

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2018년 7월 5일 (05.07.2018)



(10) 국제공개번호
WO 2018/124390 A1

(51) 국제특허분류:

H01L 31/0224 (2006.01) *H01L 31/18* (2006.01)
H01L 31/0216 (2006.01) *C01B 32/182* (2017.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2017/002415

(22) 국제출원일: 2017년 3월 7일 (07.03.2017)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2016-0178800 2016년 12월 26일 (26.12.2016) KR

(71) 출원인: 경희대학교산학협력단 (UNIVERSITY-INDUSTRY COOPERATION GROUP OF KYUNG HEE UNIVERSITY) [KR/KR]; 17104 경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732, Gyeonggi-do (KR).

(72) 발명자: 최석호 (CHOI, Suk Ho); 16701 경기도 수원시 영통구 매영로 366, 726동 1103호, Gyeonggi-do (KR).
임상혁 (IM, Sang Hyuk); 17104 경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732 화학공학과, Gyeonggi-do (KR). 허진혁 (HEO, Jin Hyuck); 16702 경기도 수원시 영통구 영일로 8, 301호, Gyeonggi-do (KR). 신동희 (SHIN, Dong Hee); 31055 충청남도 천안시 서북구 입장면 하장2길 19, Chungcheongnam-do (KR).

(74) 대리인: 김연권 (KIM, Youn Gwon); 06046 서울시 강남구 논현로131길 7, 4층, 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, DJ, 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, KH, KN, KP, KW, 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).

규칙 4.17에 의한 선언서:

— 신규성을 해치지 아니하는 개시 또는 신규성 상실의 예외에 관한 선언 (규칙 4.17(v))

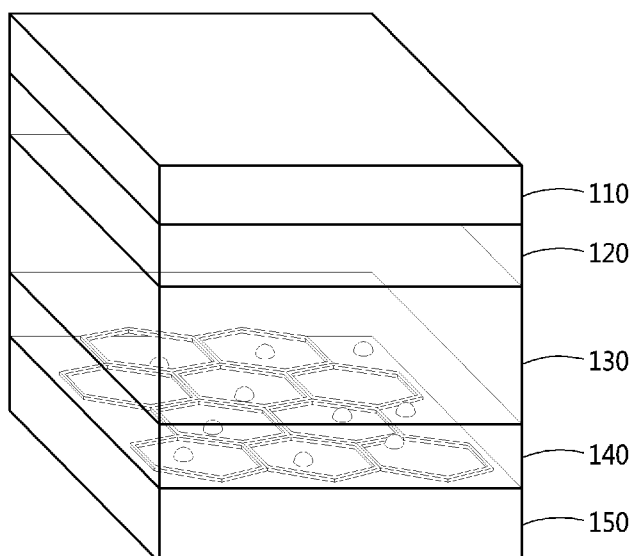
공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

(54) Title: PEROVSKITE SOLAR CELL USING GRAPHENE ELECTRODE, AND MANUFACTURING METHOD THEREFOR

(54) 발명의 명칭: 그래핀 전극을 이용한 페로브스카이트 태양전지 및 그 제조 방법

100



(57) Abstract: The present invention relates to: a perovskite solar cell using a graphene electrode, capable of work function control while maintaining high electrical conductivity of graphene; and a manufacturing method therefor. A p-type graphene electrode is used in a perovskite solar cell structure and the doping concentration thereof is controlled, and thus energy conversion efficiency of the perovskite solar cell can be increased.

(57) 요약서: 본 발명은 그래핀의 전기전도도를 높게 유지하면서 일함수 조절이 가능한 그래핀 전극을 이용한 페로브스카이트 태양전지 및 그 제조 방법에 관한 것으로, 페로브스카이트 태양전지 구조에 p형 그래핀 전극을 사용하여 그 도핑농도를 조절함으로써, 페로브스카이트 태양전지의 에너지 변환 효율을 증대시킬 수 있다.

WO 2018/124390 A1

명세서

발명의 명칭: 그래핀 전극을 이용한 페로브스카이트 태양전지 및 그 제조 방법

기술분야

- [1] 본 발명은 그래핀 전극을 이용한 페로브스카이트 태양전지 및 그 제조 방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 그래핀의 전기전도도를 높게 유지하면서 일함수 조절이 가능한 그래핀 기반 페로브스카이트 태양전지에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 페로브스카이트 물질은 AMX_3 구조체(A, M은 양이온, X는 음이온)로서 이온결정이며 직접형 띠간격(direct band gap)을 갖는 유/무기 복합물질이다. 이 물질은 높은 흡수계수를 나타내며, 박막화가 가능하고, 전하 확산거리가 길어 태양전지의 고효율화가 가능하다. 또한, 높은 유전상수로 인해 낮은 엑시톤 결합에너지를 나타내어 높은 개방전압을 나타내는 특징을 가진다.
- [3] 이러한 페로브스카이트 물질은 용액공정이 가능하므로 저가격 고효율 광전자소자의 제작이 가능하기 때문에 실용화 면에 있어서도 상당한 잠재력을 지니고 있다.
- [4] 코지마(Kojima) 등에 의해 액체 감응형 태양전지가 처음 제작된 이래로 현재 22.1% 효율의 고체감응형 페로브스카이트 태양전지까지 개발된 상태이다.
- [5] 개발된 페로브스카이트 물질은 낮은 내습성 및 내열성을 가지므로 보호층(passivation layer)을 필요로 한다. 초박막 태양전지로 사용이 가능하여 차세대 플렉서블 및 모바일(mobile) 독립전원으로 사용이 가능하다는 특징을 가지고 있으나, 페로브스카이트 기반의 플렉서블 태양전지의 실현을 위해서는 플렉서블화가 가능한 투명전극의 개발이 필수적이다.
- [6] 이를 위해서는 내화학적 및 배리어 특성을 가지는 전극의 개발이 매우 중요한데, 이에 대해서는 그래핀 전극이 매우 유망한 후보 전극이 될 수 있다.
- [7] 최근 그래핀 전극을 이용한 태양전지에 관한 연구가 보고된 바 있으나 종래 기술의 경우, 그래핀의 일함수 조절이 어려웠으며, 전기전도도 또한 높지 않아 태양전지의 특성을 극대화할 수 없다는 한계가 존재하였다.
- [8] 이러한 종래 기술의 한계를 극복하기 위해, 본 발명은 그래핀의 전기전도도를 높게 유지하면서 일함수 조절이 가능한 화학적 도핑 방법을 이용하여 고효율의 그래핀 기반 페로브스카이트 태양전지를 제작할 수 있을 것으로 기대된다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [9] 본 발명은 도핑에 의해서 특성이 조절되는 그래핀 투명전극을 이용한 페로브스카이트 태양전지를 제공하고자 한다.
- [10] 또한, 본 발명은 페로브스카이트 태양전지 구조에 p형 그래핀 전극을 사용하여

그 도핑농도를 조절함으로써, 페로브스카이트 태양전지의 에너지 변환 효율을 증대시킬 수 있는 그래핀 전극을 이용한 페로브스카이트 태양전지 및 그 제조 방법을 제공하고자 한다.

과제 해결 수단

- [11] 본 발명의 실시예에 따른 그래핀 전극을 이용한 페로브스카이트 태양전지는 기판 상에 전사된 그래핀 표면에 불순물 용액을 도포하여 형성되는 그래핀 전극, 상기 도핑된 그래핀 전극 상에 증착되는 정공전달층, 상기 정공전달층 상에 페로브스카이트(Perovskite) 구조의 물질을 도포하여 기설정된 두께의 박막의 금속 산화물로 형성되는 차단층, 상기 차단층 상에 형성되는 전자전달층 및 상기 전자전달층 상에 형성되는 상부 전극을 포함한다.
- [12] 상기 그래핀 전극은 상기 기판 상에 전사된 그래핀을 도핑하기 위해 p형 불순물 용액을 상기 그래핀 상에 스핀코팅하여 형성되며, 상기 p형 불순물 용액의 도핑농도에 비례하여 전극 특성이 향상되는 것을 특징으로 한다.
- [13] 또한, 상기 그래핀 전극은 염화금(Gold chloride, AuCl_3)인 상기 p형 불순물 용액에 의해 형성되며, 상기 도핑농도는 상기 염화금의 분말 양에 의해 조절될 수 있다.
- [14] 상기 p형 불순물 용액은 상기 염화금 이외에, 질산(HNO_3), 염화로듐(RhCl_3) 및 TFSA(trifluoromethanesulfonic acid) 중 적어도 어느 하나로 형성될 수 있다.
- [15] 상기 그래핀은 화학기상증착기(chemical vapor deposition, CVD)로 제작되어 상기 기판 상에 전사되며, 이후 PMMA(Poly(methyl methacrylate))를 제거하여 형성될 수 있다.
- [16] 상기 정공전달층은 상기 도핑된 그래핀 전극 상에 메탄올(methanol) 및 PEDOT:PSS 용액을 스핀코팅한 후, 상기 메탄올을 증발시켜 형성될 수 있다.
- [17] 상기 차단층은 상기 정공전달층 상에 상기 페로브스카이트 구조의 물질 및 다이메틸폼아마이드(N, N, dimethylformamide) 용액을 스핀코팅하여 형성될 수 있다.
- [18] 상기 전자전달층은 상기 차단층 상에 전자 이동층인 PCBM(Phenyl-C61-butyric acid methyl ester) 및 톨루엔(toluene) 용액을 스핀코팅하여 형성될 수 있다.
- [19] 상기 상부 전극은 상기 전자전달층 상에 열증착기(thermal evaporator)를 이용하여 은(Ag), 금(Au), 구리(Cu), 알루미늄(Al), 백금(Pt) 및 이들의 합금 중 적어도 어느 하나의 물질로 형성될 수 있다.
- [20] 본 발명의 실시예에 따른 그래핀 전극을 이용한 페로브스카이트 태양전지의 제조 방법은 기판 상에 그래핀을 전사하는 단계, 상기 전사된 그래핀 표면에 불순물 용액을 도포하여 그래핀 전극을 형성하는 단계, 상기 도핑된 그래핀 전극 상에 정공전달층을 증착하는 단계, 상기 정공전달층 상에 페로브스카이트(Perovskite) 구조의 물질을 도포하여 일정 두께의 박막의 금속 산화물의 차단층을 형성하는 단계, 상기 차단층 상에 전자전달층을 형성하는

단계 및 상기 전자전달층 상에 상부 전극을 형성하는 단계를 포함한다.

- [21] 상기 그래핀 전극을 형성하는 단계는 상기 기판 상에 전사된 그래핀을 도핑하기 위해 p형 불순물 용액을 상기 그래핀 상에 스핀코팅하여 상기 그래핀 전극을 형성하며, 상기 p형 불순물 용액의 도핑농도에 비례하여 상기 그래핀 전극의 전극 특성을 향상시키는 것을 특징으로 할 수 있다.
- [22] 상기 그래핀 전극은 염화금(Gold chloride, AuCl_3)인 상기 p형 불순물 용액에 의해 형성되며, 상기 도핑농도는 상기 염화금의 분말 양에 의해 조절될 수 있다.
- [23] 상기 정공전달층을 증착하는 단계는 상기 도핑된 그래핀 전극 상에 메탄올(methanol) 및 PEDOT:PSS 용액을 스핀코팅한 후, 상기 메탄올을 증발시켜 상기 정공전달층을 증착할 수 있다.
- [24] 상기 차단층을 형성하는 단계는 상기 정공전달층 상에 상기 페로브스카이트 구조의 물질 및 다이메틸폼아마이드(N, N, dimethylformamide) 용액을 스핀코팅하여 페로브스카이트 구조 물질의 상기 차단층을 형성할 수 있다.
- [25] 상기 전자전달층을 형성하는 단계는 상기 차단층 상에 PCBM(Phenyl-C61-butyric acid methyl ester) 및 톨루엔(toluene) 용액을 스핀코팅하여 전자 이동층인 상기 전자전달층을 형성할 수 있다.
- [26] 상기 상부 전극을 형성하는 단계는 상기 전자전달층 상에 열증착기(thermal evaporator)를 이용하여 은(Ag), 금(Au), 구리(Cu), 알루미늄(Al), 백금(Pt) 및 이들의 합금 중 적어도 어느 하나의 물질로 상기 상부 전극을 형성할 수 있다.

발명의 효과

- [27] 본 발명의 실시예에 따르면, 도핑에 의해서 특성이 조절되는 그래핀 투명전극을 이용한 페로브스카이트 태양전지를 제공할 수 있다.
- [28] 또한, 본 발명의 실시예에 따르면, 페로브스카이트 태양전지 구조에 p형 그래핀 전극을 사용하여 그 도핑농도를 조절함으로써, 페로브스카이트 태양전지의 에너지 변환 효율을 증대시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [29] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 그래핀 전극을 이용한 페로브스카이트 태양전지의 구조 예를 도시한 것이다.
- [30] 도 2는 본 발명의 실시예에 따른 기판 상에 그래핀을 전사하는 예를 도시한 것이다.
- [31] 도 3a 및 도 3b는 본 발명의 실시예에 따른 도핑된 그래핀의 제작 예를 도시한 것이다.
- [32] 도 4는 본 발명의 실시예에 따른 염화금의 도핑 정도에 대한 실험 결과를 도시한 것이다.
- [33] 도 5a 내지 도 5g는 본 발명의 실시예에 따른 서로 다른 도핑농도에서의 나노입자의 형성 및 표면 거칠기에 대한 실험 결과를 도시한 것이다.
- [34] 도 6은 본 발명의 실시예에 따른 서로 다른 도핑농도에서의 그래핀 면저항에

대한 실험 결과를 도시한 것이다.

- [35] 도 7은 본 발명의 실시예에 따른 서로 다른 도핑농도에서의 그래핀의 투과도에 대한 실험 결과를 도시한 것이다.
- [36] 도 8은 본 발명의 실시예에 따른 서로 다른 도핑농도에서의 DC 전도도 및 광학적 전도도의 특성에 대한 실험 결과를 도시한 것이다.
- [37] 도 9는 본 발명의 실시예에 따른 서로 다른 도핑농도에서의 일함수에 대한 실험 결과를 도시한 것이다.
- [38] 도 10a 및 도 10b는 본 발명의 실시예에 따른 서로 다른 도핑농도에서의 그래핀 전계효과 트랜지스터에 대한 실험 결과를 도시한 것이다.
- [39] 도 11은 본 발명의 실시예에 따른 그래핀 전극을 이용한 페로브스카이트 태양전지의 주사전자현미경 이미지를 도시한 것이다.
- [40] 도 12a 및 도 12b는 본 발명의 실시예에 따른 그래핀 전극을 이용한 페로브스카이트 태양전지의 특성에 대한 평가 결과를 도시한 것이다.
- [41] 도 13은 본 발명의 실시예에 따른 그래핀 전극을 이용한 페로브스카이트 태양전지의 외부양자 효율에 대한 실험 결과를 도시한 것이다.
- [42] 도 14a 및 도 14b는 본 발명의 실시예에 따른 서로 다른 도핑농도에서의 확산계수 및 캐리어 감쇠시간에 대한 측정 결과 그래프, 및 그에 따른 확산거리의 산출 예를 도시한 것이다.
- [43] 도 15a 내지 도 15f는 본 발명의 실시예에 따른 서로 다른 도핑농도에서의 그래핀 전극을 이용한 페로브스카이트 태양전지의 특성에 대한 평가 결과를 도시한 것이다.
- [44] 도 16은 본 발명의 실시예에 따른 염화금이 도핑된 그래핀 전극을 이용한 페로브스카이트 태양전지에 대한 전류의 안정성을 측정한 결과를 도시한 것이다.
- [45] 도 17은 본 발명의 실시예에 따른 그래핀 전극을 이용한 페로브스카이트 태양전지의 제조 방법의 흐름도를 도시한 것이다.

발명의 실시를 위한 형태

- [46] 이하 첨부 도면들 및 첨부 도면들에 기재된 내용들을 참조하여 본 발명의 실시예를 상세하게 설명하지만, 본 발명이 실시예에 의해 제한되거나 한정되는 것은 아니다.
- [47] 본 명세서에서 사용된 용어는 실시예들을 설명하기 위한 것이며 본 발명을 제한하고자 하는 것은 아니다. 본 명세서에서, 단수형은 문구에서 특별히 언급하지 않는 한 복수형도 포함한다. 명세서에서 사용되는 "포함한다(comprises)" 및/또는 "포함하는(comprising)"은 언급된 구성요소, 단계, 동작 및/또는 소자는 하나 이상의 다른 구성요소, 단계, 동작 및/또는 소자의 존재 또는 추가를 배제하지 않는다.
- [48] 본 명세서에서 사용되는 "실시예", "예", "측면", "예시" 등은 기술된 임의의

양상(aspect) 또는 설계가 다른 양상 또는 설계들보다 양호하다거나, 이점이 있는 것으로 해석되어야 하는 것은 아니다.

- [49] 또한, '또는'이라는 용어는 배타적 논리합 'exclusive or' 이기보다는 포합적인 논리합 'inclusive or' 를 의미한다. 즉, 달리 언급되지 않는 한 또는 문맥으로부터 명확하지 않는 한, 'x가 a 또는 b를 이용한다'라는 표현은 포합적인 자연 순열들(natural inclusive permutations) 중 어느 하나를 의미한다.
- [50] 또한, 본 명세서 및 청구항들에서 사용되는 단수 표현("a" 또는 "an")은, 달리 언급하지 않는 한 또는 단수 형태에 관한 것이라고 문맥으로부터 명확하지 않는 한, 일반적으로 "하나 이상"을 의미하는 것으로 해석되어야 한다.
- [51] 또한, 본 명세서 및 청구항들에서 사용되는 제1, 제2 등의 용어는 다양한 구성요소들을 설명하는데 사용될 수 있지만, 상기 구성요소들은 상기 용어들에 의해 한정되어서는 안 된다. 상기 용어들은 하나의 구성요소를 다른 구성요소로부터 구별하는 목적으로만 사용된다.
- [52] 다른 정의가 없다면, 본 명세서에서 사용되는 모든 용어(기술 및 과학적 용어를 포함)는 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 공통적으로 이해될 수 있는 의미로 사용될 수 있을 것이다. 또 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 용어들은 명백하게 특별히 정의되어 있지 않는 한 이상적으로 또는 과도하게 해석되지 않는다.
- [53] 한편, 본 발명을 설명함에 있어서, 관련된 공지 기능 또는 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는, 그 상세한 설명을 생략할 것이다. 그리고, 본 명세서에서 사용되는 용어(terminology)들은 본 발명의 실시예를 적절히 표현하기 위해 사용된 용어들로서, 이는 사용자, 운용자의 의도 또는 본 발명이 속하는 분야의 관례 등에 따라 달라질 수 있다. 따라서, 본 용어들에 대한 정의는 본 명세서 전반에 걸친 내용을 토대로 내려져야 할 것이다.
- [54] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 그래핀 전극을 이용한 페로브스카이트 태양전지의 구조 예를 도시한 것이다.
- [55] 본 발명의 실시예에 따른 그래핀 전극을 이용한 페로브스카이트 태양전지(100)는 도핑에 의해서 특성이 조절되는 그래핀 투명전극을 포함하여 형성된다.
- [56] 이를 위해, 본 발명의 실시예에 따른 그래핀 전극을 이용한 페로브스카이트 태양전지(100)는 그래핀 전극(110), 정공전달층(120), 차단층(130), 전자전달층(140), 및 상부 전극(150)을 포함한다.
- [57] 그래핀 전극(110)은 기판 상에 전사된 그래핀 표면에 불순물 용액을 도포하여 형성된다.
- [58] 상기 기판은 유리기판, 플라스틱 기판 및 플렉서블 기판 중 적어도 어느 하나일 수 있으며, 상기 플렉서블 기판은 폴리에틸렌 글리콜(polyethylenterephthalate, PET), 폴리에틸렌 나프탈레이트(polyethylene naphthalate, PEN), 및

- 폴리디메치실록산(polydimethylsiloxane, PDMS) 중 적어도 어느 하나일 수 있다.
- [59] 그래핀 전극(110)은 기판 상에 전사된 그래핀을 도핑하기 위해 p형 불순물 용액을 그래핀 상에 스핀코팅하여 형성되며, p형 불순물 용액의 도핑농도에 비례하여 전극 특성이 향상될 수 있다.
- [60] 또한, 그래핀 전극(110)은 염화금(Gold chloride, AuCl_3)인 p형 불순물 용액에 의해 형성되며, 도핑농도는 염화금의 분말 양에 의해 조절될 수 있다.
- [61] 상기 p형 불순물 용액은 염화금 이외에 질산(HNO_3), 염화로듐(RhCl_3) 및 TFSA(trifluoromethanesulfonic acid) 중 적어도 어느 하나로 형성될 수 있다.
- [62] 상기 그래핀은 화학기상증착기(chemical vapor deposition, CVD)로 제작되어 상기 기판 상에 전사되며, 이후 PMMA(Poly(methyl methacrylate))를 제거하여 형성될 수 있다.
- [63] 실시예에 따라서, 그래핀 전극(110)은 기판 상에 직접 그래핀을 성장시키거나, 성장된 그래핀을 상기 기판 상에 전사함으로써 형성될 수도 있다. 이때, 그래핀을 성장시키는 방법은 특별히 제한되지 않는다.
- [64] 실시예에 따라서, 상기 화학기상증착기(CVD) 방법으로 형성된 그래핀 전극(110)은 소수성(hydrophobic) 표면을 가질 수 있다.
- [65] 정공전달층(120)은 도핑된 그래핀 전극 상에 증착된다.
- [66] 정공전달층(120)은 도핑된 그래핀 전극(110) 상에 메탄올(methanol) 및 PEDOT:PSS 용액을 스핀코팅(spin-coating)한 후, 메탄올을 증발시켜 형성될 수 있다.
- [67] 예를 들면, 정공전달층(120)은 그래핀 전극(110) 표면에 템플레이트팅 물질을 도포함으로써, 이후 용액공정을 통해 균일한 두께와 조성을 갖도록 형성될 수 있다.
- [68] 실시예에 따라서, 정공전달층(120)은 정공수송층일 수 있고, 무기 산화물 박막을 포함할 수 있다. 상기 무기 산화물 박막은 산화텅스텐(WO_3), 삼산화몰리브덴(Molybdenum trioxide, MoO_3), 산화바나듐(Vanadium(V) oxide, V_2O_5), 산화니켈(NiO) 등의 p-형 무기산화물로 형성될 수도 있다.
- [69] 이후, 정공전달층(120)은 무기 산화물 박막 상부에 형성된 PEDOT:PSS 박막을 포함할 수 있으며, 무기 산화물 박막 및 PEDOT:PSS 박막이 함께 정공수송층으로 기능할 수 있다.
- [70] 차단층(130)은 정공전달층 상에 페로브스카이트(Perovskite) 구조의 물질을 도포하여 기설정된 두께의 박막의 금속 산화물로 형성된다.
- [71] 차단층(130)은 정공전달층(120) 상에 페로브스카이트 구조의 물질 및 다이메틸폼아마이드(N, N, dimethylformamide) 용액을 스핀코팅하여 형성될 수 있다.
- [72] 예를 들면, 차단층(130)은 금속 산화물로서, 이산화 타이타늄(TiO_2) 이외에 지르코늄, 티탄, 주석, 아연, 산화아연, 지르코늄디옥사이드(Zirconium dioxide, ZrO_2), 산화탄탈(Ta_2O_3), 산화마그네슘(Magnesium oxide, MgO),

- 산화하프늄(Hafnium(IV) oxide, HfO_2) 등의 박막 형태의 금속 산화물로 형성될 수 있다.
- [73] 전자전달층(140)은 차단층(130) 상에 형성된다.
- [74] 전자전달층(140)은 차단층(130) 상에 전자 이동층인 PCBM(Phenyl-C61-butyric acid methyl ester) 및 톨루엔(toluene) 용액을 스핀코팅하여 형성될 수 있다.
- [75] 실시예에 따라서, 전자전달층(140)은 전자수송층일 수 있고, 무기 산화물 박막을 포함할 수 있다. 상기 무기 산화물 박막은 이산화 타이타늄(titanium dioxide, TiO_2), 산화아연(Zinc oxide, ZnO) 등의 n-형 무기산화물로 형성될 수도 있다.
- [76] 예를 들면, 상기 무기 산화물 박막이 이산화 타이타늄으로 이루어진 전자 수송층인 경우, 무기산화물 전구체로는 티타늄 비스암모늄 락타토다하이드록사이드(TiBALDH , $[\text{CH}_3\text{CH}(\text{O})\text{CO}_2\text{NH}_4]_2\text{Ti}(\text{OH})_2$) 등이 사용될 수 있다.
- [77] 상부 전극(150)은 전자전달층(140) 상에 형성된다.
- [78] 상부 전극(150)은 전자전달층(140) 상에 열증착기(thermal evaporator)를 이용하여 은(Ag), 금(Au), 구리(Cu), 알루미늄(Al), 백금(Pt) 및 이들의 합금 중 적어도 어느 하나의 물질로 형성될 수 있다.
- [79] 예를 들면, 상부 전극(150)이 형성되는 방법은 특별히 제한되지 않는다.
- [80] 실시예에 따라서, 그래핀 전극(110)이 양극(anode)인 경우, 상부 전극(150)은 음극(cathode)으로 기능할 수 있으며, 이러한 경우 상부 전극(150)은 낮은 일함수를 갖는 금속인 알루미늄(Al)으로 형성될 수 있다.
- [81] 다른 실시예에 따라서, 그래핀 전극(110)이 음극(cathode)인 경우, 상부 전극(150)은 양극(anode)으로 기능할 수 있으며, 이러한 경우 상부 전극(150)은 높은 일함수를 갖는 금속인 은(Ag)으로 형성될 수 있다.
- [82] 본 발명의 실시예에 따른 그래핀 전극을 이용한 페로브스카이트 태양전지를 제작하는 구체적 실시예는 다음과 같다.
- [83] <그래핀 전극을 이용한 페로브스카이트 태양전지의 제작 과정>
- [84] 기본적으로 염화금(Gold chloride, AuCl_3)이 도핑된 그래핀 전극은 일함수가 크기 때문에 페로브스카이트 구조를 p-i-n 구조에 기반하여 제작하였다.
- [85] 1) 도핑되지 않거나 도핑된 그래핀 전극 상에 정공전달층을 제작하기 위해 PEDOT:PSS를 증착하였다.
- [86] PEDOT:PSS 용액은 메탄올(methanol) : PEDOT:PSS = 2:1 부피 비율로 제작되었으며, 제작된 용액은 그래핀 전극 상에 드롭(drop) 후, 2000rpm에서 약 1분간 스핀코팅하였다.
- [87] 예를 들면, 상기 제작된 용액을 그래핀 전극 상에 떨어뜨리고 고속으로 회전시켜 얇게 퍼지게 하는 코팅 방법인 스핀코팅(spin coating) 방법을 이용하였다.
- [88] 이후, 솔벤트(methanol)를 증발시키고, 양질의 막(정공전달층)을 형성하기 위해

150°C에서 20분간 열처리하였다.

[89] 2) 40wt% MAPbI₃/DMF(N,N, dimethyl formamide) 용액을 그래핀 전극 상에 형성된 정공전달층(PEDOT:PSS/Graphene/Glass) 상에 드롭(drop) 후, 3000rpm에서 200초 간 스핀코팅하고, 이후 100°C에서 2분간 열처리하여 차단층을 형성하였다.

[90] 3) 이후, PCBM(Phenyl-C61-butyrac acid methyl ester) 용액을 PCBM/톨루엔(toluene(20mg/1mL))으로 제작한 후, 차단층(MAPbI₃, (페로브스카이트 구조 물질)/PEDOT:PSS/Graphene/Glass) 상에 드롭(drop)하여 2000rpm에서 60초간 스핀코팅하고, 이후 자연 건조시켜 전자전달층을 형성하였다.

[91] 4) 마지막으로 열증착기(thermal evaporator)를 이용하여 알루미늄(Al) 전극을 전자전달층(PCBM/MAPbI₃/PEDOT:PSS/Graphene/Glass) 상에 형성하여 상부 전극을 형성하였다.

[92] 도 2는 본 발명의 실시예에 따른 기판 상에 그래핀을 전사하는 예를 도시한 것이다.

[93] 도 2를 참조하면, 그래핀 한 장을 기판(Glass) 상에 전사한다. 상기 기판은 유리기판일 수 있으나, 플렉서블 기판 및 플라스틱 기판 중 어느 하나일 수도 있다.

[94] 예를 들면, 그래핀은 화학기상증착기(chemical vapor deposition, CVD)로 제작되며, 그래핀 한 장을 PMMA(Poly(methyl methacrylate))로 지지하여 탈이온수에 띄운 후, 기판 상에 전사할 수 있다.

[95] 실시예에 따라서, 상기 전사된 그래핀은 공기 중에서 건조되며, 이어서 열판 상에 형성된 후 약 180°C에서 2시간 동안 더 건조되어 형성될 수 있다. 이후, 아세톤을 이용하여 PMMA를 제거시킨 후, 자연 건조되어 형성될 수 있다.

[96] 도 3a 및 도 3b는 본 발명의 실시예에 따른 도핑된 그래핀의 제작 예를 도시한 것이다.

[97] 보다 상세하게는, 도 3a는 니트로메탄(Nitro methane) 및 염화금(Gold chloride, AuCl₃)의 혼합에 따른 도핑농도의 예를 도시한 것이고, 도 3b는 그래핀/기판 상에 그래핀 전극을 형성하는 예를 도시한 것이다.

[98] 본 발명의 실시예에 따른 그래핀 전극을 이용한 페로브스카이트 태양전지의 그래핀 전극은 기판 상에 전사된 그래핀 표면에 도핑되는 도핑 용액에 의해 형성된다.

[99] 실시예에 따라서, 도핑 용액은 p형 그래핀 제작을 위한 염화금이 사용될 수 있다.

[100] 도 3a를 참조하면, 니트로메탄 및 염화금의 혼합에 따른 도핑 용액은 염화금의 분말 양에 따라 서로 다른 도핑농도를 나타낼 수 있다.

[101] 실시예에 따라서, 도핑 용액의 도핑농도를 염화금의 분말 양에 의해 1mM 내지 10mM까지 조절하였으며, 염화금을 균일하게 코팅하기 위하여 도핑 후, 급속

열처리를 사용하여 100°C에서 10분간 열처리하였다.

- [102] 도 3b를 참조하면, 본 발명의 실시예에 따르면, 그래핀/기판 상에 p형 불순물 용액인 도핑 용액(310)을 도포하고, 스핀코팅(320)함으로써, 도핑된 그래핀을 전극으로 하는 페로브스카이트 태양전지를 제작할 수 있다.
- [103] 도핑 용액(310)은 도 3a에서 제작된 염화금의 분말 양에 따라 서로 다른 도핑농도를 나타내는 용액 중 어느 하나일 수 있다.
- [104] 실시예에 따라서, 그래핀/기판 상에 도핑 용액(310)을 도포한 뒤, 약 2500rpm에서 1분 간 스핀코팅하는 과정(320)을 거친다. 이후, P형 불순물 용액이 도포된 p형 불순물 용액/그래핀/기판(330)을 어닐링(Annealing)하는 과정(340)을 거쳐 도핑된 그래핀을 전극으로 하는 그래핀 전극(350)을 형성할 수 있다.
- [105] 도 4는 본 발명의 실시예에 따른 염화금의 도핑 정도에 대한 실험 결과를 도시한 것이다.
- [106] 보다 상세하게는, 도 4는 염화금이 도핑된 그래핀 전극에 X선 광전자 분광법을 적용하여 획득되는 실험 결과 그래프를 도시한 것이다.
- [107] 도 4를 참조하면, 염화금이 도핑된 그래핀 전극(AuCl_3 doped graphene) 및 도핑되지 않은 그래핀 전극(Pristine graphene)에서의 결합 에너지(Binding energy, eV)에 따른 XPS 강도(XPS Intensity)의 결과를 확인할 수 있다.
- [108] 도 4의 실험 결과를 확인해 보면, 염화금이 도핑된 그래핀 전극에서만 금(Au) 및 염소(Cl) 원소가 관찰되는 것을 확인할 수 있으며, 이를 통해 염화금(AuCl_3)인 p형 불순물 용액이 그래핀 전극 상에 우수하게 도핑되었음을 확인할 수 있다.
- [109] 도 5a 내지 도 5g는 본 발명의 실시예에 따른 서로 다른 도핑농도에서의 나노입자의 형성 및 표면 거칠기에 대한 실험 결과를 도시한 것이다.
- [110] 보다 상세하게는, 도 5a 내지 도 5f는 염화금(AuCl_3)의 도핑농도에 따른 AFM(Atomic Force Microscope, 원자력간현미경) 이미지 및 나노입자 높이(height profile)의 실험 결과 그래프를 도시한 것이고, 도 5g는 염화금(AuCl_3)의 도핑농도에 따른 표면 거칠기 값의 실험 결과 그래프를 도시한 것이다.
- [111] 도 5a는 도핑되지 않은 그래핀 전극(Pristine graphene)을 포함하는 그래핀/기판에 대한 AFM 이미지 및 나노입자 높이의 실험 결과를 나타낸다.
- [112] 도 5a에서의 AFM 이미지를 살펴보면, 그래핀/기판 상에 p형 불순물이 도핑되지 않은 것을 확인할 수 있고, 나노입자 높이(height profile)의 실험 결과를 살펴보면, 높이 프로파일이 형성되지 않은 것을 확인할 수 있다.
- [113] 도 5b는 1mM의 염화금이 도핑된 그래핀 전극을 포함하는 그래핀/기판에 대한 AFM 이미지 및 나노입자 높이의 실험 결과를 도시한 것이고, 도 5c는 2.5mM의 염화금이 도핑된 그래핀 전극을 포함하는 그래핀/기판에 대한 AFM 이미지 및 나노입자 높이의 실험 결과를 도시한 것이다.
- [114] 도 5d는 5mM의 염화금이 도핑된 그래핀 전극을 포함하는 그래핀/기판에 대한 AFM 이미지 및 나노입자 높이의 실험 결과를 도시한 것이고, 도 5e는 7.5mM의 염화금이 도핑된 그래핀 전극을 포함하는 그래핀/기판에 대한 AFM 이미지 및

나노입자 높이의 실험 결과를 도시한 것이며, 도 5f는 10mM의 염화금이 도핑된 그래핀 전극을 포함하는 그래핀/기판에 대한 AFM 이미지 및 나노입자 높이의 실험 결과를 도시한 것이다.

[115] 도 5a 내지 도 5f를 참조하면, 염화금(AuCl_3)의 분말 양의 증가에 비례하여 그래핀/기판 표면에 불순물들이 형성되는 것을 확인할 수 있고, 그에 따른 높이 프로파일 또한 증가하는 것을 확인할 수 있다.

[116] 이러한 실험 결과들로부터 염화금의 도핑에 의해 금(Au) 나노입자들이 형성되는 것을 알 수 있다. 이는 염화금 이온(1.0eV)에 비해 그래핀(0.22eV)의 환원전위가 높기 때문인 것으로 이해될 수 있다.

[117] 도 5g를 참조하면, 도핑되지 않은 그래핀 전극(Pristine)과, 1mM, 2.5mM, 5mM, 7.5mM 및 10mM 각각의 염화금이 도핑된 그래핀 전극에 따른 그래핀/기판에서의 표면 거칠기 값(R_q)을 확인할 수 있다.

[118] 도 5g에 도시된 바와 같이, 염화금의 분말 양에 따른 도핑 용액의 도핑농도(n_D)가 증가함에 따라 그래핀/기판 표면의 거칠기 값(R_q)이 증가하는 것을 확인할 수 있다.

[119] 도 6은 본 발명의 실시예에 따른 서로 다른 도핑농도에서의 그래핀 면저항에 대한 실험 결과를 도시한 것이다.

[120] 보다 상세하게는, 도 6은 도핑되지 않은 그래핀 전극(Pristine)과, 1mM, 2.5mM, 5mM, 7.5mM 및 10mM 각각의 염화금이 도핑된 그래핀 전극에 따른 그래핀/기판에서의 그래핀의 면저항 측정 결과 그래프를 도시한 것이다.

[121] 도 6을 참조하면, 염화금의 분말 양에 따른 도핑 용액의 도핑농도(n_D)가 증가함에 따라 그래핀 전극의 면저항(Sheet resistance)은 점점 감소하는 것을 확인할 수 있다.

[122] 도 6에 도시된 바와 같이, 기판 상에 전사된 단층 그래핀의 면저항은 평균 ~890ohm/sq로 관찰되었으며, 염화금(AuCl_3)의 도핑농도가 1mM 에서 10mM까지 증가함에 따라서, 그래핀 전극의 면저항은 ~890ohm/sq에서 ~70ohm/sq까지 점점 감소하는 것을 확인할 수 있다. 이는 도핑농도가 증가함에 따라 그래핀 전극의 특성이 향상되고 있음을 의미한다.

[123] 도 7은 본 발명의 실시예에 따른 서로 다른 도핑농도에서의 그래핀의 투과도에 대한 실험 결과를 도시한 것이다.

[124] 보다 상세하게는, 도 7은 도핑되지 않은 그래핀 전극(0mM)과, 1mM, 2.5mM, 5mM, 7.5mM 및 10mM 각각의 염화금이 도핑된 그래핀 전극에 따른 그래핀의 투과도 스펙트럼을 도시한 것이다.

[125] 도 7을 참조하면, 염화금(AuCl_3)의 분말 양에 따른 도핑 용액의 도핑농도가 0에서 10mM로 증가함에 따라서, 550nm에서의 투과도(Transmittance)는 97.6%에서 89.2%로 약 ~8% 감소로 매우 미미한 것을 확인할 수 있다.

[126] 도 8은 본 발명의 실시예에 따른 서로 다른 도핑농도에서의 DC 전도도 및 광학적 전도도의 특성에 대한 실험 결과를 도시한 것이다.

[127] 보다 상세하게는, 도 8은 염화금(AuCl₃)이 도핑된 그래핀 전극을 포함하는 투명 전도성 전극이 산업적으로 사용할 수 있는지를 확인하기 위해 하기의 [수식 1]을 통해 DC 전도도 및 광학적 전도도 특성을 확인한 실험 결과 그래프를 도시한 것이다.

[128] [수식 1]

[129]

$$T = (1 + (Z_0/2R_s)(\sigma_{op} / \sigma_{DC}))^{-2}$$

[130] 여기서, T는 투과도를 의미하고, R_s는 면저항을 의미하며, Z₀는 자유 공간 임피던스를 의미한다. 또한, σ_{op} 는 광학적 전도도를 의미하고, σ_{DC} 는

σ_{op}

σ_{DC}

DC 전도도를 의미한다.

[131] 도 8을 참조하면, 염화금의 분말 양에 따른 도핑 용액의 도핑농도(n_D)가 증가함에 따라 DC전도도/광학적 전도도의 수치 또한 증가하는 것을 확인할 수 있다.

[132] 투명전극을 산업적으로 사용하기 위해서는 DC전도도/광학적 전도도의 수치가 최소 35를 넘어야한다(도 8 그래프 내의 직선이 최소값을 의미한다.).

[133] 도 8에 도시된 바와 같이, 도핑되지 않은 그래핀 전극(Pristine)을 제외하고는 1mM, 2.5mM, 5mM, 7.5mM 및 10mM의 염화금의 모든 도핑농도에서는 산업적으로 사용되는 최소값보다 크게 나타나는 것을 확인할 수 있으며, 도핑농도가 7.5mM일 때, DC전도도/광학적 전도도는 38.7로 최고값을 나타내는 것을 확인할 수 있다. 이는 ITO(Indium Tin Oxide)의 값(45이상)에 거의 근접한 수치이다.

[134] 도 9는 본 발명의 실시예에 따른 서로 다른 도핑농도에서의 일함수에 대한 실험 결과를 도시한 것이다.

[135] 보다 상세하게는 도 9는 도핑되지 않은 그래핀 전극(Pristine)과, 1mM, 2.5mM, 5mM, 7.5mM 및 10mM 각각의 염화금이 도핑된 그래핀 전극 각각에 켈빈 탐침법을 적용하여 측정한 일함수(Work function)의 측정 결과 그래프를 도시한 것이다.

[136] 도 9를 참조하면, 염화금의 분말 양에 따른 도핑 용액의 도핑농도(n_D)가 증가함에 따라 일함수 또한 4.52eV에서 4.86eV로, 0.34eV 증가한 것을 확인할 수 있다.

[137] 이러한 결과를 통해 염화금(AuCl₃) 도핑에 의해서 그래핀은 p형이 된 것을 알 수 있으며, 도핑농도가 증가함에 따라 일함수가 증가하는 것을 확인할 수 있다.

[138] 도 10a 및 도 10b는 본 발명의 실시예에 따른 서로 다른 도핑농도에서의 그래핀 전계효과 트랜지스터에 대한 실험 결과를 도시한 것이다.

- [139] 보다 상세하게는, 도 10a는 도핑되지 않은 그래핀 전극(0mM)과, 1mM, 2.5mM, 5mM, 7.5mM 및 10mM 각각의 염화금이 도핑된 그래핀 전극에 따른 그래핀 전계효과 트랜지스터의 전류-전압 곡선과 디락점 및 이동도의 결과 그래프를 도시한 것이고, 도 10b는 I_{SD} - V_G 곡선으로부터 산출되는 그래핀 전극의 전자 및 정공의 이동도의 결과 그래프를 도시한 것이다.
- [140] 모든 시료의 드레인-소스 전류(I_{SD}) 및 게이트 전압(A_{BG}) 곡선은 일반적으로 관찰되는 것처럼 디락점을 중심으로 전자 및 정공의 전도특성을 나타낸다.
- [141] 도 10a를 참조하면, 초기상태 그래핀(0mM)의 트랜지스터(field effect transistor, FET)에서는 I_{SD} - V_G 곡선이 대칭적인 것을 확인할 수 있다. 다만, 도핑농도(n_D)가 점점 증가함에 따라 비대칭적으로 변화하는 것을 확인할 수 있다.
- [142] 이러한 결과는, 일반적으로 그래핀 FET에서 불순물 도핑에 의해 I_{SD} - V_G 곡선이 비대칭적으로 나타나는 결과에 부합하는 것으로서, 염화금($AuCl_3$)을 도핑하여 제작한 p형 그래핀의 도핑농도에 따른 구조적, 광학적 및 전기적 특성의 변화에 의한 것이다.
- [143] 또한, 도핑농도가 증가함에 따라 음의 게이트 전압 쪽에서의 드레인 전류가 증가하는데, 이것은 그래핀이 점점 금속 특성에 근접하기 때문인 것으로 해석된다.
- [144] 또한, 도 10a를 참조하면, 염화금의 분말 양에 따른 도핑 용액의 도핑농도(n_D)가 증가함에 따라 디락점이 이동하는 것을 확인할 수 있다. 또한, 염화금 노출에 의한 그래핀의 화학적 도핑에 따라, I_{SD} - V_G 곡선에서 양의 게이트 전압 쪽으로 디락점의 위치가 이동하는 것을 알 수 있다.
- [145] 이러한 현상은 그래핀에 흡착된 금(Au)에 따른 전하 전달에 의한 것으로 해석되며, 도핑하지 않은 순수한 그래핀(0mM)의 디락점도 양의 전압 쪽으로 이동된 것을 확인할 수 있는데 이는 p형을 의미하는 것으로서, 대기 분자들의 흡수 때문인 것으로 해석된다.
- [146] 도 10a에 도시된 바와 같이, 디락점은 도핑농도가 최대 10mM일 때 약 60V가 되는 것을 확인할 수 있다.
- [147] 도 10b는 도 10a의 I_{SD} - V_G 곡선으로부터 하기의 [수식 2]에 의해 산출된 그래핀의 전자 및 정공의 이동도 그래프를 도시한 것이다.
- [148] [수식 2]
- [149]

$$\mu (\text{이동도}) = 1 / C_g (\text{게이트 전기용량}) \times d\sigma (\text{전도도}) / dV_G$$

- [150] 도 10b에서의 산출된 그래핀 전극의 이동도를 살펴보면, 염화금의 분말 양에 따른 도핑 용액의 도핑농도(n_D)가 증가함에 따라 전자(Electron) 이동도는 대략 3,000에서 550cm²/Vs로 감소하는 것을 확인할 수 있다. 반면, 정공(Hole) 이동도는 도핑농도가 증가함에 따라 2200에서 1600cm²/Vs로 감소가 미미한 것을

확인할 수 있다.

- [151] 이러한 결과를 통해 염화금에 따른 p형 불순물이 도핑된 그래핀 전극은 정공 이동층의 전극으로 활용하는 것이 바람직함을 알 수 있다.
- [152] 도 11은 본 발명의 실시예에 따른 그래핀 전극을 이용한 페로브스카이트 태양전지의 주사전자현미경 이미지를 도시한 것이다.
- [153] 보다 상세하게는, 도 11은 기판(Glass) 상에 그래핀 전극(Graphene)이 형성되고, 그래핀 전극(Graphene) 상에 정공전달층(PEDOT:PSS)이 형성되며, 정공전달층 상에 차단층(MAPbI₃, 페로브스카이트 구조 물질)이 형성되고, 차단층 상에 전자전달층(PCBM)이 형성되며, 전자전달층 상에 상부 전극(Al 전극)이 형성된 본 발명의 실시예에 따른 그래핀 전극을 이용한 페로브스카이트 태양전지를 도시한 것이다.
- [154] 도 11을 참조하면, 주사전미경 이미지를 통해 ~60-nm 상부 전극(Al 전극), ~50-nm 전자전달층(PCBM), ~380nm 차단층(MAPbI₃), ~40nm 정공전달층(PEDOT:PSS) 및 7.5mM 염화금(AuCl₃)이 도핑된 그래핀 전극이 기판(Glass) 상에 우수하게 형성되어 있음을 확인할 수 있다.
- [155] 도 12a 및 도 12b는 본 발명의 실시예에 따른 그래핀 전극을 이용한 페로브스카이트 태양전지의 특성에 대한 평가 결과를 도시한 것이다.
- [156] 보다 상세하게는, 도 12a는 도핑되지 않은 그래핀 전극(Pristine)을 이용한 페로브스카이트 태양전지의 특성 평가 그래프를 도시한 것이고, 도 12b는 7.5mM 염화금이 도핑된 그래핀 전극을 이용한 페로브스카이트 태양전지의 특성 평가 그래프를 도시한 것이다.
- [157] 도 12a 및 도 12b를 참조하면, 도핑하지 않은 그래핀 전극(Pristine)보다 7.5mM 염화금이 도핑된 그래핀 전극에서 효율이 더 높게 나타나는 것을 확인할 수 있다.
- [158] 이러한 이유는 첫 번째로, 그래핀 전극의 전도도 향상에 따른 결과이며, 두 번째로는 염화금의 분말 양에 따른 도핑 용액의 도핑농도가 증가함에 따라 일함수가 커지는 결과에 따른 것으로 해석될 수 있다.
- [159] 도핑농도 증가에 따른 일함수가 커지므로, 그래핀의 페르미 준위를 디락점 더 아래쪽에 위치시킬 수 있고, 그에 따라서 정공전달층인 PEDOT:PSS에서 정공들이 보다 쉽게 이동할 수 있으므로 태양전지의 특성이 향상된 것을 알 수 있다.
- [160] 다만, 그 이상의 도핑농도(약 0.9mM)에서는 전도도는 더 향상되지만, 투과도의 감소로 인하여 효율이 감소되는 것을 하기의 [표 1]을 통해 확인할 수 있다. 따라서, 도핑농도가 7.5mM인 그래핀 전극에서 효율이 가장 우수한 것을 확인할 수 있다.
- [161] [표 1]

[162]

Sample ID	Scan Direction	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	F.F (%)	η (%)	Ln (nm)
Pristine	Forward	1.03	19.5	57.5	11.5	~210
	Reverse	1.04	19.6	61.8	12.6	
1 mM	Forward	1.05	22.1	66.0	15.4	~260
	Reverse	1.06	22.2	67.6	15.9	
2.5 mM	Forward	1.06	21.8	70.1	16.2	~290
	Reverse	1.07	21.8	72.1	16.8	
5 mM	Forward	1.08	21.4	74.7	17.3	~350
	Reverse	1.08	21.5	76.7	17.8	
7.5 mM	Forward	1.08	21.0	76.6	17.4	~370
	Reverse	1.09	21.0	78.3	17.9	
10 mM	Forward	1.08	20.4	75.6	16.7	~360
	Reverse	1.08	20.4	77.6	17.1	

[163] 도 13은 본 발명의 실시예에 따른 그래핀 전극을 이용한 페로브스카이트 태양전지의 외부양자 효율에 대한 실험 결과를 도시한 것이다.

[164] 보다 상세하게는 도 13은 도핑되지 않은 그래핀 전극(Pristine)과, 1mM, 2.5mM, 5mM, 7.5mM 및 10mM 각각의 염화금이 도핑된 그래핀 전극 각각에 따른 외부양자 효율(EQE)의 측정 결과 그래프를 도시한 것이다.

[165] 도 13은 참조하면, 도핑하지 않은 그래핀 전극(0mM)을 사용한 페로브스카이트 태양전지에 비해 1mM 염화금(AuCl_3)이 도핑된 그래핀 전극을 사용한 페로브스카이트 태양전지에서 외부 양자효율이 더 높은 값을 나타내는 것을 확인할 수 있다. 다만, 염화금의 분말 양에 따른 도핑 용액의 도핑농도(n_D)가 증가함에 따라 외부 양자효율은 감소하는 양상을 나타낸다.

[166] 이러한 결과는 도핑농도가 증가함에 따라 그래핀의 투과율이 감소하는 것과 관련이 있는 것으로 해석된다. 또한, 외부 양자효율을 적분한 값은 이론적으로 단락전류밀도(J_{sc})와 비례한다는 것은 이미 공지된 특징으로, 전술한 [표 1]을 참조하면, 외부 양자효율을 적분한 값이 단락전류밀도 값과 같은 도핑농도의 의존성 경향을 나타내는 것을 확인할 수 있다.

[167]

[168] 도 14a 및 도 14b는 본 발명의 실시예에 따른 서로 다른 도핑농도에서의 확산계수 및 캐리어 감쇠시간에 대한 측정 결과 그래프, 및 그에 따른 확산거리의 산출 예를 도시한 것이다.

[169] 보다 상세하게는, 도 14a는 도핑되지 않은 그래핀 전극(0mM)과, 1mM, 2.5mM, 5mM, 7.5mM 및 10mM 각각의 염화금이 도핑된 그래핀 전극에 따른 확산계수의 측정 결과 그래프를 도시한 것이고, 도 14b는 도핑되지 않은 그래핀 전극(0mM)과, 1mM, 2.5mM, 5mM, 7.5mM 및 10mM 각각의 염화금이 도핑된 그래핀 전극에 따른 캐리어 감쇠시간의 측정 결과 그래프를 도시한 것이다.

[170] 도 14a 및 도 14b를 참조하면, 염화금의 분말 양에 따른 도핑 용액의 도핑농도(n

d)에서의 전류 밀도(Current density)에서의 확산계수(D_n) 및 캐리어 감쇠시간 (τ_n)의 측정 결과 그래프를 확인할 수 있다.

τ_n

[171] 측정된 확산계수(D_n) 및 캐리어 감쇠시간(τ_n)의 두 결과로부터 하기의

τ_n

[수식 3]을 통해 확산거리를 산출할 수 있다.

[172] [수식 3]

[173]

$$\text{확산거리}(L_n) = (D_n \times \tau_n)^{0.5}$$

[174] 전술한 [표 1]을 참조하면, 확산거리는 도핑농도가 7.5mM일 때에 370nm로 가장 우수한 것을 확인할 수 있다.

[175] 도 15a 내지 도 15f는 본 발명의 실시예에 따른 서로 다른 도핑농도에서의 그래핀 전극을 이용한 페로브스카이트 태양전지의 특성에 대한 평가 결과를 도시한 것이다.

[176] 보다 상세하게는, 도 15a 내지 도 15f는 도핑되지 않은 그래핀 전극(Pristine, 0mM)과, 1mM, 2.5mM, 5mM, 7.5mM 및 10mM의 염화금(AuCl_3)의 도핑농도에 따른 그래핀 전극을 이용하여 각각 24개의 페로브스카이트 태양전지를 측정한 결과 그래프를 도시한 것이다.

[177] 도 15a를 참조하면, 도핑되지 않은 그래핀 전극(0mM)에 따른 24개의 페로브스카이트 태양전지의 측정 결과는 $10.24 \pm 1.29\%$ 를 나타낸다.

[178] 또한 도 15b를 참조하면, 1mM의 염화금의 도핑농도에 따른 그래핀 전극을 이용하여 24개의 페로브스카이트 태양전지를 측정한 결과는 $13.8 \pm 1.32\%$ 를 나타내고, 도 15c를 참조하면, 2.5mM의 염화금의 도핑농도에 따른 그래핀 전극을 이용하여 24개의 페로브스카이트 태양전지를 측정한 결과는 $14.58 \pm 1.28\%$ 를 나타낸다.

[179] 또한, 도 15d를 참조하면, 5mM의 염화금의 도핑농도에 따른 그래핀 전극을 이용하여 24개의 페로브스카이트 태양전지를 측정한 결과는 $15.89 \pm 1.17\%$ 를 나타내고, 도 15e를 참조하면, 7.5mM의 염화금의 도핑농도에 따른 그래핀 전극을 이용하여 24개의 페로브스카이트 태양전지를 측정한 결과는 $15.94 \pm 1.26\%$ 를 나타낸다.

[180] 도 15f를 참조하면, 10mM의 염화금의 도핑농도에 따른 그래핀 전극을 이용하여 24개의 페로브스카이트 태양전지를 측정한 결과는 $14.88 \pm 1.39\%$ 를 나타낸다.

[181] 도 15a 내지 도 15f를 참조하면, 도핑농도가 7.5mM에서 15.94%로 평균적으로 가장 우수한 것을 확인할 수 있다.

- [182] 도 16은 본 발명의 실시예에 따른 염화금이 도핑된 그래핀 전극을 이용한 페로브스카이트 태양전지에 대한 전류의 안정성을 측정한 결과를 도시한 것이다.
- [183] 보다 상세하게는 도 16은 7.5mM 염화금(AuCl_3)이 도핑된 그래핀 전극을 이용한 페로브스카이트 태양전지에 대하여 전류의 안정성을 측정한 결과 그래프를 도시한 것이다.
- [184] 예를 들면, 도 16은 7.5mM 염화금이 도핑된 그래핀 전극을 이용한 페로브스카이트 태양전지는 보호(Encapsulation) 기술이 적용되지 않은 상태에서, 외부환경은 50% 습도를 유지하면서 측정한 결과 그래프를 도시한 것이다.
- [185] 도 16을 참조하면, 7.5mM 염화금이 도핑된 그래핀 전극을 이용한 페로브스카이트 태양전지는 100시간 이상의 빛 조사에서도 전류 밀도가 거의 변하지 않는 것을 확인할 수 있다.
- [186] 이에 따라서, 본 발명의 실시예에 따른 그래핀 전극을 이용한 페로브스카이트 태양전지는 우수한 안정성 특성을 나타내는 것을 확인할 수 있고, 이러한 결과를 바탕으로 플렉서블 소자에서도 그래핀 전극의 적용이 가능하며, 향후 다양한 광전자소자에 응용될 수 있다.
- [187] 도 17은 본 발명의 실시예에 따른 그래핀 전극을 이용한 페로브스카이트 태양전지의 제조 방법의 흐름도를 도시한 것이다.
- [188] 도 17을 참조하면, 단계 1710에서 기판 상에 그래핀을 전사한다.
- [189] 이후 단계 1720에서 전사된 그래핀 표면에 불순물 용액을 도포하여 그래핀 전극을 형성한다.
- [190] 단계 1720은 기판 상에 전사된 그래핀을 도핑하기 위해 p형 불순물 용액을 그래핀 상에 스핀코팅하여 그래핀 전극을 형성하며, p형 불순물 용액의 도핑 농도에 비례하여 그래핀 전극의 전극 특성을 향상시키는 단계일 수 있다.
- [191] 상기 그래핀 전극은 염화금(Gold chloride, AuCl_3)인 p형 불순물 용액에 의해 형성되며, 도핑농도는 염화금의 분말 양에 의해 조절될 수 있다.
- [192] 단계 1730에서 도핑된 그래핀 전극 상에 정공전달층을 증착한다.
- [193] 단계 1730은 도핑된 그래핀 전극 상에 메탄올(methanol) 및 PEDOT:PSS 용액을 스핀코팅한 후, 메탄올을 증발시켜 정공전달층을 증착하는 단계일 수 있다.
- [194] 단계 1740에서 정공전달층 상에 페로브스카이트(Perovskite) 구조의 물질을 도포하여 일정 두께의 박막의 금속 산화물의 차단층을 형성한다.
- [195] 단계 1740은 정공전달층 상에 페로브스카이트 구조의 물질 및 다이메틸폼아마이드(N, N, dimethylformamide) 용액을 스핀코팅하여 페로브스카이트 구조 물질의 상기 차단층을 형성하는 단계일 수 있다.
- [196] 단계 1750에서 차단층 상에 전자전달층을 형성한다.
- [197] 단계 1750은 단층 상에 PCBM(Phenyl-C61-butyric acid methyl ester) 및 톨루엔(toluene) 용액을 스핀코팅하여 전자 이동층인 전자전달층을 형성하는

단계일 수 있다.

[198] 단계 1760에서 전자전달층 상에 상부 전극을 형성한다.

[199] 단계 1760은 전자전달층 상에 열증착기(thermal evaporator)를 이용하여 은(Ag), 금(Au), 구리(Cu), 알루미늄(Al), 백금(Pt) 및 이들의 합금 중 적어도 어느 하나의 물질로 상부 전극을 형성하는 단계일 수 있다.

[200] 이상과 같이 실시예들이 비록 한정된 실시예와 도면에 의해 설명되었으나, 해당 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 상기의 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다. 예를 들어, 설명된 기술들이 설명된 방법과 다른 순서로 수행되거나, 및/또는 설명된 시스템, 구조, 장치, 회로 등의 구성요소들이 설명된 방법과 다른 형태로 결합 또는 조합되거나, 다른 구성요소 또는 균등물에 의하여 대치되거나 치환되더라도 적절한 결과가 달성될 수 있다.

[201] 그러므로, 다른 구현들, 다른 실시예들 및 특허청구범위와 균등한 것들도 후술하는 특허청구범위의 범위에 속한다.

청구범위

- [청구항 1] 기판 상에 전사된 그래핀 표면에 불순물 용액을 도포하여 형성되는 그래핀 전극;
 상기 도핑된 그래핀 전극 상에 증착되는 정공전달층;
 상기 정공전달층 상에 페로브스카이트(Perovskite) 구조의 물질을 도포하여 기설정된 두께의 박막의 금속 산화물로 형성되는 차단층;
 상기 차단층 상에 형성되는 전자전달층; 및
 상기 전자전달층 상에 형성되는 상부 전극
 을 포함하는 그래핀 전극을 이용한 페로브스카이트 태양전지.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
 상기 그래핀 전극은
 상기 기판 상에 전사된 그래핀을 도핑하기 위해 p형 불순물 용액을 상기 그래핀 상에 스핀코팅하여 형성되며, 상기 p형 불순물 용액의 도핑농도에 비례하여 전극 특성이 향상되는 것을 특징으로 하는 그래핀 전극을 이용한 페로브스카이트 태양전지.
- [청구항 3] 제2항에 있어서,
 상기 그래핀 전극은
 염화금(Gold chloride, AuCl_3)인 상기 p형 불순물 용액에 의해 형성되며,
 상기 도핑농도는 상기 염화금의 분말 양에 의해 조절되는 것을 특징으로 하는 그래핀 전극을 이용한 페로브스카이트 태양전지.
- [청구항 4] 제3항에 있어서,
 상기 p형 불순물 용액은
 상기 염화금 이외에, 질산(HNO_3), 염화로듐(RhCl_3) 및
 TFSA(trifluoromethanesulfonic acid) 중 적어도 어느 하나로 형성되는
 그래핀 전극을 이용한 페로브스카이트 태양전지.
- [청구항 5] 제2항에 있어서,
 상기 그래핀은
 화학기상증착기(chemical vapor deposition, CVD)로 제작되어 상기 기판 상에 전사되며, 이후 PMMA(Poly(methyl methacrylate))를 제거하여
 형성되는 그래핀 전극을 이용한 페로브스카이트 태양전지.
- [청구항 6] 제1항에 있어서,
 상기 정공전달층은
 상기 도핑된 그래핀 전극 상에 메탄올(methanol) 및 PEDOT:PSS 용액을
 스핀코팅한 후, 상기 메탄올을 증발시켜 형성되는 그래핀 전극을 이용한
 페로브스카이트 태양전지.
- [청구항 7] 제1항에 있어서,
 상기 차단층은

- 상기 정공전달층 상에 상기 페로브스카이트 구조의 물질 및
다이메틸폼아마이드(N, N, dimethylformamide) 용액을 스핀코팅하여
형성되는 그래핀 전극을 이용한 페로브스카이트 태양전지.
- [청구항 8] 제1항에 있어서,
상기 전자전달층은
상기 차단층 상에 전자 이동층인 PCBM(Phenyl-C61-butyric acid methyl
ester) 및 톨루엔(toluene) 용액을 스핀코팅하여 형성되는 그래핀 전극을
이용한 페로브스카이트 태양전지.
- [청구항 9] 제1항에 있어서,
상기 상부 전극은
상기 전자전달층 상에 열증착기(thermal evaporator)를 이용하여 은(Ag),
금(Au), 구리(Cu), 알루미늄(Al), 백금(Pt) 및 이들의 합금 중 적어도 어느
하나의 물질로 형성되는 그래핀 전극을 이용한 페로브스카이트
태양전지.
- [청구항 10] 기판 상에 그래핀을 전사하는 단계;
상기 전사된 그래핀 표면에 불순물 용액을 도포하여 그래핀 전극을
형성하는 단계;
상기 도핑된 그래핀 전극 상에 정공전달층을 증착하는 단계;
상기 정공전달층 상에 페로브스카이트(Perovskite) 구조의 물질을
도포하여 일정 두께의 박막의 금속 산화물의 차단층을 형성하는 단계;
상기 차단층 상에 전자전달층을 형성하는 단계; 및
상기 전자전달층 상에 상부 전극을 형성하는 단계
를 포함하는 그래핀 전극을 이용한 페로브스카이트 태양전지의
제조방법.
- [청구항 11] 제10항에 있어서,
상기 그래핀 전극을 형성하는 단계는
상기 기판 상에 전사된 그래핀을 도핑하기 위해 p형 불순물 용액을 상기
그래핀 상에 스핀코팅하여 상기 그래핀 전극을 형성하며, 상기 p형
불순물 용액의 도핑농도에 비례하여 상기 그래핀 전극의 전극 특성을
향상시키는 것을 특징으로 하는 그래핀 전극을 이용한 페로브스카이트
태양전지의 제조방법.
- [청구항 12] 제11항에 있어서,
상기 그래핀 전극은
염화금(Gold chloride, AuCl₃)인 상기 p형 불순물 용액에 의해 형성되며,
상기 도핑농도는 상기 염화금의 분말 양에 의해 조절되는 것을 특징으로
하는 그래핀 전극을 이용한 페로브스카이트 태양전지의 제조방법.
- [청구항 13] 제10항에 있어서,
상기 정공전달층을 증착하는 단계는

상기 도핑된 그래핀 전극 상에 메탄올(methanol) 및 PEDOT:PSS 용액을 스핀코팅한 후, 상기 메탄올을 증발시켜 상기 정공전달층을 증착하는 그래핀 전극을 이용한 페로브스카이트 태양전지의 제조방법.

[청구항 14]

제10항에 있어서,

상기 차단층을 형성하는 단계는

상기 정공전달층 상에 상기 페로브스카이트 구조의 물질 및 다메틸폼아마이드(N, N, dimethylformamide) 용액을 스핀코팅하여 페로브스카이트 구조 물질의 상기 차단층을 형성하는 그래핀 전극을 이용한 페로브스카이트 태양전지의 제조방법.

[청구항 15]

제10항에 있어서,

상기 전자전달층을 형성하는 단계는

상기 차단층 상에 PCBM(Phenyl-C61-butyric acid methyl ester) 및 톨루엔(toluene) 용액을 스핀코팅하여 전자 이동층인 상기 전자전달층을 형성하는 그래핀 전극을 이용한 페로브스카이트 태양전지의 제조방법.

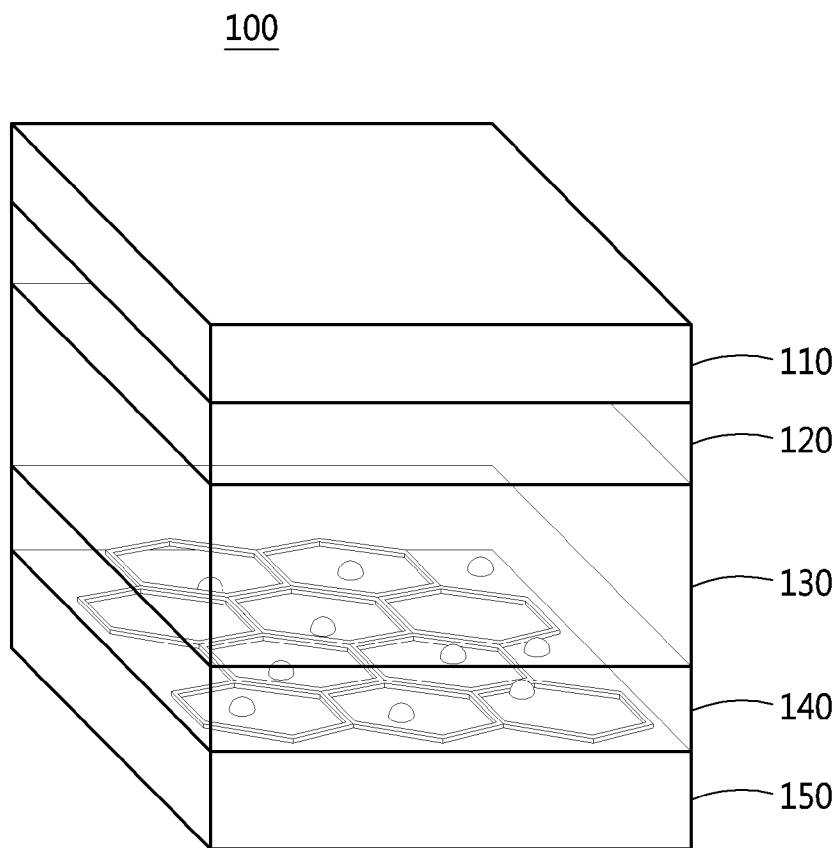
[청구항 16]

제10항에 있어서,

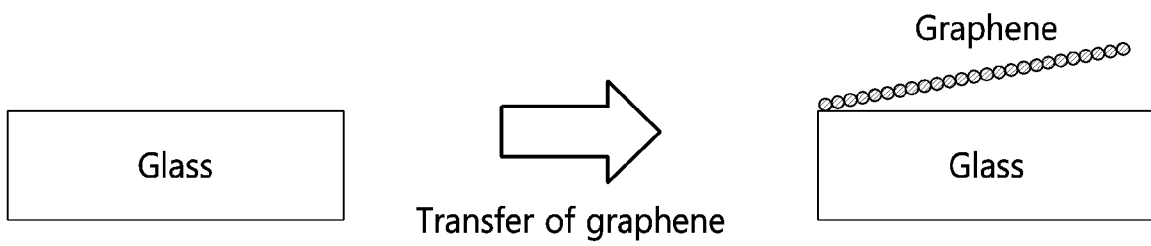
상기 상부 전극을 형성하는 단계는

상기 전자전달층 상에 열증착기(thermal evaporator)를 이용하여 은(Ag), 금(Au), 구리(Cu), 알루미늄(Al), 백금(Pt) 및 이들의 합금 중 적어도 어느 하나의 물질로 상기 상부 전극을 형성하는 그래핀 전극을 이용한 페로브스카이트 태양전지의 제조방법.

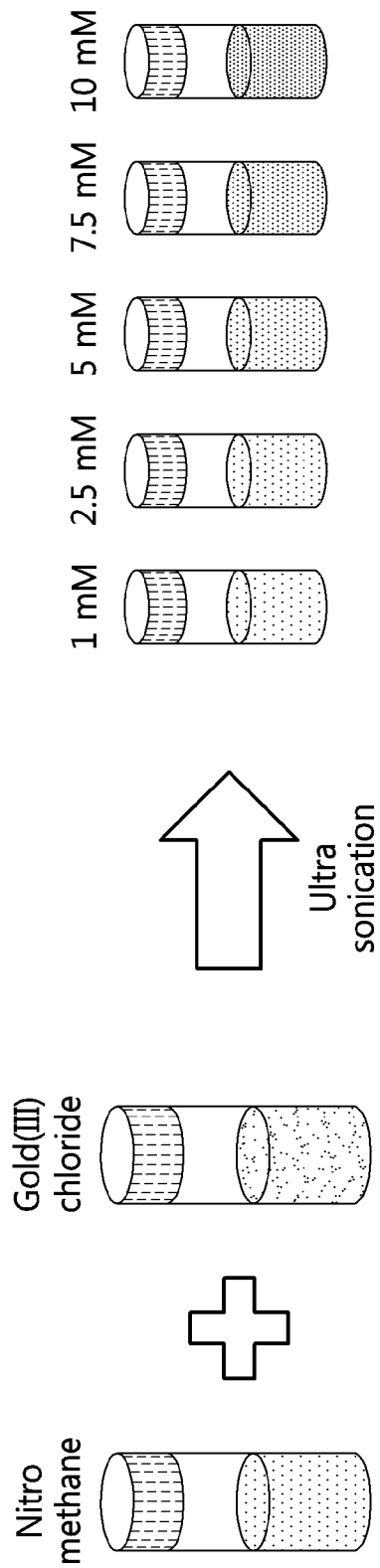
[도1]



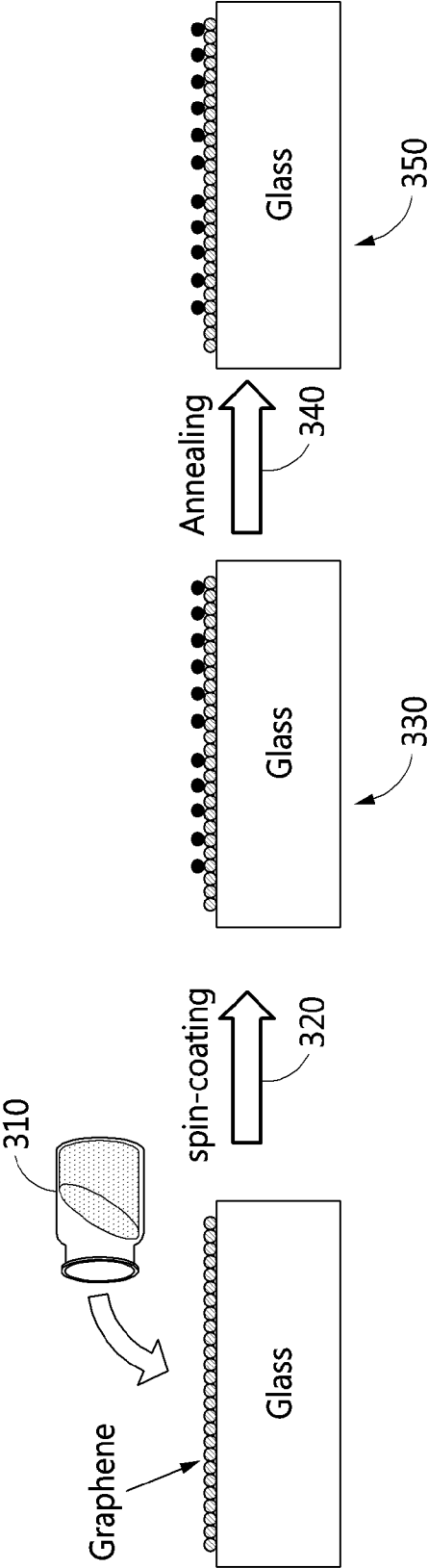
[도2]



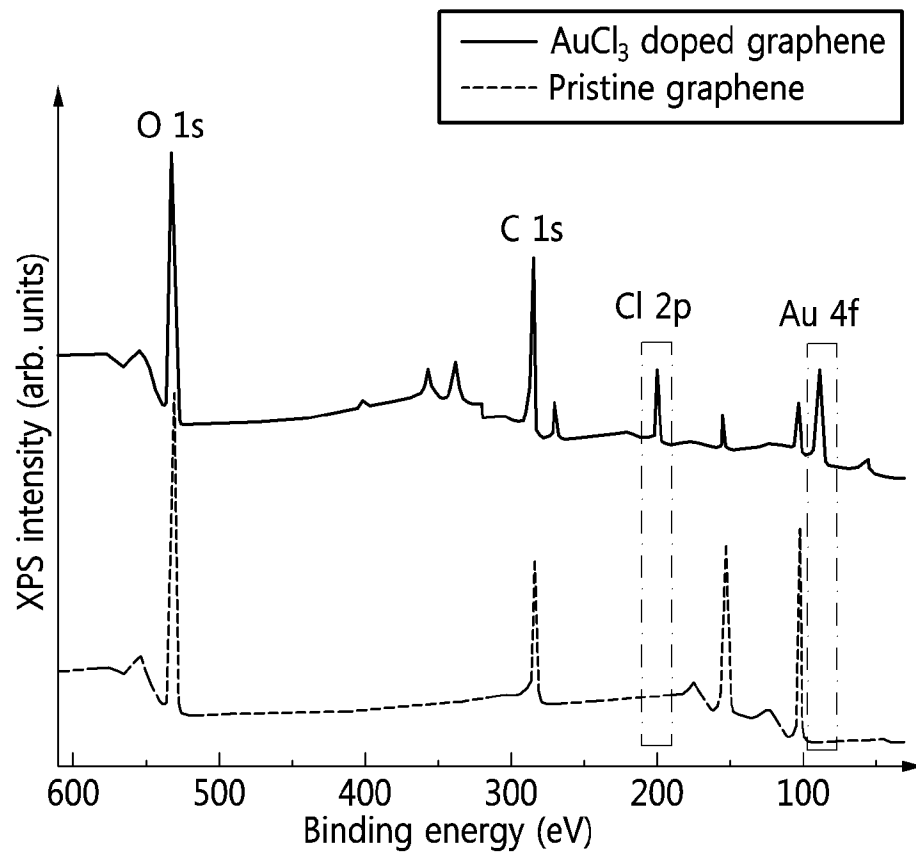
[도3a]



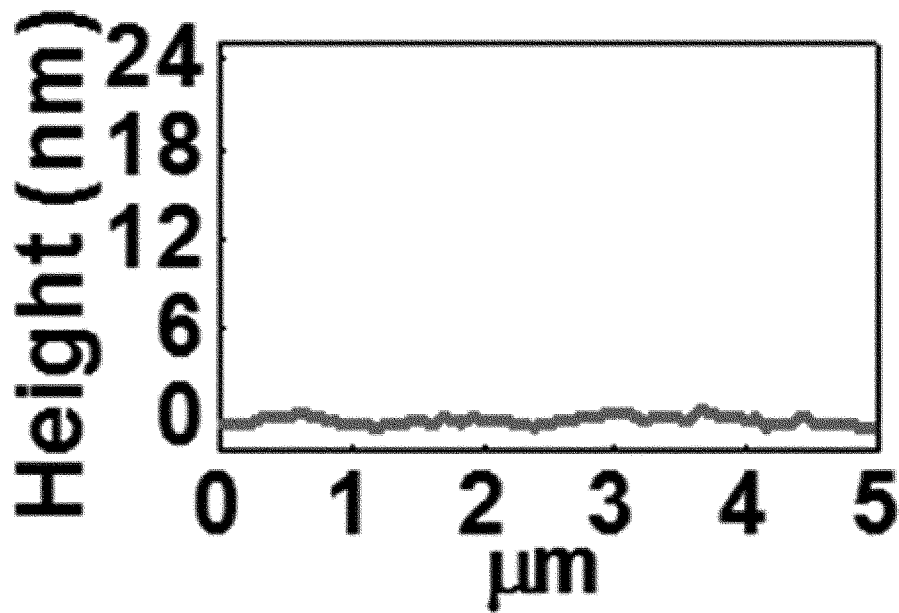
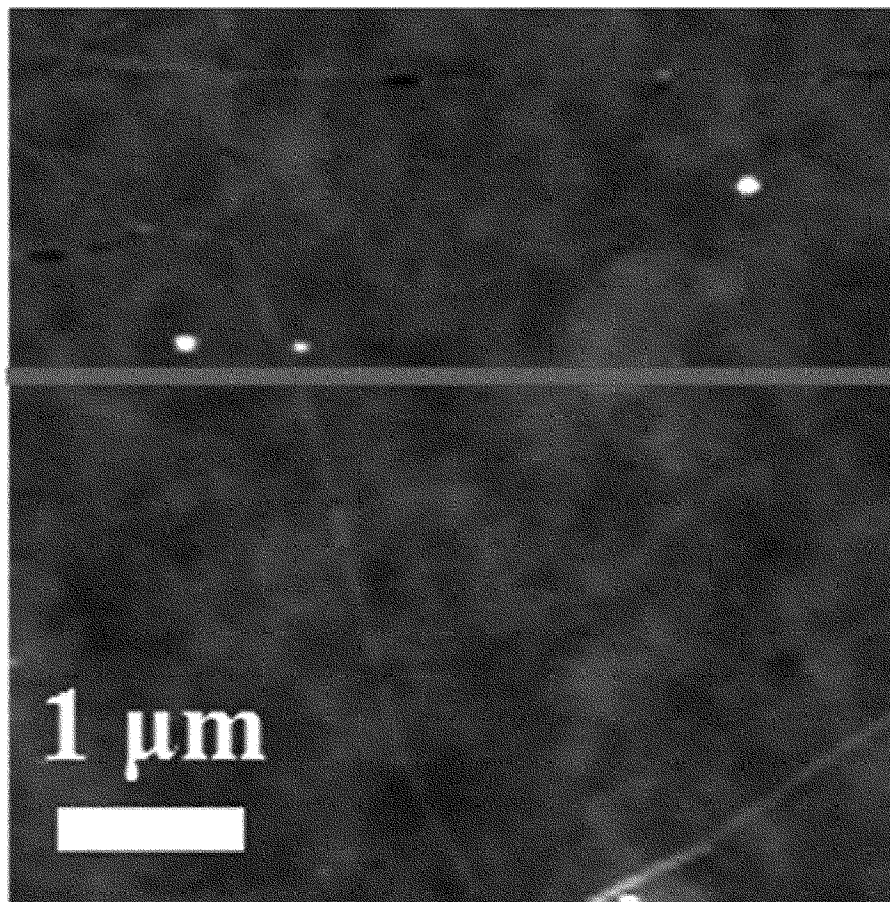
[도3b]



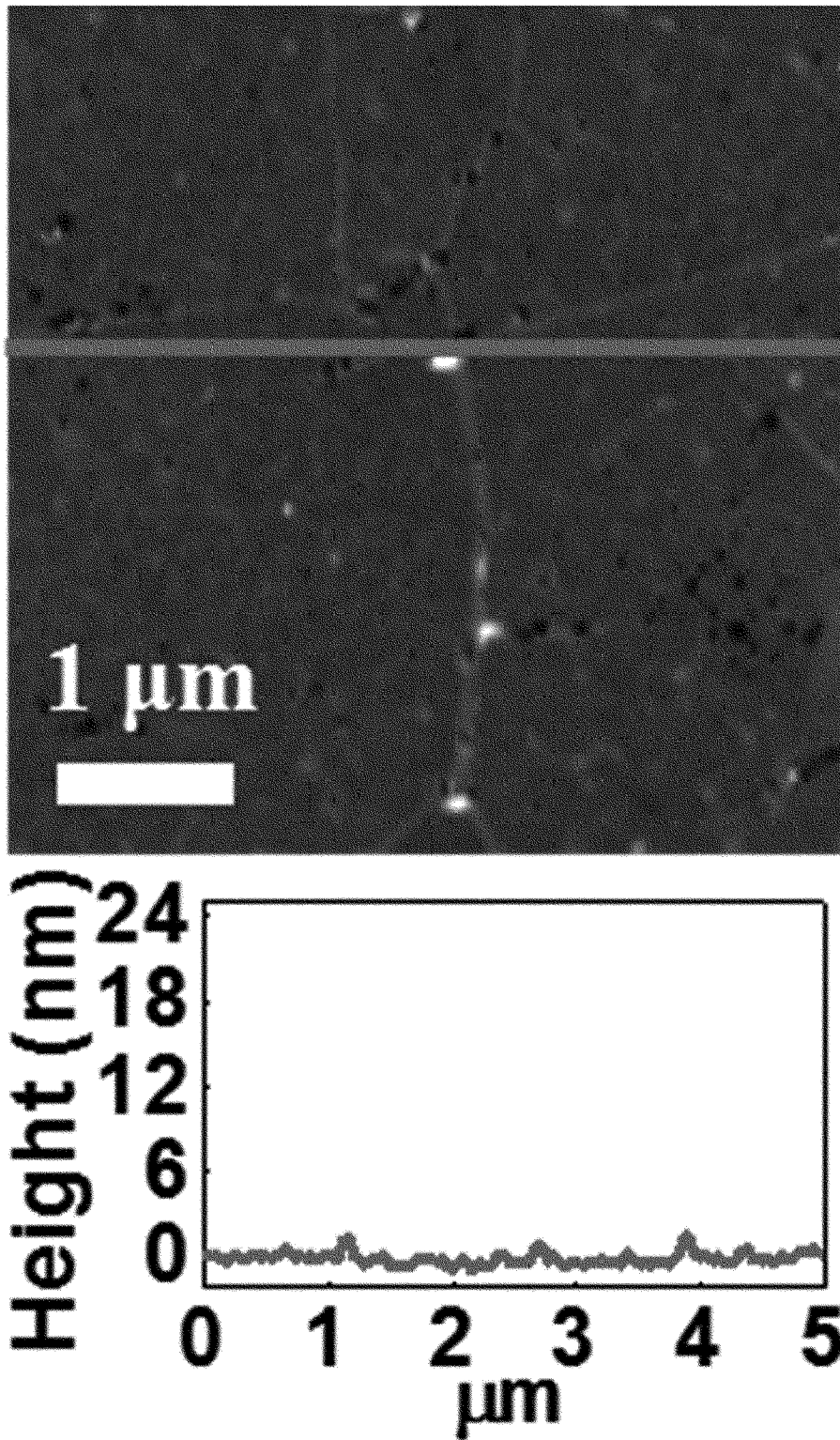
[도4]



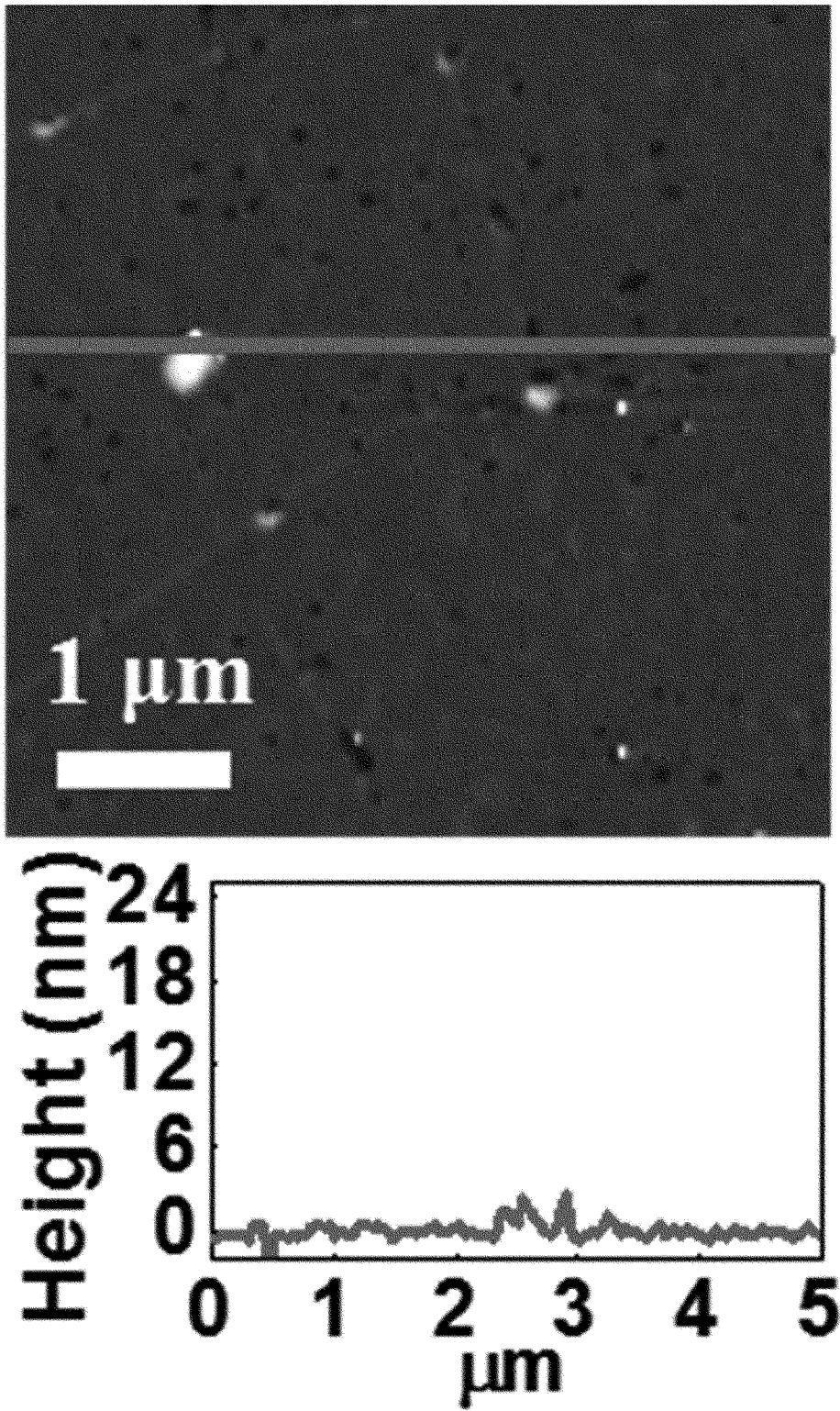
[도5a]



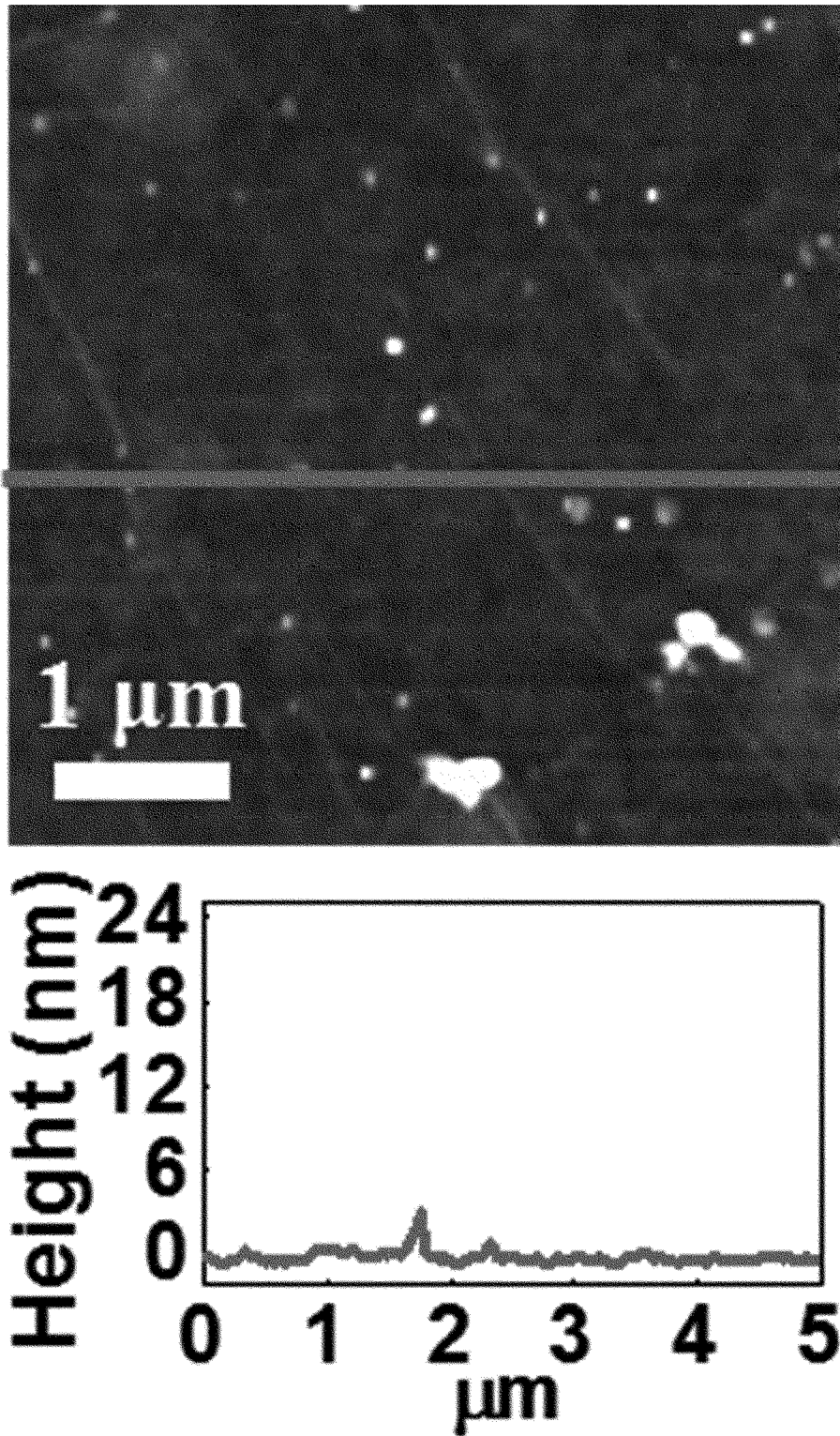
[도5b]



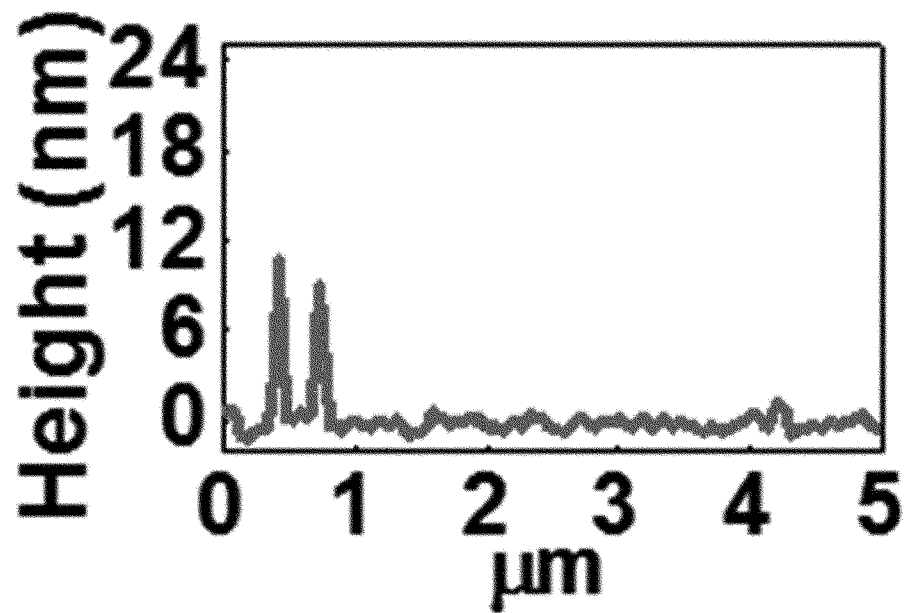
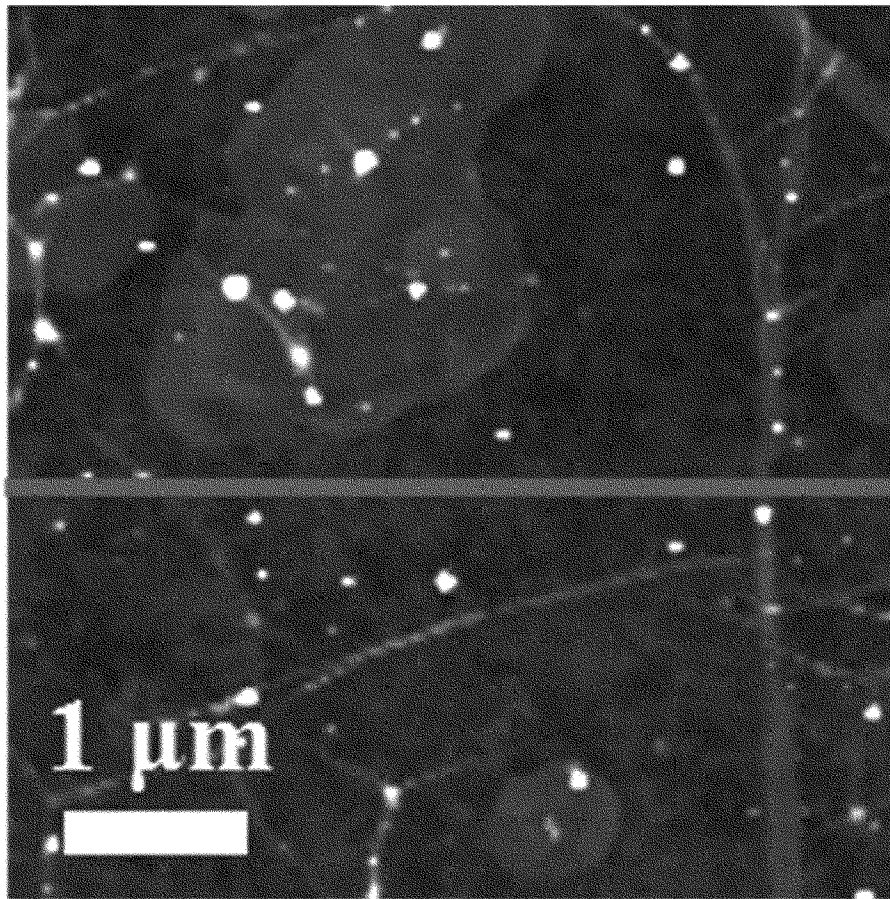
[도5c]



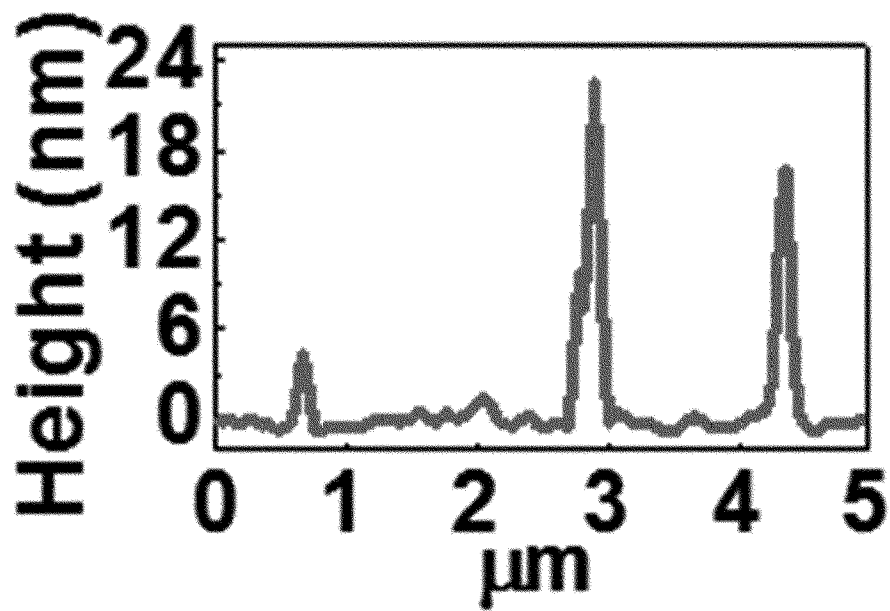
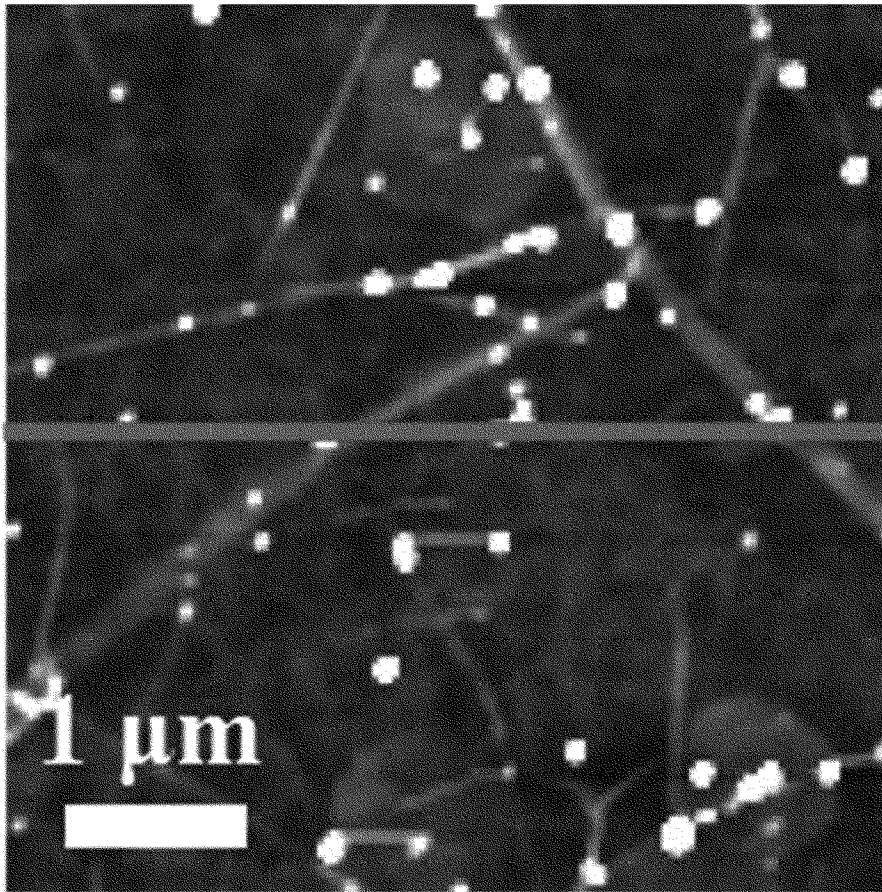
[도5d]



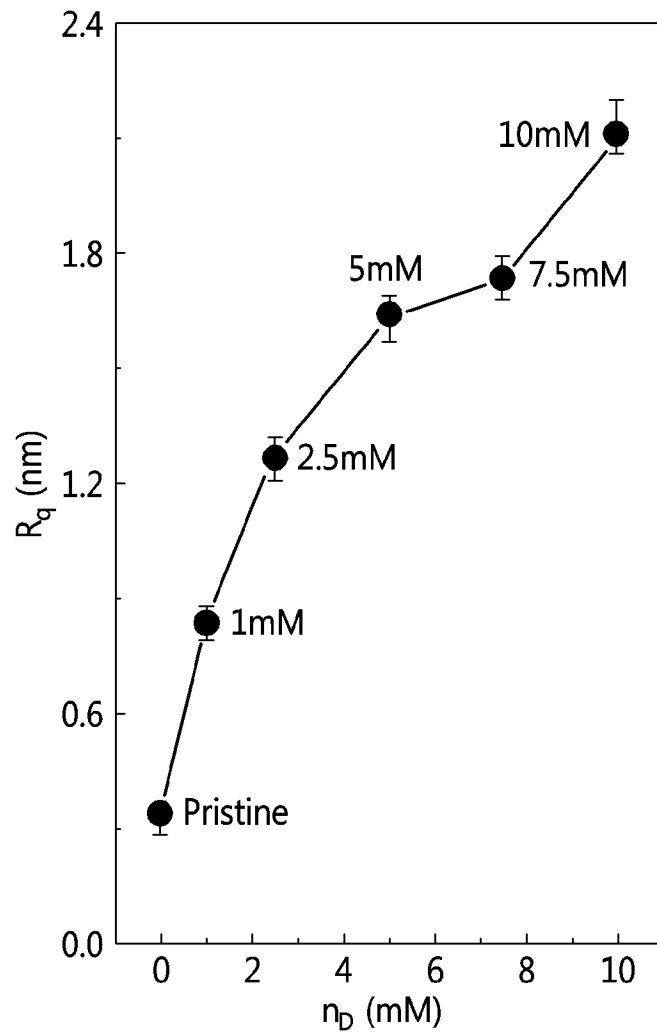
[도5e]



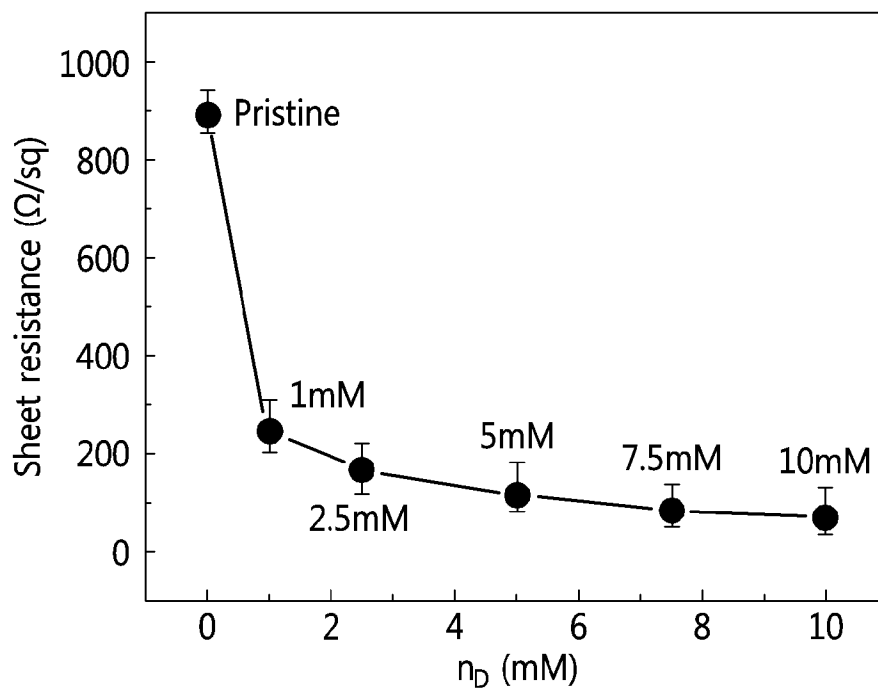
[도5f]



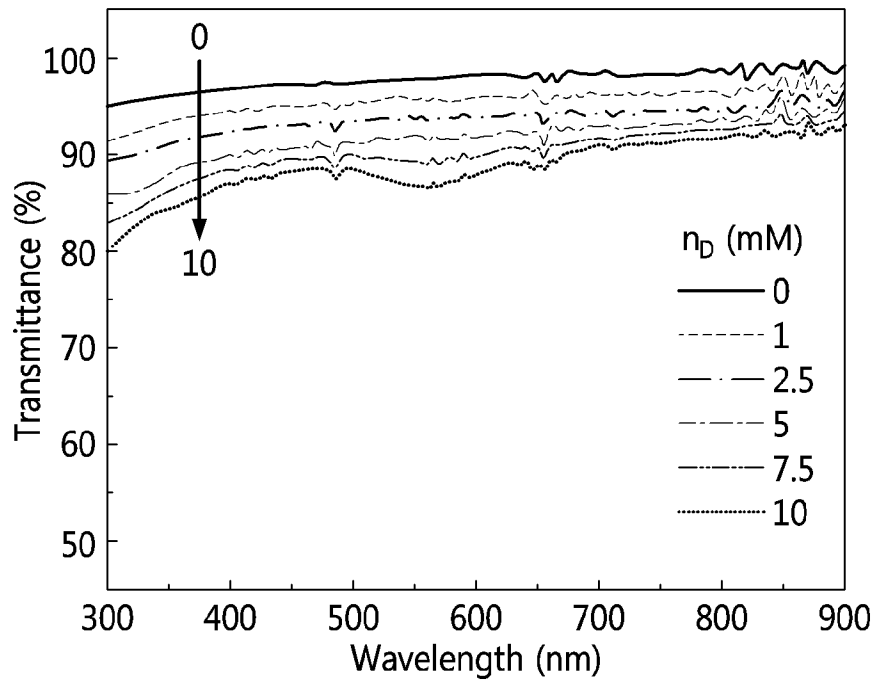
[도5g]



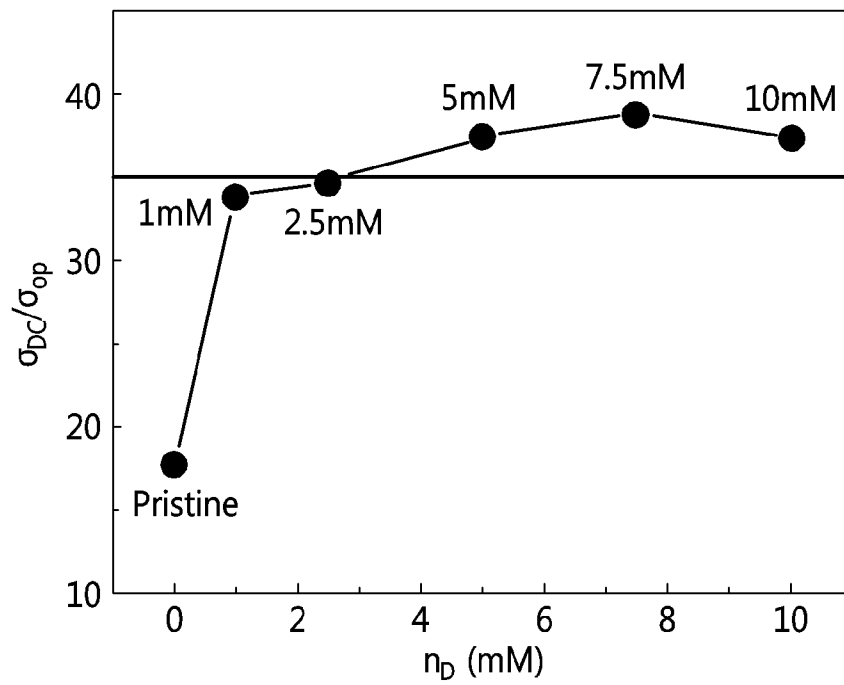
[도6]



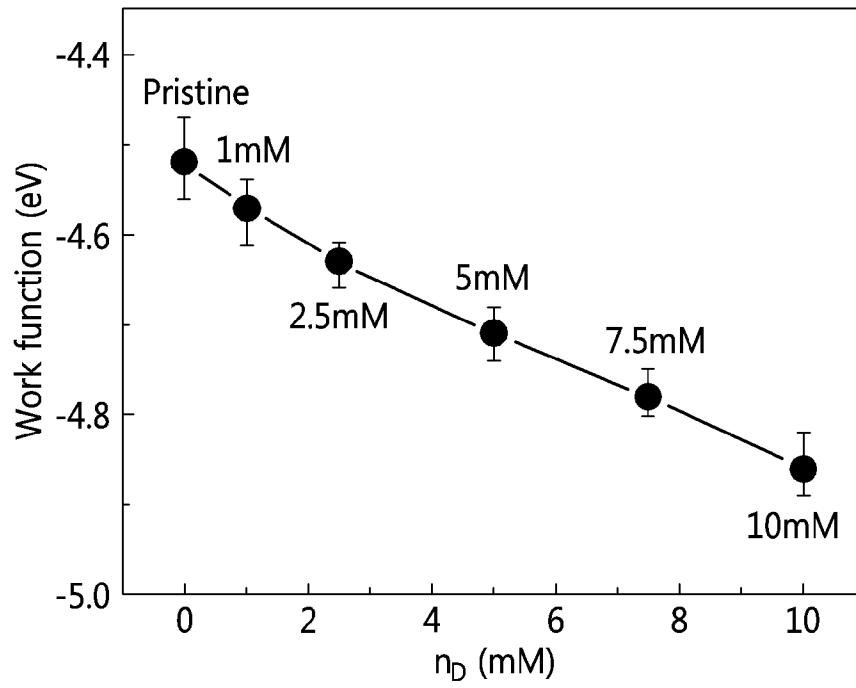
[도7]



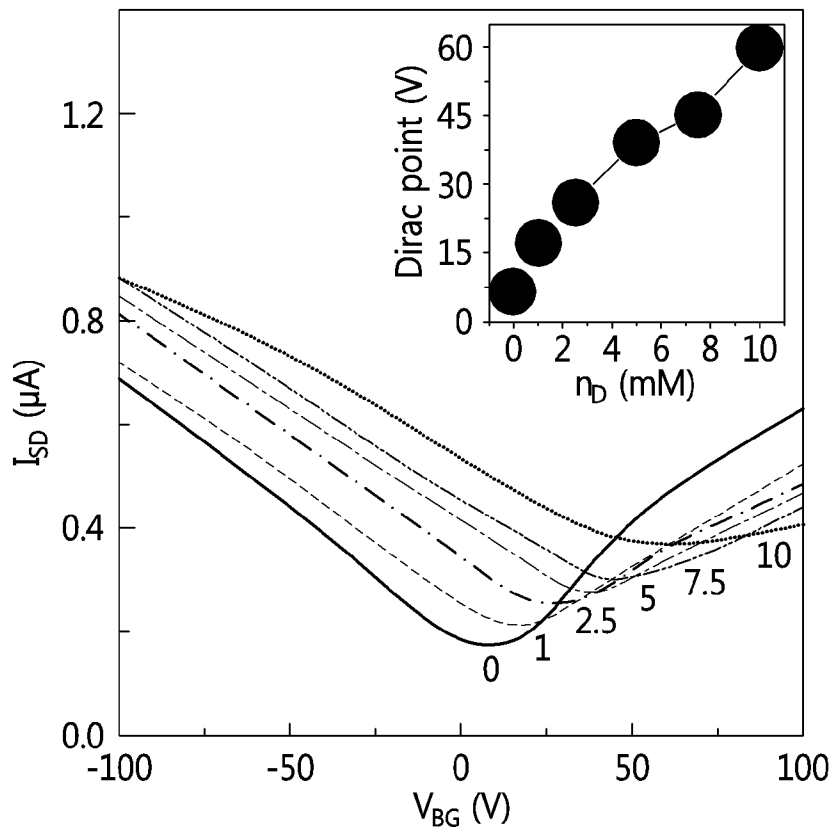
[도8]



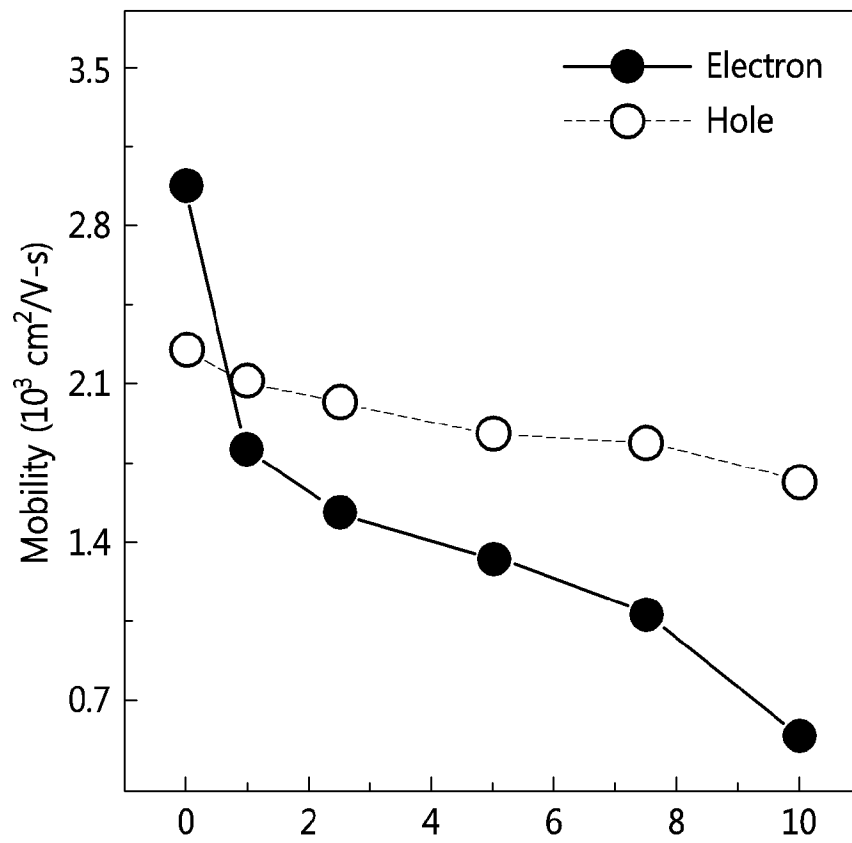
[도9]



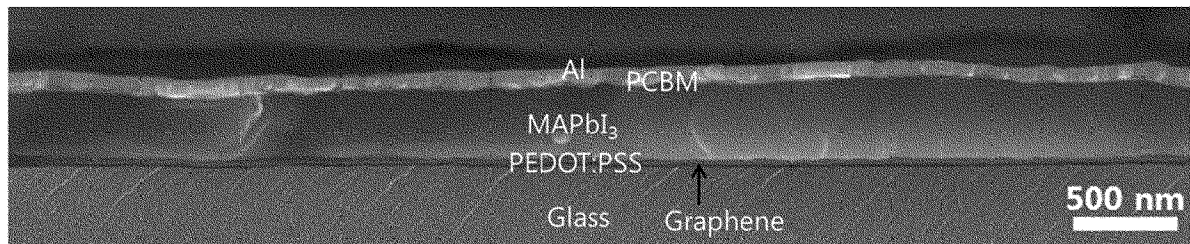
[도10a]



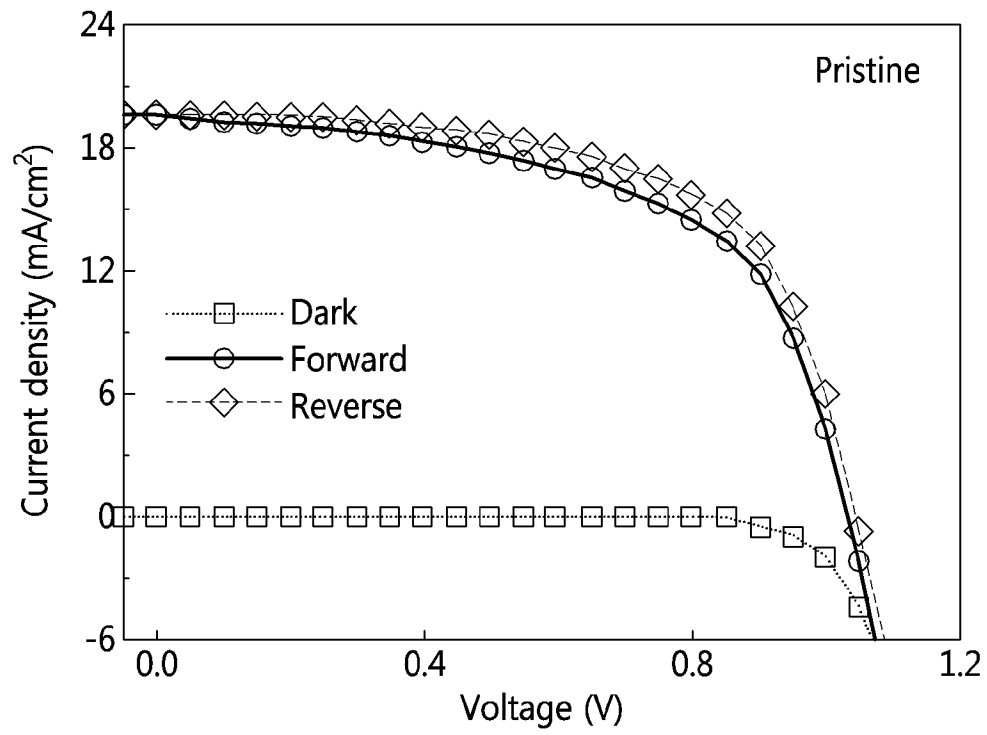
[도10b]



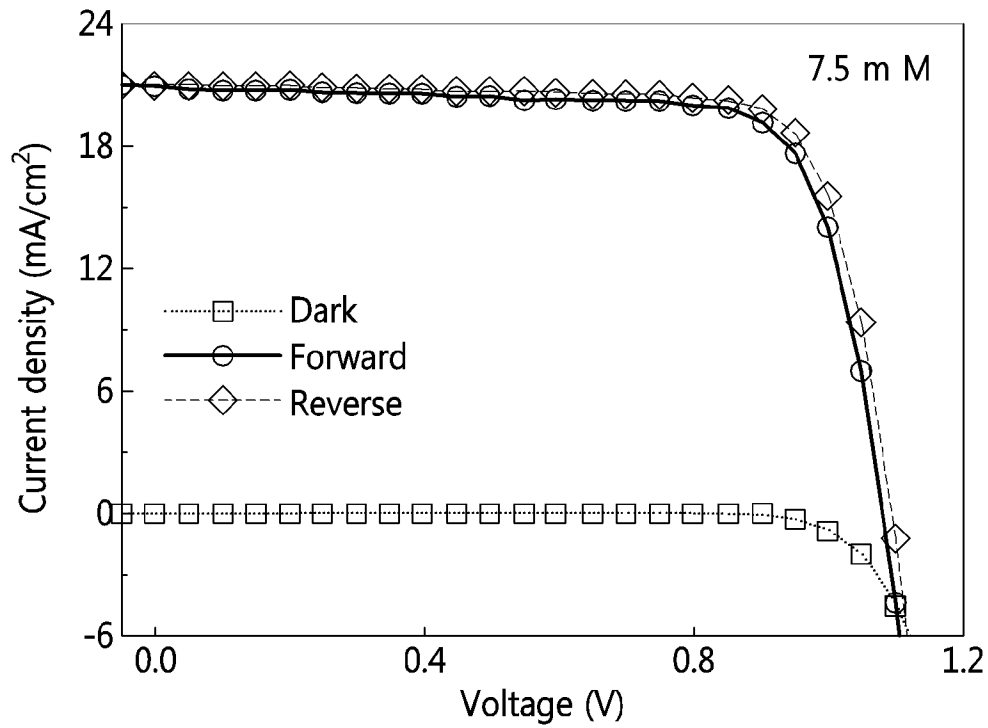
[도11]



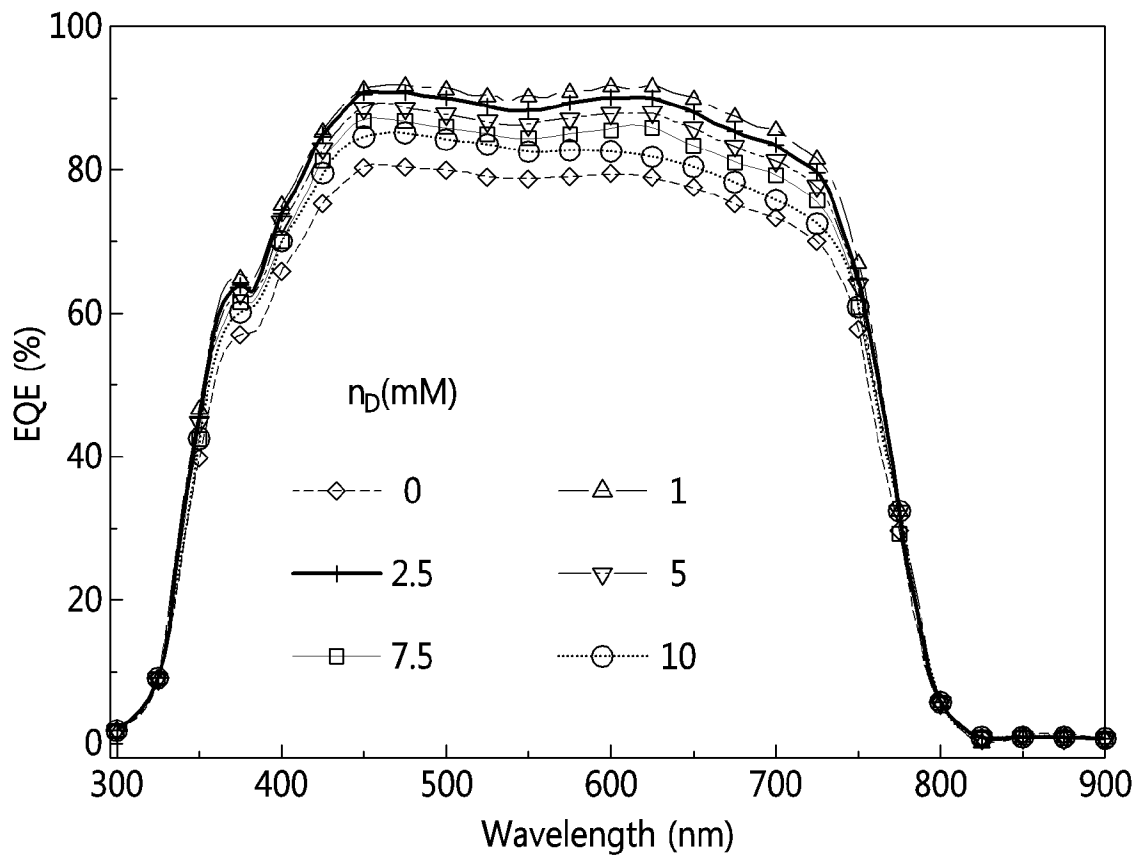
[도 12a]



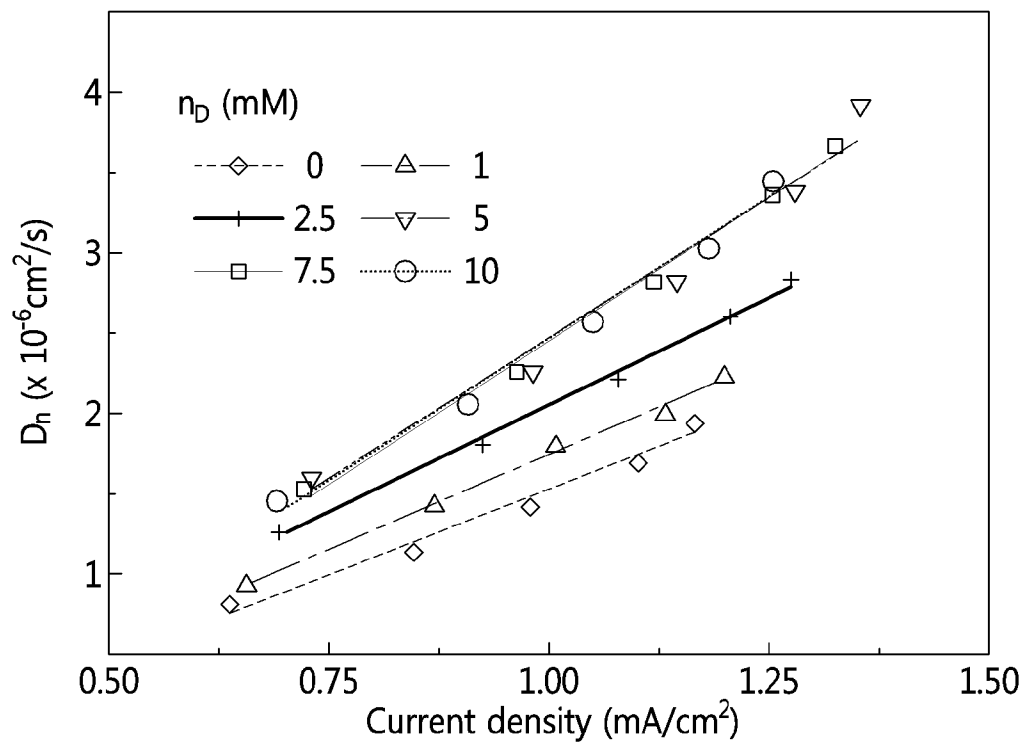
[도 12b]



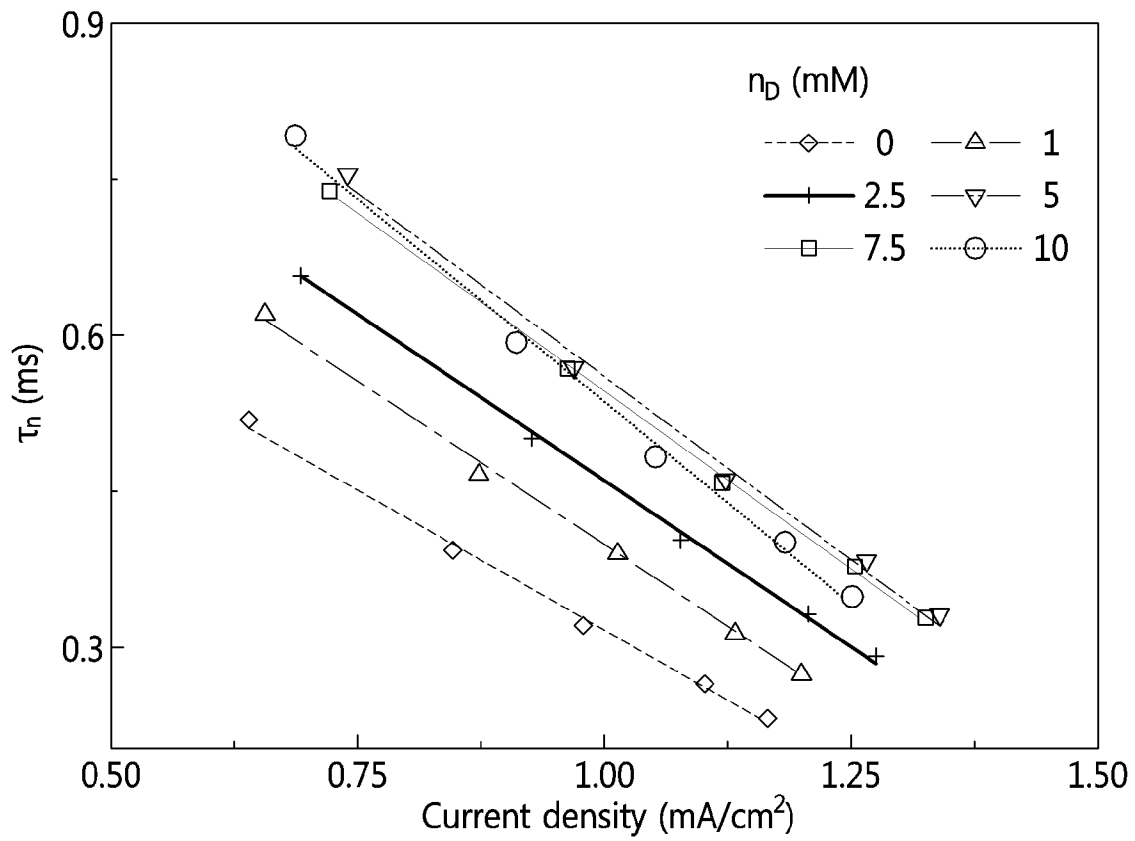
[도13]



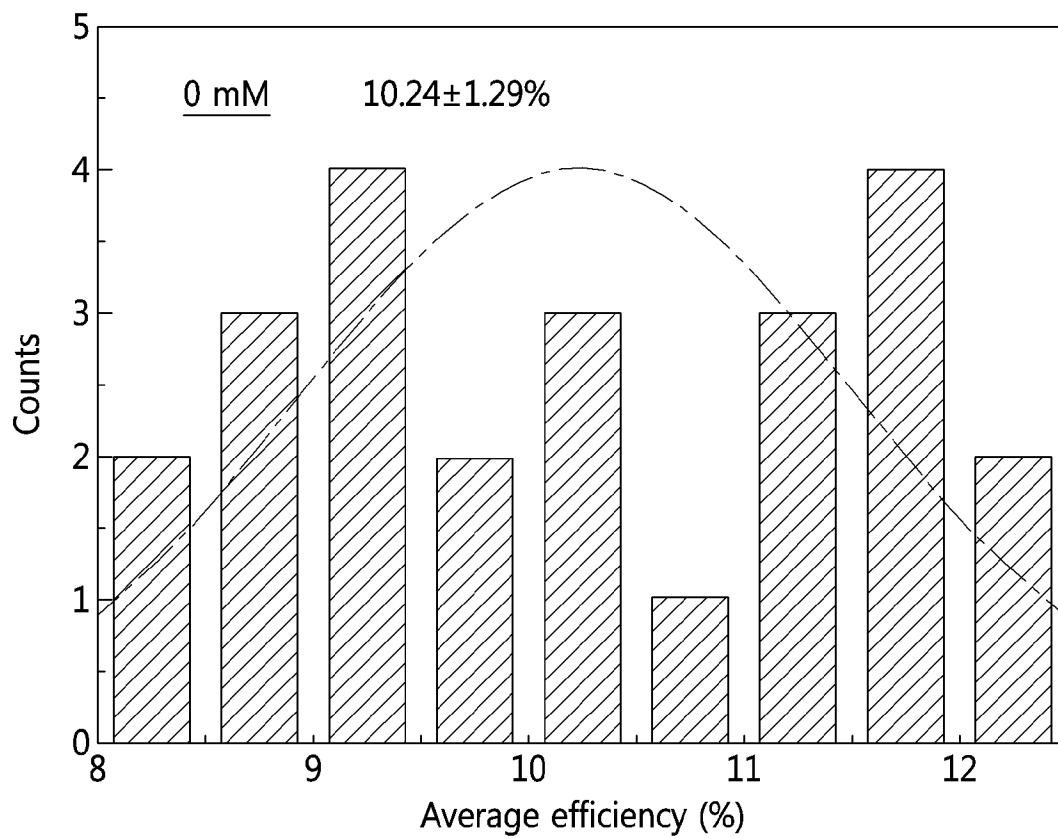
[도14a]



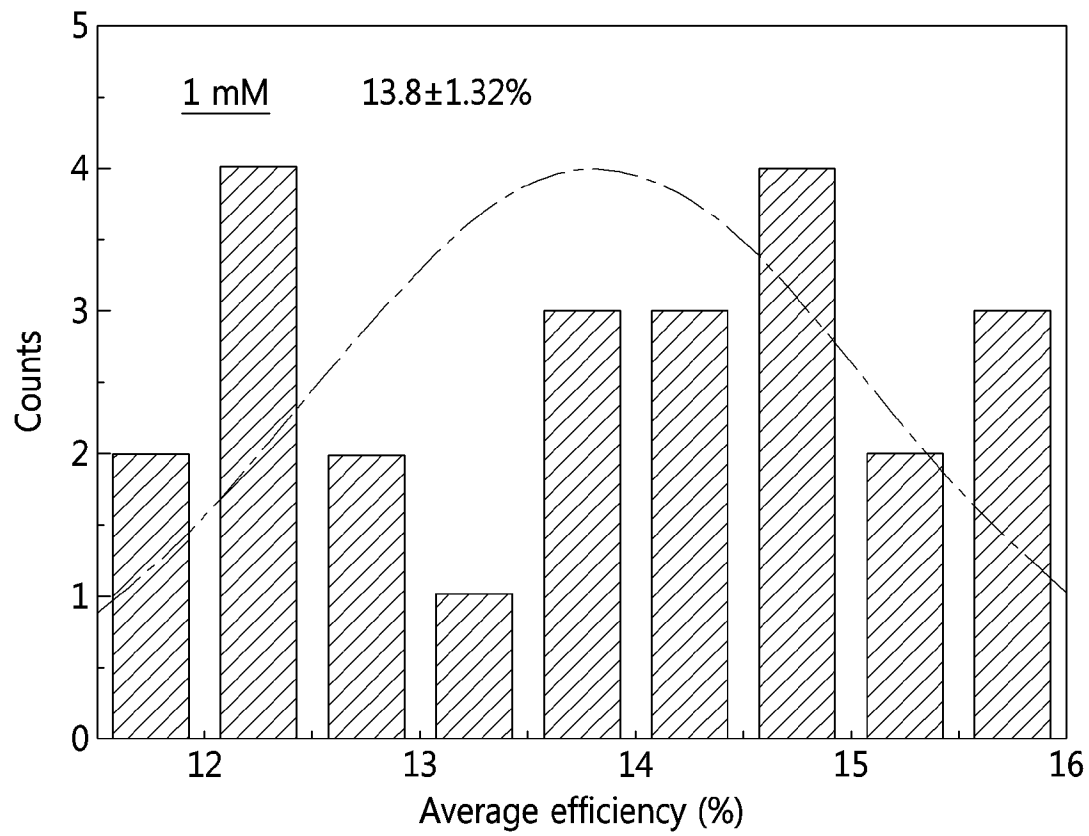
[도14b]



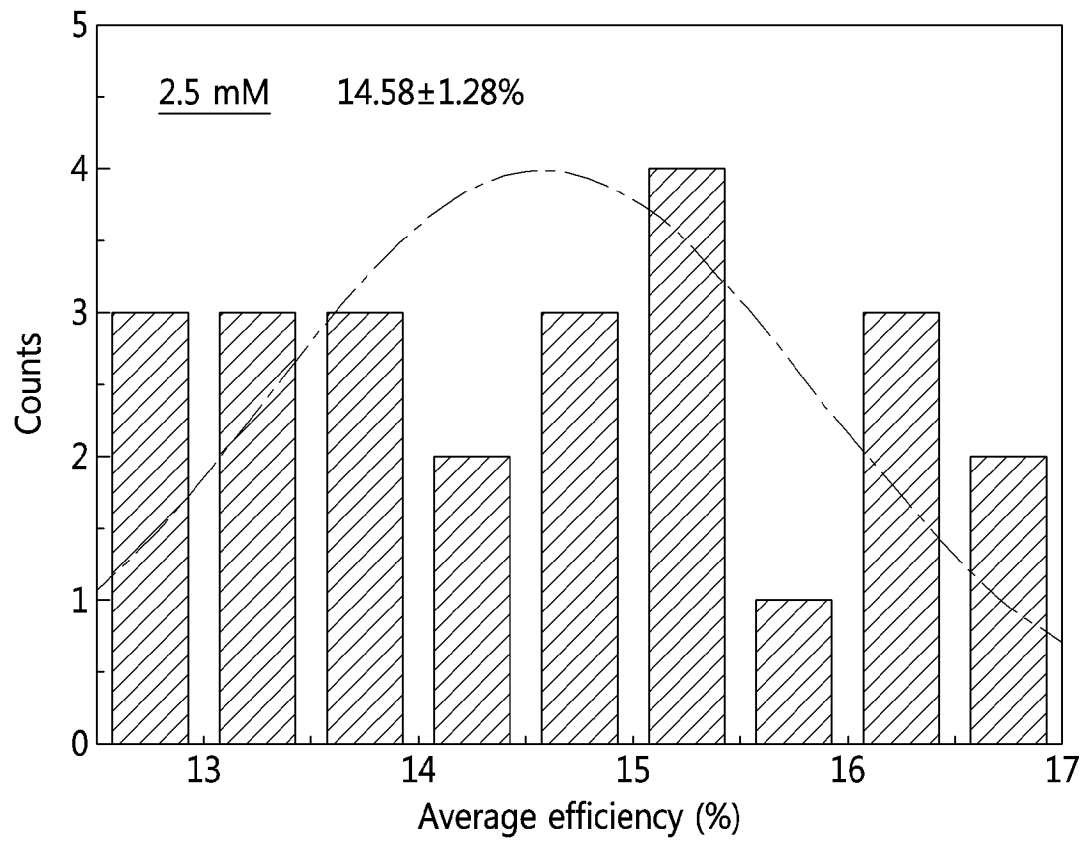
[도15a]



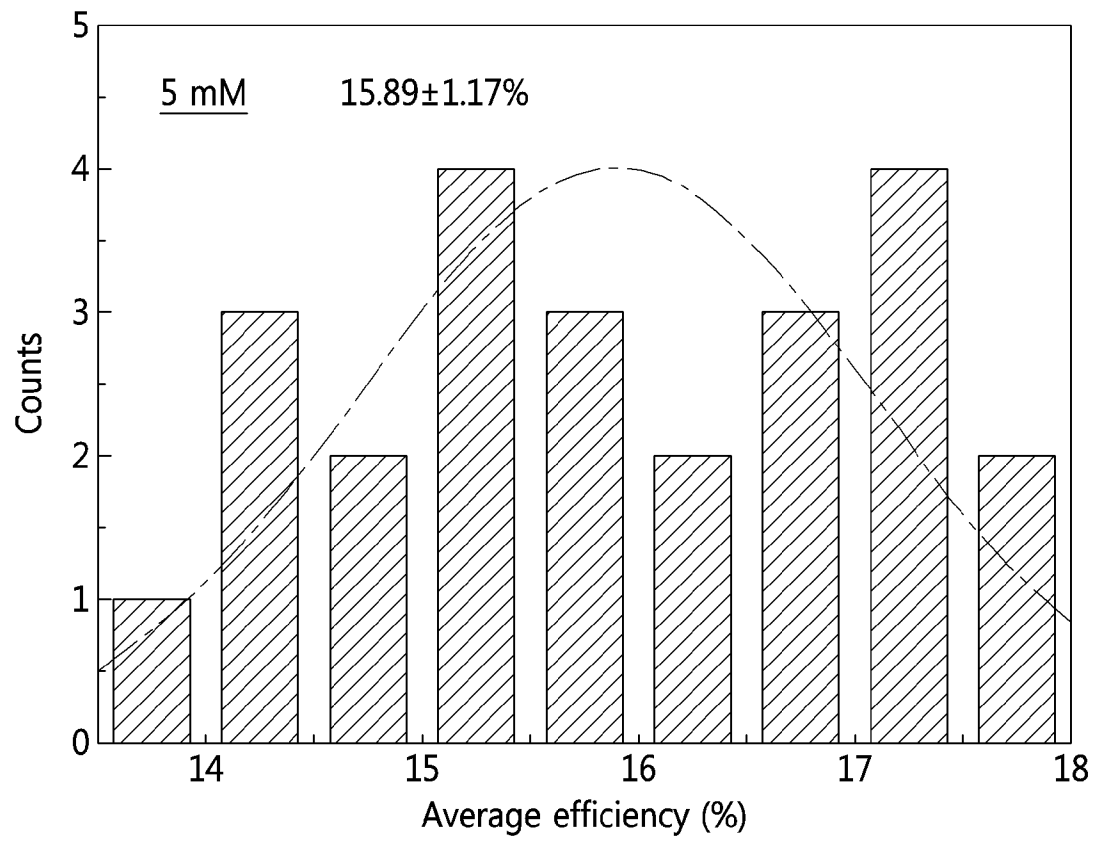
[도 15b]



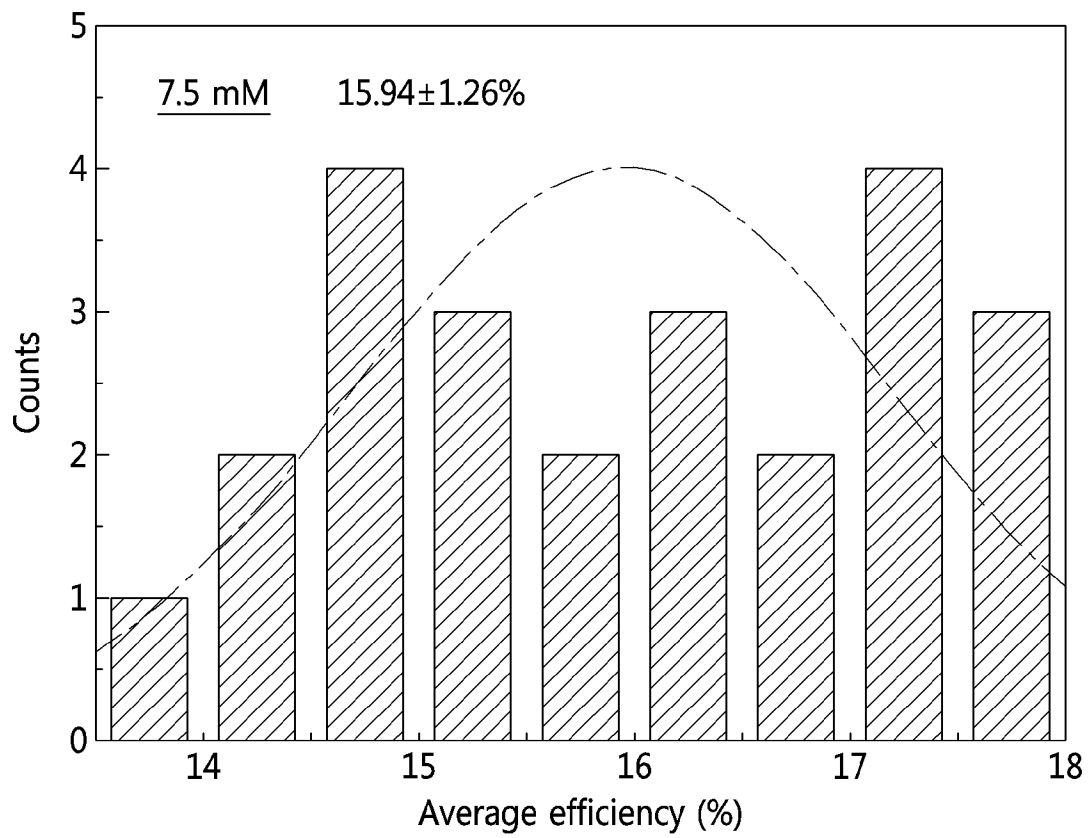
[도 15c]



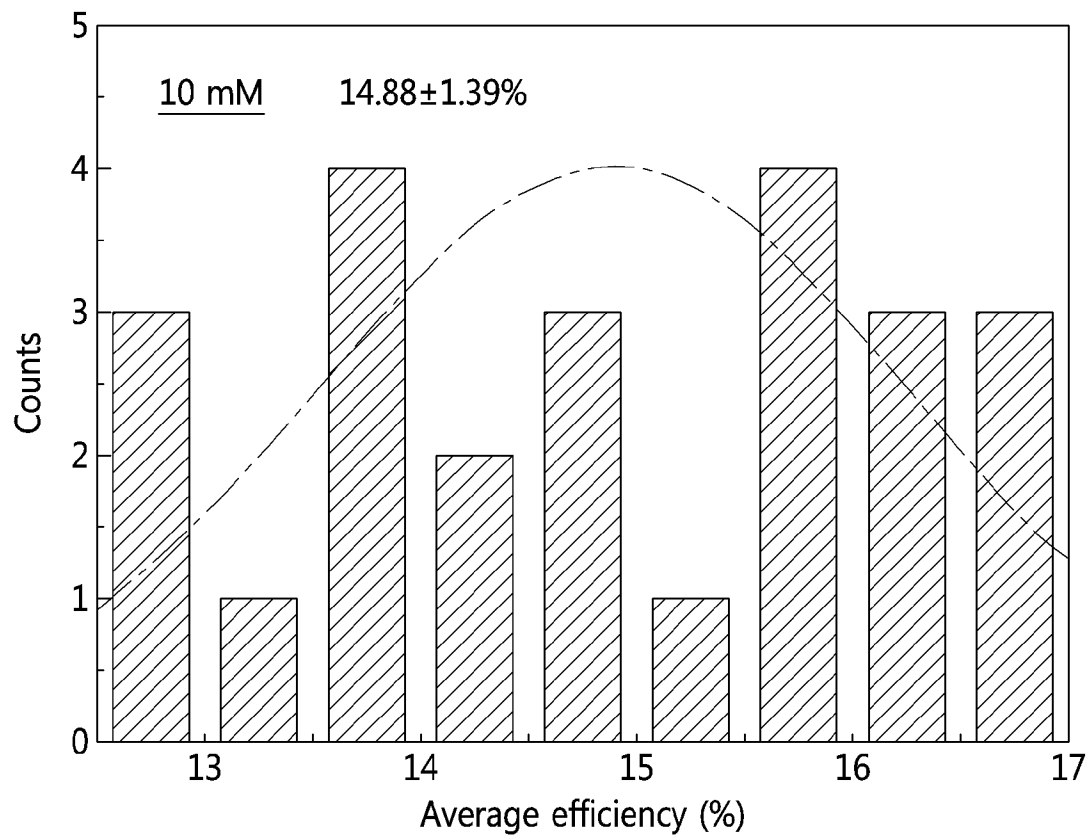
[도15d]



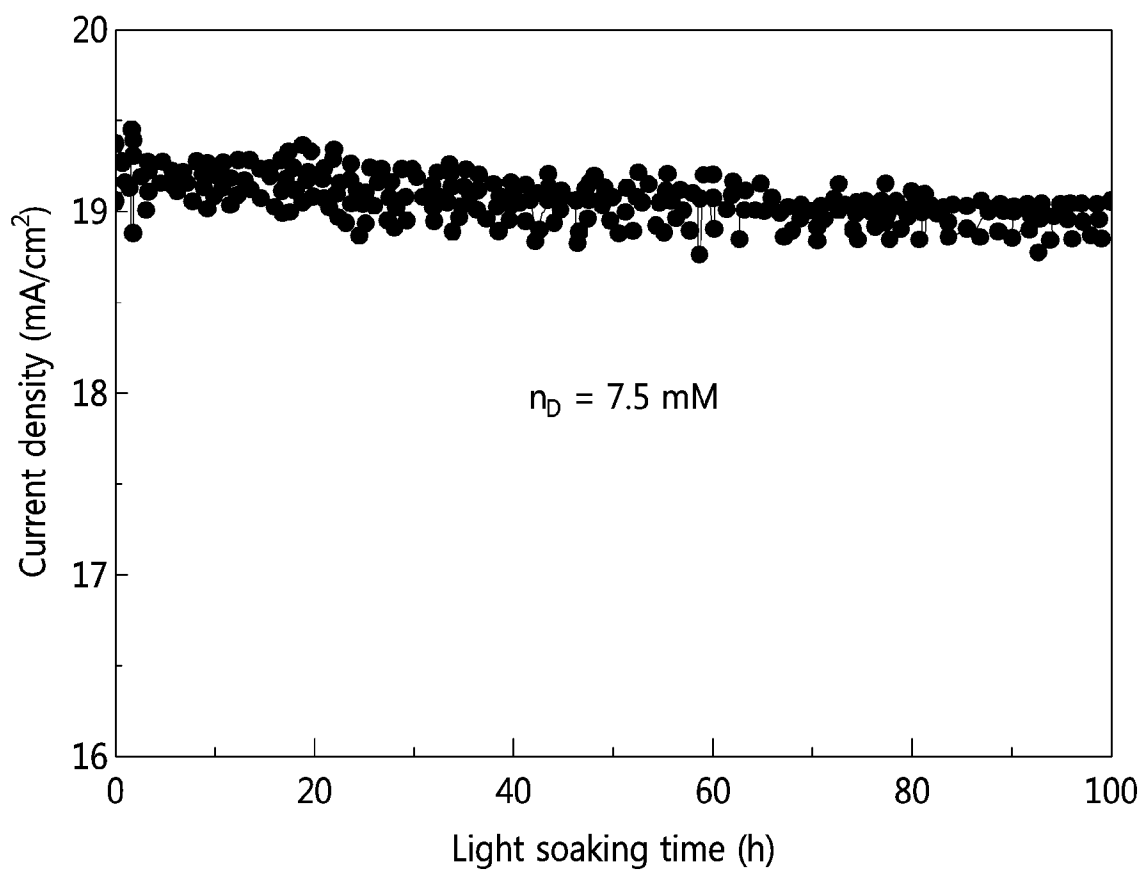
[도15e]



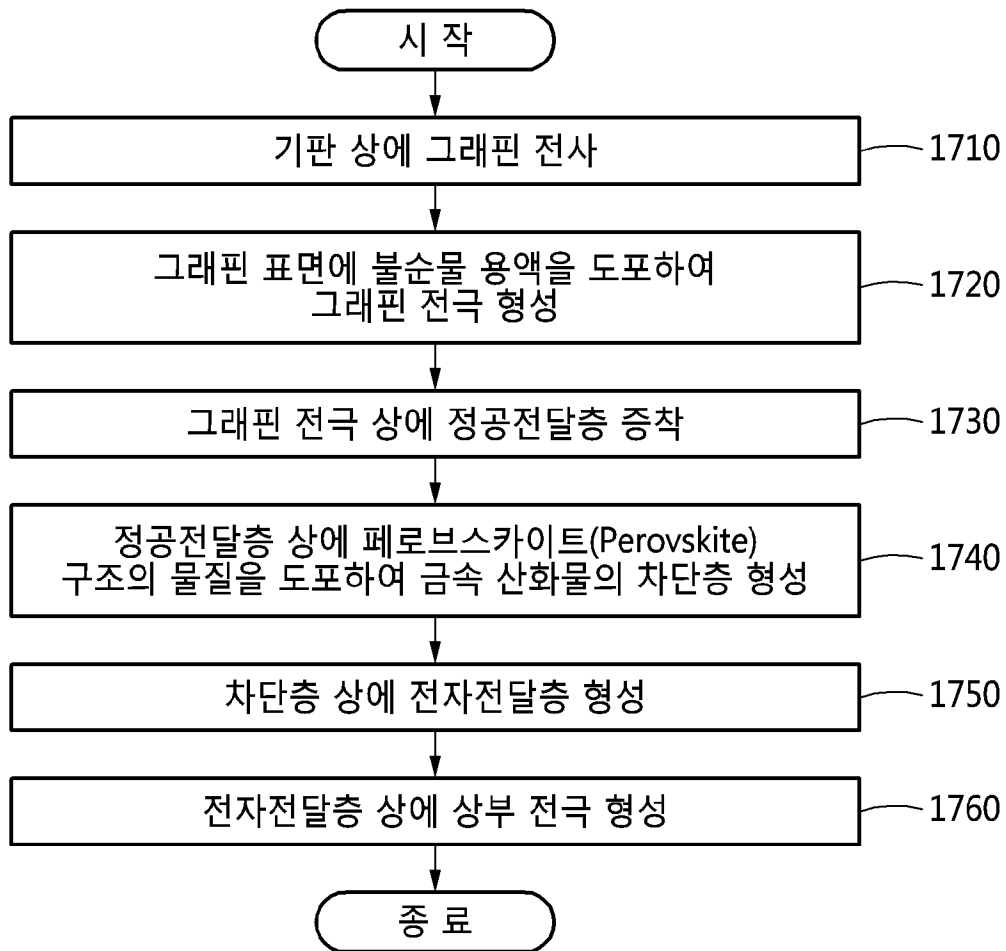
[도15f]



[도16]



[도17]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2017/002415

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L 31/0224(2006.01)i, H01L 31/0216(2006.01)i, H01L 31/18(2006.01)i, C01B 32/182(2017.01)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 31/0224; H01L 51/46; H01B 1/04; H01L 31/04; H01L 51/48; H01B 5/14; H01L 51/44; H01L 31/042; H01L 31/0216; H01L 31/18; C01B 32/182

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: graphene electrode, perovskite solar cell, hole transport layer, electron transport layer, blocking layer

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2015-191916 A (FUJIFILM CORP.) 02 November 2015 See paragraphs [0029], [0030], [0076]-[0094], [0110]-[0139] and figures 1-3.	1-16
Y	KR 10-2012-0035841 A (SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD.) 16 April 2012 See paragraphs [0072], [0095], [0109], [0123], [0128]-[0136] and claims 1, 25.	1-16
A	KR 10-1497277 B1 (RESEARCH & BUSINESS FOUNDATION SUNGKYUNKWAN UNIVERSITY) 27 February 2015 See paragraphs [0023]-[0048], claim 1 and figures 1, 2.	1-16
A	JP 2015-211213 A (NATIONAL CENTRAL UNIV.) 24 November 2015 See paragraphs [0019]-[0031] and figures 1-2B.	1-16
A	KR 10-1519703 B1 (HYUNDAI MOTOR COMPANY) 21 May 2015 See paragraphs [0037]-[0070], claim 1 and figure 3.	1-16
X	HEO, Jin Hyuck et al., "High-performance Perovskite Solar Cells with Oxide-free AuCl ₃ -doped Graphene Transparent Conducting Electrodes", 6th International Symposium on Transparent Conductive Materials, 09 October 2016 See pages 1-21.	1-16
※ The above document is the published document declaring exceptions to lack of novelty by the applicant.		



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

12 SEPTEMBER 2017 (12.09.2017)

Date of mailing of the international search report

12 SEPTEMBER 2017 (12.09.2017)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Sconsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2017/002415

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
JP 2015-191916 A	02/11/2015	CN 106104835 A EP 3125323 A1 JP 6114710 B2 US 2017-0005282 A1 WO 2015-146284 A1	09/11/2016 01/02/2017 12/04/2017 05/01/2017 01/10/2015
KR 10-2012-0035841 A	16/04/2012	EP 2439779 A2 EP 2439779 A3 EP 2439779 B1 US 2012-0080086 A1	11/04/2012 22/05/2013 07/05/2014 05/04/2012
KR 10-1497277 B1	27/02/2015	NONE	
JP 2015-211213 A	24/11/2015	EP 2940751 A2 EP 2940751 A3 TW 201540691 A TW 1474992 B US 2015-0311364 A1 US 9231136 B2	04/11/2015 25/11/2015 01/11/2015 01/03/2015 29/10/2015 05/01/2016
KR 10-1519703 B1	21/05/2015	KR 10-2014-0064247 A	28/05/2014

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

H01L 31/0224(2006.01)i, H01L 31/0216(2006.01)i, H01L 31/18(2006.01)i, C01B 32/182(2017.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

H01L 31/0224; H01L 51/46; H01B 1/04; H01L 31/04; H01L 51/48; H01B 5/14; H01L 51/44; H01L 31/042; H01L 31/0216; H01L 31/18; C01B 32/182

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: 그래핀 전극, 페로브스카이트 태양전지, 정공전달층, 전자전달층, 차단층

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	JP 2015-191916 A (FUJIFILM CORP.) 2015.11.02 단락 [0029], [0030], [0076]-[0094], [0110]-[0139] 및 도면 1-3 참조.	1-16
Y	KR 10-2012-0035841 A (삼성전자주식회사) 2012.04.16 단락 [0072], [0095], [0109], [0123], [0128]-[0136] 및 청구항 1, 25 참조.	1-16
A	KR 10-1497277 B1 (성균관대학교산학협력단) 2015.02.27 단락 [0023]-[0048], 청구항 1 및 도면 1, 2 참조.	1-16
A	JP 2015-211213 A (NATIONAL CENTRAL UNIV.) 2015.11.24 단락 [0019]-[0031] 및 도면 1-2B.	1-16
A	KR 10-1519703 B1 (현대자동차주식회사) 2015.05.21 단락 [0037]-[0070], 청구항 1 및 도면 3 참조.	1-16
X	JIN HYUCK HEO 등, `High-performance perovskite solar cells with oxide-free AuCl3-doped graphene transparent conducting electrodes`, 6th International Symposium on Transparent Conductive Materials, 2016.10.09 페이지 1-21 참조. ※ 위 문헌은 출원인이 신규성 상실의 예외로서 선언한 공지문헌임.	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

2017년 09월 12일 (12.09.2017)

국제조사보고서 발송일

2017년 09월 12일 (12.09.2017)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

이은규

전화번호 +82-42-481-3580



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
JP 2015-191916 A	2015/11/02	CN 106104835 A EP 3125323 A1 JP 6114710 B2 US 2017-0005282 A1 WO 2015-146284 A1	2016/11/09 2017/02/01 2017/04/12 2017/01/05 2015/10/01
KR 10-2012-0035841 A	2012/04/16	EP 2439779 A2 EP 2439779 A3 EP 2439779 B1 US 2012-0080086 A1	2012/04/11 2013/05/22 2014/05/07 2012/04/05
KR 10-1497277 B1	2015/02/27	없음	
JP 2015-211213 A	2015/11/24	EP 2940751 A2 EP 2940751 A3 TW 201540691 A TW 1474992 B US 2015-0311364 A1 US 9231136 B2	2015/11/04 2015/11/25 2015/11/01 2015/03/01 2015/10/29 2016/01/05
KR 10-1519703 B1	2015/05/21	KR 10-2014-0064247 A	2014/05/28