

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2016년 12월 29일 (29.12.2016)



(10) 국제공개번호
WO 2016/209005 A1

- (51) 국제특허분류:
H01L 31/0224 (2006.01) C07F 7/24 (2006.01)
C01B 31/04 (2006.01) H01L 31/0216 (2006.01)
H01L 31/18 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2016/006710
- (22) 국제출원일: 2016년 6월 23일 (23.06.2016)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2015-0090139 2015년 6월 25일 (25.06.2015) KR
10-2015-0149135 2015년 10월 27일 (27.10.2015) KR
10-2016-0066251 2016년 5월 30일 (30.05.2016) KR
- (71) 출원인: 재단법인 멀티스케일 에너지시스템 연구단
(GLOBAL FRONTIER CENTER FOR MULTISCALE
ENERGY SYSTEMS) [KR/KR]; 08826 서울시 관악구
관악로 1, Seoul (KR). 서울대학교산학협력단 (SEOUL
NATIONAL UNIVERSITY R&DB FOUNDATION)
[KR/KR]; 08826 서울시 관악구 관악로 1, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 최만수 (CHOI, Man Soo); 06305 서울시 강남
구 언주로 107 205 동 703 호, Seoul (KR). 성향기
(SUNG, Hyangki); 08789 서울시 관악구 관악로 14 나
길 5, Seoul (KR). 안남영 (AHN, Namyung); 08799 서

울시 관악구 낙성대로 3 길 33-8 101 호, Seoul (KR). 이
종권 (LEE, Jong-Kwon); 08826 서울시 관악구 관악로
1 313 동 201 호, Seoul (KR). 장민석 (JANG, Min Seok);
08792 서울시 관악구 봉천로 576 312 호, Seoul (KR).

(74) 대리인: 김애라 (KIM, Aera); 06211 서울시 강남구 테
헤란로 322 동판 1301 호, Seoul (KR).

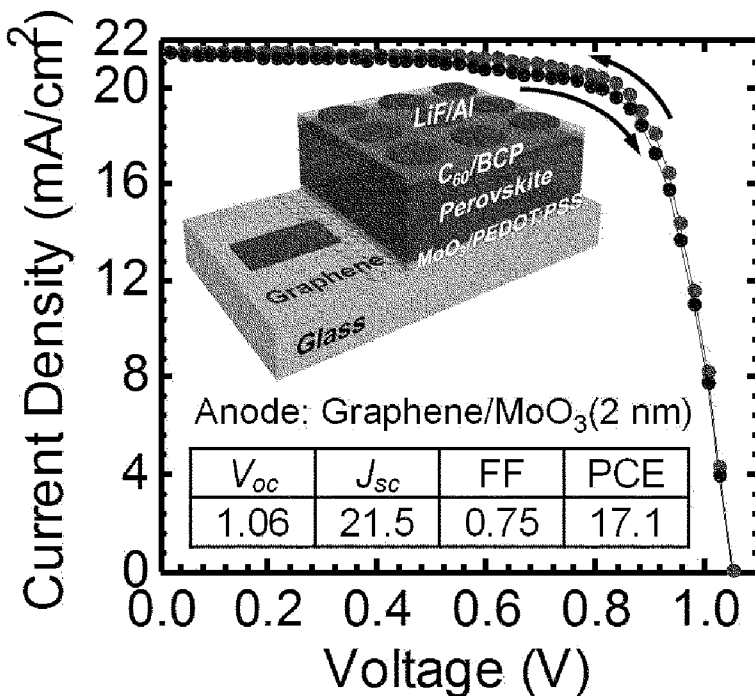
(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의
국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO,
AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ,
CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN,
HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA,
LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN,
MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE,
PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE,
SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT,
TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의
역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM,
KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ,
TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,
ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC,
MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR),

[다음 쪽 계속]

(54) Title: PEROVSKITE-BASED SOLAR CELL USING GRAPHENE AS CONDUCTIVE TRANSPARENT ELECTRODE

(54) 발명의 명칭: 그래핀을 전도성 투명전극으로 사용하는 페로브스카이트 기반 태양전지



(57) Abstract: The present invention relates to a perovskite-based solar cell using graphene as a conductive transparent electrode. The perovskite-based solar cell has improved peak efficiency through an appropriate energy band combination of a graphene electrode/hole transfer layer/perovskite/electron transfer layer/metal electrode, and may represent 17% or more of the conversion efficiency value.

(57) 요약서: 본 발명은 그래핀을 전도성 투명 전극으로 사용한 페로브스카이트 기반 태양 전지에 관한 것으로서, 그래핀 전극/정공수송층/페로브스카이트/전자수송층/금속 전극의 적절한 에너지 밴드 조합을 통하여 최고 효율성을 향상 시켰으며, 17% 이상의 변환효율 값을 나타낼 수 있다.



OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:
— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

명세서

발명의 명칭: 그래핀을 전도성 투명전극으로 사용하는 페로브스카이트 기반 태양전지

기술분야

- [1] 본 발명은 태양전지를 포함하는 에너지소자에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 깨짐성이 있는 기존의 ITO 및 FTO 투명전도성산화물 전극을 플렉시블한 그래핀 전극으로 대체하고 페로브스카이트를 흡수체로 사용하는 태양 전지에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 유기/무기 복합 페로브스카이트는 높은 흡수 계수(high absorption coefficient), 균형 잡힌 전자/정공 이동, 저온 처리의 가능, 작은 엑시톤 결합 에너지 및 유기 반도체 재료보다 긴 엑시톤 확산 길이에 의해 태양전지의 광활성층에 사용되는 유망한 재료이다. 높은 성능의 페로브스카이트 태양전지는 일반적으로 TiO_2 또는 Al_2O_3 와 같은 금속산화물/페로브스카이트 재료/정공 수송 재료로 이루어지는 n-i-p 구조(n-i-p architecture)를 채용한다. 하지만, 금속 산화물 박막의 제조를 위한 450°C 이상의 고온공정에 의해 기판의 선택이 제한되고, 이러한 제한으로 인해 제조비용이 상승된다. 금속 산화물 층에 대한 대안으로 사용된 유기 재료는 일반적인 n-i-p 구조 뿐만 아니라 p-i-n 구조의 페로브스카이트 태양전지에도 활용되어 왔다. 통상 용액처리가 가능한 폴리(3, 4-에틸렌디옥시티오펜):폴리(스티렌술포산)(PEDOT:PSS) 및 [6, 6]-페닐 C61-부티르산 메틸 에스테르(PCBM)은 각각 정공수송층(HTL) 및 전자수송층(ETL)에 사용되어 왔다. 최근 들어, 인듐 주석 산화물(ITO)/PEDOT:PSS/ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (MAPbI₃)/PCBM/금(Au)을 포함하는 p-i-n 소자에 의해 18.1% PCE(power conversion efficiency)가 달성되었으나, 이는 전자수송층(ETL)으로 스캐폴드 금속 산화물을 사용하여 근래에 20% 이상의 효율을 보이는 n-i-p 소자와 비교하여 여전히 낮은 수치이다. 그럼에도 불구하고, p-i-n 페로브스카이트 태양전지는 낮은 이력거동(hysteresis behavior), 낮은 가공온도 및 용이한 제조공정 등의 장점에 의해 많이 연구되고 있다.
- [3] 저온공정을 활용한 p-i-n 구조의 플렉시블 페로브스카이트 기판 태양전지의 경우 주로 PEN (polyethylene naphthalate) 필름에 ITO를 코팅하여 전극으로 사용하며, 현재까지 최고 12.2%의 효율을 보였으나, 반복적인 휘어짐에 의한 태양전지의 효율 감소가 기계적 취성이 큰 ITO 층의 깨짐성에서 기인한 것으로 보고된다. 한편, 유기태양전지분야(OPV)에서는 가요성 태양전지에 적용 가능한, 부서지기 쉬운 TCO(transparent conducting oxide)의 대체물로서 그래핀, 탄소나노튜브, 금속격자 및 전도성 중합체와 같은 플렉시블 전도성 전극에 대해 이미 많이 연구되어 왔다. 그 중에서, 광학적으로 매우 투명(가시 영역에서 약

97%)하고, 기계적으로 견고하며, 유연함 및 신축성을 가지는 그래핀 및 단일층 2D 탄소 재료는 가장 유망한 후보이다. 종래 기술에는 연료감응형 태양전지나 유기태양전지에 그래핀이 전도성 투명전극으로서 활용된 예가 있고, 현재까지 보고된 그래핀 투명전극을 사용한 태양전지 중에는 탠덤 폴리머 태양전지에서 최고 효율인 8.48%가 얻어졌으나 탠덤 형태의 해당 구조는 구성층의 개수가 많아 공정상 불리함이 있고, 여전히, PCE 11.0%를 보여주는 TCO-프리 페로브스카이트 태양전지 보다 낮다. 최근 연구에서 페로브스카이트 소자에 그래핀 전극이 사용된 예가 있지만, 이들 연구에서 그래핀은 종래의 TCO 전극의 대체물로 사용된 것이 아니라, 상부 전극으로 사용되었을 뿐이다.

- [4] 최근 플렉시블 기판에 형성한 태양전지가 차세대 태양전지 기술의 주요한 개발 분야로 주목받고 있다. 플렉시블 태양전지의 안정적인 작동을 위해서는 깨짐성이 적은 물질로 태양전지의 구성층을 형성해야 한다. 태양전지에 널리 사용되는 전도성 투명전극은 ITO(indium tin oxide)나 FTO(fluorine doped tin oxide)의 전도성 투명산화물이다. 그러나 해당 물질은 깨짐성이 커서 태양전지의 반복적인 휘어짐에 따라 태양전지의 효율 저하의 원인으로 작용하게 된다.
- [5] 그래핀은 전도성 투명산화물에 비해서 전도성이 낮지만 쉽게 구할 수 있는 물질이며 빛 투과도 및 기계적 강도, 플렉시블성이 우수한 특성이 있어 플렉시블 투명전극의 대체 물질로서 기대를 받고 있다.
- [6] 유기금속 할로겐화물 페로브스카이트 물질은 빛 흡수도 및 전하 이동도가 높아서 최근 3세대 태양전지의 효율 증가에 있어서 큰 도약을 가져왔으며(20% 이상의 효율 달성), 약 500nm의 박막으로 플렉시블 태양전지에 활용되기에 적합하다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [7] 본 발명에서는 상기와 같은 종래 기술의 단점을 극복하기 위하여, 깨짐성이 있는 기존의 ITO 및 FTO 투명전도성 산화물 전극을 유연성이 있는 그래핀 전극으로 대체하고 페로브스카이트를 흡수체로 사용하는 태양전지 및 그 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제 해결 수단

- [8] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 그래핀층을 전도성 투명전극으로 포함하는 페로브스카이트 기반 태양전지를 제공한다.
- [9] 상기 그래핀층으로 이루어진 전도성 투명 전극이 투명 전면 전극일 수 있다.
- [10] 또한, 상기 태양전지는 기판 상에 그래핀층으로 이루어진 투명 애노드 전극, 정공수송층, 페로브스카이트층, 전자수송층 및 캐소드 전극이 순차적으로 적층되어 있는 것일 수 있다.
- [11] 또한, 상기 태양전지는 기판상에 그래핀층으로 이루어진 투명 캐소드 전극, 전자수송층, 페로브스카이트층, 정공수송층 및 애노드 전극이 순차적으로

적층되어 있는 것일 수 있다.

[12] 또한, 상기 태양전지는 상기 그래핀층으로 이루어진 투명 애노드 전극 또는 투명 캐소드 전극 상에 증착된 금속산화물층을 더 포함하는 것일 수 있다.

[13] 상기 금속 산화물층은 MoO_3 , NiO , CoO 및 TiO_2 로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.

[14] 상기 금속산화물층의 두께는 약 0.5 nm 내지 약 6 nm 인 것일 수 있다.

[15] 상기 페로브스카이트는 할로젠화 납 어덕트 화합물을 이용한 페로브스카이트 소자인 것일 수 있다.

[16] 상기 할로젠화 납 어덕트 화합물은 하기 화학식 1로 표시되는 것일 수 있다.

[17] [화학식 1]

[18] $\text{A} \cdot \text{PbY}_2 \cdot \text{Q}$

[19] 상기 식에 있어서,

[20] A는 유기 할라이드 화합물 또는 무기 할라이드 화합물이며,

[21] Y는 F, Cl, Br 또는 I의 할로젠 이온이고,

[22] Q는 비공유 전자쌍을 갖는 원자를 전자쌍 주개로 하는 작용기를 포함하는 루이스 염기(Lewis base) 화합물이고, 상기 작용기의 FT-IR의 피크가 하기 화학식 2의 화합물보다 화학식 1의 화합물에서 $1 \sim 10 \text{ cm}^{-1}$ 만큼 적색 이동(red shift)되어 나타나며,

[23] [화학식 2]

[24] $\text{PbY}_2 \cdot \text{Q}$

[25] 상기 Y 및 Q는 화학식 1에 대해 정의된 것과 동일하다.

[26] 상기 A가 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$, $\text{CH}(\text{NH}_2)_2\text{I}$ 또는 CsI 일 수 있다.

[27] 상기 페로브스카이트는 어덕트 화합물을 가열 및 건조하여 어덕트 화합물에 포함된 루이스 염기 화합물을 제거하는 방법으로 만들어진 것일 수 있다.

발명의 효과

[28] 본 발명은 그래핀을 전도성 투명전극으로 사용한 페로브스카이트 기반 태양전지를 성공적으로 구현하였고, 그래핀 전극/정공수송층/페로브스카이트/전자수송층/금속 전극의 적절한 에너지 밴드 조합을 통하여 최고 효율 17.1%를 달성하였다. 이는 현재까지 보고된 그래핀 전극 기반 태양전지 효율 중에 최고 효율이며, 그래핀 전극 이외에 ITO나 FTO 등의 투명전도성 산화물 전극을 대체하기 위한 다른 투명전도성 전극(금속 박막 또는 PEDOT:PSS 등의 전도성 유기물)을 활용한 태양전지 사례 중에서도 최고 효율이다. 또한 본 발명의 구조를 그래핀이 코팅된 PET, PEN 등의 폴리머 기판 위에 형성하면 고효율 플렉시블 태양전지 구현은 물론 기존 ITO 전극과 달리 반복적인 휘어짐에도 효율 감소가 적을 것으로 기대되며, 페로브스카이트 기반 광전자소자(예를 들어 광센서 및 발광다이오드) 및 페로브스카이트 기반 메모리 소자에 있어서 플렉시블 소자 개발에 이용 할 수 있을 것으로 기대된다.

도면의 간단한 설명

- [29] 도 1은 본 발명에 따라 그래핀을 전도성 투명전극으로 사용하는 페로브스카이트 기반 태양전지의 전환효율(PCE)을 보여주는 그래프이다.
- [30] 도 2는 그래핀을 전도성 투명전극으로 사용하는 페로브스카이트 기반 태양전지의 개략도이다.
- [31] 도 3은 각각 (a) 그래핀, (b) 1 nm MoO_3 증착 그래핀, (c) 2 nm MoO_3 로 증착 그래핀, (d) ITO, (e) UVO 처리된 ITO 및 (f) UVO 처리 후에 1nm MoO_3 로 덮여진 ITO 상의 PEDOT:PSS 액적을 나타낸다.
- [32] 도 4는 (a) 그래핀 (b) 그래핀/1 nm MoO_3 (c) 그래핀/2 nm MoO_3 의 SEM 이미지를 나타낸다(스케일 바 100 nm).
- [33] 도 5는 (a) 그래핀/2 nm MoO_3 전극 및 (b) ITO/ 1 nm MoO_3 전극을 가지는 소자의 단면의 SE 모드(좌) 및 BSE 모드(우)로 측정된 SEM 이미지를 나타낸다.
- [34] 도 6은 (a) 그래핀 전극 및 (b) ITO 전극의 MoO_3 두께와 평균 PCE와의 관계를 나타내는 그래프, (c) 실시예 2 및 (d) 비교예 2 소자의 최고성능을 나타내는 $J-V$ 곡선, (e) 그래핀 및 ITO의 시트 저항과 MoO_3 두께와의 관계, (f) 2 nm 두께 MoO_3 층을 포함하거나 포함하지 않는 그래핀 및 ITO의 투과율을 나타낸다.
- [35] 도 7은 측정된 (a) 실시예 1 및 (b) 실시예 2의 $J-V$ 커브를 나타낸다.
- [36] 도 8은 실시예 2 및 비교예 2 전극의 PCE 히스토그램을 나타낸다.
- [37] 도 9는 (a) 실시예 2 및 (b) 비교예 2 전극의 최고 성능에서의 EQE 스펙트럼(검은선) 및 J_{sc} (푸른선)를 나타낸다.
- [38] 도 10은 2 nm 두께 MoO_3 층을 포함하거나 포함하지 않는 유리/그래핀 및 유리/ITO의 투과도를 나타낸다.
- [39] 도 11은 여러 두께의 MoO_3 층을 포함하는 (a) ITO 및 (b) 그래핀의 UPS 스펙트럼 및 계산된 일 함수를 나타내며, (c) 구조의 개략적인 에너지 수준을 나타내는 도면이다.
- [40] 도 12는 (a) 그래핀, (b) 실시예 2, (c) 실시예 2/PEDOT:PSS, (d) 비교예 1, (e) 비교예 2 및 (f) 비교예 2/PEDOT:PSS 의 AFM 화상이미지($3\mu\text{m} \times 3\mu\text{m}$)를 나타낸다.
- [41] 도 13은 (a) 실시예 2/PEDOT:PSS 및 (b) 비교예 2/PEDOT:PSS 상에 제작된 MAPbI_3 페로브스카이트 필름의 평면 SEM 이미지를 나타낸다. (c) 및 (d)는 (a) 및 (b)의 높은 배율 이미지를 나타낸다.
- [42] 도 14 (a)는 DMSO(용액), $\text{PbI}_2 \cdot \text{DMSO}$ (분말) 및 $\text{MAI} \cdot \text{PbI}_2 \cdot \text{DMSO}$ (분말)의 FT-IR스펙트럼이고, (b) $\text{MAI} \cdot \text{PbI}_2 \cdot \text{DMSO}$ (분말)과 $\text{FAI} \cdot \text{PbI}_2 \cdot \text{DMSO}$ (분말)의 FT-IR 스펙트럼을 비교한 것이다.
- [43] 도 15는 $\text{PbI}_2 \cdot \text{TU}$ (분말) 및 $\text{FAI} \cdot \text{PbI}_2 \cdot \text{TU}$ (분말)의 FT-IR 스펙트럼이다.
- ## 발명의 실시를 위한 최선의 형태
- [44] 본 발명은 다양한 변환을 가할 수 있고 여러 가지 실시예를 가질 수 있는바,

특정 실시예들을 도면에 예시하고 상세한 설명에서 상세하게 설명하고자 한다. 그러나 이는 본 발명을 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변환, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다. 본 발명을 설명함에 있어서 관련된 공지 기술에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 흐릴 수 있다고 판단되는 경우 그 상세한 설명을 생략한다.

- [45] 이하에서 본 발명을 구체적으로 설명한다.
- [46] 본 발명은 그래핀층을 전도성 투명전극으로 포함하는 페로브스카이트 기반 태양전지를 제공한다.
- [47] 바람직한 구현예에 따르면, 상기 그래핀층으로 이루어진 전도성 투명 전극이 투명 전면 전극일 수 있다.
- [48] 또한, 상기 태양전지는 기판 상에 그래핀층으로 이루어진 투명 애노드 전극, 정공수송층, 페로브스카이트층, 전자수송층 및 캐소드 전극이 순차적으로 적층되어 있는 것일 수 있다.
- [49] 또한, 상기 태양전지는 기판상에 그래핀층으로 이루어진 투명 캐소드 전극, 전자수송층, 페로브스카이트층, 정공수송층 및 애노드 전극이 순차적으로 적층되어 있는 것일 수 있다.
- [50] 본 발명의 실시예에 따르면, 기판 상에 투명 애노드 전극, 정공주입층(금속산화물층), 정공수송층, 페로브스카이트층, 전자수송층 및 캐소드 전극이 순차적으로 적층되어 있는 태양전지가 제공된다.
- [51] 여기서, 그래핀은 2차원 탄소 동소체로서, 이를 제조하는 방법에는 흑연(graphite)에서 물리적으로 그래핀 한 층을 분리하는 박리법, 흑연을 분산액에 분산시켜서 화학적으로 환원시켜 그래핀을 획득하는 화학적 산화/환원법, 탄화규소(SiC) 기판에서 고온의 열분해를 통해서 그래핀층을 얻는 열분해법, 및 화학기상증착법이 있으며, 이 중에서 화학기상증착법이 고품질의 그래핀을 합성할 수 있는 방법으로서 예시할 수 있다. 제한되는 것은 아니지만, 화학증착 방법에 의해 제조된 그래핀이 바람직하다. 본 실시예에서는 단일층 그래핀을 사용하였으나 이에만 한정된 것은 아니며 다층 그래핀도 사용 가능하다
- [52] 그래핀층의 두께는 0.01 내지 35 nm 일 수 있으며, 바람직하게는 0.01 내지 3.5 nm 일 수 있으며, 더욱 바람직하게는 0.01 내지 0.35 nm일 수 있다.
- [53] 일 구현예에 따르면, 상기 그래핀은 형상 중횡비가 0.1 이하, 그래핀 층수가 100 이하 및 비표면적인 300 m²/g 이상의 특성을 나타낼 수 있다. 상기 그래핀은 흑연의 hcp 구조에서 탄소(C)의 SP² 결합의 단일 망목면을 말하며, 최근에는 복수의 층수를 가지는 그래핀 복합 층도 광의의 뜻에서 그래핀으로 분류하고 있다.
- [54] 그래핀을 기판에 전사하는 방법은 특별히 제한되지 않으며, 업계에 알려져 있는 일반적인 방법에 따르므로 상세하게 설명하지 않는다.

- [55] 본 발명에 따르면, 투명 캐소드 전극(그래핀층) 상에 직접 전자수송층을 형성하거나, 투명 애노드 전극(그래핀층) 상에 직접 정공수송층을 형성할 수도 있지만, 그래핀층 상에 금속산화물층을 증착하는 것도 가능하다. 이때 그래핀층이 투명 애노드 전극인 경우에는 금속산화물층이 정공주입층으로서 작용하고, 그래핀층이 투명 캐소드 전극인 경우에는 금속산화물층이 전자주입층으로 작용할 수 있다.
- [56] 일 실시예에 따르면, 그래핀층이 습윤성을 갖도록 하기 위하여 금속산화물층을 증착할 수 있다. 상기 금속 산화물층은 MoO_3 , NiO , CoO 및 TiO_2 로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있으나 이들로 한정되는 것은 아니며 관련 기술분야에서 공지된 물질이라면 제한 없이 사용할 수 있다. 상기 금속산화물층의 두께는 약 0.5 nm 내지 약 6 nm 인 것일 수 있다.
- [57] 바람직하게는 약 1 nm 내지 약 6nm, 더욱 바람직하게는 약 1 nm 내지 약 4 nm, 더욱 더 바람직하게는 약 2 내지 3nm 일 수 있다.
- [58] 한편, 정공수송층은 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)폴리스티렌술포(PEDOT:PSS); 테트라플루오로-테트라시아노-퀴노디메탄(CuPc : $\text{F}_4\text{-TCNQ}$); 및 PEDOT:PSS에 텅스텐 옥사이드(WO_x), 그래핀 옥사이드(GO), 탄소나노튜브(CNT), 몰리브덴 옥사이드(MoO_x), 바나듐 옥사이드(V_2O_5) 및 니켈 옥사이드(NiO_x)를 포함하는 그룹에서 선택된 하나 이상이 블렌딩된 것으로부터 선택되는 것일 수 있으나 이에 한정되지 않고, 업계에서 사용되는 물질이면 한정되지 않고 사용할 수 있다. 예를 들면, 정공전달 단분자 물질 또는 정공전달 고분자 물질을 포함하는 것일 수 있다. 상기 정공전달 단분자 물질로는 spiro-MeOTAD[2,2',7,7'-tetrakis-(N,N-di-p-methoxyphenyl-amine)-9,9'-spirobifluoren]를 사용할 수 있으며, 상기 정공전달 고분자 물질로서 P3HT[poly(3-hexylthiophene)]를 사용할 수 있다. 또한, 상기 정공전달층에는 도핑 물질이 포함될 수 있으며, 상기 도핑 물질로는 Li 계열 도펀트, Co 계열 도펀트, 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 것일 수 있으나, 이에 제한하지 않는다. 예를 들면, 상기 정공전달층을 구성하는 물질로서 spiro-MeOTAD, 4-tert-butyl pyridine(tBP), 및 Li-TFSI의 혼합물을 이용할 수 있다.
- [59] 본 발명의 바람직한 실시예에서 사용된 정공수송층으로 사용된 PEDOT:PSS 는 폴리스티렌술포산(PSS) 겔에 티오펜 5~10개가 중합된 PEDOT(poly(3,4-ethylenedioxythiophene) 가 수용액 상에 분산되어 있는 전도성 고분자이다. 또한, 상기 전자수송층은 풀러렌, 바토큐프로인(bathocuproine: BCP) 및 풀러렌 유도체로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상 또는 TiO_2 , ZnO , SrTiO_3 , WO_3 또는 이들의 혼합물로부터 선택되는 금속산화물을 포함하는 것일 수 있다. 업계에서 사용되는 물질이면 한정되지 않고 사용할 수 있다.
- [60] 풀러렌 유도체의 예로는 Phenyl-C61-butyric acid methyl ester(PCBM)을 예로 들 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다. 바람직한 실시예에 따르면, C60/BCP를

사용할 수 있다. 또한, 상기 캐소드 또는 애노드 전극으로 사용되는 금속 전극 또는 후면 전극은 Pt, Au, Al, Ni, Cu, Ag, In, Ru, Pd, Rh, Ir, Os 및 C 및 이들의 조합들로 이루어지는 군에서 선택되는 것일 수 있으나, 이들로 한정되는 것은 아니며 관련 기술분야에서 알려진 물질이라면 제한 없이 사용할 수 있다.

[61] 본 발명의 다른 실시예에 따르면, 상기 페로브스카이트는 할로젠화 납 어덕트 화합물을 이용한 것일 수 있다.

[62] 상기 할로젠화 납 어덕트 화합물은 하기 화학식 1로 표시되는 것일 수 있다.

[63] [화학식 1]

[64] $A \cdot PbY_2 \cdot Q$

[65] 상기 식에 있어서,

[66] A는 유기 할라이드 화합물 또는 무기 할라이드 화합물이며,

[67] Y는 F, Cl, Br 또는 I의 할로젠 이온이고,

[68] Q는 비공유 전자쌍을 갖는 원자를 전자쌍 주개로 하는 작용기를 포함하는 루이스 베이스(Lewis base) 화합물이고, 상기 작용기의 FT-IR의 피크가 하기 화학식 2의 화합물보다 화학식 1의 화합물에서 1~10 cm^{-1} 만큼 적색 이동(red shift)되어 나타나며,

[69] [화학식 2]

[70] $PbY_2 \cdot Q$

[71] 상기 Y 및 Q는 화학식 1에 대해 정의된 것과 동일하다.

[72] 상기 A가 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$, $\text{CH}(\text{NH}_2)_2\text{I}$ 또는 CsI일 수 있다.

[73] 상기 페로브스카이트는 어덕트 화합물을 가열 및 건조하여 어덕트 화합물에 포함된 루이스 염기 화합물을 제거하는 방법으로 만들어진 것일 수 있다.

[74] 상기 어덕트 화합물을 이용한 페로브스카이트 제조는 본 연구진들의 다른 특허출원인 대한민국특허출원 2015-0090139호 및 2015-0164744호를 참조할 수 있으며, 인용에 의해 전체 내용이 본 명세서에 통합된다.

[75] 일 실시예에 따르면 상기 화학식 1의 A는 하기 화학식 3 또는 화학식 4로 표시되는 유기양이온 또는 Cs^+ 양이온과 F, Cl, Br 및 I에서 선택되는 할로젠 이온의 결합으로 이루어진 유기 또는 무기 할라이드 화합물 일 수 있다.

[76] [화학식 3]

[77] $(R_1R_2N=CH-NR_3R_4)^+$

[78] 상기 식에 있어서,

[79] R_1 , R_2 , R_3 및 R_4 는 독립적으로 수소 및 비치환 또는 치환된 C1-C6 알킬로부터 선택되는 것이고,

[80] [화학식 4]

[81] $(R_5R_6R_7R_8N)^+$

[82] 상기 식에 있어서,

[83] R_5 , R_6 , R_7 및 R_8 은 수소, 비치환 또는 치환된 C1-C20 알킬 또는 비치환 또는 치환된 아릴이다.

- [84] 보다 구체적으로 상기 A는 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ (MAI, Methyl Ammonium Iodide, 메틸암모늄요오드), $\text{CH}(\text{NH}_2)_2\text{I}$ (FAI, Formamidinium Iodide, 포름아미디늄요오드) 또는 CsI에서 선택되는 것 일 수 있다.
- [85] 상기 Q는 질소(N), 산소(O) 또는 황(S) 원자를 전자쌍 주개로 하는 작용기를 갖는 루이스 염기(Lewis base) 화합물이고, 보다 구체적으로 Q는 질소, 산소, 황 원자를 전자쌍 주개로 하는 티오아미드기, 티오시아네이트기, 티오에테르기, 티오케톤기, 티올기, 싸이오펜기, 티오우레아기, 티오설페이트기, 티오아세트아미드기, 카보닐기, 알데하이드기, 카복실기, 에테르기, 에스테르기, 설포닐기, 설포기, 설파이닐기, 티오시아네이트기, 피롤리디논기, 페록시기, 아마이드기, 아민기, 아미드기, 이미드기, 이민기, 아지드기, 피리딘기, 피롤기, 니트로기, 니트로소기, 시아노기, 니트록시기 및 이소시아노기로 이루어진 군 선택되는 하나 이상의 작용기를 포함하는 루이스 염기(Lewis base) 화합물일 수 있으며, S 원자를 전자쌍 주개로 하는 티오아미드기, 티오시아네이트기, 티오에테르기, 티오케톤기, 티올기, 싸이오펜기, 티오우레아기, 티오아세트아미드기 및 티오설페이트기로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 작용기로서 포함하는 화합물이 납 할라이드와 보다 강한 결합을 이룰 수 있어 본 발명에 보다 바람직할 수 있다.
- [86] 예를 들면, 디메틸설폭사이드(Dimethylsulfoxide(DMSO)), N,N-디메틸아세트아미드(N,N-Dimethylacetamide(DMA)), N-메틸-2-피롤리디온(N-Methyl-2-pyrrolidione(MPLD)), N-메틸-2-피리딘(N-Methyl-2-pyridine(MPD)), 2,6-디메틸- γ -피론(2,6-Dimethyl- γ -pyrone(DMP)), 아세트아미드(Acetamide), 우레아(Urea), 티오우레아(Thiourea(TU)), N,N-디메틸티오아세트아미드(N,N-Dimethylthioacetamide(DMTA)), 티오아세트아미드(Thioacetamide(TAM)), 에틸렌디아민(Ethylenediamine(EN)), 테트라에틸렌디아민(Tetramethylethylenediamine(TMEN)), 2,2'-바이피리딘(2,2'-Bipyridine(BIPY)), 1,10-피페리딘(1,10-Piperidine), 아닐린(Aniline), 피롤리딘(Pyrrolidine), 디에틸아민(Diethylamine), N-메틸피롤리딘(N-Methylpyrrolidine), n-프로필아민(n-Propylamine)으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 화합물일 수 있으며, 바람직하게는, S 전자쌍 주개를 포함하는 티오우레아(Thiourea(TU)), N,N-디메틸티오아세트아미드(N,N-Dimethylthioacetamide(DMTA)), 티오아세트아미드(Thioacetamide(TAM))에서 선택되는 것 일 수 있다.
- [87] 상기 Q로 표시되는 루이스 베이스(Lewis base) 화합물이 Pb와 결합하는 전자쌍 주개 원자의 작용기에 해당하는 FT-IR 피크가 Q화합물보다 상기 화학식 2로 표시되는 화합물에서 10 내지 30 cm^{-1} 만큼 적색 이동(red shift)되어 나타날 수 있다.
- [88] 상기 루이스 염기 화합물은 액상일 수 있으며, 비휘발성 또는 저휘발성인 것이

바람직하고, 비점이 120°C 이상, 예를 들어 비점이 150°C 이상인 것을 사용할 수 있다.

- [89] 상기 화학식 1로 표현되는 할로젠화 납 어덕트 화합물의 제조방법에 있어서,
 [90] 할로젠화 납, 유기할라이드 화합물 또는 무기할라이드 화합물 및 질소(N), 산소(O) 또는 황(S) 원자를 전자쌍 주개로 포함하는 루이스 염기 화합물을 제1용매에 용해하여 전구체 용액을 제조하는 단계;
 [91] 상기 전구체 용액에 제2 용매를 투입하여 생성된 침전물을 여과하는 단계를 포함하는 할로젠화 납 어덕트 화합물의 제조방법을 제공한다.
 [92] 상기 할로젠화 납, 2가의 양이온을 포함하는 할로젠화 화합물 및 리간드를 포함하는 유기물질은 1:1:1 내지 1:1:1.5의 몰비로 혼합될 수 있으며, 1:1:1의 몰비로 혼합되는 것이 가장 바람직하다.
 [93] 일 실시예에 따르면, 상기 제1용매는 상기 할로젠화 납, 유기할라이드 화합물 또는 무기할라이드 화합물 및 질소(N), 산소(O) 또는 황(S) 원자를 전자쌍 주개로 하는 작용기를 포함하는 유기물질을 모두 용해할 수 있는 유기용매이며, 프로판디올-1,2-카보네이트(PDC), 에틸렌 카보네이트(EC), 디에틸렌 글리콜, 프로필렌 카보네이트 (PC), 프로필렌 카보네이트 (PC), 헥사메틸인산 트리아미드 (HMPA), 에틸 아세테이트, 니트로벤젠, 포름아미드, γ -부티로락톤 (GBL), 벤질 알코올, N-메틸-2-피롤리돈 (NMP), 아세트페논, 에틸렌 글리콜, 트리플루오로포스페이트, 벤조니트릴 (BN), 발레로니트릴(VN), 아세토니트릴(AN), 3-메톡시 프로피오니트릴(MPN), 디메틸설폭사이드 (DMSO), 디메틸 설페이트, 아닐린, N-메틸포름아미드(NMF), 페놀, 1,2-디클로로벤젠, 트리-n-부틸 포스페이트, o-디클로로벤젠, 셀레늄 옥시클로라이드, 에틸렌 설페이트, 벤젠티올, 디메틸 아세트아미드, 디에틸 아세트아미드, N,N-디메틸에탄아미드(DMEA), 3-메톡시프로피오니트릴(MPN), 디글라임(diglyme), 시클로헥산올, 브로모벤젠, 시클로헥사논, 아니솔(Anisole), 디에틸포름아미드(DEF), 디메틸포름아미드(DMF), 1-헥산티올, 과산화수소, 브로모포름(Bromoform), 에틸 클로로아세테이트, 1-도데칸티올, 디-n-부틸에테르, 디부틸 에테르, 아세트 무수화물(acetic anhydride), m-자일렌, p-자일렌, 클로로벤젠, 모폴린(morpholine), 디이소프로필 에테르아민, 디에틸 카보네이트(DEC), 1-펜탄디올, n-부틸 아세테이트1-헥사데칸티올 등이 있으며, 상기 유기 용매는 1종 단독 또는 2종 이상 혼합하여 사용하는 것이 가능하다.
 [94] 상기 제1용매는 과량으로 첨가될 수 있으며, 바람직하게는 상기 할로젠화 납의 중량에 대해 1:1 내지 1:3 (할로젠화 납: 제1용매)의 중량비로 첨가되는 것일 수 있다.
 [95] 일 실시예에 따르면, 상기 제2용매는 제1용매를 선택적으로 제거할 수 있는 비극성 또는 약한 극성용매일 수 있으며, 예를 들면, 아세톤계, C1-C3 알콜계, 에틸 아세테이트계, 디에틸에테르계, 알킬렌 클로라이드계, 환형 에테르계 및 이들의 혼합물로 구성되는 그룹에서 선택되는 용매일 수 있다.

- [96] 일 실시예에 따르면, 할로젠화 납 어덕트 화합물로부터 제조된 페로브스카이트가 일반적인 휘발성 용매로 사용되는 톨루엔 및 클로로벤젠을 사용하는 경우에는 낮은 재현성을 나타낼 수 있으며, 이는 페로브스카이트의 품질이 상기한 휘발성용매를 사용하는 경우에는 드립핑되는 양 및/또는 세정액의 스피닝 속도 및 세정액과 전구물질 용액간의 용해도 차이에 의해 크게 좌우될 수 있기 때문이다. 그러나 본 발명에 따른 제2용매, 바람직하게는 디에틸에테르계 용매를 사용하는 경우에는 스프인코팅 조건에 상관없이 완전히 용해시킨 제1용매에 충분한 양의 제2용매를 사용함으로써 높은 재현성을 갖는 페로브스카이트 막을 얻을 수 있다.
- [97] 본 발명의 바람직한 실시예에 따르면, 어덕트 화합물이 XRD 회절 피크의 2 θ 값이 7~8.5 및 9.8~10.5인 범위에 각각 위치하는 피크를 포함하며, 구체적으로 XRD 회절 피크의 2 θ 값이 6~7, 7~8.5 및 9.8~10.5인 범위에 각각 위치하는 피크를 포함하거나, XRD 회절 피크의 2 θ 값이 7~8.5, 9.8~10.5, 11~12.5 및 13~14인 범위에 각각 위치하는 피크를 포함하는 것일 수 있다(도 14 및 도 15 참조). 이러한 피크는 다른 방법으로 제조된 화합물에서는 나타나지 않는 것이며, 어덕트 화합물에서 나타나는 특징적인 피크 일 수 있다.
- [98] 일 실시예에 따르면, 상기와 같이 제조된 할로젠화 납 어덕트 화합물 박막은 도 2(a)에 나타낸 바와 같이 투명한 박막을 형성할 수 있다.
- [99] 상기 박막으로 형성된 할로젠화 납 어덕트 화합물은 30°C 이상의 온도에서 가열공정을 거칠 수 있으며, 바람직하게는, 40°C 또는 50°C 이상의 온도 이상의 온도에서 가열될 수 있고, 예를 들면, 30°C 이상 150°C 이하의 온도 범위에서 가열되어 페로브스카이트를 형성할 수 있다. 또한, 상기 가열공정은 30°C 내지 80°C 온도에서 가열된 후 90°C 내지 150°C에서 추가로 가열되는 식의 단계적인 방법으로 가열될 수 있으며, 추가 가열공정에 의해 보다 치밀한 구조를 갖는 페로브스카이트 결정을 얻을 수 있다. 상기 어닐링 공정에서 상기 화학식 1의 Q로 나타나는 리간드 유기물질이 할로젠화 납 어덕트 화합물의 결정구조에서 제거됨으로써 페로브스카이트가 형성되며, 일 실시예에 따르면, 제조된 페로브스카이트 박막은 암갈색과 같이 어두운 색을 띠는 박막을 형성할 수 있다.
- [100] 상기 기판은 폴리머 재질의 유연성 기판 또는 유리와 같은 비유연성 기판일 수 있다.
- [101] 바람직한 실시예에 따르면, 상기 투명 애노드 전극은 그래핀, 금속 산화물 층은 MoO₃ (molybdenum trioxide), 정공수송층은 PEDOT:PSS, 페로브스카이트층은 MAPbI₃(Methyl Ammonium Lead Iodide), 전자수송층은 C₆₀ (fullerene)/BCP(bathocuproine), 캐소드 전극은 LiF(lithium fluoride)/Al(aluminum)을 포함하는 높은 효율의 TCO-프리 페로브스카이트 기반 태양전지가 제공된다. 이하에서는 본 발명의 바람직한 실시예를 들어 보다 구체적으로 설명하나, 본 발명의 범위가 이에 한정되는 것은 아니며 다양한 변형이 가능함은 물론이다.

- [102] 수 나노 미터의 두께로 형성되는 MoO_3 층은 그래핀 및 PEDOT:PSS 층 사이에 형성되며, 상기 그래핀 표면에 친수성을 제공하고, 정공도핑을 통하여 낮은 일 함수(4.23eV)를 높은 수준(4.71eV)으로 상승시킬 수 있다. PEDOT:PSS의 습윤성 및 소자 물성은 MoO_3 층의 두께에 의해 영향을 받는다. 더욱 바람직한 실시예에 따르면 약 2 nm 두께의 MoO_3 계면층을 도입함으로써 약 17.1% 에 달하는 전환효율을 달성할 수 있다(도 1 참조).
- [103] 본 발명의 일 실시예에 따른 태양전지 소자의 구조는 도 2에 개략적으로 도시되어 있다. 그래핀을 전도성 투명전극으로 사용하는 MAPbI₃ 페로브스카이트 기반 태양전지 구조에서는 PEDOT:PSS와 C_{60} /BCP를 각각 정공수송층(HTL) 및 전자수송층(ETL)으로 사용하였다. 상기 구조는 저온 공정이 가능하며, 플렉시블한 플라스틱 기판상에 적용되는 차세대 용도에 적합하다.
- [104] 화학기상증착(CVD, chemical vapor deposition)을 통해 성장된 단일 층 그래핀은 P형 도핑에 의해서 일 함수($\sim 4.3\text{eV}$)를 증가시키고 그 결과 전도성을 향상시킬 뿐만 아니라, 바람직한 정공수송층의 최고점유분자궤도(HOMO, highest occupied molecular orbital) 수준(예를 들어, PEDOT:PSS에 대한 $\sim 5.2\text{ eV}$)의 에너지 준위를 유도하므로, 투명 애노드 전극으로 활용하는 것이 바람직하다. 하지만 이에 국한되지 않으며 필요에 따라서 그래핀을 n형 도핑 하여 캐소드로도 활용할 수 있다. 본 발명에서는 진공열증착으로 그래핀과 PEDOT:PSS 층 사이에 MoO_3 층을 증착시킨 후, 스핀코팅 과정 중에 일어나는 유실을 방지하기 위하여, 핫 플레이트 상에서 150°C 로 열처리 하였다. 또한, 본 발명에서는 MoO_3 층의 두께를 $0\sim 4\text{ nm}$ 로 변화시킴으로써, PEDOT:PSS의 습윤성 및 도핑수준과 같은 그래핀 전극의 계면특성을 조절하였다. 그래핀 상에서 PEDOT:PSS의 습윤성은 고성능 소자의 제조에 매우 중요한 인자이다.
- [105] **발명의 실시를 위한 형태**
- [106] 이하에서는 실시예 및 실험예로부터 본 발명에 따른 그래핀을 전도성 투명전극으로 사용하는 페로브스카이트 기반 태양전지를 보다 구체적으로 설명한다. 단, 하기의 실시예는 본 발명의 예시일 뿐 본 발명의 보호범위를 제한하는 것으로 해석 되어서는 안 된다.
- [107]
- [108] **<실시예 1 내지 3> 그래핀 기반의 페로브스카이트 태양 전지의 제작**
- [109] 구리호일 위에서 CVD-성장된 그래핀을 세정된 유리기판(AMG, $25 \times 25\text{ mm}^2$) 상에 전사시킨 단층 그래핀 코팅 유리기판(Graphene Square Inc. $>1\text{k}\Omega\text{ cm}^2$, $15 \times 15\text{ mm}^2$)을 사용하여 그래핀 기반의 페로브스카이트 태양전지를 제작하였다.
- [110] 단층 그래핀 코팅 유리기판 상에 1nm , 2nm 및 4nm 의 다양한 두께를 가지는 초박형 MoO_3 층을 진공 열 증발기를 사용하여 0.1 Ås^{-1} 의 증착속도로 진공열증착

시킨 후, 150°C에서 10분간 열처리하였다. 상기 증착시에 증착속도 및 두께는 수정 진동자 센서(quartz crystal sensor)를 이용하여 모니터하였다. 상기 MoO_3 층은 소수성의 그래핀 표면을 친수성으로 바꾸는 것을 목적으로 하였다.

[111] 그 후, 상기의 기판을 탈이온수에 먼저 적셔 놓았다가 50 μl 의 PEDOT:PSS 솔루션(Clevios P VP Al 4083)을 5000 rpm, 30초간 스핀 코팅한 후, 150 °C에서 20분간 열처리하여 정공 수송층을 형성하였다.

[112] 상기 정공수송층 위에 흡수체로서 페로브스카이트 층을 형성하였다. 상기 페로브스카이트 층은 MAI, PbI_2 및 DMSO 을 1:1:1의 몰비로 혼합하여 50 wt% DMF 용액에 가열 없이 용해시킨 후, 완전히 용해된 50 μl 의 MAI· PbI_2 ·DMSO 솔루션을 3500rpm, 20초간 스핀 코팅하고, 상기 스핀 코팅이 시작된 후 8초 후에 0.3 ml의 디에틸에테르(DE, Diethyl ether)를 천천히 떨어뜨려 잉여의 디메틸포름아미드를 제거하여 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I} \cdot \text{PbI}_2 \cdot \text{DMSO}$ 어덕트 화합물 필름을 형성한 다음, 상기 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I} \cdot \text{PbI}_2 \cdot \text{DMSO}$ 어덕트 화합물 필름을 65°C에서 1분 및 100°C에서 4분간 열처리하여 어두운 갈색의 페로브스카이트 필름을 형성하였다.

[113] 그 후, 상기 기판을 10^{-6} Torr 미만의 진공열증착기 내부에서 C_{60} (20nm), BCP (10nm), LiF (0.5 nm), 및 Al (150 nm)를 증착시켰다. 상기의 모든 스핀코팅은 대기조건에서 이루어졌다.

[114]

[115] <비교예 1 내지 4> ITO 기반의 페로브스카이트 태양 전지의 제작

[116] ITO 기반의 페로브스카이트 태양전지의 제작에 있어서, 사용된 ITO 소자는 시판의 ITO-코팅 유리 기판(AMG, $9.5 \Omega \text{ cm}^2$, $25 \times 25 \text{ mm}^2$)에서 제작되었다.

[117] ITO-코팅 유리 기판은 아세톤, 이소프로판올 및 탈이온수에서 각각 15분씩 초음파 욕조를 사용하여 세정한 후에 질소가스로 건조하고, 120°C 오븐에 보관하였다가 사용하였다.

[118] 상기의 세척 및 건조한 ITO-코팅 유리기판 상에 0 nm, 1 nm, 2 nm 및 4 nm의 다양한 두께를 가지는 초박형 MoO_3 층을 진공 열 증발기를 사용하여 0.1 Å s^{-1} 의 증착속도로 진공열증착 시킨 후, 150°C에서 10분간 열처리하였다. 상기 증착시에 증착속도 및 두께는 수정 진동자 센서(quartz crystal sensor)를 이용하여 모니터 하였다.

[119] 그 후, 상기의 기판을 탈이온수에 먼저 적셔 놓았다가 50 μl 의 PEDOT:PSS 솔루션을 5000 rpm, 30초간 스핀 코팅한 후, 150 °C에서 20분간 열처리하여 정공수송층을 형성하였다.

[120] 상기 정공수송층 위에 흡수체로서 페로브스카이트 층을 형성하였다. 상기 페로브스카이트 층은 MAI, PbI_2 및 DMSO 을 1:1:1의 몰비로 혼합하여 50 wt% DMF용액에 가열없이 용해시킨 후, 완전히 용해된 50 μl 의 MAI· PbI_2 ·DMSO 솔루션을 3500rpm, 20초간 스핀 코팅하고, 상기 스핀 코팅이 시작된 후 8초 후에 0.3 ml의 디에틸에테르(DE, Diethyl ether)를 천천히 떨어뜨려 잉여의 디메틸포름아미드를 제거하여 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I} \cdot \text{PbI}_2 \cdot \text{DMSO}$ 어덕트 화합물 필름을

형성한 후, 상기 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I} \cdot \text{PbI}_2 \cdot \text{DMSO}$ 어덕트 화합물 필름을 65°C 에서 1분 및 100°C 에서 4분간 열처리하여 어두운 갈색의 페로브스카이트 필름을 형성하였다. 그 후, 상기 기판을 10^{-6}Torr 미만의 진공열증착기로 내부에서 C_{60} (20nm), BCP (10nm), LiF (0.5 nm), 및 Al (150 nm)를 증착시켰다. 상기의 모든 스핀코팅은 대기조건에서 이루어졌다.

[121]

[122] <실험예 1> 태양전지의 특성 분석

[123] 하기와 같은 방법으로 상기 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 내지 4의 페로브스카이트 기반 태양전지에 대한 SEM 이미지, J - V 커브, 외부양자효율(EQE, external quantum efficiency) 스펙트럼, 시트저항, 투과율, UPS 및 AFM 이미지에 대하여 분석하였다.

[124] SEM 이미지는 필드 방사 주사 전자현미경(AURIGA, Zeiss)을 이용하여 분석하였으며, 표준 Si 태양광전지(RC-1000-TC-KG5-N, VLSI Standards)를 이용하여 100mWcm^{-2} 로 교정된 Oriel Sol3A 태양 시뮬레이터에 의해 만들어진 AM 1.5G 일광으로 태양광 시뮬레이션을 실시하였다.

[125] J - V 커브는 키슬리 2400 소스 메터(Keithley 2400 source meter)에 의해 기록되었으며, 순방향 및 역방향 스캔속도는 20 mV당 200ms로 설정하였으며, 장치의 활성 영역은 1.77 mm^2 였다.

[126] EQE 스펙트럼은 300mW 크세논 광원(Xenon light source) 및 로크인 앰프(lock-in amplifier)를 갖춘 뉴포트 IQE200 시스템(Newport IQE200 system)으로 측정하였다.

[127] 시트 저항은 4침법(CMT-SERIES, Advanced Instrument Technology)을 이용하여 측정하였다.

[128] 투과율은 UV-vis 스펙트로스코피(Cary 5000, Agilent)를 이용하여 측정하였다.

[129] UPS 측정은 헬륨 디스차지 램프(He I 21.2 eV, AXIS-NOVA, Kratos)를 이용하여 이루어졌으며, AFM 이미지는 비접촉 모드의 XE-100(Park Systems) 주사 탐침 현미경을 이용하였다.

[130]

[131] MoO_3 층의 증착에 따른 PEDOT:PSS의 습윤성 및 그래핀 전극의 친수성 개선

[132] 그래핀 기반 및 ITO 기반 소자의 PEDOT:PSS의 습윤성은 고성능 장치의 제조에 있어서 매우 중요하며, 접촉각 측정을 통하여 MoO_3 층이 있을 때 및 없을 때의 습윤성 차이를 측정하였다.

[133] 도 3은 그래핀 및 ITO의 표면에 물방울을 적하한 PEDOT:PSS 층의 광학현미경 이미지를 보여준다. 도 3a에서 보여주는 것과 같이 MoO_3 층이 없는 그래핀 표면에서의 PEDOT:PSS의 접촉각은 $90.4 \pm 0.3^\circ$ 로 측정되었으며, 이 결과, 연속된 PEDOT:PSS/MAPbI₃ 층은 스핀-코팅 공정으로 형성되기 어려울 것으로 보인다(도 3a 삽입도). 그러나, 도 3b 및 도 3c에 나타낸 것과 같이, 그래핀 위에 1 nm 두께 MoO_3 층이 있는 경우 접촉각이 $46.6 \pm 1.3^\circ$ 로 감소하고, 2 nm 두께 MoO_3

층이 있는 경우 접촉각이 $30.0 \pm 1.6^\circ$ 로 감소하는 것을 보여준다. 상기와 같은 접촉각의 감소와 함께 습윤성 또한 개선되었음을 도 3b 및 도 3c의 삽입도에서 확인할 수 있다.

- [134] 도 3c에 나타낸 바와 같이, 어두운 갈색의 MAPbI₃ 필름은 사전에 열 증착된 MoO₃ 층의 유리기판의 중앙부에서 사각형으로 형성되었으며, 특히, 아주 명확한 사각형 모형의 MAPbI₃ 필름은 2nm 두께의 MoO₃ 층 위에 형성되었고, 상기 PEDOT:PSS는 두꺼운 MoO₃ 층 위에서 더 나은 습윤성을 나타내었다.
- [135] 도 4의 SEM 이미지는, 1nm 두께 MoO₃ 층으로는 충분히 커버되지 않으며, 2nm 두께 MoO₃ 층으로 완전히 커버되는 소수성 그래핀 표면을 분명히 보여준다.
- [136] 비교를 위해서, ITO 표면에서의 PEDOT:PSS의 접촉각은 도 3d ~ 도 3f에 나타낸 바와 같이 자외선/오존(UVO)처리 및 MoO₃ 증착의 조합 처리 전후에 측정되었다. 그 결과, 그래핀과 유사하게, ITO 표면은 스핀 코팅에 의해 연속 막을 형성하는 PEDOT:PSS에 대하여 습윤성을 나타내지 않았고, UVO 처리를 한 ITO 표면에서의 접촉각은 $84.0 \pm 1.3^\circ$ (도 3d)에서 $16.9 \pm 1.8^\circ$ (도 3e)로 상당히 감소되고, 1nm 두께 MoO₃ 층에 의해 $9.3 \pm 0.6^\circ$ (도 3f)로 조금 더 감소되었으며, 이것은 ITO 표면의 습윤성이 향상된 것을 의미한다.
- [137] 도 5는 2 nm 두께 MoO₃의 그래핀 전극(도 5a) 및 1 nm-두께 MoO₃의 ITO 전극을 이용하여 제작된 장치 단면의 SEM 이미지를 나타낸다. 도 5의 좌측 이미지는 SE(secondary electron) 모드로 측정되었고, 우측 이미지는 BSE(back-scattered electron) 모드로 측정되었다. 유사한 두께(~50 nm) 및 모폴로지의 그래핀 및 ITO 위에 스핀코팅으로 형성된 PEDOT:PSS 층의 친수성은 MoO₃ 계면 층에 의해 원활하고 지속적으로 유지될 수 있다. 또한, 도 5에 나타난 것과 같이, 그래핀 및 ITO 기반 모두에서 페로브스카이트 필름의 표면이 균일 두께(~510 nm)로 매우 매끄러운 것으로 관찰되었다.
- [138] 상기의 매끄럽고 조밀한 페로브스카이트 필름은 PbI₂의 루이스 기반 어덕트(Lewis base adduct)를 통해 제조되었으며, 상기 방법에 의해 19.7%의 최고 변환효율을 나타내는 높은 재현성의 n-i-p 페로브스카이트 태양전지가 본 연구진에 의해 최근에 개발되었다. 제조방법은 대한민국특허출원 제2015-0164744호 참조할 수 있다. MAI·PbI₂·DMSO 어덕트 필름은 잉여의 디메틸포름아미드(DMF) 용매를 세척하기 위한 디에틸에테르(DE)를 적하하면서 스핀코팅하여 형성되었으며, 그 후 열처리에 의해 페로브스카이트 필름으로 전환되었다.

[139]

[140] 소자의 성능에 있어서 MoO₃ 층 두께의 영향

[141] 소자의 성능에 MoO₃ 층 두께가 미치는 영향을 알아보기 위하여, 그래핀 전극 및 ITO 전극에 다양한 두께의 MoO₃ 층이 사용된 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 내지 4의 페로브스카이트 태양전지에 대한 개방회로전압(V_{oc}), 단락 전류(J_{sc}), 충전률(FF), 변환효율(PCE) 및 최고 변환효율에 대하여 측정한 결과를 표 1에

나타내었다.

[142] [표1]

	전극	MoO ₃ 두께[nm]	V _{oc} [V]	J _{sc} [mA cm ²]	FF	PCE[%]	최고 PCE[%]
실시예 1(G-M1)	그래핀	1	0.72 ± 0.36	17.6 ± 6.3	0.45 ± 0.09	6.7 ± 4.2	12.1
실시예 2(G-M2)		2	1.03 ± 0.02	21.9 ± 0.4	0.72 ± 0.02	16.1 ± 0.6	17.1
실시예 3(G-M4)		4	1.00 ± 0.01	22.9 ± 0.4	0.70 ± 0.02	15.9 ± 0.5	16.2
비교예 1(ITO-M0)	ITO	0	0.96 ± 0.01	21.4 ± 0.5	0.83 ± 0.02	17.0 ± 0.4	17.6
비교예 2(ITO-M1)		1	0.97 ± 0.01	22.6 ± 0.4	0.83 ± 0.01	18.2 ± 0.5	18.8
비교예 3(ITO-M2)		2	0.95 ± 0.01	22.2 ± 0.4	0.76 ± 0.01	16.1 ± 0.4	16.9
비교예 4(ITO-M4)		4	0.94 ± 0.01	21.0 ± 0.4	0.74 ± 0.01	14.7 ± 0.6	15.7

[143] 평균 PCE 및 MoO₃ 층 두께 사이의 관계는 도 6a 및 도 6b 에 나타내었다.

[144] 도 6에 나타낸 것과 같이, 그래핀 기반의 소자의 경우, MoO₃ 층을 증착하지 않은 소자는 소수성 그래핀 표면이 습윤화 되지 않으므로 PEDOT:PSS 용액이나 페로브스카이트 용액이 스핀코팅 후에 필름을 형성하지 못하여 PCE는 평가 할 수 없었다(도 3a 삽입도 참조). 뿐만 아니라, 1nm 두께의 MoO₃ 층을 증착한 실시예 1의 경우 불규칙한 PEDOT:PSS의 불규칙한 코팅에 의해 PCE 는 0% ~ 12.1% 의 큰 변화를 나타내었으며, 이러한 결과로부터 1nm 두께 MoO₃ 층은 소수성 그래핀 표면을 완전히 커버하지 못하는 것을 알 수 있다. 결과적으로, 소자간의 전류 밀도 및 전압(J-V) 특성은 일정하지 않았다(도 7a).

[145] 그러나, 1nm 보다 두꺼운 MoO₃ 층을 가지는 실시예 2 및 실시예 3의 소자는 평균 PCE 값이 각각 16.1% 및 15.9%로 소자간의 성능 편차가 대폭 경감되었다(도 6a 및 도 7b). 특히 실시예 2에서 최고 PCE 17.1% 가

달성되었으며, 이것은 보통의 TCO 전극을 대체한 그래핀 전극 페로브스카이트 기반 태양전지에 대한 최초의 성과일 뿐만 아니라, TCO-프리 태양전지 중에서 가장 높은 변환 효율을 나타내는 것이다.

[146] 도 6b에 나타낸 바와 같이, ITO-기반 소자인 비교예들에 있어서, PCE는 MoO_3 두께 변화에 의해 현저하게 영향을 받았다. 비교예 1의 전극과 비교예 2의 전극을 비교하면 평균 PCE가 17.0%에서 18.2%로 증가하였으며, 1nm 보다 두꺼운 MoO_3 층을 가지는, 비교예 3 및 비교예 4의 평균 PCE는 각각 16.1% 및 14.7%로 감소하였다.

[147] 도 8은 실시예 2 및 비교예 2의 각 전극 타입에 대한 PCE의 히스토그램을 나타낸다.

[148] 역방향 및 순방향 바이어스 스위프(bias sweep)를 통해 측정된, AM 1.5G 일 태양조사 100 mW cm^{-2} 에서 실시예 2 및 비교예 2의 최고성능 J - V 곡선은 각각 도 6c 및 도 6d에 나타내었다. 실시예 2 및 비교예 2 모두 스캔방향에 따른 의미있는 히스테리시스를 나타내지는 않았다.

[149] 또한, 비교예 2와 비교하여 실시예 2는 높은 직렬저항 및 낮은 분로저항이 나타났다. MoO_3 -개질 그래핀 및 ITO 전극의 전기적 특성을 이해하기 위하여, 시트저항은 4침법(four-point probe)을 통해 측정되었다. 도 6e는 그래핀 및 ITO에서의 시트저항과 MoO_3 층의 두께 사이의 관계를 나타낸다. 도식된 바와 같이, 그래핀의 초기의 높은 시트 저항($> 2 \text{ k } \Omega \text{ cm}^{-2}$)은 단지 0.5 nm 두께 MoO_3 층의 증착에 의해서 $\sim 780 \Omega \text{ cm}^{-2}$ 으로 현저하게 감소하였으며, MoO_3 층의 두께가 2 nm로 증가함에 따라 $\sim 500 \Omega \text{ cm}^{-2}$ 까지 추가로 감소하였다. ITO의 초기 시트저항은 $9.5 \Omega \text{ cm}^{-2}$ 로 측정되었으며, 1 및 2 nm의 MoO_3 층의 증착에 의해 $9.2 \Omega \text{ cm}^{-2}$ 로 약간 감소하였다. 4배 이상의 MoO_3 도핑으로 초기 단층 그래핀의 시트저항은 상당히 감소되었지만, 이것은 여전히 ITO 보다 훨씬 높았다. 이와 같이 실시예 2는 비교예 2에 대해 높은 직렬저항, 낮은 분로 저항 및 낮은 충전률(FF)의 결과를 나타내었다.

[150]

[151] 소자의 투명도

[152] 도 6f에 나타낸 바와 같이, 가시광장 범위에서 ITO($\sim 89\%$ 투과율)와 비교하여 단일 원자 두께 단층 그래핀($\sim 97\%$ 투과율)이 높은 투명도를 보이며, 실시예 2 소자는 비교예 2 소자와 비교되는 단락 전류(J_{sc}) 수준을 나타내었다.

[153] 도 8은 실시예 2 및 비교예 2의 외부양자효율(EQE: external quantum efficiency) 스펙트럼을 나타낸다. 상기에서 통합 광전류는 각각 20.2 및 21.0 mA cm^{-1} 에서 계산되었다. ITO 애노드와 비교하여, 그래핀 애노드의 낮은 캐리어 포집 효율이 더 높은 광 투과율에 의해 보상되기 때문에, 그래핀- 및 TIO- 기반 장치의 EQE는 유사하다(도 6f 및 도 9). 또한, ITO 보다 훨씬 낮은 그래핀의 전도성에도 불구하고, 실시예 2는 비교예 2와 비교하여, 높은 개방전압(V_{oc}) 수준을 보여주며, 상기 결과는 실시예 2의 높은 PCE에 기여 한다(비교예 2보다 90% 이상).

[154]

[155] 소자의 일 함수 차이

[156] 동일한 소자 구조를 부여하지만, 전극에 따른 V_{oc} 의 차이는 전극의 일함수 차이와 연관된다. ITO 및 그래핀 전극의 일 함수에서 초박형 MoO_3 층의 효과를 조사하기 위하여, 자외선 광전자 분광법(UPS) 측정을 하였다.

[157]

[158] 도 10은 MoO_3 층의 두께 변화에 따른 ITO 및 그래핀 전극의 UPS 스펙트럼을 나타낸다. 도 10a에 나타낸 바와 같이, 0.5 nm 두께 MoO_3 층의 증착은 ITO의 이차전지 차단에 의한 높은 운동에너지로 급속 이동되었다. 그 증거로, 일 함수가 4.29 eV 에서 4.65 eV로 증가하였다. MoO_3 층의 1 nm 및 2 nm 두께로의 추가 증착이 일함수를 각각 4.69 eV 및 4.72 eV로 상승시켰다. 따라서, 효율적인 정공수집(hole-collection)을 위하여 애노드와 정공수송층(HTL) 사이의 에너지 장벽을 최소화 하는 것이 바람직하다. 표 1에 나타낸 바와 같이, 비교예 1과 비교하여 비교예 2의 높은 J_{sc} 및 PCE는 개선된 정공 포집 효율을 유도하는 중심 전극의 일함수 증가에 기인한다. 한편, MoO_3 층의 두께가 2 nm 및 4 nm로 증가함에 따라 PCE는 감소하였다. 소자 구조에서 ITO 및 유기반도체 사이에서 얇은 MoO_3 층은 절연층처럼 동작하며, 정공은 ~3 nm 보다 두꺼운 필름의 점진적 감소인 터널 효과에 의해 MoO_3 층을 통과할 수 있다. 비교예 3 및 비교예 4의 정공 수집 효율은 전극의 일함 수의 증가로 향상될 가능성이 있지만, 비교예 2와 비교하여 FF 및 PCE의 갑작스런 감소에 의한 전공의 터널링 확률 감소로 감소될 수도 있다.

[159] 그래핀 기반 장치의 UPS 스펙트럼 또한, MoO_3 층을 증착한 ITO 장치와 유사한 거동을 나타내었다. 도 10 b에서 나타내는 바와 같이, 그래핀 상에 증착된 0.5nm 두께 MoO_3 층에서 광전자 개시의 급속한 변화는 4.23 eV에서 4.61로 일 함수의 증가를 나타내는 것을 확인할 수 있었으며, MoO_3 층의 1 nm 및 2 nm 두께로의 추가 증착이 일함수를 각각 4.67 eV 및 4.71 eV로 상승시키는 것을 확인할 수 있었다. 도 10 c 에서 나타내는 바와 같이, 그래핀 상에 증착된 초박형 MoO_3 층은, 계면에서의 에너지 장벽의 감소에 의해 결과적으로 정공수송층에서 그래핀 애노드로의 정공 수집을 촉진시켰을 뿐만 아니라, 소수성 그래핀 표면에 PEDOT:PSS 필름의 성공적인 스핀코팅이 가능하게 하였다.

[160] ITO 및 그래핀 전극의 UPS 데이터를 비교해보면 같은 MoO_3 두께에 대한 일 함수가 거의 동일한 것으로 나타났다. 비교예 2 와 실시예 2의 일 함수 값 또한 크게 다르지 않았다. 이것은 비교예 2 보다 실시예 2의 높은 V_{oc} 는 애노드/HTL 인터페이스에서 에너지 장벽 차이의 관점에서는 설명되지 않음을 의미한다.

[161] 또한, V_{oc} 가 인터페이스 품질에 의해 영향을 받을 수 있으므로, 원자력 현미경(atomic force microscopy; AFM) 측정에 의해 MoO_3 및 PEDOT:PSS 필름의 형성 이후의 전극의 모폴리지에 대하여 관찰하였다.

[162] 도 11a ~ 11f에 나타내는 바와 같이, 비교예 1, 비교예 2 및 비교예

2/PEDOT:PSS의 rms(root-mean-square) 거칠기는 각각 2.06, 1.95 및 1.2인 것으로 나타났으며, 실시예 2의 거칠기가 비교예 2(1.95 nm rms 거칠기)에 비해 6배 낮은 표면 rms 거칠기인 0.29nm를 나타내는 것을 확인할 수 있었다. 여기서, 비교예 2/PEDOT:PSS는 비교예 2와 동일한 두께의 MoO_3 층을 가지면서 추가로 PEDOT:PSS 층을 갖는 것을 의미한다. 실시예 2/PEDOT:PSS 도 동등한 의미로 해석할 수 있다.

- [163] 일반적으로, 아래층의 표면거칠기가 더 작고, 따라서 V_{oc} 가 증가할 때, 더 나은 인터페이스는 적층 사이에 생성될 수 있다는 것이 알려져 있다. 이와 관련하여, 실시예 2의 높은 V_{oc} 에 기여하는, 실시예 2의 전극은 비교예 2/PEDOT:PSS 인터페이스보다 더 나은 PEDOT:PSS의 인터페이스를 확립한 것으로 보인다.
- [164] 더 나아가, 도 12 및 13에서 나타내는 바와 같이, 실시예 2/PEDOT:PSS 및 비교예 2/PEDOT:PSS 상의 페로브스카이트 표면의 SEM 이미지에서 실시예 2의 입자크기가 비교예 2의 입자크기보다 큰 것을 확인할 수 있었다.
- [165] 표면의 나노-스케일 가장자리는 핵생성 사이트(nucleation sites)로서 기능 할 수 있으므로, 본 연구에서 아래층의 표면거칠기는 PEDOT:PSS의 입자크기를 결정하는 중요한 역할을 한다. 따라서, 실시예 2/PEDOT:PSS의 매끄러운 표면 위의 페로브스카이트 필름의 입자는 비교예 2/PEDOT:PSS 표면의 입자보다 더 큰 크기로 성장할 수 있다. 실시예 2의 더 큰 입자는 입자 경계에서의 전하 재결합에 의한 전압 손실을 줄였다. 따라서, 비교예 2와 비교하여 실시예 2에서 더 높은 V_{oc} 를 제공하는 인자로서 주어진다.
- [166] 본 발명은 투명 전도성 애노드로서 그래핀을 사용하였을 뿐만 아니라 높은 효율의 TCO-프리 태양전지를 제공한다. 본 발명의 태양전지의 애노드 표면에 도입한 MoO_3 층에 의해 더 나은 인터페이스를 형성하고, 애노드와 정공수송층 사이에 바람직한 에너지 수준의 정렬을 가능하게 한다. 특히, 그래핀에 MoO_3 증착은 전도성 전극으로서 더 나은 역할을 하게 하며, 최적의 MoO_3 층 두께에서, 그래핀 기반 소자 및 ITO 기반 소자에서 각각 17.1% 및 18.8 %의 최고 PCE를 달성하였다. ITO 전극에 비해 그래핀 전극은 낮은 전도성을 가지지만, 유사한 J_{sc} , 높은 V_{oc} 및 높은 투명도 및 낮은 표면 거칠기를 가진다.

청구범위

- [청구항 1] 그래핀층을 전도성 투명 전극으로 포함하는 페로브스카이트 기반 태양전지.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 전도성 투명 전극이 투명 전면 전극인 것인 태양전지.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,
기판 상에 그래핀층으로 이루어진 투명 애노드 전극, 정공수송층, 페로브스카이트층, 전자수송층 및 캐소드 전극이 순차적으로 적층되어 있는 것인 태양전지.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,
기판 상에 그래핀층으로 이루어진 투명 캐소드 전극, 전자수송층, 페로브스카이트층, 정공수송층 및 애노드 전극이 순차적으로 적층되어 있는 것인 태양전지.
- [청구항 5] 제3항 또는 제4항에 있어서,
상기 그래핀층으로 이루어진 투명 애노드 전극 또는 투명 캐소드 전극 상에 증착된 금속 산화물층을 더 포함하는 것인 태양전지.
- [청구항 6] 제5항에 있어서,
상기 금속 산화물층은 MoO_3 , NiO , CoO 및 TiO_2 로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상을 포함하는 것인 태양전지.
- [청구항 7] 제5항에 있어서,
상기 금속산화물층의 두께는 약 0.5 nm 내지 약 6 nm 인 것인 태양전지.
- [청구항 8] 제1항에 있어서,
상기 페로브스카이트는 할로겐화 납 어덕트 화합물을 이용하여 제조된 것인 태양전지.
- [청구항 9] 제8항에 있어서,
상기 할로겐화 납 어덕트 화합물은 하기 화학식 1로 표시되는 것인 태양 전지:
- [화학식 1]
- $$\text{A} \cdot \text{PbY}_2 \cdot \text{Q}$$
- 상기 식에 있어서,
A는 유기 할라이드 화합물 또는 무기 할라이드 화합물이며,
Y는 F, Cl, Br 또는 I의 할로겐 이온이고,
Q는 비공유 전자쌍을 갖는 원자를 전자쌍 주개로 하는 작용기를 포함하는 루이스 염기(Lewis base) 화합물이고, 상기 작용기의 FT-IR의 피크가 하기 화학식 2의 화합물보다 화학식 1의 화합물에서 1~10 cm^{-1} 만큼 적색 이동(red shift)되어 나타나며,
- [화학식 2]

$\text{PbY}_2\cdot\text{Q}$

상기 Y 및 Q는 화학식 1에 대해 정의된 것과 동일하다.

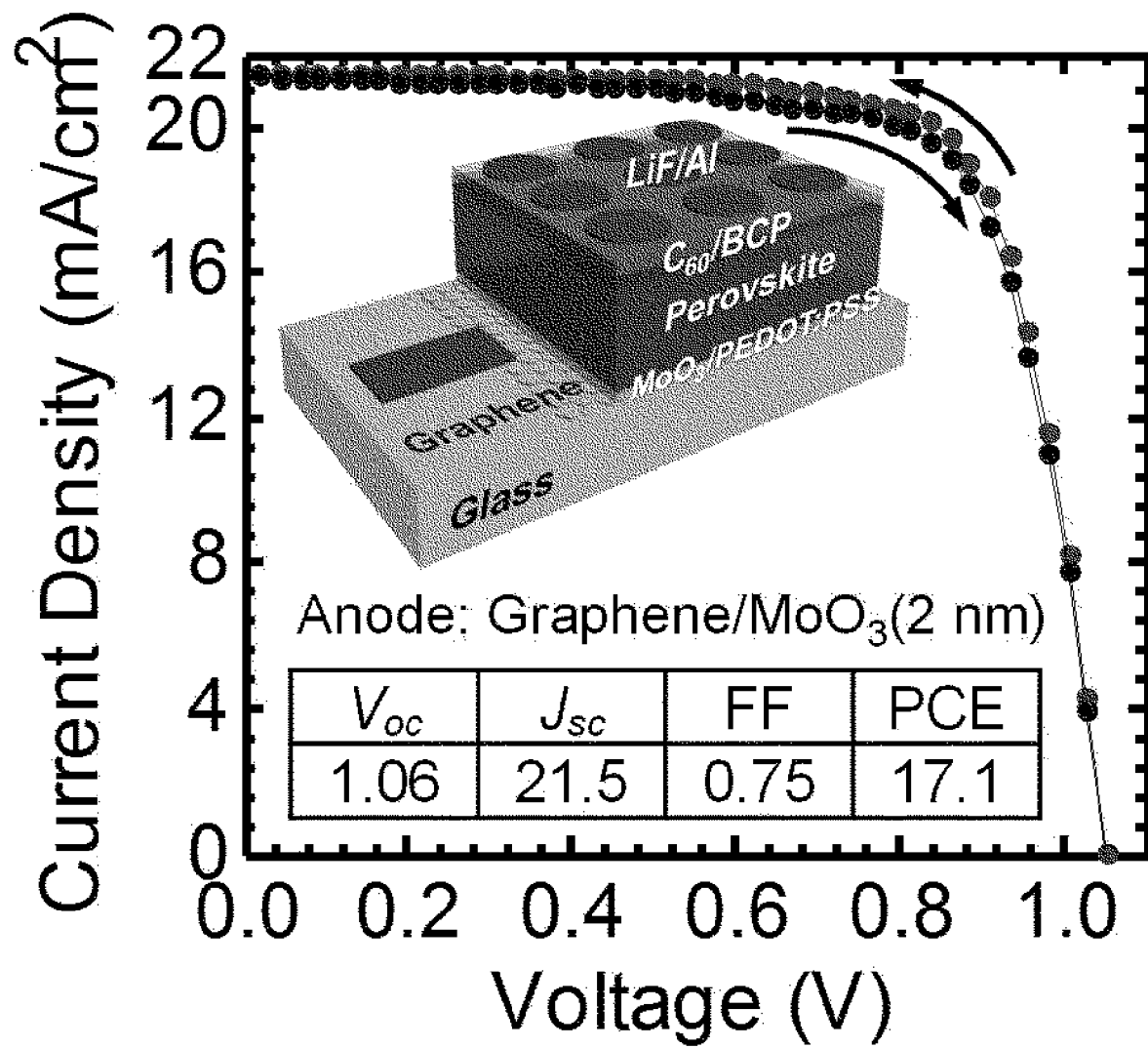
[청구항 10] 제9항에 있어서,

상기 A가 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$, $\text{CH}(\text{NH}_2)_2\text{I}$ 또는 CsI 인 태양전지.

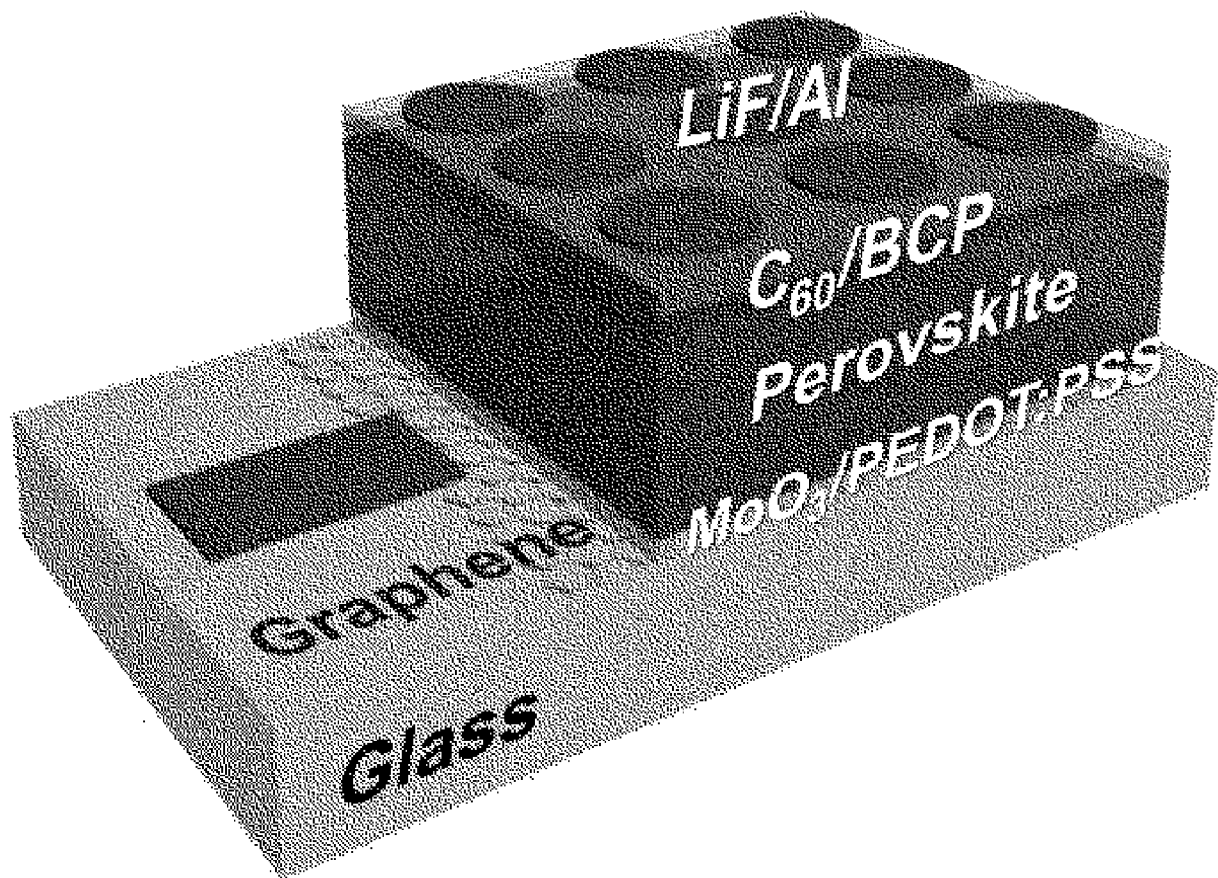
[청구항 11] 제9항에 있어서,

상기 페로브스카이트는 어덕트 화합물을 가열 및 건조하여 어덕트 화합물에 포함된 루이스 염기 화합물을 제거하는 방법으로 만들어진 것인 태양전지.

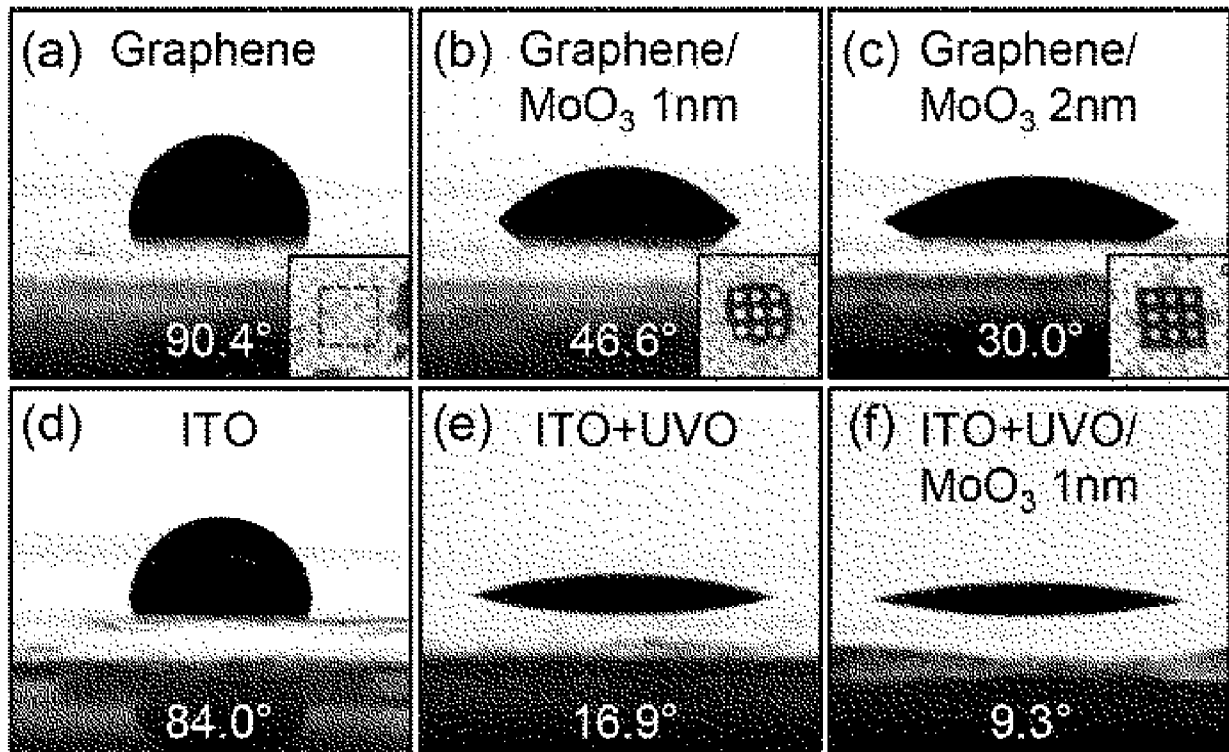
[도1]



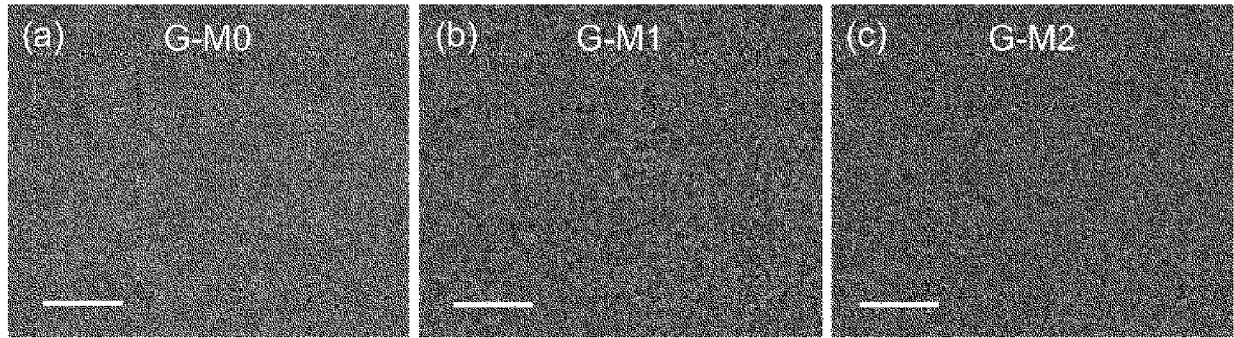
[도2]



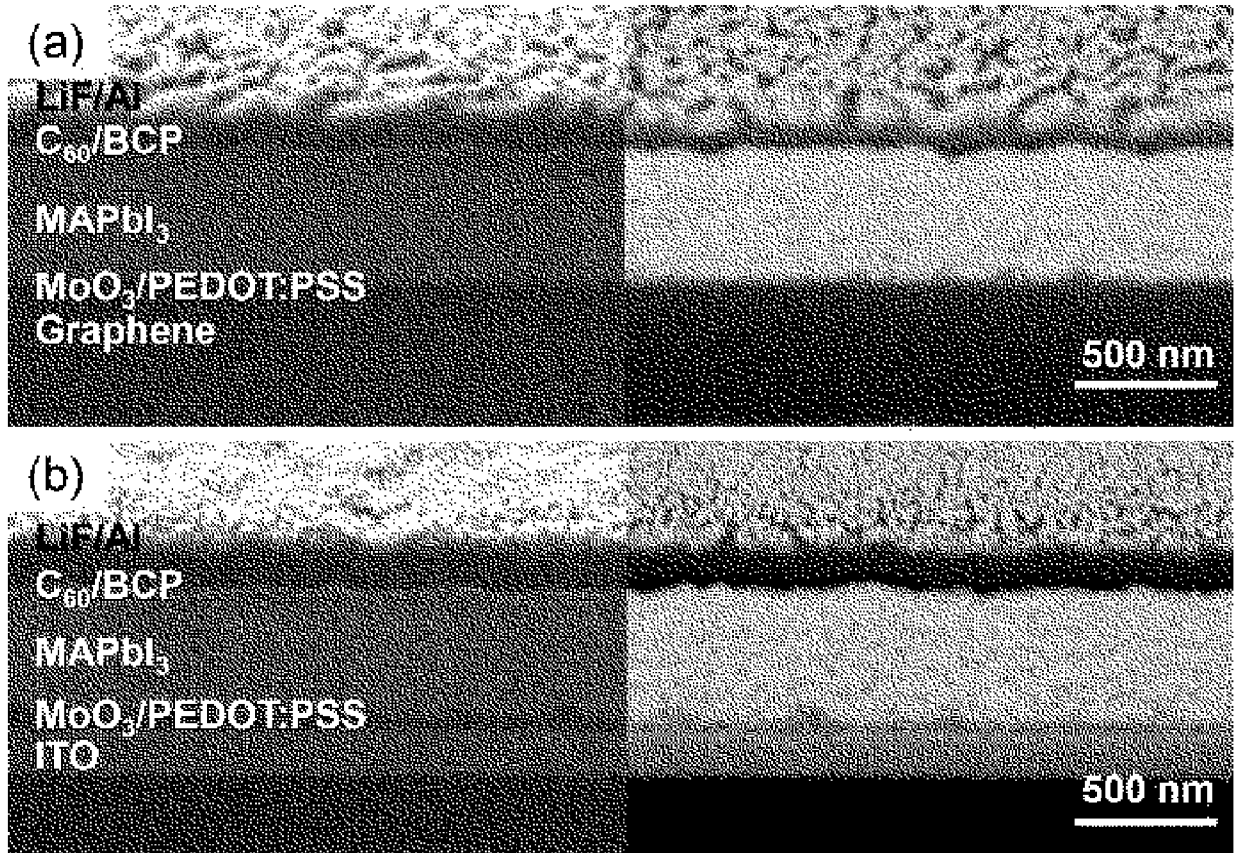
[도3]



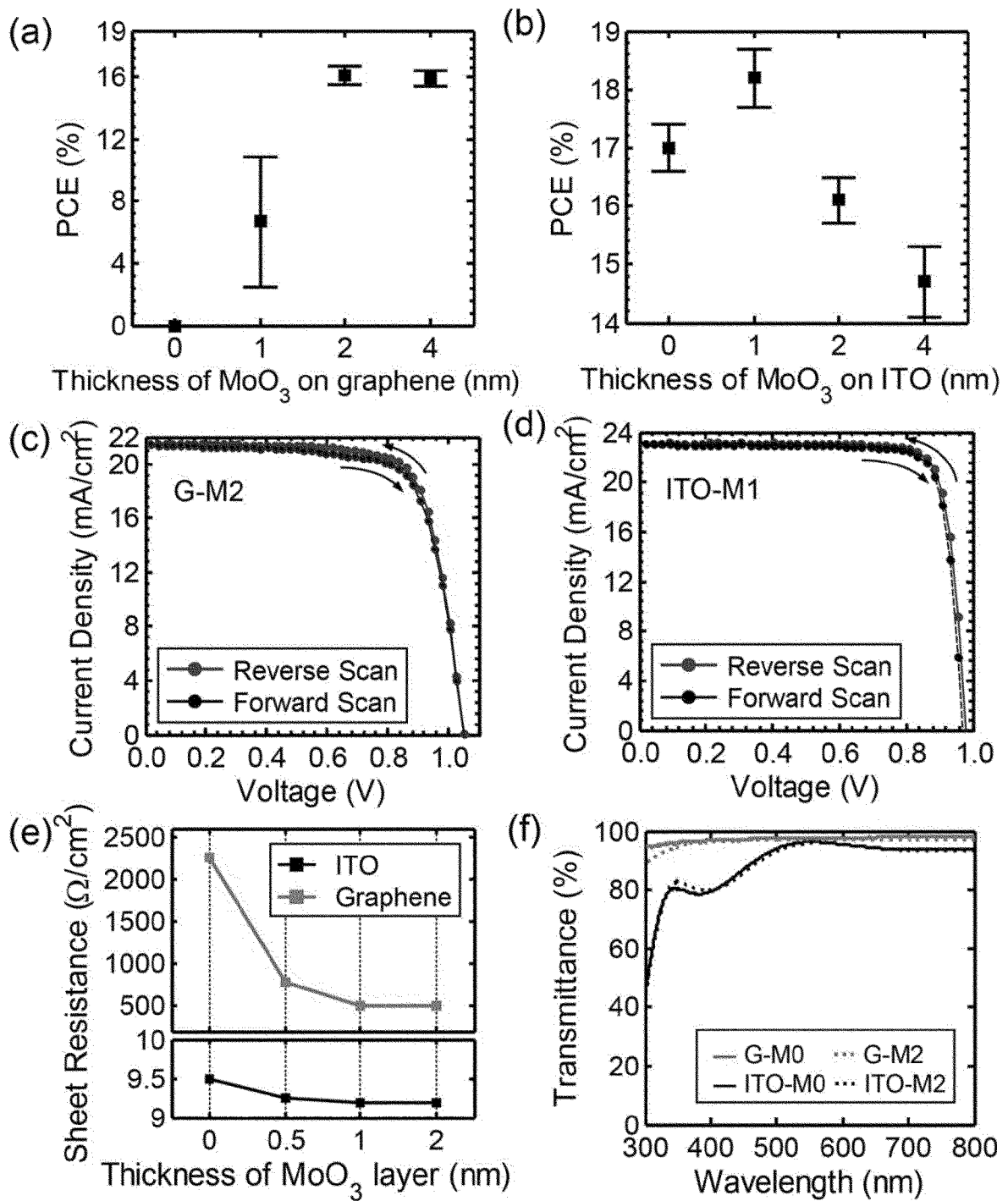
[도4]



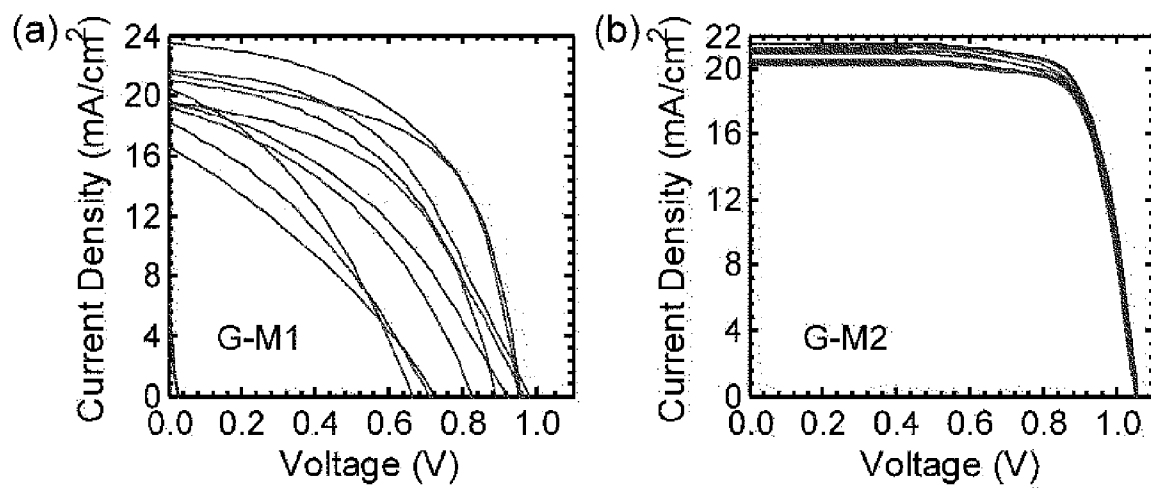
[도5]



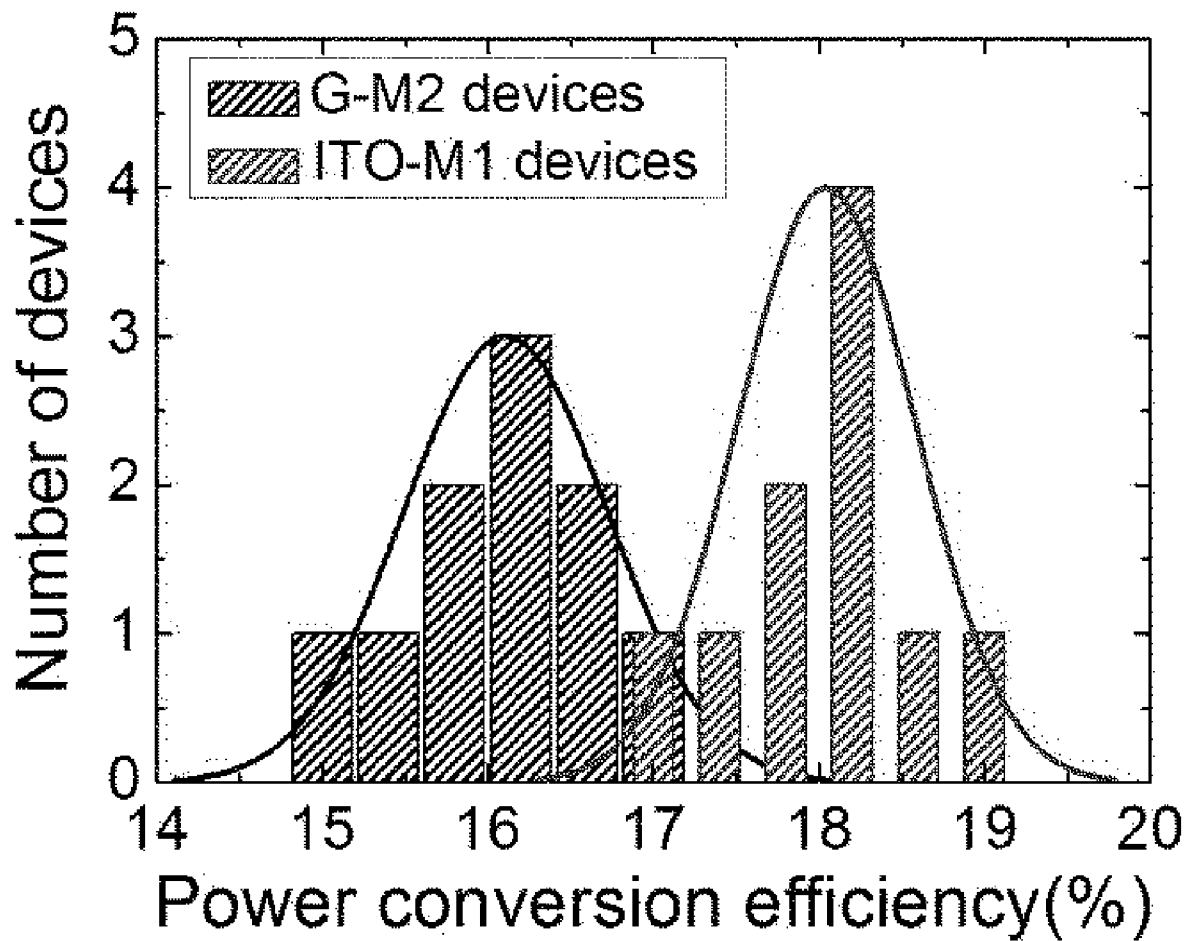
[도6]



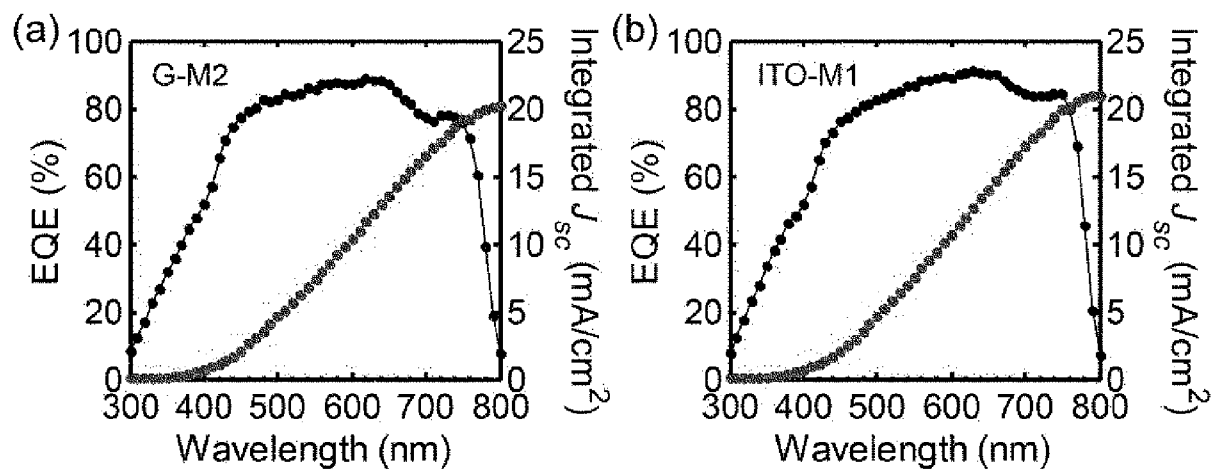
[도7]



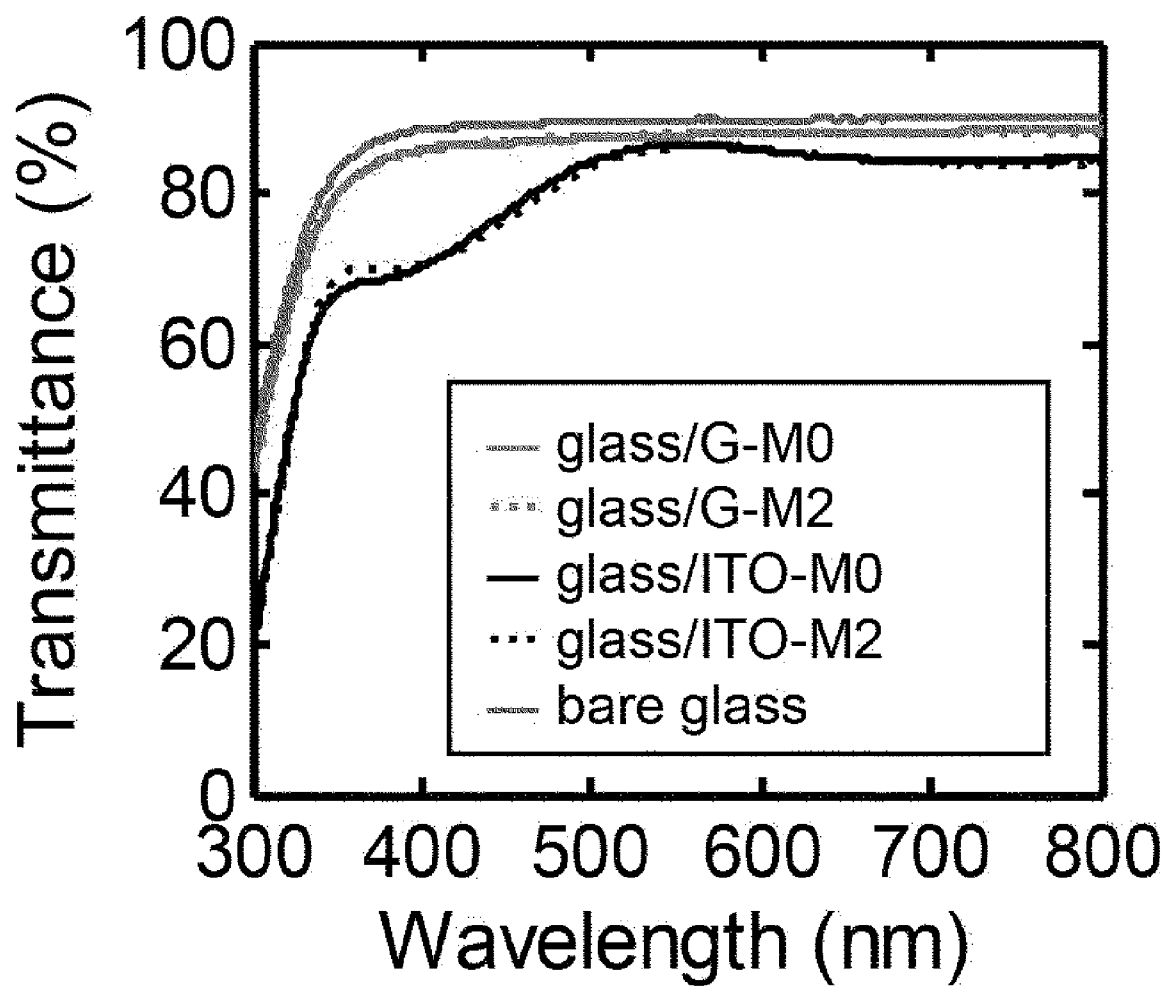
[도8]



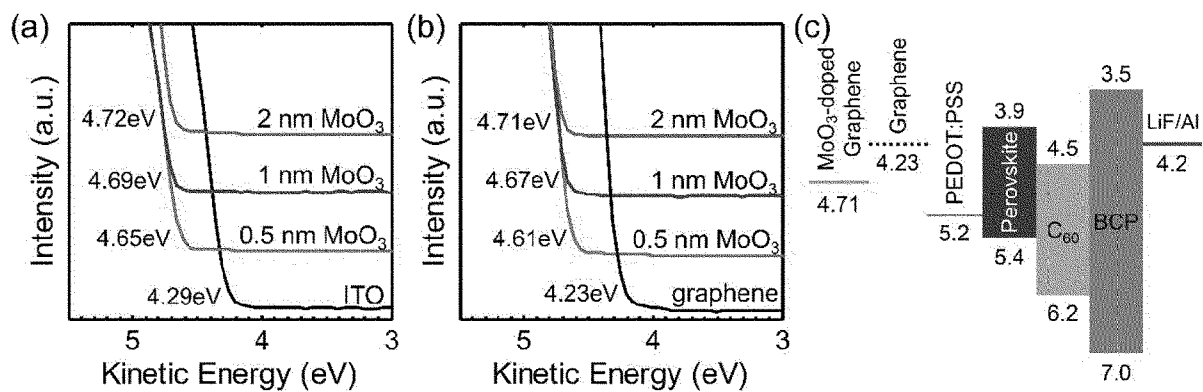
[도9]



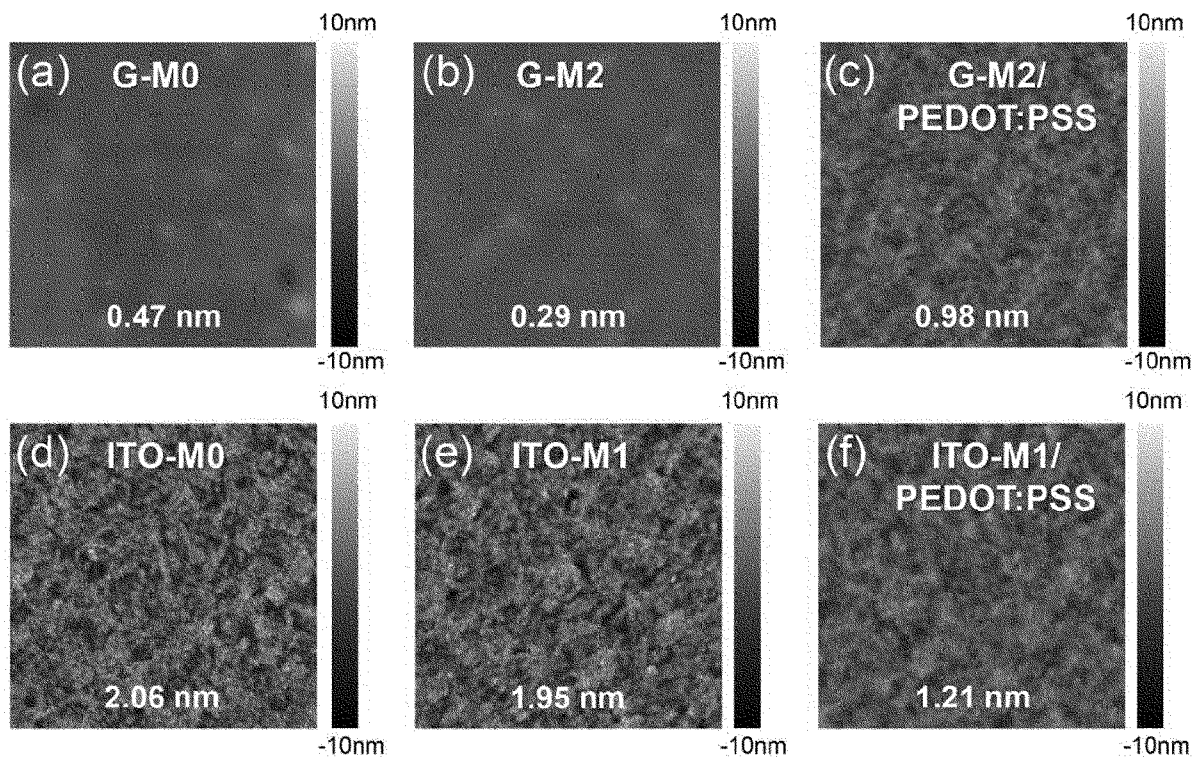
[도10]



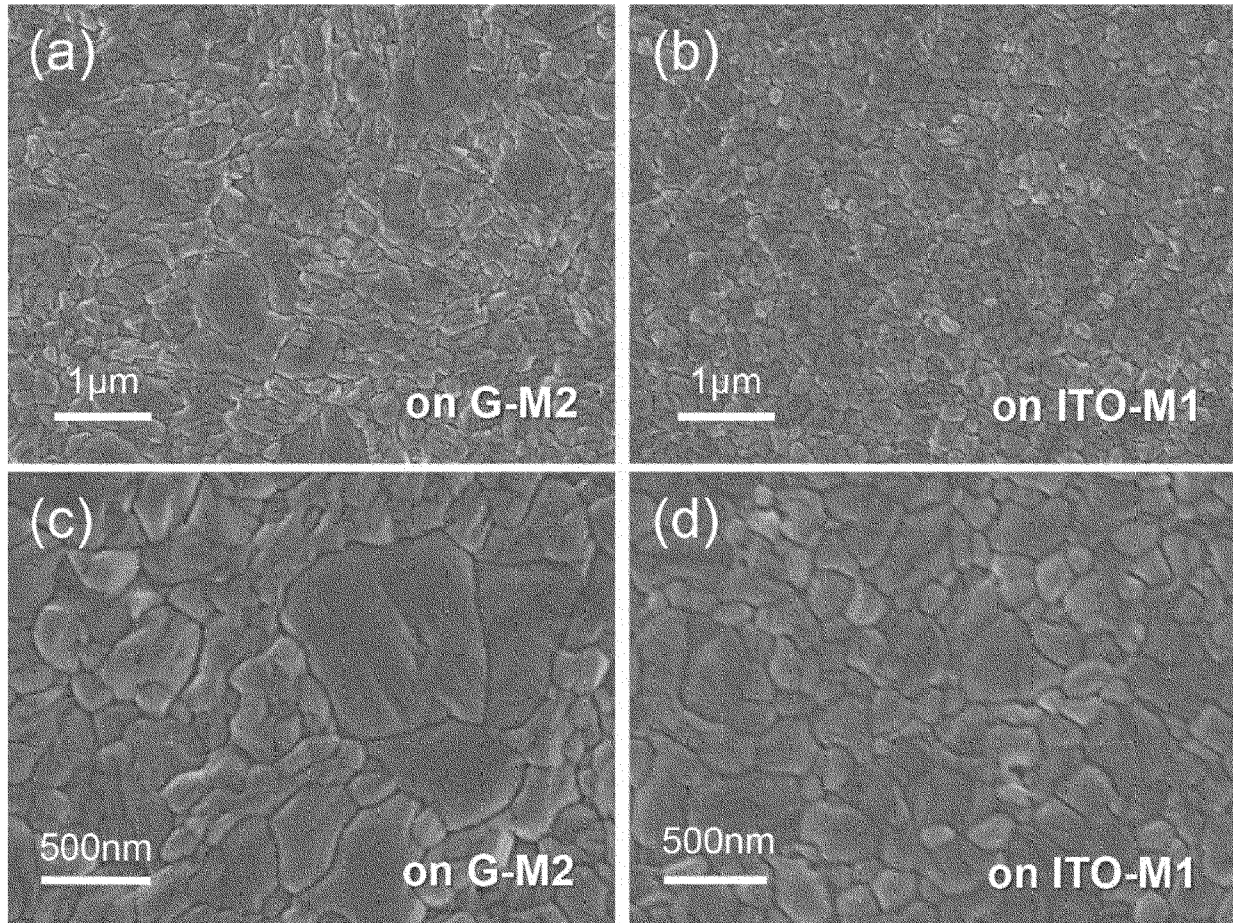
[도11]



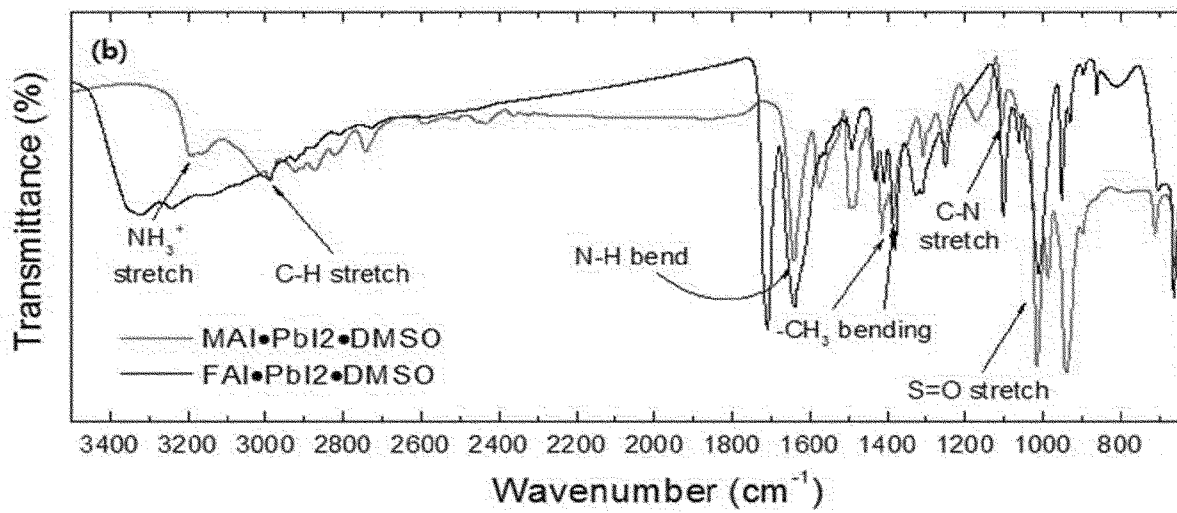
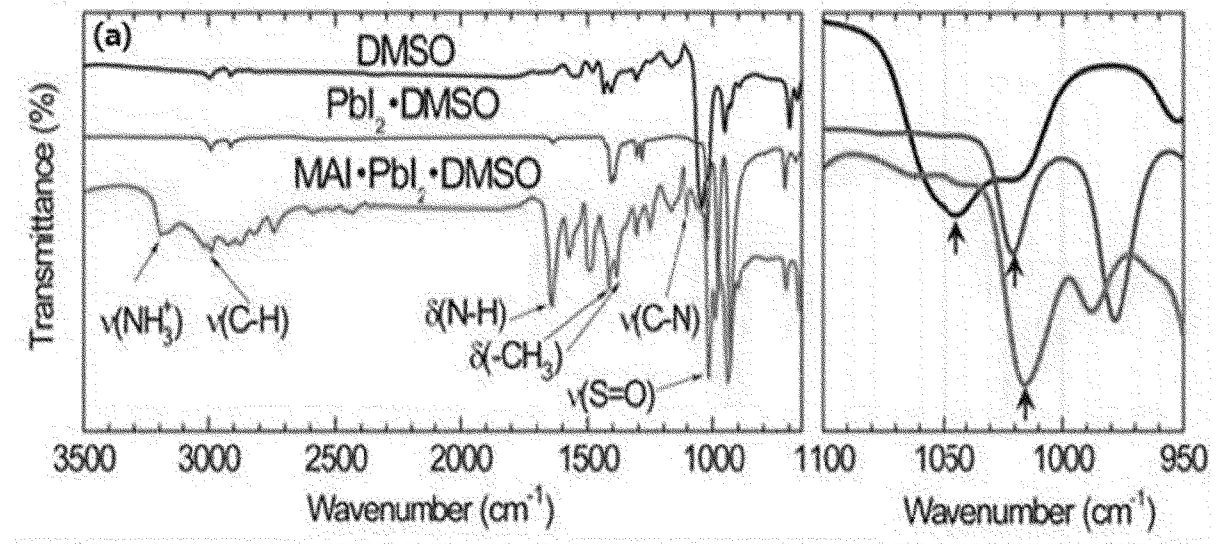
[도12]



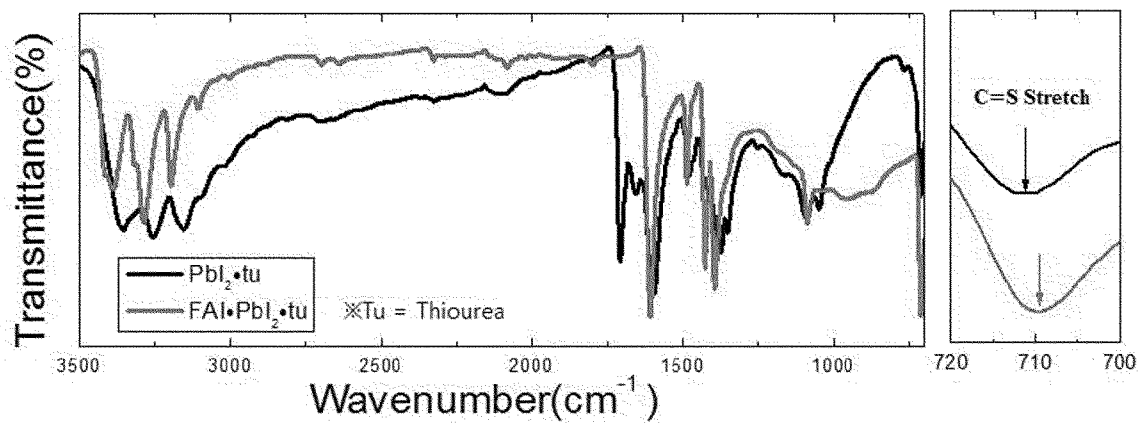
[도13]



[도14]



[도15]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2016/006710**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER****H01L 31/0224(2006.01)i, C01B 31/04(2006.01)i, H01L 31/18(2006.01)i, C07F 7/24(2006.01)i, H01L 31/0216(2006.01)i**

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01L 31/0224; H01L 31/04; C01B 31/02; H01L 31/042; H01B 5/14; C01B 31/04; H01L 31/18; C07F 7/24; H01L 31/0216

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 layer, transparent conductive electrode, perovskite, solar cell

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-1497277 B1 (RESEARCH & BUSINESS FOUNDATION SUNGKYUNKWAN UNIVERSITY) 27 February 2015 See paragraphs [0023]-[0039], claims 1, 11, 12 and figures 1, 2.	1-7
Y		8-11
Y	NOEL, Nakita Kimberly et al., "Enhanced Photoluminescence and Solar Cell Performance via Lewis Base Passivation of Organic-Inorganic Lead Halide Perovskites", ACS Nano, 29 August 2014, pages 1-21 See page 4, line 56-page 5, line 29.	8-11
A	KR 10-1519703 B1 (HYUNDAI MOTOR COMPANY) 21 May 2015 See paragraphs [0039]-[0045], claim 1 and figure 3.	1-11
A	KR 10-2013-0044680 A (SAMSUNG ELECTRO-MECHANICS CO., LTD.) 03 May 2013 See paragraphs [0030]-[0041] and figure 1.	1-11
A	KR 10-2013-0044850 A (LG INNOTEK CO., LTD.) 03 May 2013 See paragraphs [0014]-[0025], claim 1 and figure 1.	1-11

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search

27 SEPTEMBER 2016 (27.09.2016)

Date of mailing of the international search report

27 SEPTEMBER 2016 (27.09.2016)

Name and mailing address of the ISA/KR



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

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2016/006710

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-1497277 B1	27/02/2015	NONE	
KR 10-1519703 B1	21/05/2015	KR 10-2014-0064247 A	28/05/2014
KR 10-2013-0044680 A	03/05/2013	KR 10-1388695 B1	28/04/2014
		US 2013-0133925 A1	30/05/2013
		US 9105378 B2	11/08/2015
KR 10-2013-0044850 A	03/05/2013	NONE	

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

H01L 31/0224(2006.01)I, C01B 31/04(2006.01)I, H01L 31/18(2006.01)I, C07F 7/24(2006.01)I, H01L 31/0216(2006.01)I

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

H01L 31/0224; H01L 31/04; C01B 31/02; H01L 31/042; H01B 5/14; C01B 31/04; H01L 31/18; C07F 7/24; H01L 31/0216

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: 그래핀층, 전도성 투명 전극, 페로브스카이트, 태양전지

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-1497277 B1 (성균관대학교산학협력단) 2015.02.27 단락 [0023]-[0039], 청구항 1, 11, 12 및 도면 1, 2 참조.	1-7
Y		8-11
Y	NAKITA KIMBERLY NOEL 등, `Enhanced Photoluminescence and Solar Cell Performance via Lewis Base Passivation of Organic-Inorganic Lead Halide Perovskites`, ACS Nano, 2014.08.29, 페이지 1-21 페이지 4, 라인 56 - 페이지 5, 라인 29 참조.	8-11
A	KR 10-1519703 B1 (현대자동차주식회사) 2015.05.21 단락 [0039]-[0045], 청구항 1 및 도면 3 참조.	1-11
A	KR 10-2013-0044680 A (삼성전기주식회사) 2013.05.03 단락 [0030]-[0041] 및 도면 1 참조.	1-11
A	KR 10-2013-0044850 A (엘지이노텍 주식회사) 2013.05.03 단락 [0014]-[0025], 청구항 1 및 도면 1 참조.	1-11

☐ 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

2016년 09월 27일 (27.09.2016)

국제조사보고서 발송일

2016년 09월 27일 (27.09.2016)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

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

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

김도원

전화번호 +82-42-481-5560



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-1497277 B1	2015/02/27	없음	
KR 10-1519703 B1	2015/05/21	KR 10-2014-0064247 A	2014/05/28
KR 10-2013-0044680 A	2013/05/03	KR 10-1388695 B1	2014/04/28
		US 2013-0133925 A1	2013/05/30
		US 9105378 B2	2015/08/11
KR 10-2013-0044850 A	2013/05/03	없음	