



- (51) 국제특허분류:
H01L 31/04 (2014.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2014/010608
- (22) 국제출원일: 2014년 11월 6일 (06.11.2014)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2013-0140322 2013년 11월 19일 (19.11.2013) KR
- (71) 출원인: 주식회사 동진세미켐 (DONGJIN SEMI-CHEM CO., LTD) [KR/KR]; 404-205 인천시 서구 백범로 644 (가좌동), Incheon (KR).
- (72) 발명자: 김영미 (KIM, Young Mi); 445-935 경기도 화성시 양감면 작은돌래길 35, Gyeonggi-do (KR). 김용주 (KIM, Yong Joo); 445-935 경기도 화성시 양감면 작은돌래길 35, Gyeonggi-do (KR). 김종복 (KIM, Jong Bok); 445-935 경기도 화성시 양감면 작은돌래길 35, Gyeonggi-do (KR).
- (74) 대리인: 원영호 (WON, Young-Ho); 137-881 서울시 서초구 서초대로 356, 1306 호 (서초동, 서초지웰타워), 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, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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, SA, 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.

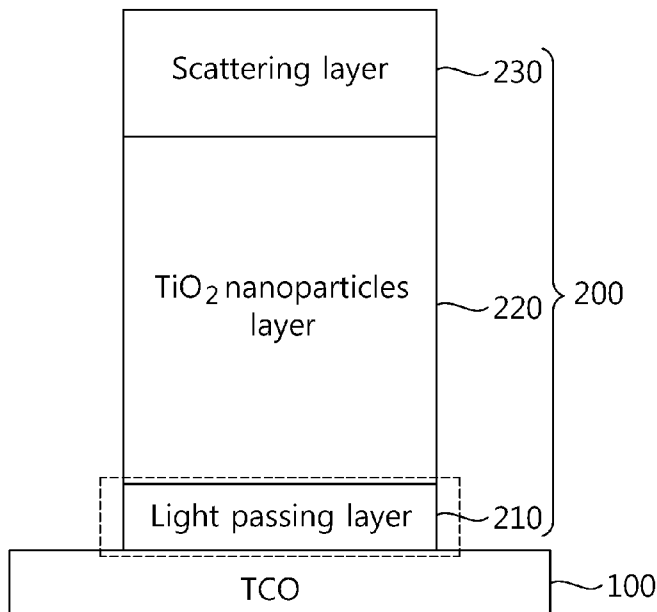
(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS,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

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

(54) Title: DYE-SENSITIZED SOLAR CELL

(54) 발명의 명칭: 염료감응 태양전지



(57) Abstract: A dye-sensitized solar cell is characterized by comprising: a photo electrode including a light passing layer formed on a first conductive substrate, an oxide semiconductor layer that is a main electrode layer on which a dye is adsorbed, and a light-scattering layer that scatters and reflects light toward the oxide semiconductor layer; a counter electrode including a catalyst electrode on a second conductive substrate so as to be disposed facing the photo electrode; and electrolyte filled between the photo electrode and the counter electrode, wherein the light-passing layer has a transmittance equal to or greater than the conductive substrate. The present invention forms a light-passing layer on a transparent electrode and suppresses the scattering of incident light through planarization of the transparent electrode, so that the effective transmission distance of the incident light is increased, and the efficiency of light use in the wavelength range of 300-500nm is improved.

(57) 요약서: 염료감응 태양전지는 제 1 전도성 기판 위에 형성되는 광투과층(Light Passing Layer)과, 염료가 흡착되는 주전극층인 산화물 반도체층, 산화물 반도체층으로 빛을 산란 및 반사시키는 광산란층(Scattering Layer)을 포함하는 광전극; 광전극에 대향 배치되도록 제 2 전도성 기판 위에 촉매전극을 포함하는 상대전극; 및 광전극과 상대전극 사이를 충전되는 전해질을 포함하며, 광투과층은 전도성 기판보다 투과도가 같거나 높은 것을 특징으로 한다.

본 발명은 투명전극의 위에 광투과층을 형성하여 투명전극의 평탄화 작업을 통한 입사광의 산란 작용을 억제하고 이에 따라 입사광의 유효 투과 거리가 증가하여 300-500nm의 파장 영역에서 광 이용 효율이 향상되는 효과가 있다.

명세서

발명의 명칭: 염료감응 태양전지

기술분야

- [1] 본 발명은 염료감응 태양전지로서, 특히 광전극의 구조를 다중층으로 구성하여 입사된 광의 단파장 및 장파장의 전파장 영역의 광 이용 효율을 향상하는 염료감응 태양전지에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 염료감응 태양전지는 1991년도 스위스 국립 로잔 고등 기술원(EPFL)의 마이크 그라첼(Michael Gratzel) 연구팀에 의해 염료감응 나노입자 산화 타타늄 태양전지가 개발된 이후 이 분야에 관한 많은 연구가 진행되고 있다.
- [3] 염료감응 태양전지 모듈의 효율을 증가시키는 방법은 염료가 흡착되어 있는 광전극으로 조사되는 빛을 효율적으로 사용하기 위하여 광산란층을 광전극에 도입하고 투과되어 사용되지 못하는 장파장의 빛을 광전극 측으로 산란 및 반사시켜 빛을 효율적으로 재사용하는 방법이 있다.
- [4] 또한, 다른 실시예로서, 종래 기술은 수나노 내지 수십 나노미터 크기로 구성된 금속 산화물 나노 입자로 이루어진 투명한 광전극에 수백나노미터 크기의 입자를 혼합하고 이로 인하여 빛 산란 효과 및 반사도를 증가시켜 조사된 광원 사용 효율을 증대하며 장파장 영역에서의 전류 밀도를 높이는 방법이 있다.
- [5] 이러한 종래 기술은 작은 입자로 구성되는 광전극에 동일 소재나 반사도가 큰 대형의 금속 산화물 입자를 혼합하여 광전극으로 들어오는 빛을 단순히 산란 및 반사시켜 장파장의 빛을 효율적으로 사용하는 방법이다.
- [6] 이러한 방법으로 제조된 광전극은 대형의 금속 산화물 입자를 도입하여 장파장의 빛을 효율적으로 사용하여 광전류를 증가시키는 장점이 있으나 염료감응 태양전지 모듈의 장점인 투명성을 현저히 감소시키는 문제점이 발생한다.
- [7] 그러나 종래 기술은 단파장 영역에서 전해질 및 염료의 특성으로 인하여 광 이용 효율이 현저히 낮은 문제점이 여전히 존재하고 있다.
- [8] 요오드계 전해질을 사용하는 염료감응 태양전지의 경우, 300-500nm 영역은 요오드의 흡광 파장대로 염료와의 경쟁 반응이 일어나며 단파장에서의 입사광의 활용이 저하되는 문제점이 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [9] 이와 같은 문제점을 해결하기 위하여, 본 발명은 투명전극과 주전극인 산화물 반도체층 사이에 광투과층을 형성하여 입사된 광의 단파장 및 장파장의 전파장 영역의 광 이용 효율을 향상하는 염료감응 태양전지용 광전극을 제공하는데 그 목적이 있다.

- [10] 본 발명은 투명전극과 주전극인 산화물 반도체층 사이에 광투과층을 형성하여 입사된 광의 단파장 및 장파장의 전파장 영역의 광 이용 효율을 향상하는 염료감응 태양전지용 광전극을 이용한 염료감응 태양전지를 제공하는데 그 목적이 있다.

과제 해결 수단

- [11] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명의 특징에 따른 염료감응 태양전지는 전도성 기판 위에 형성되는 광투과층(Light Passing Layer)과, 상기 광투과층의 위에 형성되고 주전극층을 나타내는 산화물 반도체층을 포함하며, 상기 광투과층은 상기 전도성 기판보다 투과도가 같거나 높은 것을 특징으로 한다.
- [12] 본 발명의 특징에 따른 염료감응 태양전지는 제1 전도성 기판 위에 형성되는 광투과층(Light Passing Layer)과, 염료가 흡착되는 주전극층인 산화물 반도체층, 상기 산화물 반도체층으로 빛을 산란 및 반사시키는 광산란층(Scattering Layer)을 포함하는 광전극; 상기 광전극에 대향 배치되도록 제2 전도성 기판 위에 촉매전극을 포함하는 상대전극; 및 상기 광전극과 상대전극 사이를 충전되는 전해질을 포함하며, 상기 광투과층은 상기 전도성 기판보다 투과도가 같거나 높은 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

- [13] 전술한 구성에 의하여, 본 발명은 투명전극의 위에 광투과층을 형성하여 투명전극의 평탄화 작업을 통해 입사광의 산란 작용을 억제하고 이에 따라 입사광의 유효 투과 거리가 증가하여 300-500nm의 파장 영역에서 광 이용 효율이 향상되는 효과가 있다.
- [14] 본 발명은 투명전극과 주전극인 산화물 반도체층 사이에 광투과층을 형성하여 광투과층에도 염료 흡착에 의한 광 전환 효율의 향상이 가능한 효과가 있다.
- [15] 본 발명은 투명전극과 주전극인 산화물 반도체층 사이에 광투과층을 적용하는 경우, 염료 특성에 따른 흡수 영역대를 극대화 시킬 수 있다.
- [16] 본 발명은 투명전극과 주전극인 산화물 반도체층 사이에 광투과층을 적용하는 경우, 염료감응 태양전지의 투명성이 확보되어 투명성에 기인한 시인성을 극대화시킬 수 있는 효과가 있다.
- [17] 본 발명은 투명전극과 주전극인 산화물 반도체층 사이에 광투과층을 적용하여 광투과층이 기판과 전해질과의 접촉을 막아주는 블로킹 레이어의 블로킹 역할을 할 수 있는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

- [18] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 다중층 광전극을 이용한 염료감응 태양전지를 나타낸 도면이다.
- [19] 도 2는 본 발명의 실시예에 따른 광투과층의 반사율 및 투과도를 나타낸 도면이다.
- [20] 도 3은 본 발명의 실시예에 따른 광투과층의 적용 순서에 따른 평가를 나타낸

도면이다.

[21] 도 4는 본 발명의 실시예에 따른 광투과층의 두께에 따른 Unit Cell의 성능 평가를 나타낸 도면이다.

[22] 도 5는 본 발명의 실시예에 따른 광투과층의 적용에 따른 Unit Cell의 성능 평가를 나타낸 도면이다.

[23] 도 6은 본 발명의 실시예에 따른 이산화티타늄을 나노로드 구조로 형성한 경우의 성능 평가를 나타낸 도면이다.

[24] 도 7은 본 발명의 실시예에 따른 광투과층의 투과도 평가를 나타낸 도면이다.

발명의 실시를 위한 형태

[25] 아래에서는 첨부한 도면을 참고로 하여 본 발명의 실시예에 대하여 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 상세히 설명한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다. 그리고 도면에서 본 발명을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.

[26] 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.

[27] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 다중층 광전극을 이용한 염료감응 태양전지를 나타낸 도면이다.

[28] 일반적인 염료감응 태양전지는 제1 투명전극이 형성된 작동전극(광전극) 기판과 이에 대향하여 배치된 제2 투명전극이 형성된 상대전극 기판을 봉지재에 의해 합지하고, 작동전극 기판과 상대전극 기판 사이에 전해질이 주입된 구조로 되어 있다.

[29] 도 1를 참조하면, 본 발명의 실시예에 따른 다중층 광전극을 이용한 염료감응 태양전지는 제1 투명기판 위에 제1 투명전극(100)과 그 위에 광투과층(Light Passing Layer, LPL)(210)과 염료가 흡착되는 산화물 반도체층(220), 전해질, 촉매전극, 제2 투명전극, 제2 투명기판으로 구성되어 있다. 이외에 광산란층(Scattering Layer)(230)을 선택적으로 더 포함할 수 있다.

[30] 광전극(200)은 광투과층(210), 산화물 반도체층(220) 및 광산란층(230)을 포함한다.

[31] 본 발명의 주요한 특징은 광투과층(210)과 산화물 반도체층(220)를 포함한 다중층 광전극 구조이다.

[32] 제1 투명전극(100)을 지지하는 지지체 역할을 하는 제1 투명기판은 외부광의 입사가 가능하도록 투명하게 형성되어야 하며, 예를 들어, 투명한 유리 또는 플라스틱으로 이루어질 수 있다. 플라스틱의 구체적인 예로는 폴리에틸렌 테레프탈레이트(Poly Ethylene Terephthalate, PET), 폴리에틸렌

나프탈레이트(Poly Ethylene Naphthalate: PEN), 폴리카보네이트(Poly-Carbonate: PC), 폴리프로필렌(Poly-Propylene: PP), 폴리이미드(Poly- Imide: PI), 트리 아세틸 셀룰로오스(Tri Acetyl Cellulose: TAC) 등을 들 수 있다.

[33] 본 발명은 제1 투명전극(100)을 투명한 재질을 사용하고 있지만 경우에 따라 불투명한 전극을 사용할 수도 있다.

[34] 제1 투명기관에 형성되는 제1 투명전극(100)은 인듐 틴 산화물(Indium Tin Oxide: ITO), 플루오르 틴 산화물(Fluorine Doped Tin Oxide: FTO), 안티몬 틴 산화물(Antimony Tin Oxide: ATO), 징크 산화물(Zinc Oxide), 틴 산화물(Tin Oxide), ZnOGa_2O_3 , $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3$ 등의 투명 물질로 이루어질 수 있다. 제1 투명전극(100)은 투명 물질의 단일막 또는 적층막으로 이루어질 수 있다.

[35] 제1 투명전극(100)의 위에 광투과층(210)이 형성되고 광투과층(210)의 위에 형성되는 산화물 반도체층(220)이 형성된다.

[36] 산화물 반도체층(220)은 표면에 외부광을 흡수하여 전자를 생성하는 염료가 흡착된다. 염료는 알루미늄(Al), 백금(Pt), 팔라듐(Pd), 유로퓸(Eu), 납(Pb), 이리듐(Ir), 루테튬(Ru) 등을 포함하는 금속 복합체 또는 유기염료로 이루어질 수 있다.

[37]

[38] 한편, 제1 투명기관에 대향 배치되는 제2 투명기관은 제2 투명전극 및 촉매전극을 지지하는 지지체 역할을 하는 것으로, 제1 투명기관과 같이 투명한 유리 또는 플라스틱 또는 메탈 포일(Metal Foil) 등으로 이루어질 수 있다.

[39] 제2 투명기관에 형성되는 제2 투명전극 및 촉매전극은 제1 투명전극(100)과 대향 배치되도록 형성된다. 제2 투명전극은 인듐 틴 산화물, 플루오르 틴 산화물, 안티몬 틴 산화물, 징크 산화물, 틴 산화물, ZnOGa_2O_3 , $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3$ 등의 투명 물질로 이루어질 수 있고, 촉매전극은 산화-환원 쌍(Redox couple)을 활성화시키는 역할을 하는 것으로, 백금, 루테튬, 팔라듐, 이리듐, 로듐(Rh), 오스뮴(Os), 탄소(C), WO_3 , TiO_2 등으로 이루어질 수 있다.

[40] 광투과층(210)은 $0.1\text{-}10\mu\text{m}$ 의 두께를 가지고, $10\text{-}30\text{nm}$ 입자 크기를 갖는 이산화티타늄(TiO_2)으로서 나노 입자 구조를 가지고 있다. 본 발명의 광투과층(210)은 이산화티타늄을 예시하고 있지만 이에 한정하지 않고 ZnO , SnO_2 , WO_3 , ZrO_2 , SiO_2 등을 포함한 산화물 및 Mg-TiO_2 , Zr-TiO_2 , Zn-SnO_2 , Si/TiO_2 등을 포함한 다성분계 산화물을 포함할 수 있다.

[41] 광투과층(210)과 산화물 반도체층(220)의 두께는 염료 특성에 따라 변경되고 특히 산화물 반도체층(220)의 경우 염료 특성에 따라 두께가 많이 변화되며 광투과층(210)의 경우 일정한 범위($0.1\text{-}10\mu\text{m}$)에서 두께가 설정된다.

[42] 광투과층(210)의 두께는 염료마다 차이가 있고 전류 밀도를 극대화시키기 위해서 광투과층(210)의 두께를 증가시킬 수 있다.

[43] 광투과층(210)의 두께는 $0.1\mu\text{m}$ 이하의 경우 광투과층(210)의 특성이 작아져 사용하지 않으며 $10\mu\text{m}$ 이하의 경우 전압 강하가 커지므로 사용하지 않는다.

- [44] 광투과층(210)과 산화물 반도체층(220)은 전류 밀도와 전압 간의 상관 관계를 고려하여 최적화된 두께를 사용하게 된다.
- [45] 본 발명의 광투과층(210)의 나노 입자 구조는 일반적인 구형, 응집체 형태 등으로 구성된 나노미터 크기를 가지는 모든 형태를 포함하며, 나노큐브(Nanocube), 나노튜브(Nanotube), 나노로드(Nanorod), 나노와이어(Nanowire) 등의 형태는 물론이고, 나노미터 크기의 기공을 갖는 메조포러스(Meso-Porous) 형태를 하나 또는 하나 이상의 혼합된 형태를 포함한다.
- [46] 본 발명의 실시예에 따른 광투과층(210)은 나노로드(Nanorod) 타입의 이산화티타늄(TiO_2)으로 투명성 및 전자 전달 능력이 우수한 특성을 갖는다.
- [47] 산화물 반도체층(220)의 염료 흡착뿐만 아니라 나노로드 구조의 광투과층(210)에도 염료 흡착에 의한 광 전환 효율의 향상이 나타날 수 있다.
- [48] 본 발명은 제1 투명전극(100)과 주전극인 산화물 반도체층(220) 사이에 광투과층(210)을 적용하는 경우, 염료 특성에 따른 흡수 영역대를 극대화 시킬 수 있고 이에 따라 Ru계 염료, 유기 염료, 무기 염료에서도 광 이용 특성이 향상될 수 있다.
- [49] 제1 투명전극(100)과 광투과층(210) 사이에는 Solution 또는 Paste 등을 이용한 100nm 두께 이하의 블록층(Blocking Layer)이 첨가될 수 있다.
- [50] 블록층은 Ti 전구체(Precursor)를 이용한 Solution 또는 Paste로 얇은 TiO_2 레이어(Layer)를 구성한다. 이러한 TiO_2 레이어(Layer)는 기관과 전해질의 접촉을 막아주어 전자의 재결합을 감소시킨다.
- [51] 블록층은 제1 투명전극(100)의 헤이즈 감소, 제1 투명전극(100)과 산화물 반도체층(220) 사이의 부착력 및 블로킹 역할을 수행하여 투과도가 증가한다.
- [52] 산화물 반도체층(220)은 15-25nm의 나노 입자를 갖는 이산화티타늄(TiO_2)으로 주전극층이다.
- [53] 광산란층(230)은 산화물 반도체층(220)을 투과되어 사용되지 못하는 장파장의 빛을 산화물 반도체층(220)으로 산란 및 반사시켜 광 이용 효율을 높이는 역할을 한다.
- [54] 광산란층(230)은 200nm-1 μm 의 입자 크기를 갖는 이산화티타늄(TiO_2)으로 이루어져 있다. 그러나 이에 한정하지 않고 광산란층(230), 산화물 반도체층(220)과 광투과층(210)은 아연 산화물(ZnO), 주석 산화물(SnO_2), 텅스텐 산화물(WO_3)로 이루어진 군에서 선택하여 사용할 수 있고, Ti, Zr, Sr, Zn, In, Yr, La, V, Mo, W, Sn, Mg, Ga 등으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 금속 산화물 또는 이들의 복합 산화물일 수 있다.
- [55] 광산란층(230)은 BIPV(Building Integrated Photovoltaic System)와 같이 고투명 태양전지가 활용되는 분야의 경우, 염료감응 태양전지의 구성요소로 사용되지 않을 수 있다.
- [56] 광투과층(210), 산화물 반도체층(220) 및 광산란층(230)은 스크린

프린팅법(Screen Printing), 독터 블레이드법(Doctor Blade), 일렉트론 스프레이법(Electron Spray) 등과 같은 코팅법을 적용할 수 있다.

[57] 본 발명의 염료감응 태양전지용 광전극을 제조하는 방법을 간략하게 설명하면 다음과 같다.

[58] Ti 알콕사이드를 전구체로 이를 초산 또는 질산 등을 가하여 가수 분해하여 얻어지는 솔 용액을 수열 반응하면 나노 입자의 콜로이드를 얻게 된다

[59] 합성은 전구체인 Ti 알콕사이드와 아세트산을 이용한 솔-젤(Sol-Gel)법을 이용하였고, 오스왈드 입자 성장 이론에 따라 오토클레이브(Autoclave)를 사용하여 입자를 성장시켰다.

[60] 합성된 TiO₂ 나노로드 구조의 광투과층(210)은 0.1-10 μ m의 두께를 가지고, 20nm 입자 크기를 갖는 이산화티타늄(TiO₂)이 긴 막대 형태의 입자들과 사각형의 입자들이 존재한다.

[61] 제1 투명전극(100)의 위에 광투과층(210)을 형성한 후, 그 위에 산화물 반도체층(220)을 형성한다.

[62] 산화물 반도체층(220)은 전이금속 산화물 분말 및 유기 비히클(Vehicle)을 함유하는 페이스트를 준비하고 광투과층(210)의 위에 산화물 반도체 페이스트를 도포한 후 소성시켜 산화물 반도체층(220)을 형성한다. 이후에, 산화물 반도체층(220)은 감광성 염료 용액에 침지시켜 염료를 흡착시킨다.

[63] 도 2는 본 발명의 실시예에 따른 광투과층의 반사율 및 투과도를 나타낸 도면이다.

[64] 도 2를 참조하면, 제1 투명전극(100) 위에 나노로드 구조의 광투과층(210)을 적층하게 되면, 광투과층(210)은 제1 투명전극(100)의 표면을 평탄화하여 입사광의 산란 효과를 억제하고 입사광의 효율적인 사용이 가능하게 된다.

[65] 도 2에 도시된 바와 같이, 1번(TiO₂)은 주전극인 산화물 반도체층(220)의 비교예이고, 2번(LPL)은 광투과층(210)의 실시예이고, 3번(TiO₂/LPL)은 산화물 반도체층(220)의 위에 광투과층(210)을 형성하는 비교예이며, 광투과층(210)의 위에 산화물 반도체층(220)을 형성하는 비교예의 빛의 반사율을 보여주고 있다.

[66] 즉, 반사율이 증가한다는 것은 광전극으로 입사한 빛을 사용하지 못하고 반사한다는 의미이고, 실제로 사용되는 빛 사용량이 줄어든다는 것이다.

[67] 반사율이 적다는 것은 입사한 빛의 효율적인 사용이 가능하다는 의미이다.

[68] 따라서, 도 2에 도시된 바와 같이, 2번은 1번, 3번, 4번보다 반사율이 가장 적음을 알 수 있으며 이에 따라 입사광의 효율적으로 사용할 수 있음을 알 수 있다.

[69] 이 중 2번의 광투과층(210)의 빛의 반사율은 1번, 3번, 4번의 구조의 반사율보다 작기 때문에 입사광의 유효 투과 거리가 증가함에 따라 300-500nm의 파장 영역에서 효율적인 광 이용 효율을 나타내고 있다.

[70] 도 2에 도시된 바와 같이, 투명 전도성 산화물(Transparent Conducting Oxide, TCO)(100), 산화물 반도체층(220), 광투과층(210)의 투과도를 비교한 것과 TiO₂

IPCE(Incident-Photon-to-electron Conversion Efficiency)(주전극층의 광 이용 효율)을 나타낸다.

[71] 광투과층(210)의 투과도는 투명 전도성 산화물(100)의 투과도가 같거나 높은 것을 볼 수 있다.

[72] 기존의 염료감응 태양전지는 제1 투명전극(100)의 위에 산화물 반도체층(220)만 형성된 경우, 300-500nm의 단파장 영역에서 광 이용 효율이 저하되는 문제점이 있었다.

[73] 그러나 본 발명은 제1 투명전극(100)과 산화물 반도체층(220) 사이에 광투과층(210)을 형성하여 300-500nm의 단파장 영역에서 광 이용 효율을 높이고, 광투과층(210), 산화물 반도체층(220)과 광산란층(230)을 이용하여 장파장 영역에서 광 이용 효율을 높이는 효과가 있다.

[74] 따라서, 본 발명은 광투과층(210)을 도입하지 않은 전극을 사용한 염료감응 태양전지와 비교하여 단파장 및 장파장의 전 파장 영역에 걸쳐 광 이용 효율이 향상되는 것이다.

[75] 다음으로, 이하의 도 3 내지 도 8를 참조하여 광투과층(210)의 적용에 따른 성능 평가를 상세하게 설명한다.

[76] 도 3은 본 발명의 실시예에 따른 광투과층의 적용 순서에 따른 평가를 나타낸 도면이다.

[77] 도 3은 전극 형성 순서를 다르게 하여 광투과층(210)의 특성을 확인하였다.

[78] 1번(비교예1)은 주전극층인 산화물 반도체층(220)이고, 2번(비교예2)은 주전극층(220)의 위에 광투과층(210)을 형성하며, 3번(실시예3)은 광투과층(210)의 위에 주전극층(220)을 형성한 것이다.

[79] 1번은 기판 위에 블록층을 형성한 후 450°C로 소성하고 닥터 블레이드 방식으로 TiO_2 페이스트를 11 μm 두께로 코팅한 후 450°C로 소성한다.

[80] 2번은 기판 위에 블록층을 형성한 후 450°C로 소성하고 닥터 블레이드 방식으로 TiO_2 페이스트를 10 μm 두께로 코팅한 후 450°C로 소성하며 광투과층(210)을 1 μm 두께로 코팅한 후 450°C로 소성한다.

[81] 2번의 경우, 주전극층(220)의 위에 조밀한(Dense) 레이어(광투과층(210))가 형성되므로 전해질의 침투가 용이하지 않아 파장의 영역에 걸쳐 광 이용 효율(개방 전압(V_{oc} :V), 단락 전류 밀도(J_{sc} :mA/cm²), 광 변환 효율(η :%))의 저하가 나타났다.

[82]

[83] 본 발명에서의 광투과층(210)은 나노로드 구조의 TiO_2 를 사용하므로 입자 구조상 레이어가 더 조밀하게 적층된다.

[84] 3번은 기판 위에 블록층을 형성한 후 450°C로 소성하고 광투과층(210)을 1 μm 두께로 코팅한 후 450°C로 소성하며, 닥터 블레이드 방식으로 TiO_2 페이스트를 10 μm 두께로 코팅한 후 450°C로 소성한다.

[85] 3번의 경우, 주전극층(220)의 하부에 조밀한 광투과층(210)이 형성되므로

난반사를 줄여 입사광을 더 효율적으로 활용하고 전 파장 영역에 걸쳐 광 이용 효율의 향상을 나타내었다.

- [86] 도 3에 도시된 바와 같이, 도 3의 화살표 방향은 단파장과 장파장의 특성이 극대화 된다는 것을 나타내는 것으로서, 특히 3번의 주전극층(220)의 하부에 광투과층(210)이 형성된 경우 단파장 및 장파장의 전 파장 영역에 걸쳐 광 이용 효율의 향상된다.
- [87] 도 4는 본 발명의 실시예에 따른 광투과층의 두께에 따른 Unit Cell의 성능 평가를 나타낸 도면이고, 도 5는 본 발명의 실시예에 따른 광투과층의 적용에 따른 Unit Cell의 성능 평가를 나타낸 도면이다.
- [88] 도 4는 광투과층(210)의 두께에 따른 염료감응 태양전지의 성능을 평가한 것이다.
- [89] 비교예 1은 기판 위에 블록층을 형성한 후 450°C로 소성하고 닥터 블레이드 방식으로 TiO_2 페이스트를 $12\mu\text{m}$ 두께로 코팅한 후 450°C로 소성하며 광산란층(230)을 닥터 블레이드 방식으로 $5\mu\text{m}$ 두께로 코팅한다.
- [90] 즉, 비교예 1은 기판 위에 블록층을 형성한 후 광투과층(210)을 형성하지 않고 산화물 반도체층(220)을 형성한다.
- [91] 도 4에 도시된 바와 같이, 광투과층(210)의 두께가 $1.5\mu\text{m}$ 에서 $7\mu\text{m}$ 로 두꺼워짐에 따라 전류 밀도가 높아지고 개방 전압이 낮아지며 광 변환 효율이 증가함을 확인하였다.
- [92] 도 5의 1번(비교예)의 경우, 산화물 반도체층(220)의 위에 광산란층(230)을 적용한 것이고, 도 5의 2번(실시예)의 경우, 광투과층(210)의 위에 산화물 반도체층(220)과 그 위에 광산란층(230)을 적용한 것이다.
- [93] 도 5에 도시된 바와 같이, 광투과층(210)을 광전극에 적용한 결과, 전류 밀도가 향상되고 단파장 및 장파장에서 광 이용 효율이 증가함을 확인하였다.
- [94] 도 5의 오른쪽 그래프 중 1번과 2번을 제외한 회색 실선은 FTO의 투과도를 나타낸 것이다. 이러한 회색 실선은 단파장에서 FTO가 가지는 임계 투과도가 있는데 광투과층(210)을 사용하면 FTO의 임계 투과도를 증가시켜 광전환 효율을 극대화시킬 수 있음 나타내기 위하여 함께 나타내었다.
- [95] 전술한 도 3, 도 4 및 도 5에 도시된 바와 같이, 개방 전압, 단락 전류 밀도, 광 변환 효율 등의 모든 레퍼런스를 비교했을 때 광투과층(210)을 사용한 경우 300-500nm 단파장 영역에서 투과도가 증가하거나 광전환 효율이 극대화되는 등 레퍼런스의 특성이 더 높은 것을 확인할 수 있다.
- [96] 도 6은 본 발명의 실시예에 따른 이산화티타늄을 나노로드 구조로 형성한 경우의 성능 평가를 나타낸 도면이다.
- [97] 도 6에서 1번(비교예1)은 블록층의 위에 $11.5\mu\text{m}$ 의 두께의 산화물 반도체층(220)을 나타낸 것이고, 2번(비교예2)은 블록층의 위에 $4.9\mu\text{m}$ 의 두께의 산화물 반도체층(220)을 나타낸 것이며, 3번(실시예3)은 블록층의 위에 $3.7\mu\text{m}$ 의 두께의 광투과층(210)을 나타낸 것이다.

- [98] 도 6에 도시된 바와 같이, 2번(비교예2)과 3번(실시예3)을 비교해 보면, 2번의 산화물 반도체층(220)의 두께($4.9\mu\text{m}$)가 3번의 광투과층(210)의 두께($3.7\mu\text{m}$)보다 두꺼운데도 불구하고 효율이 더 낮게 나온다.
- [99] 또한, 1번(비교예1)과 3번(실시예3)과 비교해 보면, 1번의 산화물 반도체층(220)의 두께($11.5\mu\text{m}$)가 3번의 광투과층(210)의 두께($3.7\mu\text{m}$)보다 3배가 더 두꺼운데도 불구하고 효율이 1% 정도만 더 높게 나온다. 이와 같이 3번의 광투과층(210)은 낮은 두께임에도 불구하고 우수한 광변환 효율이 나온다는 것을 알 수 있다.
- [100] 도 6에 도시된 바와 같이, 나노로드 구조는 두께를 얇게 가지고 가면서 고투명성과 개방 전압을 낮추며, 전류 밀도를 높일 수 있음을 확인하였다.
- [101] 도 7은 본 발명의 실시예에 따른 광투과층의 투과도 평가를 나타낸 도면이다.
- [102] 도 7에 도시된 바와 같이, 1번(비교예1)은 투명전극(100)과, 2번(비교예2)은 투명전극(100)의 위에 산화물 반도체층(220)이고, 3번(실시예3)은 투명전극(100)의 위에 광투과층(210)의 투과도를 나타낸 것이다.
- [103] 광투과층(210)의 투과도는 투명성의 척도를 나타낸 것으로서 투명하다는 것은 빛의 활용이 용이할 수 있음을 나타낸다.
- [104] 나노로드 구조의 광투과층(210)의 경우, 500nm 이하의 단파장 영역, 바람직하게 $300\text{-}500\text{nm}$ 의 단파장 영역에서의 투과도가 투명전극(100)과 산화물 반도체층(220)보다 높게 나타난다.
- [105] 이와 같이 광투과층(210)은 투명전극(100)과 산화물 반도체층(220)과 비교할 때 단파장의 영역에서 빛의 투과율이 훨씬 더 높아지며 장파장의 영역에서 유사해지는 것을 볼 수 있다.
- [106] 따라서, 나노로드 구조의 광투과층(210)과 같이 투과도가 높아지면 BIPV와 같이 고투명 태양전지가 활용될 수 있고, 광산란층(230)을 추가하는 경우 광 이용 효율이 극대화할 수 있다.
- [107] 따라서, 전술한 도 2 내지 도 6에서 언급한 바와 같이, 나노로드 구조의 광투과층(210)은 단파장 및 장파장의 전 파장 영역에서 빛을 효율적으로 활용할 수 있음을 확인하였다.
- [108] 이상에서 설명한 본 발명의 실시예는 장치 및/또는 방법을 통해서만 구현이 되는 것은 아니며, 본 발명의 실시예의 구성에 대응하는 기능을 실현하기 위한 프로그램, 그 프로그램이 기록된 기록 매체 등을 통해 구현될 수도 있으며, 이러한 구현은 앞서 설명한 실시예의 기재로부터 본 발명이 속하는 기술분야의 전문가라면 쉽게 구현할 수 있는 것이다.
- [109] 이상에서 본 발명의 실시예에 대하여 상세하게 설명하였지만 본 발명의 권리범위는 이에 한정되는 것은 아니고 다음의 청구범위에서 정의하고 있는 본 발명의 기본 개념을 이용한 당업자의 여러 변형 및 개량 형태 또한 본 발명의 권리범위에 속하는 것이다.
- [110] [부호의 설명]

- [111] 100: 제1 투명전극
- [112] 200: 광전극
- [113] 210: 광투과층
- [114] 220: 산화물 반도체층
- [115] 230: 광산란층

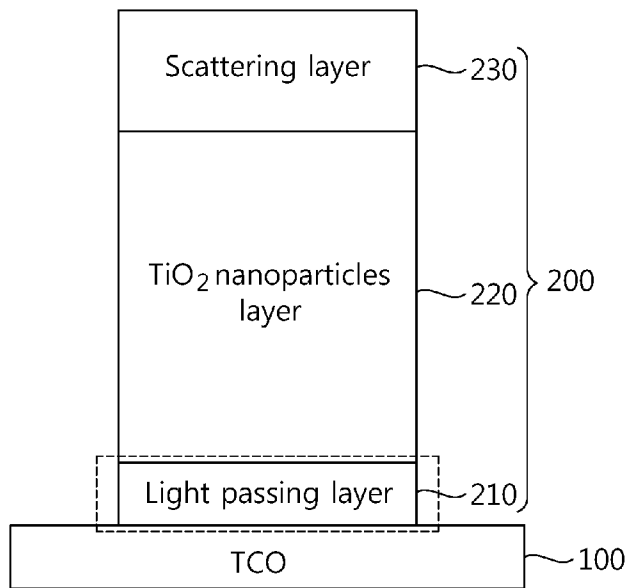
산업상 이용가능성

- [116] 전술한 구성에 의하여, 본 발명은 투명전극의 위에 광투과층을 형성하여 투명전극의 평탄화 작업을 통해 입사광의 산란 작용을 억제하고 이에 따라 입사광의 유효 투과 거리가 증가하여 300-500nm의 파장 영역에서 광 이용 효율이 향상되는 효과가 있다.
- [117] 본 발명은 투명전극과 주전극인 산화물 반도체층 사이에 광투과층을 형성하여 광투과층에도 염료 흡착에 의한 광 전환 효율의 향상이 가능한 효과가 있다.
- [118] 본 발명은 투명전극과 주전극인 산화물 반도체층 사이에 광투과층을 적용하는 경우, 염료 특성에 따른 흡수 영역대를 극대화 시킬 수 있다.
- [119] 본 발명은 투명전극과 주전극인 산화물 반도체층 사이에 광투과층을 적용하는 경우, 염료감응 태양전지의 투명성이 확보되어 투명성에 기인한 시인성을 극대화시킬 수 있는 효과가 있다.
- [120] 본 발명은 투명전극과 주전극인 산화물 반도체층 사이에 광투과층을 적용하여 광투과층이 기관과 전해질과의 접촉을 막아주는 블로킹 레이어의 블로킹 역할을 할 수 있는 효과가 있다.

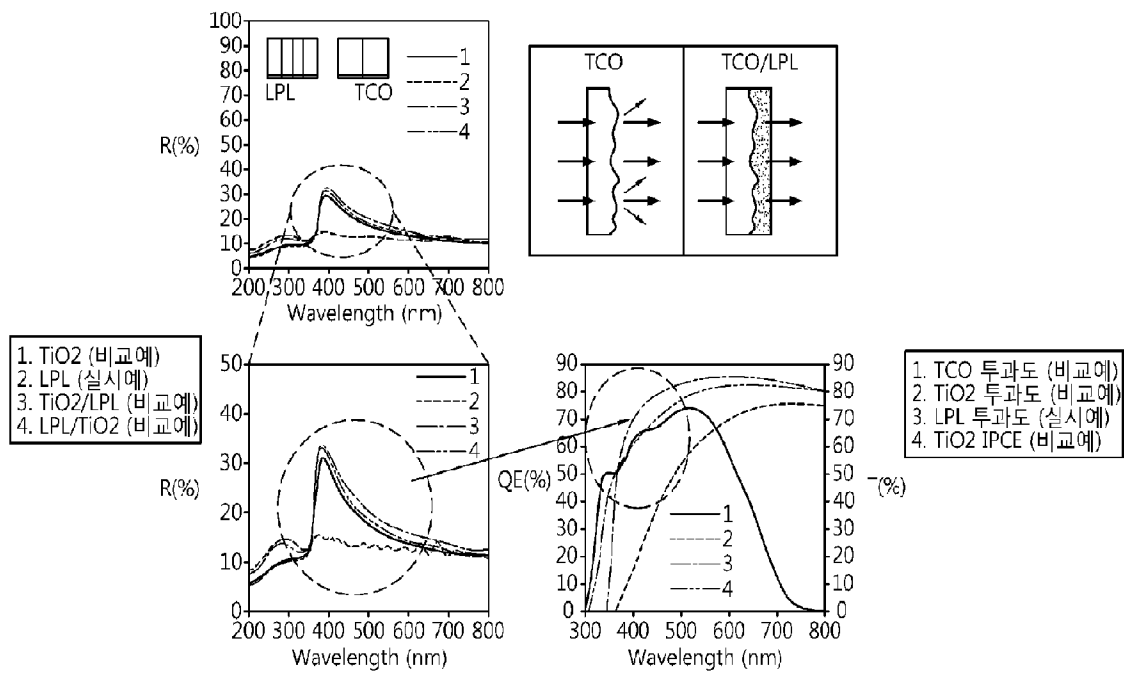
청구범위

- [청구항 1] 전도성 기판 위에 형성되는 광투과층(Light Passing Layer)과, 상기 광투과층의 위에 형성되고 주전극층을 나타내는 산화물 반도체층을 포함하며,
상기 광투과층은 상기 전도성 기판보다 투과도가 같거나 높은 것을 특징으로 하는 염료감응 태양전지.
- [청구항 2] 제1 전도성 기판 위에 형성되는 광투과층(Light Passing Layer)과, 염료가 흡착되는 주전극층인 산화물 반도체층, 상기 산화물 반도체층으로 빛을 산란 및 반사시키는 광산란층(Scattering Layer)을 포함하는 광전극;
상기 광전극에 대향 배치되도록 제2 전도성 기판 위에 촉매전극을 포함하는 상대전극; 및
상기 광전극과 상대전극 사이를 충전되는 전해질을 포함하며,
상기 광투과층은 상기 전도성 기판보다 투과도가 같거나 높은 것을 특징으로 하는 염료감응 태양전지.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 산화물 반도체층의 위에 형성되고, 상기 산화물 반도체층으로 빛을 산란 및 반사시키는 광산란층(Scattering Layer)을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 염료감응 태양전지.
- [청구항 4] 제1항 또는 제2항에 있어서,
상기 광투과층의 두께는 염료 특성에 따라 0.1-10 μ m의 범위 내에서 두께가 설정되는 것을 특징으로 하는 염료감응 태양전지.
- [청구항 5] 제1항 또는 제2항에 있어서,
상기 광투과층의 두께는 전류 밀도와 전압 간의 상관 관계를 고려하여 0.1-10 μ m의 범위 내에서 설정되는 것을 특징으로 하는 염료감응 태양전지.
- [청구항 6] 제1항 또는 제2항에 있어서,
상기 광투과층은 0.1-10 μ m의 두께를 갖는 나노큐브(Nanocube), 나노로드(Nanorod), 나노와이어(Nanowire), 나노튜브(Nanotube), 나노미터 크기의 기공을 갖는 메조포러스(Meso-Porous) 형태 중 하나 또는 하나 이상의 혼합된 타입의 이산화티타늄(TiO₂)인 것을 특징으로 하는 염료감응 태양전지.

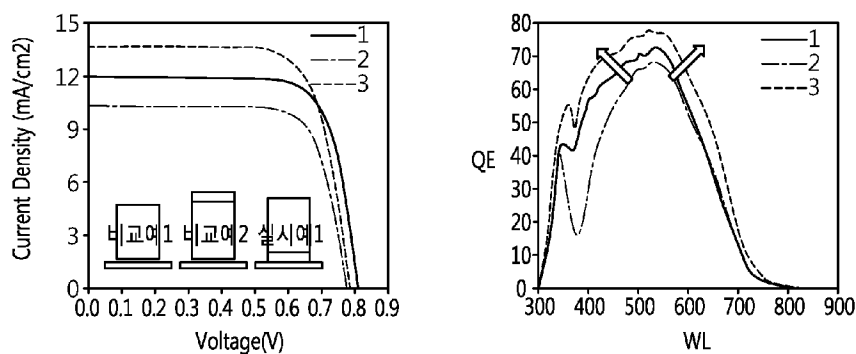
[Fig. 1]



[Fig. 2]



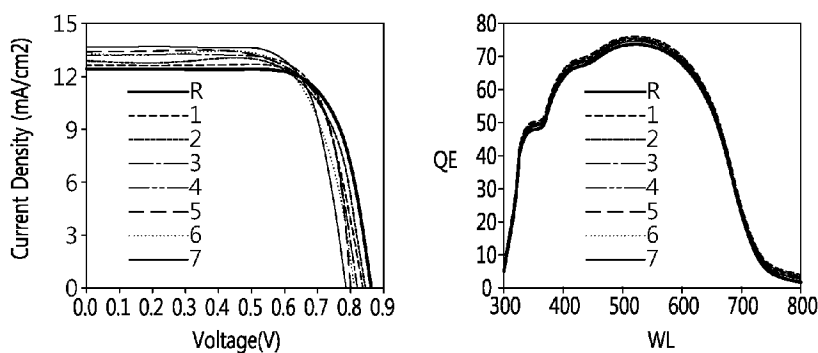
[Fig. 3]



Sample	Voc(V)	Jsc(mA/cm ²)	FF(%)	η (%)	Area(cm ²)
1	0.811	11.88	76.01	7.33	0.467
2	0.777	10.32	76.42	6.13	0.447
3	0.789	13.72	72.96	7.89	0.426

*Sample condition
 비교예 1. BL/TiO₂
 비교예 2. BL/TiO₂/LPL
 실시예 1. BL/LPL/TiO₂
 Dye : 0.5 mM N719 in EtOH
 Electrolyte : PMII, I₂, TBP, GSCN in ACN/VAN(v/v, 85/15)

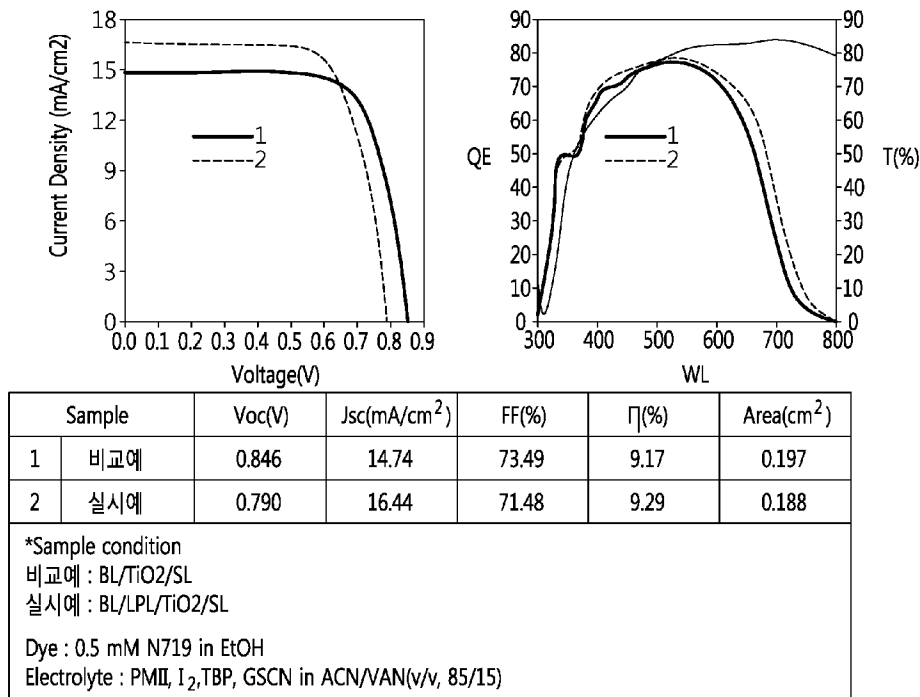
[Fig. 4]



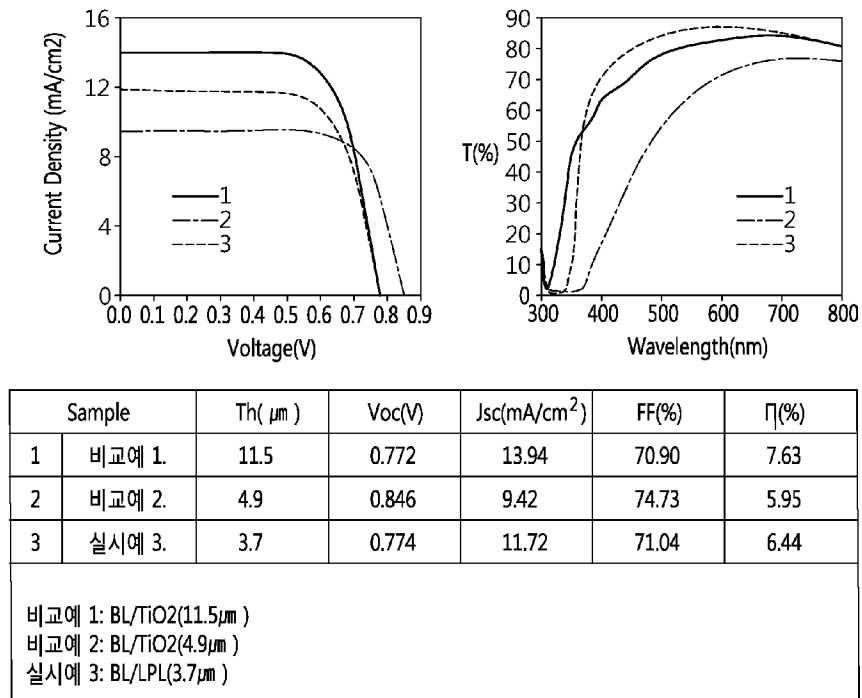
Sample	Voc(V)	Jsc(mA/cm ²)	FF(%)	η (%)	Area(cm ²)
R	0.846	14.74	73.49	9.17	0.197
1	0.831	15.20	72.51	9.15	0.196
2	0.812	15.80	71.80	9.21	0.207
3	0.814	15.56	73.28	9.29	0.160
4	0.810	15.65	73.31	9.29	0.171
5	0.807	16.25	71.13	9.32	0.202
6	0.802	16.06	72.15	9.29	0.174
7	0.790	16.44	71.48	9.29	0.188

*Sample condition
 비교예 1 : BL/TiO₂/SL
 실시예 : BL/LPL/TiO₂/SL
 Dye : 0.5 mM N719 in EtOH
 Electrolyte : PMII, I₂, TBP, GSCN in ACN/VAN(v/v, 85/15)

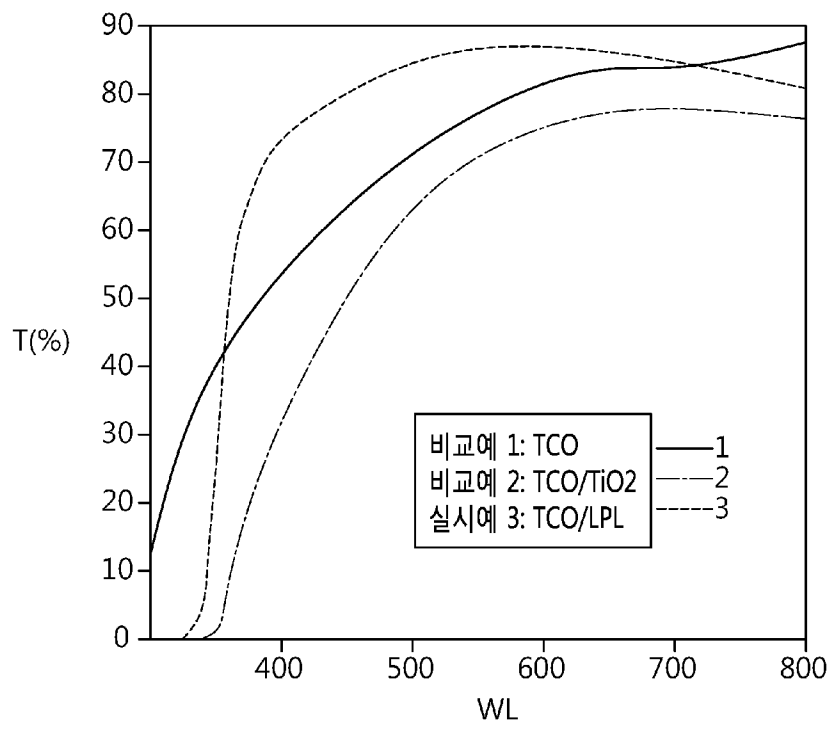
[Fig. 5]



[Fig. 6]



[Fig. 7]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2014/010608**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER****H01L 31/04(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; H01L 31/0224; H01M 14/00

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, dye-sensitized, light passing layer, transparent electrode, oxide semiconductor

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-0838158 B1 (KOREA INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 13 June 2008	1,4-6
Y	See paragraphs [0040]-[0070]; and figures 1a-2.	2,3
Y	JP 2013-191273 A (DIC CORP. et al.) 26 September 2013 See paragraphs [0024]; and figure 1.	2,3
A	JP 2006-236807 A (NGK SPARK PLUG CO., LTD.) 07 September 2006 See paragraphs [0009]-[0043]; and figures 1-6.	1-6
A	JP 2012-243527 A (SONY CORP.) 10 December 2012 See paragraphs [0013]-[0117]; and figures 1-7.	1-6
A	KR 10-1042959 B1 (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 20 June 2011 See paragraphs [0026]-[0120]; and figures 2-4b.	1-6



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

27 FEBRUARY 2015 (27.02.2015)

Date of mailing of the international search report

27 FEBRUARY 2015 (27.02.2015)

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/KR2014/010608

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-0838158 B1	13/06/2008	EP 1942511 A2	09/07/2008
		EP 1942511 A3	21/09/2011
		JP 05139054 B2	06/02/2013
		JP 2008-166288 A	17/07/2008
		US 2008-0185037 A1	07/08/2008
		US 7799989 B2	21/09/2010
JP 2013-191273 A	26/09/2013	NONE	
JP 2006-236807 A	07/09/2006	NONE	
JP 2012-243527 A	10/12/2012	WO 2012-157773 A1	22/11/2012
KR 10-1042959 B1	20/06/2011	CN 100483749 C	29/04/2009
		CN 1705140 A	07/12/2005
		JP 04323457 B2	02/09/2009
		JP 2005-347245 A	15/12/2005
		US 2005-0279402 A1	22/12/2005
		US 7939749 B2	10/05/2011

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

H01L 31/04(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

H01L 31/04; H01L 31/0224; H01M 14/00

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, 염료 감응, 광투과층, 투명전극, 산화물 반도체

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-0838158 B1 (한국과학기술연구원) 2008.06.13 단락 [0040]-[0070]; 및 도면 1a-2 참조.	1,4-6
Y		2,3
Y	JP 2013-191273 A (DIC CORP. et al.) 2013.09.26 단락 [0024]; 및 도면 1 참조.	2,3
A	JP 2006-236807 A (NGK SPARK PLUG CO., LTD.) 2006.09.07 단락 [0009]-[0043]; 및 도면 1-6 참조.	1-6
A	JP 2012-243527 A (SONY CORP.) 2012.12.10 단락 [0013]-[0117]; 및 도면 1-7 참조.	1-6
A	KR 10-1042959 B1 (삼성에스디아이 주식회사) 2011.06.20 단락 [0026]-[0120]; 및 도면 2-4b 참조.	1-6

☐ 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

2015년 02월 27일 (27.02.2015)

국제조사보고서 발송일

2015년 02월 27일 (27.02.2015)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



대한민국 특허청

(302-701) 대전광역시 서구 청사로 189,

4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 ++82 42 472 3473

심사관

김도원

전화번호 +82-42-481-5560



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-0838158 B1	2008/06/13	EP 1942511 A2 EP 1942511 A3 JP 05139054 B2 JP 2008-166288 A US 2008-0185037 A1 US 7799989 B2	2008/07/09 2011/09/21 2013/02/06 2008/07/17 2008/08/07 2010/09/21
JP 2013-191273 A	2013/09/26	없음	
JP 2006-236807 A	2006/09/07	없음	
JP 2012-243527 A	2012/12/10	WO 2012-157773 A1	2012/11/22
KR 10-1042959 B1	2011/06/20	CN 100483749 C CN 1705140 A JP 04323457 B2 JP 2005-347245 A US 2005-0279402 A1 US 7939749 B2	2009/04/29 2005/12/07 2009/09/02 2005/12/15 2005/12/22 2011/05/10