

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2024년 8월 15일 (15.08.2024)



(10) 국제공개번호
WO 2024/167369 A1

(51) 국제특허분류:

H10K 30/88 (2023.01) H10K 30/40 (2023.01)
H10K 30/82 (2023.01) H10K 30/50 (2023.01)
H10K 30/86 (2023.01) H10K 30/15 (2023.01)
H10K 71/15 (2023.01) H01L 31/075 (2006.01)
H10K 30/85 (2023.01) H01L 31/032 (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2024/002030

(22) 국제출원일: 2024년 2월 13일 (13.02.2024)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2023-0018001 2023년 2월 10일 (10.02.2023) KR

(71) 출원인: 고려대학교 산학협력단 (KOREA UNIVERSITY RESEARCH AND BUSINESS FOUNDATION)
[KR/KR]; 02841 서울특별시 성북구 안암로 145, Seoul (KR).

(72) 발명자: 이해석 (LEE, Hae-Seok); 05849 서울특별시 송파구 위례광장로 170, 101동 1202호, Seoul (KR).
김동환 (KIM, Donghwan); 12502 경기도 양평군 서종면 당목뿌리길 54, Gyeonggi-do (KR). 강윤목 (KANG, Yoonmook); 02874 서울특별시 성북구 보문사길 111, 103동 505호, Seoul (KR). 정석현 (JEONG, Seok-Hyun); 07065 서울특별시 동작구 여의대방로 22, 15동 505호, Seoul (KR). 송호영 (SONG, Hoyoung); 02856 서울특별시 성북구 고려대로26길 9, 302호, Seoul

(KR). 이솔희 (LEE, Solhee); 07554 서울특별시 강서구 양천로 656, 101동 805호, Seoul (KR). 편도원 (PYUN, Dowon); 08734 서울특별시 관악구 관악로30길 27, 111동 503호, Seoul (KR). 황재근 (HWANG, Jae-Keun); 02856 서울특별시 성북구 고려대로 112, Seoul (KR). 남지연 (NAM, Jiyeon); 04148 서울특별시 마포구 백범로 178, A동 1312호, Seoul (KR). 조수진 (CHO, Su Jin); 16049 경기도 의왕시 원곡로 43, 105동 602호, Gyeonggi-do (KR). 이원규 (LEE, Wonkyu); 05272 서울특별시 강동구 상암로 251, 914동 1505호, Seoul (KR).

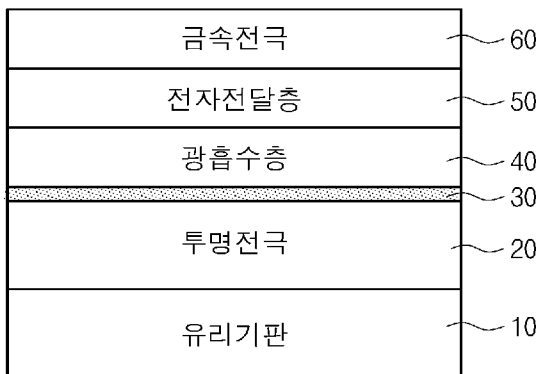
(74) 대리인: 특허법인시공 (SIGONG IP&LAW FIRM); 06752 서울특별시 서초구 강남대로27길 7-19, 3층, Seoul (KR).

(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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, CV, GH, GM,

(54) Title: PEROVSKITE SOLAR CELL WITH PASSIVATION LAYER ENABLING HOLE TRANSPORT AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME

(54) 발명의 명칭: 정공수송이 가능한 패시베이션층이 구비된 페로브스카이트 태양전지 및 그 제조방법



10 ... Glass substrate
20 ... Transparent electrode
40 ... Light absorption layer
50 ... Electron transport layer
60 ... Metal layer

(57) Abstract: Disclosed is a perovskite solar cell with a passivation layer enabling hole transport. A perovskite solar cell with a passivation layer enabling hole transport, according to an embodiment of the present invention, comprises: a substrate; a transparent electrode formed on the substrate; a passivation layer formed on the transparent electrode and enabling hole transport; a photoactive layer formed on the passivation layer and including a perovskite compound; an electron transport layer formed on the photoactive layer; and a metal electrode formed on the electron transport layer.

(57) 요약서: 본 발명은 정공수송이 가능한 패시베이션층이 구비된 페로브스카이트 태양전지를 개시한다. 본 발명의 실시예에 따른 정공수송이 가능한 패시베이션층이 구비된 페로브스카이트 태양전지는 기판; 상기 기판 상에 형성되는 투명전극; 상기 투명전극 상에 형성되고, 정공수송이 가능한 패시베이션층; 상기 패시베이션층 상에 형성되고, 페로브스카이트 화합물을 포함하는 광활성층; 상기 광활성층 상에 형성된 전자수송층; 및 상기 전자수송층 상에 형성된 금속전극을 포함한다.



KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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,
ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM,
TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

명세서

발명의 명칭: 정공수송이 가능한 패시베이션층 이 구비된 페로브스카이트 태양전지 및 그 제조방법

기술분야

- [1] 본 발명은 정공수송이 가능한 패시베이션층이 구비된 페로브스카이트 태양전지 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 세계적으로 지구온난화 문제가 심화되고 있다. 이를 극복하기 위해 2015년 세계는 지구의 평균 기온 상승을 2도 이내보다 낮은 수준으로 유지하기로 하는 파리기후변화협약을 체결하였다. 따라서, 지구온난화를 막기 위해 기존의 화석에너지의 사용을 줄이고 이를 대체할 수 있는 신재생에너지 개발이 필수적이다.
- [3] 신재생에너지는 기존의 화석 연료를 재활용하거나 재생 가능한 에너지를 변환시켜 이용하는 에너지로 태양에너지, 지열 에너지, 해양 에너지, 바이오 에너지 등이 있다.
- [4] 이 중 태양에너지, 태양광은 오염이 없고, 무한하며 지구 어느 곳에서도 이용이 가능하다는 장점이 있다. 태양전지는 이를 활용하기 위해 개발되었으며, 광기전력 효과를 이용하여 태양으로부터 생성된 빛 에너지를 전기 에너지로 변환하는 소자이다.
- [5] 유기, 무기, 유기 무기 하이브리드를 이용한 다양한 태양전지가 개발되었으나, 아직까지 전체 전력 생산량 중 태양전지를 이용하여 발전된 전력의 사용은 낮은 수준이다. 이는 태양전지의 발전단가가 화석 연료를 사용해 생산한 일반 전력비용에 비해 높기 때문이다. 태양전지 효율은 태양전지의 발전단가를 결정하는 중요한 자로, 가격 경쟁력을 높이기 위해서는 태양전지 효율 향상이 중요하다.
- [6] 최근 26% 이상의 실리콘 태양전지 개발에 성공하며 꾸준한 성장을 보이고 있으나, 현재 구조의 실리콘 태양전지를 이용하여 구현 가능한 이론적 효율은 29.4%로 효율 향상의 한계가 있다.
- [7] 현재 상용화 되어 있는 태양전지 구조는 단일 접합 구조로 되어 있어, 태양으로부터 오는 빛을 전체적으로 이용하는 것에 한계가 있다. 이를 극복하기 위해서 특정 파장대를 흡수할 수 있는 밴드갭으로 이루어진 태양전지를 적층하여 태양광 스펙트럼을 보다 효율적으로 이용하는 다중접합 태양전지 구현이 필요하다. 이때 이론적 효율 한계는 최대 87%까지 증가된다.
- [8] 한편, 페로브스카이트 태양전지는 2009년 일본의 미야사카 교수팀이 기존의 염료 감응 태양전지에 유기 무기 복합소재인 메틸암모늄납요오드화물을 적용하면서 연구가 시작되었으며, 당시 3.8%에 불과하였던 효율이 빠른 속도로 성장하며 최근 25%이상의 효율을 기록하였다.

- [9] 페로브스카이트 태양전지 개발 전까지 III-V족 태양전지를 제외하고 다중접합의 상부 셀로 적용 가능한 높은 밴드갭을 가진 고효율 태양전지가 없었으나, 고효율 페로브스카이트 태양전지가 개발되면서 기존에 개발된 태양전지와 이중접합한 구조인 탠덤 구조로 효율을 높이는 연구가 활발히 진행되고 있다.
- [10] 탠덤 태양전지는, 실리콘 태양전지 상에 페로브스카이트 태양전지를 형성시킨 태양전지이다.
- [11] 즉, 단파장 영역에서 더 많은 빛을 흡수하는 페로브스카이트 태양전지를 상부에 형성하고, 장파장 영역에서 광흡수에 용이한 실리콘 태양전지를 하부에 형성하여, 고효율의 탠덤 태양전지를 제작함으로써 높은 변환효율을 얻을 수 있다.
- [12] 한편, 실리콘-페로브스카이트 탠덤 태양전지의 효율을 높이기 위해 상부 페로브스카이트 태양전지의 구조를 기존의 n-i-p 구조가 아닌 역구조 (p-i-n)로 하는 다수의 연구가 진행되고 있다.
- [13] 기존 페로브스카이트 태양전지의 정공수송층으로 사용되는 물질은 넓은 파장 범위에 걸쳐서 높은 흡광도를 가지는데, 기존의 n-i-p 구조에서는 정공수송층이 광흡수층 보다 입사방향 기준으로 깊은 방향에 있었기에 기생흡수로 인한 광흡수층 흡광도 저하 문제가 발생하지 않았다.
- [14] 하지만 탠덤 태양전지에서, 페로브스카이트 태양전지를 이용하기 위해서는 기생흡수를 최소화하여, 실리콘 태양전지로 투과되는 빛을 최대화하는 것이 중요하다.
- [15] 이를 위해 기생흡수도가 높은 기존의 정공수송층 물질을 사용하지 않고, p-i-n 구조의 페로브스카이트 태양전지를 제작하는 연구가 진행되고 있다.
- [16] 추가적으로, p-i-n 구조에서 정공수송층을 제거하여 기생흡수를 최소화하는 무정공수송층 방안이 연구되었는데, ITO의 부족한 정공수송 및 전자차단특성으로 인해 낮은 광전변환효율을 보이고 있다.
- [17] 따라서 ITO의 표면 패시베이션을 통한 일함수 증가를 통해 페로브스카이트-ITO 밴드구조를 변경시켜 전하수송의 barrier를 형성시킴으로써 정공수송특성과 전자차단특성을 개선시키는 투명한 정공수송층을 적용한 역구조 페로브스카이트 태양전지 제작의 개발이 필요하다.
- [18] (특허문헌 1) 대한민국 공개특허 10-2022-0059415

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [19] 본 발명은 p-i-n 구조(역구조)이며, 정공수송이 가능하며 투명하고 기생흡수를 억제할 수 있는 패시베이션층을 형성하여 빛의 투과량을 증가시킬 수 있으므로, 탠덤 태양전지에 적용 가능한 정공수송이 가능한 패시베이션층이 구비된 페로브스카이트 태양전지 및 그 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [20] 한편, 본 발명에서 이루고자 하는 기술적 과제들은 이상에서 언급한 기술적 과제들로 제한되지 않으며, 언급하지 않은 또 다른 기술적 과제들은 아래의 기재로

부터 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제 해결 수단

- [21] 본 발명의 실시예에 따른 정공수송이 가능한 패시베이션층이 구비된 페로브스카이트 태양전지는 기판; 상기 기판 상에 형성되는 투명전극; 상기 투명전극 상에 형성되고, 정공수송이 가능한 패시베이션층; 상기 패시베이션층 상에 형성되고, 페로브스카이트 화합물을 포함하는 광활성층; 상기 광활성층 상에 형성된 전자수송층; 및 상기 전자수송층 상에 형성된 금속전극;을 포함한다.
- [22] 또한, 상기 패시베이션층은, 염화칼륨(KCl) 수용액이 도포되어 형성된다.
- [23] 또한, 상기 패시베이션층은, 투명한이다.
- [24] 또한, 상기 패시베이션층은, 전자수송을 차단하여 전하 재결합을 억제시킨다.
- [25] 한편, 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 태양전지의 제조방법은, 기판 상에 투명전극을 형성하는 단계; 상기 투명전극 상에 정공수송이 가능한 패시베이션층을 형성하는 단계; 상기 패시베이션층 상에 페로브스카이트 화합물을 포함하는 광활성층을 형성하는 단계; 상기 광활성층 상에 전자수송층을 형성하는 단계; 및 상기 전자수송층 상에 금속전극을 형성하는 단계;를 포함한다.
- [26] 또한, 상기 패시베이션층은, 염화칼륨(KCl) 수용액이 상기 투명전극 상에 도포되어 형성된다.
- [27] 또한, 상기 염화칼륨 수용액은, 4 내지 5mg/mL 농도이다.
- [28] 또한, 상기 패시베이션층은, 투명한이다.
- [29] 또한, 상기 패시베이션층은, 전자수송을 차단하여 전하 재결합을 억제시킨다.

발명의 효과

- [30] 본 발명의 실시예에 따르면, 정공수송이 가능하며 투명하고 기생흡수를 억제할 수 있는 패시베이션층을 형성하여 빛의 투과량을 증가시킬 수 있으므로, 탠덤 태양전지에 적용 가능하다.
- [31] 또한, 염화칼륨 패시베이션층이 정공수송과 전자차단을 가능하게 함으로써 태양전지의 발전효율을 높일 수 있다.
- [32] 한편, 본 발명에서 얻을 수 있는 효과는 이상에서 언급한 효과들로 제한되지 않으며, 언급하지 않은 또 다른 효과들은 아래의 기재로부터 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

도면의 간단한 설명

- [33] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 정공수송이 가능한 패시베이션층이 구비된 페로브스카이트 태양전지를 나타낸 도면이다.
- [34] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 제조방법에 따른 패시베이션층을 형성하는 과정을 나타낸 도면이다.
- [35] 도 3은 실시예와 비교예를 자외선 광전자 분광법 (UPS)를 이용하여 일함수를 측정한 결과를 나타낸 도면이다.

[36] 도 4는 일함수 측정 결과를 통해 실시예와 비교예의 에너지 밴드 정렬구조를 나타낸 도면이다.

[37] 도 5는 실시예와 비교예를 X-선 광전자 분광법 (XPS)를 이용하여 표면 원자의 화학적 결합 상태를 분석한 결과를 나타낸 도면이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[38] 이하, 본 발명의 실시 예를 첨부된 도면들을 참조하여 더욱 상세하게 설명한다. 본 발명의 실시 예는 여러 가지 형태로 변형할 수 있으며, 본 발명의 범위가 아래의 실시 예들로 한정되는 것으로 해석되어서는 안 된다. 본 실시 예는 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 더욱 완전하게 설명하기 위해 제공되는 것이다. 따라서 도면에서의 요소의 형상은 보다 명확한 설명을 강조하기 위해 과장되었다.

[39] 본 발명이 해결하고자 하는 과제의 해결 방안을 명확하게 하기 위한 발명의 구성을 본 발명의 바람직한 실시 예에 근거하여 첨부 도면을 참조하여 상세히 설명하되, 도면의 구성요소들에 참조번호를 부여함에 있어서 동일 구성요소에 대해서는 비록 다른 도면상에 있더라도 동일 참조번호를 부여하였으며 당해 도면에 대한 설명 시 필요한 경우 다른 도면의 구성요소를 인용할 수 있음을 미리 밝혀둔다.

[40]

[41] 도 1을 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 정공수송이 가능한 패시베이션층이 구비된 페로브스카이트 태양전지는, 기판(10), 투명전극(20), 패시베이션층(30), 광활성층(40), 전자수송층(50) 및 금속전극(60)을 포함할 수 있다.

[42] 먼저, 기판(10)은 유기물 기판(10) 또는 무기물 기판(10)일 수 있다.

[43] 무기물 기판(10)은 유리, 석영(Quartz), Al₂O₃, SiC, Si, GaAs 또는 InP을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[44] 유기물 기판(10)은 캡톤 호일, 폴리아미드(polyimide, PI), 폴리에테르술폰(polyethersulfone, PES), 폴리아크릴레이트(polyacrylate, PAR), 폴리에테르 이미드(polyetherimide, PEI), 폴리에틸렌 나프탈레이트(polyethylene naphthalate, PEN), 폴리에틸렌 테레프탈레이트(polyethylene terephthalate, PET), 폴리페닐렌 설파이드(polyphenylene sulfide, PPS), 폴리아릴레이트(polyarylate), 폴리카보네이트(polycarbonate, PC), 셀룰로오스 트리아세테이트(cellulose triacetate, CTA) 및 셀룰로오스 아세테이트 프로피오네이트(cellulose acetate propionate, CAP)로부터 선택되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

[45] 또한, 무기물 기판(10) 및 유기물 기판(10)은 광이 투과되는 투명한 소재로 이루어지는 것이 바람직하며, 기판(10)이 유기물 기판(10)일 경우 페로브스카이트 광전 소자의 유연성을 높일 수 있다.

[46] 투명전극(20)은, 기판(10) 상에 형성된다.

- [47] 예를 들어, 투명전극(20)은, 불소 함유 산화주석(Fluorine doped Tin Oxide, FTO), 인듐 함유 산화주석(Indium doped Tin Oxide, ITO), 알루미늄 함유 산화아연(Al-doped Zinc Oxide, AZO), 인듐 함유 산화아연(Indium doped Zinc Oxide, IZO) 또는 이들의 혼합물로 이루어지는 군에서 선택될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [48] 바람직하게는, 투명전극(20)은, 후술할 광활성층(40)의 최고 준위 점유 분자궤도(HOMO; highest occupied molecular orbital) 준위로 정공의 주입이 용이하도록 일함수가 크면서 투명한 전극인 ITO를 포함할 수 있다.
- [49] 또한, 투명전극(20)은, 기판(10) 상에 열기상증착(thermal evaporation), 전자빔 증착(e-beam evaporation), RF 스퍼터링(Radio Frequency sputtering), 마그네트론 스퍼터링(magnetron sputtering), 진공증착(vacuum deposition) 또는 화학적 증착(chemical vapor deposition) 중 어느 하나의 방법으로 형성될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [50] 패시베이션층(30)은, 투명전극(20) 상에 형성되고, 정공수송이 가능하다.
- [51] 이때, 패시베이션층(30)은, 염화칼륨(KCl) 수용액이 도포되어 형성될 수 있다.
- [52] 예를 들어, 패시베이션층(30)은 투명전극(20) 상에 염화칼륨 수용액을 도포한 후, 스핀코팅(spin coating)하여 형성될 수 있다. 또한, 스프레이코팅(spray coating), 울트라스프레이코팅(ultra-spray coating), 전기방사코팅, 슬롯다이코팅(slot die coating), 그라비아코팅(gravure coating), 바코팅(bar coating), 롤코팅(roll coating), 딥코팅(dip coating), 쉬어코팅(shear coating), 스크린 프린팅(screen printing), 잉크젯 프린팅(inkjet printing) 및 노즐 프린팅(nozzle printing) 중 어느 하나의 방법으로 형성될 수 있으나, 이에 제한되는 것을 아니다.
- [53] 또한, 염화칼륨(KCl) 수용액은 염화칼륨이 4mg/mL 내지 5mg/mL 농도일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [54] 한편, 염화칼륨의 농도가 4mg/mL 미만인 경우, 박막의 전체 영역에 대한 패시베이션이 이루어지지 않음으로 인해 누설 전류가 발생할 수 있고, 5mg/mL 초과인 경우, 페로브스카이트의 결정 성장에 영향을 주어 결정성을 감소시키는 문제가 있을 수 있다.
- [55] 또한, 패시베이션층(30)의 두께는 0.5nm 내지 5nm 일 수 있다. 이때, 패시베이션층의 두께가 0.5nm 이하인 경우, 누설전류에 의해 광전환효율이 저하되는 문제가 있을 수 있고, 5nm 초과인 경우, 두꺼워지면 전하의 수집 및 이동을 방해하는 문제가 있을 수 있다.
- [56] 즉, 본 발명의 정공수송이 가능한 패시베이션층이 구비된 페로브스카이트 태양전지는 정공수송층을 형성시키지 않고, 염화칼륨으로 이루어진 패시베이션층(30)의 형성으로 정공수송이 가능하도록 한 것이다.
- [57] 또한, 패시베이션층(30)은 투명하게 형성되어, 정공수송이 가능하면서 기생흡수를 최소화할 수 있어, 광 투과도를 향상시킬 수 있다.

- [58] 예를 들어, 본 발명의 정공수송이 가능한 패시베이션층이 구비된 페로브스카이트 태양전지는, 탠덤 태양전지의 실리콘 태양전지 상에 형성될 수 있다. 이에 따라, 정공수송이 가능한 패시베이션층이 구비된 페로브스카이트 태양전지의 광투과도는 실리콘 태양전지의 태양광 발전효율을 향상시킬 수 있다.
- [59] 또한, 투명한 패시베이션층(30)으로, 투명전극(20) 즉, ITO 표면의 일함수를 증가시킬 수 있다.
- [60] 그리고, 패시베이션층(30)은, 전자수송을 차단하여 전하 재결합을 억제시킬 수 있다.
- [61] 즉, 염화칼륨 수용액의 코팅으로 형성된 패시베이션층(30)은 전자수송에 대한 에너지장벽을 형성하여, 투명전극에서의 전하 재결합을 억제시킬 수 있으므로, 태양전지의 광전변화효율을 최대화할 수 있다.
- [62] 광활성층(40)은, 패시베이션층(30) 상에 형성되고, 페로브스카이트 화합물을 포함할 수 있다.
- [63] 페로브스카이트는 직접형 밴드갭(direct bandgap)을 가지면서 광흡수계수가 550nm에서 $1.5 \times 10^4 \text{cm}^{-1}$ 정도로 높고, 전하 이동 특성이 우수하며 결함에 대한 내성이 뛰어나다는 장점이 있다.
- [64] 또한, 페로브스카이트 화합물은 용액의 도포 및 건조라는 극히 간단하고 용이하며 저가의 단순한 공정을 통해 광활성층(40)을 이루는 광흡수체를 형성할 수 있는 장점이 있고, 도포된 용액의 건조에 의해 자발적으로 결정화가 이루어져 조대 결정립의 광흡수체 형성이 가능하며, 특히 전자와 정공 모두에 대한 전도도가 우수하다.
- [65] 이러한 페로브스카이트 화합물은 ABX_3 (A는 C1-C20의 알킬기, 1가의 금속 (예를들어, Li, Na, Cs, Rb 등), 1가의 유기 암모늄 이온 또는 공명구조를 가지는 formamidinium이며, B은 2가의 금속 이온이며, X는 할로젠 이온이다.)의 화학식으로 나타낼 수 있다.
- [66] 전자수송층(50)은, 광활성층(40) 상에 전자 전달 물질을 포함하여 형성될 수 있다.
- [67] 전자 전달 물질은 풀러렌(fullerene, C60), 풀러렌 유도체, 페릴렌(perylen), 2,2',2''-(1,3,5-benzinetriyl)-tris(1-phenyl-1-H-benzimidazole) (TPBi), polybenzimidazole(PBI) 및 3,4,9,10-perylene-tetracarboxylic bis-benzimidazole(PTCBI), naphthalene diimide(NDI) 및 이들의 유도체, TiO_2 , SnO_2 , ZnO , ZnSnO_3 , 2,4,6-Tris(3-(pyrimidin-5-yl)phenyl)-1,3,5-triazine, 8-Hydroxyquinolinolato-lithium, 1,3,5-Tris(1-phenyl-1Hbenzimidazol-2-yl)benzene, 6,6'-Bis[5-(biphenyl-4-yl)-1,3,4-oxadiazol-2-yl]-2,2'-bipyridyl, 4,4'-Bis(4,6-diphenyl-1,3,5-triazin-2-yl)biphenyl(BTB), 루비듐 카보네이트 (Rb_2CO_3 , Rubidium carbonate), 레늄 옥사이드(ReO_3 , Rhenium(VI) oxide) 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [68] 금속전극(60)은, 전자수송층(50) 상에 형성된다.

- [69] 또한, 금속전극(60)은, 리튬플로라이드/알루미늄(LiF/Al), 금(Au), 은(Ag), 백금(Pt), 팔라듐(Pd), 구리(Cu), 알루미늄(Al), 탄소(C), 황화코발트(CoS), 황화구리(CuS), 산화니켈(NiO) 또는 이들의 혼합물일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [70] 그리고, 금속전극(60)은, 투명전극(20)에서 설명한 방법과 동일한 방법으로 형성될 수 있으므로 중복 설명은 생략한다.
- [71] 또한, 금속전극(60)은 광활성층(40)의 최고준위 점유 분자궤도(HOMO) 준위로 정공의 주입이 용이하도록 낮은 일함수를 가지며, 내부 반사율이 뛰어난 금속류의 전극이 사용될 수 있다.
- [72] 한편, 탠덤 태양전지는 빛의 이용률을 높이기 위해 두 개의 서로 다른 에너지 흡수대(밴드갭)를 가진 태양전지를 적층한 기술로, 결정질이나 CIGS 태양전지의 상부에 단파장 빛 흡수에 적합한 페로브스카이트 태양전지를 결합해 발전 효율을 크게 높일 수 있는 태양전지이다.
- [73] 이때, 종래의 페로브스카이트 태양전지는 빛이 입사되는 상부 층에 정공수송층이 배치되는데, 정공수송층에서 입사 빛의 일부를 흡수하는 기생흡수가 발생하여 효율이 떨어지는 문제가 있다. 여기서, 정공수송층을 하부 층으로 배치시킨 역구조의 페로브스카이트 태양전지는, 정공수송층에서의 기생흡수를 낮출 수 있다.
- [74] 여기서, 본 발명의 정공수송이 가능한 패시베이션층이 구비된 페로브스카이트 태양전지는, 정공수송층을 형성시키지 않고, 정공수송이 가능하고, 빛 투과가 가능한 투명한 패시베이션층(30)을 형성함으로써, 기생흡수를 최소화하면서 빛 투과도를 향상시켜 정공수송이 가능한 패시베이션층이 구비된 페로브스카이트 태양전지의 하부에 구비되는 결정질이나 CIGS 태양전지의 광전변환효율을 최대화할 수 있다.
- [75] 따라서, 본 발명의 정공수송이 가능한 패시베이션층이 구비된 페로브스카이트 태양전지는, 탠덤 태양전지의 제조에 유용하게 활용할 수 있다.
- [76]
- [77] 이하, 본 발명에 따른 정공수송이 가능한 패시베이션층이 구비된 페로브스카이트 태양전지의 제조방법에 대해 설명하며, 상술한 정공수송이 가능한 패시베이션층이 구비된 페로브스카이트 태양전지와 중복되는 내용은 생략한다.
- [78] 먼저, 기판(10)을 준비한다.
- [79] 이때, 기판(10)은 유리기판일 수 있으며, 유리기판을 아세톤, 에탄올, 아이솔프로필알코올에 침지시킨 후, 초음파 발생기를 이용하여 세척할 수 있다.
- [80] 다음으로, 기판(10) 상에 투명전극(20)을 형성한다.
- [81] 투명전극(20)은, ITO일 수 있으며, 스퍼터링 증착법으로 형성시킬 수 있다.
- [82] 다음으로, 투명전극(20) 상에 정공수송이 가능한 패시베이션층(30)을 형성한다.

- [83] 이때, 패시베이션층(30)은, 염화칼륨(KCl) 수용액이 투명전극(20) 상에 도포되어 형성될 수 있다. 또한, 염화칼륨 수용액을 투명전극(20) 상에 도포한 후, 스핀코팅하여 패시베이션층(30)을 형성시킬 수 있다.
- [84] 또한, 염화칼륨 수용액은, 염화칼륨이 4 내지 5mg/mL 농도일 수 있으나, 이에 제한하는 것은 아니다.
- [85] 그리고, 염화칼륨 수용액을 형성된 패시베이션층(30)은, 투명하게 형성되어, 기생흡수를 최소화하여 광 투과도를 향상시킬 수 있다.
- [86] 또한, 패시베이션층(30)은, 전자수송을 차단하여 투명전극(20)에서의 전하 재결합을 억제시킬 수 있어, 정공수송이 가능한 패시베이션층이 구비된 페로브스카이트 태양전지의 광전변환효율을 최대화할 수 있다.
- [87] 다음으로, 패시베이션층(30) 상에 페로브스카이트 화합물을 포함하는 광활성층(40)을 형성할 수 있다.
- [88] 그리고, 광활성층(40) 상에 전자수송층(50)을 형성할 수 있다.
- [89] 마지막으로, 전자수송층(50) 상에 금속전극(60)을 형성할 수 있다.
- [90]
- [91] 이하, 정공수송이 가능한 패시베이션층이 구비된 페로브스카이트 태양전지에 따른 실시예와 비교예를 제조한 후, 실험예에 대해 설명한다.
- [92] [실시예]
- [93] 도 2를 참조하면, 유리기판을 아세톤, 에탄올, 아이소프로필알코올에 침지시킨 후, 초음파 발생기를 이용하여 기판을 세척하였다.
- [94] 그리고, 유리기판에 약 200nm 두께의 ITO를 스퍼터링 증착법 (RF-sputtering) 으로 증착하였다. 이때 증착 조건은 RF power : 70W, Ar flow rate : 25sccm, Base pressure : 2 mTorr와 같다.
- [95] 다음으로, 5mg/mL 농도의 염화칼륨 수용액을 유리기판 상에 도포하고 4000 rpm에서 30초 동안 스핀코팅하여 ITO 상에 패시베이션층을 형성하였다.
- [96]
- [97] [비교예]
- [98] 유리기판을 아세톤, 에탄올, 아이소프로필알코올에 침지시킨 후, 초음파 발생기를 이용하여 기판을 세척하였다.
- [99] 그리고, 유리기판에 약 200nm 두께의 ITO를 스퍼터링 증착법 (RF-sputtering) 으로 증착하였다. 이때 증착 조건은 RF power : 70W, Ar flow rate : 25sccm, Base pressure : 2 mTorr와 같다.
- [100]
- [101] [실험예 1 - ITO 일함수 측정_자외선 광전자 분광법 (UPS) 분석]
- [102] 상술한 바와 같이 제조된, 실험예와 비교예에 대해, ITO의 자외선 광전자 분광법 분석을 이용하여 일함수를 측정하였다.
- [103] 도 3을 참조하면, 비교예의 일함수는 4.04 eV의 값을 보였으며, 패시베이션층이 형성된 실시예의 경우, 4.49 eV의 값을 보이며 일함수가 증가한 것을 알 수 있다.

[104] 더불어, 도 4에 나타난 바와 같이, 패시베이션층이 형성된 실시예에 대한 ITO의 일함수 증가로 인한 밴드 구조 변화로, 정공수송 및 전자차단 특성이 개선되었음을 알 수 있다.

[105] 즉, 비교예에서 나타나는 쇼트키 장벽(Schottky barrier)은 실시예에서 사라지고 정공수송 특성이 개선됨과 동시에, 전자차단이 가능하다. 이는, ITO에서의 전하 재결합을 억제시켜 태양전지의 광전변환효율을 최대화할 수 있다.

[106]

[107] [실험예 2 - ITO 표면 화학결합상태 확인_X-선 광전자 분광법 (XPS) 분석]

[108] 실시예의 패시베이션층 및 비교예의 ITO에 대해 X-선 광전자 분광법 분석을 이용하여 표면 화학결합상태를 측정하였으며, 그 결과는 도면 5와 같다.

[109] 그리고, 결합에너지와 산소결합비율을 살펴보면 아래 [표 1]과 같다.

[110] [표1]

	결합에너지(eV)		산소결합비율(%)
	O ²	V _o	
실시예	529.6	530.8	45.1
비교예	529.6	530.8	59.7

[111] 여기서, ITO 표면에서의 산소결합(-OH, V_o)은 전하재결합을 일으키고, 정공수송특성을 저하시킨다. 도 5 및 표 1을 참조하면, 실시예의 경우, 비교예에 비해 수산화기(-OH)와 산소결합(V_o)의 비율이 감소한 것을 확인할 수 있다. 즉, 실시예의 패시베이션층을 통해, ITO의 일함수를 낮추는 역할을 하는 화학종들을 제거하여 ITO의 일함수를 증가시킬 수 있음을 확인할 수 있으며, 태양에너지 광전변환효율을 최대화 할 수 있다.

[112]

[113] 이상의 상세한 설명은 본 발명을 예시하는 것이다. 또한 기술한 내용은 본 발명의 바람직한 실시 형태를 나타내어 설명하는 것이며, 본 발명은 다양한 다른 조합, 변경 및 환경에서 사용할 수 있다. 즉 본 명세서에 개시된 발명의 개념의 범위, 저술한 개시 내용과 균등한 범위 및/또는 당업계의 기술 또는 지식의 범위내에서 변경 또는 수정이 가능하다. 저술한 실시예는 본 발명의 기술적 사상을 구현하기 위한 최선의 상태를 설명하는 것이며, 본 발명의 구체적인 적용 분야 및 용도에서 요구되는 다양한 변경도 가능하다. 따라서 이상의 발명의 상세한 설명은 개시된 실시 상태로 본 발명을 제한하려는 의도가 아니다. 또한 첨부된 청구범위는 다른 실시 상태도 포함하는 것으로 해석되어야 한다.

[114]

[115] [부호의 설명]

[116] 10 : 기판

[117] 20 : 투명전극

[118] 30 : 패시베이션층

- [119] 40 : 광활성층
- [120] 50 : 전자수송층
- [121] 60 : 금속전극

청구범위

- [청구항 1] 기관;
 상기 기관 상에 형성되는 투명전극;
 상기 투명전극 상에 형성되고, 정공수송이 가능한 패시베이션층;
 상기 패시베이션층 상에 형성되고, 페로브스카이트 화합물을 포함하는 광활성층;
 상기 광활성층 상에 형성된 전자수송층; 및
 상기 전자수송층 상에 형성된 금속전극;을 포함하는 정공수송이 가능한 패시베이션층이 구비된 페로브스카이트 태양전지.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
 상기 패시베이션층은, 염화칼륨(KCl) 수용액이 도포되어 형성된 정공수송이 가능한 패시베이션층이 구비된 페로브스카이트 태양전지.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,
 상기 패시베이션층은 투명한, 정공수송이 가능한 패시베이션층이 구비된 페로브스카이트 태양전지.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,
 상기 패시베이션층은, 전자수송을 차단하여 전하 재결합을 억제시키는 정공수송이 가능한 패시베이션층이 구비된 페로브스카이트 태양전지.
- [청구항 5] 기관 상에 투명전극을 형성하는 단계;
 상기 투명전극 상에 정공수송이 가능한 패시베이션층을 형성하는 단계;
 상기 패시베이션층 상에 페로브스카이트 화합물을 포함하는 광활성층을 형성하는 단계;
 상기 광활성층 상에 전자수송층을 형성하는 단계; 및
 상기 전자수송층 상에 금속전극을 형성하는 단계;를 포함하는 정공수송이 가능한 패시베이션층이 구비된 페로브스카이트 태양전지의 제조방법.
- [청구항 6] 제5항에 있어서,
 상기 패시베이션층은, 염화칼륨(KCl) 수용액이 상기 투명전극 상에 도포되어 형성된 정공수송이 가능한 패시베이션층이 구비된 페로브스카이트 태양전지의 제조방법.
- [청구항 7] 제6항에 있어서,
 상기 염화칼륨 수용액은, 4 내지 5mg/mL 농도인 정공수송이 가능한 패시베이션층이 구비된 페로브스카이트 태양전지의 제조방법.
- [청구항 8] 제5항에 있어서,
 상기 패시베이션층은 투명한, 정공수송이 가능한 패시베이션층이 구비된 페로브스카이트 태양전지의 제조방법.
- [청구항 9] 제5항에 있어서,

상기 패시메이션층은, 전자수송을 차단하여 전하 재결합을 억제시키는 정공수송이 가능한 패시메이션층이 구비된 페로브스카이트 태양전지의 제조방법.

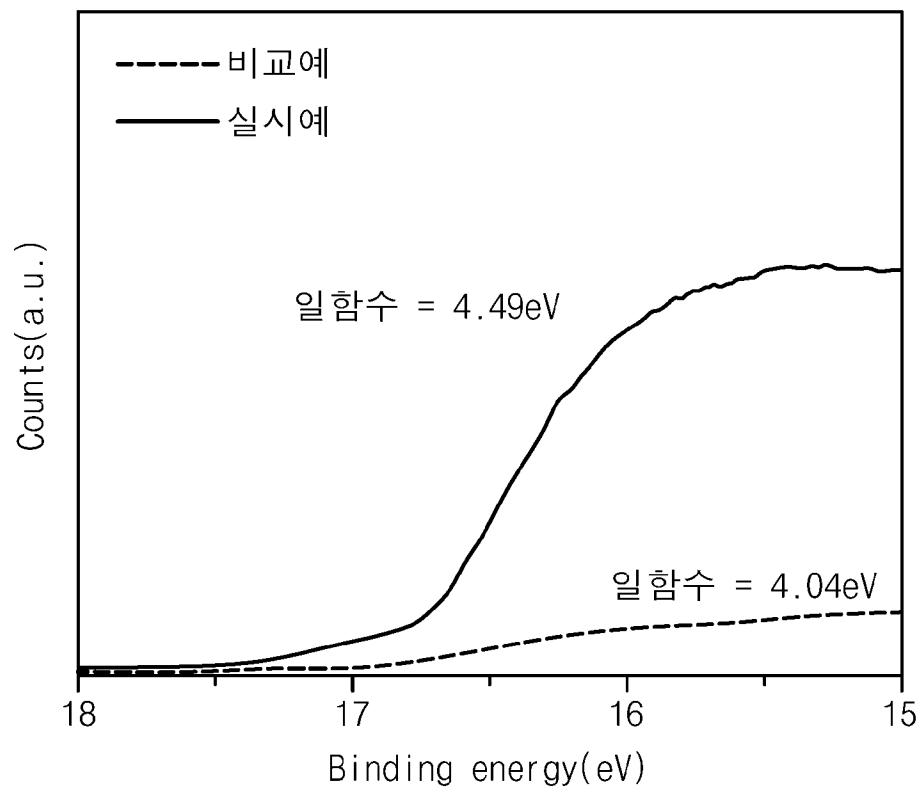
[도1]



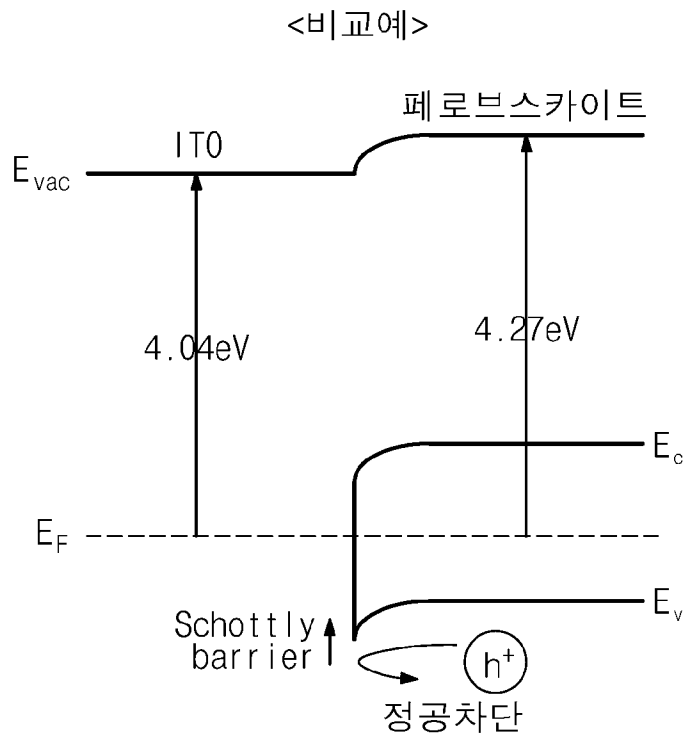
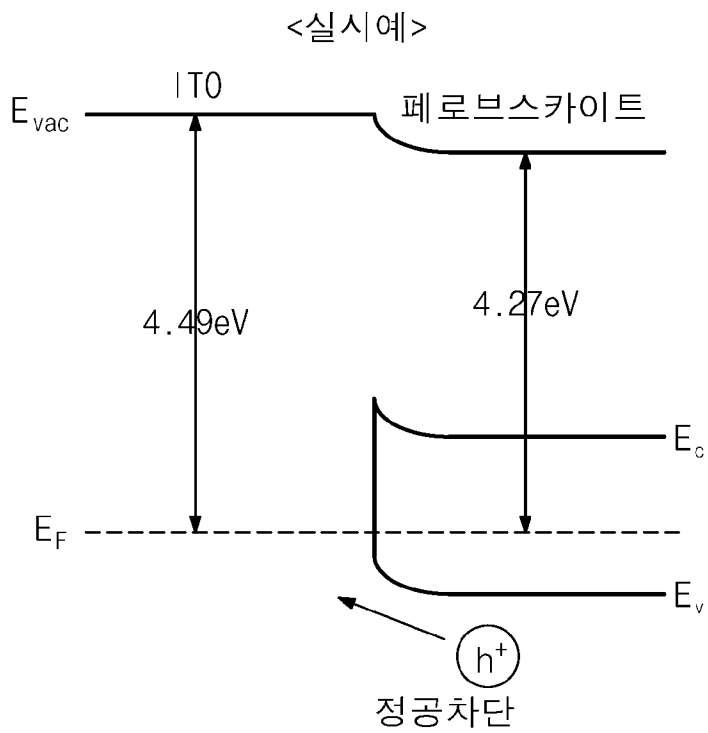
[도2]



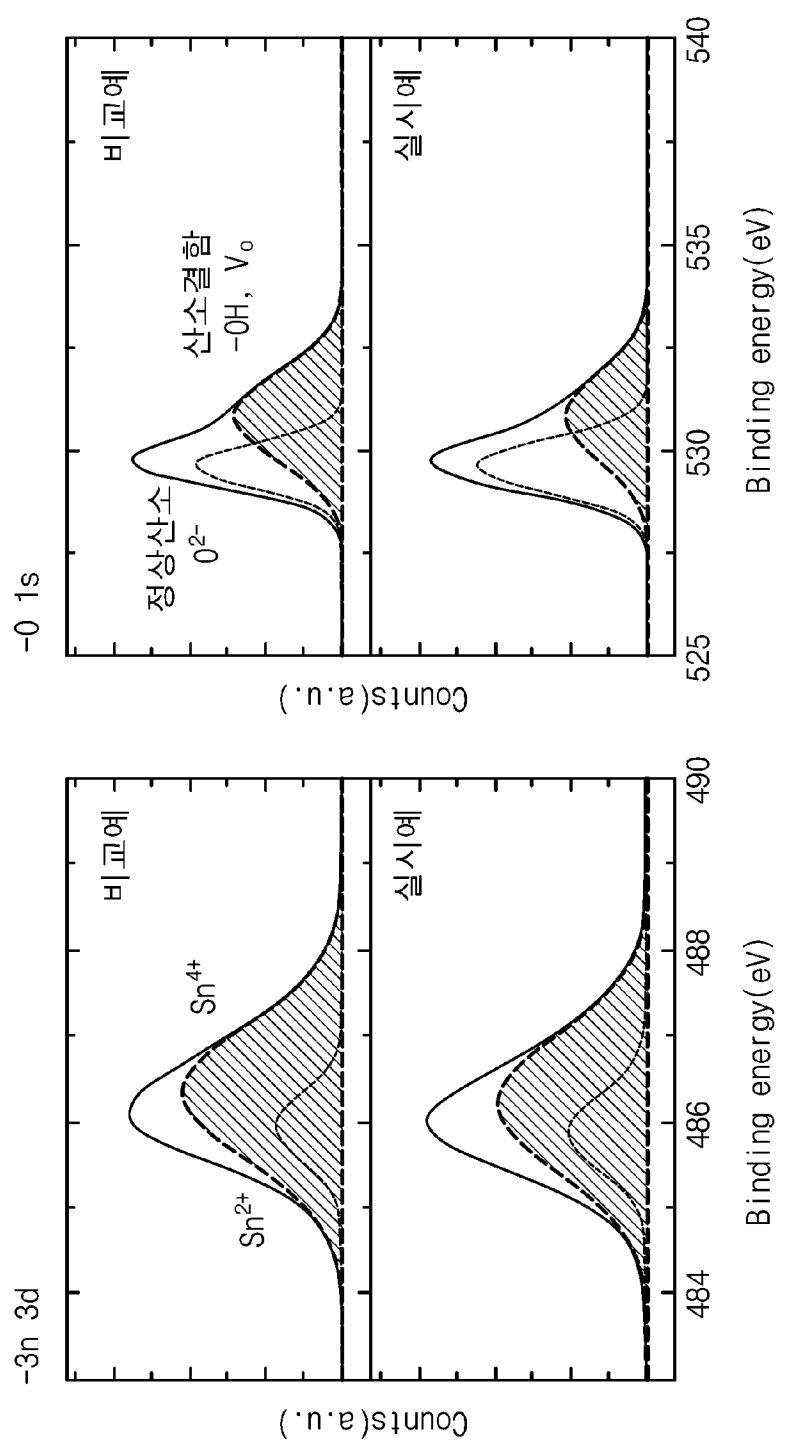
[도3]



[도4]



[도5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2024/002030

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H10K 30/88(2023.01)i; **H10K 30/82**(2023.01)i; **H10K 30/86**(2023.01)i; **H10K 71/15**(2023.01)i; **H10K 30/85**(2023.01)i;
H10K 30/40(2023.01)i; **H10K 30/50**(2023.01)i; **H10K 30/15**(2023.01)i; **H01L 31/075**(2006.01)i; **H01L 31/032**(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)

H10K 30/88(2023.01); H01L 31/0725(2012.01); H01L 31/18(2006.01); H01L 51/44(2006.01); H01L 51/48(2006.01)

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: 투명전극(transparent electrode), 페로브스카이트(perovskite), 패시베이션층
(passivation layer), 정공(hole), 전자(electron), 염화칼륨(potassium chloride), 전하 재결합(charge recombination)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-2022-0092149 A (HANWHA SOLUTIONS CORPORATION) 01 July 2022 (2022-07-01) See paragraphs [0036], [0049]-[0060] and [0062]-[0074]; and figure 1.	1,3-5,8,9
A		2,6,7
Y	JP 2022-534602 A (ENERGY MATERIALS CORPORATION) 02 August 2022 (2022-08-02) See paragraphs [0010] and [0015]; and figure 1.	1,3-5,8,9
A	JP 2016-154232 A (ASAHI KASEI CORP. et al.) 25 August 2016 (2016-08-25) See paragraphs [0033], [0036], [0053], [0054], [0056], [0087], [0092]-[0094] and [0118]-[0127].	1-9
A	JP 2021-136355 A (RICOH CO., LTD.) 13 September 2021 (2021-09-13) See paragraphs [0008], [0010] and [0080]-[0082]; and figure 1.	1-9



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
“D” document cited by the applicant in the international application
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date
“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

16 May 2024

Date of mailing of the international search report

17 May 2024

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon Building 4, 189 Cheongsaro, Seo-gu, Daejeon 35208

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WANG, Pengfei et al. Boosting the performance of perovskite solar cells through a novel active passivation method. Journal of Materials Chemistry A. 2018, vol. 6, pp. 15853-15858 (publication date: 17 July 2018). See pages 15853-15857.	1-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2024/002030

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
KR	10-2022-0092149	A	01 July 2022	CN	116686100	A	01 September 2023
				EP	4270511	A1	01 November 2023
				JP	2024-500972	A	10 January 2024
				WO	2022-139342	A1	30 June 2022
JP	2022-534602	A	02 August 2022	CA	3142260	A1	03 December 2020
				CN	114514624	A	17 May 2022
				EP	3977529	A1	06 April 2022
				KR	10-2022-0054249	A	02 May 2022
				MX	2021014434	A	12 April 2022
				US	11108007	B2	31 August 2021
				US	11342130	B2	24 May 2022
				US	2020-0377532	A1	03 December 2020
				US	2020-0381183	A1	03 December 2020
				US	2020-0381642	A1	03 December 2020
				US	2022-0238807	A1	28 July 2022
				WO	2020-243287	A1	03 December 2020
JP	2016-154232	A	25 August 2016	CN	104471679	A	25 March 2015
				CN	110459622	A	15 November 2019
				EP	2876668	A1	27 May 2015
				EP	3001438	A1	30 March 2016
				EP	3001439	A1	30 March 2016
				JP	2016-129238	A	14 July 2016
				JP	2016-154231	A	25 August 2016
				JP	2017-204648	A	16 November 2017
				JP	2017-208561	A	24 November 2017
				JP	5930038	B2	08 June 2016
				JP	6168627	B2	26 July 2017
				JP	6206855	B2	04 October 2017
				JP	6206856	B2	04 October 2017
				TW	201417316	A	01 May 2014
				TW	1540743	B	01 July 2016
				US	10535788	B2	14 January 2020
				US	10944018	B2	09 March 2021
				US	2015-0200312	A1	16 July 2015
				US	2018-0130913	A1	10 May 2018
				WO	2014-014057	A1	23 January 2014
JP	2021-136355	A	13 September 2021	EP	3872881	A1	01 September 2021
				JP	7413833	B2	16 January 2024
				US	11706938	B2	18 July 2023
				US	2021-0273193	A1	02 September 2021

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

H10K 30/88(2023.01)i; H10K 30/82(2023.01)i; H10K 30/86(2023.01)i; H10K 71/15(2023.01)i; H10K 30/85(2023.01)i;
H10K 30/40(2023.01)i; H10K 30/50(2023.01)i; H10K 30/15(2023.01)i; H01L 31/075(2006.01)i; H01L 31/032(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

H10K 30/88(2023.01); H01L 31/0725(2012.01); H01L 31/18(2006.01); H01L 51/44(2006.01); H01L 51/48(2006.01)

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: 투명전극(transparent electrode), 페로브스카이트(perovskite), 패시베이션층(passivation layer), 정공(hole), 전자(electron), 염화칼륨(potassium chloride), 전하 재결합(charge recombination)

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	KR 10-2022-0092149 A (한화솔루션 주식회사) 2022.07.01 단락 [0036], [0049]-[0060], [0062]-[0074]; 및 도 1	1,3-5,8,9
A		2,6,7
Y	JP 2022-534602 A (ENERGY MATERIALS CORPORATION) 2022.08.02 단락 [0010], [0015]; 및 도 1	1,3-5,8,9
A	JP 2016-154232 A (ASAHI KASEI CORP. 등) 2016.08.25 단락 [0033], [0036], [0053], [0054], [0056], [0087], [0092]-[0094], [0118]-[0127]	1-9
A	JP 2021-136355 A (RICOH CO., LTD.) 2021.09.13 단락 [0008], [0010], [0080]-[0082]; 및 도 1	1-9

☒ 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

“D” 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일

2024년05월16일(16.05.2024)

국제조사보고서 발송일

2024년05월17일(17.05.2024)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

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

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

허주형

전화번호 +82-42-481-5373

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	WANG, PENGFEI 등, Boosting the performance of perovskite solar cells through a novel active passivation method, Journal of Materials Chemistry A, 2018년, 6권, 페이지 15853-15858(공개: 2018.07.17) 페이지 15853-15857	1-9

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2022-0092149 A	2022/07/01	CN 116686100 A	2023/09/01
		EP 4270511 A1	2023/11/01
		JP 2024-500972 A	2024/01/10
		WO 2022-139342 A1	2022/06/30
JP 2022-534602 A	2022/08/02	CA 3142260 A1	2020/12/03
		CN 114514624 A	2022/05/17
		EP 3977529 A1	2022/04/06
		KR 10-2022-0054249 A	2022/05/02
		MX 2021014434 A	2022/04/12
		US 11108007 B2	2021/08/31
		US 11342130 B2	2022/05/24
		US 2020-0377532 A1	2020/12/03
		US 2020-0381183 A1	2020/12/03
		US 2020-0381642 A1	2020/12/03
		US 2022-0238807 A1	2022/07/28
		WO 2020-243287 A1	2020/12/03
JP 2016-154232 A	2016/08/25	CN 104471679 A	2015/03/25
		CN 110459622 A	2019/11/15
		EP 2876668 A1	2015/05/27
		EP 3001438 A1	2016/03/30
		EP 3001439 A1	2016/03/30
		JP 2016-129238 A	2016/07/14
		JP 2016-154231 A	2016/08/25
		JP 2017-204648 A	2017/11/16
		JP 2017-208561 A	2017/11/24
		JP 5930038 B2	2016/06/08
		JP 6168627 B2	2017/07/26
		JP 6206855 B2	2017/10/04
		JP 6206856 B2	2017/10/04
		TW 201417316 A	2014/05/01
		TW I540743 B	2016/07/01
		US 10535788 B2	2020/01/14
		US 10944018 B2	2021/03/09
		US 2015-0200312 A1	2015/07/16
		US 2018-0130913 A1	2018/05/10
		WO 2014-014057 A1	2014/01/23
JP 2021-136355 A	2021/09/13	EP 3872881 A1	2021/09/01
		JP 7413833 B2	2024/01/16
		US 11706938 B2	2023/07/18
		US 2021-0273193 A1	2021/09/02