

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2015년 3월 12일 (12.03.2015)



(10) 국제공개번호
WO 2015/034136 A1

- (51) 국제특허분류:
H01L 51/44 (2006.01) H01L 51/48 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2013/011294
- (22) 국제출원일: 2013년 12월 6일 (06.12.2013)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2013-0106814 2013년 9월 5일 (05.09.2013) KR
- (71) 출원인: 제일모직 주식회사 (CHEIL INDUSTRIES INC.) [KR/KR]; 730-710 경상북도 구미시 공단동 290, Gyeongsangbuk-do (KR). 서울대학교 산학협력단 (SEOUL NATIONAL UNIVERSITY R&DB FOUNDATION) [KR/KR]; 151-015 서울시 관악구 신림동 산 56-1, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 문형량 (MOON, Hyung Rang); 437-711 경기도 의왕시 고천동 332-2 번지 제일모직 주식회사, Gyeonggi-do (KR). 천진민 (CHOEN, Jin Min); 437-711 경기도 의왕시 고천동 332-2 번지 제일모직 주식회사, Gyeonggi-do (KR). 허달호 (HUH, Dal Ho); 437-711 경기도 의왕시 고천동 332-2 번지 제일모직 주식회사, Gyeonggi-do (KR). 김진형 (KIM, Jin Hyung); 151-747 서울 관악

구 대학동 서울대학교 자연과학대학 화학부, Seoul (KR). 손병혁 (SOHN, Byeong Hyeok); 151-747 서울 관악구 대학동 서울대학교 자연과학대학 화학부, Seoul (KR).

(74) 대리인: 특허법인 아주양현 (AJU KIM CHANG & LEE); 137-860 서울시 서초구 사임당로 174, 세인트하 이안 빌딩 12-13 층, Seoul (KR).

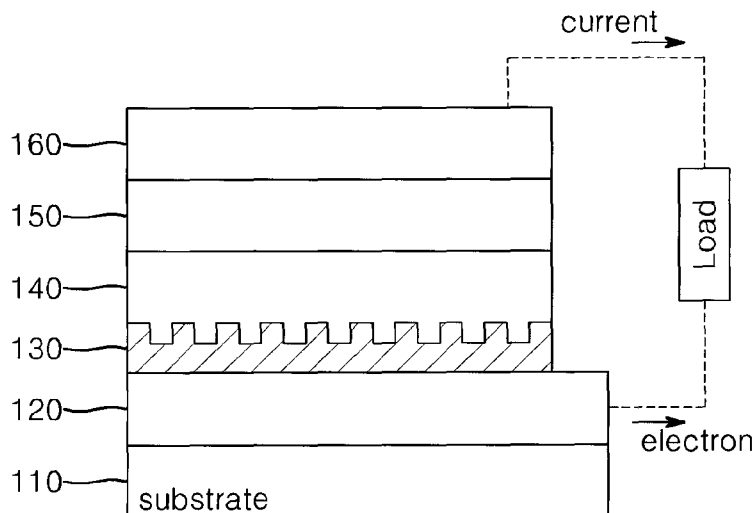
(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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, 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,

[다음 쪽 계속]

(54) Title: ORGANIC THIN-FILM SOLAR CELL AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME

(54) 발명의 명칭: 유기박막 태양전지 및 그 제조방법



(57) Abstract: The present invention relates to an organic thin-film solar cell in which a substrate, a first electrode layer, a ZnO nanorod layer, a photoactive layer, a hole trapping layer, and a second electrode are stacked in sequence. The ZnO nanorod layer comprises a plurality of ZnO nanorods, and the contact angle that the ZnO nanorods have with respect to the surface of the first electrode layer is at least 70 degrees. Due to comprising the ZnO nanorod layer having an interval within a length range where exciton can be diffused, the organic thin-film solar cell can effectively transfer the exciton and have excellent photoelectric conversion efficiency.

(57) 요약서:

[다음 쪽 계속]



WO 2015/034136 A1



MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, **공개:**

TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,

KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG). — 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

본 발명의 유기박막 태양전지는 기판; 제 1 전극층; ZnO 나노로드층; 광활성층; 정공포획층; 및 제 2 전극층이 순차적으로 적층된 유기박막 태양전지이고, 상기 ZnO 나노로드층은 복수 개의 ZnO 나노로드를 포함하고, 상기 ZnO 나노로드가 상기 제 1 전극층 표면과 이루는 접촉각은 70° 이상이며, 상기 유기박막 태양전지는 엑시톤이 확산될 수 있는 거리 범위 이내의 간격을 갖는 ZnO 나노로드층을 포함하므로 엑시톤의 효과적인 전달이 가능하고, 광전환효율이 우수하다.

【명세서】**【발명의 명칭】**

유기박막 태양전지 및 그 제조방법

【기술분야】

본 발명은 유기박막 태양전지 및 그 제조방법에 관한 것으로, 블록공중합체 템플레이트를 이용하여 ZnO 나노로드층이 형성된 유기박막 태양전지 및 그 제조방법에 관한 것이다.

【배경기술】

유기박막 태양전지는 실리콘 단결정 태양전지에 비해 단가가 저렴하고, 공정효율성이 우수하여 대면적, 대량 생산에 적합하며, 유연성을 갖기 때문에 플렉시블(flexible) 기판 등 넓은 범위에 적용 가능하다는 이점이 있어 현재 상용화된 실리콘 단결정 태양전지를 대체할 가능성이 있는 태양전지 소자로 많은 연구가 진행되고 있다.

유기박막 태양전지는 태양 에너지를 흡수하여 p-type 폴리머와 n-type 폴리머의 계면으로부터 발생한 전하 및 정공을 각 전극으로 이동시켜 전류를 만들어내는 에너지 변환 소자를 일컫는다. 효율이 높은 태양전지를 제조하기 위해서는 다량의 전하가 발생하여 효과적으로 이동하여야 하기 때문에 계면적을 극대화함과 동시에 전하의 이동 경로 또한 확보해야 한다. 이를 위해서 유기박막 태양전지 제조시 일반적으로 p-type 폴리머와 n-type 폴리머를 혼합하여 무작위적인 계면을 발생시키는데, 이러한 방식으로 제조된 태양전지를 벌크헤테로정션(Bulk-heterojunction) 유기 태양전지라 한다.

유기박막 태양전지의 광으로부터 전기를 얻는 과정을 크게 3단계로 나누어 볼 수 있는데, 각 단계의 효율을 극대화함으로써 전체 태양전지의 광전전환효율의 향상을 기할 수 있다.

첫번째 단계는 광활성층이 태양광을 흡수하는 단계이다. 고분자박막

태양전지의 경우를 예로 보면, 고분자가 광을 흡수함으로써 HOMO(highest occupied molecular orbital)의 전자가 LUMO(lowest unoccupied molecular orbital)로 전이되어 엑시톤을 형성하게 된다. 고분자의 전도도에 따라 차이가 있기는 하지만 일반적으로 100nm 내외 두께의 활성층(active layer)을 사용하고 있다. 따라서 이 두께에서 충분한 양의 태양광을 흡수할 수 있어야 하므로 사용하는 고분자의 광 흡수 계수(absorption coefficient)가 10^5 cm^{-1} 이상 충분히 커야 한다.

두 번째 단계는 태양광을 흡수하여 생성된 엑시톤에서 전자와 정공을 분리하는 단계이다. 유기박막 태양전지는 무기반도체의 p-n 결합을 이용한 무기태양전지와 같은 원리를 이용한다. 일반적으로 고분자 태양 전지에서는 donor(p-type) 물질로는 고분자를 사용하고 있으며, acceptor(n-type) 물질로는 LUMO가 고분자보다 낮은 다른 종류 (a)Bi-layer (b)Bulk-heterojunction (c)Mixed layer의 고분자나 fullerene 유도체, 나노 크기의 무기물들을 사용하고 있다. 즉 donor인 고분자에서 광을 흡수하여 생성된 엑시톤은 엑셉터의 경계면까지 이동한 후, 엑셉터로 전자를 넘겨줌으로써 전자-정공쌍을 형성하게 된다. 무기 태양전지의 경우 전자-정공쌍이 분리하는데 필요한 에너지가 수 meV에 불과하므로 상온에서 자연스럽게 분리되는데 비하여, 유기박막 태양전지의 경우는 ~100meV의 에너지가 필요하다는 점에서 차이가 있다.

세 번째 단계는 분리된 전자와 정공이 소실되지 않고 무사히 음극과 양극으로 이동하는 것이다. 그러기 위해서는 활성층과 전극 계면에서의 손실을 최소화해야 할 뿐만 아니라 활성층 내부에서 분리된 전자와 정공이 단락되지 않고 전극으로 이동할 수 있는 경로의 형성이 되어야 하며 이때 도너와 엑셉터 물질 내부에서도 정공과 전자의 이동속도가 충분히 빨라야 한다.

특히, 생성된 엑시톤이 소멸되지 않고 이동할 수 있는 거리(exciton diffusion length)는 일반적으로 10nm 이내로 알려져 있는데, p-type 물질의 영역이 이 거리 이상으로 넓을 경우에 엑시톤이 n-type 물질과의 계면까지 도달하지 못하고 소멸하는 문제점이 발생할 수 있다.

앞서 언급한 문제점들은 유기박막 태양전지의 광변환 효율의 감소를 야기할

수 있다. 이러한 문제점을 해결하기 위하여 thermal annealing, solvent annealing 등을 통하여 두 물질이 최적의 크기로 상분리되도록 하여 최상의 효율을 내는 조건을 찾는 연구, 전극의 계면을 개질하여 전자의 전달을 원활히 하는 연구, 전극의 구조를 제어하여 전극의 표면적을 넓히는 연구 등이 수행되고 있다.

【발명의 상세한 설명】

【기술적 과제】

본 발명의 목적은 엑시톤이 확산될 수 있는 거리 범위 이내의 간격을 갖는 나노로드층이 형성된 유기박막 태양전지 및 그 제조방법을 제공하기 위함이다.

본 발명의 다른 목적은 광전환효율이 우수한 유기박막 태양전지 및 그 제조방법을 제공하기 위함이다.

본 발명의 상기 및 기타의 목적들은 하기 설명되는 본 발명에 의하여 모두 달성될 수 있다.

【기술적 해결방법】

본 발명의 하나의 관점은 기판; 제1 전극층; ZnO 나노로드층; 광활성층; 정공포획층; 및 제2 전극층이 순차적으로 적층된 유기박막 태양전지이고, 상기 ZnO 나노로드층은 ZnO 시드층 및 상기 ZnO 시드층에서 연장된 복수 개의 ZnO 나노로드를 포함하며, 상기 ZnO 나노로드가 상기 제1 전극층 수평면과 이루는 접촉각은 70°이상인 유기박막 태양전지에 관한 것이다.

상기 ZnO 나노로드는 단면이 정방형, 마름모형 또는 원형일 수 있다.

상기 ZnO 나노로드층은 복수 개의 ZnO 나노로드가 중첩하여 형성된 층상구조(lamella structure)일 수 있다.

상기 ZnO 나노로드층의 두께는 1 내지 1,000nm이며, 표면적은 0.1 내지 1,000cm²/g일 수 있다.

상기 ZnO 나노로드의 높이는 1 내지 500nm이고, 상기 ZnO 나노로드의 이격거리는 1nm 내지 1,000nm일 수 있다.

상기 제1 전극층은 ITO(indium tin oxide), 금, 은, 플로린이 도핑된 틴 옥사이드(fluorine doped tin oxide; FTO), 알루미늄이 도핑된 징크 옥사이드(aluminium doped zink oxide, AZO), IZO(indium zink oxide), ZnO-Ga₂O₃, ZnO-Al₂O₃ 및 ATO(antimony tin oxide)으로 이루어진 군에서 선택된 금속을 포함할 수 있다.

상기 광활성층은 p-type 폴리머와 n-type 폴리머 중 하나 이상을 포함할 수 있다.

상기 광활성층은 p-type 폴리머와 n-type 폴리머를 1 : 0.1 내지 1 : 5의 중량비로 포함할 수 있다.

상기 p-type 폴리머는 폴리-3-헥실티오펜[poly-3-hexylthiophene, P3HT], 폴리-3-폴리-3-옥틸티오펜[poly-3-octylthiophene, P3OT], 폴리파라페닐렌비닐렌[poly-p-phenylenevinylene, PPV], 폴리(디옥틸플루오렌)[poly(9,9'-dioctylfluorene)], 폴리(2-메톡시,5-(2-에틸-헥실옥시))-1,4-페닐렌비닐렌[poly(2-methoxy,5-(2-ethyle-hexyloxy))-1,4-phenylenevinylene, MEH-PPV], 폴리(2-메틸,5-(3',7'-디메틸옥틸옥시))-1,4-페닐렌비닐렌[poly(2-methyl,5-(3',7'-dimethyloctyloxy))-1,4-phenylene vinylene, MDMO-PPV], 및 이들의 유도체로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 폴리머를 포함하고; 상기 n-type 폴리머는 (6,6)-페닐-C61-부티릭에시드 메틸에스테르[(6,6)-phenyl-C61-butyric acid methyl ester, PCBM], (6,6)-페닐-C71-부티릭에시드 메틸에스테르[(6,6)-phenyl-C71-butyric acid methyl ester, C70-PCBM], 풀러렌(fullerene, C60), (6,6)-티에닐-C61-부티릭에시드 메틸에스테르[(6,6)-thienyl-C61-butyric acid methyl ester; ThCBM], 탄소나노튜브, 및 이들의 유도체로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 폴리머를 포함할 수 있다.

상기 정공포획층은 산화 몰리브데늄, 산화니켈, 산화바나듐, 플루오린화리튬 및 산화텅스텐으로 이루어진 군에서 선택된 금속 산화물을 포함할 수 있다.

본 발명의 다른 관점은 기판상에 제1 전극층을 형성하는 단계; 상기 제1

전극층 표면에 ZnO 나노로드층을 형성하는 단계; 및 상기 ZnO 나노로드층 위에 광활성층, 정공포획층 및 제2 전극층을 순차적으로 적층하는 단계;를 포함하는 유기박막 태양전지의 제조방법이다.

상기 ZnO 나노로드층은 상기 제1 전극층 위에 ZnO 시드층(seed layer)를 형성하는 단계, 상기 ZnO 시드층에 위에 블록공중합체 템플레이트를 적층하는 단계, 상기 블록 공중합체 템플레이트상에 ZnO 나노로드를 형성하는 단계, 및 상기 블록공중합체 템플레이트를 제거하는 단계를 포함하여 형성될 수 있다.

상기 블록공중합체 템플레이트는 SiO_2 가 증착되어 형성된 웨이퍼 표면을 실란화합물로 표면 처리하는 단계; 상기 표면 처리된 웨이퍼 상에 친수성-소수성 블록공중합체 용액을 코팅하여 블록공중합체 템플레이트를 형성하는 단계; 및 상기 웨이퍼를 제거하는 단계;를 포함하여 제조될 수 있다.

상기 친수성-소수성 블록공중합체 용액은 PS-PMMA(polystyrene-poly(methyl methacrylate)) 블록공중합체 0.1 내지 20 중량% 및 용매 80 내지 99.9 중량%를 포함할 수 있다.

상기 PS-PMMA(polystyrene-poly(methyl methacrylate)) 블록공중합체는 수평균 분자량이 PS 블록의 수평균 분자량이 1,000 내지 500,000kg/mol이고, PMMA 블록의 수평균 분자량이 1,000 내지 500,000kg/mol일 수 있다.

상기 실란화합물은 PETS(phenethyltrichlorosilane) 및 3-(p-methoxyphenyl)propyltrichlorosilane(MPTS) 중 하나 이상을 포함할 수 있다.

상기 ZnO 나노로드층은 상기 블록공중합체 템플레이트가 적층된 ZnO 시드층을 징크 나이트라이트 헥사하이드레이트(zinc nitrate hexahydrate), 헥사메틸렌테트라민(hexamethylenetetramine) 및 순수(DI water)를 포함하는 용액에 침지시켜 수열 합성으로 형성될 수 있다.

【유리한 효과】

본 발명에 의한 유기박막 태양전지는 엑시톤이 확산될 수 있는 거리 범위 이내의 간격을 갖는 ZnO 나노로드층을 포함하며, 엑시톤의 효과적인 전달이

가능하고, 광전환효율이 우수하다.

【도면의 간단한 설명】

도 1은 본 발명의 유기박막 태양전지를 개략적으로 나타낸 개념도이다.

도 2(a)는 단면이 원형인 ZnO 나노로드로 구성된 나노로드층의 SEM 사진을 나타낸 것이고, 도 2(b)는 층상구조인 ZnO 나노로드층의 SEM 사진을 나타낸 것이다.

도 3은 실시예 1에 따른 블록공중합체 템플레이트의 SEM 사진을 나타낸 것이다.

도 4는 실시예 2에 따른 블록공중합체 템플레이트의 SEM 사진을 나타낸 것이다.

도 5는 비교예 2에 따른 블록공중합체 템플레이트의 SEM 사진을 나타낸 것이다.

【발명의 실시를 위한 최선의 형태】

본 발명의 유기박막 태양전지는 역구조를 가지며, 기판상에 제1 전극, ZnO 나노로드층, 광활성층, 정공포획층, 및 제2 전극이 순차적으로 적층된 구조를 갖는다.

유기박막 태양전지의 구조는 정구조와 역구조로 나눌 수 있다. 투명전극 쪽으로 정공이 흘러나가고 금속 전극 쪽으로 전자가 흘러나가는 정구조 유기박막 태양전지의 경우, 정공 전달층(hole transporting layer)으로 사용되는 PEDOT:PSS (poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate))층이 산성을 띠기 때문에 발생하는 ITO(indium tin oxide)층의 부식 문제, 알루미늄, 칼슘 등의 낮은 일함수를 갖는 금속 전극의 빠른 산화로 인해 공기 중에 장시간 노출되었을 경우 효율이 급격히 감소하는 문제가 있다. 이러한 문제를 해결할 수 있는 방법으로 많은 연구가 수행되고 있는 것이 역구조(inverted type)의 유기 박막 태양전지이다.

역구조 유기 박막 태양전지는 정구조와는 반대로 투명전극 쪽으로 전자가, 금속 전극 쪽으로 정공이 흘러나가는 구조이다. 역구조 유기 박막 태양전지는 공기

중에 장시간 노출되더라도 효율이 크게 감소하지 않는 특징이 있는데, 이는 ITO 층 위에 위치하는 전자 전달층(electron transporting layer)으로 부식성이 없는 산화아연, 산화티타늄 등이 사용되고, 금속 전극 또한 금속의 일함수와 상관없이 산화가 잘 일어나지 않는 금, 은 등 귀금속의 사용이 가능하기 때문이다.

이하, 본 발명을 상세히 설명하면, 다음과 같다.

유기박막 태양전지

도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 유기박막 태양전지의 구조를 개략적으로 나타낸 도면으로, 이를 참고하여 설명하면 다음과 같다.

본 발명의 일 실시예에 따른 유기박막 태양전지는 기판상(110)에 제1 전극층(120), ZnO 나노로드층(130), 광활성층(140), 정공포획층(150), 및 제2 전극층(160)이 순차적으로 적층된 구조를 갖는다.

상기 기판(110)은 유리 또는 석영판일 수 있으며, 이외에 PET(polyethylene terephthalate), PEN(polyethylene naphthelate), PP(polypropylene), PI(polyimide), PC(polycarbonate), PS(polystyrene), POM(polyoxyethylene), PMMA(poly(methyl methacrylate)), AS 수지, ABS 수지 및 TAC(Triacetyl cellulose) 등을 포함하는 플라스틱과 같은 유연하고 투명한 물질로 제조될 수 있다.

상기 제1 전극층(120)은 MOCVD(Metal Organic Chemical Vapor Deposition) 공정, PECVD(Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition) 공정, 스퍼터링(Sputtering) 공정, 이빔(e-beam) 공정, 열 증착 공정, 스핀코팅 공정, 스크린 프린팅, 잉크젯 프린팅, 닥터 블레이드 또는 그라비아 프린팅법을 사용하여 투명전극 물질을 상기 기판의 일면에 도포되거나 필름형태로 코팅됨으로써 형성된다. 제1 전극층(120)은 캐소드의 기능을 하는 부분으로써, 제2 전극층(160)에 비해 일함수가 큰 물질로 투명성 및 도전성을 갖는 임의의 물질이 사용될 수 있다. 예를 들면, ITO(indium tin oxide), 금, 은, 플로린이 도핑된 틴 옥사이드(fluorine doped tin oxide; FTO), 알루미늄이 도핑된 징크

옥사이드(aluminium doped zink oxide, AZO), IZO(indium zink oxide), $\text{ZnO-Ga}_2\text{O}_3$, $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3$ 및 AT0(antimony tin oxide) 등이 있으며, 바람직하게는 IT0가 사용될 수 있다.

상기 제1 전극층(120)의 상부 표면에는 ZnO 나노로드층(130)이 형성될 수 있다.

상기 ZnO 나노로드층(nano-rod array)(130)은 p-type 영역에서 생성된 엑시톤(exciton)을 수용하기에 적합한 구조를 가지며, 구체적으로, 상기 ZnO 나노로드층의 두께는 1 내지 1,000nm, 구체적으로는 1 내지 500nm이며, 표면적은 0.1 내지 1000cm²/g일 수 있다. 상기 범위에서 나노로드층은 엑시톤의 수용면적을 극대화할 수 있다.

상기 ZnO 나노로드층은 ZnO 시드층 및 상기 ZnO 시드층에서 연장된 복수 개의 ZnO 나노로드를 포함할 수 있다.

상기 ZnO 나노로드의 접촉각은 70°이상, 바람직하게는 80°이상, 더욱 바람직하게는 85°이상일 수 있다. 본 발명에서 상기 접촉각은 ZnO 시드층에서 연장된 ZnO 나노로드가 기재의 평탄한 일면 또는 수평면과 이루는 예각으로 정의한다.

일 구체예로서, 상기 ZnO 나노로드는 단면이 정방형, 마름모형, 원형 등일 수 있다. 도 2(a)는 ZnO 나노로드의 단면이 원형인 나노로드로 구성된 나노로드층의 SEM 사진을 나타낸 것이다.

다른 구체예로서, 상기 ZnO 나노로드층은 복수 개의 ZnO 나노로드가 중첩하여 형성된 층상구조(lamella structure)일 수 있다. 도 2(b)는 층상구조인 ZnO 나노로드층의 SEM 사진을 나타낸 것이다.

상기 ZnO 나노로드의 높이는 1 내지 500nm이고, 이웃하는 ZnO 나노로드의 이격거리는 1nm 내지 1,000nm일 수 있다.

상기 ZnO 나노로드층은 제1 전극층의 표면에 블록공중합체 템플레이트를 이용하여 형성된 것으로 이와 관련된 ZnO 나노로드층의 제조방법에 대하여는 후술하기로 한다.

상기 ZnO 나노로드층(130) 상에는 광활성층(140)이 형성된다. 상기 광활성층(130)은 p-type 폴리머와 n-type 폴리머 중 하나 이상을 포함할 수 있다.

상기 p-type 폴리머는 전자공여체인 폴리-3-헥실티오펜[poly-3-hexylthiophene, P3HT], 폴리-3-폴리-3-옥틸티오펜[poly-3-octylthiophene, P3OT], 폴리파라페닐렌비닐렌[poly-p-phenylenevinylene, PPV], 폴리(디옥틸플루오렌)[poly(9,9'-dioctylfluorene)], 폴리(2-메톡시,5-(2-에틸-헥실옥시))-1,4-페닐렌비닐렌[poly(2-methoxy,5-(2-ethyle-hexyloxy))-1,4-phenylenevinylene, MEH-PPV], 폴리(2-메틸,5-(3',7'-디메틸옥틸옥시))-1,4-페닐렌비닐렌[poly(2-methyl,5-(3',7'-dimethyloctyloxy))-1,4-phenylene vinylene, MDMO-PPV], 및 이들의 유도체로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 물질을 포함할 수 있다. 상기 n-type 폴리머는 전자 수용체인 (6,6)-페닐-C61-부티릭에시드 메틸에스테르[(6,6)-phenyl-C61-butyric acid methyl ester, PCBM], (6,6)-페닐-C71-부티릭에시드 메틸에스테르[(6,6)-phenyl-C71-butyric acid methyl ester, C70-PCBM], 풀러렌(fullerene, C60), (6,6)-티에닐-C61-부티릭에시드 메틸에스테르[(6,6)-thienyl-C61-butyric acid methyl ester; ThCBM], 탄소나노튜브, 및 이들의 유도체로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 물질을 포함할 수 있다.

상기 p-type 폴리머와 n-type 폴리머는 1 : 0.1 내지 1 : 5의 중량비로 혼합될 수 있다. 상기 광활성층의 두께는 10nm 내지 5 μ m일 수 있다.

상기 정공포획층(150)은 p타입의 금속산화물들로 산화 몰리브데넘, 산화니켈, 산화바나듐, 플루오르화리튬, 산화텅스텐 등을 포함할 수 있으며, 바람직하게는 산화 몰리브데넘을 사용할 수 있다. 상기 정공포획층은 상기 광활성층이 형성된 후 1×10^{-6} torr 이하의 진공도를 보이는 열증착기 내부에서 증착되어 형성될 수 있다. 상기 정공포획층의 두께는 0.1 내지 50nm 일 수 있다.

상기 정공포획층(150) 상부에는 제2 전극층(160)이 형성된다. 상기 제2 전극층(160)은 상기 정공포획층과 마찬가지로 1×10^{-6} torr 이하의 진공도를 보이는 열증착기 내부에서 증착되어 형성된다. 상기 정공포획층은 알루미늄, 은, 금 등을

포함할 수 있으며, 바람직하게는 은(Ag)이 제2 전극층으로 사용될 수 있다. 상기 제2 전극층의 두께는 0.1 내지 500nm일 수 있다.

유기박막 태양전지의 제조방법

본 발명의 유기박막 태양전지의 제조방법은 기판상에 제1 전극층을 형성하는 단계; 상기 제1 전극층 표면에 ZnO 나노로드층을 형성하는 단계; 및 상기 ZnO 나노로드층 위에 광활성층, 정공포획층 및 제2 전극층을 순차적으로 적층하는 단계;를 포함할 수 있다.

상기 ZnO 나노로드층은 상기 제1 전극층 위에 ZnO 시드층(seed layer)를 형성하는 단계; 상기 ZnO 시드층에 위에 블록공중합체 템플레이트를 적층하는 단계; 상기 블록 공중합체 템플레이트상에 ZnO 나노로드를 형성하는 단계; 및 상기 블록공중합체 템플레이트를 제거하는 단계를 포함하여 형성될 수 있다.

블록공중합체 나노구조는 유기박막 태양전지의 구조적 문제로부터 야기되는 광변환 효율의 손실을 해결할 수 있는 저비용의 효과적인 방안이 될 수 있다. 블록공중합체(block copolymer)란 두 개 이상의 고분자 사슬이 공유 결합에 의하여 연결된 것을 말한다. 이러한 블록공중합체는 수 마이크론의 거대 상분리 현상을 보이는 일반 고분자 혼합물과는 다르게 두 블록간의 공유결합 연결점의 제약에 의해 각 블록을 각각의 도메인으로 상분리시킬 수 있는 특성을 갖는다. 즉, 이러한 자발적 상분리 현상에 의해 블록공중합체는 각 블록의 분자량 비에 따라 10 내지 100nm 정도의 나노로드를 대면적으로 형성할 수 있는 템플레이트를 제조할 수 있다. 특히, UV 등에 의해 선택적으로 제거될 수 있는 PMMA 등과 같은 폴리머가 포함된 블록공중합체 나노구조는 또 다른 구조의 템플레이트로서 활용이 가능하다.

상기 ZnO 나노로드층의 표면 구조는 블록공중합체 템플레이트의 표면 구조를 반영하여 형성될 수 있다.

일 예로, 블록공중합체 템플레이트가 기판에 대하여 수직으로 배향된 원통형 나노구조인 경우, 원통 내부를 선택적으로 제거하고, 이것을 수열합성의 템플레이트로 사용함으로써 대면적에서 크기와 간격이 제어된 나노로드를 합성할

수 있다.

일 구체예로서, 상기 블록공중합체 템플레이트를 제조하는 방법은 Si-웨이퍼 표면을 실란화합물로 표면 처리하는 단계; 상기 표면 처리된 Si 웨이퍼 상에 친수성-소수성 블록공중합체 용액으로 코팅하여 블록공중합체 템플레이트를 형성하는 단계; 및 상기 블록공중합체 템플레이트가 형성된 웨이퍼를 제거하는 단계를 포함할 수 있다. 상기 Si-웨이퍼는 SiO_2 가 증착되어 형성된 웨이퍼를 의미한다.

상기 실란화합물로는 PETS(phenethyltrichlorosilane), MPTS(3-(p-methoxyphenyl)propyltrichlorosilane) 등을 단독으로 또는 혼합하여 사용할 수 있다.

상기 친수성-소수성 블록공중합체 용액은 PS-PMMA(polystyrene-poly(methyl methacrylate)) 블록공중합체 0.1 내지 20중량% 및 용매 80 내지 99.9중량%를 포함할 수 있다.

상기 PS-PMMA(polystyrene-poly(methyl methacrylate)) 블록공중합체는 수평균 분자량이 1,000 내지 500,000kg/mol인 PS 블록과 수평균 분자량이 1,000 내지 500,000kg/mol인 PMMA 블록을 포함할 수 있다.

일 구체예로서, Si-웨이퍼 표면을 실란화합물로 표면 처리하는 방법은 실란화합물 0.0001 내지 100 vol%를 포함하는 유기용매에 상기 Si-웨이퍼를 1 분 내지 3시간 동안 침지한 후, 에탄올로 세척하여 표면처리할 수 있다. 상기 유기용매로는 톨루엔 등을 사용할 수 있다.

상기와 같이 실란화합물로 표면처리 후, 웨이퍼 상에 블록공중합체 템플레이트를 형성하는 경우 템플레이트의 두께 조절 또는 엑시톤 수용을 위한 충분한 표면적의 확보가 가능하며, 접촉각이 70° 이상인 나노로드의 형성이 가능하다.

일 구체예로서, 상기 ZnO 나노로드층은 블록공중합체 템플레이트를 ZnO 시드층에 적층한 후, 징크 나이트라이트 헥사하이드레이트(zinc nitrate hexahydrate) 및 헥사메틸렌테트라민(hexamethylenetetramine)을 순수(DI water)에 희석시킨 수용액에 침지한 후 50 내지 100°C 에서 30분 내지 5시간 동안 수열

합성하여 형성될 수 있다.

【발명의 실시를 위한 형태】

이하, 실시예를 통하여 본 발명을 보다 구체적으로 설명하고자 하나, 이러한 실시예들은 단지 설명의 목적을 위한 것으로, 본 발명을 제한하는 것으로 해석되어서는 안 된다.

실시예

실시예 1

ITO 기판의 세척 : 패터된 ITO 기판(선익시스템社)을 이소프로판올, 아세톤, 메탄올에 각각 10분씩 초음파 처리한 후, 메탄올로 세척한 후 질소(N_2)로 건조하였다.

ZnO 시드층의 형성 : Zinc acetate dihydrate 0.018mol, ethanol amine 0.018mol을 포함하는 0.9M 이소프로판올(isopropanol) 용액 20ml를 제조하여 50°C에서 12시간 교반한 후 10mm/min의 후퇴속도로 상기 패터된 ITO 기판에 딥코팅 및 건조한 후 400°C에서 1시간 하소(calcination)하여 결정성을 확보하였다.

블록공중합체 템플레이트의 제조 : SiO_2 층이 300nm 두께로 증착된 Si 웨이퍼를 0.001vol% PETS(phenethyltrichlorosilane) 톨루엔 용액에 2시간 동안 침지하여 웨이퍼 표면에 자기 조립 단분자막을 형성시킨 후 2시간 경과 후 메탄올로 웨이퍼를 세척하였다. PS-PMMA(polystyrene-poly(methyl methacrylate)) 블록공중합체(수평균분자량: PS(46kg/mol)-PMMA(21kg/mol)) 및 톨루엔을 포함하는 수용액을 상기 웨이퍼 표면에 스핀 코팅(4000rpm, 1분)하였으며, 80°C, 진공 하에서 6시간 건조 후 230°C에서 2시간 어닐링하였다.

상기 웨이퍼상에 형성된 블록공중합체 템플레이트를 50% 불산 수용액이 10%로 희석된 수용액에 침지시켜 상기 블록공중합체 템플레이트 하부의 웨이퍼를 녹여 웨이퍼로부터 블록공중합체 템플레이트를 분리한 후 블록공중합체

템플레이트가 제조되었다. 제조된 블록공중합체 템플레이트의 SEM 사진을 도 3에 나타내었다.

ZnO 나노로드층의 형성 : 상기 제조된 블록공중합체 템플레이트를 상기 ZnO 시드층에 적층한 후, 이것을 Zinc nitrate hexahydrate 0.1M 수용액과 hexamethylenetetramine 0.1M 수용액이 1 : 1 부피비로 혼합된 수용액에 침지시킨 후 95°C에서 1.5시간 동안 수열 합성한 후 물로 세척하였다. 이후, 500°C에서 30분간 열처리하여 블록공중합체 템플레이트를 제거함으로써 ZnO 나노로드층을 형성하게 되었다.

유기박막 태양전지의 완성 : 질소(N₂) 분위기의 클러브 박스(MBRAUN) 내에서 P3HT와 PCBM를 1 : 1의 중량비로 포함하는 2w% 클로로벤젠 용액을 상기 수열 합성된 ZnO 나노로드층 위에 스핀코팅(2000rpm, 1분)하여 광활성층을 형성하고, 상기 형성된 광활성층 상에 MoO₃ 5nm를 증착하여 전자포획층을 형성하고, 이어서 은(Ag) 100nm를 증착한 후 150°C에서 10분간 열처리함으로써 유기박막 태양전지를 제조하였다.

상기 방법으로 제조된 블록공중합체 템플레이트의 평균 폭, 평균 간격 및 평균 깊이와 합성된 ZnO 나노로드의 접촉각, 평균 두께, 평균 이격거리 및 평균 높이는 SEM사진을 분석하여 측정하였으며, 제조된 유기박막 태양전지의 광전환효율을 측정하여 하기 표 1에 나타내었다.

실시예 2

PS-PMMA(polystyrene-poly(methyl methacrylate)) 블록공중합체 (수평균분자량: PS(80kg/mol)-PMMA(80kg/mol))를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 블록공중합체 템플레이트, ZnO 나노로드층, 및 유기박막 태양전지를 제조하였다. 제조된 블록공중합체 템플레이트의 SEM 사진을 도 4에 나타내었다.

비교예 1

실란화합물로 웨이퍼 표면을 처리하지 않은 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 블록공중합체 템플레이트, ZnO 나노로드층, 및 유기박막 태양전지를 제조하였다.

비교예 2

블록공중합체 템플레이트를 이용하지 않고 ZnO 시드층에 바로 ZnO 나노로드층을 수열합성하여 유기박막 태양전지를 제조하였다. 제조된 블록공중합체 템플레이트의 SEM 사진을 도 5에 나타내었다.

물성 평가 방법

광전환효율(%) : IEC 60904-1 표준 규정(Photovoltaic devices; Part 1: measurement of photovoltaic current-voltage characteristics)에 의거하여 측정하였다. Photocurrent—voltage(I—IV) 특성은 500W xenon lamp(XIL model 05A50KS source units) 장비를 이용하여 1 sun(100 mW cm⁻²) 하에서 측정하였다. (NREL 제조 Si reference solar cell로 보정됨)

【표 1】

		실시예 1	실시예 2	비교예 1	비교예 2
접촉각(°)		89	83	0	0
템플레이트	평균 폭(nm)	15	50	템플레이트 미형성	-
	평균 간격(nm)	30	40		
	평균 깊이(nm)	170	140		
ZnO 나노로드	평균 두께(nm)	23	50	나노로드 미형성	80
	평균 이격거리(nm)	20	45		random
	평균 높이(nm)	150	120		random
광전환효율(%)		3.1	3.1	2.2	1.9

상기 표 1의 결과 값에서 보듯이, 블록공중합체 템플레이트를 이용하여 ZnO 나노로드층을 형성한 실시예 1-2의 유기 태양전지는 블록공중합체 템플레이트를

이용하지 않은 비교예 2에 비하여 합성된 ZnO 나노로드의 접촉각이 70°이상이고 평균 두께, 평균 이격거리, 및 평균 높이가 규칙적인 것을 확인 할 수 있다.

또한, 비교예 1은 실란화합물로 표면처리 하지 않아 템플레이트가 제대로 형성되지 않았으며, ZnO 나노로드 역시 형성되지 않은 것을 알 수 있다.

본 발명의 단순한 변형 내지 변경은 이 분야의 통상의 지식을 가진 자에 의하여 용이하게 실시될 수 있으며, 이러한 변형이나 변경은 모두 본 발명의 영역에 포함되는 것으로 볼 수 있다.

【특허청구범위】**【청구항 1】**

기판; 제1 전극층; ZnO 나노로드층; 광활성층; 정공포획층; 및 제2 전극층이 순차적으로 적층된 유기박막 태양전지이고,

상기 ZnO 나노로드층은 ZnO 시드층 및 상기 ZnO 시드층에서 연장된 복수 개의 ZnO 나노로드를 포함하며,

상기 ZnO 나노로드가 상기 제1 전극층 수평면과 이루는 접촉각은 70° 이상인 것을 특징으로 하는 유기박막 태양전지.

【청구항 2】

제1항에 있어서,

상기 ZnO 나노로드는 단면이 정방형, 마름모형 또는 원형인 것을 특징으로 하는 유기박막 태양전지.

【청구항 3】

제1항에 있어서,

상기 ZnO 나노로드층은 복수 개의 ZnO 나노로드가 중첩하여 형성된 층상구조(lamella structure)인 것을 특징으로 하는 유기박막 태양전지.

【청구항 4】

제1항에 있어서,

상기 ZnO 나노로드층의 두께는 1 내지 1,000nm이며, 표면적은 0.1 내지 1000cm²/g인 것을 특징으로 하는 유기박막 태양전지.

【청구항 5】

제1항에 있어서,

상기 ZnO 나노로드의 높이는 1 내지 500nm이고,

상기 ZnO 나노로드의 이격거리는 1 내지 1,000nm인 것을 특징으로 하는 유기박막 태양전지.

【청구항 6】

제1항에 있어서,

상기 제1 전극층은 ITO(indium tin oxide), 금, 은, 플로린이 도핑된 틴 옥사이드(fluorine doped tin oxide; FTO), 알루미늄이 도핑된 징크 옥사이드(aluminium doped zink oxide, AZO), IZO(indium zink oxide), ZnO-Ga₂O₃, ZnO-Al₂O₃ 및 ATO(antimony tin oxide)으로 이루어진 군에서 선택된 금속을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기박막 태양전지.

【청구항 7】

제1항에 있어서,

상기 광활성층은 p-type 폴리머와 n-type 폴리머 중 하나 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기박막 태양전지.

【청구항 8】

제1항에 있어서,

상기 광활성층은 p-type 폴리머와 n-type 폴리머를 1 : 0.1 내지 1 : 5의 중량비로 포함하는 것을 특징으로 하는 유기박막 태양전지.

【청구항 9】

제8항에 있어서,

상기 p-type 폴리머는 폴리-3-헥실티오펜[poly-3-hexylthiophene, P3HT], 폴리-3-폴리-3-옥틸티오펜[poly-3-octylthiophene, P3OT], 폴리파라페닐렌비닐렌[poly-p-phenylenevinylene, PPV], 폴리(디옥틸플루오렌)[poly(9,9'-dioctylfluorene)], 폴리(2-메톡시,5-(2-에틸-

헥실옥시)-1,4-페닐렌비닐렌)[poly(2-methoxy,5-(2-ethyle-hexyloxy)-1,4-phenylenevinylene, MEH-PPV], 폴리(2-메틸,5-(3',7'-디메틸옥틸옥시))-1,4-페닐렌비닐렌[poly(2-methyl,5-(3',7'-dimethyloctyloxy))-1,4-phenylene vinylene, MDMO-PPV], 및 이들의 유도체로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 물질을 포함하고;

상기 n-type 폴리머는 (6,6)-페닐-C61-부티릭에시드 메틸에스테르[(6,6)-phenyl-C61-butyric acid methyl ester, PCBM], (6,6)-페닐-C71-부티릭에시드 메틸에스테르[(6,6)-phenyl-C71-butyric acid methyl ester, C70-PCBM], 풀러렌(fullerene, C60), (6,6)-티에닐-C61-부티릭에시드 메틸에스테르[(6,6)-thienyl-C61-butyric acid methyl ester; ThCBM], 탄소나노튜브, 및 이들의 유도체로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 물질을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기박막 태양전지.

【청구항 10】

제1항에 있어서,

상기 정공포획층은 산화 몰리브데늄, 산화니켈, 산화바나듐, 플루오린화리튬 및 산화텅스텐으로 이루어진 군에서 선택된 금속 산화물을 포함하는 유기박막 태양전지.

【청구항 11】

기관상에 제1 전극층을 형성하는 단계;

상기 제1 전극층 표면에 ZnO 나노로드층을 형성하는 단계; 및

상기 ZnO 나노로드층 위에 광활성층, 정공포획층 및 제2 전극층을 순차적으로 적층하는 단계;를 포함하며,

상기 ZnO 나노로드층은

상기 제1 전극층 위에 ZnO 시드층(seed layer)를 형성하는 단계,

상기 ZnO 시드층에 위에 블록공중합체 템플레이트를 적층하는 단계,

상기 블록 공중합체 템플레이트상에 ZnO 나노로드를 형성하는 단계, 및
상기 블록공중합체 템플레이트를 제거하는 단계를 포함하여 형성되는 것을
특징으로 하는 유기박막 태양전지의 제조방법.

【청구항 12】

제11항에 있어서,
상기 블록공중합체 템플레이트는
SiO₂가 증착되어 형성된 웨이퍼 표면을 실란화합물로 표면 처리하는 단계;
상기 표면 처리된 웨이퍼 상에 친수성-소수성 블록공중합체 용액을 코팅하여
블록공중합체 템플레이트를 형성하는 단계; 및
상기 웨이퍼를 제거하는 단계;
를 포함하여 제조되는 것을 특징으로 하는 유기박막 태양전지의 제조방법.

【청구항 13】

제12항에 있어서,
상기 친수성-소수성 블록공중합체 용액은 PS-PMMA(polystyrene-poly(methyl methacrylate)) 블록공중합체 0.1 내지 20중량% 및 용매 80 내지 99.9중량%를
포함하는 것을 특징으로 하는 유기박막 태양전지의 제조방법.

【청구항 14】

제13항에 있어서,
상기 PS-PMMA(polystyrene-poly(methyl methacrylate)) 블록공중합체는
수평균 분자량이 PS 블록의 수평균 분자량이 1,000 내지 500,000kg/mol이고, PMMA
블록의 수평균 분자량이 1,000 내지 500,000kg/mol인 것을 특징으로 하는 유기박막
태양전지의 제조방법.

【청구항 15】

제12항에 있어서,

상기 실란화합물은 PETS(phenethyltrichlorosilane) 및 3-(p-methoxyphenyl)propyltrichlorosilane(MPTS) 중 하나 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기박막 태양전지의 제조방법.

【청구항 16】

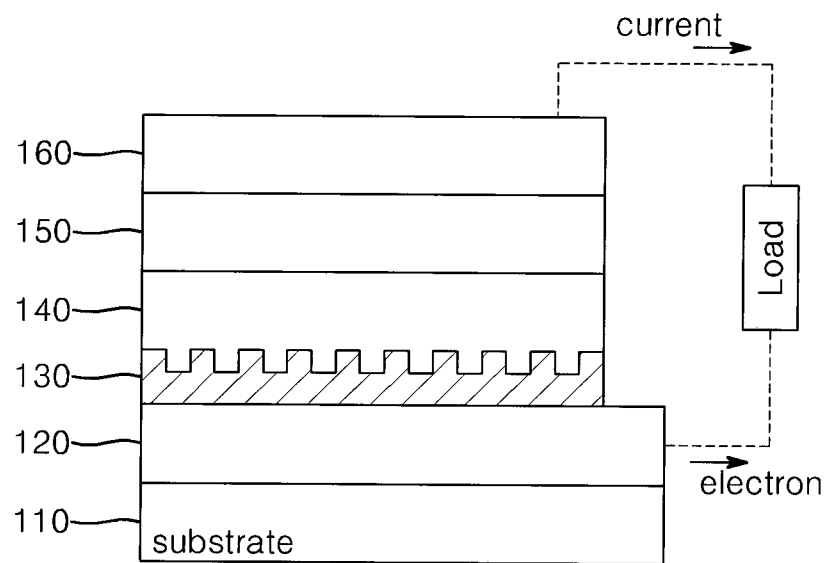
제11항에 있어서,

상기 ZnO 나노로드층은 상기 블록공중합체 템플레이트가 적층된 ZnO 시드층을 징크 나이트라이트 헥사하이드레이트(zinc nitrate hexahydrate), 헥사메틸렌테트라민(hexamethylenetetramine) 및 순수(DI water)를 포함하는 용액에 침지시켜 수열 합성으로 형성되는 것을 특징으로 하는 유기박막 태양전지의 제조방법.

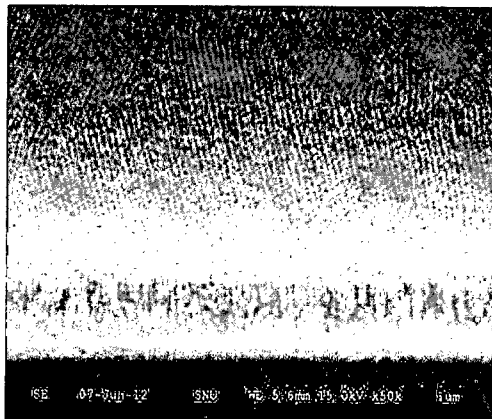
1/3

【도면】

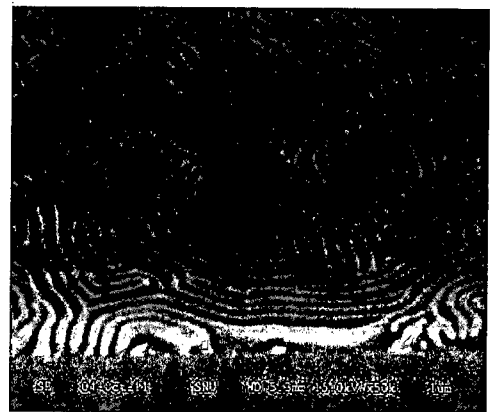
【도 1】



【도 2】



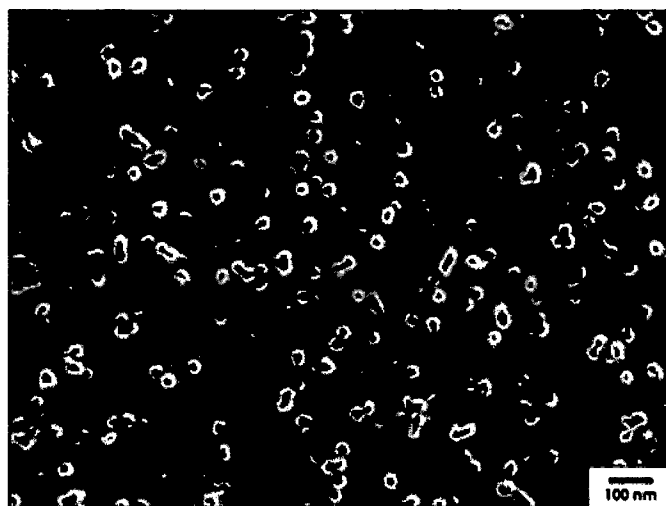
(a)



(b)

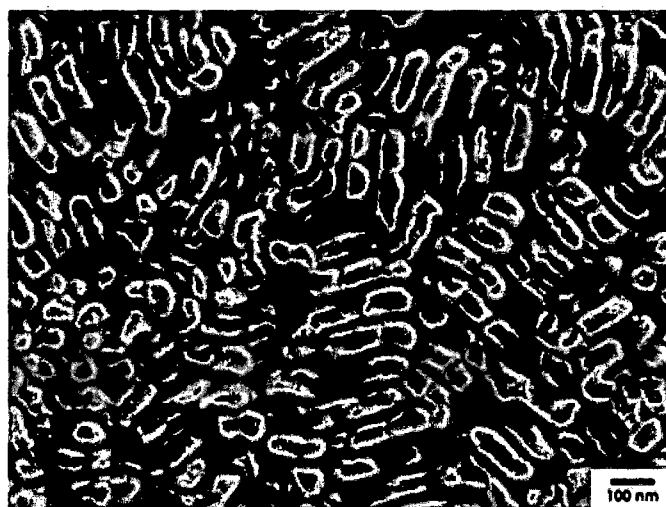
2/3

【도 3】



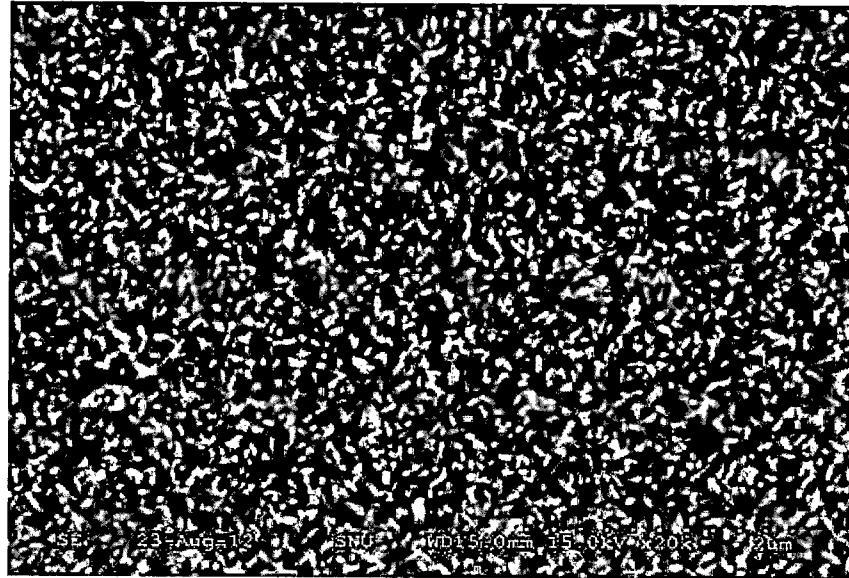
3

【도 4】

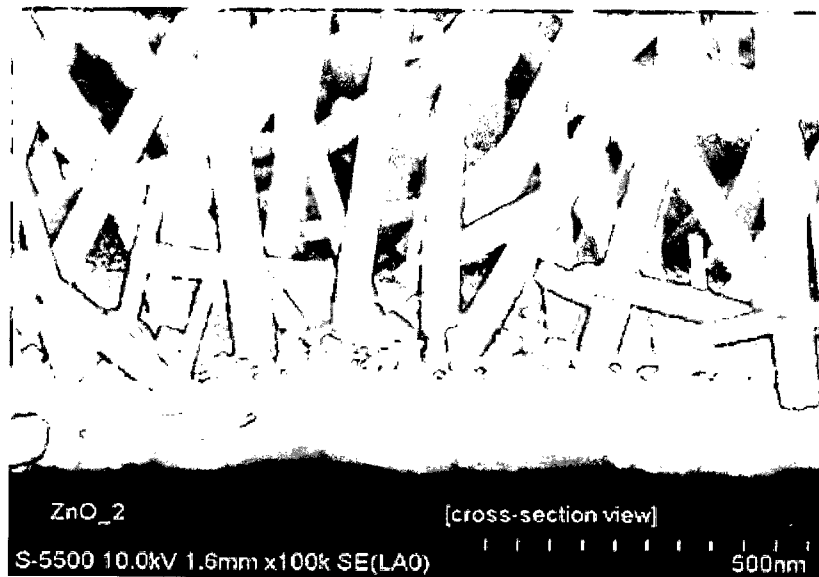


3/3

【도 5】



(a)



(b)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2013/011294**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER****H01L 51/44(2006.01)i, H01L 51/48(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 51/44; H01L 31/042; H01L 51/48

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: ZnO nano-rod, organic thin film solar cell, blockcopolymer template, PS-PMMA

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2011-0056744 A (IUCF-HYU (INDUSTRY-UNIVERSITY COOPERATION FOUNDATION HANYANG UNIVERSITY)) 31 May 2011	1-9
Y	See abstract; paragraphs [0021]-[0030], [0032]-[0039], [0049]-[0052]; claims 1, 9-10, 13; and figures 1b-3f.	10
A		11-16
Y	YOU, JINGBI et al., "Metal oxide nanoparticles as an electron-transport layer in high-performance and stable inverted polymer solar cells." Advanced Materials, 2012, vol. 24, no. 38, pp. 5267-5272. See pages 5267, 5271; and figure 2a.	10
A	LIN, YUN-YUE et al., "The influence of interface modifier on the performance of nanostructured ZnO/polymer hybrid solar cells." Applied Physics Letters, 2009, vol. 94, no. 6, thesis number 063308. See the entire document.	1-16
A	HAMES, YAKUP et al., "Electrochemically grown ZnO nanorods for hybrid solar cell applications." Solar Energy, 2010, vol. 84, no. 3, pp. 426-431. See abstract; pages 427-428; figure 1; and table 1.	1-16



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

27 MAY 2014 (27.05.2014)

Date of mailing of the international search report

28 MAY 2014 (28.05.2014)

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

International application No.

PCT/KR2013/011294

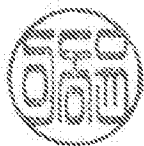
C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	OLSON, DANA C. et al., "Hybrid photovoltaic devices of polymer and ZnO nanofiber composites." Thin Solid Films, 2006, vol. 496, no. 1, pp. 26-29. See abstract; page 27; and figure 1.	1-16
A	YU, BANG-YING et al., "Depth profiling of organic films with X-ray photoelectron spectroscopy using C60+ and Ar+ co-sputtering." Analytical chemistry, 2008, vol. 80, no. 9, pp. 3412-3415. See pages 3414-3415; and figure 3.	1-16

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2013/011294

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2011-0056744 A	31/05/2011	KR 10-1087911 B1	30/11/2011
		WO 2011-062457 A2	26/05/2011
		WO 2011-062457 A3	03/11/2011

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) H01L 51/44(2006.01)i, H01L 51/48(2006.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) H01L 51/44; H01L 31/042; H01L 51/48 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: ZnO 나노로드, 유기박막 태양전지, 블록공중합체 템플레이트, PS-PMMA		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-2011-0056744 A (한양대학교 산학협력단) 2011.05.31 요약; 단락 [0021]-[0030], [0032]-[0039], [0049]-[0052]; 청구항 1, 9-10, 13; 및 도면 1b-3f 참조.	1-9
Y		10
A		11-16
Y	YOU, JINGBI 외 10명, 'Metal oxide nanoparticles as an electron-transport layer in high-performance and stable inverted polymer solar cells.' Advanced Materials, 2012년, 24권, 38호, 페이지 5267-5272. 페이지 5267, 5271; 및 도면 2a 참조.	10
A	LIN, YUN-YUE 외 4명, 'The influence of interface modifier on the performance of nanostructured ZnO/polymer hybrid solar cells.' Applied Physics Letters, 2009년, 94권, 6호, 논문번호 063308. 전체 문헌 참조.	1-16
A	HAMES, YAKUP 외 4명, 'Electrochemically grown ZnO nanorods for hybrid solar cell applications.' Solar Energy, 2010년, 84권, 3호. 페이지 426-431. 요약; 페이지 427-428; 도면 1; 및 표 1 참조.	1-16
☒ 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 특허문헌 "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 2014년 05월 27일 (27.05.2014)		국제조사보고서 발송일 2014년 05월 28일 (28.05.2014)
ISA/KR의 명칭 및 우편주소  대한민국 특허청 (302-701) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-472-7140		심사관 이동운 전화번호 +82-42-481-8734 

C (계속). 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	OLSON, DANA C. 외 4명, 'Hybrid photovoltaic devices of polymer and ZnO nanofiber composites.' Thin Solid Films, 2006년, 496권, 1호, 페이지 26-29. 요약; 페이지 27; 및 도면 1 참조.	1-16
A	YU, BANG-YING 외 9명, 'Depth profiling of organic films with X-ray photoelectron spectroscopy using C60+ and Ar+ co-sputtering.' Analytical chemistry, 2008년, 80권, 9호, 페이지 3412-3415. 페이지 3414-3415; 및 도면 3 참조.	1-16

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2011-0056744 A	2011/05/31	KR 10-1087911 B1	2011/11/30
		WO 2011-062457 A2	2011/05/26
		WO 2011-062457 A3	2011/11/03