(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2016 년 9 월 22 일 (22.09.2016)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호
WO 2016/148456 A1

(51) 국제특허분류:
H01L 21/02 (2006.01) *H01L 51/42* (2006.01)
H01L 29/51 (2006.01) *H01L 31/0256* (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2016/002488

(22) 국제출원일: 2016 년 3 월 11 일 (11.03.2016)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2015-0035267 2015 년 3 월 13 일 (13.03.2015) KR

(71) 출원인: **한국기계연구원 (KOREA INSTITUTE OF MACHINERY & MATERIALS)** [KR/KR]; 34103 대전시 유성구 가정북로 156, Daejeon (KR).

(72) 발명자: **임동찬 (LIM, Dong Chan)**; 07986 서울시 양천구 목동동로 430, 613 동 1802 호, Seoul (KR). **이주열 (LEE, Joo Yul)**; 51000 경상남도 김해시 장유로 288 번길 15, 104 동 1102 호, Gyeongsangnam-do (KR). **임재홍 (LIM, Jae-Hong)**; 51509 경상남도 창원시 성산구 토월로 32 재료연구소 APT 107 호, Gyeongsangnam-do (KR). **홍기현 (HONG, Kihyon)**; 51505 경상남도 창원시 성산구 상남로 35 새롬아이포빌 1414 호, Gyeongsangnam-do (KR). **정재훈 (JEONG, Jae Hoon)**; 48468 부산시 남구 동제당로 322 2 층, Busan (KR). **박선영 (PARK, Sun-Young)**; 51564 경상남도 창원시 성산구 신촌로 94 동부산아이존빌아파트 201 동 1503 호, Gyeongsangnam-do (KR).

(74) 대리인: **이원희 (LEE, Won Hee)**; 06132 서울시 강남구 테헤란로 147 성지하이츠 2 차 8 층, Seoul (KR).

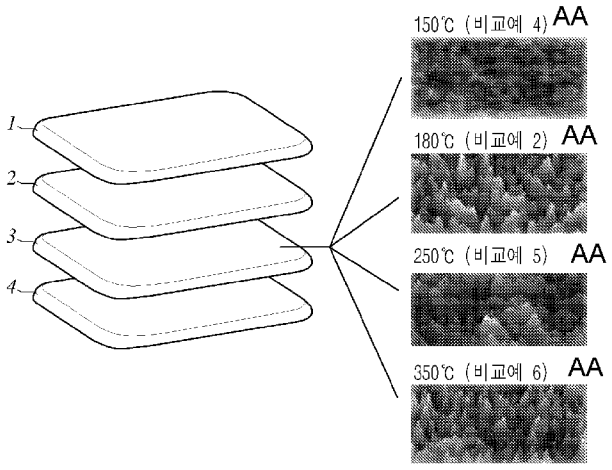
(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, 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).

[다음 쪽 계속]

(54) **Title**: METAL OXIDE THIN FILM OF THREE-DIMENSIONAL NANO RIPPLE STRUCTURE, METHOD FOR PREPARING SAME, AND ORGANIC PHOTOVOLTAIC CELL COMPRISING SAME

(54) **발명의 명칭** : 3 차원 나노 리플 구조의 금속산화물 박막, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 유기태양전지



AA ... Comparative example

(57) **Abstract**: The present invention provides a method for preparing a metal oxide thin film of a three-dimensional nano ripple structure, comprising the steps of: preparing a metal oxide solution using a sol-gel method (step 1); coating the upper portion of a first electrode with the metal oxide solution prepared in step 1 (step 2); and heat-treating the coated thin film at 180 to 200 °C (step 3). In addition, the present invention can produce a metal oxide thin film having a three-dimensional nano ripple shape of which the electrical properties are enhanced via a low temperature process, has an effect that a change in the electrical properties of a zinc oxide thin film due to a nitrogen ingredient within the thin film significantly enhances the efficiency of a photovoltaic cell, and has an advantage in that the zinc oxide thin film is applicable to plastic flexible substrates, such as PET and PEN.

(57) **요약서**: 본 발명은 졸-겔(sol-gel)법을 통해 금속산화물 용액을 제조하는 단계(단계 1); 상기 단계 1 에서 제조된 금속산화물 용액을 제 1 전극 상부에 코팅하는 단계(단계 2); 및 상기 코팅된 박막을 180 내지 200 ℃에서 열처리하는 단계(단계 3);를 포함하는 3 차원 나노 리플(ripple) 구조의 금속산화물 박막의 제조방법을 제공한다. 또한, 본 발명에서는 저온공정을 통해 전기적 특성이 향상된 3 차원 나노 리플 형상의 금속산화물 박막을 형성할 수 있으며, 박막 내 질소 성분에 의한 산화아연 박막의 전기적 특성의 변화가 태양전지의 효율을 크게 향상시키는 효과를 나타내었으며, 상기 산화아연 박막은 PET, PEN 과 같은 플라스틱 유연 기판에 적용이 가능한 장점이 있다.

WO 2016/148456 A1

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

명세서

발명의 명칭: 3차원 나노 리플 구조의 금속산화물 박막, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 유기태양전지

기술분야

[1] 본 발명은 3차원 나노 리플 구조의 금속산화물 박막, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 유기태양전지에 관한 것이다.

[2]

배경기술

[3] 최근 들어 고유가와 환경오염에 따른 청정 대체에너지의 필요성은 갈수록 절박해지고 있으며, 세계 각국은 이에 대한 해답으로 수소/연료전지, 태양전지, 풍력 등의 대체에너지원 개발에 국가적인 역점을 두고 있다.

[4] 한편, 이와 같은 세계 태양전지 산업의 급속한 팽창은 현재의 주된 기종인 결정질 실리콘계 태양전지의 과 수요를 불러와 그에 소요되는 실리콘 재료의 심각한 공급 부족을 유발하고 있다. 따라서 환경오염 및 에너지 고갈로 인한 신재생에너지의 필요성이 대두 되면서, 공정가격이 상대적으로 낮은 유기태양전지의 필요성이 증가하고 있다.

[5]

[6] 산화아연 박막은 유기태양전지의 광활성층에서 형성된 전하 중에서 저공의 이동을 막고, 전자의 이동을 향상시키는 기능을 가진 베리어 박막 소재로 적용되고 있다. 특히, 3차원 형상의 산화아연 박막은 전하의 분리/수집 효율을 향상시키는 것으로 알려져 있다.

[7]

[8] 한편, 리플(ripple) 형상의 산화아연 나노구조체에 아민계 용매를 처리함으로써, 역구조의 고분자 발광 다이오드의 효율을 향상시키는 결과가 증명된 바 있다. 상세하게는, 나노 리플 구조의 산화아연 박막을 형성하기 위해서, 산화아연 전구체 용액을 코팅 후 승온속도를 조절하여 400 ℃에서 열처리하여 박막을 형성하였다. 그러나 이와 같은 3차원 나노구조체를 형성하기 위해서는 300 ℃이상의 고온 열처리 공정이 필요하며, 이러한 고온 열처리 공정은 유연성 유기전자소자를 위한 플라스틱 기판에 적용될 수 없는 문제점이 있다.

[9]

[10] 본 발명에서는 3차원 나노구조체를 형성하기 위해, 졸-겔 용액 및 저온 열처리 공정을 통해 2차원 및 3차원 형상의 산화아연 박막을 선택적으로 제어하였으며, 이에 따른 산화아연 박막의 결정구조 및 화학적 특성으로 인해 광전변환 효율이 향상된 태양전지를 개발하고, 본 발명을 완성하였다.

[11]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[12] 본 발명은 3차원 나노 리플 구조의 금속산화물 박막, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 유기태양전지를 제공하는데 있다.

[13]

과제 해결 수단

[14] 상기 목적을 달성하기 위해, 본 발명은,

[15] 졸-겔(sol-gel)법을 통해 금속산화물 용액을 제조하는 단계(단계 1);

[16] 상기 단계 1에서 제조된 금속산화물 용액을 제 1전극 상부에 코팅하는 단계(단계 2); 및

[17] 상기 코팅된 박막을 180 내지 200 ℃에서 열처리하는 단계(단계 3);를 포함하는 3차원 나노 리플(ripple) 구조의 금속산화물 박막의 제조방법을 제공한다.

[18]

[19] 또한, 본 발명은,

[20] 졸-겔(sol-gel)법을 통해 음이온을 포함하는 금속산화물 용액을 제조하는 단계(단계 1);

[21] 상기 단계 1에서 제조된 금속산화물 용액을 제 1전극 상부에 코팅하는 단계(단계 2); 및

[22] 상기 코팅된 박막을 180 내지 200 ℃에서 열처리하는 단계(단계 3);를 포함하는 음이온이 도핑된 3차원 나노 리플 구조의 금속산화물 박막의 제조방법을 제공한다.

[23]

[24] 나아가, 본 발명은,

[25] 상기 제조방법으로 제조된 금속산화물 박막을 제공한다.

[26]

[27] 더욱 나아가, 본 발명은,

[28] 제 1전극; 전자수송층; 광활성층; 정공수송층; 및 제 2전극;을 포함하되,

[29] 상기 전자수송층은 상기의 금속산화물 박막인 것을 특징으로 하는 태양전지를 제공한다.

[30]

발명의 효과

[31] 본 발명에서는 저온공정을 통해 전기적 특성이 향상된 3차원 나노 리플 형상의 금속산화물 박막을 형성할 수 있으며, 박막 내 질소 성분에 의한 산화아연 박막의 전기적 특성의 변화가 태양전지의 효율을 크게 향상시키는 효과를 나타내었다.

[32] 또한, 본 발명에 따른 저온 공정을 이용한 산화아연 박막은 PET, PEN과 같은 플라스틱 유연 기판에 적용이 가능한 장점이 있다.

[33]

도면의 간단한 설명

[34] 도 1은 실시예 2 및 비교예 4 내지 6에서 제조된 태양전지의 구조의 모식도를 나타낸 것이고;

[35] 도 2 내지 5는 실시예 1 및 비교예 1 내지 3에서 제조된 산화아연 박막을 AFM(Atomic Force Microscope)를 이용하여 관찰한 사진이고;

[36] 도 6은 본 발명에 따른 산화아연 박막을 고 분해능 X선 회절계(high resolution X-ray diffractometer)를 통해 분석한 그래프이고;

[37] 도 7은 실시예 2 및 비교예 4 내지 6에서 제조된 태양전지의 광전류 밀도-전압(J-V) 곡선을 나타낸 그래프이고;

[38] 도 8 및 9는 실시예 1 및 비교예 1 내지 3에서 제조한 산화아연 박막을 X-선 광전자 분광분석장치(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)를 통해 분석한 그래프이고;

[39] 도 10은 실시예 1 및 비교예 3에서 제조한 산화아연 박막을 자외선 광전자 분광분석장치(ultraviolet photoelectron spectroscopy, UPS)를 분석한 그래프이고,

[40] 도 11은 실시예 1 및 비교예 3에서 제조한 산화아연 박막을 XPS 분석에 의한 가전자대 최대(valence band maximum ,VBM)를 나타낸 그래프이고;

[41] 도 12는 실시예 2, 7 및 비교예 6에서 제조된 태양전지의 광전류 밀도-전압(J-V) 곡선을 나타낸 그래프이고;

[42] 도 13은 실시예 1, 3 내지 5 및 비교예 7에서 제조된 박막의 전하 이동도를 측정한 결과를 나타낸 그래프이고;

[43] 도 14는 실시예 2, 6 내지 8 및 비교예 8에서 제조된 태양전지를 솔라시뮬레이터를 측정한 결과 값을 나타낸 그래프이고;

[44] 도 15는 실시예 10에서 제조한 태양전지의 광전류밀도-전압(J-V)곡선을 나타낸 그래프이다.

[45]

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[46] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

[47]

[48] 본 발명은,

[49] 졸-겔(sol-gel)법을 통해 금속산화물 용액을 제조하는 단계(단계 1);

[50] 상기 단계 1에서 제조된 금속산화물 용액을 제 1전극 상부에 코팅하는 단계(단계 2); 및

[51] 상기 코팅된 박막을 180 내지 200 ℃에서 열처리하는 단계(단계 3);를 포함하는 3차원 나노 리플(ripple) 구조의 금속산화물 박막의 제조방법을 제공한다.

[52]

[53] 이하, 본 발명에 따른 3차원 나노 리플 구조의 금속산화물 박막의 제조방법을 각 단계별로 설명한다.

[54]

[55] 종래에 사용하던 산화아연 박막은 유기태양전지의 광활성층에서 형성된 전하 중에서 정공의 이동을 막고, 전자의 이동을 향상시키는 기능을 가진 베리어 박막 소재로 적용되고 있다. 특히, 3차원 형상의 산화아연 박막은 전하의 분리/수집 효율을 향상시키는 것으로 알려져 있다.

[56] 그러나 이와 같은 3차원 나노구조체를 형성하기 위해서는 300 ℃이상의 고온 열처리 공정이 필요하며, 이러한 고온 열처리 공정은 유연성 유기전자소자를 위한 플라스틱 기판에 적용될 수 없는 문제점이 있다.

[57]

[58] 이에, 본 발명에서는 유기태양전지의 전자수송층으로 사용되는 금속산화물 막을 저온 열처리 공정을 통해 3차원 형상의 금속산화물 박막으로 제어하였으며, 3차원 나노리플 구조의 금속산화물 박막을 용이하게 제조하였다.

[59]

[60] 본 발명에 따른 3차원 나노 리플 구조의 금속산화물 박막의 제조방법에 있어서, 상기 단계 1은 졸-겔(sol-gel)법을 통해 금속산화물 용액을 제조하는 단계이다.

[61]

[62] 상기 단계 1에서 상기 금속산화물은 산화아연, 이산화티타늄, 산화규소, 산화지르코늄, 산화 스트론튬, 산화인듐, 산화바나듐, 산화 몰리브덴, 산화텅스텐, 산화주석, 산화니오븀, 산화마그네슘, 및 산화갈륨등을 사용할 수 있고, 산화아연을 사용하는 것이 바람직하나, 이에 제한되는 것은 아니다. 이때, 상기 졸-겔 용액에 의하여 제조되는 산화아연은 3.37eV의 넓은 밴드갭(band gap)과 상온에서 큰 엑시톤(exciton) 결합에너지를 가지는 직접 천이형 산화물 반도체 물질이다. 또한, 가시광선 영역에서 높은 투과성과 굴절율 및 큰 압전상수를 가지고 있으며, 임계방출전류 밀도를 증가시킴으로써 최대의 효율을 얻을 수 있는 효과를 갖는다.

[63]

[64] 일반적으로 졸-겔 용액을 이용한 졸-겔 공정은 분자수준에서 원료의 혼합 및 제조가 가능하므로 제조된 입자의 균일성을 증가시킬 수 있고, 넓은 표면적의 입자를 제조할 수 있으며, 소결 온도를 낮출 수 있다는 장점을 가지고 있다.

[65] 상기와 같은 금속산화물 용액을 제조하기 위하여, 금속산화물 전구체와 용매를 혼합하여 제조할 수 있으며, 이때, 상기 용매로는 에탄올아민(ethanol amine), 메탄올아민(methanol amine) 등을 사용할 수 있다.

[66]

[67] 다음으로, 상기 단계 2는 상기 단계 1에서 제조된 금속산화물 용액을 제 1전극 상부에 코팅하는 단계이다. 이때, 상기 단계 2의 코팅은 닥터블레이드, 스핀코팅, 딥코팅, 스프레이 코팅, 롤코팅, 드롭 캐스팅 및 잉크젯 프린팅법 등으로 수행할 수 있으나, 상기 졸-겔 용액을 이용하여 코팅할 수 있다면 이에 한정되지 않는다.

[68] 또한, 상기 제 1전극은 기판 상부에 ITO, AZO, IZO, GZO, ITO-Ag-ITO,

ITO-Cu-ITO, AZO-Ag-AZO, GZO-Ag-GZO, IZO-Ag-IZO 및 IZTO-Ag-IZTO 등이 코팅된 것으로서, 예를 들어 ITO가 증착된 투명 전극일 수 있다.

[69]

[70] 그 다음으로, 본 발명에 따른 3차원 나노 리플 구조의 금속산화물 박막의 제조방법에 있어서, 상기 단계 3은 상기 단계 2에서 코팅된 박막을 180 내지 200 ℃에서 열처리하는 단계이다. 상기 열처리는 10분 내지 20분 동안 수행될 수 있다.

[71]

[72] 상기 범위의 온도에서 열처리된 금속산화물 박막은 3차원 구조의 리플(ripple) 형태를 가질 수 있다. 이는, 상기 단계 1에서 금속산화물 졸-겔 용액에 사용되는 용매의 끓는점과 유사한 열처리 온도 조건으로 인하여, 박막 내 결정 생성과 용매 승화가 동시에 이루어지면서 3차원의 리플 구조가 형성될 수 있다.

[73] 만약 상기 열처리의 온도가 180 ℃ 미만일 경우 입자(grain)가 균일하게 형성되지 않는 문제가 있고, 만약 200 ℃를 초과할 경우, 급격한 용매 승화로 인한 공극의 형성으로 인해 유기물이 직접 ITO와 접촉되는 현상이 발생할 수 있으며, 2차원 구조 및 표면이 거친 형태의 박막이 형성될 수 있다.

[74]

[75] 또한, 상기 범위의 열처리 후에 박막 내에 상기 졸-겔 용액에 사용되는 용매에 의한 잔류 성분 중 질소가 남아 있게 되어 금속산화물의 밴드갭을 변화시킬 수 있다. 상기 박막을 태양전지에 전자 수송층에 적용할 경우, 상기 전기적 특성 변화로 인하여 유기물 광활성층에서 형성된 전자의 이동을 더욱 용이하게 할 수 있으며, 이에 따라 향상된 광전변환 효율을 얻을 수 있다.

[76]

[77] 또한, 본 발명은,

[78] 졸-겔(sol-gel)법을 통해 음이온을 포함하는 금속산화물 용액을 제조하는 단계(단계 1);

[79] 상기 단계 1에서 제조된 금속산화물 용액을 제 1전극 상부에 코팅하는 단계(단계 2); 및

[80] 상기 코팅된 박막을 180 내지 200 ℃에서 열처리하는 단계(단계 3);를 포함하는 음이온이 도핑된 3차원 나노 리플 구조의 금속산화물 박막의 제조방법을 제공한다.

[81]

[82] 이하, 본 발명에 따른 음이온이 도핑된 3차원 나노 리플 구조의 금속산화물 박막의 제조방법을 단계별로 상세히 설명한다.

[83]

[84] 상기한 바와 같이, 본 발명에 따른 저온 공정 및 잔여 유기물로 인하여 금속산화물 박막의 구조 및 전기적인 특성에 영향을 끼칠 수 있다. 이에, 일반적인 양이온 도핑이 아닌 음이온 도핑을 통해 3차원 리플 형상은 유지를

하면서 추가로 전기적인 특성을 향상시킬 수 있다.

[85]

[86] 본 발명에 따른 음이온이 도핑된 3차원 나노 리플 구조의 금속산화물 박막의 제조방법에 있어서, 상기 단계 1은 졸-겔(sol-gel)법을 통해 음이온을 포함하는 금속산화물 용액을 제조하는 단계이다.

[87] 이때, 상기 음이온은 예를 들어 염화이온을 사용할 수 있으며, 상기 염화이온의 함량은 금속산화물 전구체 대비 0.25 내지 1.0 중량%로 혼합될 수 있다.

[88] 상기 음이온이 0.25 내지 1.0 중량% 도핑될 경우, 상기 범위에서 음이온이 도핑된 금속산화물 박막의 이동도(mobility)가 변화하여 높은 이동도를 나타낼 수 있다.

[89] 그 다음으로 상기 단계 2는 다음으로, 상기 단계 2는 상기 단계 1에서 제조된 금속산화물 용액을 제 1전극 상부에 코팅하는 단계이다. 이때, 상기 단계 2의 코팅은 닥터블레이드, 스핀코팅, 딥코팅, 스프레이 코팅, 롤코팅, 드롭 캐스팅 및 잉크젯 프린팅등으로 수행할 수 있으나, 상기 졸-겔 용액을 이용하여 코팅할 수 있다면 이에 한정되지 않는다.

[90] 또한, 상기 제 1전극은 기판 상부에 ITO, AZO, IZO, GZO, ITO-Ag-ITO, ITO-Cu-ITO, AZO-Ag-AZO, GZO-Ag-GZO, IZO-Ag-IZO 및 IZTO-Ag-IZTO 등이 코팅된 전극을 사용할 수 있다. 이때 상기 기판은 유리 및 석영판 이외에도 PET(polyethylene terephthalate), PEN(polyethylene naphthelate), PP(polyperopylene), PI(polyimide), PC(polycarbornate),PS(polystylene), POM(polyoxyethlene), AS 수지, ABS 수지 및 TAC(Triacetyl cellulose) 등을 포함하는 플라스틱과 같은 유연하고 투명한 물질로 제조될 수 있다.

[91]

[92] 그 다음으로, 상기 단계 3은 상기 단계 2에서 코팅된 박막을 180 내지 200℃에서 열처리하는 단계이다.

[93] 이때, 상기 열처리는 10분 내지 20분 동안 수행될 수 있다. 만약 상기 열처리의 온도가 180 ℃미만일 경우 입자가 균일하게 형성되지 않는 문제가 있고, 만약 200 ℃를 초과할 경우 급격한 용매 승화로 인한 공극의 형성으로 인해 유기물이 직접 ITO와 접촉되는 현상이 발생할 수 있다.

[94]

[95] 상기와 같이 저온 열처리 공정 및 간단한 음이온 도핑을 통해 3차원 리플 형상은 유지하고, 전기적 특성이 향상된 박막을 제조할 수 있으며, 상기 음이온이 도핑된 금속산화물 박막을 태양전지의 전자수송층으로 적용함으로써 효율을 크게 향상시킬 수 있다.

[96]

[97] 나아가 본 발명은,

[98] 상기의 제조방법으로 제조된 금속산화물 박막을 제공한다.

[99]

[100] 상기 금속산화물 박막은 180 내지 200 ℃의 저온공정을 통해 전기적 특성이 향상된 3차원 형상의 리플 구조를 갖는 박막을 형성할 수 있다. 상기 박막을 유기태양전지에 적용하였을 경우, 리플 형태들로 인하여 전자와 정공의 재결합을 막아줄 뿐만 아니라, 광활성층과의 접촉면적이 평면 형태인 전자수송층보다 넓어 효율이 향상된 유기태양전지를 제공할 수 있다.

[101]

[102] 더욱, 나아가 본 발명은,

[103] 제 1전극; 전자수송층; 광활성층; 정공수송층; 및 제 2전극;을 포함하되,

[104] 상기 전자수송층은 상기의 방법으로 제조된 3차원 나노 리플 구조의 금속산화물 박막을 포함하는 것을 특징으로 하는 태양전지를 제공한다.

[105]

[106] 상기 제 1전극은 ITO, AZO, IZO, GZO, ITO-Ag-ITO, ITO-Cu-ITO, AZO-Ag-AZO, GZO-Ag-GZO, IZO-Ag-IZO 및 IZTO-Ag-IZTO등을 사용할 수 있으며,

[107] 상기 제 1전극 상부에 본 발명에 따른 3차원 나노 리플 구조의 금속산화물 박막을 포함할 수 있다.

[108] 종래에 사용되는 전자수송층으로써 산화아연 박막은 유기태양전지의 광활성층에서 형성된 전하 중에서 정공의 이동을 막고, 전자의 이동을 향상시키는 기능을 가진 베리어(barrier) 박막 소재로 적용되고 있다.

[109] 특히, 3차원 형상의 산화아연 박막은 전하의 분리/수집 효율을 향상시키는 것으로 알려져 있다. 그러나 3차원 나노구조체를 형성하기 위해서는 300 이상의 고온 열처리 공정이 필요하며, 이러한 고온 열처리 공정은 유연성 유기전자소자를 위한 플라스틱 기판에 적용될 수 없다.

[110] 반면, 본 발명에서는 졸-겔 용액 및 저온 열처리 공정을 통해 2차원 및 3차원 형상의 금속산화물 박막을 선택적으로 제어할 수 있다.

[111]

[112] 또한, 상기 전자수송층은 결정질의 나노 리플(ripple) 구조를 나타낼 수 있다. 예를 들어, 180 내지 200 ℃ 저온 공정을 통해 전기적 특성이 향상된 3차원 리플 형태를 갖는 산화아연 박막을 형성할 수 있으며, 박막 내에 잔류성분 중 질소 성분에 의한 산화아연 박막의 밴드갭 변화를 통해 태양전지의 효율을 크게 향상시킬 수 있다.

[113]

[114] 상기 전자수송층 상부에 구비되는 상기 광활성층은 [6,6]-phenyl-C85 butyric acid methyl ester(PCBM), poly(3-hexylthiophene(P3HT), poly[2-methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)-p-phenylene vinylene](MEH-PPV), [6,6]-phenyl-C_{70} butyric acid methyl ester ($PC_{70}BM$), poly[N-9"-hepta-decanyl-2,7-carbazole-alt-5,5-(4',7'-di-2-thienyl-2',1',3'-benzothiadiazole)] (PCDTBT) 및

poly[[4,8-bis[(2-ethylhexyl)oxy]benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene-2,6-diyl][3-fluoro-2-[(2-ethylhexyl)-carbonyl]-thieno-[3,4-b]thiophenediyl]](PTB7)를 포함하는 군으로부터 선택되는 2종 이상을 포함할 수 있으나, 이에 제한되지는 않는다.

[115]

[116] 한편, 상기 광활성층 상부에 적층되는 상기 정공수송층은 PANI:PSS[polyaniline:poly(4-styrene sulfonate)], PANI:CSA(polyaniline: camphor sulfonic acid), PDBT[poly(4,4'-dimethoxy bithophene)], PEDOT:PSS [poly(3,4-ethylenedioxythiophene): poly(4-styrenesulfonate)]로 이루어진 군중에서 선택되는 1종 이상을 사용할 수 있으며, 바람직하게는 PEDOT:PSS와 혼합되어 활성층상에 증착되어 정공수송층을 형성시킬 수 있다.

[117]

[118] 상기 제 2전극은 상기 정공수송층 상부에 은(Ag), 니켈(Ni), 알루미늄(Al) 및 금(Au)과 같은 금속전극을 사용할 수 있으며, 바람직하게는 은 전극을 사용할 수 있다.

[119]

발명의 실시를 위한 형태

[120] 이하, 본 발명을 실시예에 의하여 상세히 설명한다. 단, 하기의 실시예는 발명을 예시하는 것일 뿐, 내용이 하기의 실시예에 의하여 제한되는 것은 아니다.

[121]

[122] <실시예 1> 산화아연 박막의 제조 1

[123] 단계 1 : 0.5 M의 산화아연 졸-겔 용액을 ITO-유리에 코팅하는 단계

[124] 아연 아세테이트 디하이드레이트($Zn(CH_3COO)_2H_2O$) 시료를 1:20 비율의 에탄올아민(ethanol amine) 및 2-메톡시에탄올(methoxy ethanol)의 혼합용매에 용해시켜 0.5 M의 산화아연 혼합용액을 제조하였다.

[125] 상기 혼합 용액을 30분 동안 초음파 처리하여 산화아연 졸-겔 용액을 제조한 후, 1시간 동안 UV-오존 처리된 ITO가 코팅된 기판상에 2000 rpm의 속도로 40초 동안 스핀코팅 하였다.

[126]

[127] 단계 2 : 코팅된 기판을 열처리하는 단계

[128] 상기 단계 1에서 산화아연이 코팅된 기판을 180 ℃에서 열처리하여 산화아연 박막을 제조하였다.

[129]

[130] <실시예 2> 산화아연 박막을 포함한 유기태양전지의 제조 1

[131] 광활성층을 제조하기 위해, PTB7와 $PC_{70}BM$을 8 mg: 12mg 중량비로 혼합하여 Dichlorobenzene와 1,8-diiodooctane의 혼합 용매(0.97 ml: 0.03 ml 부피비)에 용해시킨 후, 상기 혼합용액을 하루 동안 60 에서 교반하였다.

[132] 상기 제조된 혼합용액을 상기 실시예 1에서 제조된 산화아연 박막 상부에

아르곤 분위기 하에서 1000rpm의 속도로 40초간 스핀코팅을 수행하였고, 1시간 동안 실온에서 건조하여 광활성층을 형성하였다.

[133] 그런 다음, 70 ㎕의 PEDOT:PSS를 IPA 700 ㎕에 용해시킨 후, 상기 용액을 상기 광활성층 상부에 5000rpm의 속도로 1분 동안 스핀코팅하여 정공수송층을 형성하였다.

[134] 이 후, 상기 정공수송층 상부에 3×10^{-6} torr 압력 조건의 열 전자 증착방법으로 은(Ag)을 100 nm의 두께로 증착하여 제 2전극층을 형성하여 산화아연 박막을 포함하는 유기태양전지를 제조하였다.

[135]

[136] <실시예 3>

[137] 실시예 1의 단계 1에서 상기 산화아연 용액에 NaCl을 0.25 중량%를 더 첨가하여 산화아연 졸-겔 용액을 제조한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 수행하여 음이온이 도핑된 산화아연 박막을 제조하였다.

[138]

[139] <실시예 4>

[140] 실시예 1의 단계 1에서 상기 산화아연 용액에 NaCl을 0.50 중량%를 더 첨가하여 산화아연 졸-겔 용액을 제조한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 수행하여 음이온이 도핑된 산화아연 박막을 제조하였다.

[141]

[142] <실시예 5>

[143] 실시예 1의 단계 1에서 상기 산화아연 용액에 NaCl을 1.00 중량%를 더 첨가하여 산화아연 졸-겔 용액을 제조한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 수행하여 음이온이 도핑된 산화아연 박막을 제조하였다.

[144]

[145] <실시예 6> 음이온이 도핑된 산화아연 박막을 포함한 유기태양전지의 제조1

[146] 실시예 2에 있어서, 상기 실시예 3 내지 5에서 제조된 음이온이 도핑된 산화아연 박막을 사용한 것을 제외하고는, 상기 실시예 2와 동일한 방법으로 수행하여 유기태양전지를 제조하였다.

[147]

[148] <실시예 7> 음이온이 도핑된 산화아연 박막을 포함한 유기태양전지의 제조2

[149] 실시예 2에 있어서, 상기 실시예 4에서 제조된 음이온이 도핑된 산화아연 박막을 사용한 것을 제외하고는, 상기 실시예 2와 동일한 방법으로 수행하여 유기태양전지를 제조하였다.

[150]

[151] <실시예 8> 음이온이 도핑된 산화아연 박막을 포함한 유기태양전지의 제조3

[152] 실시예 2에 있어서, 상기 실시예 5에서 제조된 음이온이 도핑된 산화아연 박막을 사용한 것을 제외하고는, 상기 실시예 2와 동일한 방법으로 수행하여 유기태양전지를 제조하였다.

[153]

[154] <실시예 9>

[155] 실시예 1의 단계 1에서 기판을 폴리에틸렌 테레프탈레이트(polyethylene terephthalate, PET)인 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 수행하여 산화아연 박막을 제조하였다.

[156]

[157] <실시예 10>

[158] 실시예 2에 있어서, 상기 실시예 5에서 제조된 음이온이 도핑된 산화아연 박막을 사용한 것을 제외하고는, 상기 실시예 2와 동일한 방법으로 수행하여 유기태양전지를 제조하였다.

[159]

[160] <비교예 1> 산화아연 박막의 제조 1

[161] 실시예 1의 단계 2에서 열처리 온도가 150 ℃인 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 수행하여 산화아연 박막을 제조하였다.

[162]

[163] <비교예 2> 산화아연 박막의 제조 2

[164] 상기 실시예 1의 단계 2에서 열처리 온도가 250 ℃인 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 수행하여 산화아연 박막을 제조하였다.

[165]

[166] <비교예 3> 산화아연 박막의 제조 3

[167] 실시예 1의 단계 2에서 열처리 온도가 350 ℃인 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 수행하여 산화아연 박막을 제조하였다.

[168]

[169] <비교예 4>

[170] 실시예 2에 있어서, 상기 비교예 1에서 제조된 산화아연 박막을 사용한 것을 제외하고는, 상기 실시예 2와 동일한 방법으로 수행하여 유기태양전지를 제조하였다.

[171]

[172] <비교예 5>

[173] 실시예 2에 있어서, 상기 비교예 2에서 제조된 산화아연 박막을 사용한 것을 제외하고는, 상기 실시예 2와 동일한 방법으로 수행하여 유기태양전지를 제조하였다.

[174]

[175] <비교예 6>

[176] 실시예 2에 있어서, 상기 비교예 3에서 제조된 산화아연 박막을 사용한 것을 제외하고는, 상기 실시예 2와 동일한 방법으로 수행하여 유기태양전지를 제조하였다.

[177] <비교예 7>

[178] 실시예 1의 단계 1에서 상기 산화아연 용액에 NaCl을 2.00 중량%를 더 첨가하여 산화아연 졸-겔 용액을 제조한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 수행하여 음이온이 도핑된 산화아연 박막을 제조하였다.

[179]

[180] <비교예 8>

[181] 실시예 2에 있어서, 상기 비교예 7에서 제조된 산화아연 박막을 사용한 것을 제외하고는, 상기 실시예 2와 동일한 방법으로 수행하여 유기태양전지를 제조하였다.

[182]

[183] <실험예 1> AFM 분석

[184] 본 발명에 따른 산화아연 박막의 구조 및 형상을 알아보기 위하여 상기 실시예 1 및 비교예 1 내지 3에서 제조된 산화아연 박막을 AFM(Atomic Force Microscope)를 이용하여 관찰하고, 그 결과를 도 2 내지 5에 나타내었다.

[185] 도 2 내지 5에 나타낸 바와 같이, 산화아연 졸-겔 용액을 ITO가 코팅된 유리상에 스핀 코팅 후, 열처리 온도에 따라 형성되는 박막의 형상이 다른 것을 알 수 있다.

[186]

[187] 열처리를 150 ℃에서 수행한 비교예 1의 산화아연 박막을 나타낸 도 2의 경우, 평평한(flat) 박막이 형성되는 반면, 입자가 균일하게 형성되어 있지 않음을 확인할 수 있다. 또한, 도 3에 나타낸 180 ℃의 열처리를 수행한 실시예 1의 경우, 3차원 리플 형상의 산화아연 박막이 형성된 것을 알 수 있으며, 도 4는 250℃ 의 열처리를 수행한 비교예 2로서, 입자의 크기가 균일한 3차원의 박막이 형성된 것을 알 수 있다.

[188] 반면, 350 ℃에서 열처리를 수행한 비교예 3의 경우, 도 5에 나타낸 바와 같이 표면이 고르지 않고 거친(rough) 형상의 박막이 형성된 것을 관찰할 수 있다. 이는 350 ℃의 열처리의 경우 산화아연 졸-겔 용액 제조시 사용되는 용매인 에틸아민 및 2-메톡시 에탄올의 끓는점보다 높은 온도이기 때문에, 급격한 용매 증발로 인해 다공성의 거친 박막이 형성됨을 볼 수 있다.

[189] 그러나 실시예 1의 경우, 산화아연 졸-겔 용액에 사용되는 용매의 끓는점과 유사한 열처리 온도 조건으로 인해 박막 내 결정 생성과 용매 승화가 동시에 이루어지면서 3차원의 리플 구조가 형성됨을 알 수 있다.

[190]

[191] <실험예 2> 결정성 분석

[192] 본 발명에 따른 산화아연의 결정성을 알아보기 위해 고 분해능 X선 회절계(high resolution X-ray diffractometer)를 통해 산화아연 박막의 XRD 패턴을 분석하였으며, 이를 도 6에 나타내었다.

[193] 도 6은 실리콘(Si)웨이퍼 상에 열처리 온도를 달리하여 형성된 산화아연 박막의 XRD 패턴을 나타낸 것이다. 도 6에 나타낸 바와 같이, 180 ℃에서 열처리한 산화아연 박막이, ZnO(002)과 관련된 특성 피크(peak)의 강도가 가장 크게

관찰되었다. 따라서, 180 ℃에서 열처리한 산화아연 박막의 결정성이 가장 좋은 것을 확인할 수 있으며, 이에 따라 전하 수송에 있어서도 우수한 것을 알 수 있다.

[194]

[195] <실험예 3> 열처리 온도에 따른 태양전지의 광전환 특성 분석

[196] 상기 실시예 2 및 비교예 4 내지 6에서 제조된 태양전지의 구조의 모식도를 도 1에 나타내었으며, 상기 열처리 온도를 달리하여 제조된 산화아연 박막을 포함하는 유기태양전지의 광전변환 특성을 알아보기 위하여 하기와 같은 실험을 수행하고, 그 결과를 도 7 및 표 1에 나타내었다.

[197] 솔라 시뮬레이터(solar simulator, Pecell Technologies Inc., PEC-L11)를 광원으로 하여 AM 1.5G 조건에서 100 mW/cm^{2}의 강도로 조사하였으며, 이때의 광전류 밀도-전압(J-V) 커브를 확인하기 위하여 소스 미터(Keithley 2400)를 사용하였다. 이때, 금속 마스크(mask)를 이용하여 셀의 면적을 0.38 cm^{2}로 보정하였다.

[198]

[199] [표1]

태양전지	산화아연 열처리 온도(℃)	PCE (%)	FF	V_{oc}(V)	J_{sc}(mA/cm^2)
비교예 4	150	6.14	0.55	0.72	15.75
실시예 2	180	8.55	0.71	0.72	16.40
비교예 5	250	7.13	0.63	0.72	15.60
비교예 6	350	3.28	0.50	0.44	15.13

[200] 상기 표 1에 나타낸 바와 같이, 150, 180, 250 및 350 ℃의 열처리 온도 조건에서 형성된 산화아연 박막을 유기태양전지의 전자수송층에 적용한 결과, 각각 6.14 %, 8.55 %, 7.13 %, 3.28 %의 에너지 변환 효율을 나타내었다.

[201] 이 중에서 180 ℃의 온도에서 형성된 3차원 나노 리플 구조의 산화아연 박막을 사용한 태양전지인 실시예 1의 경우 가장 높은 효율을 보였다. 반면, 350 ℃에서 열처리한 산화아연 박막을 적용한 비교예 6의 태양전지의 경우, 3.28 %의 가장 낮은 효율을 보였다.

[202] 350 ℃ 온도에서의 열처리는 일반적으로 알려진 고품질의 산화아연 결정을 만들기에는 좋으나, 급격한 용매 승화로 인한 공극의 형성으로 인해 유기물이 직접 ITO와 접촉되는 현상이 발생할 수 있다. 그 결과 개방전압(V_{oc})이 감소함을 예상할 수 있으며, 상기 표 1에 나타내었듯이 0.5V 이하로 감소하는 것을 확인할 수 있다. 상기와 같은 결과는 상기 실험예 1의 AFM 분석 결과와 상응하는 것을 알 수 있다.

[203]

[204] <실험예 4> XPS 및 UPS 분석

[205] 산화아연 구조적 특성에 의한 효율 향상 이외에 잔여 유기물에 의한 전기적

특성 변화를 검증하기 위하여, 실시예 1 및 비교예 1 내지 3에서 제조한 산화아연 박막을 X-선 광전자 분광분석장치(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) 및 자외선 광전자 분광분석장치(ultraviolet photoelectron spectroscopy, UPS)를 이용한 분석을 실시하였으며, 그 결과를 도 8 내지 11에 나타내었고, XPS 분석을 통한 산화아연 박막의 원자비율을 표 2에 나타내었다.

[206]

[207] [표2]

ZnO 박막	열처리 온도(℃)	C	Zn	O	N
비교예 1	150	22.54	9.95	66.36	1.16
실시예 1	180	12.18	5.97	80.36	1.49
비교예 2	250	9.63	6.37	82.80	1.20
비교예 3	350	7.02	8.05	84.02	0.91

[208] 도 8, 도 9 및 표 2에 나타낸 XPS 결과에서 알 수 있듯이, 150, 180 및 250 ℃열처리한 박막 내에 용매의 의한 잔류 성분중 질소(N)가 남아 있음을 알 수 있으며, 이때, 실시예 1에서 제조된 박막의 질소 비율이 1.49 %로 가장 높은 비율을 나타내었다. 반면, 350 ℃에서 열처리하여 제조된 산화아연 박막인 비교예 3의 경우 0.91 %로 가장 낮은 비율을 나타내었다.

[209] 도 10의 UPS 결과에서 보듯이 비교예 3의 WF이 5.52 eV에서 실시예 2의 WF은 5.28 eV로 약 0.24 eV의 차이를 보였다. 또한, 도 11은 XPS 분석에 의한 가전자대 최대(valence band maximum ,VBM)를 나타낸 것으로서, 비교예 3은 1.55 eV, 실시예 2는 2.50 eV를 나타내어 약 0.95 eV의 차이를 보였다.

[210] 상기와 같이 질소가 박막 내에 남아 있는 경우 위와 같은 전기적 특성 변화로 인하여, 유기물 광활성층에서 형성된 전자의 이동을 보다 더 용이하게 하여 전체적인 광전변환 효율이 향상될 수 있는 효과가 있다.

[211]

[212] <실험예 5> 음이온이 도핑된 태양전지의 광전변환 특성 분석

[213] 산화아연 박막 제조시에 열처리 온도 및 음이온 도핑 효과에 따른 태양전지의 효율변화를 알아보고자, 상기 실시예 7에서 제조된 0.5 중량%의 염화이온이 도핑된 3차원 산화아연 박막을 적용한 태양전지, 실시예 2 및 비교예 6에서 제조된 태양전지의 광전환특성을 분석한 광전류밀도-전압(J-V)곡선을 도 12에 나타내었다.

[214]

[215] 도 12에 나타낸 바와 같이, 기존의 350 ℃의 고온 열처리 공정을 적용한 태양전지인 비교예 6은 약 7.76%의 높은 효율을 보였으며, 180 ℃의 저온 공정을 적용한 태양전지인 실시예 2는 기존에 비해 크게 향상된 8.55%의 효율을 나타내었다.

[216] 또한, 염화이온이 도핑된 산화아연 박막을 적용한 실시예 7의 태양전지의 경우 가장 높은 8.79%의 에너지 변환 효율을 보였다. 상기 결과를 통해, 저온 열처리 공정 및 간단한 음이온 도핑을 통해 산화아연 박막의 전하이동도가 높아짐으로써, 태양전지 효율을 크게 향상시키는 것을 확인할 수 있다.

[217]

[218] 한편, 상기 염화이온의 농도에 따른 산화아연 박막의 전하 이동도를 알아보고자 상기 실시예 1, 3 내지 5 및 비교예 7에서 제조된 박막의 전하 이동도를 측정하였고, 그 결과를 도 13에 나타내었다.

[219] 박막의 이동도는 Hall effect measurement라는 실험 장비를 이용하여 측정을 하였으며, 이를 위해 실리콘 기판에 음이온이 함유된 ZnO 졸-겔 용액을 상기와 동일하게 스핀코팅/열처리 하여 준비하였다.

[220]

[221] 도 13에 나타낸 바와 같이, 염화이온이 0.25 내지 1.0 중량% 도핑된 실시예 3 및 5에서 제조된 산화아연 박막의 경우 전하 이동도가 변화하여, 0.5 중량%일 때 가장 높은 이동도를 보였으며, 염화이온이 2.0 중량%일 때 다시 이동도가 낮아지는 것을 확인할 수 있다.

[222] 또한, 상기 염화이온의 농도에 따른 산화아연 박막의 광전환특성을 알아보고자, 상기 실시예 2, 6 내지 8 및 비교예 8에서 제조된 태양전지를 솔라시뮬레이터를 측정한 결과 값을 도 14에 나타내었다.

[223]

[224] 도 14에 나타낸 바와 같이, 염화이온인 0.5 중량% 도핑된 산화아연 박막을 포함한 유기태양전지의 에너지 변환효율(PCE)이 가장 높은 것을 확인할 수 있다. 반면, 염화이온이 2 중량% 도핑된 산화아연 박막의 경우 가장 낮은 효율을 나타내었다.

[225]

[226] <실험예 6> 유연성 태양전지의 광전환 특성

[227] 본 발명에 따른 산화아연 박막을 유연성 기판에 적용하여 제조한 태양전지의 효율을 알아보고자, 상기 실시예 10에서 제조한 태양전지를 솔라시뮬레이터를 측정하여 전류-전압곡선을 도 15에 나타내었고, 그 결과를 표 3에 나타내었다.

[228]

[229] [표3]

태양전지	기판	PCE (%)	FF	V_{oc}(V)	J_{sc}(mA/cm^2)
실시예 10	PET	5.58	0.50	0.77	14.61

[230] 상기 표 3에 나타낸 바와 같이, 유연성 기판에 적용한 산화아연 박막을 포함하는 태양전지인 실시예 10의 채움인자(FF)는 0.50, 개방전압(V_{oc})은 0.77 V, 단락전류 밀도는 14.61 mA/cm^2, 에너지 변환효율(PCE)은 5.58 %를 나타내었다.

[231] 상기 결과를 통해, 본 발명에 따른 저온 공정을 이용한 산화아연 박막은 PET,

PEN과 같은 플라스틱 유연 기판에 적용이 가능한 것을 확인할 수 있다.

[232]

[233] <부호의 설명>

[234] 1: PEDOT:PSS 정공수송층

[235] 2: PTB7:$PC_{70}BM$ 광활성층

[236] 3: 산화아연 박막

[237] 4: ITO가 코팅된 기판(ITO)

청구범위

[청구항 1] 졸-겔(sol-gel)법을 통해 금속산화물 용액을 제조하는 단계(단계 1);
상기 단계 1에서 제조된 금속산화물 용액을 제 1전극 상부에 코팅하는 단계(단계 2); 및
상기 코팅된 박막을 180 내지 200 ℃에서 열처리하는 단계(단계 3);를 포함하는 3차원 나노 리플(ripple) 구조의 금속산화물 박막의 제조방법.

[청구항 2] 제1항에 있어서, 상기 단계 1에서 상기 금속산화물은 산화아연, 이산화티타늄, 산화규소, 산화 지르코늄, 산화 스트론튬, 산화인듐, 산화바나듐, 산화 몰리브덴, 산화텅스텐, 산화주석, 산화니오븀, 산화마그네슘, 및 산화갈륨으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종인 것을 특징으로 하는 3차원 나노 리플(ripple) 구조의 금속산화물 박막의 제조방법.

[청구항 3] 제1항에 있어서, 상기 단계 1에서 금속산화물 용액은 에탄올아민(ethanol amine) 또는 메탄올아민(methanol amine)을 포함하는 졸-겔 형태인 것을 특징으로 하는 3차원 나노 리플 구조의 금속산화물 박막의 제조방법.

[청구항 4] 제1항에 있어서, 상기 단계 2의 코팅은 스핀코팅, 딥코팅, 스프레이 코팅, 롤코팅, 드롭 캐스팅 및 잉크젯 프린팅을 포함하는 군으로부터 선택되는 1종으로 수행되는 것을 특징으로 하는 3차원 나노 리플 구조의 금속산화물 박막의 제조방법.

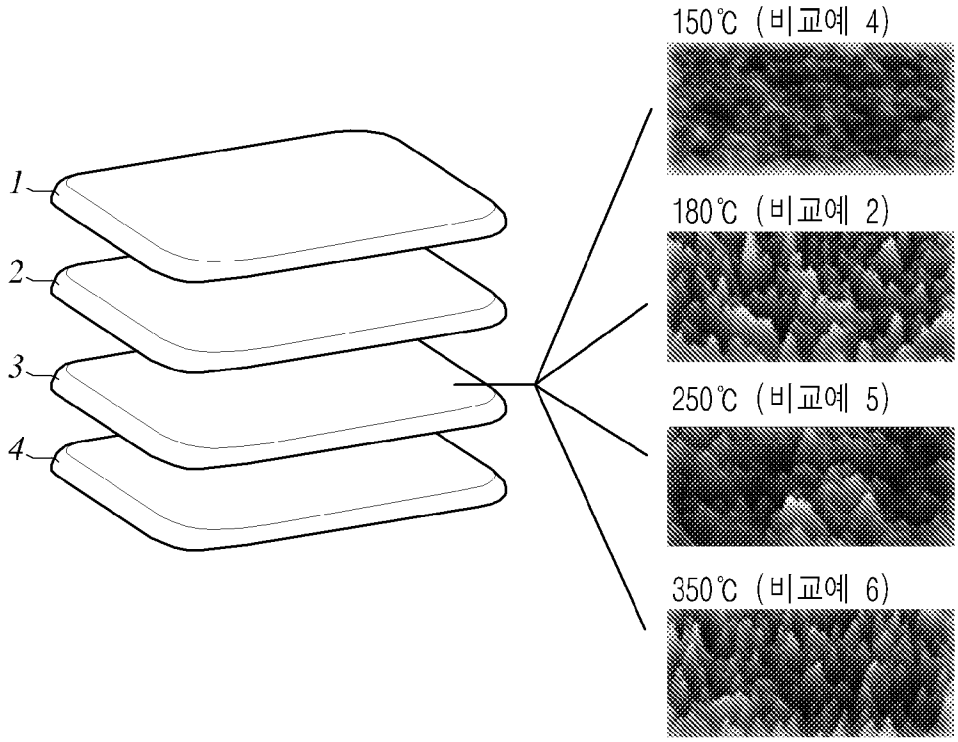
[청구항 5] 제1항에 있어서, 상기 단계 1의 금속 산화물 용액은 음이온을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 3차원 나노 리플 구조의 금속산화물 박막의 제조방법.

[청구항 6] 제5항에 있어서, 상기 음이온은 염화이온인 것을 특징으로 하는 3차원 나노 리플 구조의 금속산화물 박막의 제조방법.

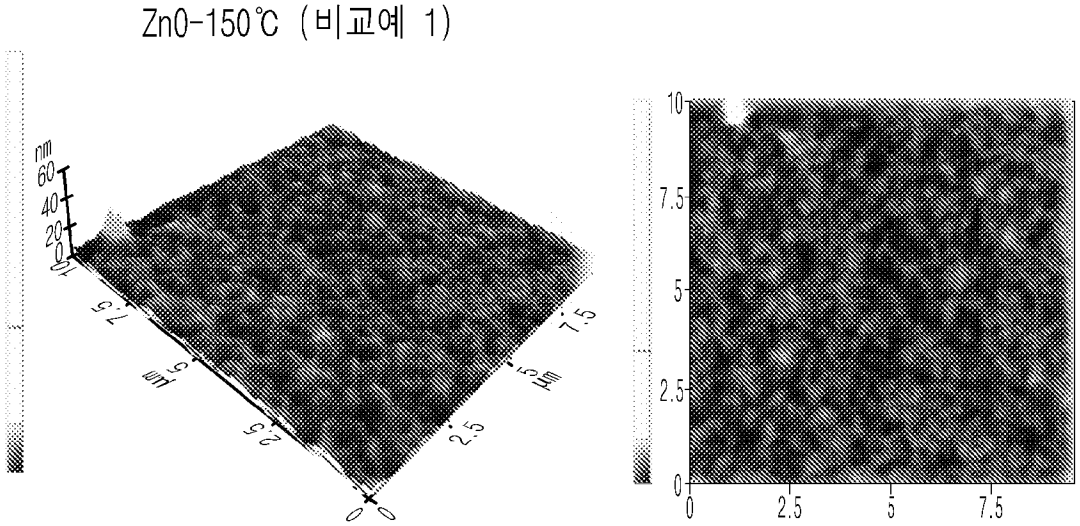
[청구항 7] 제5항에 있어서, 상기 음이온은 금속산화물에 대하여 0.25 내지 1 중량% 도핑되는 것을 특징으로 하는 3차원 나노 리플 구조의 금속산화물 박막의 제조방법.

[청구항 8] 제1항의 제조방법으로 제조된 금속산화물 박막을 전자수송층으로 포함하는 태양전지.

[도1]

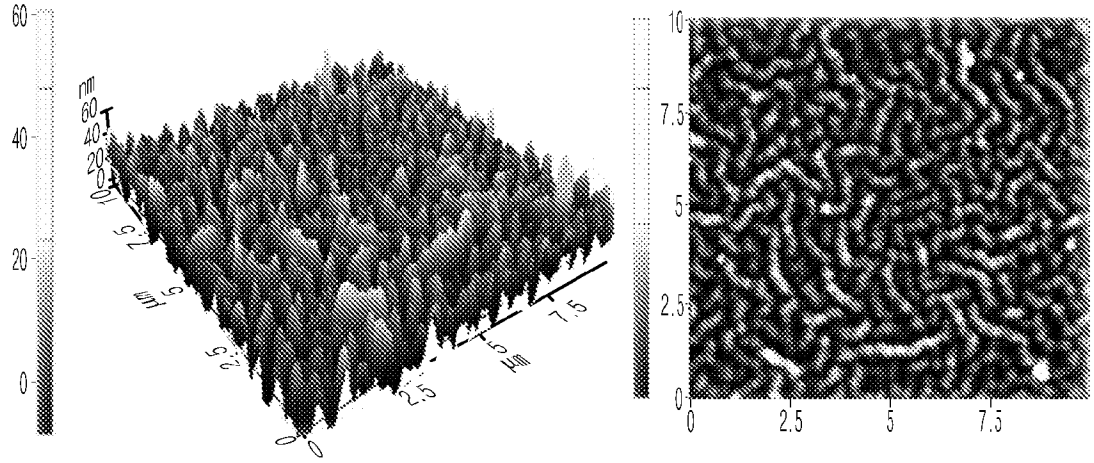

1
2
3
4
150℃ (비교예 4)
180℃ (비교예 2)
250℃ (비교예 5)
350℃ (비교예 6)

[도2]


ZnO-150℃ (비교예 1)
nm
60
40
20
0
μm
μm
0
2.5
5
7.5
10
7.5
5
2.5
0
0
2.5
5
7.5

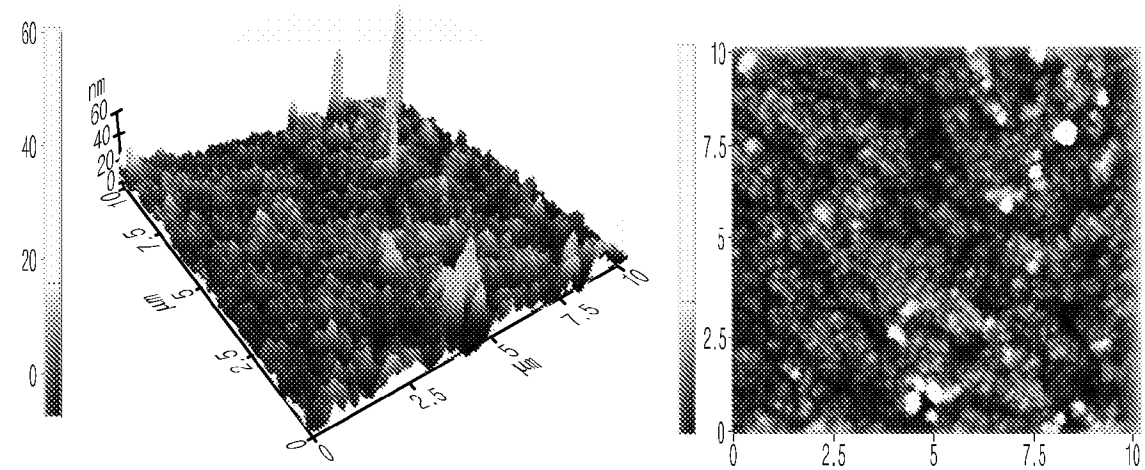
[도3]

ZnO-180℃ (실시예 1)



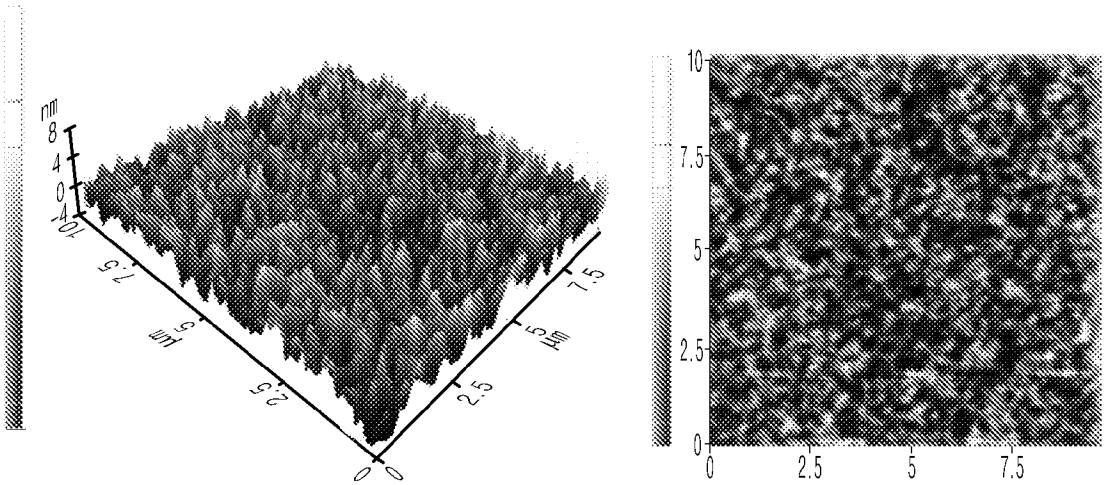
[도4]

ZnO-250℃ (비교예 2)

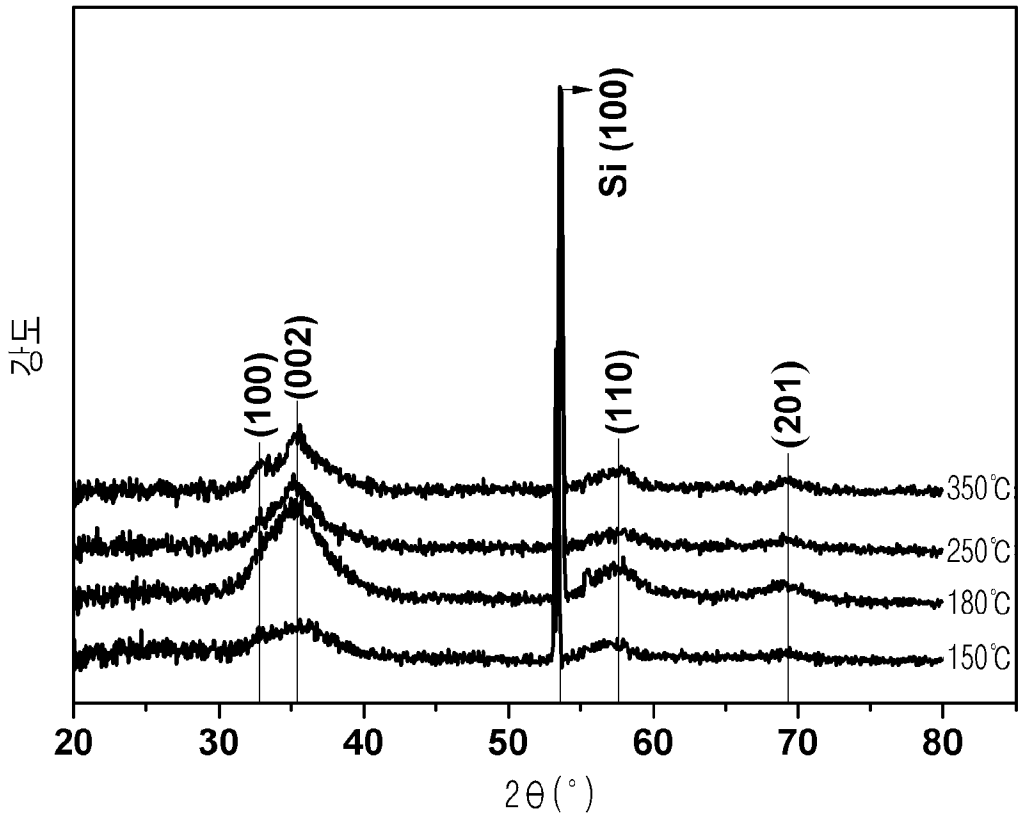


[도5]

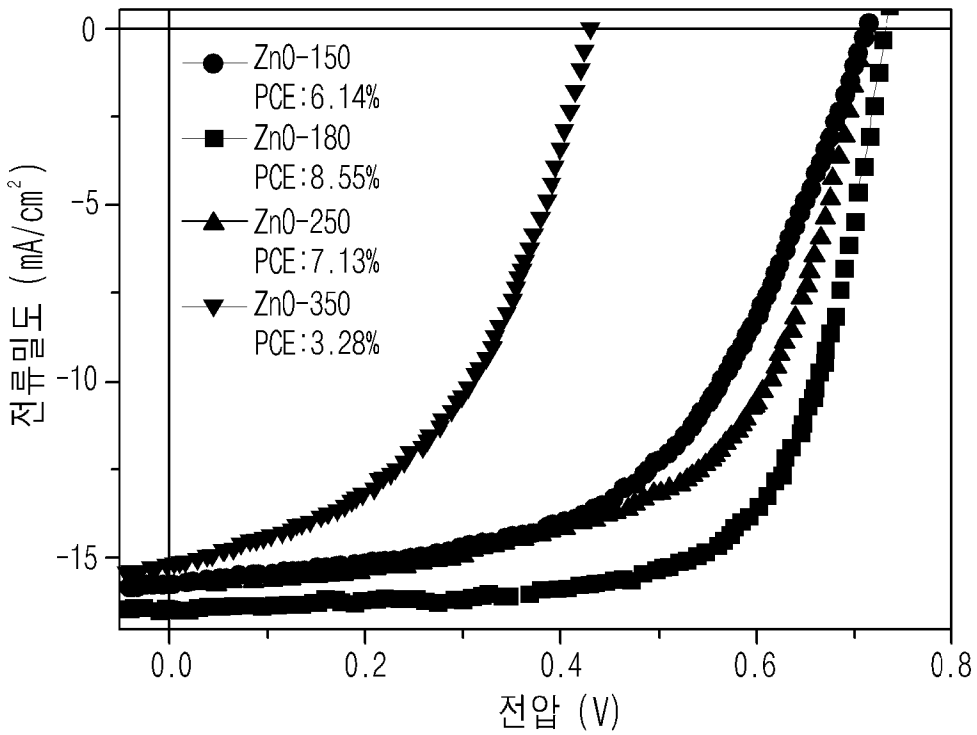
ZnO-350℃ (비교예 3)



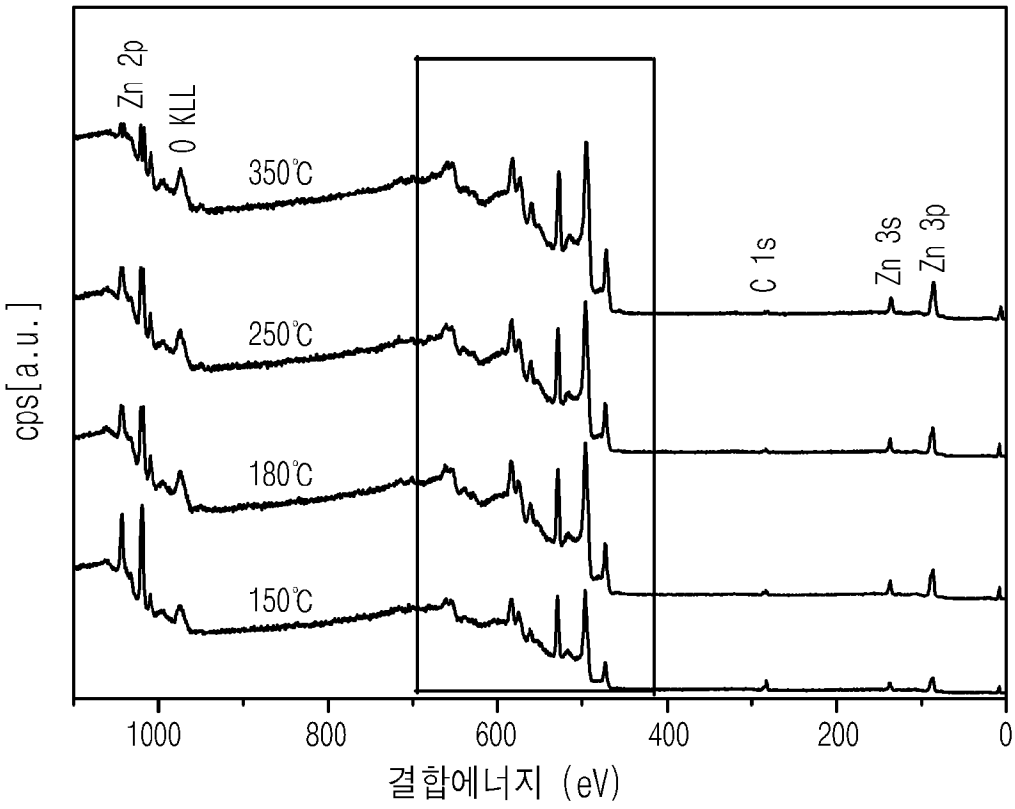
[도6]


강도
Si (100)
(100)
(002)
(110)
(201)
350℃
250℃
180℃
150℃
20
30
40
50
60
70
80
2θ(°)

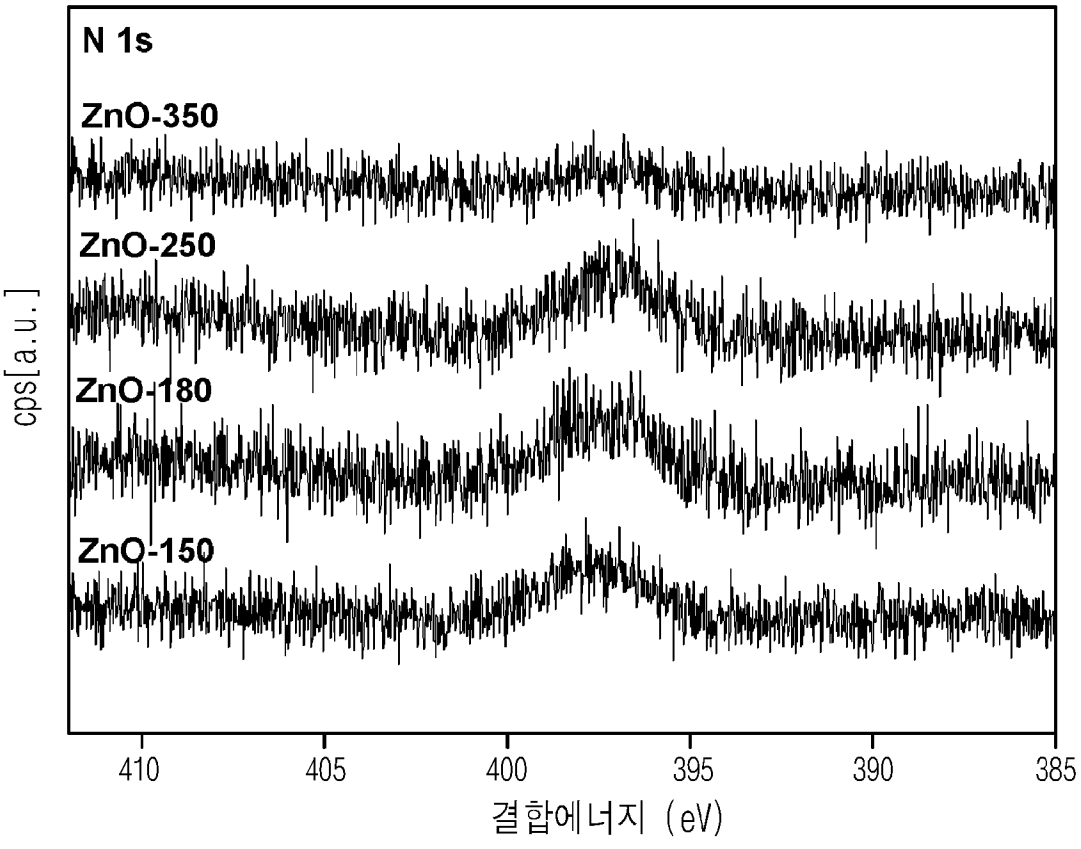
[도7]


ZnO-150
PCE:6.14%
ZnO-180
PCE:8.55%
ZnO-250
PCE:7.13%
ZnO-350
PCE:3.28%
전류밀도 (mA/cm²)
0
-5
-10
-15
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
전압 (V)

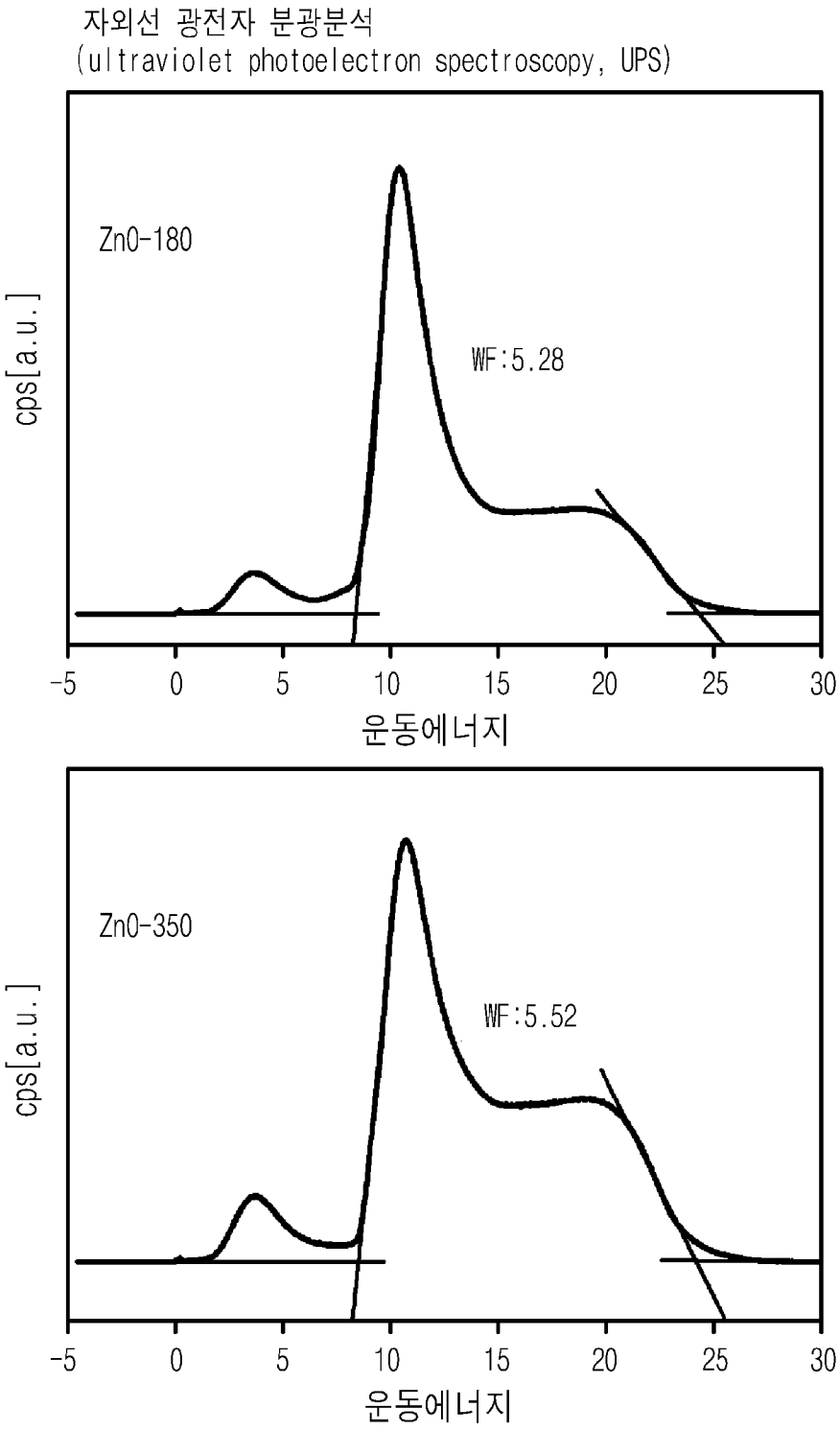
[도8]


Zn 2p
O KLL
350℃
250℃
180℃
150℃
C 1s
Zn 3s
Zn 3p
cps[a.u.]
1000
800
600
400
200
0
결합에너지 (eV)

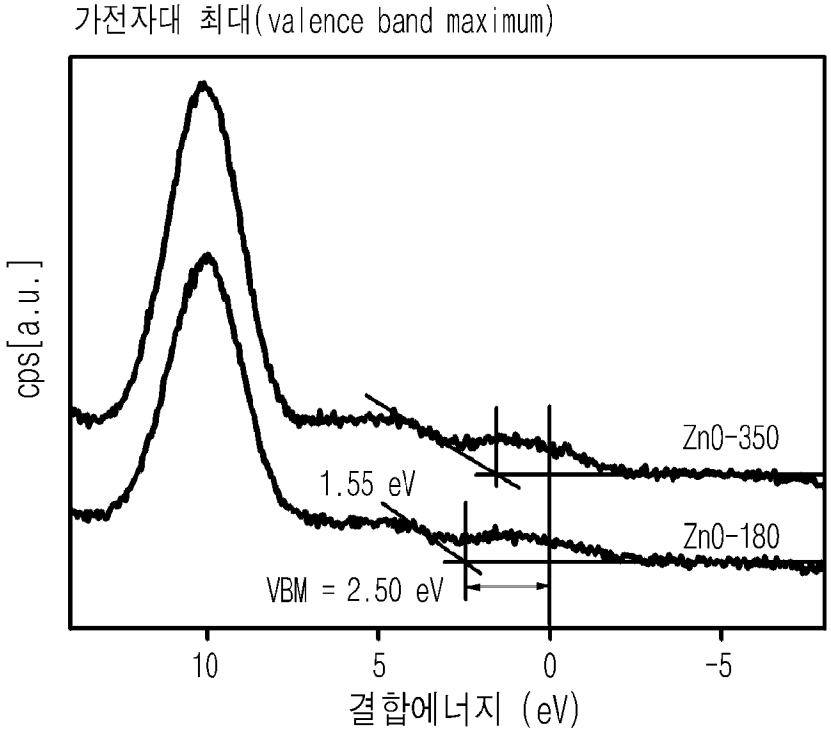
[도9]


N 1s
ZnO-350
ZnO-250
ZnO-180
ZnO-150
cps[a.u.]
410
405
400
395
390
385
결합에너지 (eV)

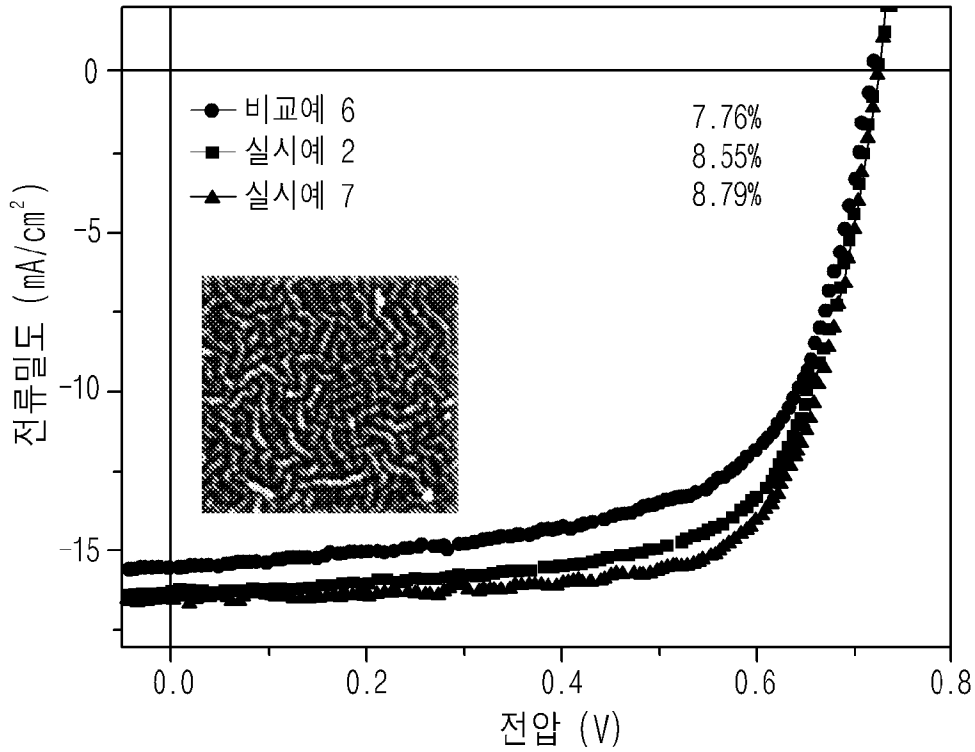
[도10]


자외선 광전자 분광분석
(ultraviolet photoelectron spectroscopy, UPS)
ZnO-180
WF:5.28
cps[a.u.]
-5
0
5
10
15
20
25
30
운동에너지
ZnO-350
WF:5.52
cps[a.u.]
-5
0
5
10
15
20
25
30
운동에너지

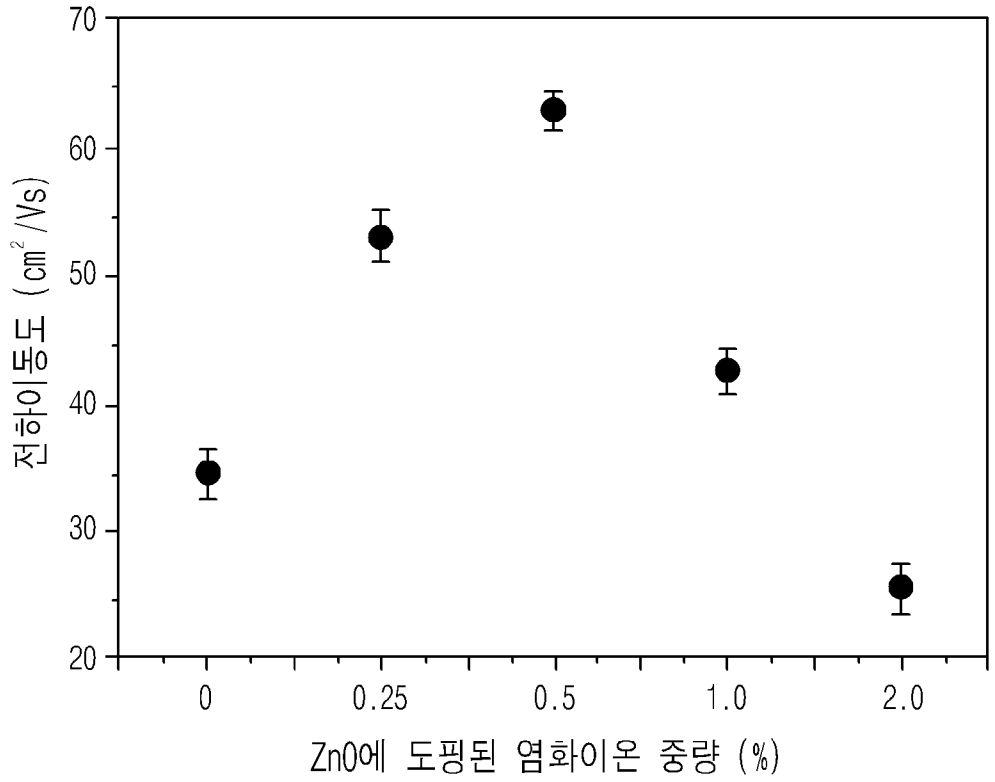
[도11]


가전자대 최대(valence band maximum)
cps[a.u.]
ZnO-350
1.55 eV
ZnO-180
VBM = 2.50 eV
10
5
0
-5
결합에너지 (eV)

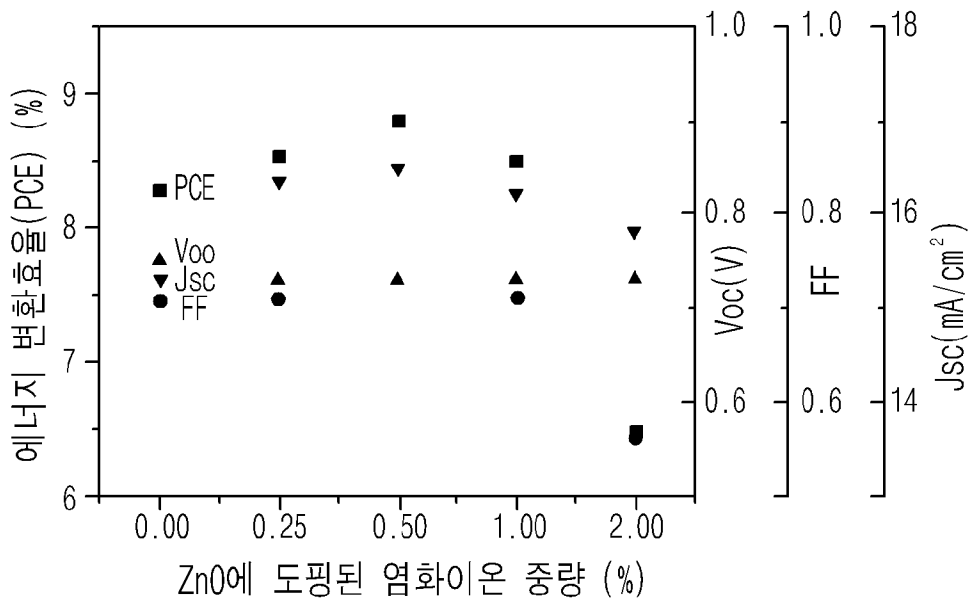
[도12]


0
-5
-10
-15
비교예 6
실시예 2
실시예 7
7.76%
8.55%
8.79%
전류밀도 (mA/cm²)
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
전압 (V)

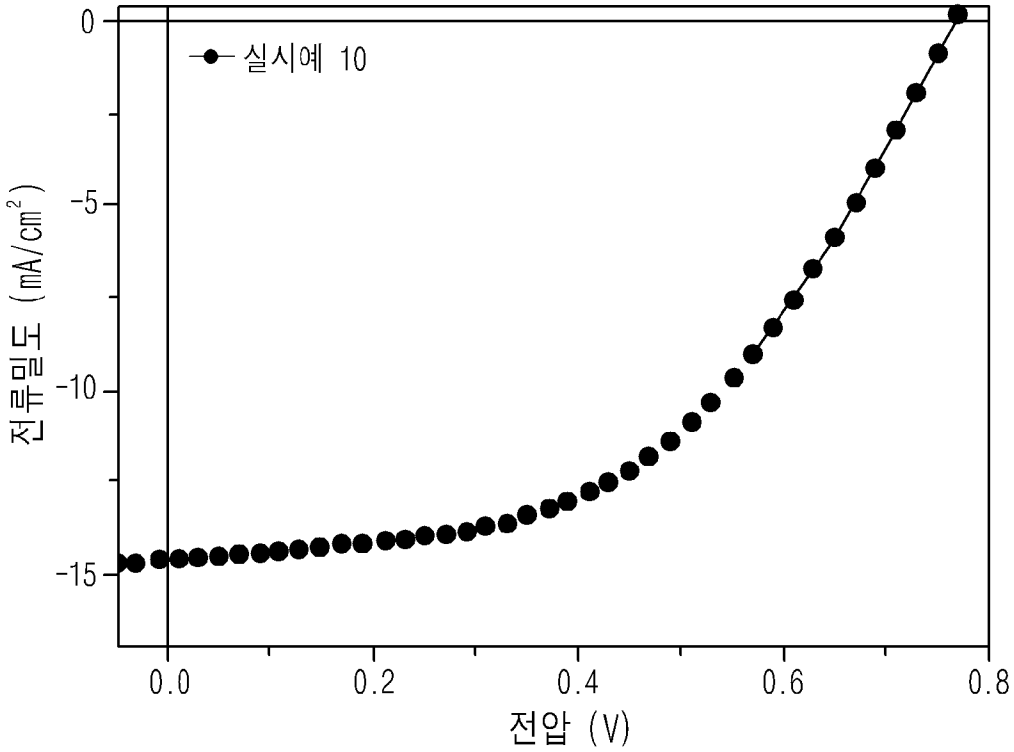
[도13]


70
60
50
40
30
20
전하이동도 (cm²/Vs)
0
0.25
0.5
1.0
2.0
ZnO에 도핑된 염화이온 중량 (%)

[도14]


9
8
7
6
에너지 변환효율(PCE) (%)
PCE
Voo
Jsc
FF
1.0
0.8
0.6
Voc(V)
1.0
0.8
0.6
FF
18
16
14
Jsc(mA/cm²)
0.00
0.25
0.50
1.00
2.00
ZnO에 도핑된 염화이온 중량 (%)

[도15]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2016/002488

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L 21/02(2006.01)i, H01L 29/51(2006.01)i, H01L 51/42(2006.01)i, H01L 31/0256(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 21/02; B82Y 40/00; H01L 51/42; H01L 31/04; H01L 51/48; H01B 5/14; H01L 51/44; H01L 29/51; H01L 31/0256

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: sol-gel method, metal oxide, coating, 3D nano ripple, electron transfer layer, solar cell

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2011-0128122 A (KOREA INSTITUTE OF MACHINERY & MATERIALS) 28 November 2011 See abstract, paragraphs [0023], [0033], [0034], [0040], [0041] and claims 1-9.	1-4,8
Y		5-7
Y	JP 2012-089617 A (RICOH CO., LTD.) 10 May 2012 See paragraphs [0011], [0012], [0019] and claims 1-5.	5-7
A	KR 10-2014-0023778 A (KOREA INSTITUTE OF MACHINERY & MATERIALS) 27 February 2014 See paragraphs [0022]-[0027], claims 1, 7-12 and figure 1.	1-8
A	KR 10-2012-0081428 A (KOREA INSTITUTE OF MACHINERY & MATERIALS) 19 July 2012 See abstract, paragraphs [0036]-[0040], claims 1-9 and figure 1.	1-8
A	KR 10-2011-0074179 A (KOREA INSTITUTE OF MACHINERY & MATERIALS) 30 June 2011 See paragraph [0045] and claims 1-7.	1-8

☐ 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	Date of mailing of the international search report
30 MAY 2016 (30.05.2016)	**30 MAY 2016 (30.05.2016)**

Name and mailing address of the ISA/KR	Authorized officer
Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701, Republic of Korea Facsimile No. 82-42-472-7140	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/KR2016/002488

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2011-0128122 A	28/11/2011	KR 10-1124618 B1	20/03/2012
		US 2013-0048078 A1	28/02/2013
		WO 2011-145797 A1	24/11/2011
JP 2012-089617 A	10/05/2012	NONE	
KR 10-2014-0023778 A	27/02/2014	KR 10-1425192 B1	06/08/2014
KR 10-2012-0081428 A	19/07/2012	KR 10-1218381 B1	21/01/2013
KR 10-2011-0074179 A	30/06/2011	KR 10-1085101 B1	21/11/2011
		US 2012-0255616 A1	11/10/2012
		WO 2011-078537 A2	30/06/2011
		WO 2011-078537 A3	03/11/2011

국 제 조 사 보 고 서

국제출원번호
PCT/KR2016/002488

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

H01L 21/02(2006.01)i, H01L 29/51(2006.01)i, H01L 51/42(2006.01)i, H01L 31/0256(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

H01L 21/02; B82Y 40/00; H01L 51/42; H01L 31/04; H01L 51/48; H01B 5/14; H01L 51/44; H01L 29/51; H01L 31/0256

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: 졸겔법, 금속산화물, 코팅, 3차원 나노 리플, 전자수송층, 태양전지

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-2011-0128122 A (한국기계연구원) 2011.11.28 요약, 단락 [0023], [0033], [0034], [0040], [0041] 및 청구항 1-9 참조.	1-4,8
Y		5-7
Y	JP 2012-089617 A (RICOH CO., LTD.) 2012.05.10 단락 [0011], [0012], [0019] 및 청구항 1-5 참조.	5-7
A	KR 10-2014-0023778 A (한국기계연구원) 2014.02.27 단락 [0022]-[0027], 청구항 1, 7-12 및 도면 1 참조.	1-8
A	KR 10-2012-0081428 A (한국기계연구원) 2012.07.19 요약, 단락 [0036]-[0040], 청구항 1-9 및 도면 1 참조.	1-8
A	KR 10-2011-0074179 A (한국기계연구원) 2011.06.30 단락 [0045] 및 청구항 1-7 참조.	1-8

☐ 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	국제조사보고서 발송일
2016년 05월 30일 (30.05.2016)	2016년 05월 30일 (30.05.2016)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소
대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)
팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관
최상원
전화번호 +82-42-481-8291

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2016/002488

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2011-0128122 A	2011/11/28	KR 10-1124618 B1	2012/03/20
		US 2013-0048078 A1	2013/02/28
		WO 2011-145797 A1	2011/11/24
JP 2012-089617 A	2012/05/10	없음	
KR 10-2014-0023778 A	2014/02/27	KR 10-1425192 B1	2014/08/06
KR 10-2012-0081428 A	2012/07/19	KR 10-1218381 B1	2013/01/21
KR 10-2011-0074179 A	2011/06/30	KR 10-1085101 B1	2011/11/21
		US 2012-0255616 A1	2012/10/11
		WO 2011-078537 A2	2011/06/30
		WO 2011-078537 A3	2011/11/03