



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년01월17일
 (11) 등록번호 10-1349344
 (24) 등록일자 2014년01월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 3/10 (2006.01) *H01L 31/04* (2014.01)
 (21) 출원번호 10-2011-0129751
 (22) 출원일자 2011년12월06일
 심사청구일자 2011년12월06일
 (65) 공개번호 10-2013-0063305
 (43) 공개일자 2013년06월14일
 (56) 선행기술조사문헌
 JP2007087684 A*
 KR1020110053579 A*
 KR1020080004372 A
 KR1020090100651 A
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
한국전기연구원
 경상남도 창원시 성산구 불모산로10번길 12 (성주동)
 (72) 발명자
이동윤
 경상남도 창원시 성산구 원이대로 774 성원아파트 506동 2305호(상남동, 성원아파트)
강동준
 경상남도 창원시 성산구 외리로34번길 13 푸르지오아파트103-604(성주동, 한림푸르지오아파트)
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
특허법인부경

전체 청구항 수 : 총 10 항

심사관 : 신상훈

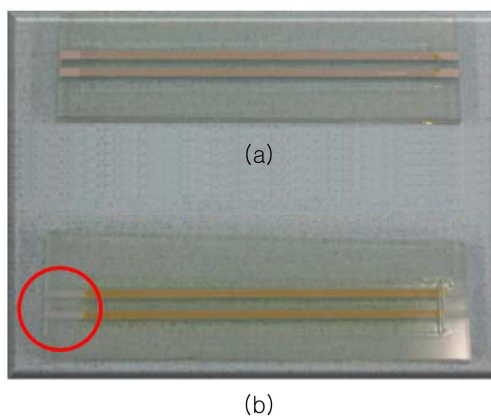
(54) 발명의 명칭 **염료감응형 태양전지 내외부 보호용 유무기 실링재**

(57) 요약

본 발명은 염료감응형 태양전지 내외부 보호용 유무기 실링재에 관한 것으로, 기능성 알콕시 실란으로 표면 개질된 표면개질실리카졸에 포함된 용매를 상기 용매와는 종류가 다른 유기용제로 대체시켜 형성된 유기용제대체실리카졸에 포함된 유기용제를 기능성 유기단량체 또는 실리콘 화합물을 이용하여 치환시켜 무용제형 실리카졸을 형성시키고, 상기 무용제형 실리카졸에 반응개시제 및 유기고분자인 에폭시수지를 첨가하여 형성되는 염료감응형 태양전지 내외부 보호용 유무기 실링재를 기술적 요지로 한다.

상기의 구성에 의한 본 발명은, 나노산화물입자 졸과 유기고분자를 분자 수준에서 혼합하여 유기 고분자의 탄성, 유연성, 막 성형성 및 저온공정성의 특성과 나노크기의 산화물이 갖는 열적 안정성, 낮은 열팽창계수, 높은 밀도, 높은 경도 및 유리기관과의 친화성의 특성을 결합하여 기관 위에 습윤성이 높아 접착강도와 실링성능이 우수하여 염료감응형 태양전지 내외부 보호용 유무기 실링재로 이용가능하다는 이점이 있다.

대표도 - 도3



(72) 발명자

서선희

경상남도 창원시 진해구 동진로21번길 26 GS자이
아파트 110동 601호(석동, GS자이아파트)

차승일

경상남도 창원시 의창구 두대동 더시티세븐 자이
103동 2508호

특허청구의 범위

청구항 1

기능성 알콕시 실란으로 표면 개질된 표면개질실리카졸에 포함된 용매를 상기 용매와는 종류가 다른 유기용제로 대체시켜 형성된 유기용제대체실리카졸에 포함된 유기용제를 기능성 유기단량체 또는 실리콘 화합물을 이용하여 치환시켜 무용제형 실리카졸을 형성시키고, 상기 무용제형 실리카졸에 반응개시제 및 유기고분자인 에폭시수지를 첨가하여 형성되되,

상기 반응개시제는 열개시제인 아조비스이소부티로나이트릴임을 특징으로 하는 염료감응형 태양전지 내외부 보호용 유무기 실링제.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 표면개질실리카졸은 정제를 통해 수획된 알콕시 실란에 물을 포함하는 용매를 첨가하여 교반시켜 콜로이드상의 실리카 졸을 형성시키고, 형성된 실리카 졸에 유기 관능기를 함유하는 상기 기능성 알콕시 실란을 첨가하여 형성됨을 특징으로 하는 염료감응형 태양전지 내외부 보호용 유무기 실링제.

청구항 3

삭제

청구항 4

제 1항에 있어서, 상기 기능성 유기 단량체는,

열 및 광중합이 가능한 비닐기, 알릴기, 아크릴기, 메타아크릴레이트기, 에폭시기, 아미노기, 이미드기 중 하나 이상을 함유하는 유기 단량체이거나 또는 열 및 광경화가 가능한 유기 관능기를 적어도 1관능기 이상을 함유하는 유기 단량체임을 특징으로 하는 염료감응형 태양전지 내외부 보호용 유무기 실링제.

청구항 5

제 1항에 있어서, 상기 실리콘 화합물은,

유기-무기 혼성물질로서 실록산(-Si-O-)을 기본으로 하면서 실리콘 원자의 4개 결합부위 중 어느 하나에 직쇄, 측쇄 또는 고리형의 탄화수소기를 가지는 물질이며,

상기 고리형의 탄화수소기는 알킬기, 케톤기, 아크릴기, 메타크릴기, 알릴기, 알콕시기, 방향족기, 아미노기, 에테르기, 에스테르기, 니트로기, 하이드록시기, 사이클로부텐기, 카복실기, 알키드기, 우레탄기, 비닐기, 니트릴기, 수소 및에폭시 작용기 중 단독 또는 2종 이상을 가지거나 또는 상기 고리형의 탄화수소기의 일부 수소가 불소로 치환됨을 특징으로 하는 염료감응형 태양전지 내외부 보호용 유무기 실링제.

청구항 6

제 2항에 있어서, 상기 정제를 통해 수획된 알콕시 실란은 4개의 반응기를 가지는 실란을 포함함을 특징으로 하는 염료감응형 태양전지 내외부 보호용 유무기 실링제.

청구항 7

제 6항에 있어서, 상기 4개의 반응기를 가지는 실란은 테트라메톡시실란, 테트라에톡시실란, 테트라-n-프로폭시실란, 테트라-i-프로폭시실란, 테트라-n-부톡시실란으로 이루어진 군 중 하나 이상을 포함함을 특징으로 하는 염료감응형 태양전지 내외부 보호용 유무기 실링제.

청구항 8

제 6항에 있어서, 상기 기능성 알콕시 실란은 아크릴기, 메타크릴기, 알릴기, 알킬기, 비닐기, 아민기 및 에폭시 작용기 중 하나 이상을 지니는 실란을 포함하는 것을 특징으로 하는 염료감응형 태양전지 내외부 보호용 유무기 실링제.

청구항 9

제 6항에 있어서, 상기 기능성 알콕시 실란은 메틸트리메톡시실란, 메틸트리에톡시실란, 에틸트리메톡시실란, 에틸트리에톡시실란, n-프로필트리메톡시실란, n-프로필트리에톡시실란, i-프로필트리메톡시실란, i-프로필트리에톡시실란, n-부틸트리메톡시실란, n-부틸트리에톡시실란, n-헥실트리메톡시실란, n-헥실트리메톡시실란, n-헵틸트리메톡시실란, n-옥틸트리메톡시실란, 비닐트리메톡시실란, 비닐트리에톡시실란, 시클로헥실트리메톡시실란, 시클로헥실트리에톡시실란, 페닐트리메톡시실란, 페닐트리에톡시실란, 3-클로로프로필트리메톡시실란, 3-클로로프로필트리에톡시실란, 3,3,3-트리플루오로프로필트리메톡시실란, 3,3,3-트리플루오로프로필트리에톡시실란, 3-아미노프로필트리메톡시실란, 3-아미노프로필트리에톡시실란, 2-히드록시에틸트리메톡시실란, 2-히드록시에틸트리에톡시실란, 2-히드록시프로필트리메톡시실란, 2-히드록시프로필트리에톡시실란, 3-히드록시프로필트리메톡시실란, 3-히드록시프로필트리에톡시실란, 3-메르캅토프로필트리메톡시실란, 3-메르캅토프로필트리에톡시실란, 3-이소시아네이트프로필트리메톡시실란, 3-이소시아네이트프로필트리에톡시실란, 3-글리시독시프로필트리메톡시실란, 3-글리시독시프로필트리에톡시실란, 2-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리메톡시실란, 2-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리에톡시실란, 3-(메트)아크릴옥시프로필트리메톡시실란, 3-(메트)아크릴옥시프로필트리에톡시실란, 3-우레이도프로필트리메톡시실란, 3-우레이도프로필트리에톡시실란 및 이들의 혼합물로 이루어진 트리알콕시실란류와 디메틸디메톡시실란, 디메틸디에톡시실란, 디에틸디메톡시실란, 디에틸디에톡시실란, 디-n-프로필디메톡시실란, 디-n-프로필디에톡시실란, 디-i-프로필디메톡시실란, 디-i-프로필디에톡시실란, 디-n-부틸디메톡시실란, 디-n-부틸디에톡시실란, 디-n-헥실디메톡시실란, 디-n-헵틸디메톡시실란, 디-n-헵틸디에톡시실란, 디-n-옥틸디메톡시실란, 디-n-옥틸디에톡시실란, 디-n-시클로헥실디메톡시실란, 디-n-시클로헥실디에톡시실란, 디페닐디메톡시실란, 디페닐디에톡시실란 및 이들의 혼합물로 이루어진 디알콕시실란류;로 이루어진 군 및 이의 혼합물 군에서 선택된 1종인 것을 특징으로 하는 염료감응형 태양전지 내외부 보호용 유무기 실링재.

청구항 10

제 1항, 제2항, 제 4항 내지 제 9항 중 어느 하나의 항에 있어서, 상기 유기용제는 글리콜류 및 셀룰로스류 중 하나가 됨을 특징으로 하는 염료감응형 태양전지 내외부 보호용 유무기 실링재.

청구항 11

제 10항에 있어서,

상기 글리콜류는 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 폴리에틸렌 글리콜, 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 글리콜 이서, 글리콜 이서 이스터, 알리폴리에틸렌 디옥사이드, 에틸렌글리콜디포메이트, 프로필렌글리콜알지네이트, 프로필렌글리콜메틸이서프로피오네이트, 에틸렌글리콜 다이에틸 이서, 프로폭시레이티드 네오헵틸 글리콜 다이아크릴레이트, 글로리네이트드 폴리에틸렌, 알리 아밀 글리콜레이트, 디에틸렌 글리콜 모노에틸 이서, 네오헵틸 글리콜 다이메타아크릴레이트, 네오헵틸렌 글리콜, 알리아밀 글리콜레이트, 부틸 글리콜, 모노에틸렌 글리콜, 다이프로필렌 글리콜 모노메틸 이서, 프로필렌 글리콜 메틸 이서 아세테이트, 네오헵틸 글리콜 다이아크릴레이트, 프로필렌 글리콜 모노메틸 이서, 테트라에틸렌 글리콜, 에틸렌 글리콜 에틸 이서 아세테이트, 에틸렌 글리콜 다이부틸 이서, 다이프로필렌 글리콜 다이아크릴레이트, 부틸렌 글리콜 다이메타아크릴레이트, 디에틸렌 글리콜 에틸 이서, 트리프로필렌 글리콜 다이아크릴레이트, 디에틸렌 글리콜 모노부틸 이서, 테트라에틸렌 글리콜 다이메타아크릴레이트, 에틸렌 글리콜 다이메타아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜다이메타아크릴레이트, 트리에틸렌 글리콜 모노메틸 이서로 이루어진 군에서 선택된 1종이고,

상기 셀룰로스류는 에틸렌 글리콜 모노메틸 이서, 에틸렌 글리콜 모노에틸 이서, 에틸렌 글리콜 모노프로필 이서, 에틸렌 글리콜 모노부틸 이서, 에틸렌 글리콜 모노페닐 이서, 에틸렌 글리콜 모노벤질 이서, 디에틸렌 글리콜 모노메틸 이서, 디에틸렌 글리콜 모노에틸 이서, 디에틸렌 글리콜 모노부틸 이서, 에틸렌 글리콜 다이메틸 이서, 에틸렌 글리콜 다이에틸 이서, 에틸렌 글리콜 다이부틸 이서, 에틸렌 글리콜 메틸 이서 아세테이트, 에틸렌 글리콜 모노에틸 이서 아세테이트, 에틸렌 글리콜 모노부틸 이서 아세테이트로 이루어진 군에서 선택된 1종인 것을 특징으로 하는 염료감응형 태양전지 내외부 보호용 유무기 실링재.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 염료감응형 태양전지 내외부 보호용 유무기 실링재에 관한 것으로, 더욱 상세하게는, 전해질의 외부 누출을 방지함과 동시에 외부 불순물의 전해질측 유입을 방지시키는 염료감응형 태양전지 내외부 보호용 유무기 실링재에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근에는 화석 연료의 축적량과 증가하는 온실가스 배출량, 그리고 급등하는 국제유가 등으로 인한 문제를 해결하기 위해 세계는 기존 에너지원에 대한 의존도를 줄이기 위한 신, 재생 에너지 개발에 박차를 가하고 있다.

[0003] 이러한 다양한 신, 재생 에너지의 이용방법 중에서 태양에너지를 활용한 태양광발전은 무한성, 청정성, 안정성을 겸비하여 국내 활용여건에서도 적합한 발전 형태이다.

[0004] 특히 식물의 광합성 원리에 기초한 염료감응형 태양전지는 통상적으로 유리 기판위에 투명전도막이 코팅된 투명전극, 닥터블레이드 방식 또는 스크린프린팅 방식으로 도포된 나노입자의 다공질 금속산화물, 포톤 입자를 흡수하는 염료분자층으로 구성된 광전극과, 투명전극 위에 스퍼터링 또는 도금 방식으로 코팅된 백금층으로 구성된 상대전극과, 그리고 두 전극 사이에 산화환원용 전해질이 채워져 있는 구조이다.

[0005] 이와 같은 염료감응형 태양전지는 광전극이 형성된 유리 기판과, 상대 전극이 형성된 유리 기판을 대향시켜 합착시키는 실링 공정을 진행한다.

[0006] 통상 실링재는 염료감응 태양전지의 손상이 발생할 가능성이 있는 부위를 외부 또는 내부의 물질로부터 차단하여 손상을 방지함으로써 수명을 확보하게 해주는 재료로써 도 1에 도시된 바와 같이 크게 내부실링재(1)와 외부실링재(2)로 구성된다.

[0007] 상기 내부실링재(1)는 염료감응 태양전지 서브모듈의 내부에 있는 금속그리드 전극(3)을 전해질로부터 보호하고, 외부 실링재는 염료감응 태양전지의 내부의 전해질과 염료의 손상을 일으키는 O₂, CO, H₂O 등의 외부 물질의 유입을 방지하며, 상하 기판의 간격을 조절하고, 각종 응력에 의해 기판이 분리되지 않도록 지지하는 역할을 하게 된다.

[0008] 이러한 실링재가 갖추어야 될 요건으로는 첫째, 전해질과의 반응이 없어야 한다. 둘째, 기판과의 사이에서 열팽창에 따른 응력을 지탱할 수 있을 만큼의 강도를 지니고 있어야 한다. 셋째, 약 -40 ~ 85 °C 의 온도 변화에서 열분해 또는 열화현상이 없어야 하는 등의 특정요건을 만족해야 하나, 현재 사용되는 설린, 바이닐을 포함한 고분자 실링재는 접착은 용이하나 계면 내구성이 나빠 수명확보에 문제가 있다.

[0009] 그리고, 글라스 프릿(glass frit) 등의 유리계 실링재는 열가압 또는 레이저로 실링을 하나, 수명확보에는 유리하나 공정온도가 고온인 단점이 있고 핀홀의 제거가 어려워 양산 시 불량 발생이 많다는 문제점이 존재하게 된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 따라서 본 발명은 상기한 종래기술들의 문제점을 해결하기 위해 안출된 것으로, 나노산화물입자 졸과 유기고분자를 분자 수준에서 혼합하여 유기 고분자의 탄성, 유연성, 막성형성 및 저온공정성의 특성과 나노크기의 산화물이 갖는 열적안정성, 낮은 열팽창계수, 높은 밀도, 높은 경도 및 유리기판과의 친화성의 특성을 결합하여 기판 위에 습윤성이 높아 접착강도와 실링성능이 우수함과 동시에 유리기판과 유사한 열팽창계수를 지닌 염료감응형 태양전지 내외부 보호용 유무기 실링재를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0011] 상기한 목적을 달성하기 위한 본 발명은, 기능성 알콕시 실란으로 표면 개질된 표면개질실리카졸에 포함된 용매를 상기 용매와는 종류가 다른 유기용제로 대체시켜 형성된 유기용제대체실리카졸에 포함된 유기용제를 기능성 유기단량체 또는 실리콘 화합물을 이용하여 치환시켜 무용제형 실리카졸을 형성시키고, 상기 무용제형 실리카졸에 반응개시제 및 유기고분자인 에폭시수지를 첨가하여 형성되는 염료감응형 태양전지 내외부 보호용 유무기 실링재를 기술적 요지로 한다.

[0012] 여기서, 상기 표면개질실리카졸은 정제를 통해 수획된 알콕시 실란에 물을 포함하는 용매를 첨가하여 교반시켜 콜로이드상의 실리카 졸을 형성시키고, 형성된 실리카졸에 유기 관능기를 함유하는 상기 기능성 알콕시 실란을

첨가하여 형성되는 것이 바람직하다.

- [0013] 상기 반응개시제는 열개시제인 아조비스이소부티로나이트릴인 것이 바람직하다.
- [0014] 상기 기능성 유기 단량체는, 열 및 광중합이 가능한 비닐기, 알릴기, 아크릴기, 메타아크릴레이트기, 에폭시기, 아미노기, 이미드기 중 하나 이상을 함유하는 유기 단량체이거나 또는 열 및 광경화가 가능한 유기 관능기를 적어도 1관능기 이상을 함유하는 유기 단량체인 것이 바람직하다.
- [0015] 상기 실리콘 화합물은, 유기-무기 혼성물질로서 실록산(-Si-O-)을 기본으로 하면서 실리콘 원자의 4개 결합부위 중 어느 하나에 직쇄, 측쇄 또는 고리형의 탄화수소기를 가지는 물질이며, 상기 고리형의 탄화수소기는 알킬기, 케톤기, 아크릴기, 메타크릴기, 알릴기, 알콕시기, 방향족기, 아미노기, 에테르기, 에스테르기, 니트로기, 하이드록시기, 사이클로부텐기, 카르복실기, 알키디기, 우레탄기, 비닐기, 니트릴기, 수소 및에폭시 작용기 중 단독 또는 2종 이상을 가지거나 또는 상기 고리형의 탄화수소기의 일부 수소가 불소로 치환되는 것이 바람직하다.
- [0016] 상기 정제를 통해 수획된 알콕시 실란은 4개의 반응기를 가지는 실란을 포함하는 것이 바람직하다.
- [0017] 상기 4개의 반응기를 가지는 실란은 테트라메톡시실란, 테트라에톡시실란, 테트라-n-프로폭시실란, 테트라-i-프로폭시실란, 테트라-n-부톡시실란으로 이루어진 군 중 하나 이상을 포함하는 것이 바람직하다.
- [0018] 상기 기능성 알콕시 실란은 아크릴기, 메타크릴기, 알릴기, 알킬기, 비닐기, 아민기 및 에폭시 작용기 중 하나 이상을 지니는 실란을 포함하는 것이 바람직하다.
- [0019] 상기 기능성 알콕시 실란은 메틸트리메톡시실란, 메틸트리에톡시실란, 에틸트리메톡시실란, 에틸트리에톡시실란, n-프로필트리메톡시실란, n-프로필트리에톡시실란, i-프로필트리메톡시실란, i-프로필트리에톡시실란, n-부틸트리메톡시실란, n-부틸트리에톡시실란, n-헥실트리메톡시실란, n-헥실트리에톡시실란, n-옥틸트리메톡시실란, 비닐트리메톡시실란, 비닐트리에톡시실란, 시클로헥실트리메톡시실란, 시클로헥실트리에톡시실란, 페닐트리메톡시실란, 페닐트리에톡시실란, 3-클로로프로필트리메톡시실란, 3-클로로프로필트리에톡시실란, 3,3,3-트리플루오로프로필트리메톡시실란, 3,3,3-트리플루오로프로필트리에톡시실란, 3-아미노프로필트리메톡시실란, 3-아미노프로필트리에톡시실란, 2-히드록시에틸트리메톡시실란, 2-히드록시에틸트리에톡시실란, 2-히드록시프로필트리메톡시실란, 2-히드록시프로필트리에톡시실란, 3-히드록시프로필트리메톡시실란, 3-히드록시프로필트리에톡시실란, 3-메르캅토프로필트리메톡시실란, 3-메르캅토프로필트리에톡시실란, 3-이소시아네이트프로필트리메톡시실란, 3-이소시아네이트프로필트리에톡시실란, 3-글리시독시프로필트리메톡시실란, 3-글리시독시프로필트리에톡시실란, 2-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리메톡시실란, 2-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리에톡시실란, 3-(메트)아크릴옥시프로필트리메톡시실란, 3-(메트)아크릴옥시프로필트리에톡시실란, 3-우레이도프로필트리메톡시실란, 3-우레이도프로필트리에톡시실란 및 이들의 혼합물로 이루어진 트리알콕시실란류와 디메틸디메톡시실란, 디메틸디에톡시실란, 디에틸디메톡시실란, 디에틸디에톡시실란, 디-n-프로필디메톡시실란, 디-n-프로필디에톡시실란, 디-i-프로필디메톡시실란, 디-i-프로필디에톡시실란, 디-n-부틸디메톡시실란, 디-n-부틸디에톡시실란, 디-n-헥틸디메톡시실란, 디-n-헥틸디에톡시실란, 디-n-헥실디메톡시실란, 디-n-헥실디에톡시실란, 디-n-옥틸디메톡시실란, 디-n-옥틸디에톡시실란, 디-n-시클로헥실디메톡시실란, 디-n-시클로헥실디에톡시실란, 디페닐디메톡시실란, 디페닐디에톡시실란 및 이들의 혼합물로 이루어진 디알콕시실란류;로 이루어진 군 및 이의 혼합물 군에서 선택된 1종인 것이 바람직하다.
- [0020] 상기 유기용제는 글리콜류 및 셀룰로스류 중 하나가 되는 것이 바람직하다.
- [0021] 상기 글리콜류는 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 폴리에틸렌 글리콜, 다이에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 글리콜 이서, 글리콜 이서 이스터, 알리폴리에틸렌 디옥사이드, 에틸렌글리콜디포메이트, 프로필렌글리콜알지네이트, 프로필렌글리콜메틸이서프로피오네이트, 에틸렌글리콜 다이에틸 이서, 프로폭시레이티드 네오헨틸 글리콜 다이아크릴레이트, 글로리네이트드 폴리에틸렌, 알리 아밀 글리콜레이트, 다이에틸렌 글리콜 모노에틸 이서, 네오헨틸 글리콜 다이메타아크릴레이트, 네오헨틸렌 글리콜, 알리아밀 글리콜레이트, 부틸 글리콜, 모노에틸렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜 모노메틸 이서, 프로필렌 글리콜 메틸 이서 아세테이트, 네오헨틸 글리콜 다이아크릴레이트, 프로필렌 글리콜 모노메틸 이서, 테트라에틸렌 글리콜, 에틸렌 글리콜 에틸 이서 아세테이트, 에틸렌 글리콜 다이부틸 이서, 디프로필렌 글리콜 다이아크릴레이트, 부틸렌 글리콜 다이메타아크릴레이트, 다이에틸렌 글리콜 에틸 이서, 트리프로필렌 글리콜 다이아크릴레이트, 다이에틸렌 글리콜 모노부틸 이서, 테트라에틸렌 글리콜 다이메타아크릴레이트, 에틸렌 글리콜 다이메타아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜다이메타아크릴레이트, 트리에틸렌 글리콜 모노메틸 이서로 이루어진 군에서 선택된 1종이고, 상기 셀룰로스류는 에틸렌 글리콜 모노메

틸 이서, 에틸렌 글리콜 모노에틸 이서, 에틸렌 글리콜 모노프로틸 이서, 에틸렌 글리콜 모노부틸 이서, 에틸렌 글리콜 모노펜틸 이서, 에틸렌 글리콜 모노벤질 이서, 디에틸렌 글리콜 모노메틸 이서, 디에틸렌 글리콜 모노에틸 이서, 디에틸렌 글리콜 모노부틸 이서, 에틸렌 글리콜 다이메틸 이서, 에틸렌 글리콜 다이에틸 이서, 에틸렌 글리콜 다이부틸 이서, 에틸렌 글리콜 메틸 이서 아세테이트, 에틸렌 글리콜 모노에틸 이서 아세테이트, 에틸렌 글리콜 모노부틸 이서 아세테이트로 이루어진 군에서 선택된 1종인 것이 바람직하다.

[0022] 이에 따라, 나노산화물입자 졸과 유기고분자를 분자 수준에서 혼합하여 유기 고분자의 탄성, 유연성, 막성형성 및 저온공정성의 특성과 나노크기의 산화물이 갖는 열적안정성, 낮은 열팽창계수, 높은 밀도, 높은 경도 및 유리기관과의 친화성의 특성을 결합하여 기관 위에 습윤성이 높아 접착강도와 실링 성능이 우수하다는 이점이 있다.

발명의 효과

[0023] 상기의 구성에 의한 본 발명은, 나노산화물입자 졸과 유기고분자를 분자 수준에서 혼합하여 유기 고분자의 탄성, 유연성, 막 성형성 및 저온공정성의 특성과 나노크기의 산화물이 갖는 열적 안정성, 낮은 열팽창계수, 높은 밀도, 높은 경도 및 유리기관과의 친화성의 특성을 결합하여 기관 위에 습윤성이 높아 접착강도와 실링 성능이 우수함과 동시에 유리기관과 유사한 열팽창계수를 지닌 염료감응형 태양전지 내외부 보호용 유기 실링재를 제공하는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0024] 도 1은 일반적인 염료감응형 태양전지의 구조를 나타내 모식도이고,
 도 2는 본 발명에 따른 개발된 실링제의 습윤성 시험결과를 나타낸 도로, (a)는 FTO 기관 위에 본 발명에 따른 실링제가 있는 경우이고, (b)는 FTO 기관 위에 물이 있는 경우를 나타낸 도이다.
 도 3은 본 발명에 따른 실링제의 전해질 침지 테스트를 나타낸 도이고,
 도 4는 은 전극 위에 본 발명에 따른 실링제가 도포된 시편의 단면사진을 나타낸 도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0025] 이하 첨부된 도면을 참조로 본 발명의 바람직한 실시예를 상세히 설명한다.
 [0026] 도시된 바와 같이, 이하 본 발명의 바람직한 실시예를 상세히 설명하기로 한다.
 [0027] 본 발명은 먼저 무용제형 실리카 졸을 제조하여야 한다.
 [0028] 무용제형 실리카 졸을 제조하기 위한 첫 단계는 콜로이드상의 무기물 나노졸 중에서 콜로이드상의 실리카 나노졸을 형성시켜야 하는바, 용매인 에탄올(ETOH) 450ml, 암모늄하이드록사이드 10.0ml(PH 12), 증류수 2.5ml를 첨가하여 10분가량 교반한 뒤, 10.5ml의 테트라메틸오소실리케이트(이하 TMOS라 함)를 첨가하여 24시간 동안 교반하여 고순도의 콜로이드상의 실리카 나노졸을 수득하였다.
 [0029] 그리고 상기에서 수득된 콜로이드상의 실리카 나노졸의 표면을 처리하고자, 상기 콜로이드상의 실리카 나노졸의 안정성을 위해 표면 처리제로써 메틸트리메톡시실란(이하 MTMS라 함)과 메타아크릴프로필트리메톡시실란(이하 MPTMS라 함)을 사용하였으며, 사용되는 메틸트리메톡시실란(MTMS)은 1차 표면처리 반응에 사용하였으며, 메타아크릴프로필트리메톡시실란(MPTMS)은 2차 표면처리 반응에 사용하였다.
 [0030] 사용된 실란의 양은 1차 표면처리 반응에서 테트라메틸오소실리케이트(TMOS)와의 질량비가 각각 10:1(TMOS:MTMS)이 되도록 첨가한 후 교반 반응을 각각 24시간 진행하였다.
 [0031] 그리고 2차 표면처리 반응에서 사용된 실란의 양은 테트라메틸오소실리케이트(TMOS)와의 질량비가 각각 10:1(TMOS:MTMS)이 되도록 첨가한 후 교반 반응을 또한 24시간 진행하였다.
 [0032] 상기과 같이 1,2차 표면처리 반응을 마치면 MTMS와 MPTMS로 표면 처리된 고순도 콜로이드상의 실리카 나노졸인 표면개질실리카졸이 제조된다.
 [0033] 다음은 고순도 콜로이드상의 실리카 나노졸 용액의 안정성을 위해서 콜로이드상의 실리카 나노졸에 포함된 용매를 상기 용매와는 종류가 다른 유기용제로 대체시켜야 하는바, 제조된 MTMS/MPTMS 처리된 고순도 콜로이드상의 실리카 나노졸의 안정성을 위해서 용매를 유기용제인 셀룰로솔브류인 메톡시 에탄올로 대체하여 유기용제형 실리

카 나노졸인 유기용제대체실리카졸을 수득하였다.

[0034] 그리고, 메톡시 에탄올에 분산된 유기용제형 실리카 나노졸을 유기용제 대신에 기능성 유기 단량체로 치환시키는 치환이 진행되는바, 기능성 유기 단량체인 트리메틸프로판트리아크릴레이트(이하 TMPTA라 함)로 치환시키는 치환단계를 거쳐서 메톡시 에탄올을 트리메틸프로판트리아크릴레이트로 치환시킨다. 또한 치환단계에 이어서 농축단계를 통해 실리카졸이 20%, TMPTA가 80%를 가지는 무용제형 아크릴유기단량체 분산 실리카 나노졸인 무용제형실리카졸을 제조시킨다.

[0035] 다음은 상기 무용제형 실리카졸에 유기고분자인 에폭시 수지를 첨가하여 유무기 실링재를 형성하여야 하는바, 상기에서 제조된 무용제형 아크릴 유기단량체 분산 실리카 나노졸에 열 개시제인 아조비스이소부티로나이트릴(이하 AIBN라 함)와 유기고분자로 에폭시 수지와외 하이브리드시켜, 무용제형 유무기하이브리드 소재인 유무기 실링재를 제조하였다.

[0036] 여기서 상기 아조비스이소부티로나이트릴(이하 AIBN라 함) 첨가량은 무용제형실리카졸 고형분 100중량부에 대하여 3중량부가 첨가되고, 에폭시 수지 첨가량은 무용제형실리카졸 고형분 100중량부에 대하여 100 내지 200중량부가 첨가되나 본 발명에서는 150중량부가 첨가되며, 아조비스이소부티로나이트릴(이하 AIBN라 함)과 에폭시 수지를 상기 무용제형실리카졸에 첨가한 후, 상온에서 교반시킴에 의해 무용제형 유무기하이브리드 소재인 유무기 실링재가 제조된다.

[0037] 상기의 유무기 실링재를 이용하여 코팅막을 제조하였는바, 상기 유무기 실링재를 상하판의 유리기관 사이에 코팅을 하여 150℃도에서 비교적 짧은 시간인 10분 동안 열압착을 가하여 상하판을 접착시킨 후 접착력을 테스트 하였다. 매우 짧은 시간의 열압착에도 불구하고 코팅면의 수축 등 치수의 변화가 없었고, 상하판의 분리 없이 접착이 유지됨을 확인할 수 있었다.

[0038] 또한, 상기 제조된 무용제형 유무기하이브리드 소재를 박막에서 후막까지 코팅 후 경화하여 크랙유무를 확인하였다.

[0039] 아래의 표 1은 무용제형 유무기하이브리드 소재를 이용한 코팅막의 두께별 크랙유무를 나타내었다.

표 1

두께(μm)	5	25	50	75	100
크랙유무(o, x)	x	x	x	x	x

[0041] 상기표에서 알 수 있듯이 무용제형 유무기하이브리드 소재에서는 크랙없이 코팅이 불가능한 수십마이크로미터 이상의 두께에서도 크랙이 없는 막을 제조할 수 있음을 확인하였다.

[0042] 통상 나노하이브리드 실링제의 특성 중 가장 중요한 것은 습윤성(wettability)이다. 습윤성이 좋은 실링제는 FTO 기관의 거친 표면을 따라 빈틈 없이 공간을 메우면서 실링을 이루므로, 전해질이 FTO 기관과 실링제 사이의 계면을 타고 침투하는 것을 차단하여 금속 그리드 전극을 보호하고, 외부로 부터의 유해 가스가 확산하는 것을 막는다. 기존의 열경화성 플라스틱으로는 FTO 기관과 고분자 플라스틱 간의 서로 다른 극성 차이 때문에 습윤성이 매우 나빠 많은 틈새 공간을 형성한다.

[0043] 본 발명에서 개발된 유무기 실링제의 습윤성에 대한 실험결과는 도 2에 나타내었다. 여기서 (a)는 본 발명에 따른 유무기 실링제가 FTO 기관 위에 도포 되어 우수한 습윤성을 지니고 퍼지는 것을 볼 수 있다. 비교를 위해서 (b)는 물/FTO 기관을 나타내었는데, 물이 FTO 기관에 상당히 잘 묻는 물질임에도 불구하고 개발된 나노하이브리드 실링제에 비해 습윤성이 나쁨을 알 수 있다. 이로부터 개발된 유무기 실링제가 원하는 우수한 계면 실링 효과를 지니고 있음을 예측할 수 있다.

[0044] 개발된 실링제를 이용하여 직접적인 내화학 안정성을 시험하였다. 도 3의 (a)는 먼저 은 전극을 FTO 기관 위에 실제 태양전지의 전극과 같이 1mm두께로 프린팅 한 좌우측 끝 부분을 제외한 부분은 본 발명에 따른 나노하이브리드

리드 실링제인 유무기 실링제를 덮어 실링을 행하였다. 그리고, 비교예로써, 기존의 열플라스틱법을 이용한 실링제와 비교를 위해 도 3의 (a)와 같이 전극의 양끝 부분은 가장 우수한 열플라스틱 실링제로 평가받고 있는 설린(Surlyn)을 이용하여 실링을 행하였다.

[0045] 도 3의 (b)는 전해질에 1주일 침지한 결과를 보여주고 있는데, 동일한 조건에서 설린(surlyn)을 이용하여 실링한 부분(적색 원)은 전해질의 화학적 공격을 받아서 이미 소실되었음에도 불구하고 나노하이브리드 실링제를 첨가한 부분인 중간부분 등은 전혀 손상을 받지 않고 있음을 확인할 수 있었다. 이러한 상태는 1개월 이상의 장기적 테스트에서도 변함이 없어 매우 안정된 실링임으로 간주 된다.

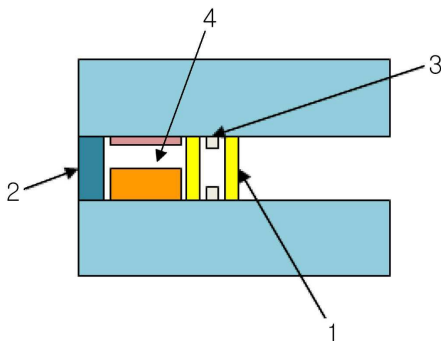
[0046] 이러한 내용을 재료 조직학적으로 직접 확인하기 위하여 단면부를 전자현미경으로 관찰하여 보았다.

[0047] 도 4는 은 전극 위에 본 발명의 실링제가 도포된 시편의 단면사진으로, 본 발명의 나노하이브리드 실링제인 유무기실링제가 은 전극을 완전하게 도포하고 있음을 볼 수 있다.

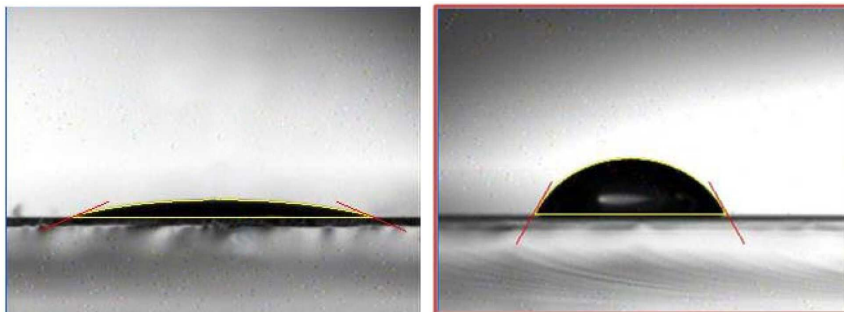
[0048] 여기서 중요한 것은 나노하이브리드 실링제 내에 기공이 전혀 보이지 않는다는 것이다. 이것은 실제 실링의 양산화 공정에서 매우 중요한 것으로, 일반적으로 줄 형의 실링제가 실링에 실패하는 대부분의 경우가 기공의 존재에 따라 발생하는 핀홀의 생성 때문이기 때문이다. 나노하이브리드 실링제에서 이런 기공의 존재가 확인되지 않는 것은 이 재료가 양산화에 매우 적합하여 대량 생산에 적용할 수 있음을 의미한다.

도면

도면1



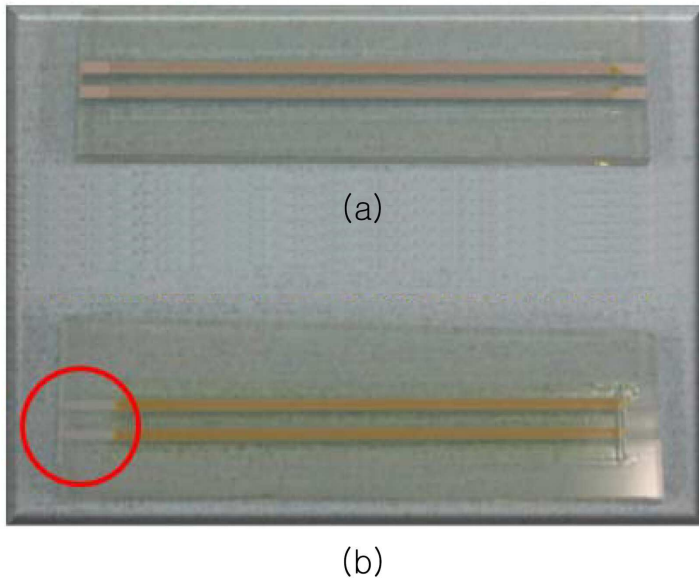
도면2



(a)

(b)

도면3



도면4

