화학식 2 또는 화학식 3으로 표시되는 염료를 담지시킨 광전변환소자 전극(음극), 대전극(양극), 산화환원 전해질, 정공수송 재료 또는 p형 반도체 등으로 구성될 수 있다.

- [110] 바람직하게는, 본 발명의 염료감응태양전지의 구체적인 제조방법의 일례로는 전도성 투명 기판 위에 산화티타늄 페이스트를 코팅하는 단계, 페이스트가 코팅된 기판을 소성하여 산화티타늄 박막을 형성하는 단계, 산화티타늄 박막이 형성된 기판을 상기 화학식 1, 화학식 2 또는 화학식 3으로 표시되는 염료가 용해된 혼합용액에 함침시켜 염료가 흡착된 산화티타늄 필름 전극을 형성하는 단계, 그 상부에 대전극이 형성된 제2의 유리기판을 구비하는 단계, 제2 유리기판 및 대전극을 관통하는 홀(hole)을 형성하는 단계, 상기 대전극 및 상기 염료가 흡착된 산화티타늄 필름 전극 사이에 열가소성 고분자 필름을 두고, 가열 압착 공정을 실시하여 상기 대전극 및 산화티타늄 필름전극을 접합시키는 단계, 상기 홀을 통하여 대전극과 산화티타늄 필름 전극 사이의 열가소성 고분자 필름에 전해질을 주입하는 단계 및 상기 열가소성 고분자를 실링하는 단계를 통하여 제조될 수 있다.

- [111] 산화환원 전해질, 정공수송 재료, p형 반도체 등의 형태는 액체, 응고체(겔 및 겔상), 고체 등 일 수 있다. 액상의 것으로서는 산화환원 전해질, 용해염, 정공수송재료, p형 반도체 등을 각각 용매에 용해시킨 것이나 상온 용해염 등이, 응고체(겔 및 겔상)의 경우에는 이것들을 폴리머 매트릭스나 저분자 겔화제 등에 함유시킨 것 등을 각각 들 수 있다. 고체의 것으로서는 산화환원 전해질, 용해염, 정공수송재료, p형 반도체 등을 사용할 수 있다.

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

수 있다.

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

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

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

[116]

[117] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시하나, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 본 발명의 범위가 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[118]

[119] [실시예]

[120] 염료의 합성

[121] 모든 반응은 아르곤 분위기에서 진행되었고, 용매는 시그마-알드리치(Sigma-Aldrich)사에서 구입한 적합한 시약으로 증류되었다. 1H

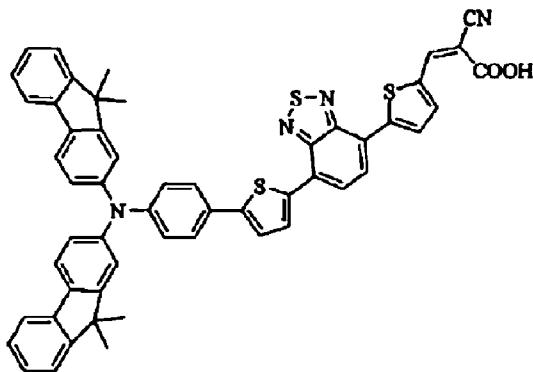
NMR 스펙트럼은 Varian Mercury 300 스펙트로미터로 측정하였다. 흡광 및 발광스펙트럼은 각각 Perkin-Elmer Lambda 2S UV-visible 스펙트로미터 및 Perkin LS 형광 스펙트로미터로 측정하였다.

[122]

[123] [실시예 1] 화합물 1a (JK-68)의 합성

[124] [화학식 1a]

[125]



[126]

[127] (1-1) 4,7-다이티오펜-2-일-벤조[1,2,5]티아다리아졸 (화합물 9a)

[128] 4,7-다이브로모-2,1,3-벤조티아다리아졸 (화합물 8) (2 g, 6.8 mmol) 및 트리부틸(2-티에닐)스타난 (5.2 mL, 16.4 mmol)을 건조 THF (50 mL)에 넣고 교반하면서 여기에 $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (97 mg, 2 몰%)을 첨가하였다. 혼합물을 질소 분위기 하에서 3시간 동안 환류하였다. 감압하에서 용매를 제거하고 잔사를 실리카겔 상에서 칼럼 크로마토그래피(CH_2Cl_2 :헥산=1:2, $R_f=0.32$)하여 정제한 후 에탄올로 재결정화하여 적색-오렌지색 침상의 표제 화합물을 얻었다(수율 88%).

[129] 융점 : 124-125°C

[130] ^1H NMR(CDCl_3) : δ 8.10 (d, 2H, $J = 2.4\text{Hz}$), 7.84 (s, 2H), 7.45 (d, 2H, $J = 4.5\text{Hz}$), 7.21 (dd, 2H, $J = 3.9$ 및 5.1Hz).

[131] ^{13}C NMR(CDCl_3) : δ 153.0, 139.8, 128.4, 127.9, 127.2, 126.4, 126.2.[132] $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{N}_2\text{S}_3$ 에 대한 이론치: C, 55.97; H, 2.68, 실측치: C, 55.78; H, 2.71.

[133]

[134] (1-2) 4-(5-브로모티오펜-2-일)-7-(티오펜-2-일)벤조[1,2,5]티아다리아졸 (화합물 4a)

[135] 4,7-다이-2-티에닐-2,1,3-벤조티아다리아졸 (화합물 9a) (350 mg, 1.17 mmol)을 아세트산 (50 mL)과 CH_2Cl_2 (50 mL)의 혼합물에 넣고 상온에서 교반하면서 여기에 NBS (229 mg, 1.28 mmol)를 소량으로 30분에 걸쳐 첨가하였다. 용액을 밤새 교반한 후, 혼합물을 물 (100 mL)에 붓고 분리된 유기층을 황산마그네슘으로 건조한 후 용매를 증발시켰다. 조생성물을 실리카겔 상에서 플래쉬 칼럼 크로마토그래피(CH_2Cl_2 :헥산=1:4, $R_f=0.46$)로 분리하여 오렌지색 분말의 표제 화합물을 얻었다(수율 70%).

- [136] 융점 : 126°C
- [137] ^1H NMR(CDCl_3) : δ 8.12 (d, 1H, $J = 3.3\text{Hz}$), 7.82 (m, 3H), 7.47 (d, 1H, $J = 5.1\text{Hz}$), 7.21 (dd, 1H, $J = 3.9$ 및 4.5Hz), 7.15 (d, 1H, $J = 3.9\text{Hz}$).
- [138] ^{13}C NMR(CDCl_3) : δ 152.6, 152.3, 140.8, 139.3, 130.8, 128.2, 127.8, 127.2, 127.1, 126.4, 125.7, 125.2, 125.0, 114.6.
- [139] $\text{C}_{14}\text{H}_7\text{BrN}_2\text{S}_3$ 에 대한 이론치: C, 44.33; H, 1.86, 실측치: C, 44.46; H, 2.00.
- [140]
- [141] (1-3) 비스(9,9-다이메틸-9H
-플루오렌-2-일)-[4-[5-(7-티오펜-2-일벤조[1,2,5]티아다리아졸-4-일)-티오펜-2-일]
-페닐}아민 (화합물 6a)
- [142] 화합물 4a (170 mg, 0.45 mmol) 비스(9,9-다이메틸-9H
-플루오렌-2-일)-[4-(4,4,5,5-테트라메틸-[1,3,2]-다이옥사보롤란-2-일)-페닐]아민
(화합물 5) (272 mg, 0.45 mmol), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (56 mg) 및 Na_2CO_3 (50 mg)을 톨루엔 (20 mL)과 에탄올 (20 mL)과 물 (20mL)의 혼합물에 용해시키고 얻어진 혼합물을 12시간 동안 환류하였다. 감압 조건 하에서 용매를 증발시킨 후 여기에 물 (50 mL)과 염화메틸렌 (50 mL)을 첨가하였다. 유기층을 분리하고 황산마그네슘으로 건조하였다. 용매를 감압 조건 하에서 제거하고 용리액으로서 CH_2Cl_2 를 사용하여 실리카겔 상에서 칼럼 크로마토그래피($R_f=0.63$)하여 표제 화합물을 얻었다(수율 68%).
- [143] 융점 : 137°C
- [144] ^1H NMR(CDCl_3) : δ 8.13 (d, 2H, $J = 3.3\text{Hz}$), 7.88 (s, 2H), 7.68-7.13 (m, 6H), 7.46-7.13 (m, 15H), 1.44 (s, 12H).
- [145] ^{13}C NMR(CDCl_3) : δ 155.3, 153.7, 152.8, 152.6, 147.9, 147.1, 145.7, 139.6, 139.1, 139.0, 137.8, 134.6, 134.2, 128.9, 128.2, 127.5, 127.2, 126.9, 126.7, 126.1, 126.0, 125.7, 125.2, 123.8, 123.5, 123.3, 122.7, 120.8, 119.6, 119.0, 47.0, 29.8.
- [146] $\text{C}_{50}\text{H}_{37}\text{N}_3\text{S}_3$ 에 대한 이론치: C, 77.38; H, 4.81, 실측치: C, 77.98; H, 4.84.
- [147]
- [148] (1-4) 5-[7-(5-[4-[비스(9,9-다이메틸-9H
-플루오렌-2-일)-아미노]페닐]티오펜-2-일)벤조[1,2,5]티아다리아졸-4-일]티오펜-2-카르보알데하이드 (화합물 7a)
- [149] 화합물 6a를 *N,N*-다이메틸포름아미드 (DMF, 5 mL)에 용해시킨 후 여기에 옥시염화인을 0°C에서 첨가하고 80°C에서 24시간 동안 교반하였다. 진공 하에서 DMF를 제거한 후, 반응혼합물을 아세트산나트륨으로 중화하고 염화메틸렌으로 추출하였다. 용리액으로서 염화메틸렌을 사용하여 조생성물을 칼럼 크로마토그래피($R_f=0.34$)로 정제하여 표제 화합물을 얻었다(수율 65%).
- [150] 융점 : 145°C
- [151] ^1H NMR(CDCl_3) : δ 9.97 (s, 1H), 8.20 (m, 2H), 8.01 (d, 1H, $J = 7.9\text{Hz}$), 7.91 (d, 1H, $J = 8.1\text{Hz}$), 7.84 (d, 1H, $J = 3.9\text{Hz}$), 7.68-7.59 (m, 6H), 7.42-7.12 (m, 13H), 1.43 (s,

12H).

[152] ^{13}C NMR(CDCl_3) : δ 182.2, 155.7, 155.1, 155.8, 147.4, 146.9, 145.1, 143.5, 143.1, 143.3, 142.7, 139.8, 138.2, 134.4, 130.2, 130.0, 129.1, 129.0, 128.2, 127.0, 126.7, 126.4, 125.7, 124.8, 123.6, 123.4, 122.4, 120.8, 119.5, 118.3, 46.7, 29.6.

[153] $\text{C}_{51}\text{H}_{37}\text{N}_3\text{OS}_3$ 에 대한 이론치: C, 76.18; H, 4.64, 실측치: C, 76.02; H, 4.50.

[154]

[155] (1-5) 3-{5-[7-(5-{4-[비스(9,9-다이메틸-9H-플루오렌-2-일)-아미노]페닐}티오펜-2-일)벤조[1,2,5]티아다리아졸-4-일]티오펜-2일}-2-시아노아크릴산 (화합물 1a, JK-68)

[156] 화합물 7a (48 mg, 0.06 mmol) 및 시아노아세트산 (10 mg, 0.12 mmol)의 혼합물을 진공 건조한 후, 여기에 CHCl_3 및 피페리딘을 첨가하고 15시간 동안 환류시켰다. 반응액에 물 (50 ml)을 첨가하고 유기층을 분리하여 황산마그네슘으로 건조시켰다. 이어, 감압 하에서 용매를 제거하고 실리카 겔 상에서 칼럼 크로마토그래피(CH_2Cl_2 :메탄올=6:1, $R_f=0.27$)하여 표제 화합물을 얻었다(수율 58%).

[157] 융점 : 290°C

[158] ^1H NMR($\text{DMSO}-d_6$) : δ 8.49 (s, 1H), 8.24-8.04 (m, 5H), 7.74-7.49 (m, 9H), 7.31 (m, 6H), 7.10 (m, 4H), 1.37 (s, 12H).

[159] ^{13}C NMR($\text{DMSO}-d_6$) : δ 169.9, 163.1, 154.9, 153.2, 151.7, 151.5, 147.3, 146.4, 145.7, 143.5, 140.9, 138.4, 138.2, 136.6, 135.6, 134.2, 129.6, 129.4, 127.8, 127.1, 127.0, 126.8, 126.5, 126.0, 125.0, 124.1, 123.7, 123.3, 123.2, 122.7, 121.3, 119.7, 119.1, 118.7, 46.5, 26.7.

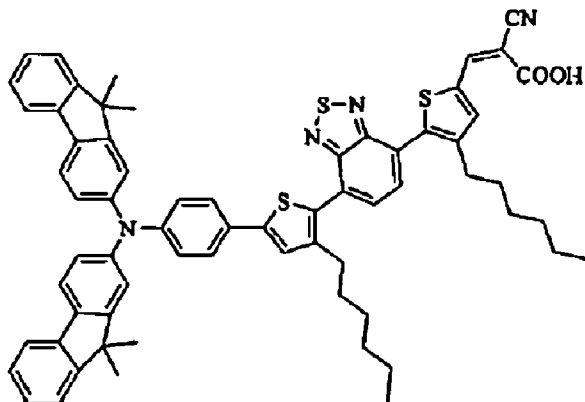
[160] $\text{C}_{54}\text{H}_{38}\text{N}_4\text{O}_2\text{S}_3$ 에 대한 이론치: C, 74.46; H, 4.40, 실측치: C, 74.11; H, 4.30.

[161]

[162] [실시예 2] 화합물 1b (JK-69)의 합성

[163] [화합물 1b]

[164]



[165]

[166] (2-1) 4,7-비스-(3-헥실티오펜-2-일)벤조[1,2,5]티아다리아졸 (화합물 9b)

- [167] 4,7-다이브로모-2,1,3-벤조티아다리아졸 (화합물 8) (673 mg, 2.3 mmol) 및 2-(3-헥실티오펜-2-일)-4,4,5,5-테트라메틸-[1,3,2]-다이옥사보롤란 (1.35 g, 4.59 mmol), Pd(PPh₃)₄ (266 mg, 5 몰%) 및 Na₂CO₃ (488 mg, 4.6 mmol)을 톨루엔 (30 mL)과 에탄올 (20 mL)과 물 (20mL)의 혼합물에 용해시키고 얻어진 혼합물을 20시간 동안 환류하였다. 감압 조건 하에서 용매를 증발시킨 후 여기에 물 (50 mL)과 염화메틸렌 (50 mL)을 첨가하였다. 유기층을 분리하고 황산마그네슘으로 건조하였다. 용매를 감압 조건 하에서 제거하고 실리카겔 상에서 칼럼 크로마토그래피(CH₂Cl₂:헥산=1:2, R_f=0.41)하여 표제 화합물을 얻었다(수율 70%).
- [168] 융점 : 124-125°C
- [169] ¹H NMR(CDCl₃) : δ 7.64 (s, 2H), 7.44 (d, 2H, *J* = 5.7Hz), 7.10 (d, 2H, *J* = 5.1Hz), 2.66 (t, 4H, *J* = 7.8Hz), 1.62 (m, 2H), 1.20 (m, 12H), 0.80 (t, 6H, *J* = 6.9Hz).
- [170] ¹³C NMR(CDCl₃) : δ 154.4, 141.8, 132.3, 130.0, 129.4, 127.6, 126.0, 31.7, 30.8, 29.5, 29.2, 22.7, 14.2.
- [171] C₂₆H₃₂N₂S₃에 대한 이론치: C, 66.62; H, 6.88, 실측치: C, 66.76; H, 6.43.
- [172]
- [173] (2-2)
4-(5-브로모-3-헥실티오펜-2-일)-7-(3-헥실티오펜-2-일)벤조[1,2,5]티아다리아졸 (화합물 4b)
- [174] 화합물 9a 대신에 화합물 9b를 사용하여 상기 실시예 1의 (1-2)와 동일한 방법으로 표제 화합물을 얻었다(수율 56%).
- [175] 융점 : 126°C
- [176] ¹H NMR(CDCl₃) : δ 7.63 (m, 2H), 7.44 (d, 1H, *J* = 5.1Hz), 7.11 (d, 1H, *J* = 4.5Hz), 7.07 (d, 1H, *J* = 1.2Hz), 2.65 (m, 4H), 1.61 (m, 4H), 1.21 (m, 12H), 0.81 (m, 6H).
- [177] ¹³C NMR(CDCl₃) : δ 154.2, 153.9, 142.3, 141.8, 133.8, 132.0, 131.9, 129.8, 129.2, 127.9, 126.1, 126.0, 113.0, 31.6, 31.5, 30.7, 30.5, 29.4, 29.1, 29.0, 22.5, 14.1.
- [178] C₂₆H₃₁BrN₂S₃에 대한 이론치: C, 57.02; H, 5.71, 실측치: C, 56.90; H, 5.53.
- [179]
- [180] (2-3) 비스(9,9-다이메틸-9H-플루오렌-2-일)-(4-{4-헥실-5-[7-(3-헥실티오펜-2-일)벤조[1,2,5]티아다리아졸-4-일]-티오펜-2-일}페닐)아민 (화합물 6b)
- [181] 화합물 4a 대신에 화합물 4b를 사용하여 상기 실시예 1의 (1-3)과 동일한 방법으로 표제 화합물을 얻었다(수율 71%).
- [182] 융점 : 100°C
- [183] ¹H NMR(CDCl₃) : δ 7.74-7.64 (m, 8H), 7.50-7.16 (m, 15H), 2.76 (m, 4H), 1.74 (m, 4H), 1.51 (s, 12H), 1.29 (m, 12H), 0.90 (m, 6H).
- [184] ¹³C NMR(CDCl₃) : δ 155.2, 154.4, 154.2, 153.6, 147.6, 147.1, 144.5, 142.9, 141.7, 139.0, 134.4, 132.3, 131.1, 130.0, 129.6, 129.3, 128.5, 127.5, 127.3, 127.1, 126.6,

126.0, 124.7, 123.9, 123.4, 122.6, 120.8, 119.5, 118.8, 46.9, 31.7, 30.8, 29.8, 29.5, 29.2, 29.1, 27.1, 22.7, 22.6, 14.2, 14.1.

[185] $C_{62}H_{61}N_3S_3$ 에 대한 이론치: C, 78.85; H, 6.51, 실측치: C, 78.69; H, 6.88.

[186]

[187] (2-4) 5-[7-(5-{4-[비스(9,9-다이메틸-9H-플루오렌-2-일)-아미노]페닐}-3-헥실티오펜-2-일)벤조[1,2,5]티아다이하졸-4-일]-4-헥실티오펜-2-카브알데하이드 (화합물 7b)

[188] 화합물 6a와 과량의 옥시염화인(10 당량) 대신에 화합물 6b를 사용하여 상기 실시예 1의 (1-4)와 동일한 방법으로 표제 화합물을 얻었다(수율 60%).

[189] 융점 : 93°C

[190] 1H NMR($CDCl_3$) : δ 9.96 (s, 1H), 7.79-7.13 (m, 22H), 2.70 (m, 4H), 1.66 (m, 4H), 1.44 (s, 12H), 1.25 (m, 12H), 0.87 (m, 6H).

[191] ^{13}C NMR($CDCl_3$) : δ 183.1, 155.2, 154.1, 153.8, 153.7, 147.8, 147.1, 145.1, 143.4, 143.2, 143.0, 142.7, 139.0, 138.0, 134.5, 130.6, 130.5, 129.2, 129.1, 128.3, 127.2, 126.7, 126.6, 125.7, 124.9, 123.8, 123.5, 122.6, 120.8, 119.6, 118.9, 47.0, 31.7, 31.6, 30.8, 30.5, 29.9, 29.5, 29.3, 29.1, 27.2, 22.7, 22.6, 14.2, 14.1.

[192] $C_{63}H_{61}N_3OS_3$ 에 대한 이론치: C, 77.82; H, 6.32, 실측치: C, 77.87; H, 6.43.

[193]

[194] (2-5) 3-{5-[7-(5-{4-[비스(9,9-다이메틸-9H-플루오렌-2-일)-아미노]페닐}-(3-헥실티오펜-2-일)벤조[1,2,5]티아다이하졸-4-일]-4-헥실티오펜-2일}-2-시아노아크릴산 (화합물 1b, JK-69)

[195] 화합물 7a 대신에 화합물 7b를 사용하여 상기 실시예 1의 (1-5)와 동일한 방법으로 표제 화합물을 얻었다(수율 64%).

[196] 융점 : 224°C

[197] 1H NMR($DMSO-d_6$) : δ 8.32 (s, 1H), 7.75-7.11 (m, 22H), 3.42 (m, 4H), 2.45 (m, 4H), 1.36 (s, 12H), 1.10 (m, 12H), 0.71 (m, 6H).

[198] ^{13}C NMR($DMSO-d_6$) : δ 168.5, 162.7, 155.1, 153.5, 151.6, 151.3, 147.7, 146.4, 145.5, 143.3, 140.6, 138.0, 137.7, 136.5, 135.8, 134.1, 129.6, 129.3, 127.3, 127.1, 126.9, 126.8, 126.3, 126.0, 124.9, 124.0, 123.6, 123.1, 123.0, 122.7, 121.8, 120.0, 118.9, 117.7, 47.5, 33.7, 32.6, 30.7, 30.5, 30.0, 29.6, 29.2, 29.1, 27.0, 22.0, 21.6, 13.9, 13.8.

[199] $C_{66}H_{62}N_4O_2S_3$ 에 대한 이론치: C, 76.26; H, 6.01, 실측치: C, 76.61; H, 6.31.

[200]

[201] [실시예 3] 염료감응태양전지의 제조

[202] 본 발명에 따른 염료 화합물의 전류-전압 특성을 평가하기 위해, 10+4 μm TiO_2 이중층을 이용하여 태양전지를 제조하였다. TiO_2 페이스트(Solaronix, Ti-Nanoxide T/SP)를 불소-도핑된 주석 산화물(FTO) 유리기판 위에 스크린 프린팅하여 10 μm 두께의 제1 TiO_2 투명층을 제조하고, 광산란을 위해 다른

페이스트(CCIC, PST-400C)로 4 μm 두께의 제2 TiO_2 산란층을 제조하였다. 이 TiO_2 전극을 70 $^{\circ}\text{C}$ 에서 30분간 40 mM TiCl_4 용액으로 처리하고 500 $^{\circ}\text{C}$ 에서 30분간 소결하였다. 이어, 이 TiO_2 전극을 상기 실시예 1 및 2에서 제조된 본 발명의 염료 화합물 JK-68 용액 (10 mM의 케노디옥시콜산 함유 테트라하이드로푸란 중에 0.3 mM 염료) 및 JK-69 용액 (테트라하이드로푸란 중에 0.3 mM 염료) 각각에 침식시킨 후, 상온에서 24시간동안 방치하였다. 염료-흡착된 TiO_2 전극과 백금-대전극 사이에 스페이서로서 고온용융 필름(Surlyn)을 놓고 80 $^{\circ}\text{C}$ 로 가열하여 밀봉된 샌드위치형 전지를 조합하였다. 전해질 용액으로는 3-메톡시프로피오니트릴(MPN) 중에 1,2-다이메틸-*n*-프로필이미다졸리움 아이오다이드(DMPIImI) (0.6M), I_2 (0.1M), NMBI (0.5M) 및 폴리(비닐리덴플루오라이드-코-헥사플루오로)프로필렌(PVDF-HFP) (5 중량%)을 용해시킨 것을 사용하였다.

[203]

[204] [시험예] 실시예에서 제조된 염료 및 이를 포함하는 염료감응태양전지의 물성 측정

[205] 상기 실시예 1 및 2에서 제조된 유기염료의 물성을 측정하여 도 1 내지 3에, 상기 유기염료를 포함하는 염료감응태양전지의 물성을 측정하여 도 4 내지 7에 나타내었으며, 그 결과를 하기 표 1에도 정리하여 나타내었다.

[206] 표 1

염료	$\lambda_{\text{abs}}^{\text{a}}/\text{nm}(\epsilon/\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1})$	$E_{\text{OX}}^{\text{b}}/\text{V}$ Đ	$E_{0-0}^{\text{c}}/\text{V}$	$E_{\text{LUMO}}^{\text{d}}/\text{V}$	$J_{\text{SC}}/\text{mAcm}^{-2}$ Đ	V_{OC}/V	FF	$\eta^{\text{e}}(\%)$
JK-68 Đ	534(19740);374(36690)	0.98	1.93	-0.95	9.58	0.643	75.54	4.66
JK-69 Đ	468(19290);370(72000)	1.08	2.07	-0.99	12.03	0.720	76.19	6.61

a: 에탄올 용액 중에서 측정한 흡광 스펙트럼 b: 0.1M (*n*-C₄H₉)₄NPF₆과 함께 CH₃CN 중에서 측정한 (50 mVs⁻¹의 스캔 속도) TiO_2 상에 담지된 염료의 NHE(일반 수소 전극) 대비 산화 포텐셜 c: 에탄올 중에서의 흡광 스펙트럼과 발광 스펙트럼의 교차점 d: $E_{\text{OX}} - E_{0-0}$ 으로부터 산출된 값 e: 0.18 cm² 작업면적에 대해서 측정된 DSSC의 성능

[207]

[208] 실시예 1 및 2에서 제조된 염료 JK-68 및 JK-69 각각의 테트라하이드로푸란(THF) 중에서 측정된 흡광 및 발광 스펙트럼을 도 1에 나타내었다. JK-68의 흡광 스펙트럼은 공액 시스템의 π - π 전이에 기인하여

534nm 및 374nm에서 2개의 최대 흡광 피크를 보여주며, 티오펜 상에 핵실기를 갖는 JK-69의 경우는 468nm 및 370nm에서 최대 흡광 피크를 보여준다. 이처럼, JK-69와 비교해 볼 때 JK-68은 상당한 레드 쉬프트를 보여주며, 염료 JK-68 및 JK-69 각각을 TiO_2 전극에 흡착시킨 경우에도 상기와 유사한 레드 쉬프트를 보여준다.

- [209] 실시예 1 및 2에서 제조된 염료 JK-68 및 JK-69 각각에 대해서 B3LYP/3-21G에 대한 TD-DFT로 산출된 최적 구조를 도 2에 나타내었다 (a) JK-69 및 b) JK-68). JK-68의 기저 상태 구조는 *N,N*-비스(9,9-다이메틸플루오렌-2-일)아닐린과 티에닐 유닛 사이에 20.6도 트위스트(twist)를 가지며, 티에닐과 벤조티아디아아졸 유닛 사이에 5.8도의 이면각을 갖는다. JK-69의 경우는 각각 21.2도와 44.4도의 트위스트 각을 갖는다.
- [210] 따라서, JK-69와 비교해 볼 때 JK-68의 상당한 레드 쉬프트는 전체 공액 시스템에 걸친 위치 이동에 기인하는 것으로 판단된다.
- [211] 실시예 1 및 2에서 제조된 염료 JK-68 및 JK-69 각각에 대해서 B3LYP/3-21G를 이용하여 산출된 기하학적 형태를 HOMO 및 LUMO의 아이소밀도(isodensity) 표면 플롯으로서 도 3에 나타내었다 (a) JK-68 및 b) JK-69).
- [212] 또한, 실시예 3에서 제조된 DSSC (3-메톡시프로피오니트릴(MPN) 중에 용해된, 1,2-다이메틸-*n*-프로필이미다졸리움 아이오다이드(DMPImI) (0.6M), I_2 (0.1M), NMBI (0.5M) 및 폴리(비닐리덴플루오라이드-*코*-헥사플루오로)프로필렌(PVDF-HFP) (5 중량%)를 포함하는 중합체 겔 전해질 사용)의 광전지 성능(단색 입사 광자-대-전류 변환 효율(IPCEs)의 스펙트럼) 및 광전류 밀도-전압(J-V) 곡선을 도 4에 나타내었다. JK-68 및 JK-69 염료 각각을 함유하는 태양전지는 9.58 및 12.03 mA cm^{-2} 의 단회로 광전류 밀도(J_{sc}), 0.643 및 0.720 V의 오픈회로전압(V_{oc}), 0.75 및 0.76의 충전인자(fill factor) 및 4.66 및 6.61%의 광전기 변환효율을 나타낸다. JK-69의 광전기 변환효율 6.61%는 이제까지 보고된 6.1% 보다 훨씬 더 높은 것이며, 이러한 JK-69의 높은 광전기 변환효율 및 높은 오픈회로전압 등은 티오펜 유닛에 치환된 핵실기의 도입에 기인한 것이다.
- [213] 실시예 3에서 제조된 DSSC (MPN 중에 용해된, DMPImI (0.6M), I_2 (0.1M), NMBI (0.5M) 및 PVDF-HFP (5 중량%)를 포함하는 중합체 겔 전해질 사용)를 가속화된 에이징 조건(60°C, 과도한 가시광 조사 - AM 1.5G, 100 mWcm^{-2}) 하에서 1000시간 동안 유지시키면서 시간에 따른 단회로 광전류 밀도(J_{sc}), 오픈회로전압(V_{oc}), 충전인자(fill factor) 및 광전기 변환효율 각각의 변화를 측정하여 도 5에 나타내었다 (▲: JK-68, ■: JK-69). 이때, 조명을 비추는 동안 420nm 컷오프(cut-off) 필터를 전지 표면 위에 위치시켰다. 도 5로부터 알 수 있듯이, JK-69를 포함하는 전지의 경우 월등하게 우수한 장기간 안정성을 나타내었다.
- [214] 실시예 3에서 제조된 DSSC (비교를 위해, 종래의 염료인 JK-2를 포함하는

염료감응태양전지도 제조하여 비교)의 전자 방출계수(a) 및 수명(b)을 측정하여 도 6에 나타내었다.

- [215] 또한, 실시예 3에서 제조된 DSSC (비교를 위해, 종래의 염료인 JK-2를 포함하는 염료감응태양전지도 제조하여 비교)의 전기화학 임피던스(impedance) 스펙트럼을 명조건(조명 100 mWcm^{-2})(a) 및 암조건(b) 하에서 측정하여 도 7에 나타내었다.

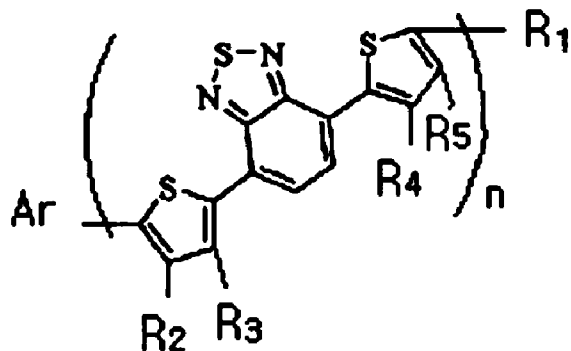
- [216] 상기 다양한 결과들로부터 알 수 있듯이, 낮은 밴드갭 발색부를 함유하는 본 발명의 신규 염료는 우수한 몰흡광계수, J_{sc} (단회로 광전류 밀도), 광전기 변환효율 및 안정성을 나타내어 태양전지의 효율을 크게 향상시킬 수 있다. 특히, JK-69에 근거한 태양전지는 현저히 우수한 광전기 변환효율 및 안정성을 나타낸다.

산업상 이용가능성

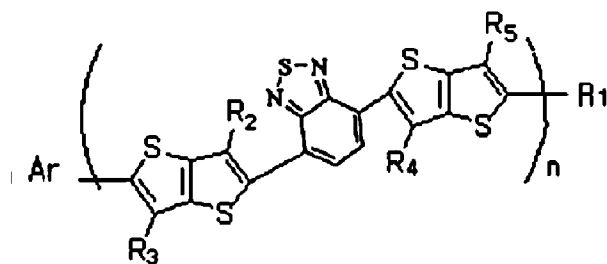
- [217] 본 발명의 신규한 티오펜계 염료는 종래의 금속 착체 염료 및 유기염료보다 향상된 광전지 성능, 즉 높은 몰흡광계수, J_{sc} (단회로 광전류 밀도) 및 광전기 변환효율을 나타내고 우수한 안정성을 가져 태양전지의 효율을 크게 향상시킬 수 있다.

청구범위

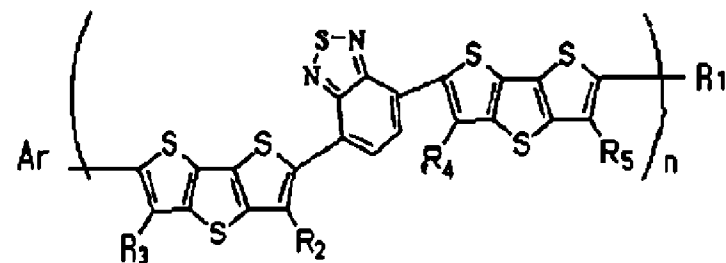
- [1] 하기 화학식 1 내지 3 중 어느 하나의 구조로 표시되는 티오펜계 염료:
[화학식 1]



[화학식 2]

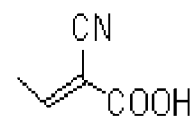


[화학식 3]

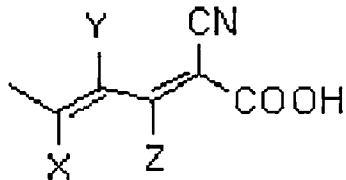


상기 식에서,

R₁은



또는



이고, 상기 X, Y 및 Z는 각각 독립적으로 수소 또는 C_{1-30} 의 알킬, 알콕시 또는 헤테로알콕시이고;

R_2 , R_3 , R_4 및 R_5 는 각각 독립적으로 수소, 할로젠, 아미드, 시아노, 하이드록실, 니트로, 아실, C_{1-30} 알킬, C_{1-30} 알콕시, C_{1-30} 알킬카보닐 또는 C_{6-20} 아릴이며, C_{1-30} 알콕시인 경우 R_2 와 R_3 , 또는 R_4 와 R_5 는서로 결합하여 산소-함유 헤테로환을 형성할 수 있고;

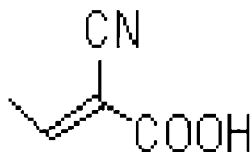
Ar은 C_{1-50} 의 알킬, 알콕시, 할로젠, 아미드, 시아노, 하이드록실, 니트로, 아실, 아릴 또는 헤테로아릴기로 치환되거나 치환되지 않은 C_{1-50} 의 알킬, 아릴, 알콕시 또는 헤테로아릴이며;

n은 1 내지 10의 정수이다.

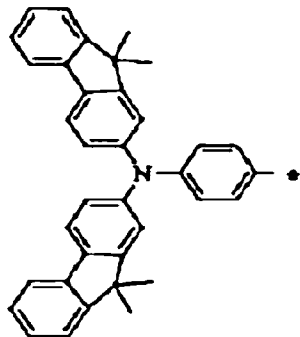
[2]

제1항에 있어서,

상기 R_1 이



이고, R_2 , R_3 , R_4 및 R_5 가 각각 독립적으로 수소 또는 C_{4-10} 알킬이고, Ar이



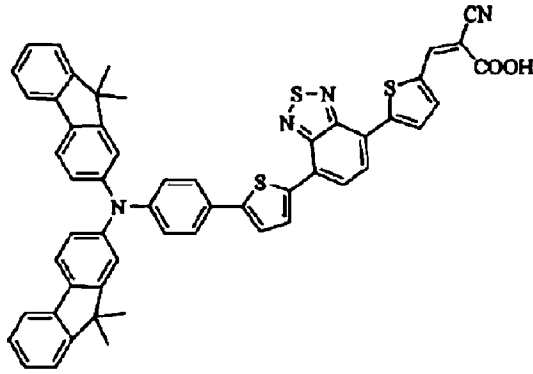
이고, n이 1인 것을 특징으로 하는 티오펜계 염료.

[3]

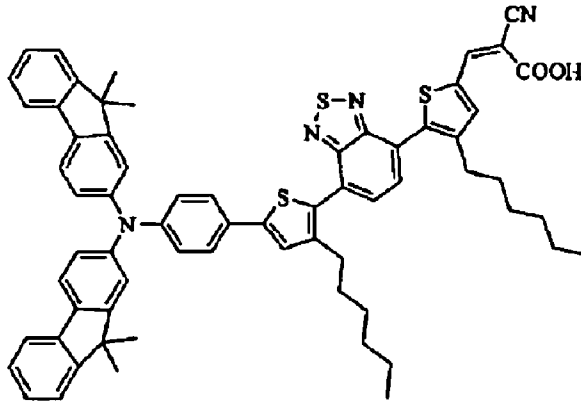
제1항에 있어서,

상기 염료가 하기 화학식 1a 또는 1b의 화합물인 것을 특징으로 하는, 티오펜계 염료:

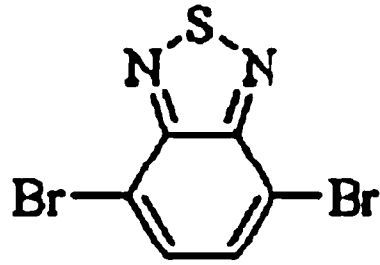
[화학식 1a]



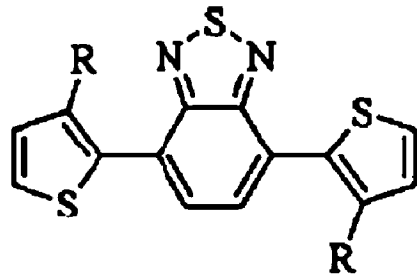
[화학식 1b]



- [4] (1) 하기 화학식 8의 화합물을 스타닐티오펜 또는 2-(3-헥실티오펜-2-일)-4,4,5,5-테트라메틸[1,3,2]다이옥사보롤란과 스틸(Stille) 또는 스즈끼(Suzuki) 커플링 반응시켜 하기 화학식 9a 또는 9b의 화합물을 제조하고,
- (2) 화학식 9a 또는 9b의 화합물을 유기용매 중에서 N-브로모숙신이미드와 반응시켜 브롬화하여 하기 화학식 4a 또는 4b의 화합물을 제조하고,
- (3) 화학식 4a 또는 4b의 화합물을 하기 화학식 5의 화합물과 스즈끼 커플링 반응시켜 하기 화학식 6a 또는 6b의 화합물을 제조하고,
- (4) 화학식 6a 또는 6b의 화합물을 빌스마이어-헤크(Vilsmeier-Haack) 반응에 의해 알데하이드화하여 하기 화학식 7a 또는 7b의 화합물을 제조하고,
- (5) 화학식 7a 또는 7b의 화합물을 클로로포름 중에서 피페리딘 존재 하에서 시아노아세트산과 반응시키는 것을 포함하는 화학식 1a 또는 1b로 표시되는 염료의 제조방법:
- [화학식 8]

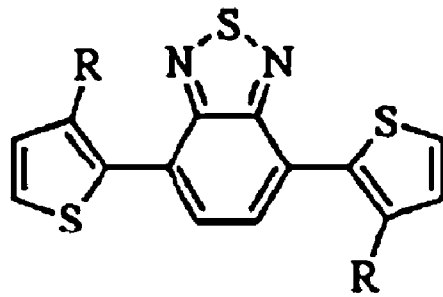


[화학식 9a]



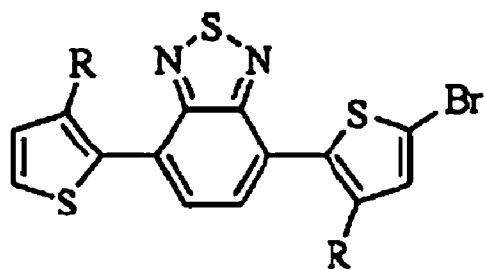
(R = H)

[화학식 9b]



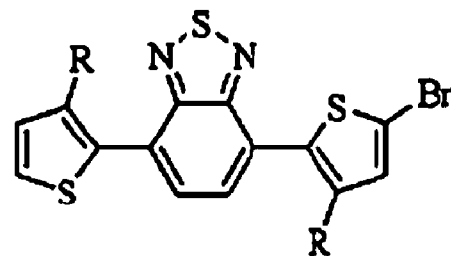
(R = 헥실)

[화학식 4a]



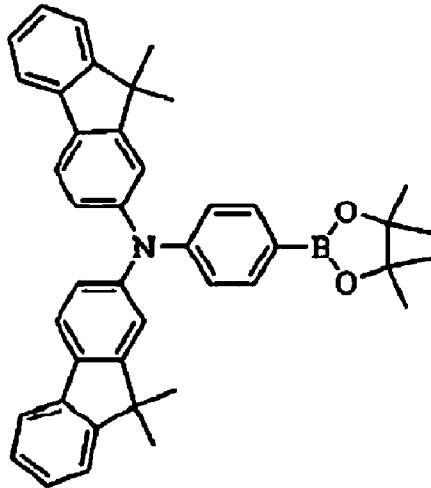
(R = H)

[화학식 4b]

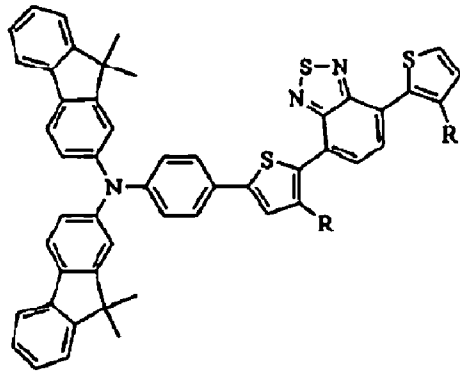


(R = 헥실)

[화학식 5]

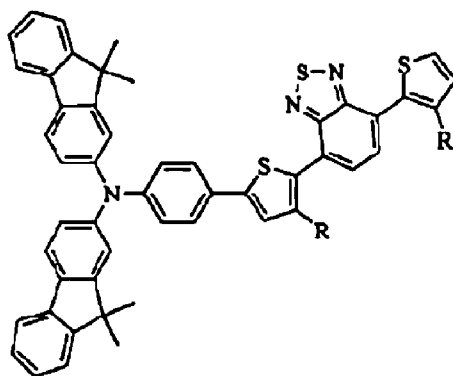


[화학식 6a]



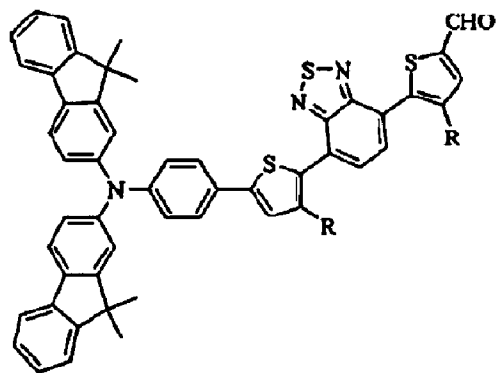
(R = H)

[화학식 6b]



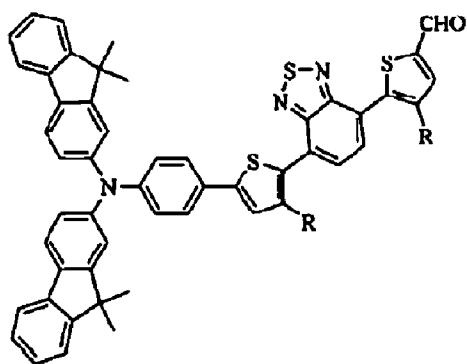
(R = 헥실)

[화학식 7a]



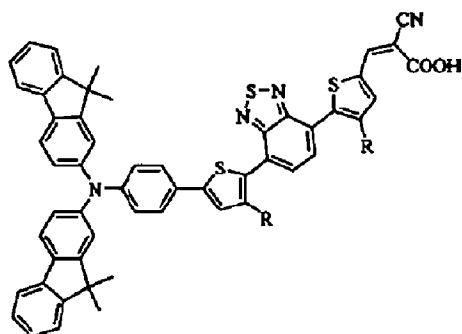
(R = H)

[화학식 7b]



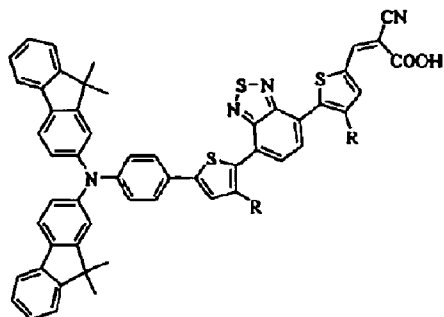
(R = 헥실)

[화학식 1a]



(R = H)

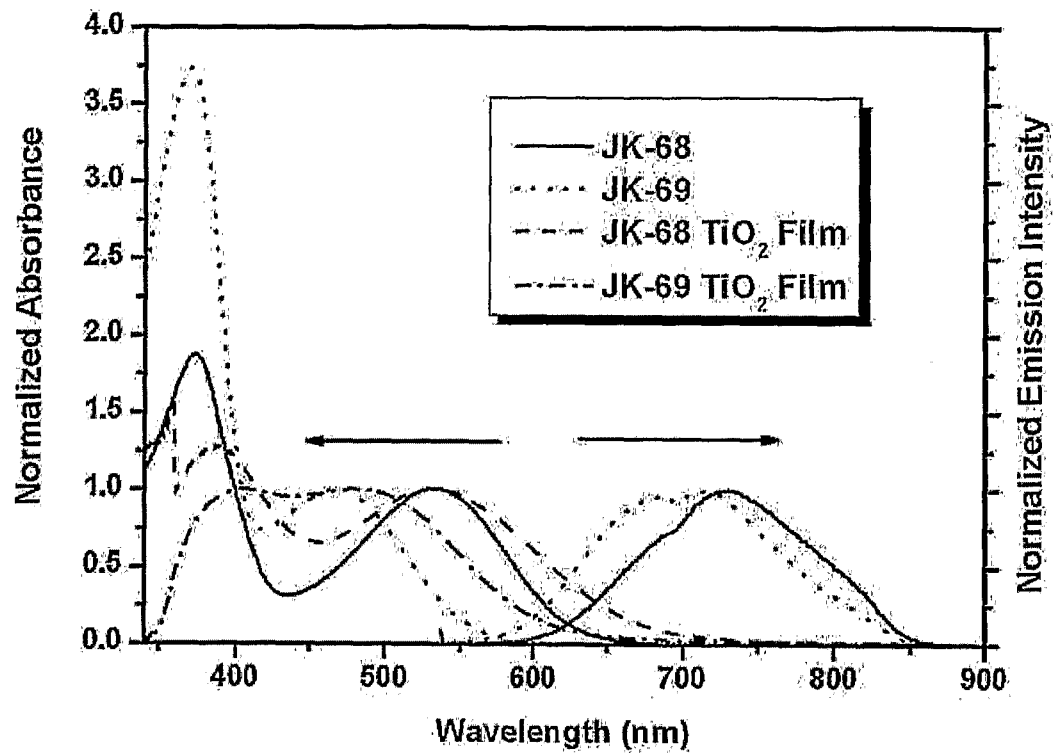
[화학식 1b]



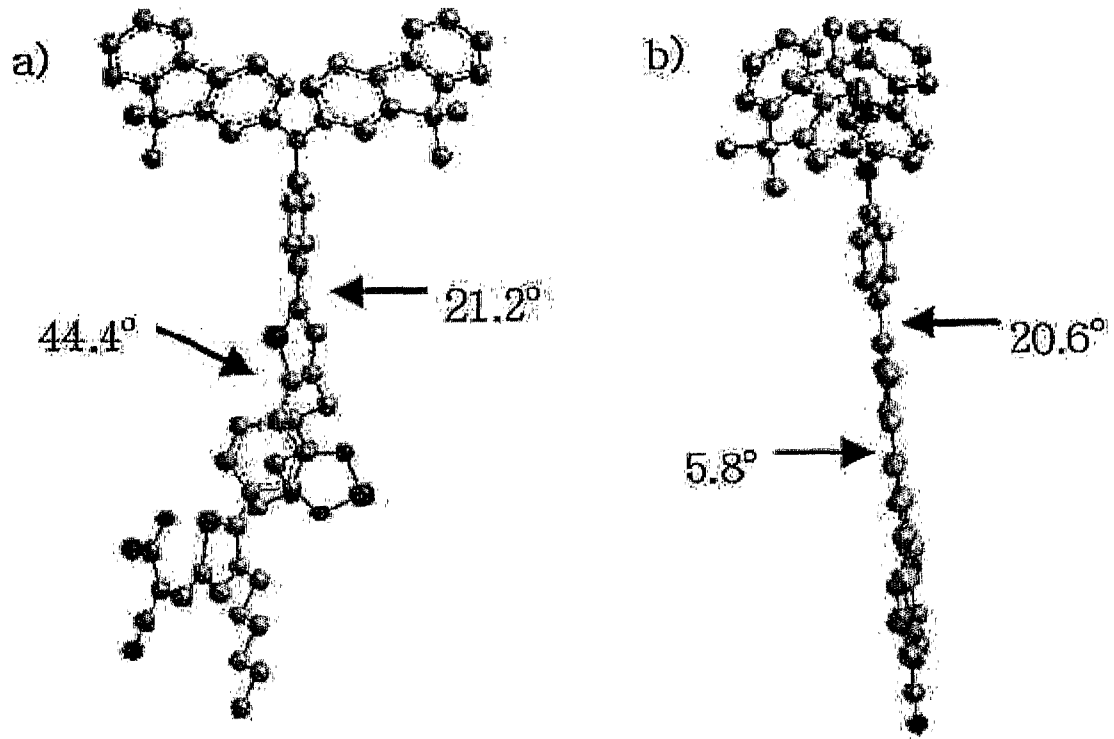
(R = 헥실)

- [5] 제4항에 있어서,
상기 단계 (2)에 사용되는 유기용매가 아세트산과 다이클로로메틸의
혼합물인 것을 특징으로 하는 염료의 제조방법.
- [6] 제1항의 티오펜계 염료를 담지시킨 산화물 반도체 미립자를 포함하는 것을
특징으로 하는 염료증감 광전변환소자.
- [7] 제6항에 있어서,
포섭화합물의 존재 하에서, 상기 산화물 반도체 미립자에 티오펜계 염료를
담지시킨 것을 특징으로 하는 염료증감 광전변환소자.
- [8] 제7항에 있어서,
상기 산화물 반도체 미립자가 이산화티탄을 필수성분으로 포함하는 것을
특징으로 하는 염료증감 광전변환소자.
- [9] 제7항에 있어서,
상기 산화물 반도체 미립자가 평균 입경이 1 - 500 nm인 것을 특징으로
하는 염료증감 광전변환소자.
- [10] 제6항의 염료증감 광전변환소자를 전극으로서 포함하는 것을 특징으로
하는 염료감응태양전지.
- [11] 제10항에 있어서,
상기 염료감응태양전지가, 전도성 투명 기판 위에 산화티타늄 페이스트를
코팅하는 단계, 페이스트가 코팅된 기판을 소성하여 산화티타늄 박막을
형성하는 단계, 산화티타늄 박막이 형성된 기판을 화학식 1, 화학식 2 또는
화학식 3으로 표시되는 염료가 용해된 혼합용액에 함침시켜 염료가 흡착된
산화티타늄 필름 전극을 형성하는 단계, 그 상부에 대전극이 형성된 제2의
유리기판을 구비하는 단계, 제2 유리기판 및 대전극을 관통하는 홀(hole)을
형성하는 단계, 상기 대전극 및 상기 염료가 흡착된 산화티타늄 필름 전극
사이에 열가소성 고분자 필름을 두고, 가열 압착 공정을 실시하여 상기
대전극 및 산화티타늄 필름 전극을 접합시키는 단계, 상기 홀을 통하여
대전극과 산화티타늄 필름 전극 사이의 열가소성 고분자 필름에 전해질을
주입하는 단계, 및 상기 열가소성 고분자를 실링하는 단계를 통하여
제조되는 것을 특징으로 하는 염료감응태양전지.

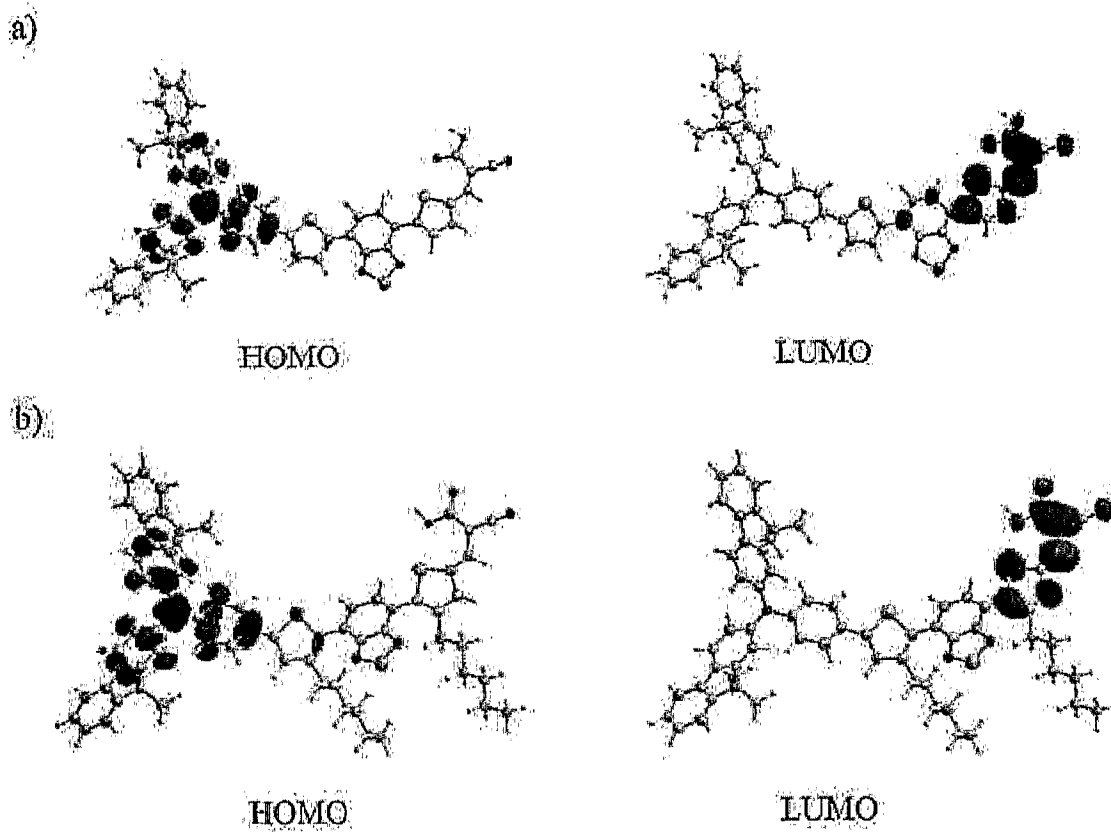
[Fig. 1]



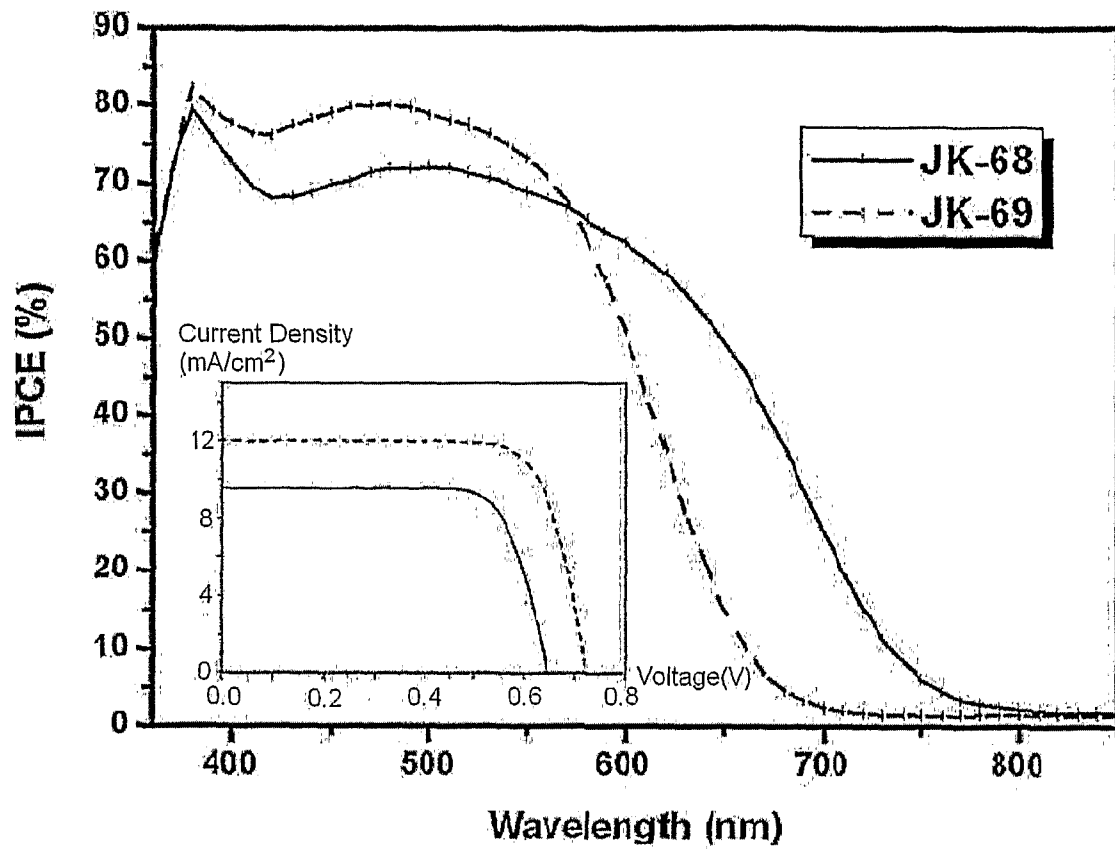
[Fig. 2]



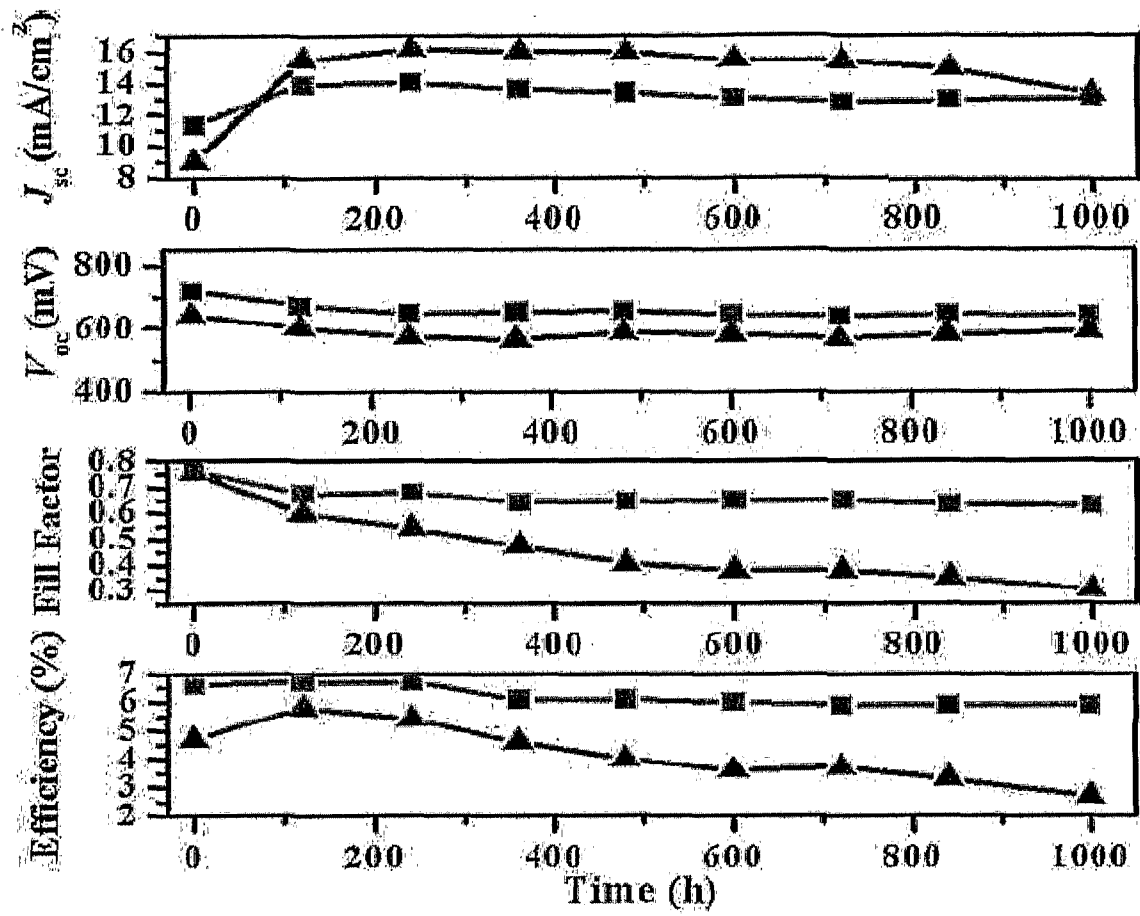
[Fig. 3]



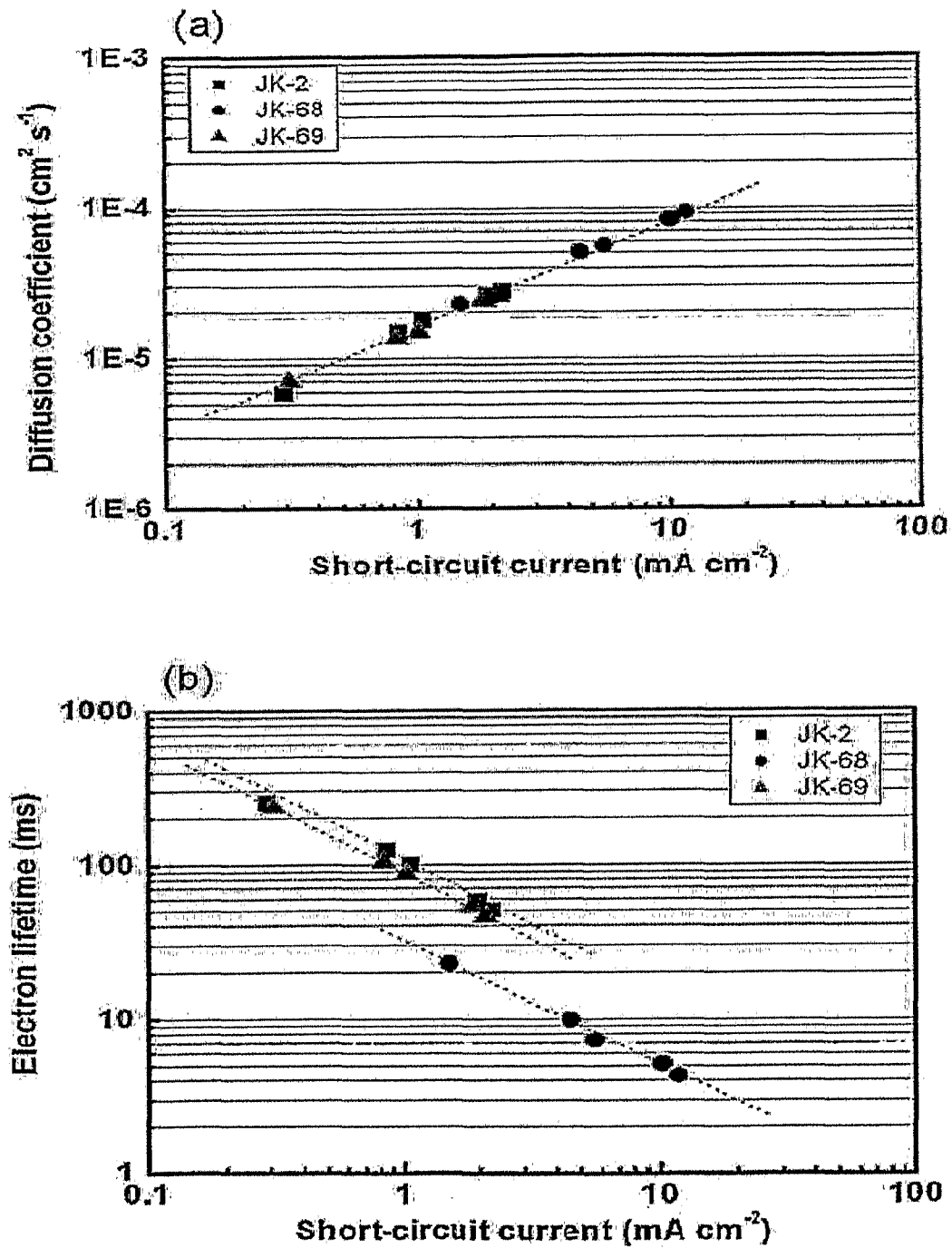
[Fig. 4]



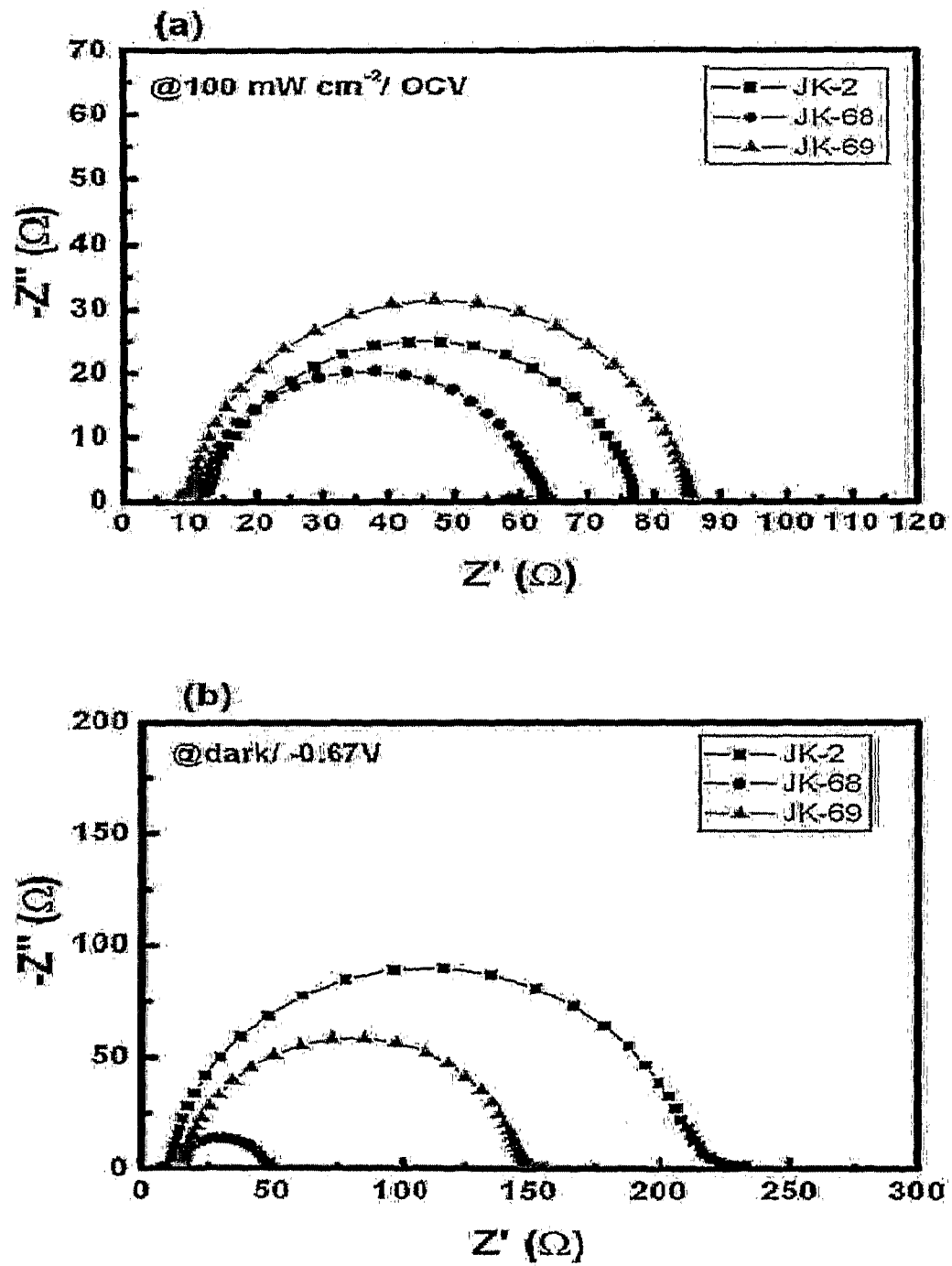
[Fig. 5]



[Fig. 6]



[Fig. 7]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2009/001475**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER****C09B 29/045(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)

IPC C09B 29/045

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 since 1975

Japanese Utility models and applications for Utility models since 1975

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

e-KOMPASS (KIPO internal) benzothiadiazol, thiophene, dye-sensitized solar cell

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 6353083 B1 (MICHAEL INBASEKARAN et al.) 05 March 2002 See abstract, the claims	1-10
A	US 2004/0229925 A1 (CHUNMING ZHANG) 18 November 2004 See abstract, the claims	1-10
A	US 4017313 A (HARRIS DALE HARTZLER) 12 April 1977 See abstract, the claims	1-10
A	KR 2008-18238 A (KYE, KWANG YEOL) 27 February 2008 See abstract, the claims, the figures	1-10



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

"T" 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

26 NOVEMBER 2009 (26.11.2009)

Date of mailing of the international search report

26 NOVEMBER 2009 (26.11.2009)

Name and mailing address of the ISA/

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/KR2009/001475

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 06353083 B1	05.03.2002	NONE	
US 2004-229925 A1	18.11.2004	US 07217824 B2	15.05.2007
US 04017313 A	12.04.1977	NONE	
KR 10-2008-0018238 A	27.02.2008	KR 10-2008-0019669 A	04.03.2008
		KR 10-2008-0039863 A	07.05.2008
		KR 10-2009-0086032 A	10.08.2009
		WO 2009-099302 A2	13.08.2009
		WO 2009-099302 A3	13.08.2009

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C09B 29/045(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)
IPC C09B 29/045

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

1975년 이후 한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보
1975년 이후 일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

e-KOMPASS (특허청 내부검색시스템) 벤조티아다이하졸, 티오펜, 염료감응태양전지

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	US 6353083 B1 (MICHAEL INBASEKARAN et al.) 05 March 2002 요약, 청구항 참조	1-10
A	US 2004/0229925 A1 (CHUNMING ZHANG) 18 November 2004 요약, 청구항 참조	1-10
A	US 4017313 A (HARRIS DALE HARTZLER) 12 April 1977 요약, 청구항 참조	1-10
A	KR 2008-18238 A (KYE, KWANG YEOL) 27 February 2008 요약, 청구항, 도면 참조	1-10

☐ 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

2009년 11월 26일 (26.11.2009)

국제조사보고서 발송일

2009년 11월 26일 (26.11.2009)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

 대한민국 특허청
(302-701) 대전광역시 서구 선사로 139,
정부대전청사
팩스 번호 82-42-472-7140

심사관

조호정

전화번호 82-42-481-5587



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
US 06353083 B1	05.03.2002	없음	
US 2004-229925 A1	18.11.2004	US 07217824 B2	15.05.2007
US 04017313 A	12.04.1977	없음	
KR 10-2008-0018238 A	27.02.2008	KR 10-2008-0019669 A	04.03.2008
		KR 10-2008-0039863 A	07.05.2008
		KR 10-2009-0086032 A	10.08.2009
		WO 2009-099302 A2	13.08.2009
		WO 2009-099302 A3	13.08.2009
-----//-----			