(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2025년05월16일
(11) 등록번호 10-2808565
(24) 등록일자 2025년05월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H10F 77/20 (2025.01) *H10F 10/17* (2025.01)
H10F 71/00 (2025.01) *H10F 77/30* (2025.01)
H10F 77/70 (2025.01)
(52) CPC특허분류
H10F 77/244 (2025.01)
H10F 10/17 (2025.01)
(21) 출원번호 10-2024-0008900
(22) 출원일자 2024년01월19일
심사청구일자 2024년01월19일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020200092157 A
(뒷면에 계속)

(73) 특허권자
한국재료연구원
경상남도 창원시 성산구 창원대로 797 (상남동)
(72) 발명자
권정대
경상남도 창원시 성산구 창원대로1209번길 22, 211동 1203호
김용훈
경상남도 창원시 성산구 원이대로878번길 9, 104동 402호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
이인행

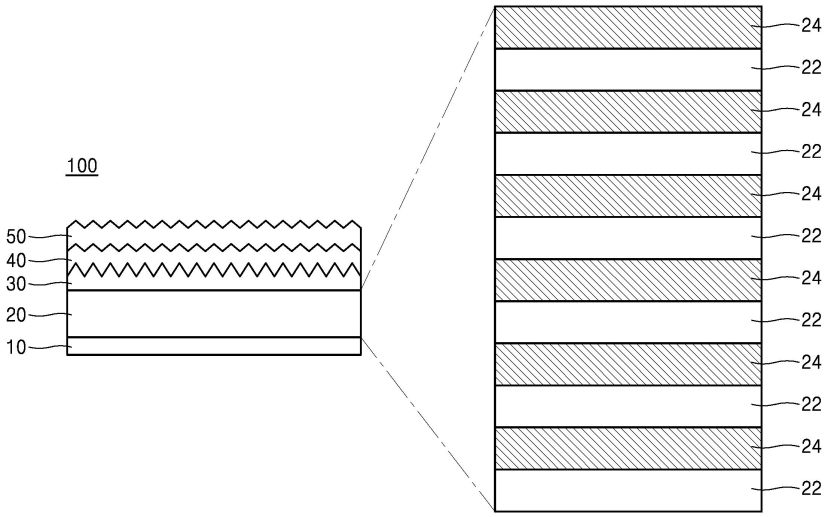
전체 청구항 수 : 총 20 항 심사관 : 전병식

(54) 발명의 명칭 **양면 수광형 태양전지 및 이의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 양면 수광형 태양전지로서, 상기 양면 수광형 태양전지는, 투명기판; 제 1 박막 및 수소화된 제 2 박막이 교호적으로 반복 적층된 구조를 가지며, 상기 투명기판 상에 형성된 제 1 투명전극층; 상기 제 1 투명전극층 상에 형성된 광산란층; 상기 광산란층 상에 형성된 광전변환층; 및 상기 광전변환층 상에 형성된 제 2 투명전극층;을 포함할 수 있다.

대 표 도



(52) CPC특허분류
H10F 71/138 (2025.01)
H10F 77/211 (2025.01)
H10F 77/315 (2025.01)
H10F 77/703 (2025.01)

(72) 발명자
윤종원
경상남도 창원시 성산구 원이대로878번길 9
최수원
부산광역시 북구 낙동북로 737

(56) 선행기술조사문헌
KR1020210099964 A
KR1020150093187 A
KR1020110105048 A
Kim, et al. “Transparent electrode of ITO/AZO DBR-diffuser structure to ~ for BIPV windows. ” Solar Energy Materials and Solar Cells 238(2022.01.08.)*
Lee, et al. “Thermal stability of hydrogen-doped AZO thin films for photovoltaic applications.” Materials Research Bulletin58(2014) (2014.04.26.)*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1415188559
과제번호 PNE3320
부처명 산업통상자원부
과제관리(전문)기관명 한국에너지기술평가원
연구사업명 신재생에너지핵심기술개발(전력)
연구과제명 Tunnel Oxide Passivated Contact(TOPCon) 기반 고효율 후면전극 결정질 실리콘 태양전지 기술개발(1/4)
과제수행기관명 고려대학교산학협력단
연구기간 2023.09.01 ~ 2024.02.29
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1425179110
과제번호 PGMF630
부처명 중소벤처기업부
과제관리(전문)기관명 중소기업기술정보진흥원
연구사업명 Tech-Bridge활용상용화기술개발
연구과제명 롤투롤 기반의 박막 태양전지 모듈화를 위한 레이저 가공 장비 기술 개발(1/3)
과제수행기관명 코썸사이언스
연구기간 2023.07.01 ~ 2023.12.31
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711196869
과제번호 PNK9020
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국재료연구원
연구사업명 한국재료연구원연구운영비지원(주요사업비)
연구과제명 저전력 자극감응형 인공시냅스 소재 개발(3/3)
과제수행기관명 한국재료연구원
연구기간 2023.01.01 ~ 2023.12.31
공지예외적용 : 있음

명 세 서

청구범위

청구항 1

투명기판;

제 1 박막 및 수소화된 제 2 박막이 교호적으로 반복 적층된 구조를 가지며, 상기 투명기판 상에 형성된 제 1 투명전극층;

상기 제 1 투명전극층 상에 형성된 광산란층;

상기 광산란층 상에 형성된 광전변환층; 및

상기 광전변환층 상에 형성된 제 2 투명전극층;을 포함하고,

상기 수소화된 제 2 박막은 상기 제 1 박막을 수소화 처리한 것인,

양면 수광형 태양전지.

청구항 2

삭제

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 제 1 투명전극층은 가시광선 파장 대역에서 평균 광 투과도가 60% 이상인,

양면 수광형 태양전지.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 제 1 박막은 AZO(Al doped ZnO)를 포함하는,

양면 수광형 태양전지.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 제 2 박막은 AZO:H(Hydrogenated AZO(Al doped ZnO))를 포함하는,

양면 수광형 태양전지.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 제 1 박막 및 상기 제 2 박막의 굴절률 차이는 0 초과 5 이하인,

양면 수광형 태양전지.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 제 1 투명전극층은 상기 제 1 박막 및 상기 제 2 박막이 4번 내지 6번 교호적으로 반복 적층된 구조를 포함하는,

양면 수광형 태양전지.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 광산란층은 AZO(Al doped ZnO)를 포함하는,

양면 수광형 태양전지.

청구항 9

제 1 항에 있어서,

상기 광전변환층은 p형 반도체층, i형 반도체층 및 n형 반도체층이 순차적으로 적층된,

양면 수광형 태양전지.

청구항 10

제 1 항에 있어서,

상기 광전변환층은 수소화된 비정질 실리콘(a-Si:H)을 포함하는,

양면 수광형 태양전지.

청구항 11

제 1 항에 있어서,

상기 제 2 투명전극층은 AZO(Al doped ZnO)를 포함하는,

양면 수광형 태양전지.

청구항 12

투명기판 상에 제 1 박막 및 수소화된 제 2 박막이 교호적으로 반복 적층된 구조를 갖는 제 1 투명전극층을 형성하는 단계;

상기 제 1 투명전극층 상에 광산란층을 형성하는 단계;

상기 광산란층 상에 광전변환층을 형성하는 단계; 및

상기 광전변환층 상에 제 2 투명전극층을 형성하는 단계;를 포함하고,

상기 제 1 박막 및 수소화된 제 2 박막은 인시튜(in-situ) 방식으로 증착되어 형성되고,

상기 수소화된 제 2 박막은 상기 제 1 박막을 수소화 처리하여 형성하는,

양면 수광형 태양전지의 제조방법.

청구항 13

삭제

청구항 14

제 12 항에 있어서,

상기 제 1 투명전극층을 형성하는 단계는,

스퍼터링(sputtering) 방식을 이용하여, 굴절률 차이가 0 초과 5 이하인 상기 제 1 박막 및 상기 제 2 박막을 교호적으로 반복 적층시키는 단계를 포함하는,

양면 수광형 태양전지의 제조방법.

청구항 15

제 12 항에 있어서,

상기 수소화된 제 2 박막은 챔버 내부에 1.2sccm 내지 2.4sccm 의 유량으로 수소 가스(H_2)를 공급하여 형성되는,

양면 수광형 태양전지의 제조방법.

청구항 16

제 12 항에 있어서,

상기 제 1 박막은 AZO(Al doped ZnO)를 포함하는,

양면 수광형 태양전지의 제조방법.

청구항 17

제 12 항에 있어서,

상기 제 2 박막은 AZO:H(Hydrogenated AZO(Al doped ZnO))를 포함하는,

양면 수광형 태양전지의 제조방법.

청구항 18

제 12 항에 있어서,

상기 제 1 박막 및 상기 제 2 박막을 4번 내지 6번 교호적으로 반복 적층시키는,

양면 수광형 태양전지의 제조방법.

청구항 19

제 12 항에 있어서,

상기 광산란층을 형성하는 단계는,

상기 제 1 투명전극층 상에 제 1 박막을 증착한 후 이를 식각함으로써 상기 광산란층을 형성하는 단계를 포함하는,

양면 수광형 태양전지의 제조방법.

청구항 20

제 18 항에 있어서,

상기 광산란층을 형성하는 단계는,

습식식각 방식을 이용하여 상기 제 1 박막의 표면 중 적어도 어느 일부를 식각하여 텍스처링(texturing) 시키는 단계를 포함하는,

양면 수광형 태양전지의 제조방법.

청구항 21

제 12 항에 있어서,

상기 광전변환층을 형성하는 단계는,

p형 반도체층, i형 반도체층 및 n형 반도체층이 순차적으로 형성된 구조를 갖도록, PECVD(plasma enhanced chemical vapor deposition)를 이용하여 수소화된 비정질 실리콘(a-Si:H) 박막을 형성하는 단계를 포함하는,

양면 수광형 태양전지의 제조방법.

청구항 22

제 12 항에 있어서,

상기 제 2 투명전극층을 형성하는 단계는,

PECVD(plasma enhanced chemical vapor deposition)를 이용하여 상기 광전변환층 상에 제 2 투명전극층을 형성하는 단계를 포함하는,

양면 수광형 태양전지의 제조방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 양면 수광형 태양전지 및 이의 제조방법에 관한 것으로서, 더 상세하게는 다양한 색 조절이 가능한 양면 수광형 태양전지 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 산업혁명 이후 화석연료의 연소가 증가하면서 온실가스의 가장 큰 구성요소인 이산화탄소의 배출량이 기하급수적으로 증가했다. 그 결과 지구 온난화가 가속화되고 기후 위기가 인류에게 심각한 위협이 되었다. 온실가스의 30% 이상이 도시의 건물에서 발생한다는 점을 감안할 때 기후 변화를 제한하기 위한 지속 가능한 접근 방식으로 탄소 제로 건물을 건설하는 등 도시 지역의 에너지 수요를 최소화하는 것이 중요하다. 건물일체형 태양광발전(BIPV)은 태양으로부터 전기를 생산하고 주거 지역에 직접 전기를 공급할 수 있다. 따라서 BIPV 시스템은 폭넓은 관심을 받았고 그 어플리케이션이 광범위하게 평가 및 적용되고 있다.

[0003] 건물일체형 태양광발전(BIPV)으로 사용할 수 있게 되면, 현대 건축물의 대부분의 외벽을 구성하는 창호에서 전기를 얻을 수 있다. BIPV용 창은 투명 태양 전지(TSC)를 사용하여 높은 전력 변환 효율(PCE)과 적절한 투과율을 특징으로 할 수 있다. 대표적으로 사용되는 투명 태양전지는 염료감응형 및 유기태양전지를 사용하고 있으나, PV 소자의 TSC 후보로서 신뢰성과 열적 안정성은 아직 충분히 검증되지 않았다. 대안으로 수소화된 비정질실리콘(a-Si:H) 박막 태양전지는 현장에서 상용 제품에 필요한 장기적인 신뢰성은 물론, Si의 무독성, 대규모, 합리적인 제조 비용, a-Si:H 흡수층을 통한 우수한 투명도 및 가시성도 인정받고 있다. a-Si:H 기반 불투명 태양전지에서 안정화된 광전변환효율(PCE)이 높게 보고되고 있다. 단일 접합 구조의 경우 10.2%, 탠덤 구조의 경우 12.69%, 삼중 접합 구조의 경우 14.0% 를 기록하고 있다.

[0004] 건물은 주거용으로만 사용되는 것이 아니므로 BIPV 창호는 건축 외장재로서, 미적 가치를 지녀야 한다. 따라서 BIPV 창호의 발전효율 못지않게 다양한 색상과 형태의 창호를 사용하는 것이 중요하다. a-Si:H 태양 전지는 유연하고 가벼운 기판에 제작할 수 있어 건물의 다양한 표면에서 구부러지고 접을 수 있는 제품을 제조할 수 있다. 하지만, 다양한 색상의 구현이 어려우며, 특히, 파란색을 표현하는 데 어려움이 있다.

[0005] 한편, 최근에는 DBR(Distributed Bragg Reflector) 구조(이하, DBR)를 사용한 색상 제어 방식이 많은 산업분야에서 널리 사용되고 있다. DBR은 DBR을 구성하는 층들의 두께나 굴절률을 조절하여 넓은 범위에 걸쳐 다양한 색상을 연출할 수 있는 방법이다. 그러나, 기존의 DBR 구성은 굴절률의 차이가 큰 산화물 박막을 이용하기 때문에 반사율 측면에서 손실을 가져올 수 있다. 즉, 투명 태양전지에서 반사율 손실에 따른 광전변환효율의 손실이 커져, 높은 심미적 효과를 갖는 태양전지를 구현하기 어렵다는 문제점이 있었다.

[0006] 최근에는 굴절률이 서로 다른 ITO 및 AZO 박막을 순차적으로 증착하여 상기 DBR 구조의 태양전지를 제조하였다. 하지만 이 경우 ITO 박막과 AZO 박막을 순차적으로 증착하기 위해서 각 스텝 전환시 챔버 내부의 가스분위기 제어 및 진공분위기 제어에 시간이 많이 소요되어 생산성이 저하되는 문제점이 있었다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명은 상기와 같은 요구사항을 해결하기 위하여 고안된 것으로서, DBR 구조의 전극층을 형성시 단일 박막 공정을 적용하여, 생산 효율을 개선할 수 있고, 반사율 손실이 적어 광전변환효율을 종전과 유사한 수준으로 유지하면서 다양한 색상을 구현할 수 있는 양면 수광형 태양전지 및 그 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다. 그러나 이러한 과제는 예시적인 것으로, 이에 의해 본 발명의 범위가 한정되는 것은 아니다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 양면 수광형 태양전지는, 투명기판; 제 1 박막 및 수소화된 제 2 박막이 교호적으로 반복 적층된 구조를 가지며, 상기 투명기판 상에 형성된 제 1 투명전극층; 상기 제 1 투명전극층 상에 형성된 광산란층; 상기 광산란층 상에 형성된 광전변환층; 및 상기 광전변환층 상에 형성된 제 2 투명전극층;을 포함할 수 있다.

[0009] 본 발명의 실시예에 따르면, 상기 수소화된 제 2 박막은 상기 제 1 박막을 수소화 처리한 것일 수 있다.

[0010] 본 발명의 실시예에 따르면, 상기 제 1 투명전극층은 가시광선 파장 대역에서 평균 광 투과도가 60% 이상일 수 있다.

[0011] 본 발명의 실시예에 따르면, 상기 제 1 박막은 AZO(Al doped ZnO)를 포함할 수 있다.

[0012] 본 발명의 실시예에 따르면, 상기 제 2 박막은 AZO:H(Hydrogenated AZO(Al doped ZnO))를 포함할 수 있다.

[0013] 본 발명의 실시예에 따르면, 상기 제 1 박막 및 상기 제 2 박막의 굴절률 차이는 0 초과 5 이하일 수 있다.

[0014] 본 발명의 실시예에 따르면, 상기 제 1 투명전극층은 상기 제 1 박막 및 상기 제 2 박막이 4번 내지 6번 교호적으로 반복 적층된 구조를 포함할 수 있다.

[0015] 본 발명의 실시예에 따르면, 상기 광산란층은 AZO(Al doped ZnO)를 포함할 수 있다.

[0016] 본 발명의 실시예에 따르면, 상기 광전변환층은 p형 반도체층, i형 반도체층 및 n형 반도체층이 순차적으로 적층될 수 있다.

[0017] 본 발명의 실시예에 따르면, 상기 광전변환층은 수소화된 비정질 실리콘(a-Si:H)을 포함할 수 있다.

[0018] 본 발명의 실시예에 따르면, 상기 제 2 투명전극층은 AZO(Al doped ZnO)를 포함할 수 있다.

[0019] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 양면 수광형 태양전지의 제조방법은, 투명기판 상에 제 1 박막 및 수소화된 제 2 박막이 교호적으로 반복 적층된 구조를 갖는 제 1 투명전극층을 형성하는 단계; 상기 제 1 투명전극층 상에 광산란층을 형성하는 단계; 상기 광산란층 상에 광전변환층을 형성하는 단계; 및 상기 광전변환층 상에 제 2 투명전극층을 형성하는 단계;를 포함하고, 상기 제 1 박막 및 수소화된 제 2 박막은 인시튜(in-situ) 방식으로 증착되어 형성될 수 있다.

[0020] 본 발명의 실시예에 따르면, 상기 수소화된 제 2 박막은 상기 제 1 박막을 수소화 처리하여 형성할 수 있다.

[0021] 본 발명의 실시예에 따르면, 상기 제 1 투명전극층을 형성하는 단계는, 스퍼터링(sputtering) 방식을 이용하여, 굴절률 차이가 0 초과 5 이하인 상기 제 1 박막 및 상기 제 2 박막을 교호적으로 반복 적층시키는 단계를 포함할 수 있다.

[0022] 본 발명의 실시예에 따르면, 상기 수소화된 제 2 박막은 챔버 내부에 1.2sccm 내지 2.4sccm 의 유량으로 수소 가스(H_2)를 공급하여 형성될 수 있다.

[0023] 본 발명의 실시예에 따르면, 상기 제 1 박막은 AZO(Al doped ZnO)를 포함할 수 있다.

[0024] 본 발명의 실시예에 따르면, 상기 제 2 박막은 AZO:H(Hydrogenated AZO(Al doped ZnO))를 포함할 수 있다.

[0025] 본 발명의 실시예에 따르면, 상기 제 1 박막 및 상기 제 2 박막을 4번 내지 6번 교호적으로 반복 적층시킬 수 있다.

[0026] 본 발명의 실시예에 따르면, 상기 광산란층을 형성하는 단계는, 상기 제 1 투명전극층 상에 제 1 박막을 증착한 후 이를 식각함으로써 상기 광산란층을 형성하는 단계를 포함할 수 있다.

[0027] 본 발명의 실시예에 따르면, 상기 광산란층을 형성하는 단계는, 습식식각 방식을 이용하여 상기 제 1 박막의 표면 중 적어도 어느 일부를 식각하여 텍스처링(texturing) 시키는 단계를 포함할 수 있다.

[0028] 본 발명의 실시예에 따르면, 상기 광전변환층을 형성하는 단계는, p형 반도체층, i형 반도체층 및 n형 반도체층이 순차적으로 형성된 구조를 갖도록, PECVD(plasma enhanced chemical vapor deposition)를 이용하여 수소화된 비정질 실리콘(a-Si:H) 박막을 형성하는 단계를 포함할 수 있다.

[0029] 본 발명의 실시예에 따르면, 상기 제 2 투명전극층을 형성하는 단계는, PECVD(plasma enhanced chemical vapor

deposition)를 이용하여 상기 광전변환층 상에 제 2 투명전극층을 형성하는 단계를 포함할 수 있다.

발명의 효과

[0030] 상기한 바와 같이 이루어진 본 발명의 일 실시예에 따르면, DBR 구조의 전극층을 형성시 단일 박막 공정을 적용하여, 생산 효율을 개선할 수 있고, 다양한 색상을 표현하면서도 광전변환효율이 우수한 양면 수광형 태양전지를 구현할 수 있다. 물론 이러한 효과에 의해 본 발명의 범위가 한정되는 것은 아니다.

도면의 간단한 설명

[0031] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 양면 수광형 태양전지의 구조를 개략적으로 도해하는 도면이다.

도 2는 본 발명의 비교예에 따른 ITO 박막 및 AZO 박막으로 이루어진 DBR 전극 구조체 샘플에 대한 투과도를 측정한 것이다.

도 3은 본 발명의 실시예에 따른 AZO 박막 및 AZO:H 박막으로 이루어진 DBR 전극 구조체 샘플에 대한 투과도를 측정한 것이다.

도 4는 본 발명의 실험예에 따른 수소 가스의 유량에 따른 AZO 박막의 표면 거칠기를 측정한 결과이다.

도 5는 본 발명의 실험예에 따른 수소 가스의 유량에 따른 AZO 박막의 비저항(resistivity), 캐리어농도(concentration) 및 모빌리티(mobility)를 측정한 결과이다.

도 6은 본 발명의 실험예에 따른 수소 가스의 유량에 따른 200nm 두께의 AZO 박막의 투과도(T)를 측정한 결과이다.

도 7은 본 발명의 실험예에 따른 수소 가스의 유량에 따른 200nm 두께의 AZO 박막의 굴절률(n)을 측정한 결과이다.

도 8은 본 발명의 실험예 샘플의 미세조직 사진이다.

도 9는 본 발명의 실험예에 따른 샘플의 색상에 따른 박막의 투과도(T)를 측정한 결과이다.

도 10은 본 발명의 실험예에 따른 샘플의 색상에 따른 박막의 반사율(R)에 대한 시뮬레이션 결과이다.

도 11은 본 발명의 실험예에 따른 샘플의 색상에 따른 박막의 반사율(R)을 측정한 결과이다.

도 12는 CIE 1931 색도 다이어그램이며, 도 13은 본 발명의 DBR 전극층의 삼원색 이미지이다.

도 14는 본 발명의 실험예에 따른 양면 수광형 태양전지 샘플의 반사 스펙트럼 측정 결과이다.

도 15는 본 발명의 실험예에 따른 양면 수광형 태양전지 샘플의 전류전압 특성(a), 흡광도 및 외부양자효율 스펙트럼(b), 정규화된 바이어스 외부양자효율 스펙트럼(c) 및 투과 스펙트럼(b) 측정 결과이다.

도 16은 정규화된 PV 파라미터(a)와 6mm 굽힘반경으로 굽힘 시험을 반복수행한 후 그린색의 태양전지 샘플을 사용한 반사율 스펙트럼 결과(b)이다.

도 17은 태양광의 입사 방향에 따른 양면 수광형 태양전지 샘플의 실제 이미지(전면입사(a), 후면입사(b))이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0032] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 여러 실시예들을 상세히 설명하기로 한다.

[0033] 본 발명의 실시예들은 당해 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 본 발명을 더욱 완전하게 설명하기 위하여 제공되는 것이며, 하기 실시예는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다. 오히려 이들 실시예들은 본 개시를 더욱 충실하고 완전하게 하고, 당업자에게 본 발명의 사상을 완전하게 전달하기 위하여 제공되는 것이다. 이하, 본 발명의 실시예들은 본 발명의 이상적인 실시예들을 개략적으로 도시하는 도면들을 참조하여 설명한다.

[0034] 본 명세서에서 '투명'하다는 의미는, 광을 100% 전부 흡수하거나 반사하는 경우를 제외하고, 광이 전부 통과되는 경우는 물론이거니와 광의 적어도 일부가 통과되는 반투명한 경우도 포함하는 것이다.

[0035] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 양면 수광형 태양전지의 구조를 개략적으로 도해하는 도면이다.

[0036] 도 1을 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 양면 수광형 태양전지(100)는 투명기판(10) 상에 제 1 투명전극층(20), 광산란층(30), 광전변환층(40) 및 제 2 투명전극층(50)이 순차적으로 적층된 구조를 갖는다.

[0037] 투명기판(10)은 예를 들어, 유리(glass)와 같이 투명한 재질이면 모두 가능하며, 유연한 투명 폴리머(polymer) 재질도 사용 가능하다. 여기서, 투명기판(10)은 빛이 투과하며 태양전지의 광전변환효율에 영향을 미치지 않는 재질이면 모두 사용 가능하다.

[0038] 제 1 투명전극층(20)은 투명기판(10) 상에 형성된다. 제 1 투명전극층(20)은 제 1 박막(22) 및 수소화된 제 2 박막(24)이 교호적으로 반복 적층된 구조를 가진다. 제 1 박막(22) 및 제 2 박막(24)의 굴절률 차이는 0 초과 5 이하일 수 있다. 만약, 상기 굴절률 차이가 0일 경우에는 박막을 교호적으로 반복 적층된 구조의 효과를 얻을 수 없으며, 반면, 5 이상일 경우에는 굴절률에 따른 투과도 및 반사도에 영향을 주게 되어 색지수와 효율을 곱한 값이 저하된다.

[0039] 예컨대, 이론적으로 상기 굴절률 차이가 0에 가깝게 제 1 박막(22) 및 제 2 박막(24)을 교대로 적층하는 것이 색지수와 효율을 곱한 값을 높게 제어할 수 있다. 하지만, 실제 박막 증착 과정을 고려하면 제 1 박막(22) 및 제 2 박막(24)의 굴절률 차이를 0.1 미만으로 제어하면서 각 박막(22, 24)을 증착하는 것이 용이하지 않으므로, 바람직하게는 제 1 박막(22) 및 제 2 박막(24)의 굴절률 차이는 0.05 내지 4 미만일 수 있다. 더 바람직하게는 제 1 박막(22) 및 제 2 박막(24)의 굴절률 차이는 0.1 내지 3 미만일 수 있다.

[0040] 예컨대, 제 1 박막(22)은 AZO(Al doped ZnO)를 포함할 수 있다. 제 2 박막(24)은 AZO:H(Hydrogenated AZO(Al doped ZnO))를 포함할 수 있다. 제 1 박막(22) 및 수소화된 제 2 박막(24) 소재를 동일한 박막을 사용할 경우, 하나의 챔버 내에서 인시튜(in-situ) 방식으로 굴절률이 서로 다른 박막을 교차 증착할 수 있기 때문에 제조공정상 매우 유리한 효과를 얻을 수 있다. 이때, 제 2 박막(24)은 제 1 박막(22)을 수소화 처리하여 형성할 수 있다.

[0041] 종래에는 AZO 단일 박막 대신 ITO 박막 및 AZO 박막을 이용하여 DBR 구조의 전극을 적용했었다. 하지만, ITO 박막 및 AZO 박막을 이용할 경우, 단일 AZO 박막 공정 대비 챔버 내부의 가스분위기를 맞추기 위해서, 많은 공정시간이 필요하다. 상기 공정시간은 챔버 내부를 고진공으로 배기시킨 후 소량의 산소분위기로 제어하는 시간을 의미한다. 이러한 공정시간의 소비로 인해 태양전지 생산 효율이 저하되는 문제점이 발생했었다. 이를 해결하기 위해서, 본 발명에서는 단일 AZO 박막 공정을 이용하여 생산성도 향상시키고, 다양한 색상도 표현하면서 광전변환효율도 종전과 유사한 수준으로 만족할 수 있었다.

[0042] 제 1 박막(22) 및 수소화된 제 2 박막(24)을 하나의 단위 구조체로 하며, 상기 단위 구조체를 복수의 층으로 형성하여 색상을 제어할 수 있다. 여기서, 제 1 박막(22) 및 수소화된 제 2 박막(24)의 두께 제어에 따라, 구현되는 색상의 종류가 다양하게 형성될 수 있다. 제 1 박막(22) 및 수소화된 제 2 박막(24)의 두께는 각각 100nm 이하의 두께로 제어될 수 있다.

[0043] 상기 단위 구조체는 매우 얇은 두께의 박막을 여러 번 교차 증착할 경우, 단위 구조체의 적층수에 따라 색상을 제어하기 용이하다. 이때, 단위 구조체의 적층수가 증가할 경우, 빛의 투과에 영향을 미치게 되어 광전변환효율이 낮아지게 된다. 이를 위해서, 광 투과도 및 광전변환효율을 고려하여 단위 구조체의 적층수를 적절하게 제어해야 한다.

[0044] 예컨대, 제 1 투명전극층(20)은 가시광선 파장 대역에서 광 투과도가 60% 이상일 수 있다. 상기 광 투과도를 만족하며, 적절한 광전변환효율을 얻기 위해서, 제 1 투명전극층(20)은 제 1 박막(22) 및 제 2 박막(24)이 4번 내지 6번 교호적으로 반복 적층된 구조를 포함할 수 있다.

[0045] 광산란층(30)은 제 1 투명전극층(20) 상에 형성된다. 광산란층(30)은 제 1 투명전극층(20)을 통해 입사된 빛이 반사되어 태양전지의 외부로 나가는 것을 방지하고, 광전변환층(40)으로 광을 분산시켜 광전변환효율을 증가시키는 기능을 수행한다. 광산란층(30)은 예를 들어, AZO(Al doped ZnO)를 포함할 수 있다. 광산란층(30)의 두께는 제 2 박막(24)의 두께보다 상대적으로 더 두껍게 형성가능 하다.

[0046] 또 광산란층(30)은 내부로 입사된 광을 분산하는 효과도 있지만, 태양전지의 밴드갭을 완만하게 조절함으로써, 광전변환층(40)에서 발생한 전자의 재결합을 가능한 억제할 수 있는 버퍼층으로서의 기능도 수행할 수 있다.

[0047] 광전변환층(40)은 p형 반도체층(미도시), i형 반도체층(미도시) 및 n형 반도체층(미도시)이 차례대로 적층된 구조일 수 있다. 여기서, 상기 p형 반도체층, i형 광전변환층 및 n형 반도체층은 각각 수소화된 비정질 실리콘(a-Si:H)을 포함할 수 있다. 구체적으로, 수소화된 p형 비정질 실리콘(p-a-SiOx:H)층, 수소화된 i형 비정질 실리콘

(i-a-SiOx:H)층 및 수소화된 n형 미세결정 실리콘(n-μc-SiOx:H)을 포함할 수 있다.

[0048] 예컨대, 수소화된 비정질 실리콘은 p형 또는 n형의 도전형 제어가 가능하다. 그러므로 상기 수소화된 비정질 실리콘을 p형과 n형으로 제조하여 PN 접합 구조를 형성할 수 있다. 그러나, 비정질 반도체이기 때문에 캐리어 이동도가 작고, 재결합 수명이 짧기 때문에 소수 캐리어의 확산 길이는 약 0.1㎛ 내지 1㎛이고, 확산만을 이용하는 PN 접합 구조에서는 충분한 광시전력효과를 기대할 수 없다.

[0049] 따라서, PN 접합 구조 사이에 약 0.5㎛ 두께의 i형 반도체층을 개재하여 PIN 접합 구조로 형성한다. 상기 i형 반도체층은 고저항을 가지며, i형 반도체층에 가해지는 내부전계에 의해 빛에 따라 생성된 전자와 정공을 빠르게 각각 p형 반도체층과 n형 반도체층으로 유입시킨다.

[0050] 또한, 수소화된 비정질 실리콘에서는 원자배열의 장거리 질서가 없으므로 광학천이시 파수보존이 필요 없다. 그러므로 간접천이형에서 파수보존을 위해서 포논의 도움이 필요한 결정질 실리콘 대비, 흡수단의 고에너지축에서 큰 흡수계수를 가지므로 약 0.5㎛의 두께 정도로 얇은 광전변환층(30)을 형성할 수 있다.

[0051] 제 2 투명전극층(50)은 광전변환층(30) 상에 형성된다. 제 2 투명전극층(50)은 AZO(Al doped ZnO)를 포함한다. 또는, 제 2 투명전극층(50)은 산화물-금속-산화물 형태의 OMO 구조를 가질 수 있다. 상기 OMO 구조는 제 1 산화물 박막, 산화은 박막 및 제 2 산화물 박막이 순차적으로 적층된 구조를 포함한다. 제 1 산화물 박막 및 제 2 산화물 박막은 예를 들어, 알루미늄이 도핑된 산화아연(AZO)을 포함할 수 있다. 상기 산화은 박막은 예를 들어, 금속 중에서 가장 작은 저항성을 갖는 은(Ag)을 사용하되, 순수한 은(Ag)이 아닌 소정량의 산소가 도핑된 은(Ag)을 포함할 수 있다. 이를 AgOx로 표현할 수 있으며, 상기 AgOx에서 x는 임의의 실수로서, 산소의 함유량에 따라 달라진다.

[0052] 이하에서, 본 발명의 일 실시예에 따른 양면 수광형 태양전지(100)의 제조방법에 대해 후술한다.

[0053] 투명기판(10) 상에 굴절률이 서로 상이한 제 1 박막(22) 및 제 2 박막(24)이 교호적으로 반복 적층된 구조를 갖는 제 1 투명전극층(20)을 형성할 수 있다. 제 1 투명전극층(20)은 스퍼터링(sputtering) 방식을 이용하여, 굴절률 차이가 0 초과 내지 5 이하인 제 1 박막(22) 및 제 2 박막(24)을 교호적으로 반복 적층시켜 형성할 수 있다.

[0054] 제 1 박막(22)은 AZO(Al doped ZnO)를 포함하고, 제 2 박막(24)은 AZO:H(Hydrogenated AZO(Al doped ZnO))를 포함할 수 있다. 제 1 박막(22) 및 제 2 박막(24)을 4번 내지 6번 교호적으로 반복 적층시킬 수 있다.

[0055] 제 1 박막(22) 및 수소화된 제 2 박막(24)은 인시튜(in-situ) 방식으로 증착되어 형성될 수 있다. 스퍼터링 방식을 이용하여, 투명기판(10) 상에 제 1 박막(22)을 먼저 증착한다. 이후에 챔버 내부에 1.2sccm 내지 2.4sccm의 유량으로 수소 가스(H_2)를 공급하면서 제 1 박막(22) 상에 수소화된 제 2 박막(24)을 연속적으로 형성할 수 있다. 이후에 수소 가스의 공급을 중단하여 다시 수소화된 제 2 박막(24) 상에 제 1 박막(22)을 형성하는 과정을 반복하여 제 1 투명전극층(20)을 형성할 수 있다.

[0056] 제 1 투명전극층(20)을 형성한 이후에, 스퍼터링(sputtering) 방식을 이용하여 제 1 투명전극층(20) 상에 광산란층(30)을 형성한다. 광산란층(30)은 제 1 투명전극층(20)의 최하층에 형성되는 제 2 박막(24)의 두께보다 최상층에 형성되는 제 2 박막(24)의 두께를 상대적으로 더 두껍게 증착하여 형성할 수 있다. 이후에 습식식각을 이용하여 제 1 투명전극층(20)의 최상층에 형성되는 제 2 박막(24)의 표면 중 적어도 어느 일부에 텍스처링(texturing) 시키는 단계를 포함할 수 있다.

[0057] 또는, 제 1 박막(22)이 최상부에 형성된 제 1 투명전극층(20) 상에 광산란층(30)을 별도로 증착할 수 있다. 이때, 광산란층(30)의 두께는 제 1 투명전극층(10)의 제 2 박막(24)의 두께보다 상대적으로 더 두껍게 형성할 수 있다. 이 경우, 광산란층(30)의 표면의 적어도 일부를 텍스처링(texturing)할 수 있다. 여기서, 상기 텍스처링은 결정질 실리콘 태양전지에서 사용되는 방식을 이용할 수 있으며, 상기 텍스처링 구조에 따라 빛의 반사율 및 굴절율을 제어함으로써 보다 높은 광전변환효율을 만족할 수 있다.

[0058] 텍스처링 공정 이후에 광산란층(30) 상에 광전변환층(40)을 형성한다. 광전변환층(40)은 PECVD(plasma enhanced chemical vapor deposition)를 이용하여 수소화된 비정질 실리콘(a-Si:H) 박막을 형성할 수 있다. 상기 수소화된 비정질 실리콘 박막을 형성하기 위해서, PH_3, B_2H_6 도핑가스 및 H_2, CO_2, SiH_4를 포함하는 전구체 가스를 혼합하여 증착할 수 있다. 여기서, 각 박막층에서 산소의 양을 조절하기 위하여, SiH_4 및 CO_2의 유량을 조절하며, SiH_4 : CO_2의 유량비는 1:0 내지 1:0.3 일 수 있다. 이와 같이 산소의 양을 조절함에 따라, 비정질 실리콘 박막

태양전지의 투과도를 조절할 수 있으며, 투과도에 따라 태양전지의 광전변환효율을 개선시킬 수 있다.

[0059] 광전변환층(40) 형성 이후에 광전변환층(40) 상에 OMO 구조를 갖는 제 2 투명전극층(50)을 형성한다. 제 2 투명전극층(50)은 예를 들어, 스퍼터링 방식을 이용하여 형성할 수 있다. 알루미늄이 도핑된 산화아연(AZO) 타겟을 이용하여 광전변환층(40) 상에 제 2 투명전극층(50)을 형성한다.

[0060] 만약, 제 2 투명전극층(50)으로서, OMO 구조를 형성한다면, 알루미늄이 도핑된 산화아연(AZO) 타겟을 이용하여 광전변환층(40) 상에 제 1 산화물 박막을 형성한다. 은(Ag) 타겟을 이용하여 제 1 산화물 박막 상에 산화은 박막을 형성한다. 마지막으로, 알루미늄이 도핑된 산화아연(AZO) 타겟을 이용하여 상기 산화은 박막 상에 제 2 산화물 박막을 형성한다.

[0061] 이하에서는 본 발명의 이해를 돕기 위한 실시예들을 설명한다. 다만, 하기의 실시예들은 본 발명의 이해를 돕기 위한 것일 뿐, 본 발명이 아래의 실시예들만으로 한정되는 것은 아니다.

[0062] <실험예 1>

[0063] DBR 구조의 전극 구조체에 적용되는 박막의 종류에 따른 색상별 투과도 차이를 확인하기 위하여, 굴절률이 서로 다른 박막들로 이루어진 전극 구조체의 두께를 조절하여 레드, 그린, 블루 색상에서의 평균 투과도를 측정하였다. 이에 대한 결과를 도 2 및 도 3에 각각 도시하였다. 각 색상별 평균 투과도 값 및 박막 조건은 하기 표 1에 정리하였다.

표 1

[0064]

구성	레드 색상	그린 색상	블루 색상
비교예 투과도[$T_{avg.400-800nm}$(%)]	55.8 (6pair) ITO/AZO =77:85nm	66.2 (6pair) ITO/AZO =63:69nm	66.4 (6pair) ITO/AZO =55:60nm
실시예 투과도 [$T_{avg.400-800nm}$(%)]	63.3 (6pair) AZO/AZO:H= 81.8nm/86.5nm	70.2 (6pair) AZO/AZO:H= 67.9nm/71.4nm	69.3 (6pair) AZO/AZO:H= 58.4nm/61.0nm

[0065] 도 2는 본 발명의 비교예에 따른 ITO 박막 및 AZO 박막으로 이루어진 DBR 전극 구조체 샘플에 대한 투과도를 측정한 것이고, 도 3은 본 발명의 실시예에 따른 AZO 박막 및 AZO:H 박막으로 이루어진 DBR 전극 구조체 샘플에 대한 투과도를 측정한 것이다.

[0066] 표 1, 도 2 및 도 3을 참조하면, 본 발명의 실시예 샘플의 경우, 어떠한 색상을 갖더라도 가시광선 파장 대역에서 평균 광 투과도가 60% 이상인 것을 확인할 수 있었다. 반면, 본 발명의 비교예 샘플의 경우, 그린 색상과 블루 색상일 때 가시광선 파장 대역에서 평균 광 투과도가 60% 이상이었으나, 레드 색상일 때 평균 광 투과도가 60% 미만인 것으로 나타났다.

[0067] 또한, 실시예 샘플은 비교예 샘플 대비 각 색상에서의 평균 광 투과도가 상대적으로 더 높은 것으로 나타났기 때문에, 이를 이용하여 양면 수광형 태양전지에 적용시 광전변환효율도 보다 높을 것이라는 것을 예측해볼 수 있다.

[0068] <실험예 2>

[0069] 본 발명의 수소화에 따른 AZO 박막의 표면 모폴로지(surface morphologies) 최적 범위를 찾기 위해서, AZO 박막 형성시 수소 가스의 유량(hydrogen flow rate) 조절에 따라 각 박막의 표면 거칠기(surface roughness)가 어떻게 변화되는지 확인하였다. 여기서, 스퍼터링 타겟은 AZO 타겟($ZnO:Al_2O_3$ = 99:1)을 사용하였으며, 수소 가스의 유량은 0 sccm, 1.2 sccm, 2.4 sccm, 3.6 sccm으로 각각 제어하였다. 표면 거칠기 및 라인 스캐닝 프로파일은 AFM(NX10, Park 시스템)을 사용하여 측정하였다. AZO 박막 및 AZO:H 박막의 캐리어 농도와 모빌리티는 홀 측정 시스템(Lakeshore8400 시리즈)을 이용하여 분석하였다. 각 박막의 광학특성은 NIR(UV-VIS-NIR) 분광광도계(Cary 5000, Varian)를 이용하여 분석하였다. AZO 박막 및 AZO:H 박막에서 산소의 화학적 결합 상태를 분석하기 위해서, XPS(NEXSA)를 이용하였다.

[0070] 도 4는 본 발명의 실험예에 따른 수소 가스의 유량에 따른 AZO 박막의 표면 거칠기를 측정한 결과이고, 도 5는 본 발명의 실험예에 따른 수소 가스의 유량에 따른 AZO 박막의 비저항(resistivity), 캐리어농도(concentration) 및 모빌리티(mobility)를 측정한 결과이며, 도 6은 본 발명의 실험예에 따른 수소 가스의 유량

에 따른 200nm 두께의 AZO 박막의 투과도(T)를 측정한 결과이고, 도 7은 본 발명의 실험예에 따른 수소 가스의 유량에 따른 200nm 두께의 AZO 박막의 굴절률(n)을 측정한 결과이다.

[0071] 도 4를 참조하면, 스퍼터링 수행 중 AZO 박막은 수소의 영향을 받아 박막의 표면 형태를 비롯하여 화학적, 전기적, 광학적 특성이 변화된 것을 확인할 수 있다. 수소 가스의 유량이 증가하면서 AZO 박막의 평균 표면 거칠기(Ra)가 증가하는 경향을 보여준다. 수소 가스의 유량이 2.4 sccm에서 최대 8.1nm의 평균 제곱근으로 증가한 후 포화상태가 된 것을 확인할 수 있다. 이는 수소 가스의 유량이 증가함에 따라, 스퍼터링 공정 중 수소 라디칼의 평균 자유경로가 증가하여 이온 충격이 증가하기 때문이다.

[0072] 또한, 증가된 수소 라디칼은 박막 표면에 더욱 강력한 화학적 환원 및 에칭을 유발하여 박막의 표면 거칠기를 증가시킨다. 수소가 ZnO 박막에 결합되면 격자간 공여체 역할을 한다. 이로 인해 ZnO 박막에서 불순물로 인해 발생하는 댕글링 결합(dangling bonding)을 수소 결합으로 인해 패시베이션(passivation) 처리하여 산소 공공을 감소시킨다. 또, 이로 인해 금속과 산화물 결합이 상대적으로 더 강화될 수 있다.

[0073] 도 5를 참조하면, 수소 가스의 유량이 증가하면서 AZO 박막의 캐리어 농도가 증가하는 경향을 보여준다. 도 4에 도시된 표면 거칠기와 같이, 수소 가스의 유량이 2.4 sccm까지 증가함에 따라 캐리어 농도가 증가하다가 수소 가스의 유량이 3.6 sccm으로 증가하자 캐리어 농도는 감소하였다. 비저항은 수소 가스의 유량이 2.4 sccm 까지는 감소하다가 수소 가스의 유량이 3.6 sccm으로 증가하자 다시 증가하기 시작했다. 수소 가스의 유량이 증가함에 따라 이온화된 불순물들의 산란으로 인해 캐리어 모빌리티는 지속적으로 감소하였다.

[0074] 도 6을 참조하면, 수소 가스의 유량이 증가함에 따라 가시광선 파장 대역에서 투과도가 증가하는 것을 확인할 수 있다. 흡수대가 단파장 쪽으로 이동하는 스펙트럼 이동은 버스타인 모스 시프트(Burstein-Moss shift) 효과에 의해 나타난다. 버스타인 모스 시프트는 고농도로 도핑된 반도체에서 관찰되는 물리적 현상이다. 반도체에 캐리어가 고농도로 도핑될 경우, 도핑된 캐리어는 전도대에서 가장 낮은 에너지 상태를 채우거나, 가전자대에서 더 많은 정공을 생성한다. 전자가 가전자대에서 전도대로 전이하려면 낮은 에너지 상태가 이미 채워져 있기 때문에, 이전보다 더 높은 에너지 준위로 점프해야 한다. 이로 인해 물질의 광학적 밴드갭이 늘어난 것처럼 보인다. 이 결과로 반도체의 투과율을 높이는 효과를 가져온다.

[0075] 이러한 효과들로 인해 수소의 첨가시, AZO 박막 내에서 수소가 격자간 도펀트 역할을 함에 따라 투과율이 향상되는 것으로 볼 수 있다. 그 결과, 가시광선 파장 대역에서 수소 가스의 유량이 2.4 sccm일 때, 평균 투과율이 86.9%에서 93.7%로 증가하였다.

[0076] 도 7을 참조하면, 수소 가스의 유량이 증가함에 따라 박막의 굴절률(n)이 감소하는 것을 확인할 수 있다. 양면 수광형 태양전지에서 전면 전극층(도 1에 도시된 제 1 투명전극층(20))의 굴절률 제어가 중요하다. 박막의 굴절률 차이가 크면 반사 손실이 커지고, 굴절률 차이가 작으면 선명한 색상 구현이 어렵다. 이러한 결과를 바탕으로 삼원색을 구현하기 위해서, 제 1 박막(22)으로서 AZO 박막을 사용하고, 수소화된 제 2 박막(24)으로서 AZO:H 박막을 사용하였다. 상기 박막의 구성은 하기 표 2에 도시하였다.

표 2

[0077]

목표 색상	목표 파장 [λ_C(nm)]	AZO		AZO:H	
		굴절률(n_H)	두께(d_H(nm))	굴절률(n_H)	두께(d_H(nm))
블루 (blue)	480	2.05	58.4	1.96	61.0
그린(green)	550	2.03	67.9	1.93	71.4
레드(red)	650	1.99	81.8	1.88	86.5

[0078] <실험예 3>

[0079] 일반적으로, 고굴절률을 갖는 박막과 저굴절률을 갖는 박막의 적층수가 증가할수록 반사율이 증가하여 박막에 의해 반사되는 색상이 선명해지는 효과를 얻을 수 있다. 그러나, 박막의 적층수를 크게 가져갈수록 공정비용이 증가하기 때문에 박막의 적층수를 적절하게 제어하는 것이 중요하다. 또, 고굴절률을 갖는 박막과 저굴절률을 갖는 박막의 굴절률 차이가 커지게 되면, 반사율과 파장에 의한 차이가 커지게 되어 투명 태양전지의 광손실이 커지게 된다.

[0080] 이를 위해서, 전술한 실험예 2의 결과를 토대로 DBR 형태의 전면전극층을 다음과 같이 형성하였다. 반사 스펙트

럼 특성을 향상시키기 위해서, 굴절률 차이가 5인 AZO 박막 및 AZO:H 박막을 하나의 단위막으로 6번 반복 증착하였다. 광학적 특성을 고려하여 색 선명도와 광 산란을 향상시키는 AZO 광산란층은 습식 식각 시간을 150초(sec)로 정하였다.

[0081] 구체적으로, 가로와 세로의 크기가 50mm × 50mm인 소다라임글라스(sodalime glass) 상에 100nm 두께의 i-a-Si-H 희생층을 증착하였다. 희생층 상에 IPI-C 용액(5000첸, 고형분 18.5wt%)을 스핀코팅한 후 350℃에서 4시간 동안 열처리한 후 LLO 프로세스(레이저 조건: 532 nm의 파장, 196.5 mW 레이저 출력, 40 ns 레이저 펄스 지속시간 및 120 kHz 주파수)를 이용하여 희생층을 제거하여 CPI 필름(색이 없는 폴리이미드 필름(colorless polyimide))을 분리하였다.

[0082] 이후에 상기 CPI 필름 상에 DBR 구조의 전극층을 형성하였다. 상기 DBR 구조의 전극층은 DC 마그네트론 스퍼터링 방식을 이용하여 형성하였다. 상기 DBR 구조는 AZO 박막과 AZO:H 박막을 6회 교호적으로 반복 증착하여 형성하였다. 상기 AZO 박막은 AZO 타겟(ZnO 99wt%, Al2O3 1wt% 함유)을 사용하였다. 이때, 증착속도를 고려하여 DC 전원 500W, 25℃에서, 공정압력 2.66 × 10^{-1}Pa으로 진행하였다. AZO:H 박막은 상기 AZO 박막을 증착할 때와 동일한 타겟을 사용하였으며, 10sccm의 아르곤 가스에 2.4sccm의 수소 가스를 혼합하여 AZO:H 박막을 형성하였다.

[0083] 이후에 상기 DBR 구조의 전극층 상에 AZO 광산란층의 두께를 200nm로 증착한 후 표면의 일부를 습식에칭하여 텍스처링(texturing) 하였다. 상기 습식에칭은 희석된 산용액(탈이온수의 2vol% 질산 및 1.5vol% 아세트산)을 사용하여 150초(sec)동안 화학적으로 식각하였다.

[0084] 이후에 PECVD(플라즈마 강화 화학기상증착 장비(Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition))를 이용하여 AZO 광산란층 상에 PIN 구조의 수소화된 비정질 실리콘층을 형성하였다. 상기 PECVD는 150℃에서 진행되었다. 상기 PECVD 증착시 수소와 실란 가스는 전구체로 사용되었으며, 디보란, 포스핀(99% H_2) 및 이산화탄소는 도핑된 층으로 희석되었다. 이때 구체적인 가스 조건은 하기 표 3에 정리하였다.

표 3

[0085]

구분	박막 형성시 가스 유량의 비			
	H_2/SiH_4	B_2H_6/SiH_4	PH_3/SiH_4	CO_2/SiH_4
P형 반도체 (p-a-SiOx:H)	20	0.9	-	0.9
I형 반도체(i-a-Si:H)	4	-	-	-
N형 반도체(n-uc-SiOx:H)	175	-	1	0.6

[0086] 마지막으로, 150℃에서 스퍼터링 방식을 이용하여, 수소화된 비정질 실리콘층(N형 반도체) 상에 AZO 박막을 증착하여 양면 수광형 태양전지 샘플을 제조하였다. 이렇게 형성된 실험예 샘플의 미세조직은 도 8에 도시하였다. 상기 미세조직은 FE-SEM(Sirion, FEI)를 이용하여 분석하였다. 또, 삼원색을 표현하기 위한 DBR 확산 전극의 전기적, 광학적 특성을 분석하여 도 9 내지 도 13에 도시하였다. 각 박막의 구성요소들은 SIMS(IMS 7f, CAMECA)를 이용하여 분석하였다.

[0087] 도 9는 본 발명의 실험예에 따른 샘플의 색상에 따른 박막의 투과도(T)를 측정한 결과이고, 도 10은 본 발명의 실험예에 따른 샘플의 색상에 따른 박막의 반사율(R)에 대한 시뮬레이션 결과이며, 도 11은 본 발명의 실험예에 따른 샘플의 색상에 따른 박막의 반사율(R)을 측정한 결과이고, 도 12는 CIE 1931 색도 다이어그램이며, 도 13은 본 발명의 DBR 전극층의 삼원색 이미지이다.

[0088] 도 9 내지 도 13을 참조하면, 상기 표 2와 같이 전체 DBR 구조의 전극층의 두께 증가로 인해 파란색에서 빨간색으로 면저항이 감소하였다. 이때, 파란색, 녹색, 빨간색 전극의 저항률은 각각 1.61, 1.45, 1.53×10^3 Ω · cm이었다. AZO:H 층으로 인해 비저항 값은 AZO의 1.87×10^3 Ω · cm보다 낮았다.

[0089] 각 원색의 투과도는 해당 색파장에서 약간의 하락을 보였으며, 파란색은 빨간색보다 두께가 얇아 투과도가 더 높은 것으로 나타났다. 시뮬레이션 결과와 측정 결과에 따른 반사 스펙트럼은 유사했지만 측정된 스펙트럼은 모든 파장, 특히 각 색상의 중심 파장대역에서 약간 낮은 것으로 나타났다. 이는 각 박막층 간의 불완전한 인터페

이스로 인한 흡수 또는 산란으로 인해 이상적인 상태에서 벗어난 것으로 이해될 수 있다.

[0090] 각 DBR 전극의 색상을 결정하기 위해 CIE 1931 색도 다이어그램을 사용하여 도 12와 같이 측정된 반사 스펙트럼을 기반으로 색상 좌표를 표시했다. 구체적인 좌표는 하기 표 4에 정리하였다. x, y, z 색좌표는 삼자극 색상 매칭 함수의 각 부분을 나타내며, 각 구성 요소는 각각 빨간색, 녹색, 파란색의 가장 선명한 강도를 나타낸다.

표 4

[0091]

구성	색상	x	y	x
전극층 (DBR-diffuser film)	블루	0.279	0.307	0.414
	그린	0.307	0.405	0.288
	레드	0.354	0.335	0.311
태양전지 (FTSC)	블루	0.286	0.277	0.437
	그린	0.308	0.371	0.322
	레드	0.378	0.342	0.280

[0092] 표 4, 도 12 및 도 13을 참조하면, 각 색상의 AZO:H DBR 확산 전극은 CIE 1931 색도 다이어그램에 별도로 위치하며 이는 실제 이미지와 잘 일치하는 것을 확인할 수 있다. AZO 박막 기반의 소재를 사용한 최적화된 DBR 전극 설계는 각 색상을 잘 구현시킨 것을 확인할 수 있었다. 또, AZO:H 박막에 의해 열복사를 차단할 수 있으며 NIR 빛의 전파도 방해할 수 있다. 이로부터, 본 발명의 실시예에 따른 양면 수광형 태양전지(100)는 수소화된 AZO 박막을 DBR 전극 구조체에 사용함으로써, 창문이 설치된 차량이나 건물의 난방 및 냉방 시스템의 에너지 효율을 증가시킬 수 있다.

[0093] 이하에서는 도 14 내지 도 17의 결과를 기반으로 제조된 양면 수광형 태양전지 샘플의 광전변환 특성에 대해서 구체적으로 설명한다. 태양전지의 광전변환 특성은 솔라 시뮬레이터(Oriel 300, Newport)와 소스미터(keithly 2400)를 사용했으며, 100mW/cm^2(표준 권장 AM 1.5G 조도, 1SUN) 조건에서 측정하였다. 굽힘시험은 미리 셋팅된 반경으로 굽힘 주기를 자동으로 반복하는 자체 굽힘 시험 장비를 이용하여 반복 굽힘 주기 시험을 수행하였다.

[0094] 도 14는 본 발명의 실험예에 따른 양면 수광형 태양전지 샘플의 반사 스펙트럼 측정 결과이고, 도 15는 본 발명의 실험예에 따른 양면 수광형 태양전지 샘플의 전류전압 특성(a), 흡광도 및 외부양자효율 스펙트럼(b), 정규화된 바이어스 외부양자효율 스펙트럼(c) 및 투과 스펙트럼(b) 측정 결과이며, 도 16은 정규화된 PV 파라미터(a)와 6mm 굽힘반경으로 굽힘 시험을 반복수행한 후 그린색의 태양전지 샘플을 사용한 반사율 스펙트럼 결과(b)이고, 도 17은 태양광의 입사 방향에 따른 양면 수광형 태양전지 샘플의 실제 이미지(전면입사(a), 후면입사(b))이다.

[0095] 또한, 도 14 및 도 15에 측정된 PV 파라미터 값들은 하기 표 5에 정리하였다.

표 5

[0096]

색상	V_{oc}(V)	J_{sc}(mA/cm^2)	FF(%)	PCE(%)	R_s(Ω · cm^2)	$T_{avg-FTSC}$(%)
블루	0.761	10.67	58.8	4.77	14.0	28.9
그린	0.837	10.40	62.6	5.45	13.6	28.0
레드	0.805	10.18	63.4	5.19	12.5	27.1

[0097] 도 14를 참조하면, a-Si:H 박막이 흡수할 수 없는 장파장 빛이 양면 수광형 태양전지를 투과하여 반사되기 때문에 650nm 이상의 파장 대역에서 원하지 않는 반사를 보여준다. 그러나 반사된 장파장 빛은 크게 작용하지 않으며, DBR 전극층의 색상과 큰 차이가 없다.

[0098] 표 5, 도 15 및 도 16을 참조하면, 양면 수광형 태양전지(FTSC)의 색상이 블루(blue)에서 레드(red)로 변할 때, 단락전류밀도(Jsc)는 10.67에서 10.18mA/cm^2로 점차 감소하는 반면, 필팩터(FF)는 직렬저항(Rs) 감소로 인해 58.8%에서 63.4%로 향상되었다.

[0099] 도 15의 (b)에 의하면, 블루(blue), 그린(green) 및 레드(red) 색상의 태양전지에 대한 각 외부양자효율(EQE) 스펙트럼은 각 색상의 중심 파장(각각 480, 550 및 650nm)에서 다른 외부양자효율 곡선보다 약간 낮았다. 이는 도 14와 같이 색상을 생성하는 반사가 각 중심 파장에서 태양전지의 외부양자효율 값을 낮추기 때문이다. 각 색

상의 중심 파장에서 약간 낮아진 외부양자효율 스펙트럼은 광전변환효율(PCE) 측면에서 광 손실로 해석될 수 있으며, 실제 단락전류(J_{SC})에서 차이가 발생한 것을 확인할 수 있었다.

[0100] 그러나 외부양자효율(EQE)의 전체 손실은 크지 않았으며 통합 단락전류(J_{SC}) 간의 차이도 크지 않았다. 이러한 결과는 DBR 전극 구조에 적용된 박막의 굴절률(n)의 차이에 의해 결정된다. 이때, 굴절률(n)이 클수록 색상에 대한 반사가 커지게 되며, 광전변환효율(PCE)에 대한 광학 손실도 더 커지게 된다. 굴절률(n)의 차이가 작은 DBR 전극 구조의 경우, 각 색상의 중심 파장에서 광 손실을 줄이고, DBR 전극에 통합된 산란층은 색상 노이즈를 억제하여 전체적인 양면 수광형 태양전지의 색상 선명도를 높이게 된다.

[0101] 도 15의 (c)에 의하면, 블루 색상의 태양전지 샘플은 DBR 전극의 높은 면저항(Sheet resistance)으로 인해 다른 색상보다 더 높은 정규화된 바이어스의 외부양자효율 대비 더 낮은 필팩터(FF)를 나타냈다. 정리하면, DBR 전극의 두께가 얇을수록 광 손실이 줄어들고 단락전류(J_{SC})가 커지지만 직렬 저항(Rs)은 커지고 필팩터(FF)는 작아진다. 이에 의하면, DBR 전극의 두께에 따라 색상이 변하더라도 태양전지의 전체적인 성능은 크게 달라지지 않는다는 것을 의미한다.

[0102] 도 15의 (d)에 의하면, 본 발명의 실험예에 따른 양면 수광형 태양전지 샘플의 평균 투과율($T_{avg-FTSC}$)은 500 내지 800nm 범위의 파장 대역에서 각 색상별 유사한 평균 투과율 값을 나타낸다.

[0103] 도 16의 (a)를 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 양면 수광형 태양전지 샘플은 뛰어난 유연성을 보였으며, 굽힘 응력에 강한 것을 확인할 수 있었다. 그린 색상의 양면 수광형 태양전지 샘플에 인장 응력을 가하면서 반경 6mm에서 반복 굽힘 사이클링 테스트를 수행한 결과, 600주기까지 모든 PV 파라미터가 유지되었다. 600주기를 기준으로 그 이후 주기부터 필팩터(FF)가 감소함에 따라 양면 수광형 태양전지 샘플의 광전변환효율(PCE)이 악화되는 것을 확인할 수 있었다. 이는 수소화된 AZO 박막이 일반적인 금속 산화물 박막 대비 상대적으로 더 두껍기 때문에 굽힘 반복 테스트 수행시 파손되기 쉽다. 도 16에 의하면, 600주기 이후에 셀 파손과 함께 직렬 저항(Rs)이 증가함에 따라 필팩터(FF)가 감소한 것으로 볼 수 있다. 그러나 600주기 이상 인장응력을 강하게 가한 경우에도 도 16의 (b)에서와 같이, 반사율 스펙트럼에서는 거의 차이가 발견되지 않았다.

[0104] 도 17을 참조하면, 양면 수광형 태양전지 샘플에 입사되는 광의 방향에 따라 반사되는 색이 선명하게 나타났다. 전면전극(DBR 전극)을 통해 광이 입사될 경우, 도 17의 (a)에서와 같이, 광전변환층(p-i-n a-Si:H 박막)에서 반사된 빛에 의해 그린 색상으로 표현된다. 반면, 후면전극(AZO 전극)을 통해 광이 입사될 경우, 도 17의 (b)에서와 같이, 광산란층(AZO 박막)에서 반사된 빛에 의해 레드 색상으로 표현된다. 이러한 반사특성을 활용하여 자동차나 건물의 심미적인 디자인을 위해 시야면에 따라 다양한 색상구현 효과를 기대할 수 있다.

[0105] 본 발명은 도면에 도시된 실시예를 참고로 설명되었으나 이는 예시적인 것에 불과하며, 당해 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이로부터 다양한 변형 및 균등한 다른 실시예가 가능하다는 점을 이해할 것이다. 따라서 본 발명의 진정한 기술적 보호 범위는 첨부된 특허청구범위의 기술적 사상에 의하여 정해져야 할 것이다.

부호의 설명

[0106] 10: 투명기판

20: 제 1 투명전극층

22: 제 1 박막

24: 수소화된 제 2 박막

30: 광산란층

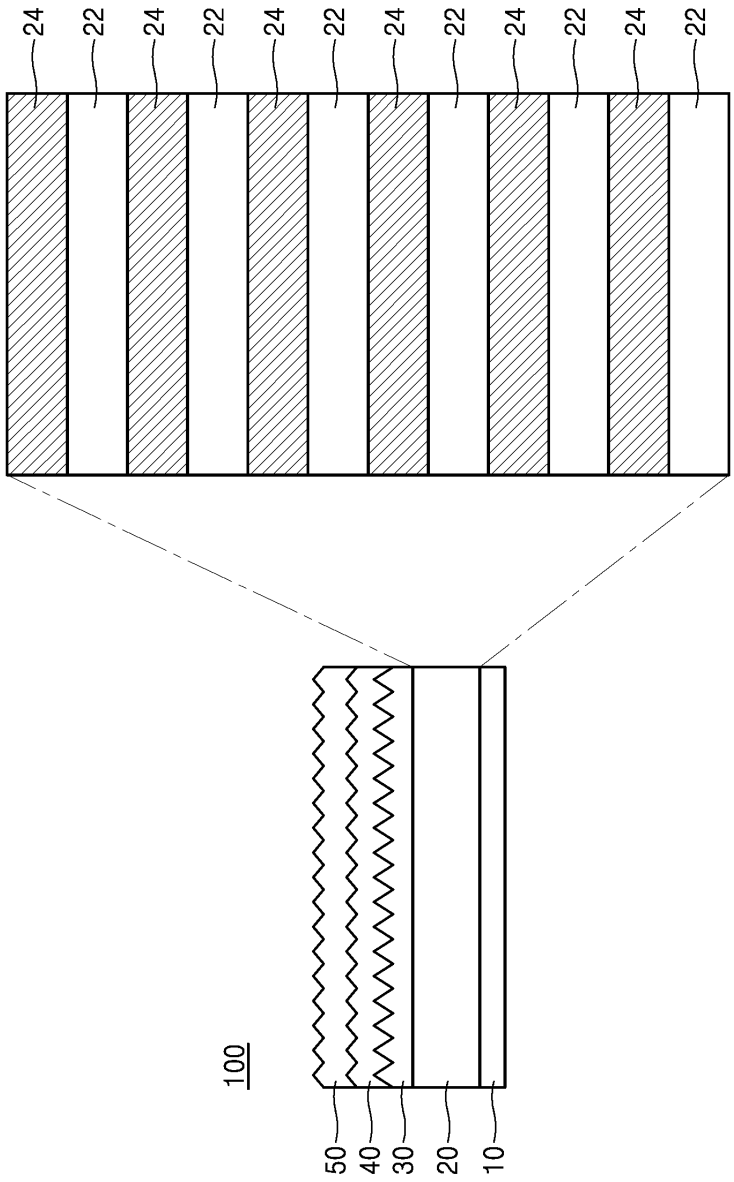
40: 광전변환층

50: 제 2 투명전극층

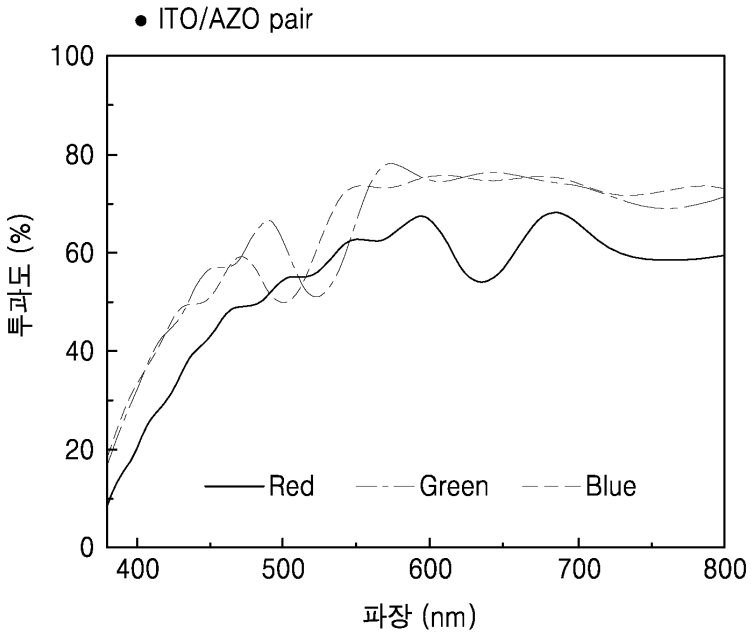
100: 양면 수광형 태양전지

도면

도면1

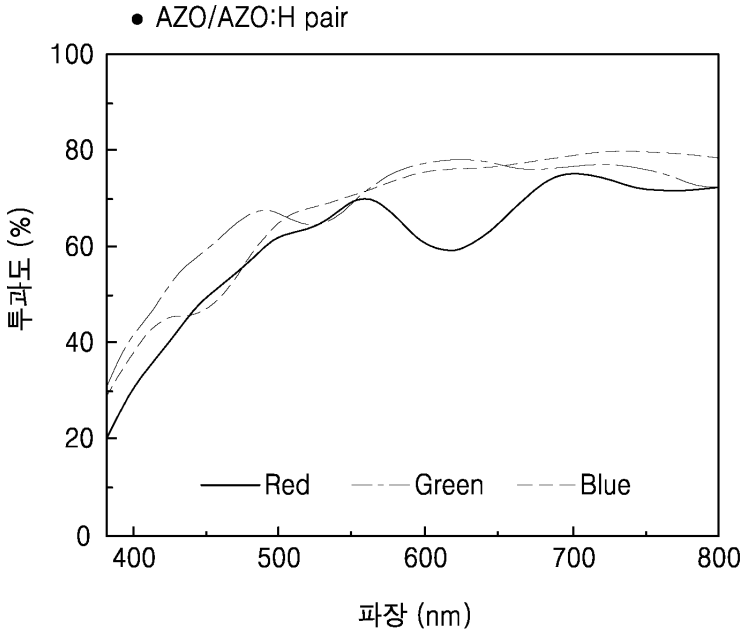


도면2



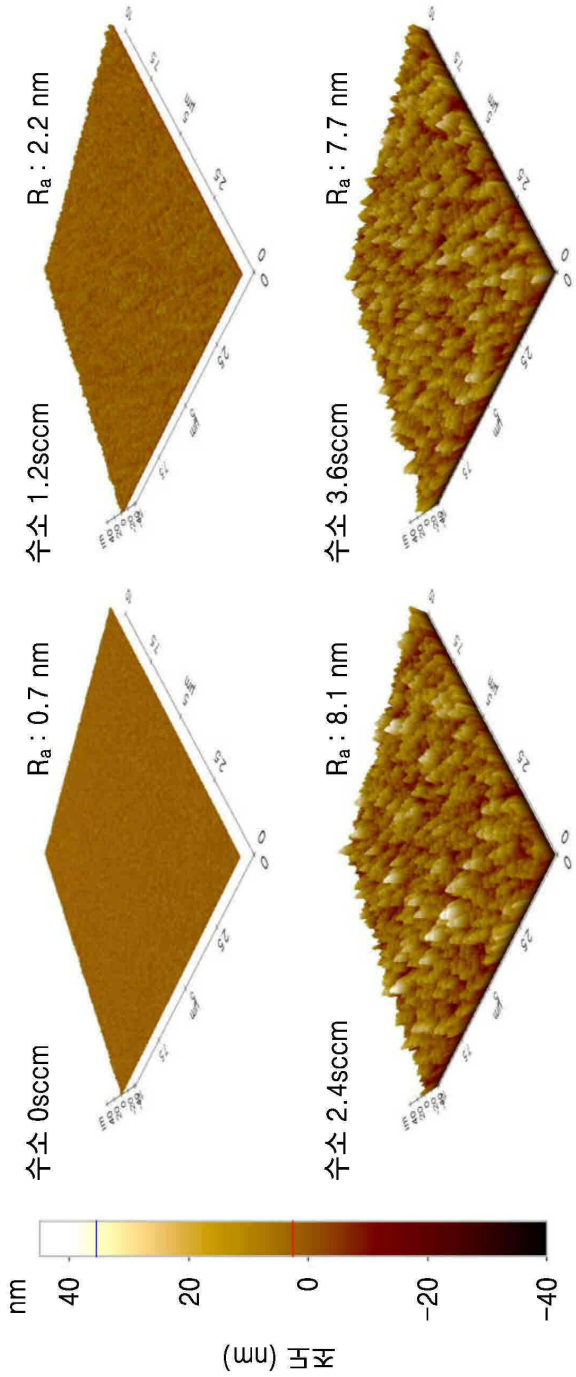
	R	G	B
평균 투과도 ($T_{avg,400-800nm}$ (%))	55.8	66.2	66.4

도면3

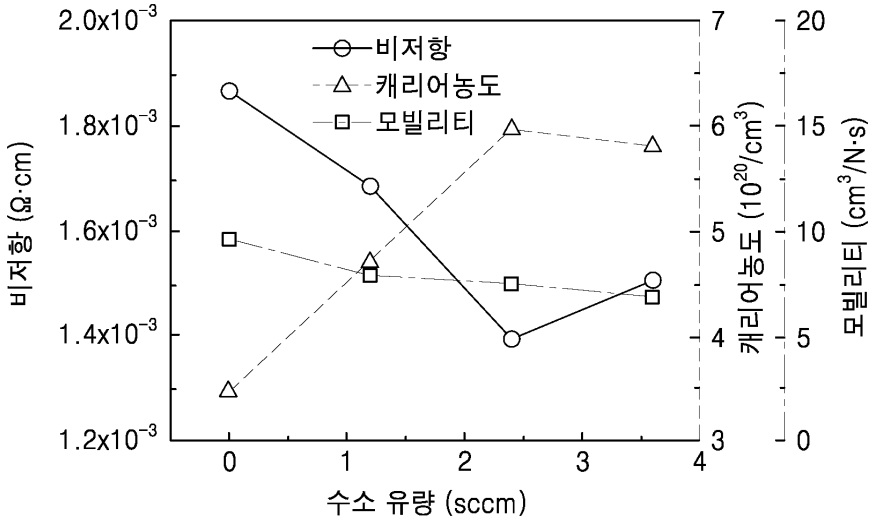


	R	G	B
평균 투과도 ($T_{avg,400-800nm}$ (%))	66.3	70.2	69.3

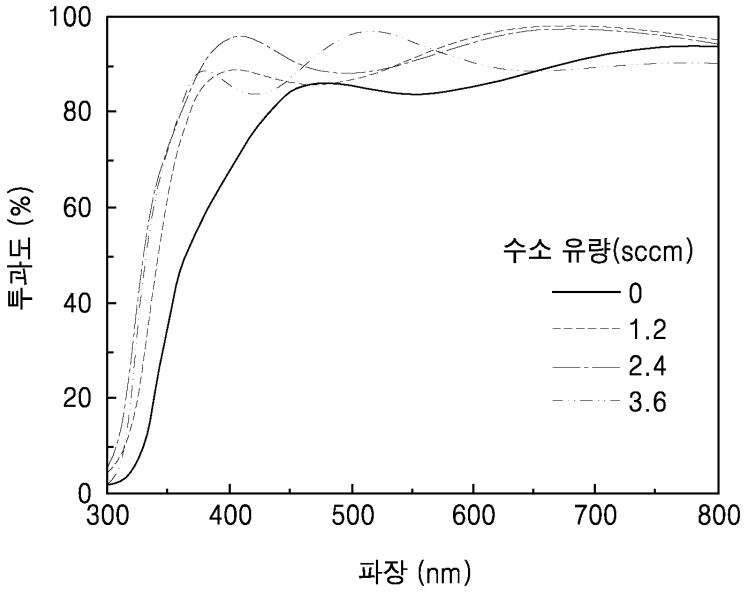
도면4


Ra : 2.2 nm
수소 1.2sccm
Ra : 7.7 nm
수소 3.6sccm
Ra : 0.7 nm
수소 0sccm
Ra : 8.1 nm
수소 2.4sccm
nm
40
20
0
-20
-40
높낮 (nm)

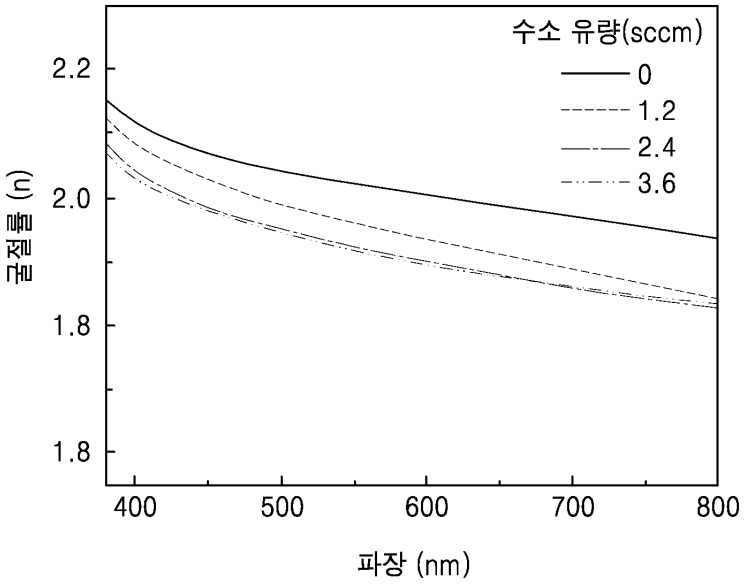
도면5


비저항
캐리어농도
모빌리티
비저항 (Ω·cm)
캐리어농도 (10^20/cm^3)
모빌리티 (cm^3/N·s)
수소 유량 (sccm)
2.0x10^-3
1.8x10^-3
1.6x10^-3
1.4x10^-3
1.2x10^-3
0
1
2
3
4
7
6
5
4
3
20
15
10
5
0

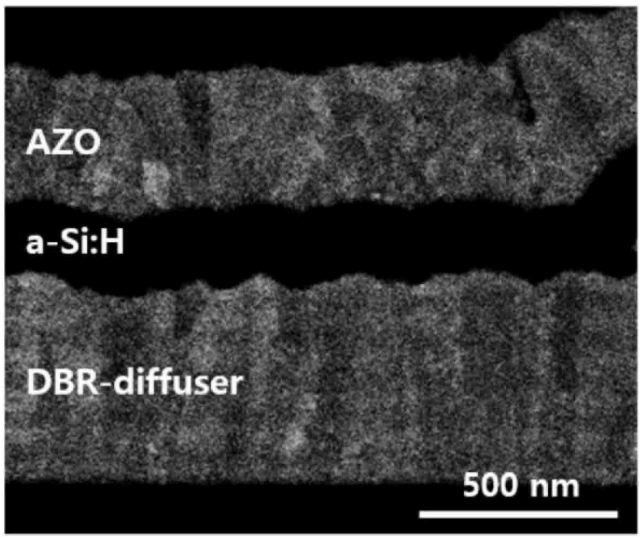
도면6


투과도 (%)
파장 (nm)
수소 유량(sccm)
0
1.2
2.4
3.6
100
80
60
40
20
0
300
400
500
600
700
800

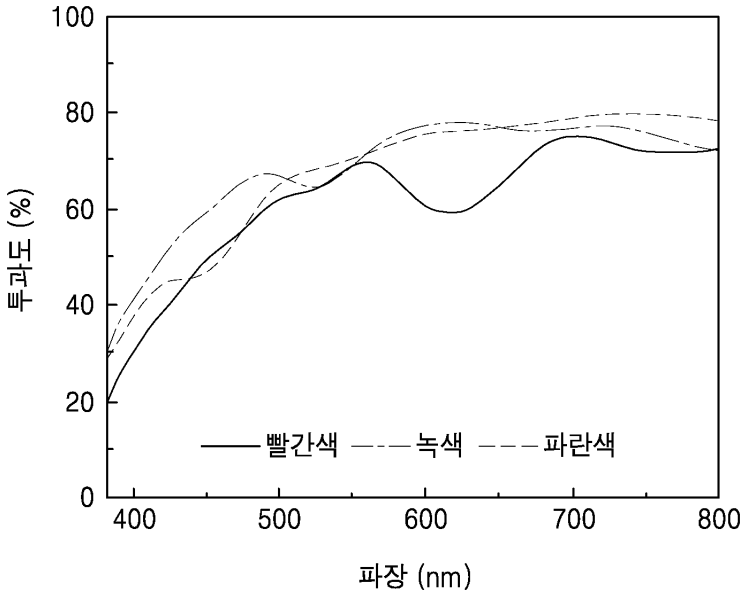
도면7


수소 유량(sccm)
0
1.2
2.4
3.6
굴절률 (n)
2.2
2.0
1.8
1.8
400
500
600
700
800
파장 (nm)

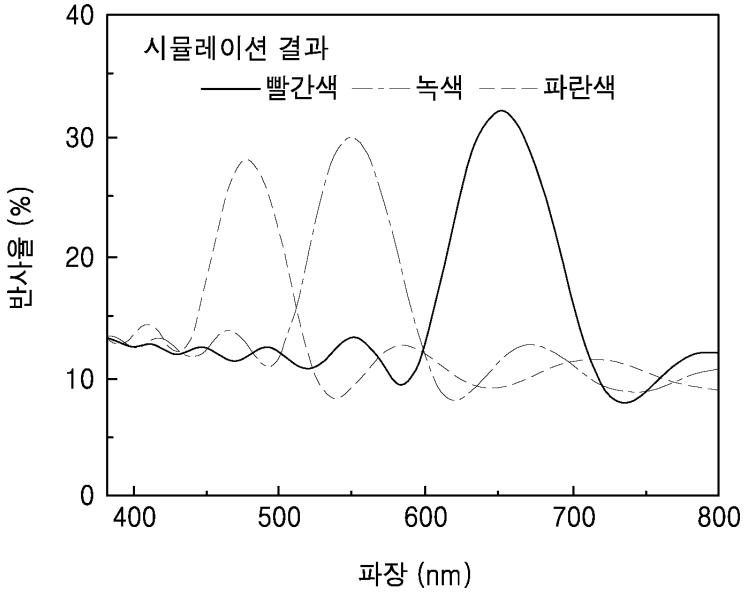
도면8


AZO
a-Si:H
DBR-diffuser
500 nm

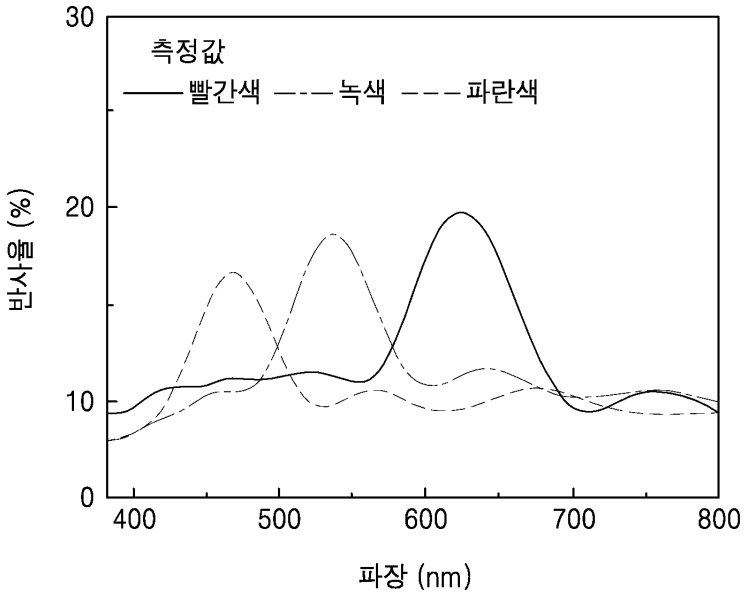
도면9


100
80
60
40
20
0
투과도 (%)
빨간색
녹색
파란색
400
500
600
700
800
파장 (nm)

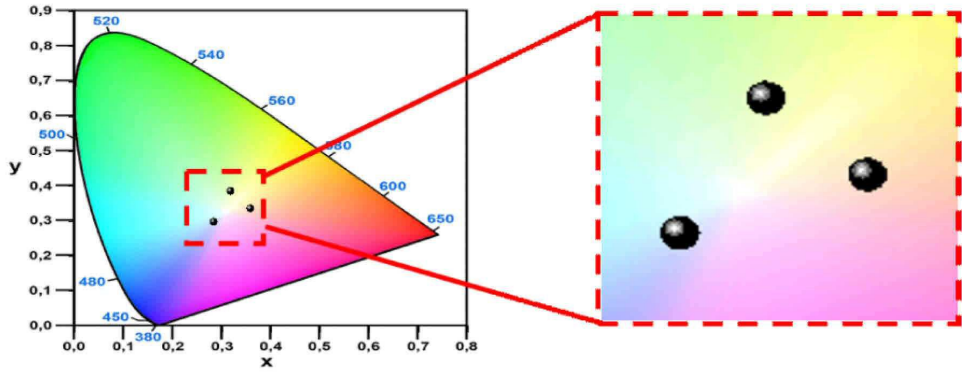
도면10


40
30
20
10
0
반사율 (%)
시뮬레이션 결과
빨간색
녹색
파란색
400
500
600
700
800
파장 (nm)

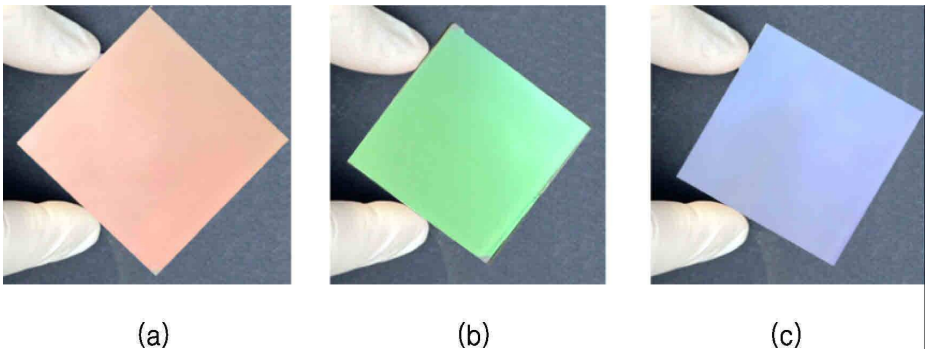
도면11



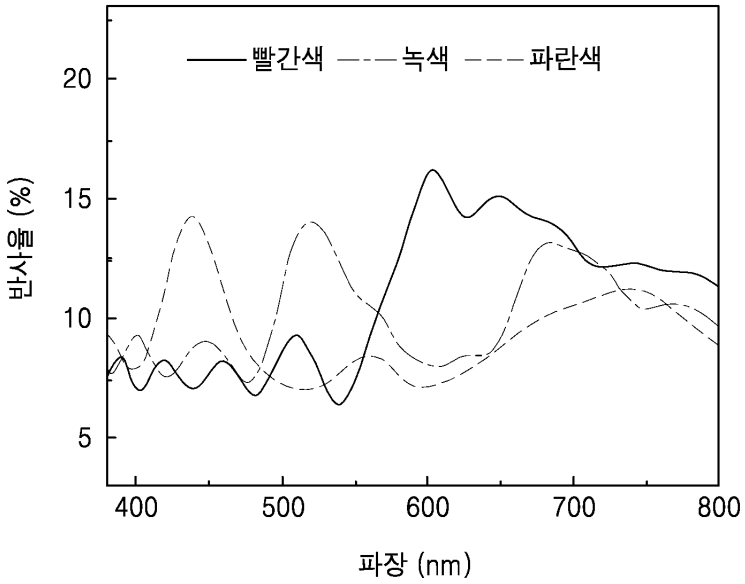
도면12



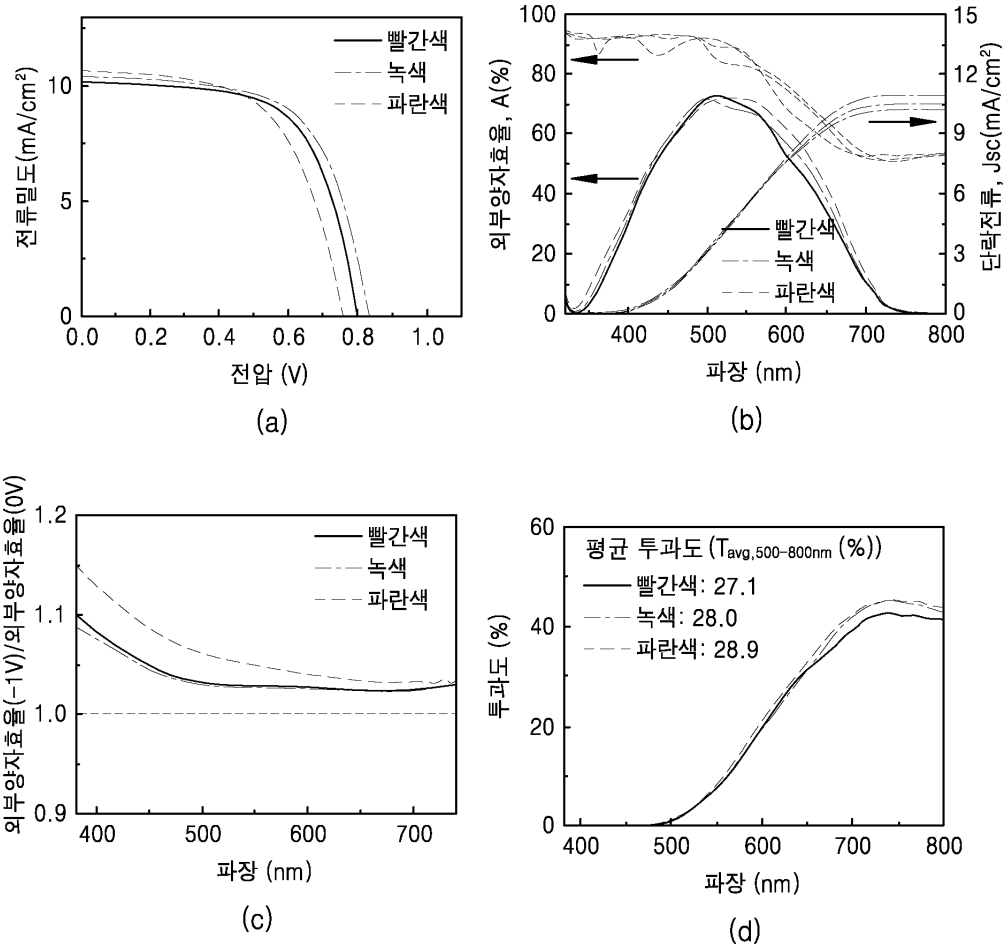
도면13



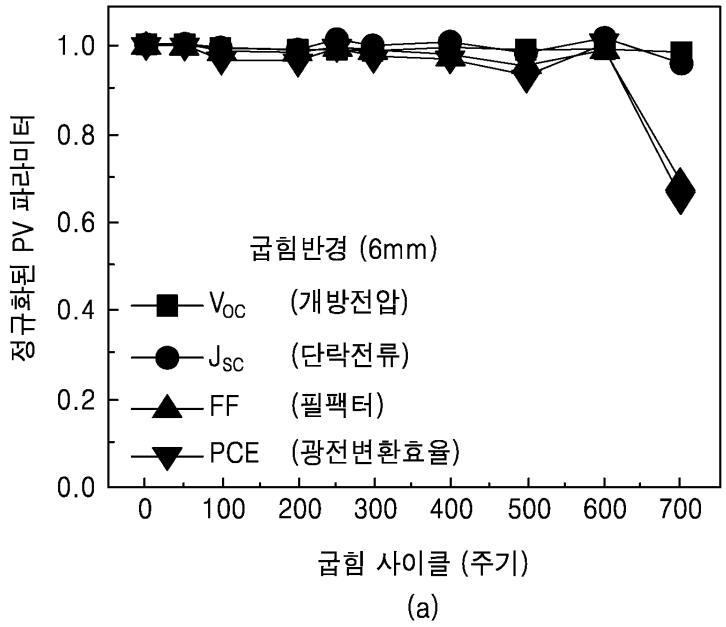
도면14


빨간색
녹색
파란색
반사율 (%)
파장 (nm)

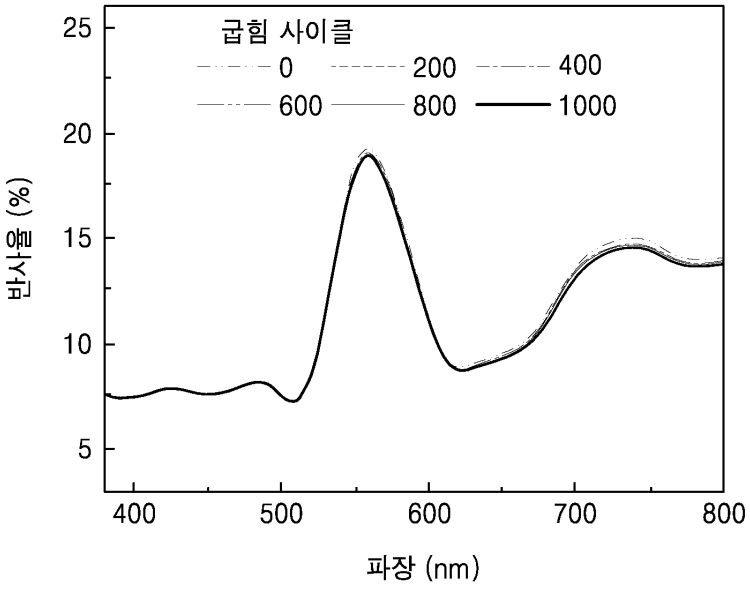
도면15


빨간색
녹색
파란색
전류밀도(mA/cm²)
전압 (V)
(a)
외부양자효율, A(%)
단락전류, Jsc(mA/cm²)
파장 (nm)
(b)
외부양자효율(-1V)/외부양자효율(0V)
파장 (nm)
(c)
평균 투과도 (Tavg,500-800nm (%))
빨간색: 27.1
녹색: 28.0
파란색: 28.9
투과도 (%)
파장 (nm)
(d)

도면16


정규화된 PV 파라미터
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
굽힘반경 (6mm)
VOC (개방전압)
JSC (단락전류)
FF (필팩터)
PCE (광전변환효율)
0
100
200
300
400
500
600
700
굽힘 사이클 (주기)

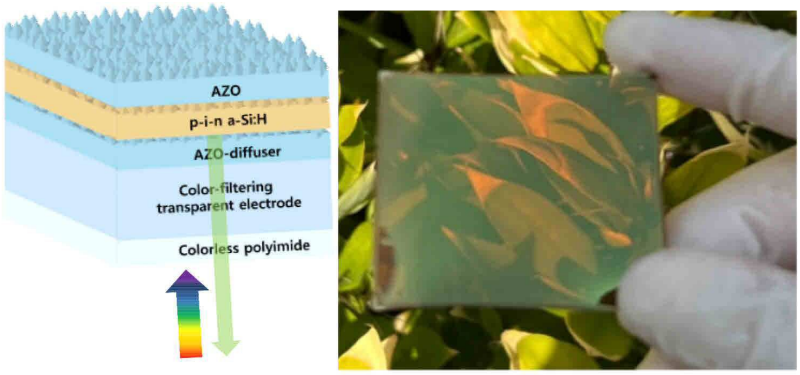
(a)


굽힘 사이클
0
200
400
600
800
1000
반사율 (%)
25
20
15
10
5
400
500
600
700
800
파장 (nm)

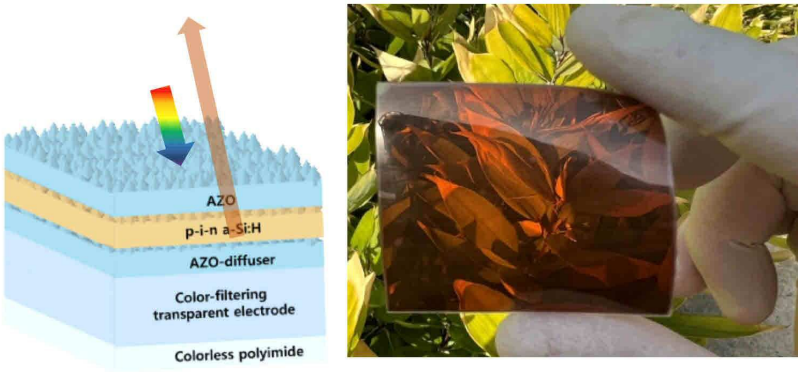
(b)

도면17

(a)


AZO
p-i-n a-Si:H
AZO-diffuser
Color-filtering
transparent electrode
Colorless polyimide

(b)


AZO
p-i-n a-Si:H
AZO-diffuser
Color-filtering
transparent electrode
Colorless polyimide