

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일

2024년 10월 31일 (31.10.2024) WIPO | PCT



(10) 국제공개번호

WO 2024/225584 A1

(51) 국제특허분류:

H10K 30/85 (2023.01) H10K 30/81 (2023.01)
H10K 30/10 (2023.01) H10K 71/40 (2023.01)
H10K 85/50 (2023.01) H10K 39/10 (2023.01)
H10K 30/86 (2023.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2024/001682

(22) 국제출원일: 2024년 2월 6일 (06.02.2024)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2023-0055819 2023년 4월 27일 (27.04.2023) KR

(71) 출원인: 한국화학연구원 (KOREA RESEARCH INSTITUTE OF CHEMICAL TECHNOLOGY) [KR/KR];
34114 대전광역시 유성구 가정로 141, Daejeon (KR).

(72) 발명자: 김영윤 (KIM, Young Yun); 34114 대전광역시 유성구 가정로 141, Daejeon (KR). 전남중 (JEON, Nam Joong); 34114 대전광역시 유성구 가정로 141, Daejeon (KR). 유소민 (YOO, So Min); 34114 대전광역시 유성구 가정로 141, Daejeon (KR). 김범수 (KIM, Beom Soo); 34114 대전광역시 유성구 가정로 141, Daejeon (KR). 박은영 (PARK, Eun Young); 34114 대전광역시 유성구 가정로 141, Daejeon (KR). 홍순일 (HONG, Soon Il); 34114 대전광역시 유성구 가정로 141, Daejeon (KR).

김준석 (KIM, Jun Seok); 34114 대전광역시 유성구 가정로 141, Daejeon (KR).

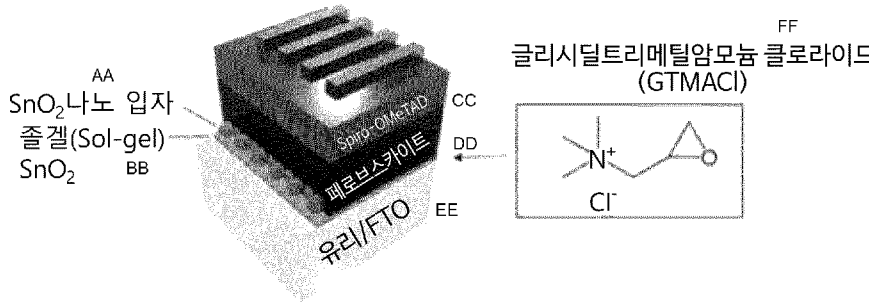
(74) 대리인: 안제성 등 (AHN, Je Sung et al.); 06253 서울특별시 강남구 도곡로 117, 옥신타워 14층, AnK 특허법률사무소, Seoul (KR).

(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, 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,

(54) Title: OPTICAL DEVICE HAVING CROSS-LINKED LAYER

(54) 발명의 명칭: 가교결합층을 가지는 광소자



AA ... SnO2 nanoparticle
BB ... Sol-gel SnO2
CC ... Spiro-OMeTAD
DD ... Perovskite
EE ... Glass/FTO
FF ... Glycidyltrimethylammonium chloride (GTMACl).

(57) Abstract: The present disclosure relates to an optical device having a cross-linked layer. The optical device having a crosslinked layer comprises: a first electrode; an electron transport layer formed on the first electrode; a cross-linked layer formed on the electron transport layer; a perovskite layer formed on the cross-linked layer; a hole transport layer formed on the perovskite layer; and a second electrode formed on the hole transport layer, wherein the cross-linked layer is formed by cross-linking of glycidyltrimethylammonium chloride (GTMACl).

(57) 요약서: 본 개시는 가교결합층을 가지는 광소자에 관한 것이다. 가교결합층을 가지는 광소자는, 제1 전극, 제1 전극 상에 형성된 전자수송층, 전자 수송층 상에 형성된 가교결합층, 가교결합층 상에 형성되는 페로브스카이트층, 페로브스카이트층 상에 형성된 정공수송층 및 정공수송층 상에 형성된 제2 전극을 포함하고, 가교결합층은 GTMACl(Glycidyltrimethylammonium chloride)의 가교결합에 의해 형성된다.

[다음 쪽 계속]



WO 2024/225584 A1

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: 가교결합층을 가지는 광소자

기술분야

- [1] 본 개시는 가교결합층을 가지는 광소자에 관한 것으로, 보다 상세하게는 GTMACI에 의해 가교결합층이 형성된 광소자에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 기후변화에 대응할 수 있는 환경 친화적이고 지속 가능한 에너지 기술 개발의 필요성이 증가하고 있다. 광소자는 광전변환소자 및 전광변환소자를 모두 포괄하는데, 광전변환소자 중 하나인 태양전지는 지속 가능한 에너지 기술로서 미래의 에너지 수요에 능동적으로 대응할 수 있는 해결책으로 각광받고 있다. 태양전지는 태양광에너지를 전기에너지로 변환시켜주는 반도체 소자로서, 광기전력효과(Photovoltaic Effect)를 이용한다.
- [3] 하지만 오늘날 태양전지 기술은 미래의 에너지 수요를 대체할 정도의 효율을 보이지 못하기 때문에, 현재의 기술 수준을 뛰어넘는 기술 혁신이 필요한 상황이다. 이에 차세대 태양전지로서 염료감응 태양전지, 유기물 태양전지, 양자점 태양전지, 페로브스카이트 태양전지(Perovskite Solar Cell, PSC)와 같은 혁신적 소재를 바탕으로 한 기술들이 개발되어 왔다.
- [4] 그 중에서도 페로브스카이트 태양전지는 종래 실리콘 태양전지를 대체할 박막 태양전지의 한 축으로 도약하였다. 정공 수송물질, 광흡수물질, 및 전자 수송물질을 포함하는 페로브스카이트 태양전지는 페로브스카이트 물질을 광흡수물질로 이용하여 현저히 높은 광기전 효과를 나타낸다. 그러나, 페로브스카이트 태양전지는 제조 과정에서 발생하는 전하수송층 상의 결함으로 전하 수송 능력이 저하되고, 태양전지의 안정성 또한 저하되는 문제가 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [5] 본 개시는 가교결합층을 포함함으로써 안정성 및 효율이 향상된 광소자를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제 해결 수단

- [6] 본 개시의 일 실시예에 따른 가교결합층을 가지는 광소자로서, 제1 전극, 제1 전극 상에 형성된 전자수송층, 전자수송층 상에 형성되는 가교결합층, 가교결합층 상에 형성되는 페로브스카이트층, 페로브스카이트층 상에 형성된 정공수송층 및 정공수송층 상에 형성된 제2 전극을 포함하고, 가교결합층은 GTMACI(Glycidyltrimethylammonium chloride)의 가교결합에 의해 형성된다.
- [7] 본 개시의 일 실시예에 있어서, GTMACI의 가교결합은 어닐링에 의해 형성된다.

- [8] 본 개시의 일 실시예에 따른 광소자가 복수 개 결합됨으로써 제조되는 광모듈이 제공된다.
- [9] 본 개시의 일 실시예에 따른 가교결합층을 가지는 광소자 제조 방법으로서, 전극을 형성하는 단계, 전극 상에 전자수송층을 형성하는 단계 및 전자수송층 상에 가교결합층을 형성하는 단계를 포함한다.
- [10] 본 개시의 일 실시예에 있어서, 가교결합층을 형성하는 단계는, GTMACl을 전자수송층 상에 도입하는 단계 및 GTMACl을 섭씨 100도에서 어닐링하는 단계를 포함한다.

발명의 효과

- [11] 본 개시의 다양한 실시예를 이용하여, 가교결합층을 도입함으로써 전자수송층의 결합을 억제하여 전자수송층의 전자수송 능력을 향상시킬 수 있다.
- [12] 본 개시의 다양한 실시예를 이용하여, 전극의 소수 캐리어(carrier)에 대한 블로킹(blocking) 효과를 향상시킬 수 있다.
- [13] 본 개시의 다양한 실시예를 이용하여, 광소자의 효율 및 안정성을 향상시킬 수 있다.
- [14] 본 개시의 효과는 이상에서 언급한 효과로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 다른 효과들은 청구범위의 기재로부터 본 개시가 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자(이하, '통상의 기술자'라 함)에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

도면의 간단한 설명

- [15] 도 1은 본 개시의 일 실시예에 따른 광소자의 구조를 나타내는 도면이다.
- [16] 도 2는 본 개시의 일 실시예에 따른 광소자의 순환 전압전류법(Cyclic Voltammetry, CV) 그래프를 나타내는 도면이다.
- [17] 도 3은 본 개시의 일 실시예에 따른 광소자의 TCSPC(Time-Correlated Single Photon Counting) 스펙트럼을 나타내는 도면이다.
- [18] 도 4는 본 개시의 일 실시예에 따른 광소자의 전류 밀도 및 효율을 나타내는 도면이다.
- [19] 도 5는 본 개시의 일 실시예에 따른 광소자의 복수 개가 결합됨으로써 제조되는 광모듈의 전류 밀도를 나타내는 도면이다.
- [20] 도 6 내지 도 8은 본 개시의 일 실시예에 따른 광소자의 전기적 특성을 나타내는 도면이다.
- [21] 도 9는 본 개시의 일 실시예에 따른 가교결합층의 FT-IR 스펙트럼을 나타내는 도면이다.
- [22] 도 10은 본 개시의 일 실시예에 따른 광소자에의 광 조사 시 커패시턴스(capacitance)를 나타내는 도면이다.

발명의 실시를 위한 형태

- [23] 이하, 본 개시의 실시를 위한 구체적인 내용을 첨부된 도면을 참조하여 상세히 설명한다. 다만, 이하의 설명에서는 본 개시의 요지를 불필요하게 흐릴 우려가 있는 경우, 널리 알려진 기능이나 구성에 관한 구체적 설명은 생략하기로 한다.
- [24] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성 요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성 요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.
- [25] 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 "약" 등은 허용오차가 존재할 때 허용오차를 포괄하는 의미로 사용된 것이다.
- [26] 본원 명세서 전체에서, 마쿠쉬 형식의 표현에 포함된 "적어도 어느 하나"의 용어는 마쿠쉬 형식의 표현에 기재된 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것을 의미한다.
- [27] 본원 명세서 전체에서, "A 및/또는 B"의 기재는 "A, 또는 B, 또는 A 및 B"를 의미한다.
- [28] 본 개시에서 사용되는 정도의 용어 "약" 등은 허용오차가 존재할 때 허용오차를 포괄하는 의미로 사용된 것이다.
- [29] 본 개시에서, 마쿠쉬 형식의 표현에 포함된 "적어도 어느 하나"의 용어는 마쿠쉬 형식의 표현에 기재된 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것을 의미한다.
- [30] 본 개시에서, "페로브스카이트" 또는 "PE"는 페로브스카이트 결정구조를 가지는 물질을 의미하며, ABX_3 의 결정구조 외에도 다양한 페로브스카이트 결정구조를 가질 수 있다.
- [31] 본 개시에서, "광소자"는 광전변환 소자와 전광변환 소자를 모두 포함하는 의미로 사용된다. 예컨대, 광소자는 태양광 전지(Solar Cell), LED(Light Emitting Diode), 광검출기(Photodetector), X-선 검출기(X-ray detector), 레이저(Laser)를 포함하며, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [32] 본 개시에서, 용어 "할라이드", "할로젠", "할로겐화물" 또는 "할로"는 주기율표의 17 족에 속하는 할로젠 원자가 작용기의 형태로 포함되어 있는 재질 또는 조성물을 의미하는 것으로서, 예를 들어, 염소, 브롬, 불소 또는 요오드 화합물을 포함할 수 있다.
- [33] 본 명세서 전체에서, 용어 "층"은 두께를 가지는 레이어(layer) 형태를 의미한다. 층은 다공성에 해당하거나 비-다공성에 해당할 수 있다. 다공성은 공극률을 가지는 것을 의미한다. 층은 전체적으로 벌크(bulk) 형태를 가지거나 또는 단결정 박막(single crystal thin film)에 해당할 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [34] 본 명세서 전체에서, 어떤 부재가 다른 부재 "상"에 위치하고 있다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 어떤 부재가 다른 부재에 접해 있는 경우뿐 아니라 두 부재 사이에 또 다른 부재가 존재하는 경우도 포함한다.

- [35] 본 명세서 전체에서, 별다른 추가 설명 없이 단순히 효율로만 기재되어 있는 경우, 해당 효율은 전력 변환 효율(Power Conversion Efficiency, PCE)을 의미할 수 있다.
- [36] 이하, 본 개시의 실시를 위한 구체적인 내용을 첨부된 도면을 참조하여 상세히 설명한다. 다만, 이하의 설명에서는 본 개시의 요지를 불필요하게 흐릴 우려가 있는 경우, 널리 알려진 기능이나 구성에 관한 구체적 설명은 생략하기로 한다.
- [37] 개시된 실시예의 이점 및 특징, 그리고 그것들을 달성하는 방법은 첨부되는 도면과 함께 후술되어 있는 실시예들을 참조하면 명확해질 것이다. 그러나, 본 개시는 이하에서 개시되는 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 수 있으며, 단지 본 실시예들은 본 개시가 완전하도록 하고, 본 개시가 통상의 기술자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것일 뿐이다.
- [38] 첨부된 도면에서, 동일하거나 대응하는 구성요소에는 동일한 참조부호가 부여되어 있다. 또한, 이하의 실시예들의 설명에 있어서, 동일하거나 대응되는 구성요소를 중복하여 기술하는 것이 생략될 수 있다. 그러나, 구성요소에 관한 기술이 생략되어도, 그러한 구성요소가 어떤 실시예에 포함되지 않는 것으로 의도되지는 않는다.
- [39] 본 개시의 일 실시예에 따르는 광소자는, 제1 전극, 제1 전극 상에 형성된 제1 전하수송층, 제1 전하수송층 상에 형성되는 페로브스카이트층, 페로브스카이트층 상에 형성된 제2 전하수송층, 및 제2 전하수송층 상에 형성된 제2 전극을 포함할 수 있다.
- [40] 예컨대, 광소자가 n-i-p 구조의 태양 전지에 사용되는 경우, 해당 광소자는 제1 전극, 전자수송층(제1 전하 수송층), 페로브스카이트층, 정공수송층(제2 전하 수송층) 및 제2 전극이 순차적으로 적층된 구조를 가질 수 있다. 또는 광소자가 p-i-n 구조의 태양 전지에 해당하는 경우, 해당 광소자는 제1 전극, 정공수송층(제1 전하 수송층), 페로브스카이트층, 전자수송층(제2 전하 수송층) 및 제2 전극이 순차적으로 적층된 구조를 가질 수 있다.
- [41] 예컨대, 광소자는 평판형 구조(Planar Structure)를 가질 수 있고, 또는 Bi-Layer 구조, 또는 Meso-Superstructure 구조를 가질 수 있다. 광소자의 구조에 따라 전극, 전하수송층, 및 페로브스카이트층의 형태가 변형될 수 있다.
- [42] 예컨대, 광소자가 Bi-Layer 구조를 가지는 경우, 페로브스카이트층은 다공성 TiO_2 에 페로브스카이트를 채워 넣어 층 형태를 가지도록 형성된 이중층(Bi-layer) 구조를 가질 수 있다. 이중층은, 다공성 TiO_2 의 기공을 페로브스카이트로 모두 채운 TiO_2 : Perovskite 혼합층의 제1 층과 그 위의 순수한 페로브스카이트층의 제2 층으로 이루어진 구조를 의미할 수 있다.
- [43] 전극은 제1 전극 및/또는 제2 전극을 포함하고, 애노드 또는 캐소드일 수 있다. 전극은 애노드 또는 캐소드일 수 있다. 제1 전극이 애노드인 경우, 제2 전극은 캐소드일 수 있다. 또는, 제1 전극이 캐소드인 경우, 제2 전극은 애노드일 수

있다. 예컨대, 전극은 인듐주석산화물(indium-tin oxide, ITO) 또는 인듐아연산화물(IZO), 불소함유 산화주석(flourine-doped tin oxide, FTO)등과 같은 전도성 산화물일 수 있다. 또는, 전극은 은(Ag), 금(Au), 마그네슘(Mg), 알루미늄(Al), 백금(Pt), 텅스텐(W), 구리(Cu), 몰리브덴(Mo), 니켈(Ni), 팔라듐(Pd), 크롬(Cr), 칼슘(Ca), 사마륨(Sm) 및 리튬(Li), 및 이들의 조합들로 이루어지는 군으로부터 선택되는 물질을 포함할 수 있다. 또는, 전극은 폴리에틸렌 PET(polyethylene terephthalate), PEN(polyethylene naphthelate), PP(polyperopylene), PI(polyimide), PC(polycarbarnate), PS(polystyrene), POM(polyoxyethylene) 등과 같이 플라스틱과 같은 유연하고 투명한 물질 위에 도전성을 갖는 물질이 도핑된 것에 해당할 수 있다.

- [44] 전극은 광소자에서 전면전극 또는 후면전극의 전극물질로 통상적으로 사용되는 물질에 해당할 수 있다. 전극은 금, 은, 백금, 팔라듐, 구리, 알루미늄, 탄소, 황화코발트, 황화구리, 산화니켈 및 이들의 복합물에서 하나 이상에서 선택되는 물질일 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다. 예컨대, 전극은 불소 함유 산화주석(FTO; Fluorine doped Tin Oxide), 인듐 함유 산화주석(ITO; Indium doped Tin Oxide), ZnO, CNT(카본 나노튜브) 및 그래핀(Graphene) 등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 무기계 전도성 전극이거나, PEDOT:PSS 등과 같은 유기계 전도성 전극에 해당할 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.
- [45] 전하수송층으로서, 전자수송층(Electron Transport Layer, ETL) 또는 정공수송층(Hole Transport Layer, HTL)이 제1 전극 상에 형성될 수 있다. 제1 전하수송층이 전자수송층일 경우, 제2 전하수송층은 정공수송층에 해당할 수 있다. 또는, 제1 전하수송층이 정공수송층일 경우, 제2 전하수송층은 전자수송층에 해당할 수 있다.
- [46] 전자수송층은 "n형 물질"을 포함하는 반도체에 해당할 수 있다. "n형 물질"은 전자 수송물질을 의미한다. 전자 수송물질은 단일의 전자 수송 화합물 또는 원소 물질, 또는 둘 또는 그 이상의 전자 수송 화합물이나 원소 물질들의 혼합물일 수 있다. 전자 수송 화합물 또는 원소 물질은 도핑되지 않거나 또는 하나 또는 그 이상의 도펀트(dopant) 원소들로 도핑될 수 있다.
- [47] 예컨대, 전자수송층은 전자 전도성 유기물층 또는 전자 전도성 무기물층일 수 있다. 전자 전도성 유기물은 통상의 유기 태양전지에서, n형 반도체로 사용되는 유기물일 수 있다. 예를 들어, 전자 전도성 유기물은 풀러렌(C60, C70, C74, C76, C78, C82, C95), PCBM([6,6]-phenyl-C61butyric acid methyl ester), 및 C71-PCBM, C84-PCBM, PC70BM([6,6]-phenyl C70-butyric acid methyl ester)을 포함하는 풀러렌-유도체(Fulleren-derivative), PBI(polybenzimidazole), PTCBI(3,4,9,10-perylenetetracarboxylic bisbenzimidazole), F4-TCNQ(tetrafluorote tracyanoquinodimethane) 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.

- [48] 전자 전도성 무기물은 통상의 양자점 기반 태양전지, 염료 감응형 태양전지 또는 페로브스카이트계 태양전지에서, 전자 전달을 위해 사용되는 전자전도성 금속산화물일 수 있다. 일 실시예에서, 전자전도성 금속산화물은 n형 금속산화물 반도체일 수 있다. 예를 들어, n-형 금속산화물 반도체는 Ti산화물, Zn산화물, In산화물, Sn산화물, W산화물, Nb산화물, Mo산화물, Mg산화물, Ba산화물, Zr산화물, Sr산화물, Yr산화물, La산화물, V산화물, Al산화물, Y산화물, Sc산화물, Sm산화물, Ga산화물, In산화물 및 SrTi산화물에서 하나 또는 둘 이상 선택된 물질, 이들의 혼합물 또는 이들의 복합체(composite)일 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.
- [49] 전자수송층은 치밀층(치밀막) 또는 다공층(다공막)일 수 있다. 치밀한 전자수송층은 상술한 전자 전도성 유기물의 막 또는 전자 전도성 무기물의 치밀막일 수 있다. 다공막의 전자수송층은 상술한 전자 전도성 무기물의 입자들로 이루어진 다공막일 수 있다.
- [50] 정공수송층은 "p형 물질"을 포함하는 반도체에 해당할 수 있다. "p형 물질"은 정공 수송(hole transporting) 물질을 의미한다. 정공 수송물질은 단일의 정공 수송 화합물 또는 원소 물질, 또는 둘 또는 그 이상의 정공 수송 화합물이나 원소 물질들의 혼합물일 수 있다. 정공 수송 화합물 또는 원소 물질은 도핑되지 않거나 또는 하나 또는 그 이상의 도펀트 원소들로 도핑될 수 있다. 정공 수송물질은, 유기 정공 수송물질, 무기 정공 수송물질 또는 이들의 조합일 수 있다.
- [51] 정공수송층은 용액 공정으로 제조 가능할 수 있다. 정공수송층은 유기 정공 수송물질의 박막일 수 있다. 정공수송층 박막의 두께는 10 nm 내지 500 nm일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [52] 정공 수송물질은 유기 정공 수송물질, 구체적으로 단분자 내지 고분자 유기 정공 수송물질(정공전도성 유기물)에 해당할 수 있다. 고분자 유기 정공 수송물질로, 티오펜계, 파라페닐렌비닐렌계, 카바졸계 및 트리페닐아민계에서 하나 또는 둘 이상 선택된 물질을 포함할 수 있다.
- [53] 단분자 내지 저분자 유기 정공 수송물질은, 펜타센(pentacene), 쿠마린 6(coumarin 6, 3-(2-benzothiazolyl)-7-(diethylamino)coumarin), ZnPC(zinc phthalocyanine), CuPC(copper phthalocyanine), TiOPC(titanium oxide phthalocyanine), Spiro-MeOTAD(2,2',7,7'-tetrakis(N,N-p-dimethoxyphenylamino)-9,9'-spirobifluorene), F16CuPC(copper(II) 1,2,3,4,8,9,10,11,15,16,17,18,22,23,24,25-hexadecafluoro29H,31H-phthalocyanine), SubPc(boron subphthalocyanine chloride) 및 N3(cis-di(thiocyanato)-bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylic acid)-ruthenium(II)) 중 하나 또는 둘 이상 선택되는 물질을 포함할 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [54] 고분자 유기 정공 수송물질은, 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-octyl thiophene)), POT(poly(octyl thiophene)), P3DT(poly(3-decyl thiophene)),

P3DDT(poly(3-dodecyl thiophene), PPV(poly(p-phenylene vinylene)), TFB(poly(9,9'-dioctylfluorene-co-N-(4-butylphenyl)diphenyl amine), Polyaniline, SpiroMeOTAD ([2,22',7,77'-tetakis (N,N-di-p-methoxyphenyl amine)-9,9,9'-spirobi fluorine]), 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)), PTAA (poly(triarylamine)), Poly(4-butylphenyldiphenyl-amine) 및 이들의 공중합체에서 하나 또는 둘 이상 선택된 물질을 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

- [55] 전자수송층 또는 정공수송층은 도핑을 이용하여 표면이 개질될 수 있다. 전자수송층 또는 정공수송층은 스핀 코팅, 딥 코팅, 잉크젯 프린팅, 그라비아 프린팅, 스프레이 코팅, 바 코팅, 그라비아 코팅, 브러쉬 페인팅, 열증착, 스퍼터링, E-Beam, 스크린 프린팅, 블레이드 공정 등을 통해 전극의 일면에 도포되거나 필름 형태로 코팅됨으로써 형성될 수 있다.
- [56] 페로브스카이트층은 기상 증착 공정 또는 용액 공정 등을 포함한 다양한 공정을 통해 형성될 수 있다. 페로브스카이트층은 기상 증착 공정을 이용하여 형성될 수 있다. 기상 증착 공정은 진공 챔버 내로 물질을 증기화된 상태 또는 플라즈마 상태로 공급하여, 타겟 물체 표면(예컨대, 기판) 상에 해당 물질을 증착시키는 공정에 해당할 수 있다. 페로브스카이트층은 용액 공정 중 코팅 공정을 통해 형성될 수 있다. 코팅 공정은 스핀 코팅, 바코팅, 노즐 프린팅, 스프레이 코팅, 슬롯다이코팅, 그라비아 프린팅, 잉크젯 프린팅, 스크린 프린팅, 전기수력학적 젯 프린팅(electrohydrodynamic jet printing), 전기분무(electrospray), 및 이들의 조합들로 이루어진 균으로부터 선택되어 이루어지는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [57] 예를 들어, 페로브스카이트는 1가의 유기 양이온, 2가의 금속 양이온 및 할로젠 음이온을 함유할 수 있다. 일 실시예에서, 본 발명의 페로브스카이트는 하기 화학식을 만족할 수 있다.

- [58]
- [59] [화학식 1]
- [60] AMX_3
- [61]
- [62] 화학식 1에서, A는 1가의 양이온으로, 유기 암모늄 이온, 아미디니움계 (amidinium group) 이온, 또는 유기 암모늄 이온 및 아미디니움계 이온의 조합에 해당할 수 있다.
- [63] 예컨대, A로서 유기 양이온은 화학식 $(R_1R_2R_3R_4N)^+$ 을 가질 수 있다. 이 경우, $R_1 \sim R_4$ 는 수소, 치환되지 않거나 치환된 C1-C20 알킬(alkyl), 또는 치환되지 않거나 치환된 아릴(aryl)에 해당할 수 있다.
- [64] 예컨대, A로서 유기 양이온은 화학식 $(R_5NH_3)^+$ 을 가질 수 있으며, 이 때 R_5 는 수소, 또는 치환된 또는 치환되지 않은 C1-C20 알킬에 해당할 수 있다.
- [65] 예컨대, A로서 유기 양이온은 화학식 $(R_6R_7N=CH-NR_8R_9)^+$ 을 가지며, 이 경우에 $R_6 \sim R_9$ 는 수소, 메틸, 또는 에틸에 해당할 수 있다.
- [66] M은 2가의 금속 이온일 수 있다. 예컨대, M은 Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Cr^{2+} , Pd^{2+} , Cd^{2+} , Ge^{2+} , Sn^{2+} , Pb^{2+} 및 Yb^{2+} 에서 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 금속 양이온을 포함하는 것이나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [67] X는 할로젠 이온에 해당할 수 있다. 예컨대, 할로젠 이온은 I, Br, F, Cl 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 할로젠 이온을 포함하는 것이나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [68] 예컨대, 페로브스카이트는 $CH_3NH_3PbI_3$ (methylammonium lead iodide, MAPbI₃) 및 $CH(NH_2)_2PbI_3$ (formamidinium lead iodide, FAPbI₃)에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물일 수 있다.
- [69] 도 1은 본 개시의 일 실시예에 따른 광소자의 구조를 나타내는 도면이다. 일 실시예에서, 제1 전극 및 제2 전극은 각각 FTO(Fluorine doped Tin Oxide) 및 Au로 구성될 수 있다.
- [70] 일 실시예에서, 전자수송층은 주석 산화물을 포함할 수 있다. 예를 들어, 전자수송층은 Sol-gel 기반 SnO_2 층 및 SnO_2 나노 입자 층의 이중층 구조로 구성될 수 있으나 이에 한정되지 않는다.
- [71] 일 실시예에서, 가교결합층이 전자수송층과 페로브스카이트 층 사이에 형성되어, 전자수송층의 결함을 억제하고 전극의 소수캐리어에 대한 블로킹(blocking) 효과를 향상시킬 수 있다. 이러한 구성을 통해, 전자수송층의 전자 수송 능력이 향상되고, 광소자의 효율 및 안정성이 향상될 수 있다. 이 때, 가교결합층은 전자수송층 상에 전 영역에 걸쳐 균일한 박막으로(uniform/conformal coating) 형성될 수 있다.
- [72] 일 실시예에서, 전자수송층과 페로브스카이트 층 사이에 배치되는 가교결합층은 GTMACl(Glycidyltrimethylammonium chloride)의 가교 결합(cross-link)에 의해

형성될 수 있다. 구체적으로, 가교결합층은 GTMACl이 전자수송층 상에 코팅된 뒤 어닐링을 통해 GTMACl 분자 간 가교 결합됨으로써 생성될 수 있다. 이 때, 어닐링은 섭씨 100도에서 진행될 수 있다.

[73] 일 실시예에서, 정공수송층은 Spiro-OMeTAD를 포함할 수 있다. 페로브스카이트층에서 생성된 정공은 정공수송층을 거쳐 전극으로 이동할 수 있다.

[74] 일 실시예에서, 확산장벽층(도면에 미도시)은 정공수송층과 전극의 사이에 배치되어, 전극의 디퓨전(diffusion)을 억제함으로써 광소자의 안정성을 향상시킬 수 있다. 일 실시예에 따르면, 확산장벽층은 정공수송층과 전극 Au의 사이에 배치될 수 있다.

[75]

[76] 성능 비교

[77] 페로브스카이트 광소자를 이용하여 하기 방법을 통해 GTMACl에 의한 가교결합층 유무에 따른 광소자의 성능을 평가하였으며, 아래 광소자 구조에서 테스트한 결과를 하기 표 1에 표기하였다.

[78]

[79] 광소자 구조: Glass / FTO / Sol-gel SnO₂ / SnO₂ NPs / GTMACl에 의한 가교결합층 / (FAPbI₃)_{0.95}(MAPbBr₃)_{0.05} Perovskite / Spiro-OMeTAD / MoO₃ / ITO / Au

[80]

[81] 1) 전류-전압 특성: 인공태양장치(ORIEL class A solar simulator, Newport, model 91195A)와 소스-미터(source-meter, Kethley, model 2420)를 사용하여, 인공 태양장치를 통해 AM1.5G 스펙트럼의 빛을 1,000 W/m²의 일조 강도로 조사한 후 전압을 양방향으로 (Reverse/forward) 인가하며 전류를 측정하고, 이를 통해 개방전압(VOC), 단락전류 밀도(JSC) 및 필 팩터(fill factor, FF)를 측정하였다.

[82] 2) 광전변환효율(power conversion efficiency, PCE): 전류-전압 특성에서 계산된 개방전압, 단락전류밀도 및 필팩터의 값을 곱하여 최종 광전변환효율을 얻었다.

[83] 3) 안정성: 측정된 PCE 값을 하기 계산식에 대입하여 안정성을 평가하였다.

[84] 계산식 = $(\eta_1 / \eta_0) \times 100$

[85] 계산식에서 η_0 는 안정성 시험을 시작한 직후의 페로브스카이트 광소자의 초기 광전변환효율을 의미하며, η_1 은 동일 페로브스카이트 광소자를 인공태양장치의 AM1.5G 스펙트럼, 1 Sun 광량에 맞추어 연속조사시킨 후 일정 시간 후 측정한 광전변환효율을 의미한다.

[86] 4) 최대출력점추적(Maximum powerpoint tracking, MPPT): 광조사안정성 결과의 경우 최대출력을 나타내는 전압을 꾸준히 감지하여 추적함에 따라 시간에 따라 변화하는 최대 출력 상대값을 나타내었다.

[87]

[88] [표1]

	Reverse	Forward
--	---------	---------

	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/ cm ²)	FF	PCE (%)	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF	PCE (%)
Reference	1.14 (1.12)	24.41 (24.20)	0.81 (0.78)	22.69 (21.11)	1.14 (1.13)	24.40 (24.34)	0.80 (0.76)	22.48 (20.98)
가교결합층 도입	1.16 (1.14)	24.85 (24.65)	0.82 (0.80)	23.39 (22.46)	1.15 (1.14)	24.83 (24.57)	0.80 (0.79)	22.92 (22.07)

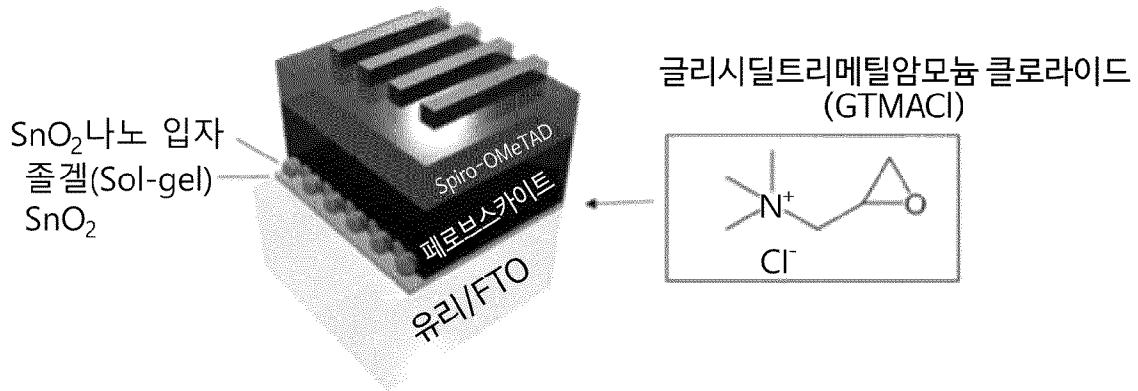
- [89] 표 1에서, GTMACl에 의한 가교결합층의 도입에 따라 광소자의 효율이 증가한 것을 확인할 수 있다. 도 2는 본 개시의 일 실시예에 따른 광소자의 순환 전압전류법(Cyclic Voltammetry, CV) 그래프를 나타내는 도면이다. 도 2는, Bare FTO 위에서 $Fe(CN)_6^{3/4}$ couple의 redox reaction이 블로킹되는 정도를 나타낸다. 도 2에서, GTMACl에 의해 균일한 가교결합층이 형성됨에 따라 가교결합층이 없이 SnO_2 만 존재하는 경우와 비교해서 FTO에서의 블로킹(blocking) 능력이 향상되어, 원하지 않는 정공의 축적 및 전자와 정공의 비발광 재결합이 효과적으로 억제됨을 확인할 수 있다.
- [90] n-i-p 구조의 광소자에서는, n-type 측에서는 (-) 전하인 전자를 받아들이고, (+) 전하인 정공은 반대편 전극(p-type 측)에서 모아야 하는데, 전자는 그대로 잘 받아들여지, 정공과 직접 닿아서 전자와의 재결합을 유도하지 않도록 하는 것을 블로킹 효과라 한다.
- [91] 도 3은 본 개시의 일 실시예에 따른 광소자의 TCSPC(Time-Correlated Single Photon Counting) 스펙트럼을 나타내는 도면이다. 도 3에서 도시된 바와 같이, GTMACl에 의한 가교결합층을 도입함에 따라, 결함 패시베이션(defect passivation)을 통해 생성된 캐리어 수명(carrier lifetime)이 증대될 수 있다. 즉, 전자수송층의 결함이 억제되고 보상됨으로써, 전자와 정공의 비발광 재결합이 억제되어 더 오랜 시간동안 유지되는 것을 확인할 수 있다.
- [92] 도 4는 본 개시의 일 실시예에 따른 광소자의 전류 밀도 및 효율을 나타내는 도면이다. 도 4에서, 가교결합층이 도입되지 않은 광소자와 비교하였을 때, GTMACl에 의한 가교결합층의 도입으로 결함이 억제된 광소자의 전류 밀도 및 효율이 향상됨은 물론, 측정된 효율의 편차가 감소하고 재현성이 증대되는 것을 확인할 수 있다.
- [93] 도 5는 본 개시의 일 실시예에 따른 광소자의 복수 개가 결합됨으로써 제조되는 광모듈의 전류 밀도를 나타내는 도면이다. 도 5에서는 5개의 광소자가 결합한 것으로 도시되어 있으나, 이에 한정되지 않고 임의의 개수의 광소자가 결합됨으로써 광모듈이 제조될 수 있다. 도 5에 도시된 광모듈에 포함된 광소자 각각에는 앞서 설명한 일 실시예에 따른 GTMACl에 의한 가교결합층이 배치될 수 있다.

- [94] 도 5에서, GTMACl에 의한 가교결합층이 형성된 광소자가 결합하여 제조되는 광모듈의 전류 밀도가 더욱 향상되는 것을 확인할 수 있다. 즉, 대면적 모듈에서도 균일한 가교결합층의 도입으로 광소자 내 결합이 억제되고 효율이 향상되는 것을 확인할 수 있다.
- [95] 도 6 내지 도 8은 본 개시의 일 실시예에 따른 광소자의 전기적 특성을 나타내는 도면이다. 도 6은 광소자의 TPC(Transient Photocurrent)를 측정한 것이다. 광소자에 가교결합층을 도입함에 따라, 광 여기(optical pumping)로 생성된 전자의 수송이 원활하게 이루어져 생성된 캐리어의 수명(lifetime)이 감소하는 것을 확인할 수 있다. 도 7은 광소자의 TPV(Transient Photovoltage)를 측정한 것이다. 광소자에 가교결합층을 도입함에 따라, 전자수송층의 결합이 억제되어 광전압이 더 오래 유지됨을 확인할 수 있다. 도 8은 광소자의 시간 경과에 따른 광조사 안정성을 측정한 것이다. 균일한 가교결합층의 도입으로 전자 수송이 향상되고 전자수송층의 결합이 억제되어 광소자의 안정성이 향상됨을 확인할 수 있다.
- [96] 도 9는 본 개시의 일 실시예에 따른 가교결합층의 FT-IR 스펙트럼을 나타내는 도면이다. 도 9에서는 1100cm^{-1} 부근의 피크(epoxy peak)가 감소한 것을 확인할 수 있다. 즉, 어닐링에 의해 GTMACl의 에폭시 구조가 끊어지고 가교 결합이 형성되는 것을 확인할 수 있다.
- [97] 도 10은 본 개시의 일 실시예에 따른 광소자에의 광 조사 시 커패시턴스(capacitance)를 나타내는 도면이다. 가교결합층 도입에 따라, 저주파수 대에서의 커패시턴스가 감소하는 것을 확인할 수 있다. 즉, 가교결합층 도입으로 이온 마이그레이션(ion migration)이 억제되어 광소자의 안정성이 향상되는 것을 확인할 수 있다.
- [98] 본 개시의 앞선 설명은 당업자들이 본 개시를 행하거나 이용하는 것을 가능하게 하기 위해 제공된다. 본 개시의 다양한 수정예들이 당업자들에게 쉽게 자명할 것이고, 본원에 정의된 일반적인 원리들은 본 개시의 취지 또는 범위를 벗어나지 않으면서 다양한 변형예들에 적용될 수도 있다. 따라서, 본 개시는 본원에 설명된 예들에 제한되도록 의도된 것이 아니고, 본원에 개시된 원리들 및 신규한 특징들과 일관되는 최광의의 범위가 부여되도록 의도된다.
- [99] 본 명세서에서는 본 개시가 일부 실시예들과 관련하여 설명되었지만, 본 개시가 속하는 기술분야의 통상의 기술자가 이해할 수 있는 본 개시의 범위를 벗어나지 않는 범위에서 다양한 변형 및 변경이 이루어질 수 있다는 점을 알아야 할 것이다. 또한, 그러한 변형 및 변경은 본 명세서에 첨부된 특허청구의 범위 내에 속하는 것으로 생각되어야 한다.

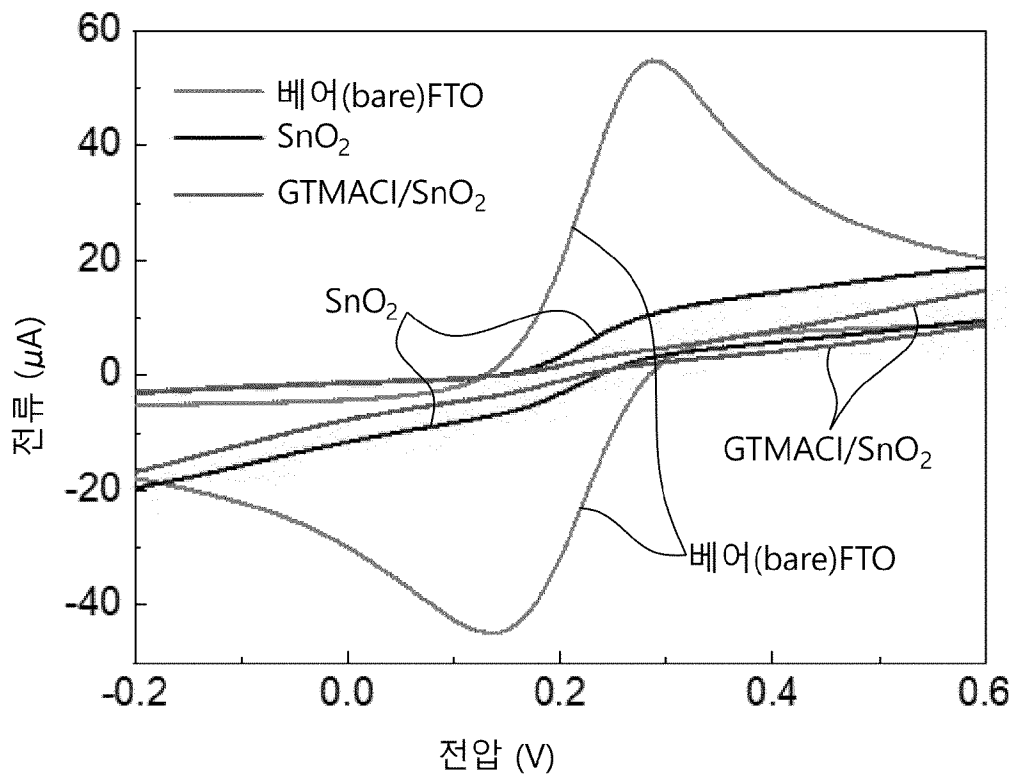
청구범위

- [청구항 1] 가교결합층을 가지는 광소자로서,
제1 전극;
상기 제1 전극 상에 형성된 전자수송층;
상기 전자수송층 상에 형성된 가교결합층
상기 가교결합층 상에 형성되는 페로브스카이트층;
상기 페로브스카이트층 상에 형성된 정공수송층; 및
상기 정공수송층 상에 형성된 제2 전극
을 포함하고,
상기 가교결합층은 GTMACI(Glycidyltrimethylammonium chloride)의 가교
결합에 의해 형성되는, 광소자.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 GTMACI의 가교결합은 어닐링에 의해 형성되는, 광소자.
- [청구항 3] 제1항 또는 제2항에 따른 광소자가 복수 개 결합됨으로써 제조되는, 광모
듈.
- [청구항 4] 가교결합층을 가지는 광소자 제조 방법으로서,
전극을 형성하는 단계;
상기 전극 상에 전자수송층을 형성하는 단계; 및
상기 전자수송층 상에 가교결합층을 형성하는 단계를 포함하는, 광소자
제조 방법.
- [청구항 5] 제4항에 있어서,
상기 가교결합층을 형성하는 단계는,
GTMACI를 상기 전자수송층 상에 도입하는 단계; 및
상기 GTMACI를 섭씨 100도에서 어닐링하는 단계를 포함하는, 광소자 제
조 방법.

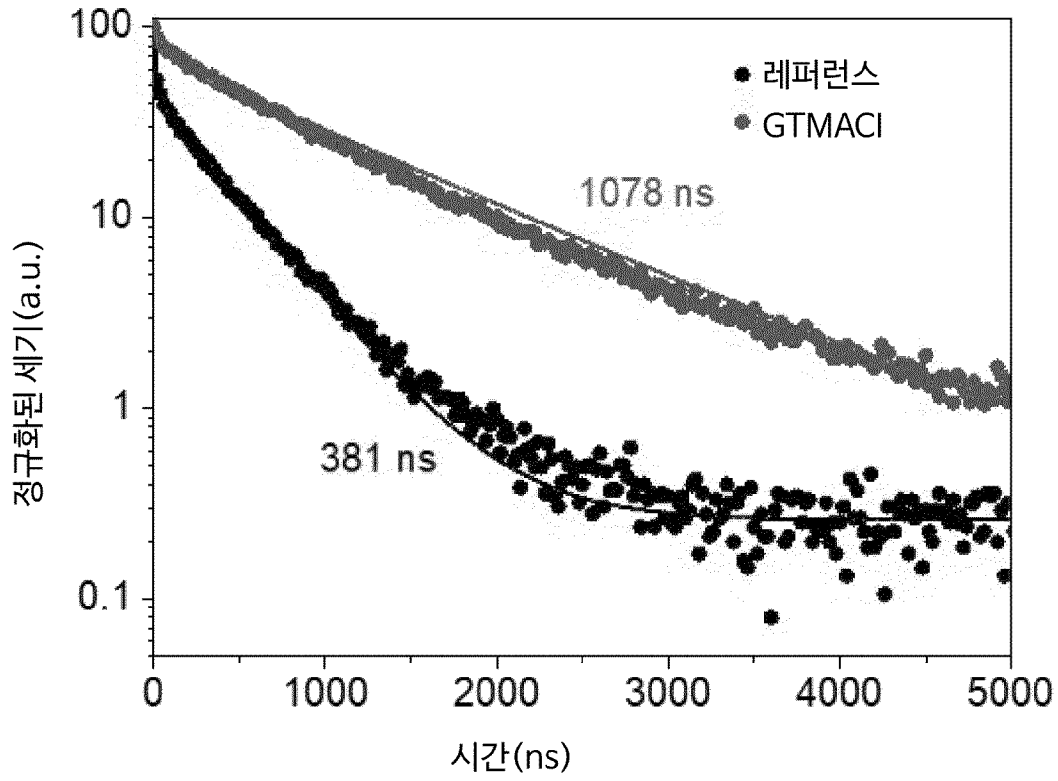
[도1]



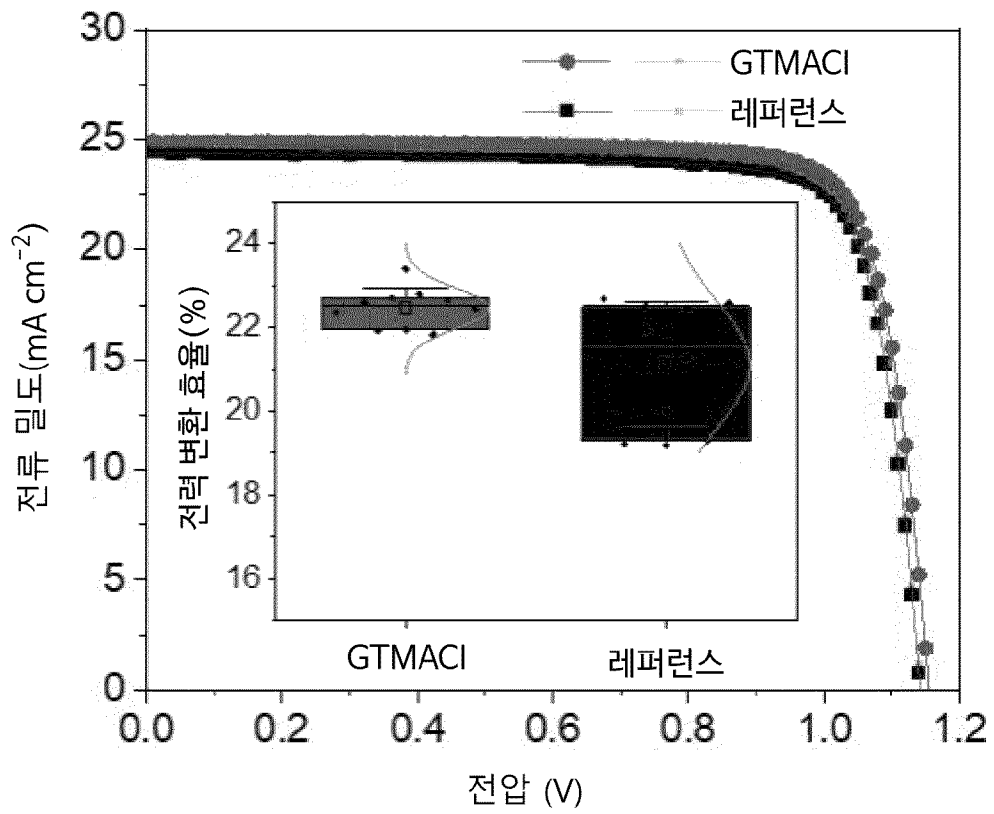
[도2]



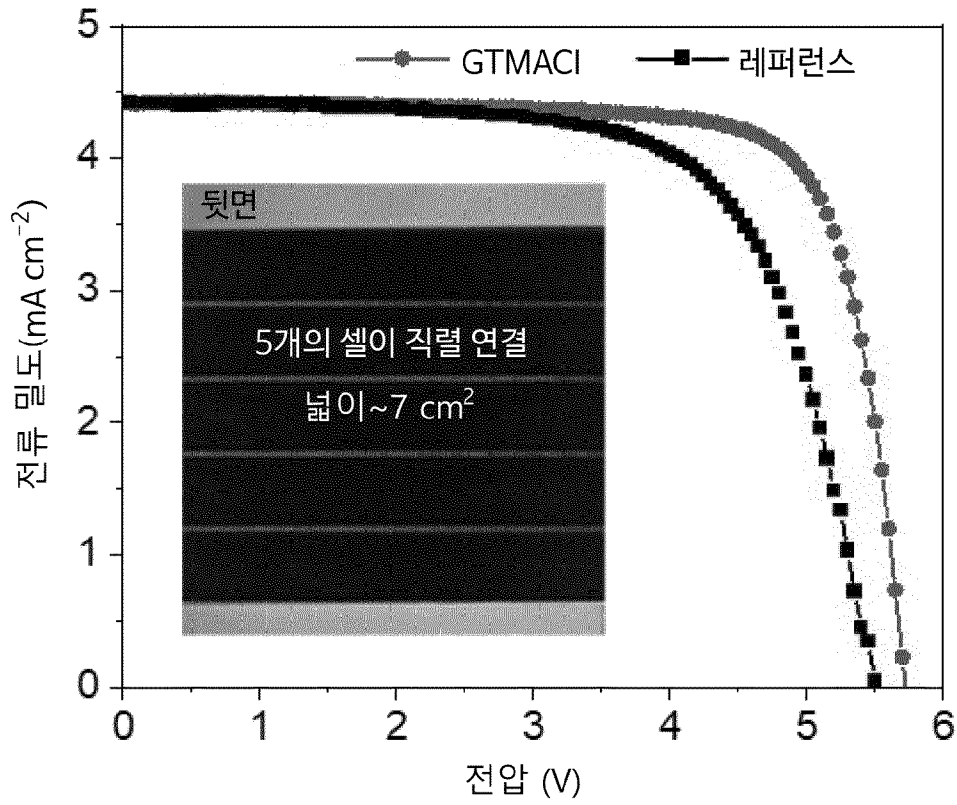
[도3]



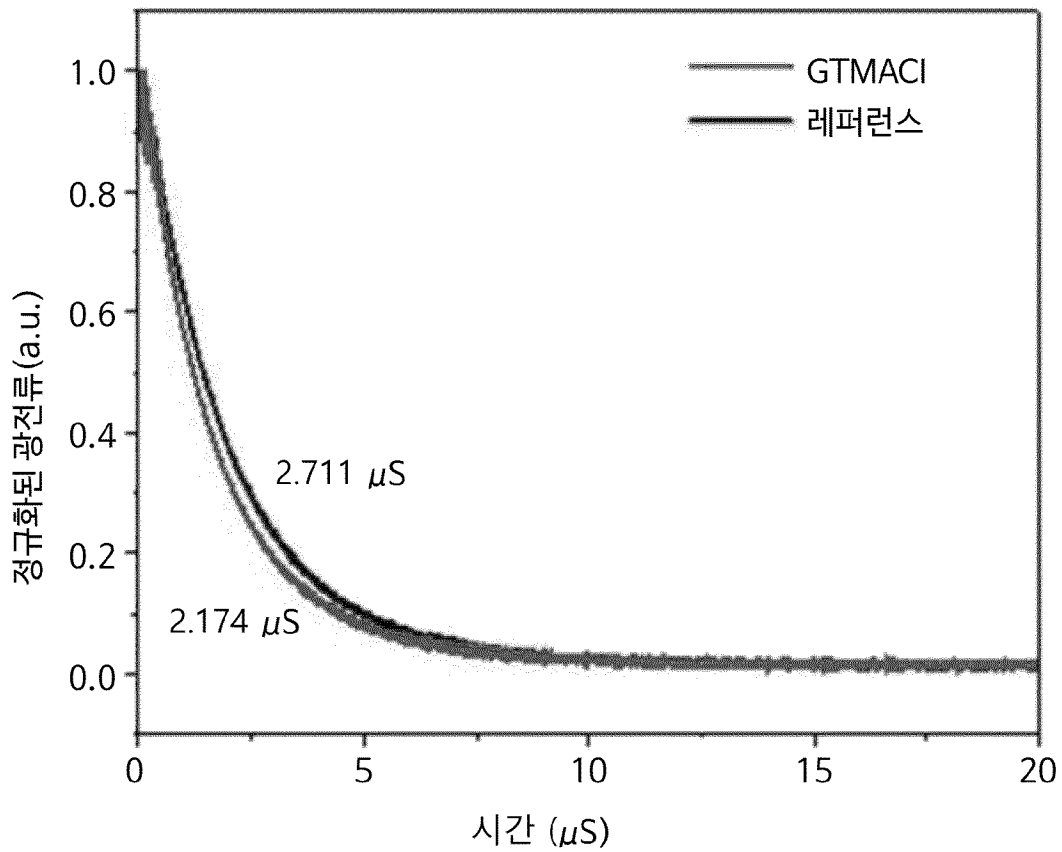
[도4]



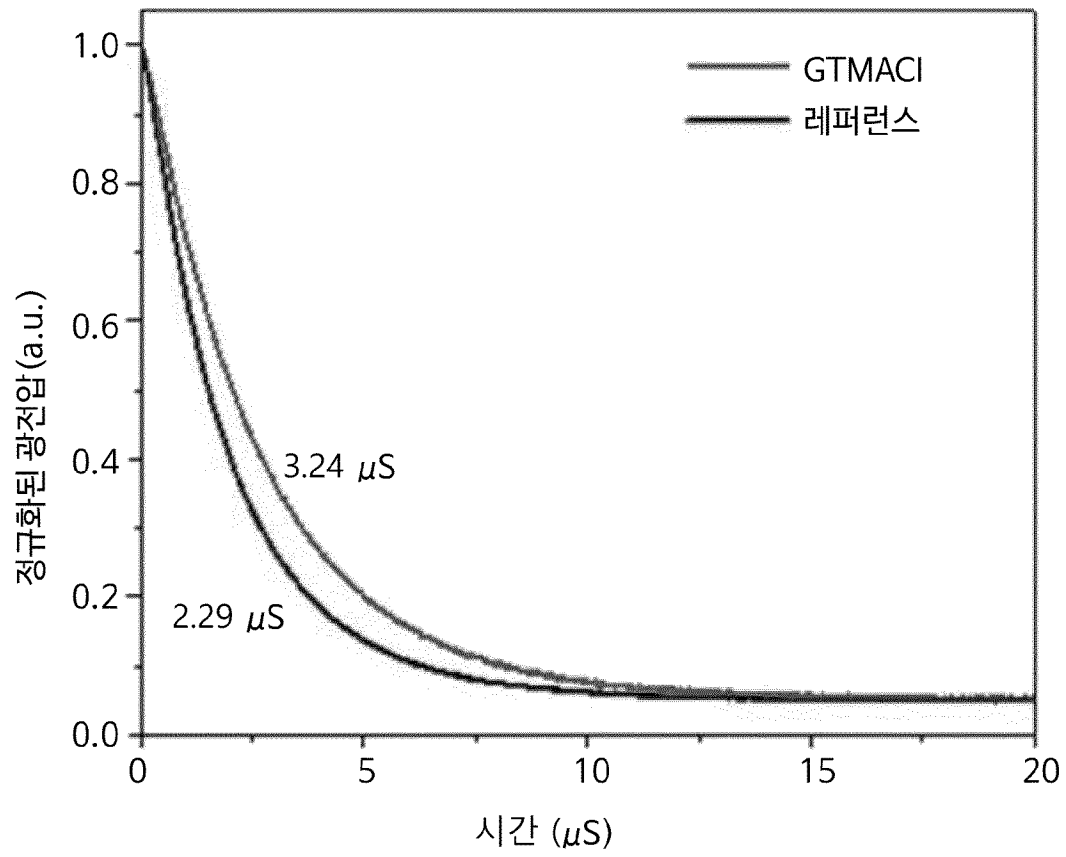
[도5]



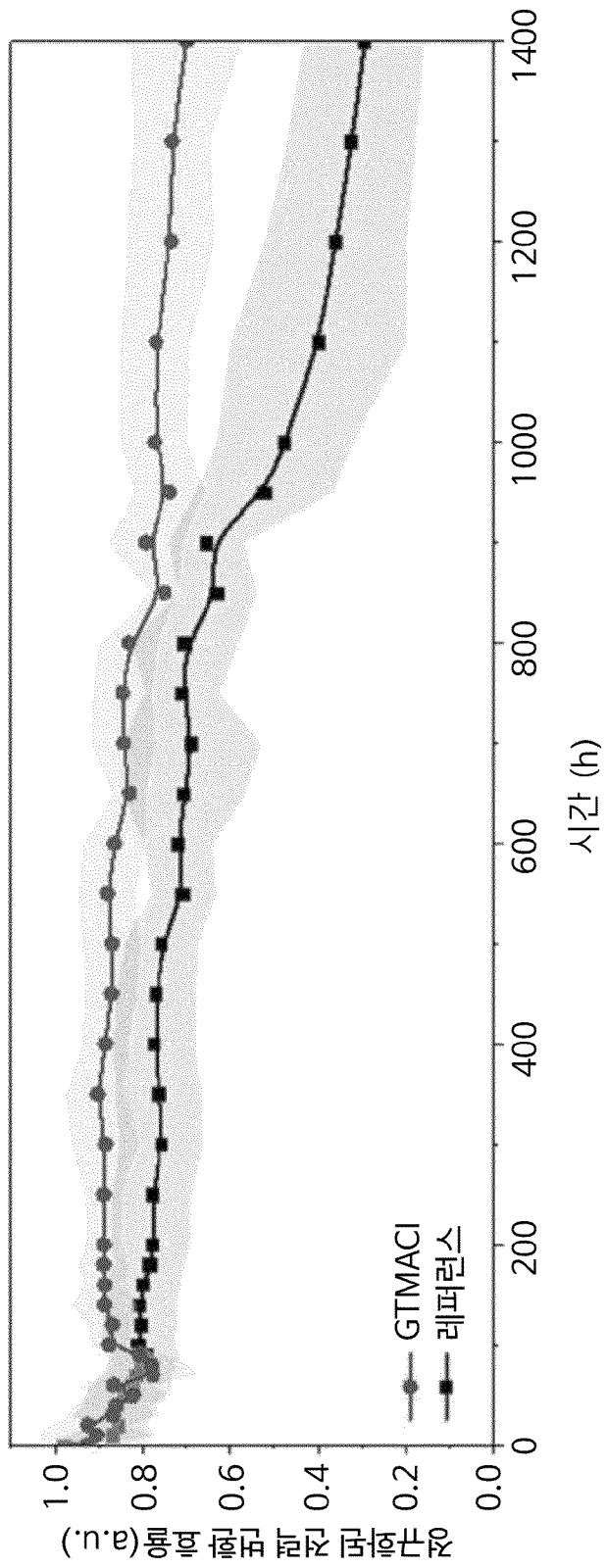
[도6]



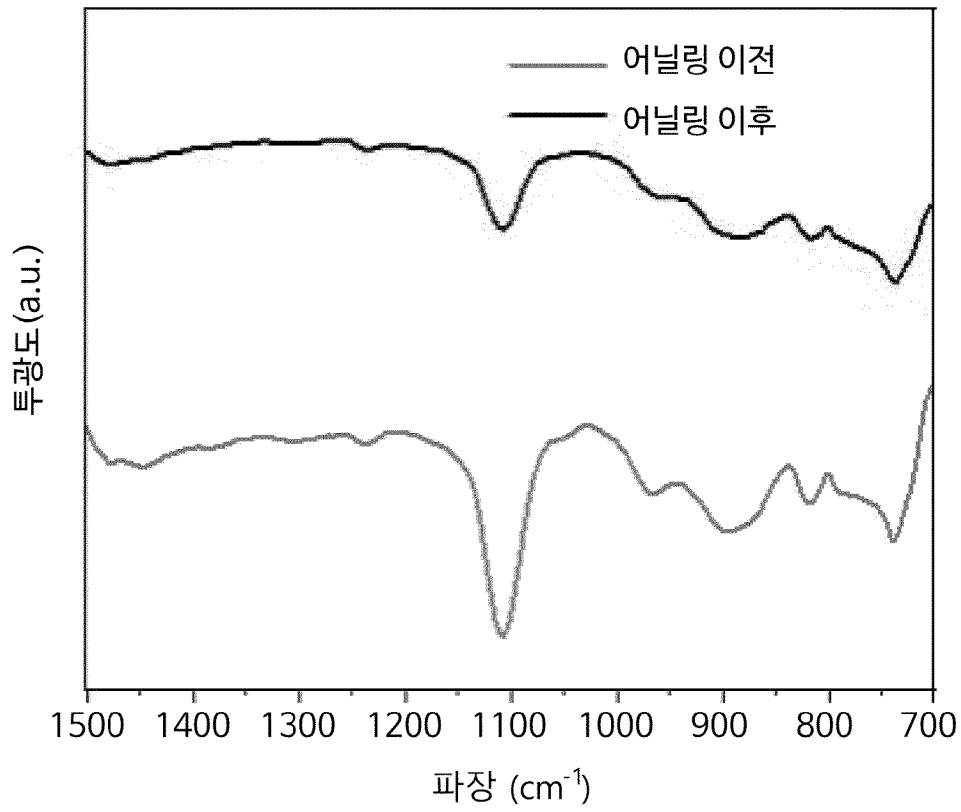
[도7]



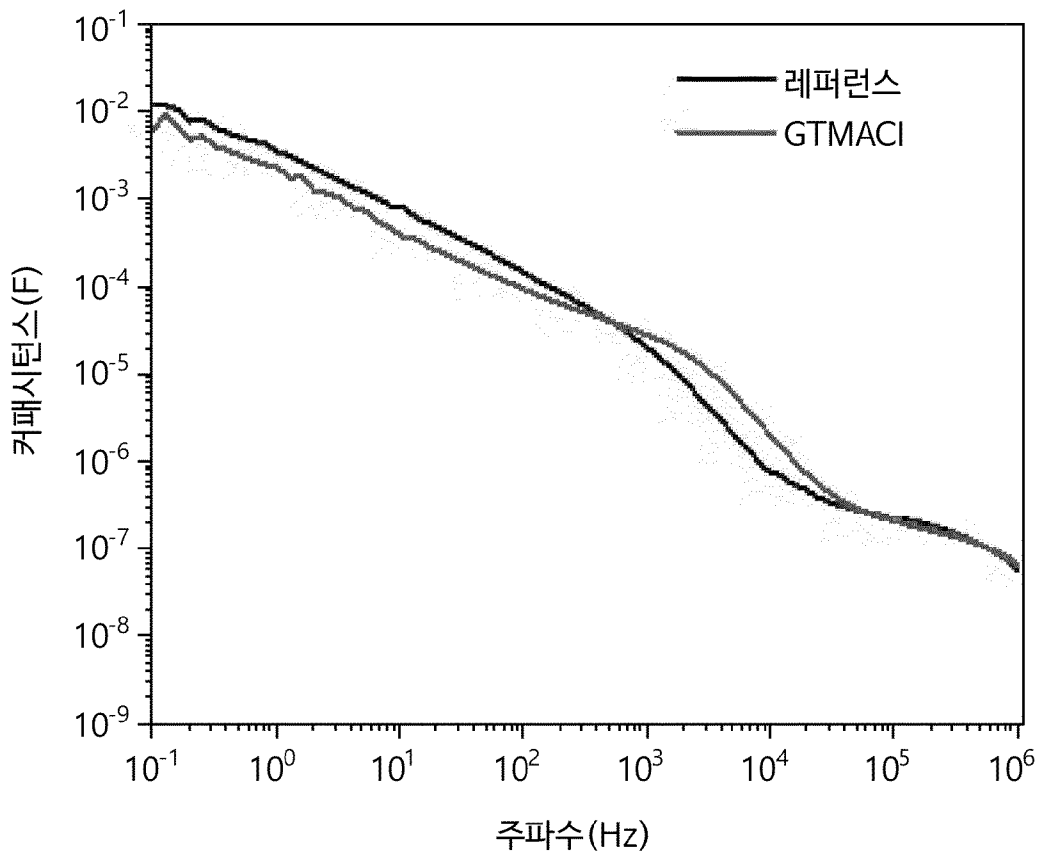
[도8]



[도9]



[도10]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2024/001682

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H10K 30/85(2023.01)i; H10K 30/10(2023.01)i; H10K 85/50(2023.01)i; H10K 30/86(2023.01)i; H10K 30/81(2023.01)i; H10K 71/40(2023.01)i; H10K 39/10(2023.01)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 30/85(2023.01); H01L 31/0216(2006.01); H01L 31/042(2006.01); H01L 51/00(2006.01); H01L 51/42(2006.01); H01L 51/44(2006.01); H01L 51/50(2006.01); H05B 33/12(2006.01); H05B 33/14(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: 가교결합층 (crosslinked layer), 광소자 (photoelectric element), GTMACl (Glycidyltrimethylammonium chloride), 어닐링 (annealing), 페로브스카이트 (perovskite)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2022-019618 A1 (KOREA RESEARCH INSTITUTE OF CHEMICAL TECHNOLOGY) 27 January 2022 (2022-01-27) See abstract; paragraph [0084]; claim 1; and figures 1-2.	1-5
A	US 2012-0145216 A1 (FUJIWARA, R.) 14 June 2012 (2012-06-14) See entire document.	1-5
A	KR 10-2016-0055091 A (POSTECH RESEARCH AND BUSINESS DEVELOPMENT FOUNDATION) 17 May 2016 (2016-05-17) See entire document.	1-5
A	KR 10-2015-0019727 A (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 25 February 2015 (2015-02-25) See entire document.	1-5
A	JP 2023-003427 A (SHARP CORP.) 17 January 2023 (2023-01-17) See entire document.	1-5

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

02 May 2024

Date of mailing of the international search report

02 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	CHUNG, J. et al. Record-efficiency flexible perovskite solar cell and module enabled by a porous-planar structure as an electron transport layer. Energy & Environmental Science. 2020, Author Manuscript Version, inner pp. 1-24. See entire document.	1-5
PX	CHOI, H. et al. Suppression of Undesired Losses in Organometal Halide Perovskite-Based Photoanodes for Efficient Photoelectrochemical Water Splitting. Advanced Energy Materials. 2023 [electronic publication 17 June 2023], vol. 13, thesis no. 2300951, pp. 1-13. See abstract; figure 1; and page 10.	1-5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2024/001682

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
WO	2022-019618	A1	27 January 2022	KR	10-2309628	B1	05 October 2021
				KR	10-2309628	B9	09 June 2023
US	2012-0145216	A1	14 June 2012	CN	102473988	A	23 May 2012
				CN	102473988	B	08 April 2015
				JP	2011-054580	A	17 March 2011
				JP	4775512	B2	21 September 2011
				JP	5828630	B2	09 December 2015
				US	8710363	B2	29 April 2014
				WO	2011-016345	A1	10 February 2011
KR	10-2016-0055091	A	17 May 2016	JP	2017-536697	A	07 December 2017
				JP	2021-010012	A	28 January 2021
				JP	6829682	B2	10 February 2021
				JP	7170998	B2	15 November 2022
				KR	10-1724210	B1	07 April 2017
				US	10276807	B2	30 April 2019
				US	10818852	B2	27 October 2020
				US	10964896	B2	30 March 2021
				US	11730051	B2	15 August 2023
				US	2017-0358759	A1	14 December 2017
				US	2019-0259962	A1	22 August 2019
				US	2021-0265574	A1	26 August 2021
				US	2023-0363248	A1	09 November 2023
				WO	2016-072809	A1	12 May 2016
KR	10-2015-0019727	A	25 February 2015	EP	2838119	A1	18 February 2015
				US	2015-0047707	A1	19 February 2015
JP	2023-003427	A	17 January 2023	None			

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) H10K 30/85(2023.01)i; H10K 30/10(2023.01)i; H10K 85/50(2023.01)i; H10K 30/86(2023.01)i; H10K 30/81(2023.01)i; H10K 71/40(2023.01)i; H10K 39/10(2023.01)i		
B. 조사된 분야		
조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) H10K 30/85(2023.01); H01L 31/0216(2006.01); H01L 31/042(2006.01); H01L 51/00(2006.01); H01L 51/42(2006.01); H01L 51/44(2006.01); H01L 51/50(2006.01); H05B 33/12(2006.01); H05B 33/14(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: 가교결합층 (crosslinked layer), 광소자 (photoelectric element), GTMACl (Glycidyltrimethylammonium chloride), 어닐링 (annealing), 페로브스카이트 (perovskite)		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	WO 2022-019618 A1 (KOREA RESEARCH INSTITUTE OF CHEMICAL TECHNOLOGY) 2022.01.27 요약; 단락 [84]; 청구항 1; 도면 1-2	1-5
A	US 2012-0145216 A1 (FUJIWARA, R.) 2012.06.14 전체 문헌	1-5
A	KR 10-2016-0055091 A (포항공과대학교 산학협력단) 2016.05.17 전체 문헌	1-5
A	KR 10-2015-0019727 A (삼성에스디아이 주식회사) 2015.02.25 전체 문헌	1-5
A	JP 2023-003427 A (SHARP CORP.) 2023.01.17 전체 문헌	1-5
<input checked="" type="checkbox"/> 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. <input checked="" type="checkbox"/> 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 2024년05월02일(02.05.2024)	국제조사보고서 발송일 2024년05월02일(02.05.2024)	
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	CHUNG, J. 등, "Record-efficiency flexible perovskite solar cell and module enabled by a porous-planar structure as an electron transport layer", Energy & Environmental Science, 2020, Author Manuscript Version, 내부 페이지 1-24 전체 문헌	1-5
PX	CHOI, H. 등, "Suppression of Undesired Losses in Organometal Halide Perovskite-Based Photoanodes for Efficient Photoelectrochemical Water Splitting", Advanced Energy Materials, 2023[전자공개 2023.06.17], 13권, 논문번호 2300951, 페이지 1-13 초록; 도면 1; 페이지 10	1-5

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
WO 2022-019618 A1	2022/01/27	KR 10-2309628 B1	2021/10/05
		KR 10-2309628 B9	2023/06/09
US 2012-0145216 A1	2012/06/14	CN 102473988 A	2012/05/23
		CN 102473988 B	2015/04/08
		JP 2011-054580 A	2011/03/17
		JP 4775512 B2	2011/09/21
		JP 5828630 B2	2015/12/09
		US 8710363 B2	2014/04/29
		WO 2011-016345 A1	2011/02/10
KR 10-2016-0055091 A	2016/05/17	JP 2017-536697 A	2017/12/07
		JP 2021-010012 A	2021/01/28
		JP 6829682 B2	2021/02/10
		JP 7170998 B2	2022/11/15
		KR 10-1724210 B1	2017/04/07
		US 10276807 B2	2019/04/30
		US 10818852 B2	2020/10/27
		US 10964896 B2	2021/03/30
		US 11730051 B2	2023/08/15
		US 2017-0358759 A1	2017/12/14
		US 2019-0259962 A1	2019/08/22
		US 2021-0265574 A1	2021/08/26
		US 2023-0363248 A1	2023/11/09
WO 2016-072809 A1	2016/05/12		
KR 10-2015-0019727 A	2015/02/25	EP 2838119 A1	2015/02/18
		US 2015-0047707 A1	2015/02/19
JP 2023-003427 A	2023/01/17	없음	