



- (51) 국제특허분류:
H01L 31/0749 (2012.01) H01L 31/18 (2006.01)
H01L 31/042 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2013/007098
- (22) 국제출원일: 2013년 8월 6일 (06.08.2013)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2012-0151848 2012년 12월 24일 (24.12.2012) KR
- (71) 출원인: 한국에너지기술연구원 (KOREA INSTITUTE OF ENERGY RESEARCH) [KR/KR]; 305-343 대전시 유성구 장동 71-2, Daejeon (KR).
- (72) 발명자: 어영주 (EO, Young Joo); 305-509 대전시 유성구 관평동 1342 디티비안 A-620, Daejeon (KR). 조아라 (CHO, Ara); 151-055 서울시 관악구 봉천 5동 관악드림 타운아파트 110-802, Seoul (KR). 조준식 (CHO, Jun Sik); 305-325 대전시 유성구 노은동 열매마을 9단지 801-1112 903 동 1202호, Daejeon (KR). 박주형 (PARK, Joo Hyung); 305-330 대전시 유성구 지족동 840-2 경남아너스빌 401호, Daejeon (KR). 윤정훈 (YOON, Kyung Hoon); 305-340 대전시 유성구 도룡동 431-6 현대아파트 101-202, Daejeon (KR). 윤재호 (YUN, Jae Ho); 301-150 대전시 중구 태평동 버드내 아파트 210-704, Dae-

jeon (KR). 광지혜 (GWAK, Jihye); 302-120 대전시 서구 둔산동 936번지 태산 시그마빌 710호, Daejeon (KR). 신기식 (SHIN, Kee Shik); 305-390 대전시 유성구 전민동 엑스포아파트 505-801, Daejeon (KR). 안세진 (AHN, SeJin); 305-325 대전시 유성구 노은동 열매 1101-1206호, Daejeon (KR). 안승규 (AHN, Seoun-gKyu); 305-333 대전시 유성구 어은동 113-11번지 202호, Daejeon (KR). 유진수 (YOU, Jin Su); 139-050 서울시 노원구 월계동 929 현대아파트 103-2004, Seoul (KR). 박상현 (PARK, Sang Hyun); 305-150 대전시 유성구 반석동 반석마을 7단지 703동 602호, Daejeon (KR).

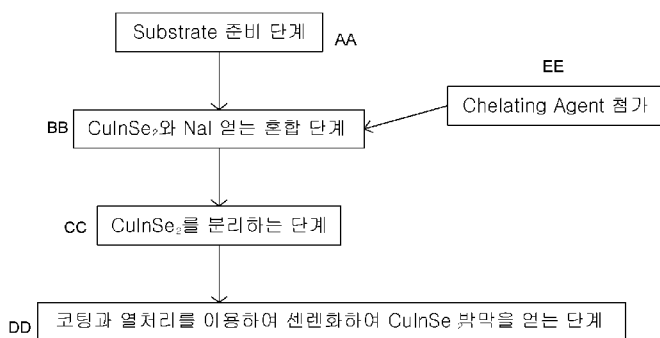
(74) 대리인: 한상수 (HAN, Sang Soo); 137-860 서울시 서초구 강남대로 309 1612, Seoul (KR).

(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, 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.

[다음 쪽 계속]

(54) Title: CI(G)S THIN FILM AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME, CI(G)S SOLAR CELL USING SAME AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME

(54) 발명의 명칭 : CI(G)S 박막과 그 제조 방법, 및 이를 이용한 CI(G)S 태양전지와 그 제조 방법.



AA ... Substrate preparation step
BB ... Mixing step for obtaining CuInSe₂ and NaI
CC ... Step for separating CuInSe₂
DD ... Step for obtaining CuInSe₂ thin film through selenization by coating and annealing
EE ... Add chelating agent

(57) Abstract: A chelating agent can be added in a CI(G)S thin film manufacturing process to be used as a light-absorbing layer for a solar cell so as to form a complex with Cu or In when dissolving CuI, InI₃ and Na₂Se used as raw materials of the light-absorbing layer, thereby producing small-sized particles by structurally obstructing the bonding with Se ions. Accordingly, the manufactured CI(G)S thin film can have a porosity of which the size is reduced and an improved uniformity of composition. In addition, the present invention can solve problems of the existing method for manufacturing an absorption layer or a CI(G)S thin film, such as the large size of porosity, having to change a selenization condition for each step, and the deterioration of the uniformity of composition of the manufactured absorption layer or a CI(G)S thin film when the change in the selenization condition is not suitable.

(57) 요약서: 태양전지에 사용되는 광흡수층으로 사용되는 CI(G)S 박막 제조 공정에서 Chelating Agent가 첨가하여, 광흡수층의 원료로 사용되는 CuI, InI₃ 및 Na₂Se의 용해시 Cu 또는 In과 complex를 형성하여 Se이온과 결합을 구조적으로 방해함으로써, 크기가 작은 입자를 만들 수 있다. 따라서, 기공(Porosity)의 크기를 줄이고, 조성의 균일도가 향상된 CI(G)S 박막을 제조할 수 있다. 또한, 크고 각 공정별로 셀렌화 공정 조건의 변화시켜야 하고, 또한, 공정 조건의 변화가 적합하지 않을 경우, 제조된 흡수층이나 CI(G)S 박막의 조성이 균일도가 떨어지는 기존의 흡수층이나 CI(G)S 박막 제조 방법의 문제점을 해소할 수 있다.



(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, 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))

명세서

발명의 명칭: CI(G)S 박막과 그 제조 방법, 및 이를 이용한 CI(G)S 태양전지와 그 제조 방법.

기술분야

- [1] 태양전지 및 발전시스템은 태양에너지를 직접 전기에너지로 변환시키는 기술로 반도체, 염료, 고분자 등의 물질로 이루어진 태양전지를 이용하여 태양 빛을 받아 바로 전기를 생성한다. 이와 비교되는 기술로는 태양의 복사에너지를 흡수하여 열에너지로 변환하여 이용하는 태양열발전이 있다.
- [2] 태양광발전(PV, Photovoltaic)은 무한정, 무공해의 태양에너지를 직접 전기에너지로 변환하는 발전방식으로 태양전지(모듈), PCS, 축전장치 등의 요소로 구성된다. 가장 일반적인 실리콘 태양전지의 기본 구조 및 발전원리를 태양전지는 p형 반도체와 n형 반도체를 접합시키고 (p-n 접합) 양단에 금속전극을 코팅하여 제작한다. 태양빛이 입사되면 반도체 내부에서 흡수되면 전자와 정공이 발생하여 p-n 접합부 전기장에 끌려 전자는 n측으로 정공은 p측으로 새로운 흐름이 생기면 접합부 양단의 전위차가 작아진다. 즉 반도체가 태양빛을 흡수하면 전기가 발생되는 원리인 광기전력효과(Photo Voltaic Effect)를 이용한 것으로 반도체 접합부에 태양빛이 입사되면 접합부에서 전자가 발생하여 외부회로에 전류가 흐르게 된다.

배경기술

- [3] 태양광 시스템은 빛을 받아서 전기로 전환시켜 주는 부분 (모듈)과 생산된 전기를 수요에 맞도록 교류로 변환시키고 계통에 연결시켜 주는 부분 (PCS) 으로 구성된다.
- [4] 태양광발전 시스템의 구성 요소기기 중 핵심부품은 태양전지이다. 태양전지는 기본적으로 반도체 소자 기술로서 태양빛을 전기에너지로 변환하는 기능을 수행하는데, 이는 전기를 빛으로 변환시키는 레이저나 발광다이오드(Light Emitting Diode) 등 정보 표시 소자와 작동 방향이 반대일 뿐 기본 구조나 재료특성이 동일하다.
- [5] 태양전지의 최소단위를 셀이라고 하며 보통 셀 1개로부터 나오는 전압이 약 0.5V로 매우 작으므로 다수의 태양전지를 직병렬로 연결하여 사용범위에 따라 실용적인 범위의 전압과 출력을 얻을 수 있도록 1매로 패키징하여 제작된 발전장치를 태양전지 모듈(PV Module)이라고 한다.
- [6] 태양전지 모듈은 외부 환경으로부터 태양전지를 보호하기 위해서 유리, 완충재 및 표면제 등을 사용하여 패널 형태로 제작하며 내구성 및 내후성을 가진 출력을 인출하기 위한 외부단자를 포함한다. 복수 개의 태양전지 모듈에 태양빛이 많이 입사할 수 있도록 경사각, 방위각 등의 설치조건을 고려, 가대 및 지지대를 이용하여 전기적인 직병렬로 연결하여 사용범위에 맞게 구성한 발전장치를

태양전지 어레이(PV Array)라고 한다.

- [7] 태양광발전용 PCS(Power Conditioning System)는 태양전지 어레이에서 발전된 직류전력을 교류전력으로 변환하기 위한 인버터 장치를 말한다. PCS는 태양전지 어레이에서 발전한 직류전원을 상용계통과 같은 전압과 주파수의 교류전력으로 변환하는 장치가 인버터이기 때문에 PCS를 인버터라고도 한다. PCS는 인버터, 전력제어장치 및 보호 장치로 구성되어 있다. 태양전지 본체를 제외한 주변장치 중에서 가장 큰 비중을 차지하는 요소이다.
- [8] 태양광발전 시스템 태양에너지로부터 전기에너지로 변환하는 발전시스템으로 일사강도, 온도 등의 설치조건에 따른 환경변화, 구성요소기기 및 태양광발전 시스템의 설계시공에 따라서 발전능력이 결정된다. 태양광발전 시스템은 설치장소, 방식, 정격, 구성 등이 같다고 하더라도 설치장소의 환경변화에 따라서 성능특성은 변화된다. 친환경에너지원인 태양광발전 시스템의 이용보급이 확대됨에 따라 광범위하고 다양화되는 사용자 요구에 만족할 수 있는 고품질, 신뢰성과 안정성을 가진 시스템들이 기술개발이 점점 중요하게 된다. 태양광발전 시스템이 수명을 다할 때까지 최대성능을 달성하기 위해서는 고성능화와 설치조건 및 설계시공에 따른 성능추정, 발생손실 등의 종합적인 성능특성을 정량화가 필요하다. 성능평가 및 진단은 태양전지 모듈, PCS, 가대 및 지지대, 커넥터 등의 구성요소 기기의 저가화, 성능향상, 수명예측, 맞춤형 설계시공 및 유지점검 기술개발에 중요하다. 또한 대규모 시스템의 적용을 위한 연계제어기술, 전력품질 및 공급안정화와 전력저장기술에 대해서도 검토되어야 한다.
- [9] 태양광 시장은 대체에너지 개발 및 온실가스 저감을 위한 청정에너지 개발, 그리고 지속가능한 미래 에너지원 확보를 위한 각국 정부의 신재생에너지 보급 정책에 따라 급속히 성장하고 있음에도 불구하고, 태양광발전의 높은 시스템 가격으로 인하여 발전단가는 화석연료를 이용한 타 발전방식에 비하여 여전히 높은 수준이며, 태양광발전 시스템 가격의 50~60%를 차지하는 태양전지(모듈)의 저가화가 반드시 요구된다. 결정질 실리콘 태양전지(모듈)은 전 세계적인 생산라인 증설에 따라 결정질 실리콘 태양전지 가격은 급속히 하락하고 있으나 아직까지 높은 원소재 가격, 웨이퍼 제조시 kerf loss 발생 및 단속적인 공급에 따른 공정 문제 등으로 추가적인 가격경쟁력 확보에는 한계가 따를 것으로 예측됨에 따라, 결정질 실리콘 태양전지보다 값싸고 높은 효율을 나타낼 수 있는 박막 태양전지를 비롯한 차세대 태양전지 기술개발이 활발히 이루어지고 있으며 시장점유율도 점차로 확대되어 나갈 것으로 예측됨.
- [10] 박막 태양전지는 결정질 실리콘 태양전지에 비하여 원료사용량이 매우 적고 대면적화 및 대량생산이 가능하여 태양전지 제조단가를 낮출 수 있으며, 광흡수층 소재의 두께가 수 μm 로 원소재 소비가 매우 적으며 5세대급의 대면적 모듈 제조가 가능하고 태양전지 및 모듈제조가 함께 이루어져 Value chain이 단순하다. 또한, 실리콘 박막과 CI(G)S 및 CdTe 등의 화합물 박막을 이용한 박막

태양전지(모듈)이 상용화되고 있다.

- [11] 현재 생산되고 있는 대부분의 박막 태양전지는 유리기관 위에 제조되고 있으며 5세대급 모듈제도시 무게는 약 20kg이상이 되고 있다.
- [12] 플렉서블(flexible) 박막 태양전지는 기존의 결정질 실리콘 태양전지나 유리기관을 사용하는 박막 태양전지에 비하여 저가, 경량소재 사용 및 우수한 생산성을 바탕으로 태양전지의 제조비용을 획기적으로 저감할 수 있는 기술로, 현재 개발이 가장 활발히 진행되고 있는 플렉서블 박막 태양전지용 광흡수층으로는 실리콘 박막 및 CI(G)S 화합물 박막이다. 후면전극층으로는 일반적으로 반사율과 전기전도성이 우수한 금속박막(M, Ag, Al 등)을 사용하고, 투명전도층은 Window층으로 투과율이 우수한 동시에 전기전도성이 우수한 ZnO, ITO 등의 투명전도막을 사용한다.
- [13] 또한, 플렉서블 박막 태양전지는 저가화 특성과 더불어 경량이며 잘 깨지지 않고, 심미성과 적용성이 우수하여 대용량 발전의 기존 시장 대체뿐만 아니라 BAPV(Building Applied PV) 및 휴대용, 군사용 전원을 포함하는 신규 거대시장 창출이 가능한 미래산업 분야이다.
- [14] 태양전지 분야의 기술상의 문제점과 향후 개선 방안은 소면적 태양전지의 효율이 다결정 실리콘 태양전지의 최고 효율에 근접할 정도로 높은데 반해, 대면적 모듈의 효율이 이유는 공정이 복잡하고 엄밀한 제어를 필요로 하기 때문에 장치의 대형화가 어렵기 때문이다. 따라서, 저가, 고효율화, 대면적화를 통한 상업화 기술의 확보를 위해, 단위 박막의 성능 및 구조 개선을 통한 실험실 제조 태양전지의 효율 향상, 대면적 모듈의 제조, CdS 대체 공정 개발 등의 문제를 해결해야 할 것이다. 또한, 현재의 저가 고효율화를 위한 기술개발 노력과 함께 나노기술 및 다층구조 기술의 접목이 장기적인 차원에서 추진되어야 할 것이다.
- [15] (특허문헌 1) 등록특허 10-1127226는 플렉서블 유기태양전지 및 그 제조방법에 관한 것으로서, 보다 구체적으로는 고전도성 고분자 잉크를 사용한 용액공정과 제1 전극 및 광활성 층을 패터닝하는 단계를 포함하는 고효율의 플렉서블 유기태양전지 및 그 제조방법에 관한 것으로 본 발명의 제조방법에 따르면, 제1 전극을 형성하는 고전도성 고분자 용액에 서팩턴트를 첨가시킴으로써 박막의 모폴로지 및 전도성을 향상시키고, 제1 전극 및 광활성 층을 간단한 방법으로 패터닝할 수 있다. 또한, 본 발명의 플렉서블 유기태양전지는 에너지변환 효율이 우수하고, 제작공정이 간단하며, 대면적, 고효율의 유기태양전지 모듈을 저렴한 가격으로 제작할 수 있다. 그러나, 태양전지 광흡수층인 CI(G)S의 기공(Porosity)을 줄일 수 있는 개선안이 포함되어 있지 않으며, 이를 통한 CI(G)S의 조성 균일도 및 CI(G)S의 각 재료 별로 선회화 공정 조건을 조절하는 방안이 제시되어 있지 않다. 또한, 유기 전극 층, 정공전달 층, 광활성 층 및 전극 층 중 하나 이상의 층을 제작하는 과정에서 브러쉬를 이용한 칠 공정을 통하여 유기기반 태양전지를 제조하는 방법을 포함하고 있으나, 상기 기술의 적용을

유기 기반 태양전지의 광활성 층의 제조로 한정하고 있다. 또한, 원하는 모양으로 패터닝이 불가능하기 때문에, 대면적 소자 및 모듈의 전극 및 광활성 층의 제작에 적합하지 않다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [16] 이러한 태양광발전 경제성 확보를 위한 초저가, 고효율 태양전지 원천 기술개발의 중요성 증대되고 있는데 플렉서블 박막 태양전지(CI(G)S 박막)은 기존의 결정질 실리콘 태양전지나 유리기판 박막 태양전지에 비하여 튼튼한 공정을 이용함으로써 제조 단가를 획기적으로 낮출 수 있는 차세대 태양전지 분야이다. 플렉서블 박막 태양전지 (CI(G)S 박막)은 기존의 결정질 실리콘 태양전지나 유리기판 박막 태양전지에 비하여 튼튼한 공정을 이용함으로써 제조단가를 획기적으로 낮출 수 있는 차세대 태양전지 분야이다. 태양전지의 프린팅공정 적용기술은 현재 염료감응형, 유기, CI(G)S 태양전지에서 일부 기술개발이 진행중에 있으며, 실리콘 프린팅 공정은 전 세계적으로 매우 초기적인 단계이고 국내에서는 연구가 전무하다. 그 중에서도 태양전지 제조에 사용되는 광흡수층으로는 실리콘 박막 및 CI(G)S 박막이 사용되는데 특히, CI(G)S 박막의 제조 단계에서 피리딘(pyridine)을 용매로한 CuI와 InI₃, Methanol을 용매로한 Na₂Se를 혼합공정을 통해 나노파티클(Nanoparticle) 상태의 CuInSe₂와 부산물인 NaI 얻는 단계에서, 혼합물의 형태에 따라 각 물질의 비율이 제조할 때마다 달라지는 문제점이 있다. 이러한 기존의 방법으로 입자를 만들 경우, 광흡수층의 기공(Porosity)이 크고, CI(G)S의 조성 균일도 및 CI(G)S의 각 재료 별로 선탐화 공정 조건을 조절해야 하기 때문에 제조 단가를 높이는 요인으로 작용한다.

과제 해결 수단

- [17] 이러한 상기 문제점을 해소하기 위하여,
 [18] 광흡수층으로 사용되는 CuInSe₂와 수득 공정에서, Chelating Agent를 첨가하는 공정을 포함시킬 수 있다. Chelating Agent는 β -diketone 류, Heterocyclic Amine 류, 더욱 자세하게는 β -diketone 류는 Beta-Diketone, 2,4-Hexanedione, 5-Methyl-2,4-hexanedione, 2,2-Dimethyl-3,5-hexanedione, 3,5-Heptanedione, 2-Methyl-3,5-Heptanedione, 2,2-Dimethyl-3,5-Heptanedione, 2,6-Dimethyl-3,5-Heptanedione, 2,2,6-Trimethyl-3,5-Heptanedione, 2,2,6,6-Trimethyl-3,5-Heptanedione 등이 포함될 수 있으며, Heterocyclic Amine 류는 pyrrolidine, pyrrole, Imidazole, porphyrin, pyridine, pyrimidine, 2,2'-bipyridine, 1,10-phenanthroline 등이 포함될 수 있다.

발명의 효과

- [19] 태양전지에 사용되는 광흡수층으로 사용되는 CI(G)S박막 제조 공정에서 Chelating Agent를 첨가하여, 광흡수층의 원료로 사용되는 CuI, InI₃ 및 Na₂Se의

용해시 Cu 또는 In 과 complex를 형성하여 Se 이온과 결합을 구조적으로 방해함으로써, 크기가 작은 입자를 만들 수 있다. 따라서, 기공(Porosity)의 크기를 줄이고, 조성의 균일도가 향상된 CI(G)S박막을 제조할 수 있다.

- [20] 또한, 크고 각 공정별로 셀렌화 공정 조건의 변화시켜야 하고, 또한, 공정 조건의 변화가 적합하지 않을 경우, 제조된 흡수층이나 CI(G)S박막의 조성이 균일도가 떨어지는 기존의 흡수층이나 CI(G)S박막 제조 방법의 문제점을 해소할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [21] 도 1은 본원 발명의 광흡수층, CI(G)S박막 제조 방법이다.
 [22] 도 2는 본원 발명의 태양전지 제조 방법이다.
 [23] 도 3은 본원 발명에 의해 제조된 태양전지의 단면도이다.
 [24] 도 4는 본원 발명에서 사용되는 Chelating Agent 중 β -diketone 류의 일 예를 나타낸다.
 [25] 도 5는 본원 발명에서 사용되는 Chelating Agent는 중 Heterocyclic Amine 류의 일 예를 나타낸다.
 [26] <부호의 설명>
 [27] 10 : 기판
 [28] 20 : 후면전극층
 [29] 30 : 광흡수층
 [30] 40 : 버퍼층
 [31] 50 : 투명전도층
 [32] 60 : 반사방지막
 [33] 70 : 전면전극층

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [34] 도 1은 본원 발명에 의한 CI(G)S박막 제조 방법에 관한 것이다. 먼저, Substrate를 준비한다. 준비된 Substrate 상에 피리딘(pyridine)을 용매로한 CuI와 InI_3 혼합 용액, Methanol을 용매로한 Na_2Se 용액을 반응시키는 혼합공정을 통해 나노파티클(Nanoparticle) 상태의 CuInSe_2 와 부산물인 NaI 얻는다.
 [35] 다음 단계로, 상기 나노파티클 상태의 CuInSe_2 와 NaI을 원심 분리하여 나노파티클 상태의 CuInSe_2 를 분리한다.
 [36] 다음 단계로, 상기 분리된 나노파티클 상태의 CuInSe_2 를 코팅과 열처리를 이용하여 셀렌화 하여 CuInSe_2 박막을 제조할 수 있다.
 [37] 상기 혼합 공정에서, Chelating Agent가 첨가될 수 있다.
 [38] 혼합 공정에 Chelating Agent의 첨가하면, 기공(Porosity)이 크고 각 공정별로 셀렌화 공정 조건의 변화시켜야 하고, 또한, 공정 조건의 변화가 적합하지 않을 경우, 제조된 흡수층이나 CI(G)S박막의 조성이 균일도가 떨어지는 기존의 흡수층이나 CI(G)S박막 제조 방법의 문제점을 해소할 수 있다.

- [39] Chelating Agent는 β -diketone 류, Heterocyclic Amine 류 중에 선택될 수 있다.
- [40] β -diketone 류는 도 3에서 확인할 수 있는 바와 같이, Beta-Diketone, 2,4-Hexanedione, 5-Methyl-2,4-hexanedione, 2,2-Dimethyl-3,5-hexanedione, 3,5-Heptanedione, 2-Methyl-3,5-Heptanedione, 2,2-Dimethyl-3,5-Heptanedione, 2,6-Dimethyl-3,5-Heptanedione, 2,2,6-Trimethyl-3,5-Heptanedione, 2,2,6,6-Trimethyl-3,5-Heptanedione 등에서 선택될 수 있으나, 이에 한정된 것은 아니다.
- [41] Heterocyclic Amine 류는 도 4에서 확인할 수 있는 바와 같이, pyrrolidine, pyrrole, Imidazole, porphyrin, pyridine, pyrimidine, 2,2'-bipyridine, 1,10-phenanthroline 중에 선택될 수 있으나, 이 또한 명시한 것에 한정되는 것은 아니다.
- [42] 나노파티클 상태의 CuInSe_2 와 NaI을 원심 분리하여 나노파티클 상태의 CuInSe_2 를 분리 단계는 Methanol에서 수행할 수 있으며, 이 외의 다양한 유기 용제를 사용할 수 있다.
- [43] 분리된 나노파티클 상태의 CuInSe_2 를 스핀코팅(spin coating), 딥코팅(dip coating), 스프레이코팅(spray coating), 닥터블레이드코팅(Dr. blade coating), 롤코팅(roll coating), 바코팅(bar coating), 그라비에 코팅(gravier coating), 슬롯다이코팅(slot-die coating)중에 어느 하나의 방법으로 코팅할 수 있으나, 이에 한정된 것은 아니다.
- [44] 상기 코팅된 CuInSe_2 를 300 내지 700 °C 의 온도에서 열처리를 통한 셀렌화 과정을 통해 CuInSe_2 박막을 얻을 수 있다.
- [45] 도 2는 본원 발명의 CI(G)S박막 제조 방법을 통해 제조된 CI(G)S박막을 이용한 태양전지 제조 방법에 관한 것이다. 기판(10)을 준비하고, 후면전극층(20)을 증착한다. 후면전극층(20) 상에 CI(G)S박막을 광흡수층(30)으로 증착하고, 상기 CI(G)S박막 상에 버퍼층(40)을 증착한다. 상기 버퍼층(40) 상에 투명전도층(50)을 증착하고, 차후 전면전극층(70)이 형성되는 영역을 제외한 부분에 반사방지막(60)을 증착한다. 상기 반사방지막(60)이 형성되지 않은 부분에 전면전극층(70)을 증착한다. 태양전지 제조에 사용되는 상기 기판(10)은 유리, 세라믹, 스테인레스 스틸(stainless steel), 폴리머(polymer), 금속 중에서 선택하여 사용할 수 있으나, 이에 한정된 것은 아니다. 일반적으로 기판의 재질로는 유리가 사용되고, 알루미늄과 같은 세라믹 기판, 스테인레스 스틸, Cu tape 같은 금속 기판, 폴리머 등도 사용이 가능하다. 유리 기판으로 값싼 소다회 유리(sodalime glass)를 사용할 수 있다.
- [46] 후면전극층(20)으로는 Mo, Ni, Cu 중 선택되어 사용될 수 있는데, 이에 한정된 것은 아니다. Mo이 높은 전기 전도도를 갖기 때문에 후면전극층(20)으로 가장 광범위하게 사용되는데, Mo 박막의 제조는 D.C. sputtering이 가장 널리 이용되고 있으며, Mo 박막은 전극으로서 비저항이 낮아야 하고 또한 열팽창계수의 차이로 인하여 박리현상이 일어나지 않도록 유리기판에의 점착성이 뛰어나야 한다. 여기서 가장 중요한 변수가 박막제조 중 Ar과 산소의 분압인데, Ar 분압이

낮을수록 저항은 낮아지나 박리현상이 발생하게 되는데, 이를 해결하기 위해 Ar 분압을 높여 점착성이 좋은 막을 얇게 형성시키고 그 위에 저항이 낮은 박막을 형성하는 2중 구조를 형성시킬 수도 있다.

- [47] 후면전극층(20) 상에 CI(G)S 박막인 CuInSe_2 박막을 증착시켜 광흡수층(30)으로 사용할 수 있다. 물리적인 박막제조방법으로는 evaporation, sputtering + selenization, 화학적인 방법으로 electrodeposition 등이 사용될 수 있고, 각 방법에 있어서도 출발물질의 종류에 따라 다양한 제조방법이 동원될 수 있다. 기존의 물리적 및 화학적 박막 제조법과는 달리 Mo 기판위에 나노크기의 입자(분말, 콜로이드 등)를 합성하고 이를 용매와 혼합하여 스크린프린팅, 반응소결시켜 광흡수층을 제조하는 공정도 가능할 것이다.
- [48] 광흡수층(30) 상에 증착되는 버퍼층(40)은 CdS , In_xSe_y , $\text{Zn}(\text{O}, \text{S}, \text{OH})_x$, $\text{In}(\text{OH})_x\text{S}_y$, ZnIn_xSe_y , ZnSe 중에서 선택될 수 있으나, 이에 한정된 것은 아니다.
- [49] CI(G)S 태양전지는 p형 반도체인 CuInSe_2 박막과 n형 반도체로 투명전도층으로 사용되는 ZnO 박막이 pn 접합을 형성한다. 하지만 두 물질은 격자상수와 에너지밴드갭의 차이가 크기 때문에 양호한 접합을 형성하기 위해서는 밴드갭이 두 물질의 중간에 위치하는 버퍼층이 필요하다 현재 가장 높은 효율의 태양전지에 사용되고 버퍼층(40)은 CdS 이다. CdS 박막은 CBD(Chemical Bath Deposition) 방법을 사용하여 두께 약 $500 \text{ \AA}$ 정도의 박막으로 형성할 수 있다. CBD 방법에 있어 증착되는 CdS 막의 특성을 결정하는 가장 중요한 변수로는 증착온도, 용액의 pH, 막의 두께 등으로, 용액 내에 적정량의 Cd^{++} 와 S^{--} 이온을 만들고 용액의 온도를 조절하여 각 이온 농도의 곱이 용액의 용해도적보다 큰 경우에 CdS 의 형태로 석출되는 성질을 이용할 수 있다.
- [50] 증착된 상기 버퍼층(40) 상에 ZnO 로 투명전도층(50)을 증착시킬 수 있으나, 이에 한정된 것은 아니다.
- [51] n형 반도체로서 광흡수층인 CI(G)S와 pn접합을 형성하는 투명전도층(50)은 태양전지 전면의 투명전극으로서의 기능을 하기 때문에 광투과율이 높아야 하는데, ZnO 박막은 RF sputtering 방법으로 ZnO target을 사용하여 증착하는 방법과, Zn metal을 이용한 reactive sputtering 및 MOCVD(Metal Organic Chemical Vapor Deposition) 방법 등을 사용할 수 있다.
- [52] 전기광학적 특성이 뛰어난 ITO(Indium Tin Oxide) 박막을 ZnO 박막위에 증착한 2중 구조로 증착하는 것도 가능할 것이다.
- [53] 증착한 투명전도층(50) 상에 MgF_2 로 반사방지막(60)을 증착할 수 있으나, 이에 한정된 것은 아니다. 반사방지막(60)은 투명전도층(50) 상에, 차후 전면전극층(70)이 증착될 부분을 제외한 영역에 증착할 수 있다. 반사방지막(60)은 일반적으로 태양전지에 입사되는 태양광의 반사 손실을 줄이기 위해 증착되며, 물리적인 박막 제조법으로 E-beam Evaporation 이 사용될 수 있다.
- [54] 반사방지막(60)이 증착된 부분을 제외한, 투명전도층(60) 상에

전면전극층(70)이 증착될 수 있다. 이는 태양전지 표면에서 전류를 수집하기 위한 것으로 Al, Ag, Ni, M 중에 하나 이상 선택하여 사용할 수 있으나, 이에 한정된 것은 아니다. 이러한 공정을 통해 제조된 태양전지의 단면도는 도 3에서 확인할 수 있는 바와 같이, 기판(10) 상에 후면전극층(20), 후면전극층(20) 상에 광흡수층(30), 광흡수층(30) 상에 퍼버층(40), 퍼버층(40) 상에 투명전도층(50), 투명전도층(50) 상에 일부 부분에 반사방지막(60), 방바상지막(60)이 형성되지 않은 부분에 전면전극층(70)이 증착되어 있음을 알 수 있다.

발명의 실시를 위한 형태

- [55] 글로브 박스 내에서 CuI 0.42g 및 InI₃ 0.99g을 Pyridine 90ml 와 Acetyl acetone 50ml로 이루어진 혼합 용액에 첨가하여 12시간 이상 교반하여 녹인다.(용액 1) 마찬가지로, 글로브 박스 내에서 Na₂Se 0.48g을 메탄올 30ml에 첨가하여 12시간 이상 교반하여 녹인다.(용액 2) 이후, 용액 1 과 용액 2를 Ice Bath 안에서 교반하면서 혼합하여 Cu-In-Se로 이루어진 콜로이드 혼합용액을 제조하였다. 합성된 Cu-In-Se 콜로이드 용액을 10000rpm 으로 20분간 원심분리 및 메탄올 세척을 반복하였다. 부산물로 생성된 NaI 및 Pyridine은 상기 원심분리 과정에 의해 제거된다. 이러한 과정을 거쳐 고순도의 Cu-In-Se 입자를 합성하였다.
- [56] 상기 합성된 Cu-In-Se입자를 Pyridine 에 혼합하여 슬러리(Slurry)를 제조한다. 이때 입자 총 무게 : Pyridine 무게 = 1 : 8 이다. 이후, 상기 슬러리를 Mo 박막이 증착된 기판상에 스펀코팅법을 사용하여 코팅한다.
- [57] 코팅 후, 핫플레이트 상에서 3단계에 걸친 건조를 수행한다. 이때, 1단계 건조는 60 °C에서 5분, 2단계는 200 °C에서 2분, 3단계는 300 °C에서 10분 동안 건조하였다.
- [58] 마지막으로, 기판온도 500 °C 이상에서 Se 증기를 공급하면서 30분간 셀렌화 열처리를 하여 CIGS계 박막을 완성하였다.
- [59] 본 발명을 첨부된 도면과 함께 설명하였으나, 이는 본 발명의 요지를 포함하는 다양한 실시 형태 중의 하나의 실시예에 불과하며, 당업계에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 하는 데에 그 목적이 있는 것으로, 본 발명은 상기 설명된 실시예에만 국한되는 것이 아님은 명확하다. 따라서, 본 발명의 보호범위는 하기의 청구범위에 의해 해석되어야 하며, 본 발명의 요지를 벗어나지 않는 범위내에서의 변경, 치환, 대체 등에 의해 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 기술 사상은 본 발명의 권리범위에 포함될 것이다. 또한, 도면의 일부 구성은 구성을 보다 명확하게 설명하기 위한 것으로 실제보다 과장되거나 축소되어 제공된 것임을 명확히 한다.

산업상 이용가능성

- [60] 본 발명에 따르면, 태양전지에 사용되는 광흡수층으로 사용되는 CI(G)S박막 제조 공정에서 Chelating Agent를 첨가하여, 광흡수층의 원료로 사용되는 CuI, InI₃ 및 Na₂Se의 용해시 Cu 또는 In 과 complex를 형성하여 Se 이온과 결합을

구조적으로 방해함으로써, 크기가 작은 입자를 만들 수 있다. 따라서, 기공(Porosity)의 크기를 줄이고, 조성의 균일도가 향상된 CI(G)S박막을 제조할 수 있다.

- [61] 또한, 크고 각 공정별로 셀렌화 공정 조건의 변화시켜야 하고, 또한, 공정 조건의 변화가 적합하지 않을 경우, 제조된 흡수층이나 CI(G)S박막의 조성이 균일도가 떨어지는 기존의 흡수층이나 CI(G)S박막 제조 방법의 문제점을 해소할 수 있다. 이러한 이유로 본 발명은 산업상 이용가능성이 높다.

[62]

청구범위

- [청구항 1] 태양전지의 광흡수층으로서의 CI(G)S박막 제조 방법에 있어서,
 (i) Substrate를 준비하는 단계;
 (ii) 상기 Substrate 상에서 피리딘(pyridine)을 용매로 한 CuI와 InI_3 혼합용액과, Methanol을 용매로 한 Na_2Se 용액을 반응시켜, 나노파티클(Nanoparticle) 상태의 CuInSe_2 와 부산물인 NaI 얻는 혼합 단계;
 (iii) 상기 나노파티클 상태의 CuInSe_2 와 NaI을 원심 분리하여 나노파티클 상태의 CuInSe_2 를 분리하는 단계;
 (iv) 상기 분리된 나노파티클 상태의 CuInSe_2 를 코팅하는 단계;
 (v) 상기 코팅된 CuInSe_2 를 열처리하여 셀렌화를 통해 CuInSe_2 박막을 얻는 단계;
 를 포함하는 것을 특징으로 하는 CI(G)S박막 제조 방법.
- [청구항 2] 청구항 1항에 있어서,
 상기 (ii) 단계의 상기 혼합 단계에서,
 Chelating Agent가 첨가되는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 CI(G)S박막 제조 방법.
- [청구항 3] 청구항 2항에 있어서,
 상기 Chelating Agent는 β -diketone 류, Heterocyclic Amine 류 중 적어도 어느 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는 CI(G)S박막 제조 방법.
- [청구항 4] 청구항 3항에 있어서,
 상기 β -diketone 류는 Beta-Diketone, 2,4-Hexanedione, 5-Methyl-2,4-hexanedione, 2,2-Dimethyl-3,5-hexanedione, 3,5-Heptanedione, 2-Methyl-3,5-Heptanedione, 2,2-Dimethyl-3,5-Heptanedione, 2,6-Dimethyl-3,5-Heptanedione, 2,2,6-Trimethyl-3,5-Heptanedione, 2,2,6,6-Trimethyl-3,5-Heptanedione 중 적어도 어느 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는 CI(G)S박막 제조 방법.
- [청구항 5] 청구항 3항에 있어서,
 상기 Heterocyclic Amine 류는 pyrrolidine, pyrrole, Imidazole, porphyrin, pyridine, pyrimidine, 2,2'-bipyridine, 1,10-phenanthroline 중 적어도 어느 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는 CI(G)S박막 제조 방법.
- [청구항 6] 청구항 1항에 있어서,
 상기 (iii) 단계에서,
 원심 분리 단계는 Methanol에서 수행하는 것을 특징으로 하는

- CI(G)S박막 제조 방법.
- [청구항 7] 청구항 1항에 있어서,
상기 (iv) 단계에서,
상기 나노파티클 상태의 CuInSe_2 를 스핀코팅(spin coating),
딤코팅(dip coating), 스프레이코팅(spray coating),
닥터블레이드코팅(Dr. blade coating), 롤코팅(roll coating),
바코팅(bar coating), 그라비에 코팅(gravier coating),
슬롯다이코팅(slot-die coating) 중 적어도 어느 하나의 방법으로
코팅하는 것을 특징으로 하는 CI(G)S박막 제조 방법.
- [청구항 8] 청구항 1항에 있어서,
상기 (v) 단계에서,
상기 코팅된 CuInSe_2 를 300 내지 700 °C 의 온도에서 열처리하여
셀렌화를 통해 CuInSe_2 박막을 얻는 것을 특징으로 하는
CI(G)S박막 제조 방법.
- [청구항 9] 태양전지 제조 방법에 있어서,
(1) 기판을 준비하는 단계;
(2) 후면전극층을 증착하는 단계;
(3) 상기 청구항 1 내지 청구항 8의 방법으로 제조된 CI(G)S박막을
광흡수층으로 증착하는 단계;
(4) 버퍼층을 증착하는 단계;
(5) 투명전도층을 증착하는 단계;
(6) 반사방지막을 전면전극층이 형성되는 영역을 제외한 부분에
증착하는 단계;
(7) 상기 반사방지막이 형성되지 않은 부분에 전면전극층을
증착하는 단계;
를 포함하는 것을 특징으로 하는 태양전지 제조 방법.
- [청구항 10] 청구항 9에 있어서,
상기 기판은 유리, 세라믹, 스테인레스 스틸(stainless steel),
폴리머(polymer), 금속 중 적어도 어느 하나를 포함하는 것을
특징으로 하는 태양전지 제조 방법.
- [청구항 11] 청구항 10에 있어서,
상기 후면전극층은 Mo, Ni, Cu 중 적어도 어느 하나를 포함하는
것을 특징으로 하는 태양전지 제조 방법.
- [청구항 12] 청구항 11에 있어서,
상기 버퍼층은 CdS , In_xSe_y , $\text{Zn}(\text{O}, \text{S}, \text{OH})_x$, $\text{In}(\text{OH})_x\text{S}_y$, ZnIn_xSe_y , ZnSe
중 적어도 어느 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는 태양전지
제조 방법.
- [청구항 13] 청구항 12에 있어서,

상기 투명전도층은 ZnO 인 것을 특징으로 하는 태양전지 제조 방법.

[청구항 14]

청구항 13에 있어서,

상기 투명전도층은 하부막인 ZnO 위에 상부막인 ITO(Indium Tin Oxide)로 이루어진 2중 구조로 증착하는 것을 특징으로 하는 태양전지 제조 방법.

[청구항 15]

청구항 13 또는 청구항 14에 있어서,

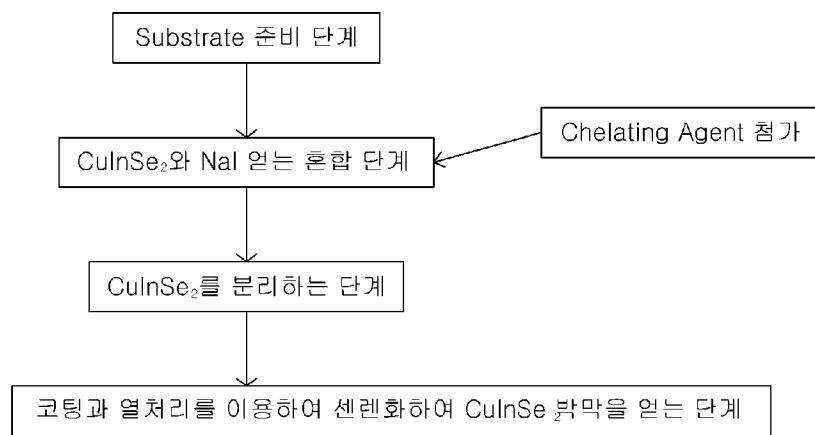
상기 반사방지막은 MgF_2 인 것을 특징으로 하는 태양전지 제조 방법.

[청구항 16]

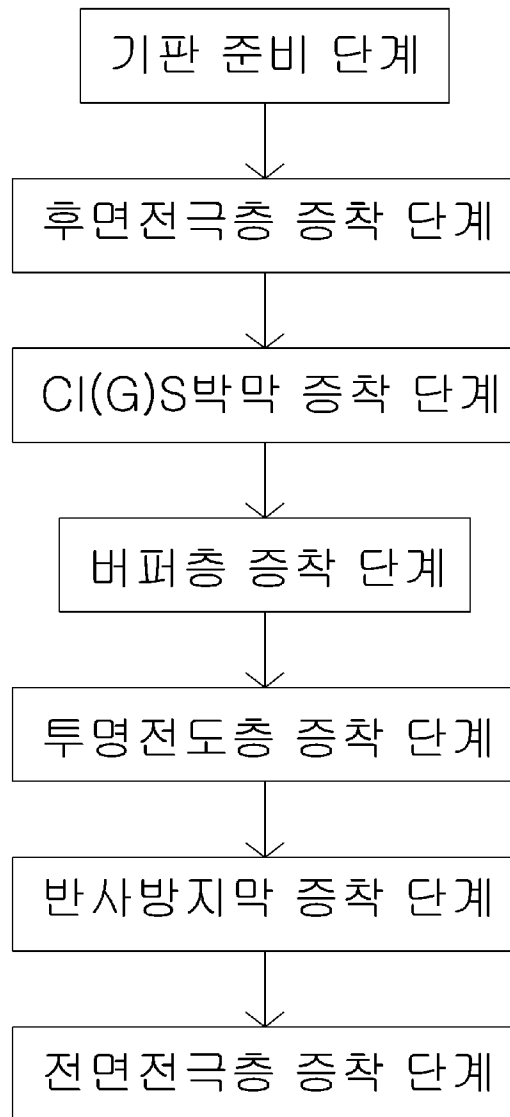
청구항 15에 있어서,

상기 전면전극층은 Al, Ag, Ni, M 중 적어도 어느 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는 태양전지 제조 방법.

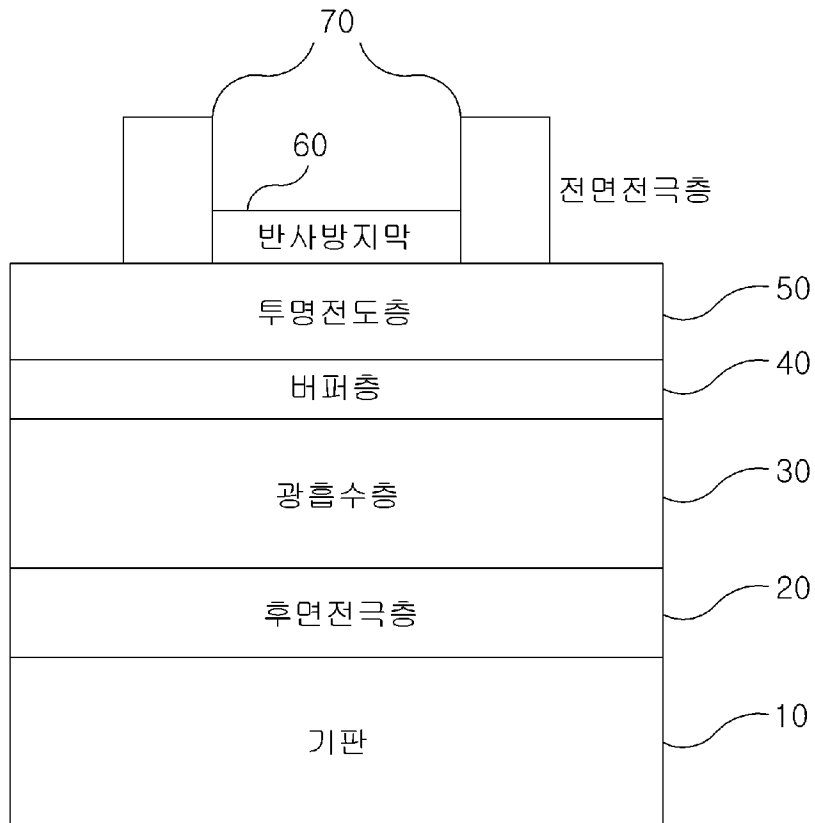
[Fig. 1]



[Fig. 2]



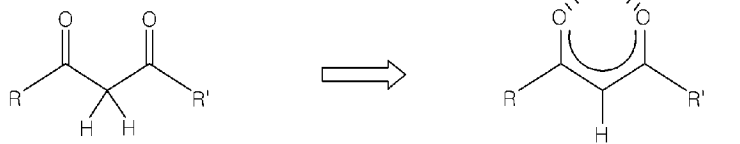
[Fig. 3]



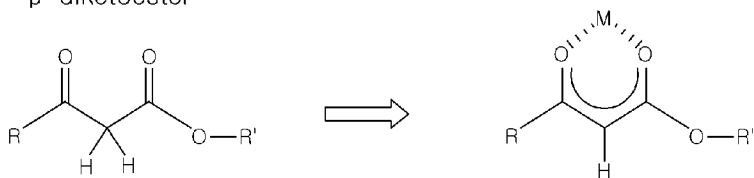
[Fig. 4]

 β -diketone류

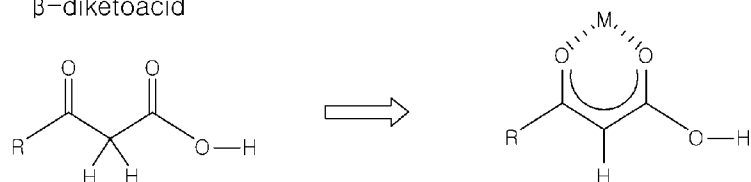
1)
 β -diketone



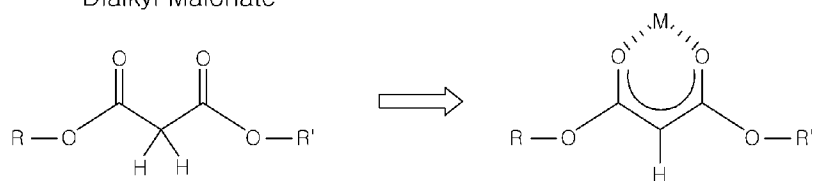
2)
 β -diketoester



3)
 β -diketoacid

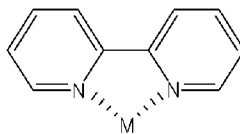
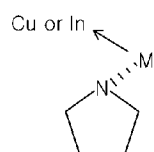
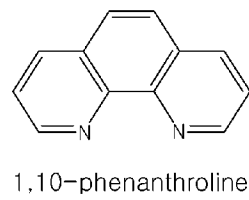
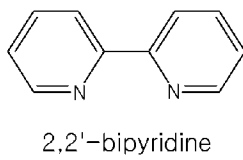
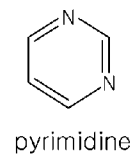
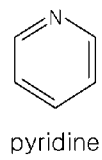
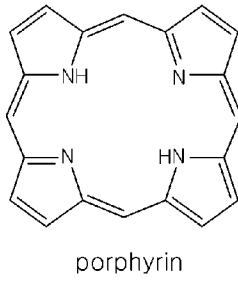
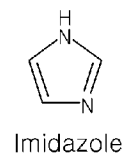
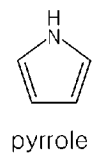
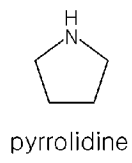


4)
Dialkyl Malonate



[Fig. 5]

Heterocyclic Amine



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2013/007098**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*****H01L 31/0749(2012.01)i, H01L 31/042(2006.01)i, H01L 31/18(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 31/0749; C30B 29/50; C30B 1/00; H01L 31/18; H01L 31/04; H01L 31/0272; H01L 31/042; C09D 1/00

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: CI(G)S, solvent, centrifugal separation, selenization, chelating agent

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2012-0131536 A (KOREA INSTITUTE OF ENERGY RESEARCH) 05 December 2012	1-8
Y	See paragraphs [0039]-[0056]; and figure 1.	9-16
Y	JP 2012-044187 A (SAMSUNG SDI CO., LTD. et al.) 01 March 2012 See paragraphs [0005], [0022]-[0035], [0052]-[0056]; and figure 1.	9-16
A	KR 10-1192289 B1 (KOREA INSTITUTE OF ENERGY RESEARCH) 17 October 2012 See paragraphs [0033]-[0055]; and figure 1.	1-16
A	WO 99-37832 A1 (MIDWEST RESEARCH INSTITUTE) 29 July 1999 See page 21, lines 1-11; and claims 1, 23, 41.	1-16
A	KR 10-2011-0094703 A (KOREA RESEARCH INSTITUTE OF CHEMICAL TECHNOLOGY) 24 August 2011 See paragraphs [0005]-[0023]; and figure 3.	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

“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

21 NOVEMBER 2013 (21.11.2013)

Date of mailing of the international search report

21 NOVEMBER 2013 (21.11.2013)

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/KR2013/007098

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2012-0131536 A	05/12/2012	WO 2012-161402 A1	29/11/2012
JP 2012-044187 A	01/03/2012	KR 10-2012-0018604 A US 2012-0042942 A1	05/03/2012 23/02/2012
KR 10-1192289 B1	17/10/2012	WO 2013-012202 A2 WO 2013-012202 A3	24/01/2013 14/03/2013
WO 99-37832 A1	29/07/1999	AU 1999-23381 A1 EP 1066418 A1 EP 1066418 A4 JP 04279455 B2 JP 2002-501003 A US 05711803 A US 06126740 A WO 97-12082 A1	09/08/1999 10/01/2001 23/05/2001 17/06/2009 15/01/2002 27/01/1998 03/10/2000 03/04/1997
KR 10-2011-0094703 A	24/08/2011	NONE	

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

H01L 31/0749(2012.01)i, H01L 31/042(2006.01)i, H01L 31/18(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

H01L 31/0749; C30B 29/50; C30B 1/00; H01L 31/18; H01L 31/04; H01L 31/0272; H01L 31/042; C09D 1/00

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: CI(G)S, 용매, 원심 분리, 셀렌화, chelating agent

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-2012-0131536 A (한국에너지기술연구원) 2012.12.05 단락 [0039]-[0056]; 및 도면 1 참조.	1-8
Y		9-16
Y	JP 2012-044187 A (삼성 에스디아이 주식회사 외 2) 2012.03.01 단락 [0005], [0022]-[0035], [0052]-[0056]; 및 도면 1 참조.	9-16
A	KR 10-1192289 B1 (한국에너지기술연구원) 2012.10.17 단락 [0033]-[0055]; 및 도면 1 참조.	1-16
A	WO 99-37832 A1 (MIDWEST RESEARCH INSTITUTE) 1999.07.29 페이지 21, 라인 1-11; 및 청구항 1, 23, 41 참조.	1-16
A	KR 10-2011-0094703 A (한국화학연구원) 2011.08.24 단락 [0005]-[0023]; 및 도면 3 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

“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

2013년 11월 21일 (21.11.2013)

국제조사보고서 발송일

2013년 11월 21일 (21.11.2013)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

 대한민국 특허청
(302-701) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-472-7140

심사관

김도원

전화번호 +82-42-481-5560



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2012-0131536 A	2012/12/05	WO 2012-161402 A1	2012/11/29
JP 2012-044187 A	2012/03/01	KR 10-2012-0018604 A	2012/03/05
		US 2012-0042942 A1	2012/02/23
KR 10-1192289 B1	2012/10/17	WO 2013-012202 A2	2013/01/24
		WO 2013-012202 A3	2013/03/14
WO 99-37832 A1	1999/07/29	AU 1999-23381 A1	1999/08/09
		EP 1066418 A1	2001/01/10
		EP 1066418 A4	2001/05/23
		JP 04279455 B2	2009/06/17
		JP 2002-501003 A	2002/01/15
		US 05711803 A	1998/01/27
		US 06126740 A	2000/10/03
		WO 97-12082 A1	1997/04/03
KR 10-2011-0094703 A	2011/08/24	없음	