



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0008712
(43) 공개일자 2020년01월29일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 51/44 (2006.01) H01L 31/0256 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01L 51/441 (2013.01)
H01L 2031/0344 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0082697
(22) 출원일자 2018년07월17일
심사청구일자 2018년07월17일

(71) 출원인
경희대학교 산학협력단
경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732 (서천동, 경희대학교 국제캠퍼스내)
(72) 발명자
최석호
경기도 수원시 영통구 매영로 366, 726동 1103호 (영통동, 현대아파트)
(74) 대리인
김연권

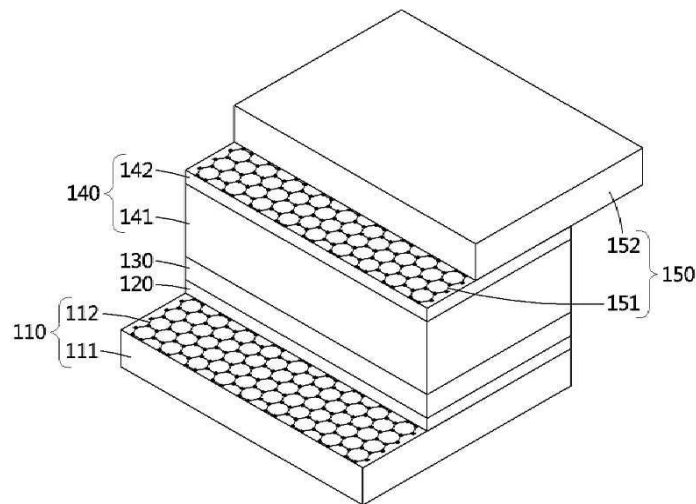
전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 발명의 명칭 반투명 및 유연 태양전지 및 그 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 반투명 및 유연 태양전지 및 그 제조 방법을 개시한다. 본 발명의 실시예에 따른 반투명 및 유연 태양전지는 N형 도펀트가 도핑된 제1 그래핀 전극; 상기 N형 도펀트가 도핑된 제1 그래핀 전극 상에 형성되는 전자 수송층; 상기 전자 수송층 상에 형성되는 광활성층; 상기 광활성층 상에 적어도 1층 이상 형성되는 정공 수송층; 및 상기 정공 수송층 상에 형성되는 P형 도펀트가 도핑된 제2 그래핀 전극을 포함하는 것을 특징으로 한다.

대표도 - 도1c



(52) CPC특허분류

Y02E 10/549 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 20180275

부처명 과학기술정보통신부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 중견연구자

연구과제명 2차원 물질의 저차원 나노구조로 구성된 다중차원 시스템의 상호작용 규명 및 응용

기 여 율 1/1

주관기관 경희대학교 산학협력단

연구기간 2017.03.01 ~ 2020.02.29

명세서

청구범위

청구항 1

N형 도펀트가 도핑된 제1 그래핀 전극;
 상기 N형 도펀트가 도핑된 제1 그래핀 전극 상에 형성되는 전자 수송층;
 상기 전자 수송층 상에 형성되는 광활성층;
 상기 광활성층 상에 적어도 1층 이상 형성되는 정공 수송층; 및
 상기 정공 수송층 상에 형성되는 P형 도펀트가 도핑된 제2 그래핀 전극
 을 포함하는 것을 특징으로 하는 반투명 및 유연 태양전지.

청구항 2

제1항에 있어서,
 상기 N형 도펀트는 상기 제1 그래핀 전극에 포함되는 단일층 그래핀(single-layer graphene) 박막으로부터 전하(charge)를 공여(donate)하고, 상기 P형 도펀트는 제2 그래핀 전극에 포함되는 단일층 그래핀 박막으로부터 전하를 수용(accept)하여, 상기 반투명 및 유연 태양전지의 각층의 계면에 축적되는 전하량을 감소시키는 것을 특징으로 하는 반투명 및 유연 태양전지.

청구항 3

제1항에 있어서,
 상기 N형 도펀트는 TETA(triethylenetetramine)이고, 상기 P형 도펀트는 TFSA(bis(trifluoromethanesulfonyl)-amide)인 것을 특징으로 하는 반투명 및 유연 태양전지.

청구항 4

제1항에 있어서,
 상기 N형 도펀트가 도핑된 제1 그래핀 전극은 단일층 그래핀 박막에 상기 N형 도펀트가 도핑되어 N형 전극으로 사용되는 동시에 DC 전도도/광학적 전도도(σ_{DC}/σ_{op})의 수치가 35 내지 500을 갖는 것을 특징으로 하는 반투명 및 유연 태양전지.

청구항 5

제1항에 있어서,
 상기 P형 도펀트 도핑된 제2 그래핀 전극은 단일층 그래핀 박막에 상기 P형 도펀트가 도핑되어 P형 전극으로 사용되는 동시에 DC 전도도/광학적 전도도(σ_{DC}/σ_{op})의 수치가 35 내지 500을 갖는 것을 특징으로 하는 반투명 및 유연 태양전지.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 반투명 및 유연 태양전지는 상기 N형 도펀트가 도핑된 제1 그래핀 전극의 하부에 형성되는 제1 기재를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 반투명 및 유연 태양전지.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 반투명 및 유연 태양전지는 상기 P형 도펀트가 도핑된 제2 그래핀 전극의 상부에 형성되는 제2 기재를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 반투명 및 유연 태양전지.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 반투명 및 유연 태양전지는 상기 N형 도펀트가 도핑된 제1 그래핀 전극의 하부에 형성되는 제1 반사층을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 반투명 및 유연 태양전지.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 반투명 및 유연 태양전지는 상기 P형 도펀트가 도핑된 제2 그래핀 전극의 상부에 형성되는 제2 반사층을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 반투명 및 유연 태양전지.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 광활성층은 페로브스카이트 구조의 물질 또는 유기 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 반투명 및 유연 태양전지.

청구항 11

제1 기재 상에 N형 도펀트가 도핑된 제1 그래핀 전극을 형성하는 단계;

상기 N형 도펀트가 도핑된 제1 그래핀 전극 상에 전자 수송층을 형성하는 단계;

상기 전자 수송층 상에 형성되는 광활성층을 형성하는 단계;

제2 기재 상에 P형 도펀트가 도핑된 제2 그래핀 전극을 형성하는 단계;

상기 P형 도펀트가 도핑된 제2 그래핀 전극 상에 적어도 1층 이상의 제1 정공 수송층을 형성하는 단계; 및

상기 광활성층 및 상기 제1 정공 수송층이 맞닿도록 접촉하여 샌드위치 구조의 반투명 및 유연 태양전지를 제조하는 단계

를 포함하는 것을 특징으로 하는 반투명 및 유연 태양전지의 제조 방법.

청구항 12

제11항에 있어서,

제1 기재 상에 N형 도펀트가 도핑된 제1 그래핀 전극을 형성하는 단계는,
 촉매 금속 기관 상에 단일층 그래핀(single-layer graphene) 박막을 합성하는 단계;
 상기 합성된 단일층 그래핀 박막을 상기 제1 기재 상에 전사하는 단계; 및
 상기 전사된 단일층 그래핀 박막 상에 0.05mM 내지 0.4mM의 농도의 N형 도펀트 용액을 도포하는 단계
 를 포함하는 것을 특징으로 하는 반투명 및 유연 태양전지의 제조 방법.

청구항 13

제11항에 있어서,
 제2 기재 상에 P형 도펀트가 도핑된 제2 그래핀 전극을 형성하는 단계는,
 촉매 금속 기관 상에 단일층 그래핀(single-layer graphene) 박막을 합성하는 단계;
 상기 합성된 단일층 그래핀 박막을 상기 제2 기재 상에 전사하는 단계; 및
 상기 전사된 단일층 그래핀 박막 상에 5mM 내지 30mM의 농도의 P형 도펀트 용액을 도포하는 단계
 를 포함하는 것을 특징으로 하는 반투명 및 유연 태양전지의 제조 방법.

청구항 14

제11항에 있어서,
 상기 광활성층을 형성하는 단계는,
 상기 광활성층 상에 적어도 1층 이상의 제2 정공 수송층을 형성하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 반
 투명 및 유연 태양전지의 제조 방법.

청구항 15

제11항에 있어서,
 상기 반투명 및 유연 태양전지의 제조 방법은,
 상기 제1 기재 상에 상기 N형 도펀트가 도핑된 제1 그래핀 전극을 형성하기 전에, 상기 제1 기재 상에 제1 반사
 층을 형성하는 단계를 진행하는 것을 특징으로 하는 반투명 및 유연 태양전지의 제조 방법.

청구항 16

제11항에 있어서,
 상기 반투명 및 유연 태양전지의 제조 방법은,
 상기 제2 기재 상에 상기 P형 도펀트가 도핑된 제2 그래핀 전극을 형성하기 전에, 상기 제2 기재 상에 제2 반사
 층을 형성하는 단계를 진행하는 것을 특징으로 하는 반투명 및 유연 태양전지의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

본 발명은 반투명 및 유연 태양전지 및 그 제조 방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 개구율이 높은 도핑된 그
 래핀 전극과 반사거울(Reflective mirror)을 포함하여 전력 변환 효율이 향상된 반투명 및 유연 태양전지 및 그

[0001]

제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

- [0003] 그래핀(graphene)이란 흑연을 의미하는 그라파이트(graphite)와 탄소(carbon)의 이중결합을 가진 분자를 뜻하는 접미사 -ene을 결합해서 만든 용어로서 육각형의 격자를 가진 탄소의 2차원적인 동소체를 의미한다. 그래핀의 무한한 평면은 원자가띠와 전도띠가 만나는 전자가 없는 에너지 영역을 보인다. 그래핀의 성질을 보다 구체적으로 살펴보면 아래와 같다.
- [0004] 그래핀층의 두께는 탄소원자 1개에 해당하는 약 0.34nm로 기존의 물질과 다른 매우 유용한 특성을 가지고 있다. 특히, 단층 그래핀 내에 캐리어 이동도는 실온에서 실리콘에 비하여 100배나 높은 최대 $20\text{만cm}^2/\text{Vs}$ 이 되어 종래 최대로 알려진 인듐 안티몬(InSb)의 $7.7\text{만cm}^2/\text{Vs}$ 를 훨씬 넘어선다. 또한 실온에서의 전기 저항치도 구리의 2/3로 작으며, $1\text{억}\sim 2\text{억A}/\text{cm}^2$ 의 전류밀도를 가져 구리에 흐르는 양의 약 100배의 전류밀도에 견딜 수 있다. 이러한 우수한 물성으로 인해, 그래핀층은 전자 소자용 재료로서 매우 높은 응용 가능성을 가지고 있으며, 트랜지스터, 레이저, 터치패널, 유기발광소자, 태양전지 또는 이차전지의 전극 등으로 응용이 가능하다.
- [0005] 그래핀을 실제로 응용하기 위하여 대면적 또는 미세 패턴을 가지는 균일한 그래핀층을 제조하여야 한다. 이를 위해서, 다양한 연구가 진행된 바 있다. 예를 들어, 기계적 박리법, 화학기상증착(CVD)법, SiC 기판의 열분해법 및 산화 그래핀법 등이 있다.
- [0006] 그러나, 그래핀층을 기판상에 전사하게 되면 기판상에 전사된 그래핀층이 외부의 물리적, 화학적 환경에 쉽게 영향을 받아 그래핀 전극 응용에 중요한 면저항이 변화될 수 있다. 면저항 변화는 투명 전극과 같은 다양한 소자를 형성하는 경우에 물성 및 대면적화를 저해하는 원인으로 작용한다. 종래에는 이러한 외부 환경 요인에 의한 면저항 변화를 차단하기 위해서 별도의 밀봉 기술을 도입해야 하는 문제점이 있었다. 그래핀의 전기전도도는 태양전지의 고 효율을 달성하는데 있어 중요한 부분이다.
- [0007] 이러한 문제점을 해결하기 위해서는 그래핀의 투과도를 유지하면서 면저항을 개선시키는 불순물을 찾는 것이 중요하며, 공기 중에서 오랜시간 노출 후에도 그래핀의 면저항을 유지 시켜주어야 한다.
- [0008] 또한, 최근 양극 또는 음극 한쪽 면에만 그래핀 전극을 이용한 태양전지에 관한 연구가 보고된 바 있으나 종래 기술의 경우, 다른 면은 금속 전극 또는 딱딱한 산화물 투명 전도성 전극(ex ITO, FTO)을 사용하여만 한다. 만약, 다른 면에 금속 전극을 사용할 경우 반투명 태양전지를 사용할 수 없다. 또한, 딱딱한 산화물 전극을 사용하여 활성층 및 전자/정공 전달층에서 흡수된 빛을 제외하고 잔여의 빛은 투과되지만, 유연 태양전지를 제작할 수 없는 단점이 있다.
- [0009] 오늘날까지 많은 연구자들은 태양전지의 효율을 1%라도 개선시키기 위해 다양한 활성층 및 전자/정공 전달층 사용함으로써 노력을 기울이고 있다.
- [0010] 이러한 종래 기술의 한계를 극복하기 위해, 본 발명은 그래핀의 투과도를 유지하면서 전기전도도를 높이는 불순물을 그래핀에 도핑하여 반투명 및 유연 태양전지를 제작하는 기술을 제공한다. 또한, 양극/음극 그래핀 전극, 활성층 및 전자/정공 전달층 지나 투과된 빛을 반사미러를 이용하여 활성층에서 재흡수 함으로서 기존 태양전지의 효율을 좀 더 극대화 할 수 있는 방법을 제시한다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0012] (특허문헌 0001) 대한민국 특허등록공보 제10-1497277호, "태양전지 및 이의 제조방법"
- (특허문헌 0002) 대한민국 특허등록공보 제10-1574658호, "페로브스카이트 기반의 3차원 태양전지 및 이의 제조방법"
- (특허문헌 0003) 대한민국 특허공개공보 제10-2015-0100216호, "페로브스카이트계 염료를 이용한 고체형 박막 태양전지 및 제조 방법"

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0013] 본 발명의 실시예는 N형 도펀트가 도핑된 제1 그래핀 전극 및 P형 도펀트가 도핑된 제2 그래핀 전극을 사용하여 가시광 및 근적외선 영역에서의 투과율을 증가시켜 반투명 및 유연 태양전지의 광전지 특성을 향상시키는 기술을 제공하고자 한다.
- [0014] 본 발명의 실시예는 제1 그래핀 전극 및 제2 그래핀 전극에 도핑되는 N형 도펀트 및 P형 도펀트의 도핑 농도를 조절하여 반투명 및 유연 태양전지의 에너지 변환 효율을 향상시키는 기술을 제공하고자 한다.
- [0015] 본 발명의 실시예는 제1 그래핀 전극의 하부에 형성되는 제1 반사층 및 제2 그래핀 전극의 상부에 형성되는 제2 반사층 중 적어도 어느 하나를 포함하여 반투명 및 유연 태양전지의 광 흡수율을 증가시켜 에너지 변환 효율을 향상시키는 기술을 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

- [0017] 본 발명의 실시예에 따른 반투명 및 유연 태양전지는 N형 도펀트가 도핑된 제1 그래핀 전극; 상기 N형 도펀트가 도핑된 제1 그래핀 전극 상에 형성되는 전자 수송층; 상기 전자 수송층 상에 형성되는 광활성층; 상기 광활성층 상에 적어도 1층 이상 형성되는 정공 수송층; 및 상기 정공 수송층 상에 형성되는 P형 도펀트가 도핑된 제2 그래핀 전극을 포함한다.
- [0018] 상기 N형 도펀트는 상기 제1 그래핀 전극에 포함되는 단일층 그래핀(single-layer graphene) 박막으로부터 전하(charge)를 공여(donate)하고, 상기 P형 도펀트는 제2 그래핀 전극에 포함되는 단일층 그래핀 박막으로부터 전하를 수용(accept)하여, 상기 반투명 및 유연 태양전지의 각층의 계면에 축적되는 전하량을 감소시킬 수 있다.
- [0019] 상기 N형 도펀트는 TETA(triethylenetetramine)이고, 상기 P형 도펀트는 TFSA(bis(trifluoromethanesulfonyl)-amide)일 수 있다.
- [0020] 상기 N형 도펀트가 도핑된 제1 그래핀 전극은 단일층 그래핀 박막에 상기 N형 도펀트가 도핑되어 N형 전극으로 사용되는 동시에 DC 전도도/광학적 전도도(σ_{DC}/σ_{op})의 수치가 35 내지 500을 가질 수 있다.
- [0021] 상기 P형 도펀트 도핑된 제2 그래핀 전극은 단일층 그래핀 박막에 상기 P형 도펀트가 도핑되어 P형 전극으로 사용되는 동시에 DC 전도도/광학적 전도도(σ_{DC}/σ_{op})의 수치가 35 내지 500을 가질 수 있다.
- [0022] 상기 반투명 및 유연 태양전지는 상기 N형 도펀트가 도핑된 제1 그래핀 전극의 하부에 형성되는 제1 기재를 더 포함할 수 있다.
- [0023] 상기 반투명 및 유연 태양전지는 상기 P형 도펀트가 도핑된 제2 그래핀 전극의 상부에 형성되는 제2 기재를 더 포함할 수 있다.
- [0024] 상기 반투명 및 유연 태양전지는 상기 N형 도펀트가 도핑된 제1 그래핀 전극의 하부에 형성되는 제1 반사층을 더 포함할 수 있다.
- [0025] 상기 반투명 및 유연 태양전지는 상기 P형 도펀트가 도핑된 제2 그래핀 전극의 상부에 형성되는 제2 반사층을 더 포함할 수 있다.
- [0026] 상기 광활성층은 페로브스카이트 구조의 물질 또는 유기 화합물을 포함할 수 있다.
- [0027] 본 발명의 실시예에 따른 반투명 및 유연 태양전지의 제조 방법은 제1 기재 상에 N형 도펀트가 도핑된 제1 그래핀 전극을 형성하는 단계; 상기 N형 도펀트가 도핑된 제1 그래핀 전극 상에 전자 수송층을 형성하는 단계; 상기 전자 수송층 상에 형성되는 광활성층을 형성하는 단계; 제2 기재 상에 P형 도펀트가 도핑된 제2 그래핀 전극을 형성하는 단계; 상기 P형 도펀트가 도핑된 제2 그래핀 전극 상에 적어도 1층 이상의 제1 정공 수송층을 형성하는 단계; 및 상기 광활성층 및 상기 제1 정공 수송층이 맞닿도록 접착하여 샌드위치 구조의 반투명 및 유연 태양전지를 제조하는 단계를 포함한다.

- [0028] 제1 기재 상에 N형 도펀트가 도핑된 제1 그래핀 전극을 형성하는 단계는, 촉매 금속 기판 상에 단일층 그래핀(single-layer graphene) 박막을 합성하는 단계; 상기 합성된 단일층 그래핀 박막을 상기 제1 기재 상에 전사하는 단계; 및 상기 전사된 단일층 그래핀 박막 상에 0.05mM 내지 0.4mM의 농도의 N형 도펀트 용액을 도포하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0029] 제2 기재 상에 P형 도펀트가 도핑된 제2 그래핀 전극을 형성하는 단계는, 촉매 금속 기판 상에 단일층 그래핀(single-layer graphene) 박막을 합성하는 단계; 상기 합성된 단일층 그래핀 박막을 상기 제2 기재 상에 전사하는 단계; 및 상기 전사된 단일층 그래핀 박막 상에 5mM 내지 30mM의 농도의 P형 도펀트 용액을 도포하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0030] 상기 광활성층을 형성하는 단계는, 상기 광활성층 상에 적어도 1층 이상의 제2 정공 수송층을 형성하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0031] 상기 반투명 및 유연 태양전지의 제조 방법은, 상기 제1 기재 상에 상기 N형 도펀트가 도핑된 제1 그래핀 전극을 형성하기 전에, 상기 제1 기재 상에 제1 반사층을 형성하는 단계를 진행할 수 있다.
- [0032] 상기 반투명 및 유연 태양전지의 제조 방법은, 상기 제2 기재 상에 상기 P형 도펀트가 도핑된 제2 그래핀 전극을 형성하기 전에, 상기 제2 기재 상에 제2 반사층을 형성하는 단계를 진행할 수 있다.

발명의 효과

- [0034] 본 발명에 따르면 N형 도펀트가 도핑된 제1 그래핀 전극 및 P형 도펀트가 도핑된 제2 그래핀 전극을 사용하여 반투명 및 유연 태양전지의 광전지의 개구율을 향상시킬 수 있다.
- [0035] 본 발명에 따르면 N형 도펀트가 도핑된 제1 그래핀 전극 및 P형 도펀트가 도핑된 제2 그래핀 전극을 사용하여 가시광 및 근적외선 영역에서의 투과율을 증가시켜 반투명 및 유연 태양전지의 광전지 특성을 향상시킬 수 있다.
- [0036] 본 발명에 따르면 제1 그래핀 전극 및 제2 그래핀 전극에 도핑되는 N형 도펀트 및 P형 도펀트의 도핑 농도를 조절하여 반투명 및 유연 태양전지의 에너지 변환 효율을 향상시킬 수 있다.
- [0037] 본 발명에 따르면 제1 그래핀 전극의 하부에 형성되는 제1 반사층 및 제2 그래핀 전극의 상부에 형성되는 제2 반사층 중 적어도 어느 하나를 포함하여 반투명 및 유연 태양전지의 광 흡수율을 증가시킴으로써, 반투명 및 유연 태양전지의 에너지 변환 효율을 향상시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0039] 도 1a는 본 발명의 실시예에 따른 반투명 및 유연 태양전지의 밴드다이아그램을 도시한 것이고, 도 1b는 본 발명의 실시예에 따른 반투명 및 유연 태양전지를 도시한 단면도이다.
- 도 1c는 제1 기재 및 제2 기재를 포함하는 본 발명의 실시예에 따른 반투명 및 유연 태양전지를 도시한 단면도이다.
- 도 2a 및 도 2b는 제1 반사층 또는 제2 반사층을 포함하지 않는 본 발명의 실시예 1에 따른 반투명 및 유연 태양전지(no mirror)에 조사되는 입사 광선을 도시한 것이고, 도 2c 및 도 2d는 제1 반사층 또는 제2 반사층을 포함하는 본 발명의 실시예 1에 따른 반투명 및 유연 태양전지(with mirror)에 조사되는 입사 광선을 도시한 것이다.
- 도 3a는 단일층 그래핀 시트 표면을 측정된 주사 전자 현미경(SEM) 이미지이고, 도 3b는 TFSA가 도핑된 단일층 그래핀 시트 표면을 측정된 주사 전자 현미경 이미지이며, 도 3c는 TETA가 도핑된 단일층 그래핀 시트 표면을 측정된 주사 전자 현미경 이미지이다.
- 도 3d는 단일층 그래핀 시트, TFSA가 도핑된 단일층 그래핀 시트 및 TETA가 도핑된 단일층 그래핀 시트의 엑스선광전자분광법(X-ray photoelectron spectroscopy; XPS) 측정 결과를 도시한 그래프이고, 도 3e는 라만 스펙트럼(Raman spectra)을 도시한 그래프이다.

도 3f는 단일층 그래핀 시트, TFSA가 도핑된 단일층 그래핀 시트 및 TETA가 도핑된 단일층 그래핀 시트의 일함수(work function) 및 이동도(mobility)를 도시한 그래프이고, 도 3g는 파장(wavelength)에 따른 투과율(transmittance)을 도시한 그래프이며, 도 3h는 면저항(R_s)을 도시한 그래프이고, 도 3i는 시간(time evolution)에 따른 면저항을 도시한 그래프이다.

도 4a는 PEDOT:PSS/TFSA-GR 적층체의 단면을 측정된 주사 전자 현미경 이미지이고, 도 4b는 PTAA/MAPbI₃/ZnO/TETA-GR 적층체의 단면을 측정된 주사 전자 현미경 이미지이다.

도 5a, 도 5b 및 도 6은 본 발명의 실시예 1 및 2에 따른 반투명 및 유연 태양전지를 도시한 실제 이미지이다.

도 7a는 PEDOT:PSS/TFSA-GR 적층체, PTAA/MAPbI₃/ZnO/TETA-GR 적층체 및 본 발명의 실시예 1에 따른 반투명 및 유연 태양전지의 파장에 따른 흡광도(absorbance)를 도시한 그래프이다.

도 7b는 TFSA-GR로부터 입사 광이 조사된 본 발명의 실시예 1에 따른 반투명 및 유연 태양전지 및 TETA-GR로부터 입사 광이 조사된 본 발명의 실시예 1에 따른 반투명 및 유연 태양전지의 전압에 따른 전류 밀도를 도시한 그래프이고, 도 7c는 개방 회로 전압(V_{oc} , open-circuit voltage)의 평균 및 편차를 도시한 그래프이며, 도 7d는 단락 전류 밀도의 평균 및 편차를 도시한 그래프이고, 도 7e는 충전율(FF, fill factor)의 평균 및 편차를 도시한 그래프이며, 도 7f는 광전 변환 효율의 평균 및 편차를 도시한 그래프이다.

도 7g는 도핑되지 않은 제1 그래핀 전극 및 제2 그래핀 전극을 포함(GR/GR)하는 반투명 및 유연 태양전지의 전압에 따른 전류 밀도를 도시한 그래프이고, 도 7h는 도핑되지 않은 제1 그래핀 전극 및 TFSA가 도핑된 제2 그래핀 전극을 포함(TFSA-GR/GR)하는 반투명 및 유연 태양전지의 전압에 따른 전류 밀도를 도시한 그래프이며, 도 7i는 TETA가 도핑된 제1 그래핀 전극 및 도핑되지 않은 제2 그래핀 전극을 포함(GR/TETA-GR)하는 반투명 및 유연 태양전지의 전압에 따른 전류 밀도를 도시한 그래프이다.

도 7j는 본 발명의 실시예 1에 따른 반투명 및 유연 태양전지의 파장에 따른 투과율을 도시한 그래프이다.

도 8a는 제1 반사층 또는 제2 반사층을 포함하지 않고, TFSA-GR으로부터 입사 광선이 조사된 본 발명의 실시예 1에 따른 반투명 및 유연 태양전지(TFSA(without)), 제1 반사층 또는 제2 반사층을 포함하지 않고, TETA-GR으로부터 입사 광선이 조사된 본 발명의 실시예 1에 따른 반투명 및 유연 태양전지(TETA(without)), 제1 반사층을 포함하고, TFSA-GR으로부터 입사 광선이 조사된 본 발명의 실시예 1에 따른 반투명 및 유연 태양전지(TFSA(with)) 및 제2 반사층을 포함하고, TETA-GR으로부터 입사 광선이 조사된 본 발명의 실시예 1에 따른 반투명 및 유연 태양전지(TETA(with))의 파장에 따른 외부양자효율(EQE, external quantum efficiency) 및 단락 전류 밀도를 도시한 그래프이다.

도 8b는 제1 반사층을 포함하고, TFSA-GR으로부터 입사 광선이 조사된 본 발명의 실시예 1에 따른 반투명 및 유연 태양전지(TFSA(with)) 및 제2 반사층을 포함하고, TETA-GR으로부터 입사 광선이 조사된 본 발명의 실시예 1에 따른 반투명 및 유연 태양전지(TETA(with))의 전압에 따른 단락 전류 밀도를 도시한 그래프이다.

도 8c는 제1 반사층 또는 제2 반사층의 반사율 스펙트럼(Reflectance spectrum) 및 실제 이미지를 도시한 것이다.

도 9a는 내측 벤딩(inner bending) 시의 본 발명의 실시예 1에 따른 반투명 및 유연 태양전지의 노멀라이즈 광전 변환 효율(normalized PCE)을 도시한 그래프이고, 도 9b는 외측 벤딩(outer bending) 시의 본 발명의 실시예 1에 따른 반투명 및 유연 태양전지의 노멀라이즈 광전 변환 효율 광전 변환 효율을 도시한 그래프이며, 도 9c는 내측 벤딩 시의 본 발명의 실시예 1에 따른 반투명 및 유연 태양전지의 전압에 따른 전류 밀도를 도시한 그래프이고, 도 9d는 외측 벤딩 시의 본 발명의 실시예 1에 따른 반투명 및 유연 태양전지의 전압에 따른 전류 밀도를 도시한 그래프이다.

도 9e는 1000번의 벤딩 사이클을 통한 본 발명의 실시예 1에 따른 반투명 및 유연 태양전지의 전압에 따른 전류 밀도를 도시한 그래프이고, 도 9f는 외측 벤딩의 벤딩 사이클에 따른 노멀라이즈 광전 변환 효율(normalized PCE)를 도시한 그래프이다.

도 10a는 PEDOT:PSS, ZnO 및 P3HT:PCBM의 투과율 스펙트럼 및 P3HT:PCBM의 흡수율 스펙트럼을 도시한 그래프이다.

도 10b는 도핑되지 않은 그래핀(Pristine), TFSA-GR(TFSA) 및 TETA-GR(TETA)의 투과율 스펙트럼을 도시한 그래프이다.

도 10c는 도핑되지 않은 그래핀(Pristine), TFSA-GR(TFSA) 및 TETA-GR(TETA)의 먼저항 및 일함수를 도시한 그래프이다.

도 11a는 TFSA-GR(TFSA/GR) 및 TETA-GR(TFSA/GR) 측면으로부터 입사 광선이 조사된 본 발명의 실시예 2에 따른 반투명 및 유연 태양전지의 전압에 따른 전류 밀도를 도시한 그래프이고, 도 11b는 일반적인 유연한 유기 태양전지의 전송 스펙트럼(Transmission spectrum)을 도시한 그래프이다.

도 12a는 TFSA-GR에서 입사 광선이 조사된 본 발명의 실시예 2에 따른 반투명 및 유연 태양전지, TETA-GR에서 입사 광선이 조사된 본 발명의 실시예 2에 따른 반투명 및 유연 태양전지, TFSA-GR에서 입사 광선이 조사되고 제1 반사층을 포함하는 본 발명의 실시예 2에 따른 반투명 및 유연 태양전지 및 TETA-GR에서 입사 광선이 조사되고 제2 반사층을 포함하는 본 발명의 실시예 2에 따른 반투명 및 유연 태양전지의 외부양자효율을 도시한 그래프이고, 도 12b는 TFSA-GR 및 TETA-GR에서 입사 광선이 조사되고 반사층을 포함하는 본 발명의 실시예 2에 따른 반투명 및 유연 태양전지의 전압에 따른 전류 밀도를 도시한 그래프이고, 도 12c는 도핑되지 않은 그래핀의 상하부에서 입사 광선이 조사된 태양전지의 전압에 따른 전류 밀도를 도시한 것이다.

도 13a는 내측 벤딩(inner bending)에 따른 본 발명의 실시예 2에 따른 반투명 및 유연 태양전지의 노멀라이즈 광전 변환 효율(normalized PCE)을 도시한 그래프이고, 도 13b는 외측 벤딩(outer bending)에 따른 본 발명의 실시예 2에 따른 반투명 및 유연 태양전지의 노멀라이즈 광전 변환 효율 광전 변환 효율을 도시한 그래프이다.

도 14a는 도핑되지 않은 그래핀(Pristine)의 원자힘현미경(AFM) 이미지 및 높이 프로파일(height profiles)을 도시한 이미지이고, 도 14b는 TFSA-GR(TFSA)의 원자힘현미경 이미지 및 높이 프로파일을 도시한 이미지이며, 도 14c는 TETA-GR(TETA)의 원자힘현미경 이미지 및 높이 프로파일을 도시한 이미지이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0040] 이하 첨부 도면들 및 첨부 도면들에 기재된 내용들을 참조하여 본 발명의 실시예를 상세하게 설명하지만, 본 발명이 실시예에 의해 제한되거나 한정되는 것은 아니다.
- [0041] 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.
- [0042] 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.
- [0043] 또한, '또는'이라는 용어는 배타적 논리합 'exclusive or'이기보다는 포함적인 논리합 'inclusive or'를 의미한다. 즉, 달리 언급되지 않는 한 또는 문맥으로부터 명확하지 않는 한, 'x가 a 또는 b를 이용한다'라는 표현은 포함적인 자연 순열들(natural inclusive permutations) 중 어느 하나를 의미한다.
- [0044] 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.
- [0045] 아래 설명에서 사용되는 용어는, 연관되는 기술 분야에서 일반적이고 보편적인 것으로 선택되었으나, 기술의 발달 및/또는 변화, 관례, 기술자의 선호 등에 따라 다른 용어가 있을 수 있다. 따라서, 아래 설명에서 사용되는 용어는 기술적 사상을 한정하는 것으로 이해되어서는 안 되며, 실시예들을 설명하기 위한 예시적 용어로 이해되어야 한다.
- [0046] 또한, 특정한 경우는 출원인이 임의로 선정한 용어도 있으며, 이 경우 해당되는 설명 부분에서 상세한 그 의미를 기재할 것이다. 따라서 아래 설명에서 사용되는 용어는 단순한 용어의 명칭이 아닌 그 용어가 가지는 의미와 명세서 전반에 걸친 내용을 토대로 이해되어야 한다.
- [0047] 한편, 제1, 제2 등의 용어는 다양한 구성 요소들을 설명하는데 사용될 수 있지만, 구성 요소들은 용어들에 의하여 한정되지 않는다. 용어들은 하나의 구성 요소를 다른 구성 요소로부터 구별하는 목적으로만 사용된다.
- [0048] 또한, 막, 층, 영역, 구성 요청 등의 부분이 다른 부분 "위에" 또는 "상에" 있다고 할 때, 다른 부분의 바로 위에 있는 경우뿐만 아니라, 그 중간에 다른 막, 층, 영역, 구성 요소 등이 개재되어 있는 경우도 포함한다.

- [0049] 다른 정의가 없다면, 본 명세서에서 사용되는 모든 용어(기술 및 과학적 용어를 포함)는 본 발명이 속하는 기술 분야에서 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.
- [0050] 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.
- [0052] 도 1a는 본 발명의 실시예에 따른 반투명 및 유연 태양전지의 밴드다이아그램을 도시한 것이고, 도 1b는 본 발명의 실시예에 따른 반투명 및 유연 태양전지를 도시한 단면도이다.
- [0053] 도 1a 및 도 1b는 제1 정공 수송층(142) 및 제2 정공 수송층(141)을 포함하는 본 발명의 실시예에 따른 반투명 및 유연 태양전지를 도시하고 있으나, 이에 제한되지 않고, 본 발명의 실시예에 따른 반투명 및 유연 태양전지는 단일의 정공 수송층(141 또는 142)을 포함할 수도 있다.
- [0054] 본 발명의 실시예에 따른 반투명 및 유연 태양전지는 N형 도펀트가 도핑된 제1 그래핀 전극(110), N형 도펀트가 도핑된 제1 그래핀 전극(110) 상에 형성되는 전자 수송층(120), 전자 수송층(120) 상에 형성되고, 광활성층(130), 광활성층(130) 상에 형성되는 적어도 1층 이상 형성되는 정공 수송층(141, 142) 및 정공 수송층(141, 142) 상에 형성되는 P형 도펀트가 도핑된 제2 그래핀 전극(150)을 포함한다.
- [0055] 도 1a를 참조하면, 반투명 및 유연 태양전지는 태양광이 입사되면 광양자가 광활성층(130)에 흡수되고, 광활성층(130) 내의 광흡수물 분자는 기저 상태에서 여기 상태로 전자 전이하여 전자-정공 쌍을 만들며, 여기 상태의 전자는 반도체 미립자 계면의 전도대(conduction band)로 주입될 수 있다.
- [0056] 주입된 전자는 전자 수송층(120)을 통해 N형 도펀트가 도핑된 제1 그래핀 전극(110)로 전달되고, 이후 외부 회로를 통해 대향하고 있는 P형 도펀트가 도핑된 제2 그래핀 전극(120)으로 이동할 수 있다.
- [0057] 한편, 전자 전이 결과 산화된 광흡수물 분자는 정공 수송층(141, 142) 내의 산화-환원 커플의 이온에 의해 환원되고, 산화된 이온은 전하 중성(charge neutrality)을 이루기 위해 P형 도펀트가 도핑된 제2 그래핀 전극(120)의 계면에 도달한 전자와 환원 반응함으로써 태양전지가 작동될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0058] 따라서, 광활성층(130) 내에서 생성된 전자 및 정공은 광활성층(130)의 양측에 형성된 전극(양극 및 음극)으로 원활하게 추출되어야 하나, 그래핀을 전극으로 사용되는 종전의 태양전지는 광활성층(130)에서 생성된 전자 및 정공이 양극 및 음극으로 원활히 추출되지 않아, 양극 및 음극 사이에 형성된 층들의 계면에서 정공 및 전자가 축적되어 광전 변환 효율이 감소되는 문제가 있다.
- [0059] 그러나, 본 발명의 실시예에 따른 반투명 및 유연 태양전지는 N형 도펀트가 도핑된 제1 그래핀 전극(110) 및 P형 도펀트가 도핑된 제2 그래핀 전극(120)을 양극 및 음극으로 사용함으로써, 광활성층(130)에서 형성된 정공 및 전자가 제1 그래핀 전극(110) 및 제2 그래핀 전극(120)으로 원활히 이동되어 광전 변환 효율을 보다 향상시킬 수 있다.
- [0060] 또한, 본 발명의 실시예에 따른 반투명 및 유연 태양전지는 N형 도펀트가 도핑된 제1 그래핀 전극(110) 및 P형 도펀트가 도핑된 제2 그래핀 전극(120)을 사용함으로써, 가시광 및 근적외선 영역에서의 투과율을 증가시켜 광전지 특성을 향상시킬 수 있다.
- [0061] 이하에서는, 도 1b를 참조하여, 본 발명의 실시예에 따른 반투명 및 유연 태양전지를 보다 상세히 설명하기로 한다.
- [0062] 본 발명의 실시예에 따른 반투명 및 유연 태양전지는 N형 도펀트가 도핑된 제1 그래핀 전극(110)을 포함한다.
- [0063] 도핑되지 않은 초기 그래핀 박막의 일함수는 4.5eV를 나타내나, 본 발명의 실시예에 따른 반투명 및 유연 태양전지의 N형 도펀트가 도핑된 제1 그래핀 전극(110)은 4.5eV의 일함수를 갖는 초기 그래핀 박막(바람직하게는 단일층 그래핀 박막)에 N형 도펀트를 도핑함으로써, 초기 그래핀 박막의 일함수를 감소시켜 N형 전극으로 사용될

수 있다.

- [0064] N형 도펀트가 도핑된 제1 그래핀 전극(110)은 단일층 그래핀 박막에 일반적으로 사용되는 모든 N형 도펀트가 제한 없이 도핑될 수 있고, 바람직하게는, N형 도펀트로 TETA(triethylenetetramine)일 수 있다.
- [0065] N형 도펀트가 도핑된 제1 그래핀 전극(110)의 도핑 농도는 N형 도펀트의 농도를 조절하여 제어할 수 있고, N형 도펀트가 도핑된 제1 그래핀 전극(110)은 N형 도펀트의 농도에 비례하여 투과율 및 면저항은 감소될 수 있다.
- [0066] 박막은 면저항의 수치가 낮을수록 전기전도도가 높은 것을 의미라고, 광투과도가 높을수록 투명한 특성을 나타낸다. 따라서, 투명전극을 사용하기 위해서는 DC 전도도/광학적 전도도(σ_{DC}/σ_{op})의 수치가 35 이상의 값을 가져야 한다.
- [0067] 보다 구체적으로, 투명 전도성 전극으로서의 상용화 가능성은 하기 [수식 1]로 계산될 수 있다.
- [0068] [수식 1]
- [0069]
$$T = (1 + (Z_0/2R_s)(\sigma_{op}/\sigma_{DC}))^{-2}$$
- [0070] 이 때, T는 투과도를 의미하고, R_s 는 면저항을 의미하며, Z_0 는 자유 공간 임피던스를 의미하고, σ_{op} 는 광학적 전도도를 의미하며, σ_{DC} 는 DC 전도도를 의미한다.
- [0071] 본 발명의 실시예에 따른 반투명 및 유연 태양전지에 포함되는 N형 도펀트가 도핑된 제1 그래핀 전극(110)은 단일층 그래핀 박막에 N형 도펀트를 도핑하여 형성함으로써, DC 전도도/광학적 전도도(σ_{DC}/σ_{op})의 수치가 35 내지 500의 값을 갖기 때문에, 산업적으로 사용 가능하다.
- [0072] 바람직하게는, 본 발명의 실시예에 따른 반투명 및 유연 태양전지는 N형 도펀트로 사용되는 TETA 도펀트가 단일층 그래핀 박막에 0.05mM 내지 0.4mM의 농도로 도핑됨으로써, DC 전도도/광학적 전도도(σ_{DC}/σ_{op})의 수치가 35 내지 500의 값을 가질 수 있다.
- [0073] 또한, N형 도펀트의 도핑 농도가 0.05mM 이하이면, 단일층 그래핀 박막에 N형 도펀트가 충분히 도핑되지 않아 제1 그래핀 전극(110)의 면저항을 충분히 감소시키지 못하는 문제가 있어, 태양전지의 효율을 극대화 할 수가 없다. 반면, N형 도펀트의 도핑 농도가 0.4mM를 초과하면 면저항은 더 이상 감소하지 않는 반면 N형 도펀트가 도핑된 제1 그래핀 전극(110)의 투과율이 감소되는 문제가 있다. 따라서 투과되는 빛의 감소로 인해 최적화된 태양전지의 효율을 얻을 수가 없다.
- [0074] 따라서, 바람직하게는 0.05mM 내지 0.4mM의 농도로 TETA 도펀트가 도핑된 제1 그래핀 전극(110)은 가시광 및 근적외선 영역에서의 높은 투과율을 갖는 동시에 $193\Omega/\text{sq}$ 내지 $231\Omega/\text{sq}$ 의 면저항을 가질 수 있다.
- [0075] N형 도펀트가 도핑된 제1 그래핀 전극(110)의 N형 도펀트는 단일층 그래핀(single-layer graphene) 박막으로부터 전하(charge)를 공여(donate)하여 반투명 및 유연 태양전지의 각층(제1 그래핀 전극(110)/전자 수송층(120)/광활성층(130)/정공수송층(140)/제2 그래핀 전극(150))의 계면에서 축적되는 전하량을 감소시킬 수 있다.
- [0076] 본 발명의 실시예에 따른 반투명 및 유연 태양전지는 N형 도펀트가 도핑된 제1 그래핀 전극(110) 상에 형성되는 전자 수송층(120)을 포함한다.
- [0077] 전자 수송층(120)은 티타늄디옥사이드(TiO_2), 징크옥사이드(ZnO) 및 알루미늄 도핑된 징크옥사이드(Al-doped ZnO), 틴다이옥사이드(SnO_2) 및 세슘 카보네이트(Cs_2CO_3) 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [0078] 전자 수송층(120)은 드랍-캐스팅(drop casting), 스핀 코팅(Spin-coating), 슬릿 다이 코팅(Slit dye coating), 잉크젯 프린팅(Ink-jet printing), 스프레이 코팅(spray coating) 및 딥 코팅(dip coating) 중 어느 하나의 방법으로 형성될 수 있고, 바람직하게는, 정공 수송층(140)은 드랍-캐스팅(drop casting)으로 형성될 수 있다.
- [0079] 본 발명의 실시예에 따른 반투명 및 유연 태양전지는 전자 수송층(120) 상에 형성되고, 광활성층(130)을 포함한다.
- [0080] 광활성층(130)은 광기전 현상(photovoltaic)에 의하여 전기를 발생시키는 층으로, 광활성층(130)은 페로브스카이트 구조의 물질 또는 유기 화합물을 포함할 수 있다.

- [0081] 따라서, 광활성층(130)은 태양광을 흡수하여 전자-정공 쌍을 생성하고, 물질 고유의 특성에 의존한 밴드갭 또는 입자의 크기가 작은 경우 양자 구속 효과(quantum-confinement effect)에 의해 나노입자 크기에 따라 물질 고유의 특성으로부터 변화된 밴드갭 에너지를 가질 수 있다.
- [0082] 페로브스카이트 구조의 물질은 AMX_3 화학식의 결정구조를 갖고, 부도체, 반도체, 도체의 성질은 물론 초전도 현상까지 보이는 특별한 구조의 물질로서, 광전 물질로 사용될 수 있다.
- [0083] A는 유기물질로서, 예를 들어 메틸암모늄(CH_3NH_3), 폼아미디니움($NH_2CH=NH_2$) 또는 무기물질(예를 들어 세슘(Cs))이 사용될 수 있다.
- [0084] M은 금속물질로서, 예를 들어 Pb, Sn, Cu, Ni, Bi, Co, Fe, Mn, Cr, Cd, Ge 및 Yb 중 적어도 어느 하나의 2가의 전이 금속물질을 포함할 수 있다. 바람직하게는, M 물질로서는 Pb, Bi 또는 Cd이 다른 물질들에 비해 보다 바람직한 물질로 사용될 수 있다.
- [0085] X는 할로젠물질로서, 예를 들어 $I_xBr_{(1-x)}$, $I_xCl_{(1-x)}$ 및 $Br_xCl_{(1-x)}$ ($0.2 \leq x \leq 1$ 인 실수) 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [0086] 바람직하게는, 페로브스카이트 구조의 물질은 $(CH_3NH_3)PbI_3$ 이 사용될 수 있고,
- [0087] 본 발명의 실시예에 따른 반투명 및 유연 태양전지는 페로브스카이트 구조의 물질을 광활성층(130)으로 사용함으로써, 광전 특성이 우수하다.
- [0088] 또한, 유기 화합물은 정공수용체와 전자수용체가 혼합된 벌크 이종접합 구조를 가질 수 있고, 정공수용체는 전기 전도성 고분자 또는 유기 저분자 반도체 물질 등과 같은 유기 반도체를 포함할 수 있다.
- [0089] 전기 전도성 고분자는 폴리티오펜(polythiophene), 폴리페닐렌비닐렌(polyphenylenevinylene), 폴리플루오렌(polyfulorene) 및 폴리피롤(polypyrrole) 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있고, 유기 저분자 반도체 물질은 펜타센(pentacene), 안트라센(anthracene), 테트라센(tetracene), 퍼틸렌(perylene) 및 올리고티오펜(oligothiophene) 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [0090] 바람직하게는, 정공수용체는 폴리-3-헥실티오펜(poly-3-hexylthiophene; P3HT), 폴리-3-옥틸티오펜(poly-3-octylthiophene; P3OT), 폴리파라페닐렌비닐렌(poly-p-phenylenevinylene; PPV), 폴리(9,9'-디옥틸플루오렌)(poly(9,9'-dioctylfluorene)), 폴리(2-메톡시-5-(2-에틸-헥실옥시)-1,4-페닐렌비닐렌)(poly(2-methoxy-5-(2-ethyl-hexyloxy)-1,4-phenylenevinylene; MEH-PPV) 및 폴리(2-메틸-5-(3', 7' -디메틸옥틸옥시)-1,4-페닐렌비닐렌)(poly(2-methyl-5-(3', 7' -dimethyloctyloxy)-1,4-phenylene vinylene; MDMOPPV) 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [0091] 전자수용체는 풀러렌(fullerene, C60), C70, C76, C78, C80, C82, C84 등의 풀러렌 유도체, CdS, CdSe, CdTe 및 ZnSe 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [0092] 바람직하게는, 전자수용체는 (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), (6,6)-티에닐-C61-부티릭에시드 메틸에스테르((6,6)-thienyl-C61-butyric acid methyl ester; ThCBM) 및 탄소나노튜브 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [0093] 광활성층(130)은 정공수용체로서 P3HT와 전자수용체로서 PCBM의 혼합물을 포함하는 것이 더욱 바람직하고, 이때 P3HT와 PCBM의 혼합 중량 비율은 1:0.1 내지 1:2일 수 있다.
- [0094] 또한, 본 발명의 실시예에 따른 반투명 및 유연 태양전지는 광활성층(130)을 사용함으로써, 흡광도를 증가시켜 반투명 및 유연 태양전지의 광전류를 향상시킬 수 있다.
- [0095] 본 발명의 실시예에 따른 반투명 및 유연 태양전지는 광활성층(130) 상에 적어도 1층 이상 형성되는 정공 수송층(140, 141, 142)을 포함한다.
- [0096] 예를 들면, 정공 수송층(140, 141, 142)은 광활성층(130)으로 페로브스카이트 구조의 물질이 사용되는 페로브스카이트 태양전지의 경우, 제1 정공 수송층(142) 및 제2의 정공 수송층(141)을 포함할 수 있고, 광활성층(130)으로 유기 화합물이 사용되는 유기 태양전지의 경우, 제1 정공 수송층(141 또는 142)만 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

- [0097] 정공 수송층(140)은 PTAA(poly(triarylamine)), spiro-MeOTAD(2,2',7'-tetrakis-(N,N-di-p-methoxyphenyl-amine)-9,9'spirobifluorene), P3HT(poly[3-hexylthiophene]), MDMO-PPV(poly[2-methoxy-5-(3',7'-dimethyloctyloxy)]-1,4-phenylene vinylene), MEH-PPV(poly[2-methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)-p-phenylene vinylene]), P3OT(poly(3-octylthiophene)), P3DT(poly(3-decylthiophene)), P3DDT(poly(3-dodecylthiophene)), PPV(poly(p-phenylene vinylene)), TFB(poly(9,9'-dioctylfluorene-co-N-(4-butylphenyl)diphenylamine)), PCPDTBT(poly[2,1,3-benzothiadiazole-4,7-diyl[4,4-bis(2-ethylhexyl-4H-cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophene-2,6-diyl)])), Si-PCPDTBT(poly[(4,4'-bis(2-ethylhexyl)dithieno[3,2-b:2',3'-d]silole)-2,6-diyl-alt-(2,1,3-benzothiadiazole)-4,7-diyl]), PBDTTPD(poly((4,8-diethylhexyloxy)benzo([1,2-b:4,5-b']dithiophene)-2,6-diyl)-alt-((5-octylthieno[3,4-c]pyrrole-4,6-dione)-1,3-diyl)), PFDTBT(poly[2,7-(9-(2-ethylhexyl)-9-hexyl-fluorene)-alt-5,5-(4',7'-di-2-thienyl-2',1',3'-benzothiadiazole)]), PFO-DBT(poly[2,7-9,9-(dioctyl-fluorene)-alt-5,5-(4',7'-di-2-thienyl-2',1',3'-benzothiadiazole)]), PSiFDTBT(poly[(2,7-dioctylsilafluorene)-2,7-diyl-alt-(4,7-bis(2-thienyl)-2,1,3-benzothiadiazole)-5,5'-diyl]), PSBTBT(poly[(4,4'-bis(2-ethylhexyl)dithieno[3,2-b:2',3'-d]silole)-2,6-diyl-alt-(2,1,3-benzothiadiazole)-4,7-diyl]), PCDTBT(poly[[9-(1-octylnonyl)-9H-carbazole-2,7-diyl]-2,5-thiophenediyl-2,1,3-benzothiadiazole-4,7-diyl-2,5-thiophenediyl]), PFB(poly(9,9'-dioctylfluorene-co-bis(N,N'-(4-butylphenyl))bis(N,N'-phenyl-1,4-phenylene)diamine)), F8BT(poly(9,9'-dioctylfluorene-co-benzothiadiazole)), PEDOT (poly(3,4-ethylenedioxythiophene)), PEDOT:PSS(poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate)) 및 poly(4-butylphenyl-diphenyl-amine) 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [0098] 바람직하게는, 광활성층(130)으로 페로브스카이트 구조의 물질이 사용되는 페로브스카이트 태양전지의 경우, 제1 정공 수송층(142)은 PTAA를 포함할 수 있으며, 제2의 정공 수송층(141)은 PEDOT:PSS를 포함할 수 있고, 광활성층(130)으로 유기 화합물이 사용되는 유기 태양전지의 경우, 제1 정공 수송층(141 또는 142)은 PEDOT:PSS를 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0099] 정공 수송층(140, 141, 142)은 드랍-캐스팅(drop casting), 스핀 코팅(Spin-coating), 슬릿 다이 코팅(Slit dye coating), 잉크젯 프린팅(Ink-jet printing), 스프레이 코팅(spray coating) 및 딥 코팅(dip coating) 중 어느 하나의 방법으로 형성될 수 있고, 바람직하게는, 정공 수송층(140)은 드랍-캐스팅(drop casting)으로 형성될 수 있다.
- [0100] 본 발명의 실시예에 따른 반투명 및 유연 태양전지는 정공 수송층(140) 상에 형성되는 P형 도펀트가 도핑된 제2 그래핀 전극(150)을 포함한다.
- [0101] 도핑되지 않은 초기 그래핀 박막(바람직하게는 단일층 그래핀 박막)의 일함수는 4.5eV를 나타내나, 본 발명의 실시예에 따른 반투명 및 유연 태양전지의 P형 도펀트가 도핑된 제2 그래핀 전극(150)은 4.5eV의 일함수를 갖는 초기 그래핀 박막에 P형 도펀트를 도핑함으로써, 초기 그래핀 박막의 일함수를 증가시켜 P형 전극으로 사용될 수 있다.
- [0102] P형 도펀트가 도핑된 제2 그래핀 전극(150)은 단일층 그래핀 박막에 일반적으로 사용되는 모든 P형 도펀트가 제한 없이 도핑될 수 있고, 바람직하게는 P형 도펀트로는 TFSA(bis(trifluoromethanesulfonyl)-amide)일 수 있다.
- [0103] P형 도펀트가 도핑된 제2 그래핀 전극(150)의 도핑 농도는 P형 도펀트의 농도를 조절하여 제어할 수 있고, P형 도펀트가 도핑된 제2 그래핀 전극(150)은 P형 도펀트의 농도에 비례하여 투과율 및 면저항은 감소될 수 있다.
- [0104] 박막은 면저항의 수치가 낮을수록 전기전도도가 높은 것을 의미하고, 광투과도가 높을수록 투명한 특성을 나타낸다. 따라서, 투명전극을 사용하기 위해서는 DC 전도도/광학적 전도도(σ_{DC}/σ_{op})의 수치가 35 이상의 값을 가져야 한다.
- [0105] 본 발명의 실시예에 따른 반투명 및 유연 태양전지에 포함되는 P형 도펀트가 도핑된 제2 그래핀 전극(150)은 단일층 그래핀 박막에 P형 도펀트를 도핑하여 형성함으로써, DC 전도도/광학적 전도도(σ_{DC}/σ_{op})의 수치가 35 내지 500의 값을 갖기 때문에, 산업적으로 사용 가능하다.
- [0106] 바람직하게는, 본 발명의 실시예에 따른 반투명 및 유연 태양전지는 P형 도펀트로 사용되는 TFSA가 단일층 그래핀 박막에 5 mM 내지 30 mM의 농도로 도핑됨으로써, DC 전도도/광학적 전도도(σ_{DC}/σ_{op})의 수치가 35 내지 500

의 값을 가질 수 있다.

- [0107] P형 도펀트의 도핑 농도가 5mM 이하이면, 단일층 그래핀 박막에 P형 도펀트가 충분히 도핑되지 않아 P형 도펀트가 도핑된 제2 그래핀 전극(150)의 면저항을 충분히 감소 시키지 못하는 문제가 있고, P형 도펀트의 도핑 농도가 30mM를 초과하면 면저항은 더 이상 감소하지 않는 반면 P형 도펀트가 도핑된 제2 그래핀 전극(150)의 투과율이 감소되는 문제가 있다.
- [0108] 따라서, 바람직하게는 5 mM 내지 30 mM의 농도로 p형 도펀트가 도핑된 제2 그래핀 전극(150)은 가시광 및 근적외선 영역에서의 높은 투과율을 갖는 동시에 148Ω/sq 내지 178 Ω/sq의 면저항을 가질 수 있다.
- [0109] P형 도펀트가 도핑된 제2 그래핀 전극(150)의 P형 도펀트는 단일층 그래핀(single-layer graphene) 박막으로부터 전하를 수용(accept)하여 반투명 및 유연 태양전지의 각층(제1 그래핀 전극(110)/전자 수송층(120)/광활성층(130)/정공수송층(140)/제2 그래핀 전극(150))의 계면에 축적되는 전하량을 감소시킬 수 있다.
- [0110] 따라서, 본 발명의 실시예에 따른 반투명 및 유연 태양전지는 탁월한 유연성을 갖는 단일층 그래핀 박막에 N형 도펀트 및 P형 도펀트가 각각 도핑된 제1 그래핀 전극(110) 및 제2 그래핀 전극(150)으로 사용함으로써, 가시광 영역 및 근적외선 영역의 투과율을 향상시키는 동시에 유연성을 확보하여, 반투명 및 유연 태양전지를 제조할 수 있다.
- [0111] 따라서, 본 발명의 실시예에 따른 반투명 및 유연 태양전지는 N형 도펀트가 도핑된 제1 그래핀 전극(110) 및 P형 도펀트가 도핑된 제2 그래핀 전극(150)을 포함함으로써, 반투명 및 유연 태양전지 각층 계면에서 전하가 축적되어 전자 및 정공의 재결합되는 것을 방지하여, 높은 안정성 및 투과율을 구현할 수 있어, 고효율뿐만 아니라 안정성 면에서도 월등한 창호형 건물일체형태양광발전(Building-integrated photovoltaics; bipv) 태양전지를 제조 할 수 있다.
- [0112] 실시예에 따라, 본 발명의 실시예에 따른 반투명 및 유연 태양전지는 N형 도펀트가 도핑된 제1 그래핀 전극(110)의 하부에 형성되는 제1 반사층 및 P형 도펀트가 도핑된 제2 그래핀 전극(150)의 상부에 형성되는 제2 반사층 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [0113] 제1 반사층 및 제2 반사층은 반사거울(Reflective mirror)일 수 있다.
- [0114] 제1 반사층 및 제2 반사층은 은(Ag), 알루미늄(Al), 인듐(In), 주석(Sn), 금(Au), 백금(Pt), 아연(Zn), 티타늄(Ti), 납(Pb), 팔라듐(Pd), 게르마늄(Ge), 구리(Cu), 니켈(Ni) 및 Ag 합금(Ag, Pd, Cu alloy) 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [0115] 제1 반사층 및 제2 반사층은 화학증착방법(CVD), 분자선 에피택시(MBE), 스퍼터링 및 수산화물 증기상 에피택시(HVPE), 스핀 코팅(Spin-coating), 슬릿 다이 코팅(Slit dye coating), 잉크젯 프린팅(Ink-jet printing), 스프레이 코팅(spray coating) 및 딥 코팅(dip coating) 중 어느 하나의 방법으로 형성될 수 있다.
- [0116] 본 발명의 실시예에 따른 반투명 및 유연 태양전지는 제1 반사층 및 제2 반사층 중 적어도 어느 하나를 형성함으로써, 태양광이 방출되거나, 기재로 흡수되는 것을 감소시켜, 광활성층(130)으로 흡수되는 태양광을 증가시켜 반투명 및 유연 태양전지의 전력 변환 효율(PCE)을 향상시킬 수 있다.
- [0117] 또한, 본 발명의 실시예에 따른 반투명 및 유연 태양전지는 N형 도펀트가 도핑된 제1 그래핀 전극(110)의 하부에 형성되는 제1 기재 및 P형 도펀트가 도핑된 제2 그래핀 전극(150)의 상부에 형성되는 제2 기재 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [0118] 또한, 반사층(제1 반사층 또는 제2 반사층) 및 기재(제1 기재 및 제2 기재)가 모두 형성되는 경우, 반사층(제1 반사층 또는 제2 반사층)은 기재(제1 기재 및 제2 기재)와 전극(N형 도펀트가 도핑된 제1 전극 또는 P형 도펀트가 도핑된 제2 전극) 사이 또는 전극(N형 도펀트가 도핑된 제1 전극 또는 P형 도펀트가 도핑된 제2 전극)이 형성되는 얇은 기재의 일측에 형성될 수 있다.
- [0119] 제1 기재 및 제2 기재를 포함하는 본 발명의 실시예에 따른 반투명 및 유연 태양전지는 하기 도 1c를 참조하여 설명하기로 한다.
- [0121] 도 1c는 제1 기재 및 제2 기재를 포함하는 본 발명의 실시예에 따른 반투명 및 유연 태양전지를 도시한 단면도이다.

- [0122] 도 1c는 제1 기재(111) 및 제2 기재(152)를 추가로 포함하는 것을 제외하면 도 1b에 도시한 본 발명의 실시예에 따른 반투명 및 유연 태양전지와 동일한 구성을 포함하고 있으므로, 동일한 구성에 대한 설명을 생략하기로 한다.
- [0123] 또한, 도 1c를 참조하여 본 발명의 실시예에 따른 반투명 및 유연 태양전지의 제조 방법을 설명하기로 한다.
- [0124] 본 발명의 실시예에 따른 반투명 및 유연 태양전지의 제조 방법은 제1 기재(111) 상에 N형 도펀트가 도핑된 제1 그래핀 전극(112)을 형성하는 단계를 포함한다.
- [0125] 제1 기재(111)는 플렉서블한 투명 기판이 사용될 수 있고, 무기물 기판 또는 유기물 기판이 사용될 수 있다.
- [0126] 무기물 기판은 인듐 틴 옥사이드(ITO), 플루오린 틴 옥사이드(FTO), 안티몬 틴 옥사이드(ATO), 알루미늄 도핑된 징크 옥사이드(AZO), 갈륨 도핑된 징크 옥사이드(GZO), 은 나노 입자, 은 나노 와이어 및 탄소 나노 튜브(CNT), 유리, 석영, 사파이어, 그래파이트 및 그래핀 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0127] 유기물 기판은 폴리에틸렌 테레프탈레이트(polyethylene terephthalate, PET), 캡톤 호일, 폴리이미드(Polyimide, PI), 폴리에테르술폰(polyethersulfone, PES), 폴리아크릴레이트(polyacrylate, PAR), 폴리에테르이미드(polyetherimide, PEI), 폴리에틸렌 나프탈레이트(polyethylene naphthalate, PEN), 폴리페닐렌 설파이드(polyphenylene sulfide, PPS), 폴리아릴레이트(polyarylate), 폴리카보네이트(polycarbonate, PC), 셀룰로오스 트리아세테이트(cellulose triacetate, CTA) 및 셀룰로오스 아세테이트 프로피오네이트(cellulose acetate propionate, CAP) 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0128] 또한, 본 발명의 실시예에 따른 반투명 및 유연 태양전지는 광활성층(130)의 양면에 투명 기판(제1 기재(111) 및 제2 기재(152))으로 막혀있는 샌드위치 구조로 형성됨으로써, 자가-패시베이션층(self-passivation) 효과로 인해 안정성이 향상되고, 태양전지의 양면이 투명하기 때문에 투과율을 보다 향상시킬 수 있다.
- [0129] 또한, 본 발명의 실시예에 따른 태양전지는 광활성층(130)의 양면에 투명 기판(제1 기재(111) 및 제2 기재(152))을 형성함으로써, 반투과형 하이브리드 태양전지를 제조할 수 있다.
- [0130] 또한, 본 발명의 실시예에 따른 반투명 및 유연 태양전지는 플렉서블한 투명 기판(제1 기재(111) 및 제2 기재(152))을 사용함으로써, 유연한 태양전지를 구현하고, 롤투롤 공정 등을 통해 단시간에 반투명 및 유연 태양전지를 대량생산할 수 있다.
- [0131] 실시예에 따라, 본 발명의 실시예에 따른 반투명 및 유연 태양전지는 N형 도펀트가 도핑된 제1 그래핀 전극(112)을 형성하기 전에 제1 기재(111) 상에 제1 반사층을 형성하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0132] 제1 반사층은 은(Ag), 알루미늄(Al), 인듐(In), 주석(Sn), 금(Au), 백금(Pt), 아연(Zn), 티타늄(Ti), 납(Pb), 팔라듐(Pd), 게르마늄(Ge), 구리(Cu), 니켈(Ni) 및 Ag 합금(Ag, Pd, Cu alloy) 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [0133] 제1 반사층은 화학증착방법(CVD), 분자선 에피택시(MBE), 스퍼터링 및 수산화물 증기상 에피택시(HVPE), 스핀 코팅(Spin-coating), 슬릿 다이 코팅(Slit dye coating), 잉크젯 프린팅(Ink-jet printing), 스프레이 코팅(spray coating) 및 딥 코팅(dip coating) 중 어느 하나의 방법으로 형성될 수 있다.
- [0134] 본 발명의 실시예에 따른 반투명 및 유연 태양전지는 N형 도펀트가 도핑된 제1 그래핀 전극(112) 하부에 제1 반사층을 형성함으로써, 태양광인 제1 기재(111)를 통해 방출되거나, 제1 기재(111)로 흡수되는 것을 감소시켜, 광활성층(130)으로 흡수되는 태양광을 증가시켜 반투명 및 유연 태양전지의 전력 변환 효율(PCE)을 향상시킬 수 있다.
- [0135] 제1 기재(111) 상에 N형 도펀트가 도핑된 제1 그래핀 전극(112)을 형성하는 단계는, 촉매 금속 기판 상에 단일층 그래핀(single-layer graphene) 박막을 합성하는 단계, 합성된 단일층 그래핀 박막을 제1 기재(111) 상에 전사하는 단계 및 전사된 단일층 그래핀 박막 상에 0.05mM 내지 0.4mM의 농도의 N형 도펀트 용액을 도포하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0136] 실시예에 따라, 촉매 금속 기판 상에 단일층 그래핀 박막을 합성하는 단계는, 고온에서 메탄 및 수소의 혼합 가스와 촉매 금속 기판을 반응시켜 적절한 양의 탄소가 촉매 금속 기판에 녹아 들어가거나 흡착되도록 한 후 냉각을 하여, 촉매 금속 기판에 포함되어 있던 탄소 원자들이 촉매 금속 기판의 표면에서 결정화된 그래핀 결정 구

조를 형성함으로써, 단일층 그래핀 박막을 형성할 수 있다.

- [0137] 이후, 촉매 금속 기관으로부터 분리시켜 분리된(형성된) 단일층 그래핀 박막을 제조할 수 있다.
- [0138] 합성된 단일층 그래핀 박막을 제1 기재(111) 상에 전사하는 단계는, 촉매 금속 기관으로부터 분리되어 형성된 단일층 그래핀 박막을 제1 기재(111) 상에 전사시키고 어닐링 처리하여 전사된 단일층 그래핀 박막을 형성할 수 있다.
- [0139] 예를 들어, 촉매 금속 기관으로서 구리 호일(Cu foil)을 석영관(quartz tube) 내의 올린 후, 메탄 가스의 유량을 10 sccm 내지 30 sccm으로 변화시키고, 수소 가스를 10 sccm, 공정압력을 3 mTorr로 고정하여 단일층 그래핀 박막을 합성하였다.
- [0140] 이후, PMMA(Polymethyl methacrylate, 폴리메타크릴산메틸)를 합성된 단일층 그래핀 박막 상에 스핀 코팅하였다. PMMA 코팅은 과황산암모늄(ammonium persulfate) 용액을 사용하여 구리 호일을 제거할 때 단일층 그래핀 박막을 고정시키는 역할을 한다.
- [0141] 과황산암모늄 용액을 사용하여 구리 호일을 제거한 후, 단일층 그래핀 박막 상에 잔존하는 과황산암모늄 용액을 초순수(DI water)로 세척하고, 세척된 단일층 그래핀 박막을 제1 기재(111) 상에 전사시켰다.
- [0142] 합성 및 세척된 단일층 그래핀 박막을 제1 기재(111) 상에 전사시킨 후 수분 등을 제거하기 위하여 예를 들어, 50 °C 내지 100 °C에서 3시간 내지 5시간 동안 어닐링 처리하였다.
- [0143] 이후, 제1 기재(111) 및 전사된 단일층 그래핀 박막 사이의 접촉력(결합력)을 높이기 위하여 예를 들어, 150 °C 내지 200 °C에서 3시간 내지 4시간 동안 추가로 어닐링 처리하여 할 수 있다.
- [0144] 합성된 단일층 그래핀 박막을 제1 기재(111) 상에 전사하는 단계 이후, 단일층 그래핀 박막 상에 N형 도펀트 용액을 스핀 코팅하고 어닐링 처리하여 N형 도펀트가 도핑된 그래핀층(112)을 형성할 수 있다.
- [0145] N형 도펀트가 도핑된 그래핀층(112)은 N형 도펀트 용액을 단일층 그래핀 박막 상에 스핀 코팅한 후 어닐링 처리하여 제조될 수 있다.
- [0146] N형 도펀트 용액은 TETA(triethylenetetramine)를 포함하는 용액이 사용될 수 있다.
- [0147] 예를 들어, N형 도펀트가 도핑된 그래핀층(112)은 제1 기재(111) 상에 전사시켜 형성된 단일층 그래핀 박막 상에 0.05 mM 내지 0.4 mM의 농도를 갖는 TETA(triethylenetetramine)를 스핀 코팅하고, 90 °C 내지 110 °C의 온도에서 10분간 어닐링 처리하여 제조될 수 있다.
- [0148] N형 도펀트가 도핑된 그래핀층(112)의 도핑 농도는 TETA(triethylenetetramine)의 농도를 조절하여 제어할 수 있다.
- [0149] 본 발명의 실시예에 따른 반투명 및 유연 태양전지의 제조 방법은 N형 도펀트가 도핑된 제1 그래핀 전극(110) 상에 전자 수송층(120)을 형성하는 단계를 포함한다.
- [0150] 전자 수송층(120)은 티타늄디옥사이드(TiO_2), 징크옥사이드(ZnO) 및 알루미늄 도핑된 징크옥사이드(Al-doped ZnO), 틴다이옥사이드(SnO_2), 또는 세슘 카보네이트(Cs_2CO_3)로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있다.
- [0151] 전자 수송층(120)은 스핀 코팅(Spin-coating), 슬릿 다이 코팅(Slit dye coating), 잉크젯 프린팅(Ink-jet printing), 스프레이 코팅(spray coating) 및 딥 코팅(dip coating) 중 어느 하나의 방법으로 형성될 수 있고, 바람직하게는, 정공 수송층(140)은 스핀 코팅으로 형성될 수 있다.
- [0152] 본 발명의 실시예에 따른 반투명 및 유연 태양전지의 제조 방법은 전자 수송층(120) 상에 형성되는 광활성층(130)을 형성하는 단계를 포함한다.
- [0153] 광활성층(130)은 페로브스카이트 구조의 물질 또는 유기 화합물을 포함할 수 있고, 페로브스카이트 구조의 물질은 AMX_3 화학식의 결정구조를 가지는 물질일 수 있고, 유기 화합물은 정공수용체로서 P3HT와 전자수용체로서 PCBM의 혼합물일 수 있다.
- [0154] 광활성층(130)은 화학증착방법(CVD), 분자선 에피택시(MBE), 스퍼터링 및 수산화물 증기상 에피택시(HVPE), 스핀 코팅(Spin-coating), 슬릿 다이 코팅(Slit dye coating), 잉크젯 프린팅(Ink-jet printing), 스프레이 코팅(spray coating) 및 딥 코팅(dip coating)으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 방법으로 형성될 수

있고, 바람직하게는, 광활성층(130)은 스핀 코팅으로 형성될 수 있다.

- [0155] 예를 들면, 페로브스카이트 구조의 물질은 이온 결정 형태를 갖기 때문에 용매가 증발하게 되면 결정이 형성되게 된다. 따라서, 광활성층(130)으로 페로브스카이트 구조의 물질을 사용하는 경우, 페로브스카이트 구조의 물질을 스핀 코팅한 다음, 용매를 증발시켜 페로브스카이트 구조의 물질을 결정화시킴으로써, 광활성층(130)을 형성할 수 있다.
- [0156] 실시예에 따라, 본 발명의 실시예에 따른 반투명 및 유연 태양전지의 제조 방법은 광활성층(130) 상에 적어도 1층 이상의 제2 정공 수송층(141)을 형성하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0157] 제2 정공 수송층(141)은 정공 전달 물질을 도포하여 형성되는 것으로서, 바람직하게는, 제2 정공 수송층(141)은 PTAA(poly(triarylamine))이 사용될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0158] 제2 정공 수송층(151)은 스핀 코팅(Spin-coating), 슬릿 다이 코팅(Slit dye coating), 잉크젯 프린팅(Ink-jet printing), 스프레이 코팅(spray coating) 및 딥 코팅(dip coating) 중 어느 하나의 방법으로 형성될 수 있고, 바람직하게는, 제2 정공 수송층(151)은 스핀 코팅으로 형성될 수 있다.
- [0159] 본 발명의 실시예에 따른 반투명 및 유연 태양전지의 제조 방법은 제2 기재(152) 상에 P형 도펀트가 도핑된 제2 그래핀 전극(151)을 형성하는 단계를 포함한다.
- [0160] 제2 기재(152)는 플렉서블한 투명 기판이 사용될 수 있고, 무기물 기판 또는 유기물 기판이 사용될 수 있다.
- [0161] 무기물 기판은 인듐 틴 옥사이드(ITO), 플루오린 틴 옥사이드(FTO), 안티몬 틴 옥사이드(ATO), 알루미늄 도핑된 징크 옥사이드(AZO), 갈륨 도핑된 징크 옥사이드(GZO), 은 나노 입자, 은 나노 와이어 및 탄소 나노 튜브(CNT), 유리, 석영, 사파이어, 그래파이트 및 그래핀 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0162] 유기물 기판은 폴리에틸렌 테레프탈레이트(polyethylene terephthalate, PET), 케톤 호일, 폴리이미드(Polyimide, PI), 폴리에테르술폰(polyethersulfone, PES), 폴리아크릴레이트(polyacrylate, PAR), 폴리에테르이미드(polyetherimide, PEI), 폴리에틸렌 나프탈레이트(polyethylene naphthalate, PEN), 폴리페닐렌 설파이드(polyphenylene sulfide, PPS), 폴리아릴레이트(polyarylate), 폴리카보네이트(polycarbonate, PC), 셀룰로오스 트리아세테이트(cellulose triacetate, CTA) 및 셀룰로오스 아세테이트 프로피오네이트(cellulose acetate propionate, CAP) 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0163] 또한, 본 발명의 실시예에 따른 반투명 및 유연 태양전지는 광활성층(130)의 양면에 투명 기판(제1 기재(111) 및 제2 기재(152))으로 막혀있는 샌드위치 구조로 형성됨으로써, 자가-패시베이션층(self-passivation) 효과로 인해 안정성이 향상되고, 태양전지의 양면이 투명하기 때문에 투과율을 향상시킬 수 있다.
- [0164] 또한, 본 발명의 실시예에 따른 태양전지는 광활성층(130)의 양면에 투명 기판(제1 기재(111) 및 제2 기재(152))으로 형성함으로써, 반투과형 하이브리드 태양전지를 제조할 수 있다.
- [0165] 또한, 본 발명의 실시예에 따른 반투명 및 유연 태양전지는 플렉서블한 투명 기판을 사용함으로써, 유연한 태양전지를 구현하고, 롤투롤 공정 등을 통해 단시간에 반투명 및 유연 태양전지를 대량생산할 수 있다.
- [0166] 실시예에 따라, 본 발명의 실시예에 따른 반투명 및 유연 태양전지는 P형 도펀트가 도핑된 제2 그래핀 전극(151)을 형성하기 전에 제2 기재(152) 상에 제2 반사층을 형성하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0167] 제2 반사층은 은(Ag), 알루미늄(Al), 인듐(In), 주석(Sn), 금(Au), 백금(Pt), 아연(Zn), 티타늄(Ti), 납(Pb), 팔라듐(Pd), 게르마늄(Ge), 구리(Cu), 니켈(Ni) 및 Ag 합금(Ag, Pd, Cu alloy) 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [0168] 제2 반사층은 화학증착방법(CVD), 분자선 에피택시(MBE), 스퍼터링 및 수산화물 증기상 에피택시(HVPE), 스핀 코팅(Spin-coating), 슬릿 다이 코팅(Slit dye coating), 잉크젯 프린팅(Ink-jet printing), 스프레이 코팅(spray coating) 및 딥 코팅(dip coating) 중 어느 하나의 방법으로 형성될 수 있다.
- [0169] 본 발명의 실시예에 따른 반투명 및 유연 태양전지는 P형 도펀트가 도핑된 제2 그래핀 전극(151) 상부에 제2 반사층을 형성함으로써, 태양광이 제2 기재(152)를 통해 방출되거나, 제2 기재(152)로 흡수되는 것을 감소시켜, 광활성층(130)으로 흡수되는 태양광을 증가시켜 반투명 및 유연 태양전지의 전력 변환 효율(PCE)을 향상시킬 수 있다.

- [0170] 제2 기재(152) 상에 P형 도펀트가 도핑된 제2 그래핀 전극(151)을 형성하는 단계는, 촉매 금속 기판 상에 단일층 그래핀(single-layer graphene) 박막을 합성하는 단계, 합성된 단일층 그래핀 박막을 제2 기재(152) 상에 전사하는 단계 및 전사된 단일층 그래핀 박막 상에 5mM 내지 30mM의 농도의 P형 도펀트 용액을 도포하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0171] 실시예에 따라, 촉매 금속 기판 상에 단일층 그래핀 박막을 합성하는 단계는, 고온에서 메탄 및 수소의 혼합 가스와 촉매 금속 기판을 반응시켜 적절한 양의 탄소가 촉매 금속 기판에 녹아 들어가거나 흡착되도록 한 후 냉각을 하여, 촉매 금속 기판에 포함되어 있던 탄소 원자들이 촉매 금속 기판의 표면에서 결정화된 그래핀 결정 구조를 형성함으로써, 단일층 그래핀 박막을 형성할 수 있다.
- [0172] 이후, 촉매 금속 기판으로부터 분리시켜 분리된(형성된) 단일층 그래핀 박막을 제조할 수 있다.
- [0173] 합성된 단일층 그래핀 박막을 제2 기재(152) 상에 전사하는 단계는, 촉매 금속 기판으로부터 분리되어 형성된 단일층 그래핀 박막을 제2 기재(152) 상에 전사시키고 어닐링 처리하여 단일층 그래핀 박막을 형성할 수 있다.
- [0174] 예를 들어, 촉매 금속 기판으로서 구리 호일(Cu foil)을 석영관(quartz tube) 내의 올린 후, 메탄 가스의 유량을 10 sccm 내지 30 sccm으로 변화시키고, 수소 가스를 10 sccm, 공정압력을 3 mTorr로 고정하여 단일층 그래핀 박막을 합성하였다.
- [0175] 이후, PMMA(Polymethyl methacrylate, 폴리메타크릴산메틸)를 합성된 단일층 그래핀 박막 상에 스핀 코팅하였다. PMMA 코팅은 과황산암모늄(ammonium persulfate) 용액을 사용하여 구리 호일을 제거할 때 그래핀 박막을 고정시키는 역할을 한다.
- [0176] 과황산암모늄 용액을 사용하여 구리 호일을 제거한 후, 그래핀 박막 상에 잔존하는 과황산암모늄 용액을 초순수(DI water)로 세척하고, 세척된 단일층 그래핀 박막을 제2 기재(152) 상에 전사시켰다.
- [0177] 합성 및 세척된 단일층 그래핀 박막을 제2 기재(152) 상에 전사시킨 후 수분 등을 제거하기 위하여 예를 들어, 50 °C 내지 100 °C에서 3시간 내지 5시간 동안 어닐링 처리하였다.
- [0178] 이후, 제2 기재(152) 및 전사된 단일층 그래핀 박막 사이의 접착력(결합력)을 높이기 위하여 예를 들어, 150 °C 내지 200 °C에서 3시간 내지 4시간 동안 추가로 어닐링 처리하여 할 수 있다.
- [0179] 합성된 단일층 그래핀 박막을 제2 기재(152) 상에 전사하는 단계 이후, 단일층 그래핀 박막 상에 P형 도펀트 용액을 스핀 코팅하고 어닐링 처리하여 P형 도펀트가 도핑된 그래핀층(151)을 형성할 수 있다.
- [0180] P형 도펀트가 도핑된 그래핀층(151)은 P형 도펀트 용액을 단일층 그래핀 박막 상에 스핀 코팅한 후 어닐링 처리하여 제조될 수 있다.
- [0181] P형 도펀트 용액은 TFSA(bis(trifluoromethanesulfonyl)-amide)를 포함하는 용액이 사용될 수 있다.
- [0182] 예를 들어, P형 도펀트가 도핑된 그래핀층(151)은 제2 기재(152) 상에 전사시켜 형성된 단일층 그래핀 박막 상에 5 mM 내지 30 mM의 농도를 갖는 TFSA(bis(trifluoromethanesulfonyl)-amide)를 스핀 코팅하고, 90 °C 내지 110 °C의 온도에서 10분간 어닐링 처리하여 제조될 수 있다.
- [0183] P형 도펀트가 도핑된 그래핀층(112)의 도핑 농도는 TFSA(bis(trifluoromethanesulfonyl)-amide)의 농도를 조절하여 제어할 수 있다.
- [0184] 본 발명의 실시예에 따른 반투명 및 유연 태양전지의 제조 방법은 P형 도펀트가 도핑된 제2 그래핀 전극(151) 상에 적어도 1층 이상의 제1 정공 수송층(142)을 형성하는 단계를 포함한다.
- [0185] 제1 정공 수송층(142)은 정공 전달 물질을 도포시켜 형성시키는 것으로서, 정공 수송층(140)이 다층으로 형성되는 경우, 제1 정공 수송층(142)은 보조 전극으로 사용될수도 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0186] 바람직하게는, 제1 정공 수송층(142)은 PEDOT:PSS이 사용될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0187] 제1 정공 수송층(142)은 스핀 코팅(Spin-coating), 슬릿 다이 코팅(Slit dye coating), 잉크젯 프린팅(Ink-jet printing), 스프레이 코팅(spray coating) 및 딥 코팅(dip coating) 중 어느 하나의 방법으로 형성될 수 있고, 바람직하게는, 제1 정공 수송층(142)은 스핀 코팅으로 형성될 수 있다.
- [0188] 본 발명의 실시예에 따른 반투명 및 유연 태양전지의 제조 방법은 광활성층(130) 및 제1 정공 수송층(142)이 맞닿도록 접착하여 샌드위치 구조의 반투명 및 유연 태양전지를 제조하는 단계를 포함한다.

- [0189] 실시예에 따라, 제2 정공 수송층(141)을 포함하는 경우, 본 발명의 실시예에 따른 반투명 및 유연 태양전지의 제조 방법은 제2 정공 수송층(141) 및 제1 정공 수송층(142)이 맞닿도록 접착하여 샌드위치 구조의 반투명 및 유연 태양전지를 제조할 수 있다.
- [0190] 광활성층(130)까지 형성된 제1 기재(111) 상에 제1 정공 수송층(142)까지 형성된 제2 기재(152)를 광활성층(130) 및 제1 정공 수송층(142)이 서로 맞닿도록 접착하여 샌드위치 구조의 반투명 및 유연 태양전지를 제조할 수 있다.
- [0191] 접착은 클립 및 폴리머 접착제 중 적어도 어느 하나가 사용될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0192] 예를 들면, 클립을 이용하여 접착하는 경우, 제2 정공 수송층(141)에 제1 정공 수송층(142)을 덮고 클립으로 고정하여 완전히 건조시켜 샌드위치 구조의 반투명 및 유연 태양전지를 제조할 수 있다.
- [0193] 샌드위치 구조의 반투명 및 유연 태양전지는 클립으로 인해 제1 기재(111) 및 제2 기재(152) 사이에 일정한 압력이 가해지기 때문에, 제1 기재(111) 및 제2 기재(152)를 부착시킬 수 있다.
- [0194] 이하에서는, 도 2a 내지 도 9f를 참조하여, 광활성층(130)으로 페로브스카이트 구조의 물질을 포함하는 본 발명의 실시예 1에 따른 반투명 및 유연 태양전지(페로브스카이트 태양전지)의 특성에 대해 설명하기로 한다.

[0196] **실시예 1: TETA가 도핑된 단일층 그래핀(TETA-GR) 및 TFSA 가 도핑된 단일층 그래핀(TFSA-GR)을 제조**

- [0197] 구리 호일(Cu foil)을 석영관(quartz tube) 내의 올린 후, 메탄 가스의 유량을 30 sccm, 수소 가스를 10 sccm, 공정압력을 3 mTorr로 고정하고, 1000 °C에서 화학 기상 증착을 이용하여 단일층 그래핀을 환원 가스로 합성하는 다음, 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET) 기재 상에 2.5 X 2.5cm²의 크기로 전사하였다.
- [0198] 이 후, 20 mM의 TFS 용액 및 0.2 mM의 TETA 용액을 제조하기 위해 제조하기 위해 TFSA 분말/TETA 분자를 각각 니트로메탄/에탄올(nitromethane/ethanol)에 용해시켰다.
- [0199] 제조된 20 mM의 TETA 용액 및 0.2 mM의 TETA 용액을 각각 단일층 그래핀의 표면에 적가하고, 2분 후, 2500rpm에서 1분 동안 스핀 코팅하여 N형 도펀트가 도핑된 제1 그래핀 전극인 TETA-GR 및 P형 도펀트가 도핑된 제2 그래핀 전극인 TFSA-GR을 제조하였다.

[0201] **실시예 2: 페로브스카이트 태양전지**

- [0202] 실시예 1에서 제조된 TETA-GR 상에 ZnO 나노 입자 용액을 3000rpm으로 30초 동안 스핀 코팅하는 과정을 2회 반복하여 표면이 매끄러운 ZnO 나노 입자층을 형성한 다음, 460 mg/ml의 농도로 N, N-디메틸 포름아미드에 용해된 PbI₂ 용액을 ZnO 나노 입자층 상에 3000 rpm으로 30 초 동안 스핀 코팅한 후, 대기 중에서 90°C의 온도로 20분 동안 단시간 베이킹 공정을 진행하였다.
- [0203] 이 후, CH₃NH₃I(MAI) 용액(2-프로판올(10mg ml⁻¹) 내에)에 ZnO 나노 입자층이 형성된 TETA-GR을 30 초 동안 침지시킨 후, 대기 중에서 80 °C의 온도로 10 분 동안 어닐링시켜 MAPbI₃ 광활성층을 형성하였다.
- [0204] 이 후, Li-TFSI(Li-bis(trifluoromethanesulfonyl)-imide):ACN(acetonitrile) 용액 및 t-BP(tert-butylpyridine):CAN 용액 및 첨가제(HTM/toluene/Li-TFSI :ACN/t-BP : ACN = 20 mg/1 mL/15 mL (170 mg:1 mL)/30 mL (1 mL:1 mL))를 포함하는 poly-triarylamine(PTAA) 정공 전달 물질/톨루엔 용액을 드랍-캐스팅(drop casting) 방법으로 MAPbI₃ 광활성층 상에 코팅하여 PTAA/MAPbI₃/ZnO/TETA-GR/PET 적층체를 제조하였다.
- [0205] 실시예 1에서 제조된 TFSA-GR/PET 상에 PEDOT:PSS를 2500rpm으로 60 초간 스핀 코팅하여 PEDOT:PSS/TFSA-GR/PET 적층체를 제조한 다음, 대기 중에서, 130 °C의 온도로 15 분 동안 어닐링시키는 과정을 2회 반복하여 균일한 PEDOT:PSS 층을 제조하여 PEDOT:PSS/TFSA-GR/PET 적층체를 제조하였다.
- [0206] 마지막으로, 두 개의 분리 된 적층체를 이중 클립으로 가압하여 접착시킨 다음, 대기 중에서, 5 시간 동안 건조시켜 반투명 및 유연 태양전지(페로브스카이트 태양전지)를 제조하였다.

[0208] 도 2a 및 도 2b는 제1 반사층 또는 제2 반사층을 포함하지 않는 본 발명의 실시예 1에 따른 반투명 및 유연 태양전지(no mirror)에 조사되는 입사 광선을 도시한 것이고, 도 2c 및 도 2d는 제1 반사층 또는 제2 반사층을 포함하는 본 발명의 실시예 1에 따른 반투명 및 유연 태양전지(with mirror)에 조사되는 입사 광선을 도시한 것이다.

[0209] [표 1]은 본 발명의 실시예 1에 따른 반투명 및 유연 태양전지의 광기전 파라미터(Photovoltaic parameter)를 도시한 표이다.

[0210] [표 1]

Light reflection	Illumination side	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	PCE (%)
No mirror	TFSA-GR	0.99	16.41	69.56	11.30
	TETA-GR	0.99	17.32	67.58	11.59
With mirror	TFSA-GR	0.98	17.61	69.24	11.95
	TETA-GR	0.98	18.39	67.11	12.09

[0211]

[0212] 도 2a 및 도 2c는 P형 도펀트가 도핑된 제2 그래핀 전극(150)으로부터 입사 광선이 조사된 본 발명의 실시예 1에 따른 반투명 및 유연 태양전지(TFSA-GR)를 도시한 것이고, 도 2b 및 도 2d는 N형 도펀트가 도핑된 제1 그래핀 전극(110)으로부터 입사 광선이 조사된 본 발명의 실시예 1에 따른 반투명 및 유연 태양전지(TETA-GR)를 도시한 입체도이다.

[0213] 도 2a 및 도 2b를 참조하면, 제1 반사층 또는 제2 반사층을 포함하지 않는 본 발명의 실시예 1에 따른 반투명 및 유연 태양전지(no mirror)에 입사 광선(P1)이 입사되는 경우, 단락 전류 밀도(J_{sc})는 15.81mA/cm²이고, 16.78mA/cm²인 것으로 보아, 표 1에서 나타낸 바와 같은 J-V 곡선(단락전류밀도-전압 곡선)으로부터 추정되는 값과 유사한 것을 알 수 있다.

[0214] 도 2c 및 도 2d를 참조하면, 본 발명의 실시예 1에 따른 반투명 및 유연 태양전지는 제1 반사층 또는 제2 반사층을 포함함으로써, 600nm 내지 750nm의 넓은 파장 범위에서 집광 효율(light-harvesting efficiency)이 향상되는 것을 알 수 있다.

[0215] 따라서, 본 발명의 실시예에 따른 반투명 및 유연 태양전지는 제1 반사층(160) 또는 제2 반사층(160)을 형성함으로써, 태양광이 제1 기재(112) 또는 제2 기재(152)를 통해 방출되거나, 제1 기재(112) 또는 제2 기재(152)로 흡수되는 것을 감소시켜, 광활성층(130)으로 흡수되는 태양광을 증가시켜 반투명 및 유연 태양전지의 전력 변환 효율(PCE)을 향상시킬 수 있다.

[0217] 도 3a는 단일층 그래핀 시트 표면을 측정된 주사 전자 현미경(SEM) 이미지이고, 도 3b는 TFSA가 도핑된 단일층 그래핀 시트 표면을 측정된 주사 전자 현미경 이미지이며, 도 3c는 TETA가 도핑된 단일층 그래핀 시트 표면을 측정된 주사 전자 현미경 이미지이다.

[0218] 도 3a 내지 도 3c를 참조하면, 단일층 그래핀 시트는 TFSA 또는 TETA이 도핑된 후에도 매끄러운 표면을 나타내는 것을 알 수 있다.

[0219] 도 3d는 단일층 그래핀 시트, TFSA가 도핑된 단일층 그래핀 시트 및 TETA가 도핑된 단일층 그래핀 시트의 엑스선광전자분광법(X-ray photoelectron spectroscopy ; XPS) 측정 결과를 도시한 그래프이고, 도 3e는 라만 스펙트럼(Raman spectra)을 도시한 그래프이다.

[0220] 도 3d 및 도 3e를 참조하면, TFSA가 도핑된 단일층 그래핀 시트 및 TETA가 도핑된 단일층 그래핀 시트에서 O 1s, N 1s C 및 1s에 대응하는 피크가 확인되는 것으로 보아, 단일층 그래핀 시트에 TFSA 또는 TETA가 잘 도핑된 것을 알 수 있다.

[0221] 또한, TFSA가 도핑된 단일층 그래핀 시트 및 TETA가 도핑된 단일층 그래핀 시트는 도핑되지 않은 단일층 그래핀 시트 대비 각각 16/9cm⁻¹ 및 9/7cm⁻¹로 블루-쉬프트(blue-shift) 되는 것을 알 수 있다.

- [0222] 도 3f는 단일층 그래핀 시트, TFSA가 도핑된 단일층 그래핀 시트 및 TETA가 도핑된 단일층 그래핀 시트의 일함수(work function) 및 이동도(mobility)를 도시한 그래프이고, 도 3g는 파장(wavelength)에 따른 투과율(transmittance)을 도시한 그래프이며, 도 3h는 면저항(Rs)을 도시한 그래프이고, 도 3i는 시간(time evolution)에 따른 면저항을 도시한 그래프이다.
- [0223] 도 3f를 참조하면, 단일층 그래핀 시트, TFSA가 도핑된 단일층 그래핀 시트 및 TETA가 도핑된 단일층 그래핀 시트의 일함수/이동도는 각각 $4.53 \pm 0.04 \text{ eV}/3785 \pm 250 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, $4.88 \pm 0.02 \text{ eV} / 1600 \pm 100 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 및 $4.42 \pm 0.02 \text{ eV}/2155 \pm 131 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 로, TFSA 도펀트 및 TETA 도펀트에 의해 단일층 그래핀 시트의 일함수 및 이동도가 조절되는 것을 알 수 있다.
- [0224] 도 3g를 참조하면, 단일층 그래핀 시트에 TFSA 또는 TETA를 도핑함으로써 가시광 영역에서의 투과율을 약간 감소하지만, 종전에 보고된 다른 도펀트 대비 투과율 감소 비율이 현저히 낮은 것을 알 수 있다.
- [0225] 도 3h를 참조하면, 단일층 그래핀 시트의 면저항은 $505 \pm 33 \text{ } \Omega/\text{sq}$ 이고, TFSA가 도핑된 단일층 그래핀 시트 및 TETA가 도핑된 단일층 그래핀 시트의 면저항은 각각 $163 \pm 15 \text{ } \Omega/\text{sq}$ 및 $212 \pm 19 \text{ } \Omega/\text{sq}$ 로, TFSA 또는 TETA 도펀트에 의해 단일층 그래핀 시트의 면저항이 감소되는 것을 알 수 있다.
- [0226] 도 3i는 TFSA가 도핑된 단일층 그래핀 시트 및 TETA가 도핑된 단일층 그래핀 시트를 10일 동안 대기중에서의 면저항 변화를 측정한 결과, TFSA가 도핑된 단일층 그래핀 시트 및 TETA가 도핑된 단일층 그래핀 시트는 각각 10일 동안 약 ~1.4% 및 약 ~1.0%만 증가되는 것으로 보아, TFSA 또는 TETA 도펀트를 단일층 그래핀 시트에 도핑함으로써 종전에 사용되는 도펀트 대비 장기 안정성이 향상되는 것을 알 수 있다.
- [0228] 도 4a는 PEDOT:PSS/TFSA-GR 적층체의 단면을 측정한 주사 전자 현미경 이미지이고, 도 4b는 PTAA/MAPbI₃/ZnO/TETA-GR 적층체의 단면을 측정한 주사 전자 현미경 이미지이다.
- [0229] PEDOT:PSS/TFSA-GR 적층체는 제1 정공 수송층/P형 도펀트가 도핑된 제2 전극을 의미하고, PTAA/MAPbI₃/ZnO/TETA-GR 적층체는 제2 정공 수송층/광활성층/전자 수송층/N형 도펀트가 도핑된 제1 전극을 의미한다.
- [0230] 도 4a 및 도 4b를 참조하면, ZnO(전자 수송층), MAPbI₃(광활성층), PTAA(제2 정공 수송층) 및 PEDOT : PSS(제1 정공 수송층)의 두께는 각각 ~ 50 nm, ~ 360 nm, ~ 1480 nm 및 ~ 50 nm로 형성된 것을 알 수 있다.
- [0232] 도 5a, 도 5b 및 도 6은 본 발명의 실시예 1 및 2에 따른 반투명 및 유연 태양전지를 도시한 실제 이미지이다.
- [0233] 도 5a 내지 도 6을 참조하면, 본 발명의 실시예 1 및 2에 따른 반투명 및 유연 태양전지는 투명성을 갖는 동시에 유연한 특성을 갖는 것을 알 수 있다.
- [0235] 도 7a는 PEDOT:PSS/TFSA-GR 적층체, PTAA/MAPbI₃/ZnO/TETA-GR 적층체 및 본 발명의 실시예 1에 따른 반투명 및 유연 태양전지의 파장에 따른 흡광도(absorbance)를 도시한 그래프이다.
- [0236] 도 7a를 참조하면, 본 발명의 실시예 1에 따른 반투명 및 유연 태양전지(TETA-GR/ZnO/MAPbI₃/PTAA/PEDOT:PSS/TFSA-GR 적층체)는 TFSA가 도핑된 제2 그래핀 전극(이하에서는, 'TFSA-GR'로 표기) 및 TETA가 도핑된 제2 그래핀 전극(이하에서는, 'TETA-GR'로 표기)을 모두 포함함으로써, PEDOT:PSS/TFSA-GR 적층체 및 PTAA/MAPbI₃/ZnO/TETA-GR 적층체보다 흡광도가 증가되는 것을 알 수 있다.
- [0238] 도 7b는 TFSA-GR로부터 입사 광선이 조사된 본 발명의 실시예 1에 따른 반투명 및 유연 태양전지 및 TETA-GR로부터 입사 광선이 조사된 본 발명의 실시예 1에 따른 반투명 및 유연 태양전지의 전압에 따른 전류 밀도를 도시한 그래프이고, 도 7c는 개방 회로 전압(Voc, open-circuit voltage)의 평균 및 편차를 도시한 그래프이며, 도 7d는 단락 전류 밀도의 평균 및 편차를 도시한 그래프이고, 도 7e는 충전율(FF, fill factor)의 평균 및 편차를

도시한 그래프이며, 도 7f는 광전 변환 효율의 평균 및 편차를 도시한 그래프이다.

- [0239] 도 7b 내지 도 7f 및 표 1을 참조하면, 본 발명의 실시예 1에 따른 반투명 및 유연 태양전지의 양면에 투과율이 높고 먼저항이 낮은 TFSA-GR 및 TETA-GR을 형성함으로써, 전력 변환 효율이 향상되는 것을 알 수 있다.
- [0241] 도 7g는 도핑되지 않은 제1 및 제2 그래핀 전극을 포함(GR/GR)하는 반투명 및 유연 태양전지의 전압에 따른 전류 밀도를 도시한 그래프이고, 도 7h는 도핑되지 않은 제1 그래핀 전극 및 TFSA가 도핑된 제2 그래핀 전극을 포함(TFSA-GR/GR)하는 반투명 및 유연 태양전지의 전압에 따른 전류 밀도를 도시한 그래프이며, 도 7i는 TETA가 도핑된 제1 그래핀 전극 및 도핑되지 않은 제2 그래핀 전극을 포함(GR/TETA-GR)하는 반투명 및 유연 태양전지의 전압에 따른 전류 밀도를 도시한 그래프이다.
- [0242] 도 7g 내지 도 7i를 참조하면, 전극(양극 및 음극)으로 GR/GR, TFSA-GR/GR 및 GR/TETA-GR을 갖는 반투명 및 유연 태양전지의 전력 변환 효율(PCE:Power conversion efficiency)은 각각 7.09~7.35%, 8.80~10.05% 및 8.92~9.85 %를 나타내는 것으로 보아, 단일층 그래핀 전극에 TFSA 또는 TETA 도펀트를 도핑함으로써, 태양전지의 전력 변환 효율이 향상되는 것을 알 수 있다.
- [0244] 도 7j는 본 발명의 실시예 1에 따른 반투명 및 유연 태양전지의 파장에 따른 투과율을 도시한 그래프이다.
- [0245] 도 7j를 참조하면, 일반적인 태양전지의 투과율은 600nm 내지 750nm의 파장 영역에서 5% 내지 25%이나, 본 발명의 실시예 1에 따른 반투명 및 유연 태양전지는 ~800nm에서 최대 70%의 투과율을 나타내는 것으로 보아, 본 발명의 실시예 1에 따른 반투명 및 유연 태양전지는 반투명 특성을 나타내는 것을 알 수 있다.
- [0247] 도 8a는 제1 반사층 또는 제2 반사층을 포함하지 않고, TFSA-GR으로부터 입사 광선이 조사된 본 발명의 실시예 1에 따른 반투명 및 유연 태양전지(TFSA(without)), 제1 반사층 또는 제2 반사층을 포함하지 않고, TETA-GR으로부터 입사 광선이 조사된 본 발명의 실시예 1에 따른 반투명 및 유연 태양전지(TETA(without)), 제1 반사층을 포함하고, TFSA-GR으로부터 입사 광선이 조사된 본 발명의 실시예 1에 따른 반투명 및 유연 태양전지(TFSA(with)) 및 제2 반사층을 포함하고, TETA-GR으로부터 입사 광선이 조사된 본 발명의 실시예 1에 따른 반투명 및 유연 태양전지(TETA(with))의 파장에 따른 외부양자효율(EQE, external quantum efficiency) 및 단락 전류 밀도를 도시한 그래프이다.
- [0248] 도 8b는 제1 반사층을 포함하고, TFSA-GR으로부터 입사 광선이 조사된 본 발명의 실시예 1에 따른 반투명 및 유연 태양전지(TFSA(with)) 및 제2 반사층을 포함하고, TETA-GR으로부터 입사 광선이 조사된 본 발명의 실시예 1에 따른 반투명 및 유연 태양전지(TETA(with))의 전압에 따른 단락 전류 밀도를 도시한 그래프이다.
- [0249] 도 8a 및 도 8b를 참조하면, 본 발명의 실시예 1에 따른 반투명 및 유연 태양전지는 제1 반사층 또는 제2 반사층을 포함함으로써, 600nm 내지 750nm의 넓은 파장 영역에서 외부 양자 효율이 향상되는 것을 알 수 있다.
- [0250] 또한, 도 8a, 도 8b 및 표 1을 참조하면, 제1 반사층 또는 제2 반사층을 포함하는 본 발명의 실시예 1에 따른 반투명 및 유연 태양전지는 각각 0.6% 및 0.5%로 전력 변환 효율이 향상되는 것을 알 수 있다.
- [0252] 도 8c는 제1 반사층 또는 제2 반사층의 반사율 스펙트럼(Reflectance spectrum) 및 실제 이미지를 도시한 것이다.
- [0253] 도 8c를 참조하면, 본 발명의 실시예 1에 따른 반투명 및 유연 태양전지는 제1 반사층 또는 제2 반사층으로 가시 광선 영역에서 빛을 효율적으로 반사시키는 은(Ag) 반사층이 사용될 수 있다.
- [0255] 도 9a는 내측 벤딩(inner bending) 시의 본 발명의 실시예 1에 따른 반투명 및 유연 태양전지의 노멀라이즈 광전 변환 효율(normalized PCE)을 도시한 그래프이고, 도 9b는 외측 벤딩(outer bending) 시의 본 발명의 실시예 1에 따른 반투명 및 유연 태양전지의 노멀라이즈 광전 변환 효율을 도시한 그래프이며, 도 9c는 내측 벤딩 시의 본 발명의 실시예 1에 따른 반투명 및 유연 태양전지의 전압에 따른 전류 밀도를 도시한 그래프이고, 도 9d는 외측 벤딩 시의 본 발명의 실시예 1에 따른 반투명 및 유연 태양전지의 전압에 따른 전류

밀도를 도시한 그래프이다.

[0256] 도 9a 내지 도 9d를 참조하면, 내측 벤딩 및 외측 벤딩 시의 본 발명의 실시예 1에 따른 반투명 및 유연 태양전지의 광전 변환 효율은 각각 벤딩되지 않은 본 발명의 실시예 1에 따른 반투명 및 유연 태양전지의 광전 변환 효율 대비 0.992 / 0.989, 0.984 / 0.983 및 0.979 / 0.976을 유지하는 것을 알 수 있다.

[0257] 또한, 본 발명의 실시예 1에 따른 반투명 및 유연 태양전지의 광전 변환 효율은 내측 벤딩보다 외측 벤딩에서 더욱 감소되었다.

[0258] 도 9e는 1000번의 벤딩 사이클을 통한 본 발명의 실시예 1에 따른 반투명 및 유연 태양전지의 전압에 따른 전류 밀도를 도시한 그래프이고, 도 9f는 외측 벤딩의 벤딩 사이클에 따른 노멀라이즈 광전 변환 효율(normalized PCE)를 도시한 그래프이다.

[0259] [표 2]는 벤딩 사이클에 따른 본 발명의 실시예 1에 따른 반투명 및 유연 태양전지의 파라미터를 도시한 표이다.

[0260] [표 2]

Bending cycles	V _{oc} (V)	J _{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	PCE (%)
0	0.99	17.32	67.58	11.59
50	0.99	16.87	66.33	11.08
100	0.99	16.77	66.15	10.99
150	0.99	16.58	65.96	10.82
300	0.98	16.43	63.69	10.26
500	0.96	15.96	61.13	9.37
750	0.96	15.47	60.02	8.91
1000	0.96	15.08	57.92	8.38

[0261]

[0262] 도 9e 내지 도 9f 및 표 2를 참조하면, 본 발명의 실시예 1에 따른 반투명 및 유연 태양전지는 1000회의 벤딩 사이클 후에도 광전 변환 효율이 70% 이상으로 유지되는 것으로 보아, 본 발명의 실시예 1에 따른 반투명 및 유연 태양전지는 높은 안정성을 갖는 것을 알 수 있다.

[0263] 따라서, N 형 도펀트가 도핑된 제1 그래핀 전극 및 P형 도펀트가 도핑된 제2 그래핀 전극은 반투명 및 유연 태양전지 외에도 다양한 광학 분야에 활용될 수 있을 것으로 예상된다.

[0264] 이하에서는, 도 10a 내지 도 14c를 참조하여, 광활성층으로 유기 화합물을 포함하는 본 발명의 실시예 2에 따른 반투명 및 유연 태양전지(유기 태양전지)의 특성에 대해 설명하기로 한다.

[0266] 실시예 3: 유기 태양전지

[0267] 실시예 1에서 제조된 TETA-GR/PET 상에 ZnO 나노 입자 용액을 3000rpm으로 30초 동안 스핀 코팅하는 과정을 3회 반복하여 표면이 매끄러운 ZnO 나노 입자층을 형성하였다.

[0268] 25 mg의 P3HT 및 25 mg의 PCBM을 1 ml의 1,2-디클로로 벤젠과 혼합하여 제조된 벌크 헤테로 접합 P3HT:PCBM(bulk-heterojunction(BHJ) P3HT:PCBM) 용액을 질소 분위기에서 700 rpm으로 60 초 동안 스핀 코팅한 다음, 120 °C에서 2 시간, 110 °C에서 10 분간 열처리하여 P3HT:PCBM/ZnO/TETA-GR/PET 적층체를 제조하였다.

[0269] 실시예 1에서 제조된 TFSA-GR/PET 상에 PEDOT:PSS를 2500rpm으로 60 초간 스핀 코팅하여 PEDOT:PSS/TFSA-GR/PET 적층체를 제조한 다음, 대기 중에서, 130 °C의 온도로 15 분 동안 어닐링시키는 과정을 2회 반복하여 균일한 PEDOT:PSS 층을 제조하여 PEDOT:PSS/TFSA-GR/PET 적층체를 제조하였다.

[0270] 마지막으로, 두 개의 분리 된 적층체를 접합시키기 위해 접착 영역의 모서리에 형성된 폴리머 접착제를 이용하여 반투명 및 유연 태양전지(유기 태양전지)를 제조하였다.

- [0272] 도 10a는 PEDOT:PSS, ZnO 및 P3HT:PCBM의 투과율 스펙트럼 및 P3HT:PCBM의 흡수율 스펙트럼을 도시한 그래프이다.
- [0273] 도 10a를 참조하면, BHJ 필름(P3HT:PCBM)의 광응답성(photoresponse)은 300nm~650nm의 파장(λ) 범위에서는 매우 강하고, >~650nm의 파장에서는 약하지만, 투과율은 $\lambda > \sim 500\text{nm}$ 의 파장에서 증가하고, 700nm의 파장에서 84%로 최대가 되는 것을 알 수 있다.
- [0274] 또한, 정공 수송층으로 사용되는 PEDOT:PSS 및 전자 수송층으로 사용되는 ZnO는 $\lambda \geq 700\text{nm}$ 의 파장 범위에서 85% 이상인 것을 알 수 있다.
- [0275] 따라서, BHJ 필름(P3HT:PCBM)은 자외선-가시광선 영역에서 광자를 수확하는 반면 근적외선 영역에서는 광자를 대부분 투과시키므로, 반투명 및 유연 태양전지에 사용하기 적합한 것을 알 수 있다.
- [0276] 도 10b는 도핑되지 않은 그래핀(Pristine), TFSA-GR(TFSA) 및 TETA-GR(TETA)의 투과율 스펙트럼을 도시한 그래프이다.
- [0277] 도 10b를 참조하면, 도핑되지 않은 그래핀에 TFSA 또는 TETA를 도핑함으로써 가시광 영역에서의 투과율을 약간 감소하지만, 종전에 보고된 다른 도펀트 대비 투과율 감소 비율이 현저히 낮은 것을 알 수 있다.
- [0278] 도 10c는 도핑되지 않은 그래핀(Pristine), TFSA-GR(TFSA) 및 TETA-GR(TETA)의 면저항 및 일함수를 도시한 그래프이다.
- [0279] 도 10c를 참조하면, 도핑되지 않은 그래핀(Pristine)의 면저항은 $775 \text{ } \Omega/\text{sq}$ 이고, TFSA-GR(TFSA) 및 TETA-GR(TETA)은 면저항이 각각 $185 \text{ } \Omega/\text{sq}$ 및 $220 \text{ } \Omega/\text{sq}$ 인 것으로 보아, TFSA 또는 TETA의 도핑에 따라 면저항이 크게 감소하는 것을 알 수 있다.
- [0280] 또한, 도핑되지 않은 그래핀(Pristine), TFSA-GR(TFSA) 및 TETA-GR(TETA)의 일함수는 각각 4.56 ± 0.04 , 4.88 ± 0.02 , and 4.49 ± 0.03 이었다.
- [0281] 따라서, TFSA 또는 TETA는 다른 물질로부터 각각 전하를 수용하거나 공여하기 때문에 그래핀을 P형 또는 N형 특성을 갖도록 할 수 있다.
- [0283] 도 11a는 TFSA-GR(TFSA/GR) 및 TETA-GR(TFSA/GR) 측면으로부터 입사 광선이 조사된 본 발명의 실시예 2에 따른 반투명 및 유연 태양전지의 전압에 따른 전류 밀도를 도시한 그래프이고, 도 11b는 일반적인 유연한 유기 태양전지의 전송 스펙트럼(Transmission spectrum)을 도시한 그래프이다.
- [0284] 표 3은 TFSA-GR(TFSA/GR) 및 TETA-GR(TFSA/GR) 측면으로부터 입사 광선이 조사된 본 발명의 실시예 2에 따른 반투명 및 유연 태양전지의 측정 결과를 도시한 것이다.
- [0285] [표 3]

Light reflection	Illumination side	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm^2)	FF (%)	PCE (%)
No mirror	TFSA-GR	0.616	9.84	54.51	3.30
	TETA-GR	0.614	9.45	53.76	3.12
With mirror	TFSA-GR	0.613	12.88	53.55	4.23
	TETA-GR	0.610	12.23	53.74	4.01

- [0286]
- [0287] 도 11a, 도 11b 및 표 3을 참조하면, 영면에 그래핀 전극을 포함하는 일반적인 유연한 유기 태양전지는 높은 투과율에도 불구하고 높은 면저항 값으로 인해, 1.39% 내지 1.53%의 광전 변환 효율을 나타내나, TFSA-GR(TFSA/GR) 및 TETA-GR(TFSA/GR) 측면으로부터 입사 광선이 조사된 본 발명의 실시예 2에 따른 반투명 및 유연 태양전지의 경우, 낮은 면저항 값으로 인해 각각 3.30% 및 3.12%의 높은 광전 변환 효율을 나타내는 것을 알 수 있다.
- [0288] 또한, TFSA-GR(TFSA/GR) 및 TETA-GR(TFSA/GR) 측면으로부터 입사 광선이 조사된 본 발명의 실시예 2에 따른 반투명 및 유연 태양전지는 400nm~550nm의 파장 범위에서 30%~40%의 투과율을 나타내고, ~650nm의 파장에서 최대

70%의 투과율을 나타내는 것으로 보아, 반투명 특성을 나타내는 것을 알 수 있다.

- [0290] 도 12a는 TFSA-GR에서 입사 광선이 조사된 본 발명의 실시예 2에 따른 반투명 및 유연 태양전지, TETA-GR에서 입사 광선이 조사된 본 발명의 실시예 2에 따른 반투명 및 유연 태양전지, TFSA-GR에서 입사 광선이 조사되고 제1 반사층을 포함하는 본 발명의 실시예 2에 따른 반투명 및 유연 태양전지 및 TETA-GR에서 입사 광선이 조사되고 제2 반사층을 포함하는 본 발명의 실시예 2에 따른 반투명 및 유연 태양전지의 외부양자효율을 도시한 그래프이고, 도 12b는 TFSA-GR 및 TETA-GR에서 입사 광선이 조사되고 반사층을 포함하는 본 발명의 실시예 2에 따른 반투명 및 유연 태양전지의 전압에 따른 전류 밀도를 도시한 그래프이고, 도 12c는 도핑되지 않은 그래핀의 상하부에서 입사 광선이 조사된 태양전지의 전압에 따른 전류 밀도를 도시한 것이다.
- [0291] 도 12a 내지 도 12c를 참조하면, 본 발명의 실시예 2에 따른 반투명 및 유연 태양전지는 제1 반사층 또는 제2 반사층을 포함함으로써, 집광성이 향상되어 40nm~600nm의 넓은 파장 범위에서의 외부양자효율이 향상되는 것을 알 수 있다.
- [0292] 또한, 도 12a 내지 도 12c 및 표 3을 참조하면, 반사층에 의해 본 발명의 실시예 2에 따른 반투명 및 유연 태양전지의 광전변환효율이 약 30% 증가하는 것을 알 수 있다.
- [0294] 도 13a는 내측 벤딩(inner bending)에 따른 본 발명의 실시예 2에 따른 반투명 및 유연 태양전지의 노멀라이즈 광전 변환 효율(normalized PCE)을 도시한 그래프이고, 도 13b는 외측 벤딩(outer bending)에 따른 본 발명의 실시예 2에 따른 반투명 및 유연 태양전지의 노멀라이즈 광전 변환 효율 광전 변환 효율을 도시한 그래프이다.
- [0295] 도 13a 및 도 13b를 참조하면, 내측 벤딩 및 외측 벤딩에 따른 본 발명의 실시예 2에 따른 반투명 및 유연 태양전지의 광전 변환 효율은 각각 벤딩되지 않은 본 발명의 실시예 2에 따른 반투명 및 유연 태양전지의 광전 변환 효율 대비 0.52/0.55%, 0.70/0.77%, 0.91/0.93% 및 1.22/1.24 %을 유지하는 것을 알 수 있다.
- [0297] 도 14a는 도핑되지 않은 그래핀(Pristine)의 원자힘현미경(AFM) 이미지 및 높이 프로파일(height profiles)을 도시한 이미지이고, 도 14b는 TFSA-GR(TFSA)의 원자힘현미경 이미지 및 높이 프로파일을 도시한 이미지이며, 도 14c는 TETA-GR(TETA)의 원자힘현미경 이미지 및 높이 프로파일을 도시한 이미지이다.
- [0298] 도 14a 내지 도 14c를 참조하면, AFM 높이 프로파일을 이용하여 측정된 도핑되지 않은 그래핀(Pristine), TFSA-GR(TFSA) 및 TETA-GR(TETA)의 자승평균평방근 거칠기(Root-mean-square roughness)는 각각 ~0.58, ~86 및 ~0.98이고, TFSA-GR(TFSA) 및 TETA-GR(TETA)를 그래핀에 도핑하면, 다른 도펀트 대비 그래핀 표면이 매끄러운 것을 알 수 있다.
- [0300] 이상과 같이 본 발명은 비록 한정된 실시예와 도면에 의해 설명되었으나, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다.
- [0301] 그러므로, 본 발명의 범위는 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니 되며, 후술하는 특허청구범위뿐만 아니라 이 특허청구범위와 균등한 것들에 의해 정해져야 한다.

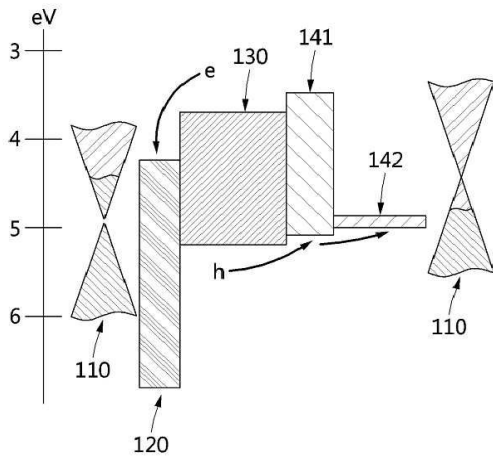
부호의 설명

- | | | |
|--------|----------------|----------------|
| [0303] | 110: 제1 그래핀 전극 | 111: 제1 기재 |
| | 120: 전자 수송층 | 130: 광활성층 |
| | 140: 정공 수송층 | 141: 제2 정공 수송층 |
| | 142: 제1 정공 수송층 | 150: 제2 그래핀 전극 |
| | 151: 제2 그래핀층 | 152: 제2 기재 |

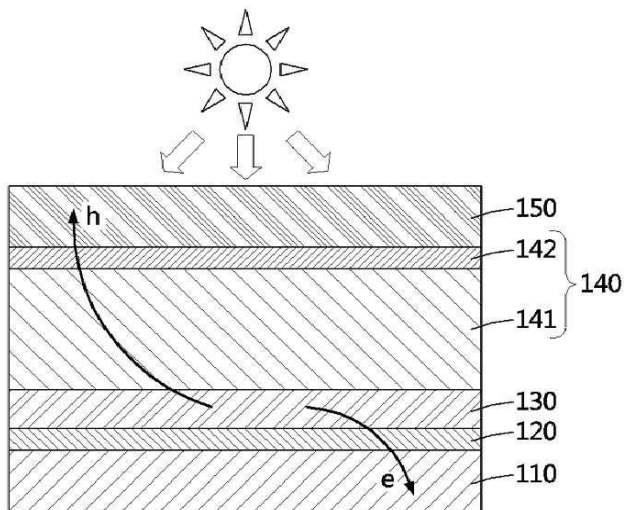
160: 반사층

도면

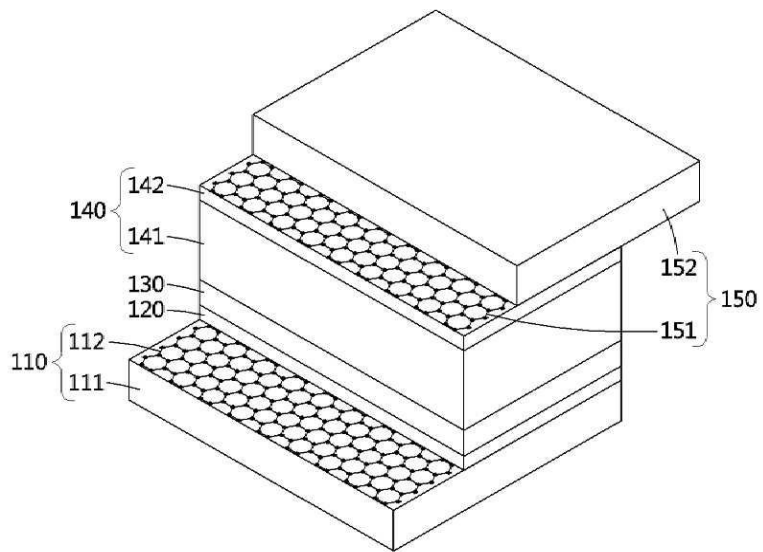
도면1a



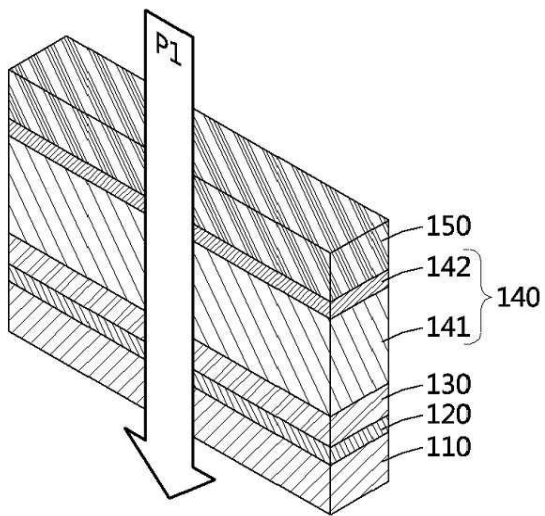
도면1b



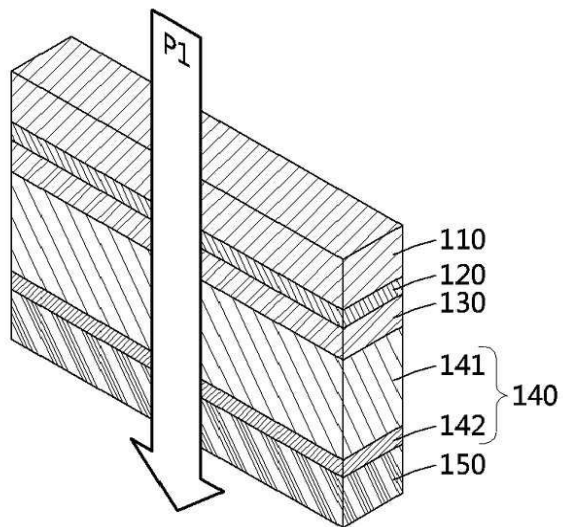
도면1c



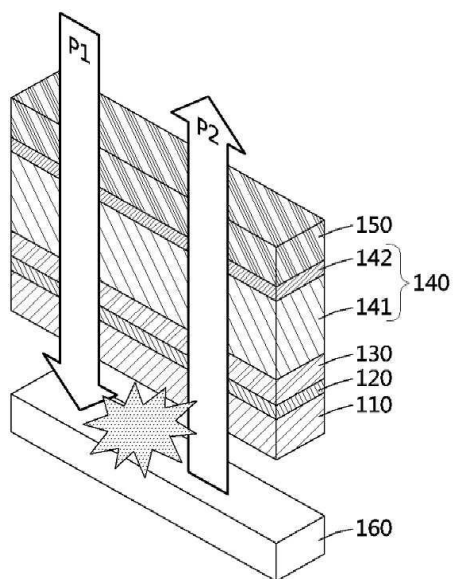
도면2a



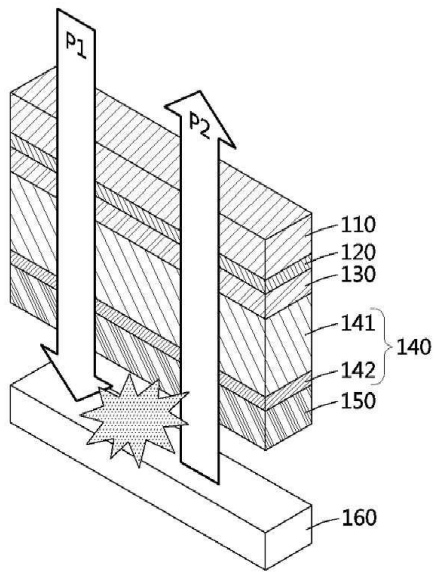
도면2b



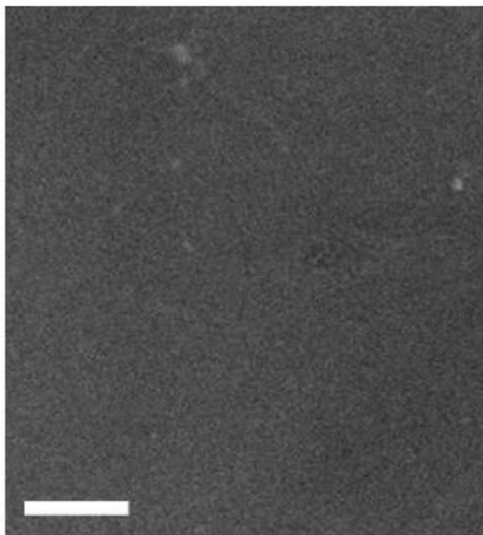
도면2c



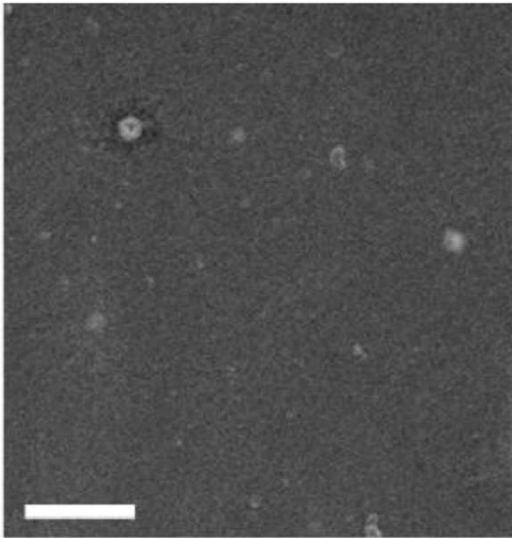
도면2d



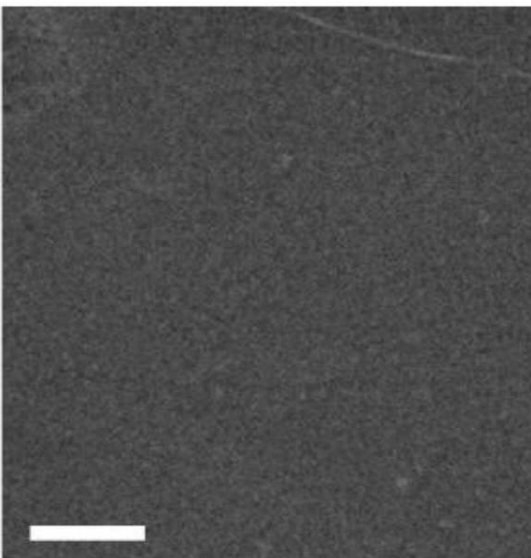
도면3a



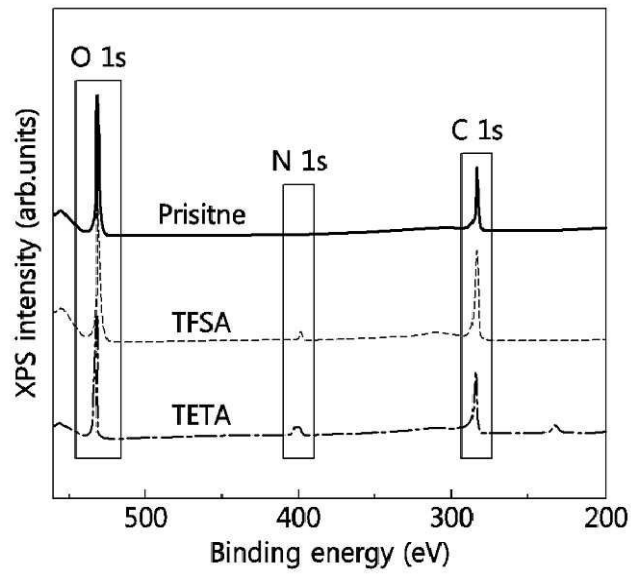
도면3b



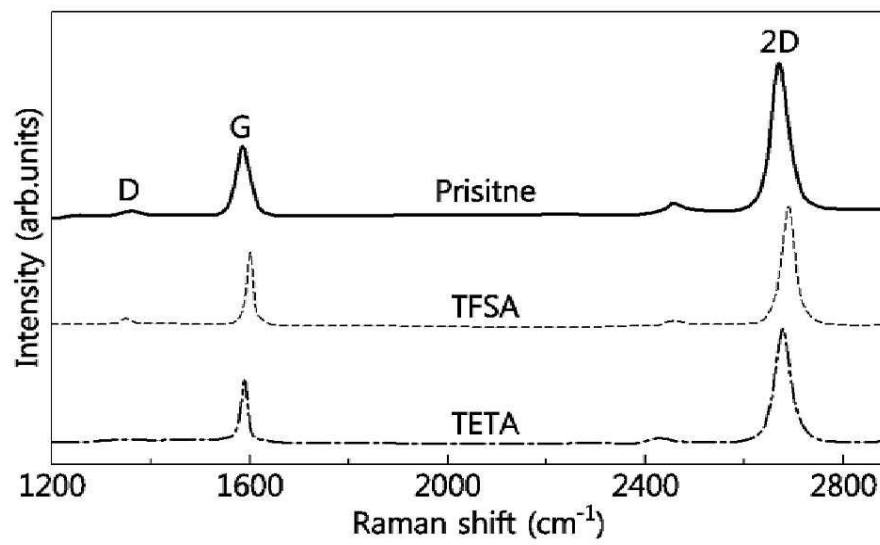
도면3c



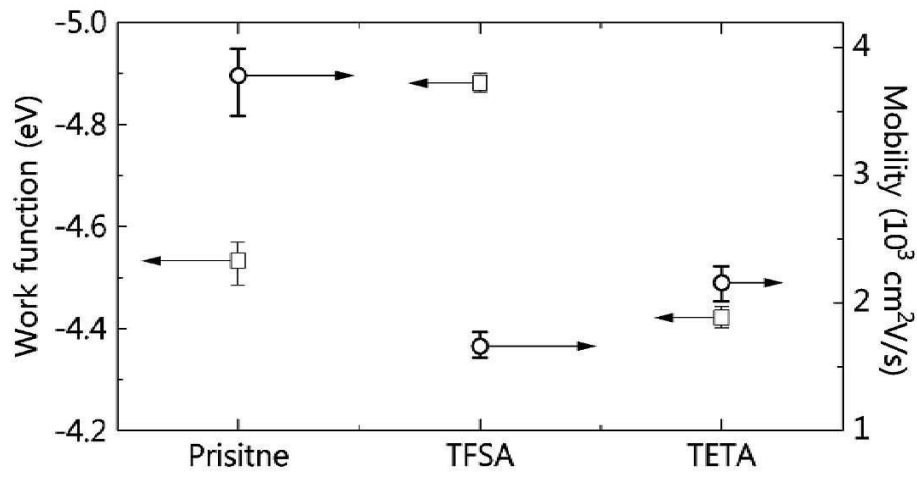
도면3d



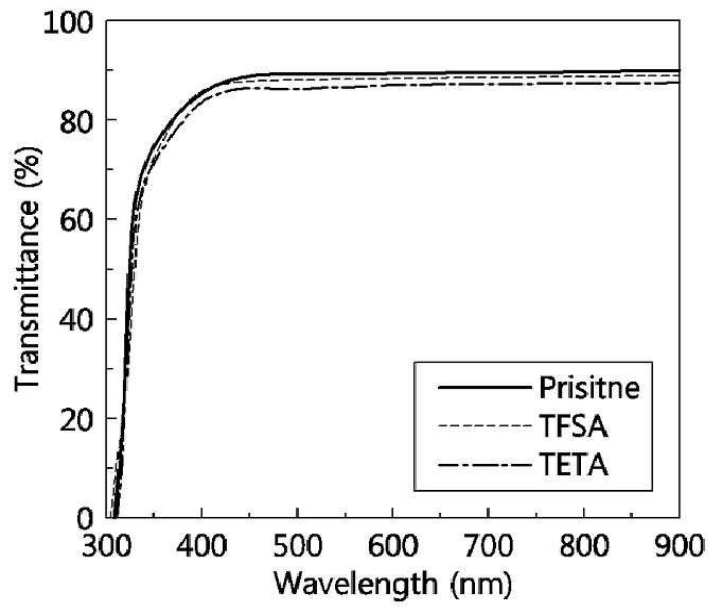
도면3e



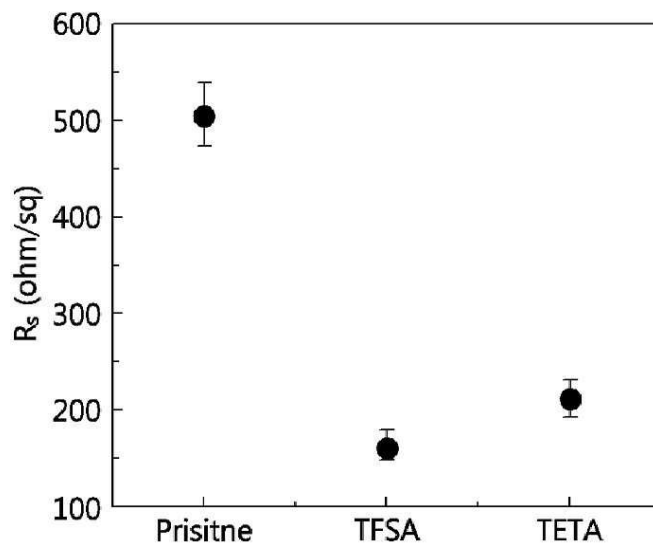
도면3f



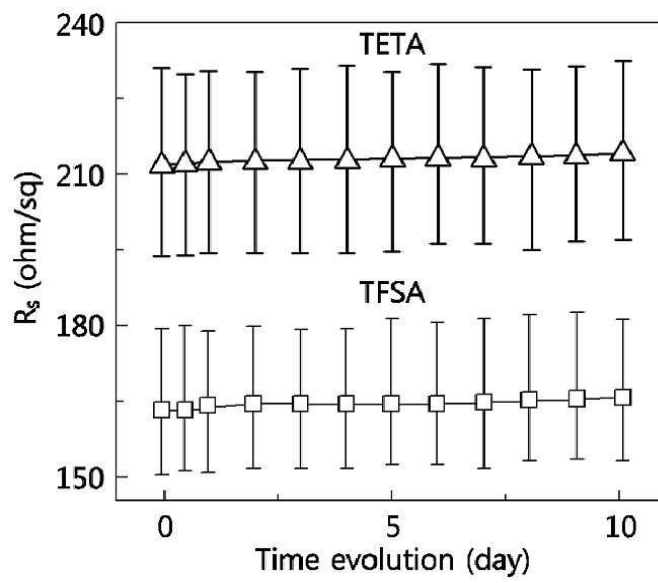
도면3g



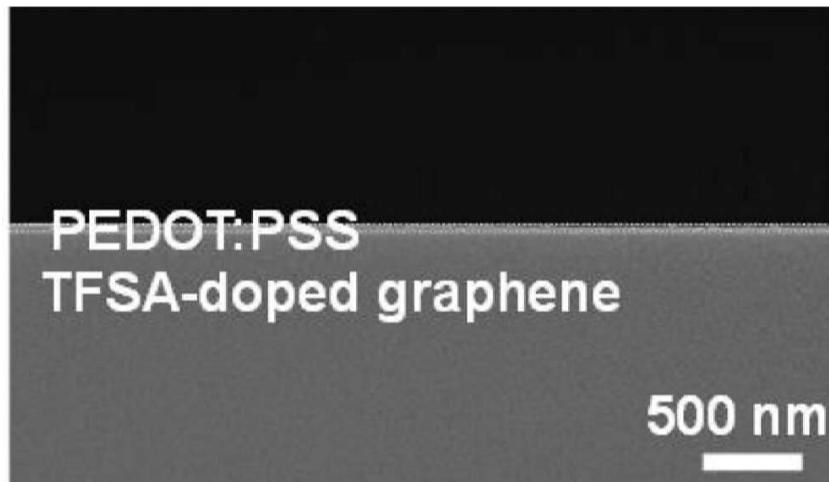
도면3h



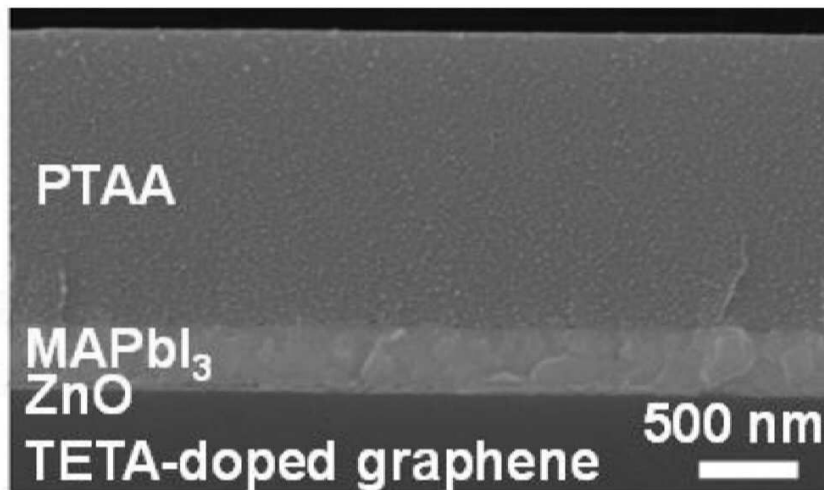
도면3i



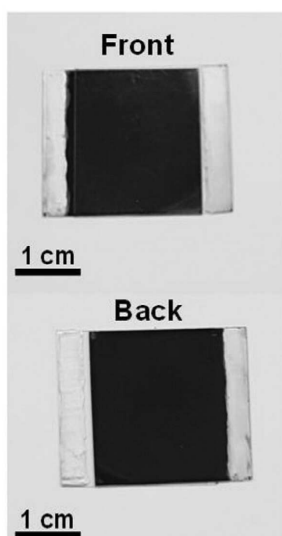
도면4a



도면4b



도면5a



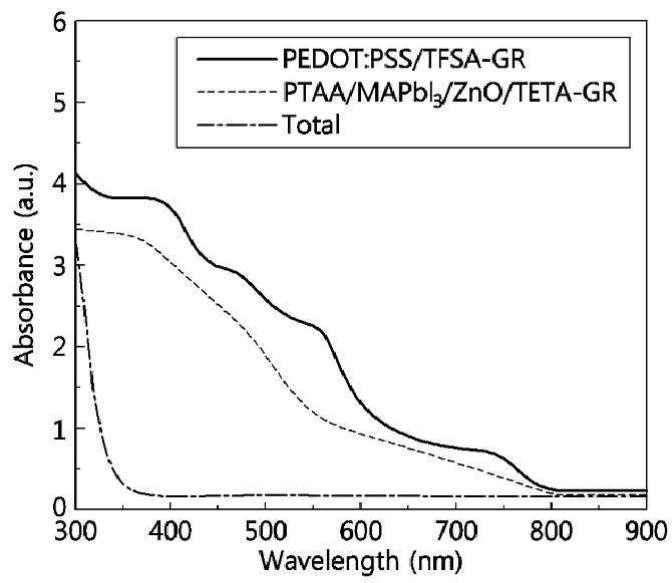
도면5b



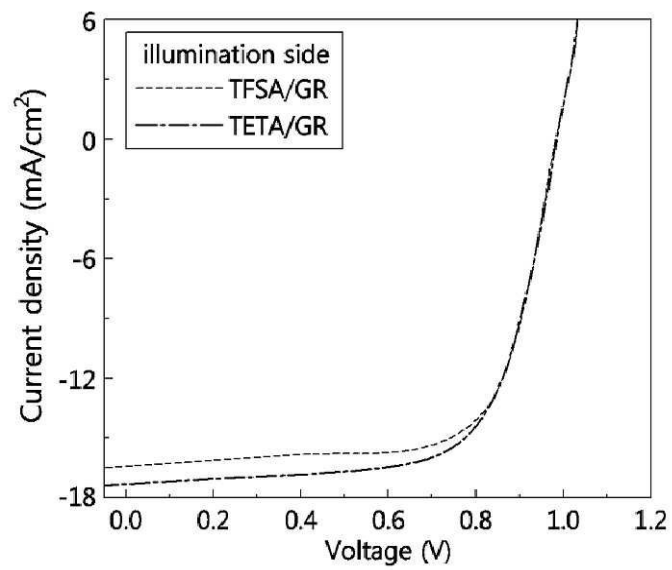
도면6



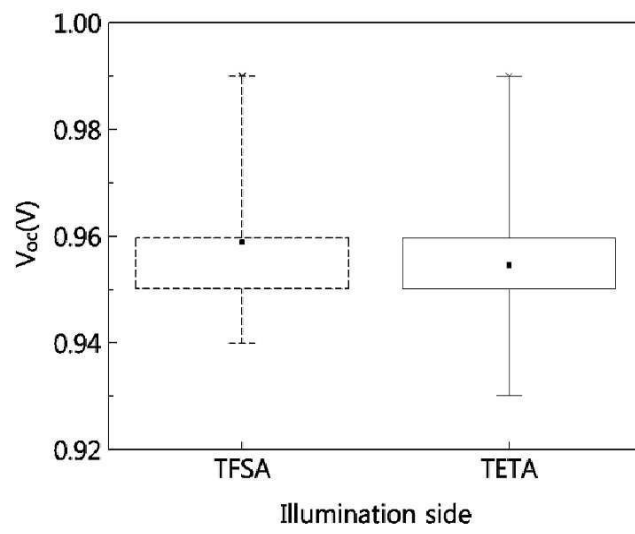
도면7a



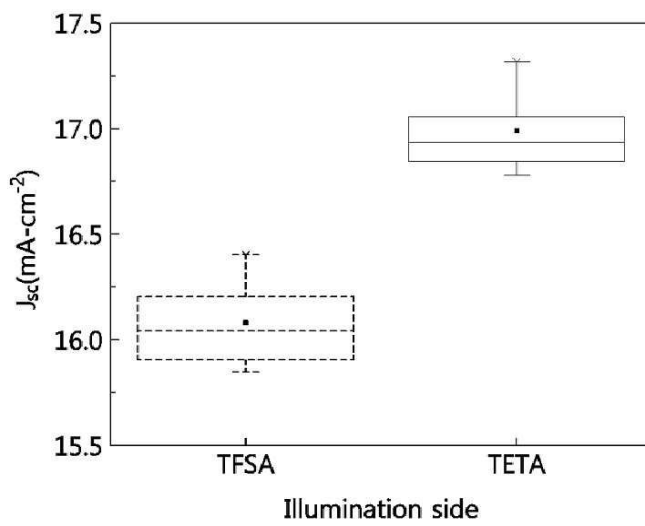
도면7b



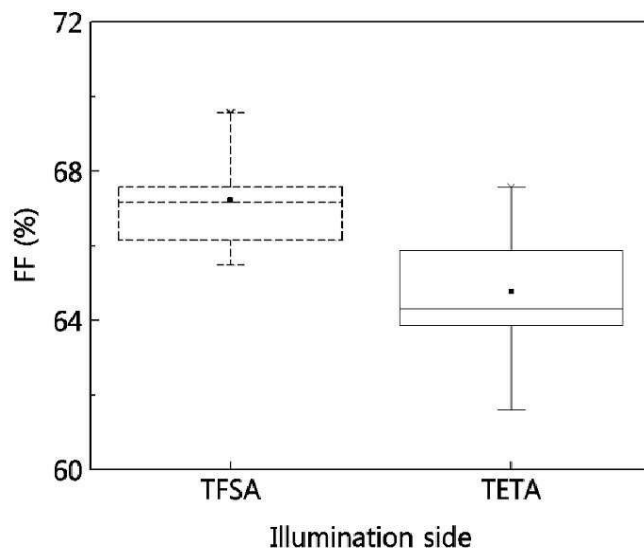
도면7c



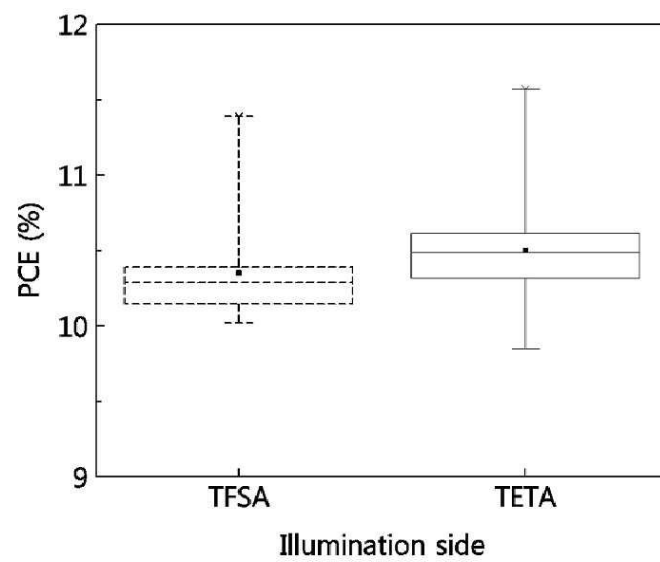
도면7d



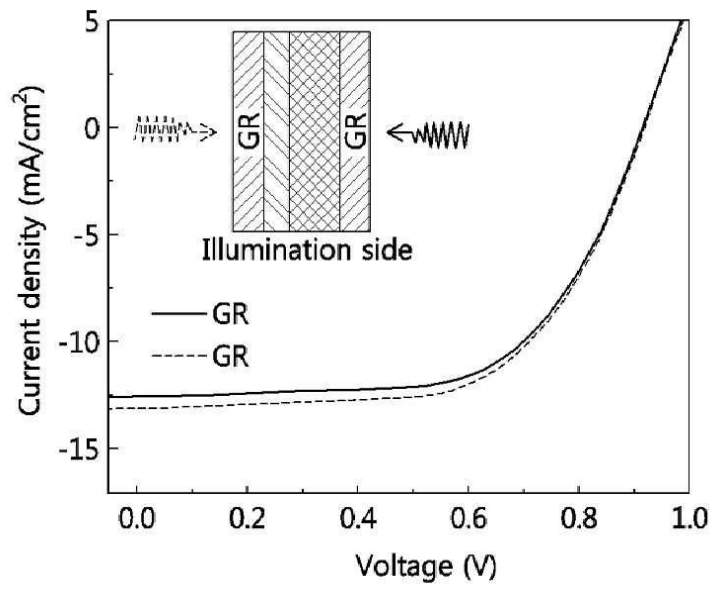
도면7e



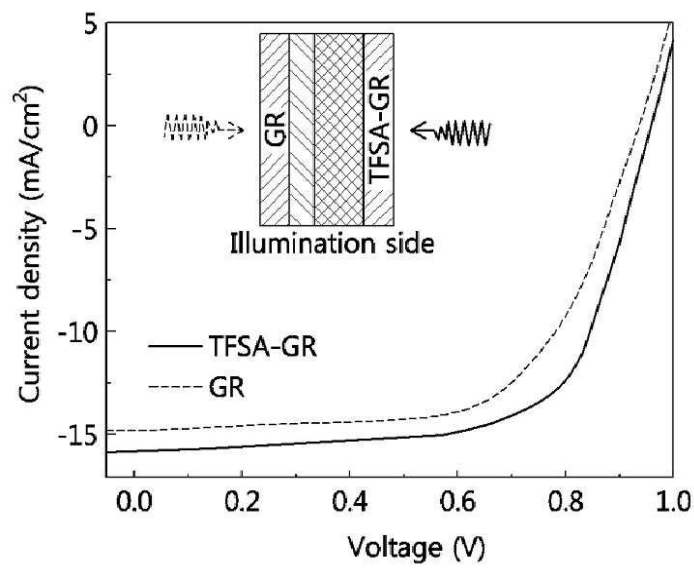
도면7f



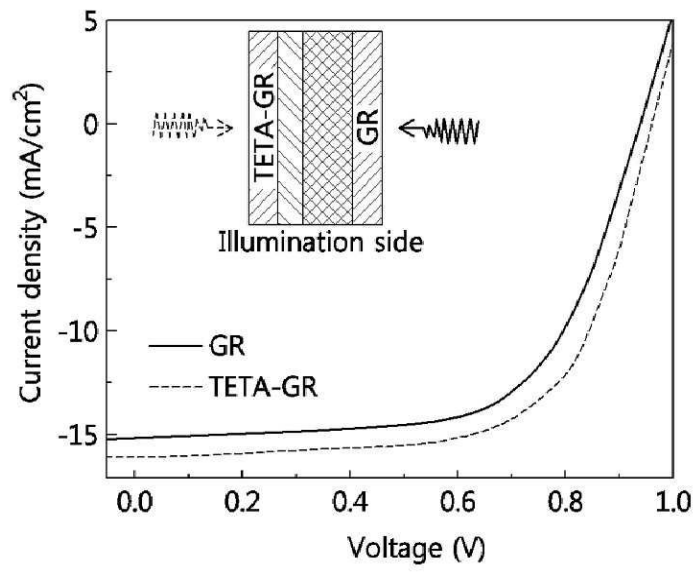
도면7g



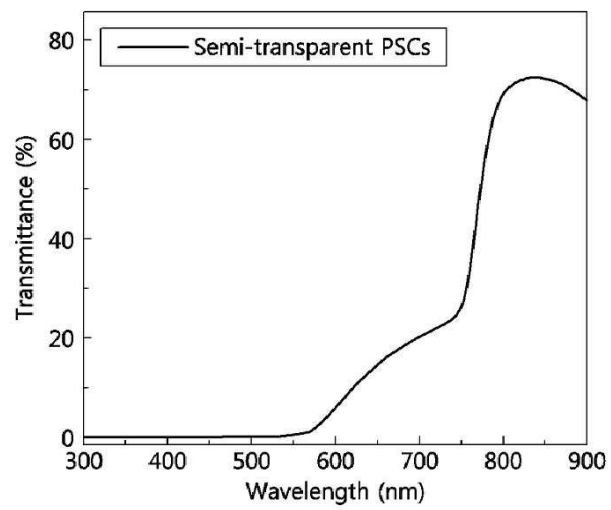
도면7h



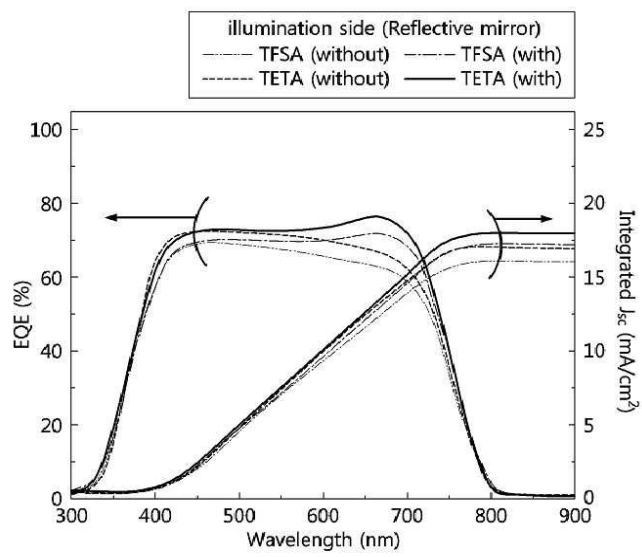
도면7i



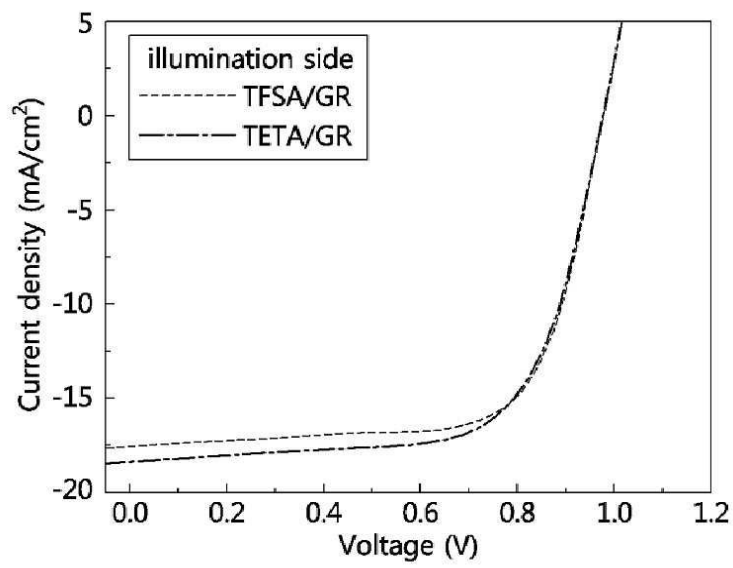
도면7j



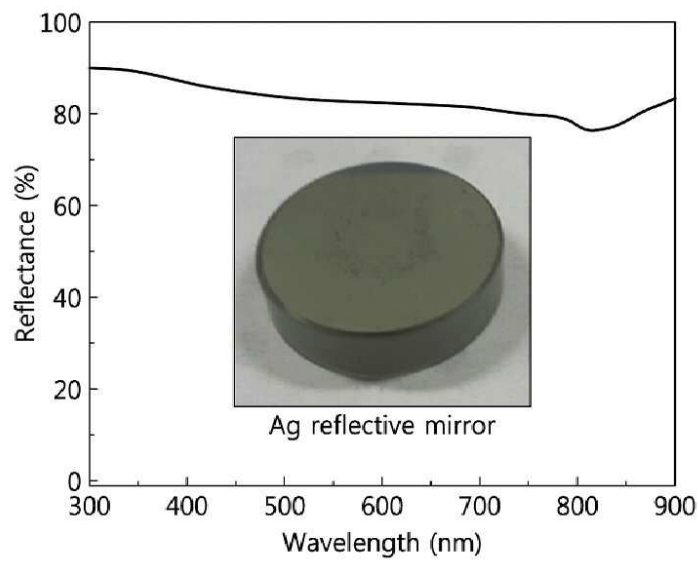
도면8a



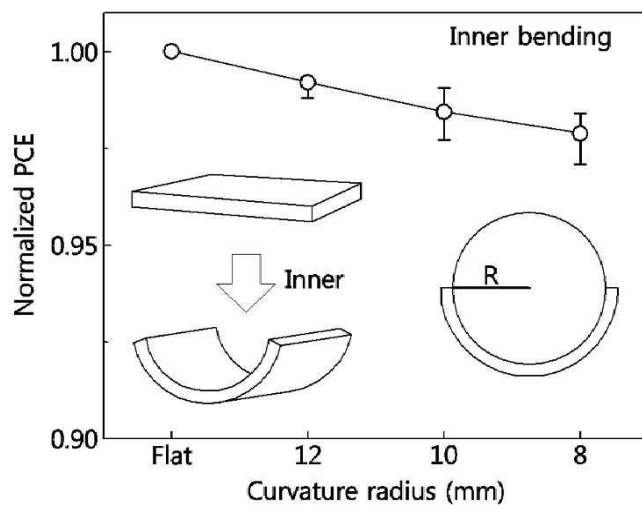
도면8b



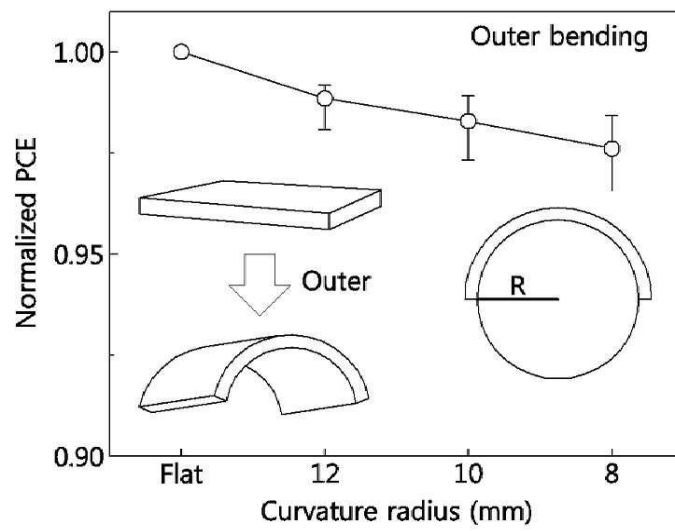
도면8c



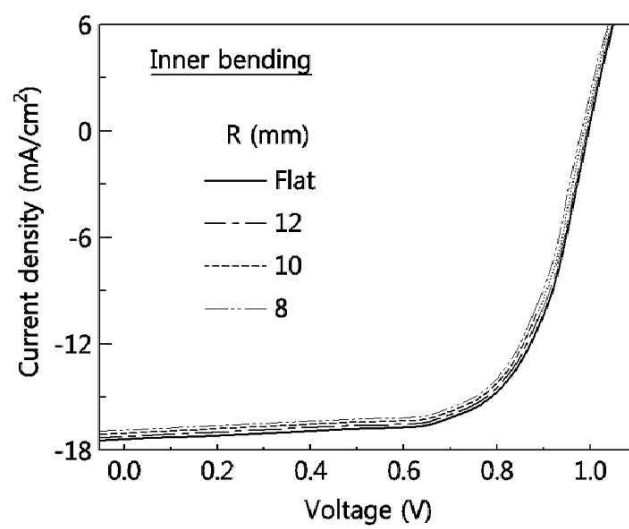
도면9a



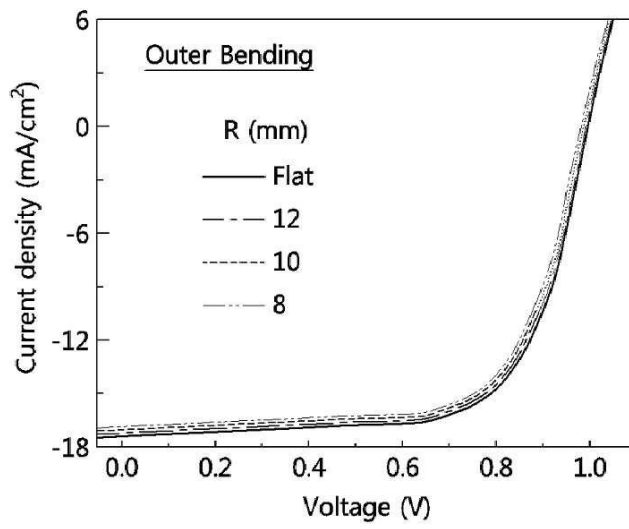
도면9b



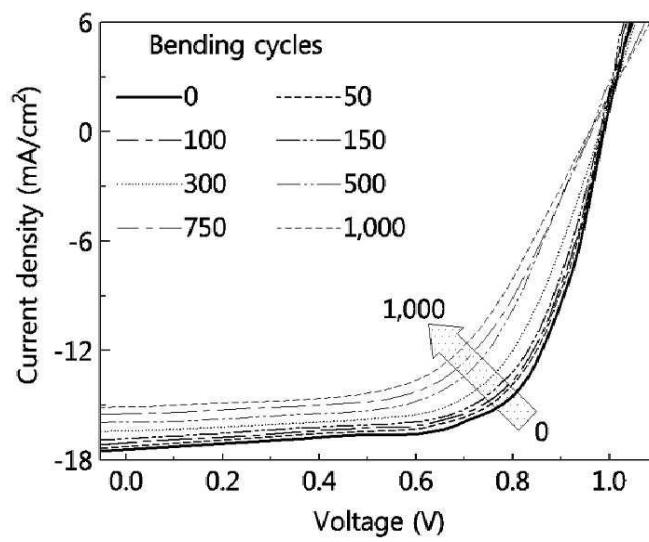
도면9c



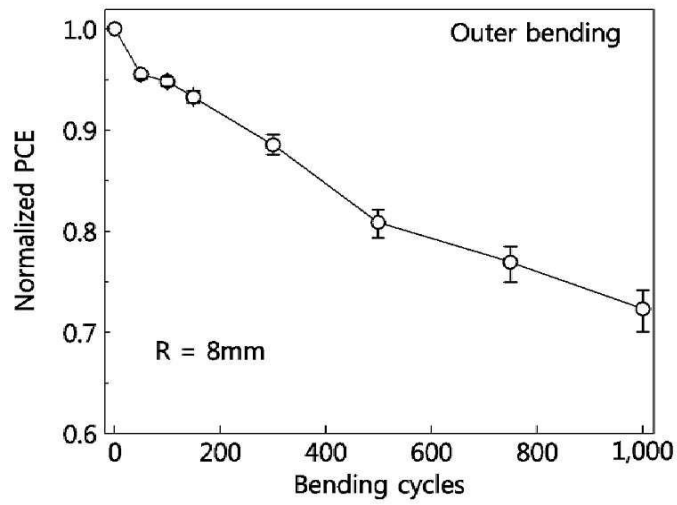
도면9d



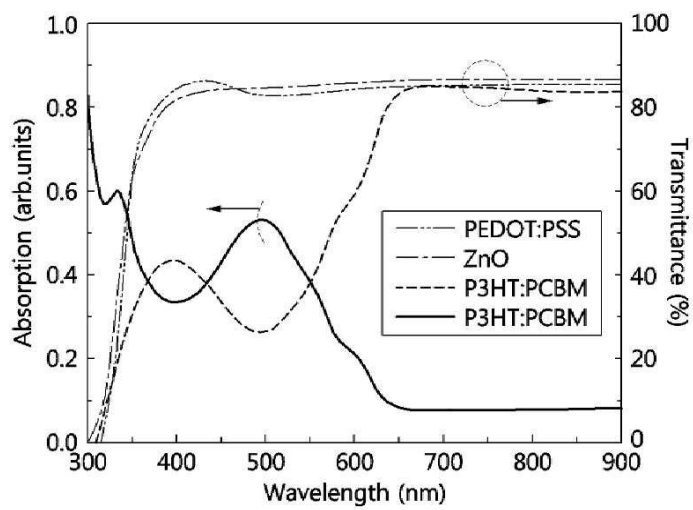
도면9e



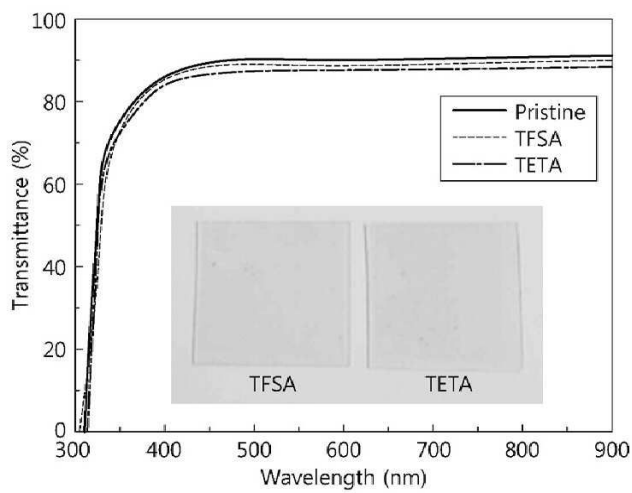
도면9f



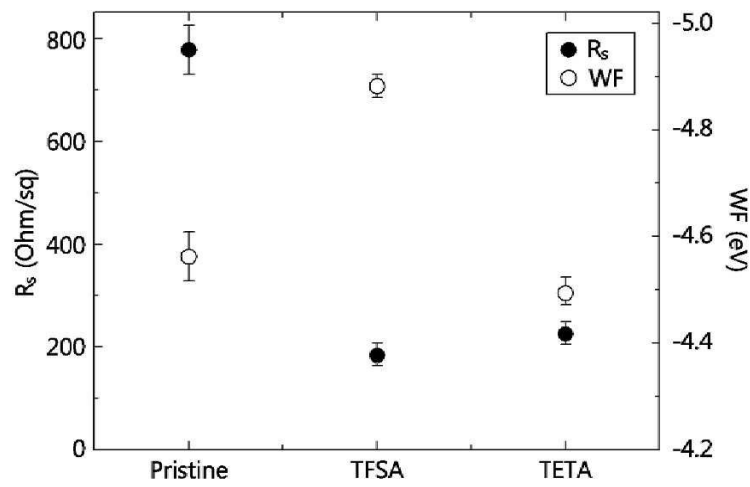
도면10a



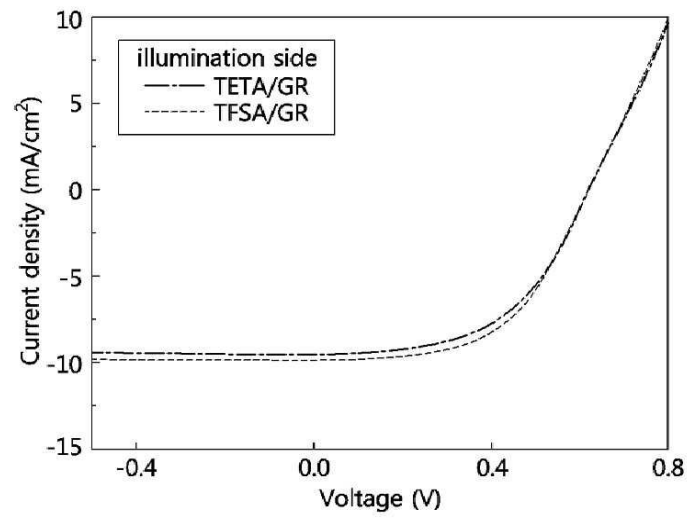
도면10b



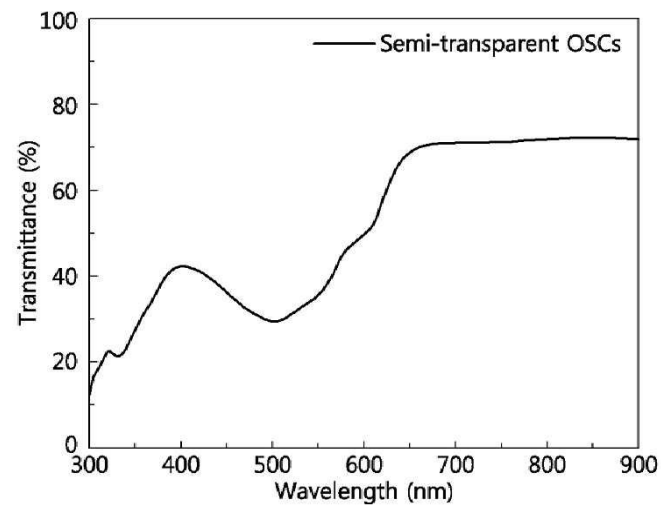
도면10c



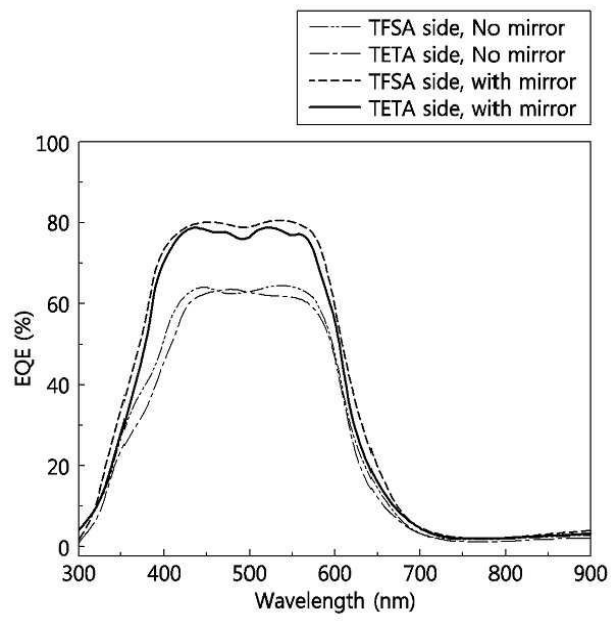
도면11a



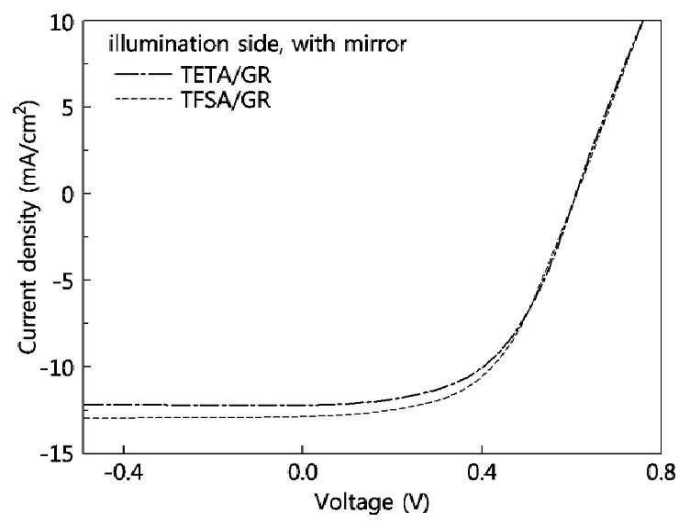
도면11b



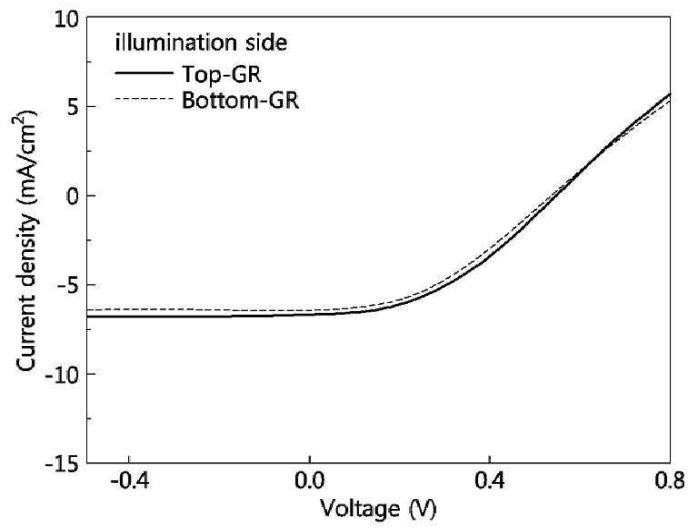
도면12a



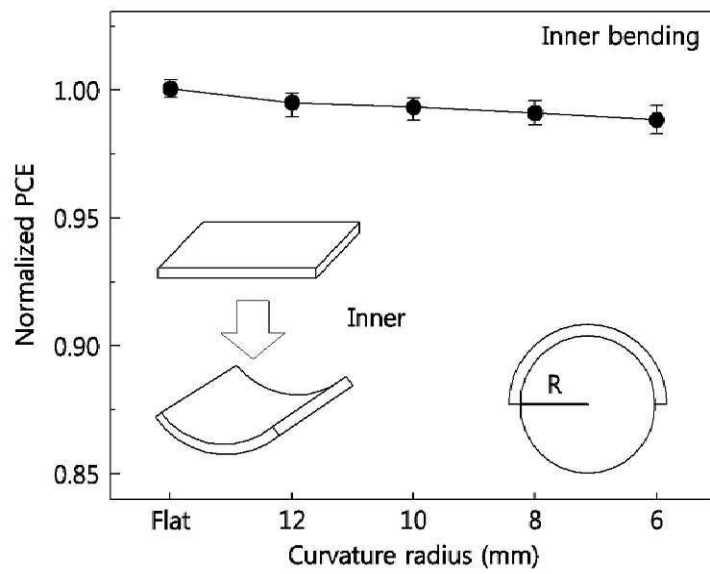
도면12b



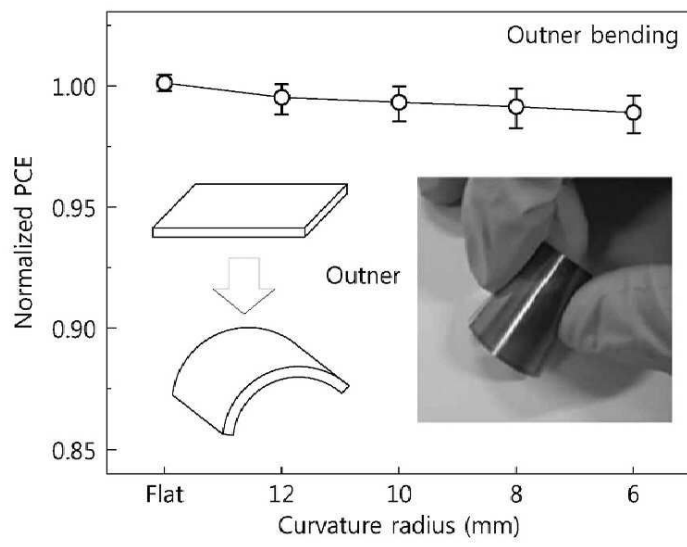
도면12c



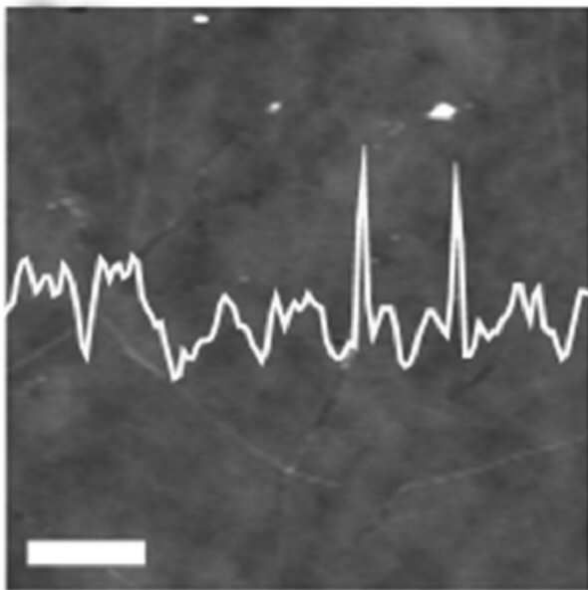
도면13a



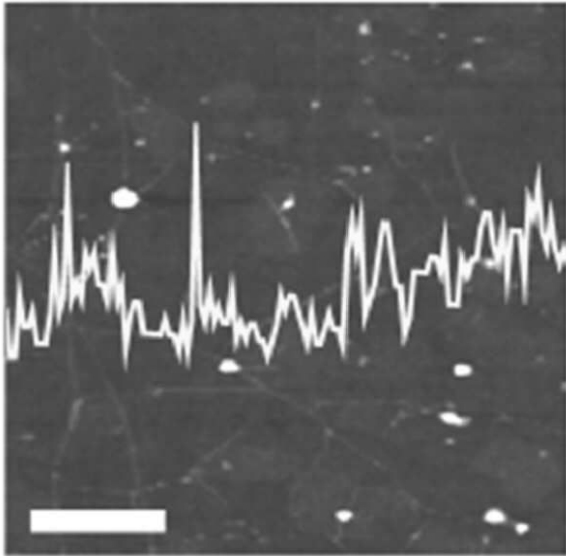
도면13b



도면14a



도면14b



도면14c

