

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2014년 12월 24일 (24.12.2014)



(10) 국제공개번호
WO 2014/204233 A1

- (51) 국제특허분류:
B32B 15/08 (2006.01) *H01L 31/04* (2014.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2014/005419
- (22) 국제출원일: 2014년 6월 19일 (19.06.2014)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2013-0070032 2013년 6월 19일 (19.06.2013) KR
10-2014-0073217 2014년 6월 17일 (17.06.2014) KR
- (71) 출원인: 주식회사 엘지화학 (LG CHEM. LTD.)
[KR/KR]; 150-721 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 한희 (HAN, Hee); 305-738 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). 김경준 (KIM, Kyungjun); 305-738 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR).
- (74) 대리인: 김애라 (KIM, Aera); 135-918 서울시 강남구 테헤란로 322 동관 1207호, Seoul (KR).
- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO,

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

- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

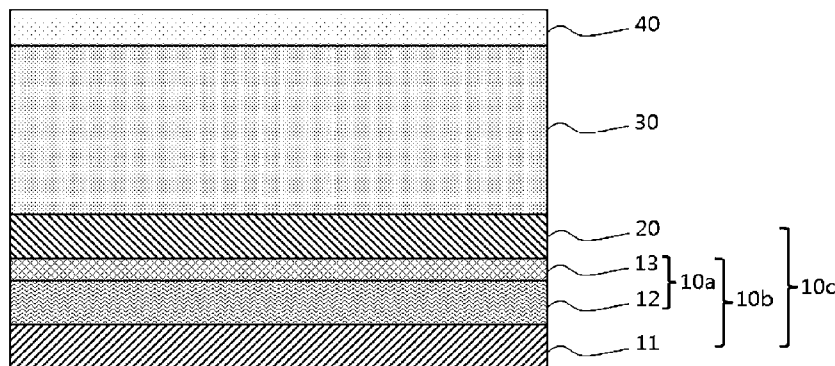
공개:

- 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))
- 청구범위 보정 기한 만료 전의 공개이며, 보정서를 접수하는 경우 그에 관하여 별도 공개함 (규칙 48.2(h))

(54) Title: LAMINATE AND THIN-FILM SOLAR CELL COMPRISING SAME

(54) 발명의 명칭: 적층체 및 이를 포함하는 박막형 태양전지

100



(57) Abstract: The present invention relates to a polyimide laminate provided with an alkali metal doped layer and a thin-film solar cell comprising same. Since the laminate has excellent durability and barrier properties and allows for a high-temperature process at a temperature of 550°C or more, it is possible to prepare a thin-film solar cell having improved energy conversion efficiency as well as flexibility.

(57) 요약서: 본 발명은 알칼리금속 도핑층을 구비하는 폴리이미드 적층체, 이를 포함하는 박막형 태양전지에 관한 것으로, 상기 적층체는 550°C 이상의 고온 공정이 가능하고, 내구성 및 배리어 특성이 우수하여 가요성과 함께 개선된 에너지 변환 효율을 갖는 박막형 태양전지의 제조가 가능하다.



WO 2014/204233 A1

명세서

발명의 명칭: 적층체 및 이를 포함하는 박막형 태양전지 기술분야

- [1] 본 발명은 적층체 및 이를 포함하는 박막형 태양전지에 관한 것으로, 보다 상세하게는 550°C 이상의 고온 공정이 가능하고, 내구성 및 배리어 특성이 우수하여 우수한 가요성과 함께 개선된 에너지 변환 효율을 갖는 박막형 태양전지의 제조가 가능한 폴리이미드 적층체 및 이를 포함하는 박막형 태양전지에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 구리·인듐·셀레늄(CIS)계 또는 구리·인듐·갈륨·셀레늄(CIGS)계 등의 화합물 반도체를 광흡수층으로 사용하는 박막형 태양전지는, 우수한 광전 변환 효율 특성과 함께, 광흡수층을 수백 나노미터 내지 수 마이크로미터 수준의 얇은 막으로 형성할 수 있어 종래 태양전지와 비교하여 재료 사용량을 대폭적으로 감소시킬 수 있기 때문에, 태양전지의 저비용화의 관점에서 주목 받고 있다.
- [3] 박막형 태양전지는 일반적으로 기판 상에 금속전극, 광흡수층 및 투명전극이 순차적으로 적층된 구조를 갖는다. 종래 박막형 태양전지의 기판으로는 소다라임 유리가 주로 사용되었으나, 최근 박막형 태양전지에 대한 가요성 요구가 증가함에 따라 가요성 필름이 기판으로 사용되고 있다. 이와 같이 가요성 필름을 기판으로 사용한 박막형 태양전지는 그 유연성과 경량성으로 인해 종래 유리 기판을 적용한 박막형 태양전지와 비교하여 응용범위가 넓고, 또 양산성이 우수한 롤투롤 방식에 의한 태양전지의 제조가 가능하다는 장점이 있다.
- [4] 가요성 필름 형성 재료로 최근에는 폴리이미드가 활발히 연구 개발되고 있다. 폴리이미드는 기계적 특성, 내열성, 내약품성, 전기 절연성 등이 우수하기 때문에, 반도체용 층간 절연막, 버퍼 코트, 플렉서블 인쇄 배선 회로용 기판, 액정 배향막 등 여러 가지 전자 디바이스나 광도파로용의 막에 널리 이용가능하다.
- [5] 그러나, 폴리이미드 기판의 경우 유리 기판을 사용한 박막형 태양전지에 비해 에너지 변환 효율이 낮고, 또 광흡수층에서의 결합 생성 방지를 위해서는 450°C 이상의 고온에서의 열처리 공정이 필수적이거나 폴리이미드의 경우 내열 온도가 약 450°C 정도이기 때문에 그 이상의 가열이 곤란하다. 만약 폴리이미드 기판을 이용한 박막형 태양전지의 제조시 500°C 이상의 고온에서의 열처리 공정을 실시할 경우 폴리이미드 기판이 휘거나 기계적 특성이 현저하게 열화되는 등의 문제가 있으며, 또 전극이나 광흡수층에 크랙이 발생하기 쉽다.
- [6] 이 같은 문제점을 해결하기 위하여, 기판 재료로서 폴리이미드 필름을 사용하여 박막형 태양전지를 제조하는 경우, 폴리이미드 필름의 배면에 배리어 필름을 붙이는 방법, 기판 재료로서 금속을 사용하는 방법, 가요성 기판에 요구되는 고투명성, 저열팽창성 및 높은 유리전이온도 조건을 충족할 수 있도록

선팅창 계수 및 인장 파단 강도 특성을 개선한 폴리이미드 필름을 기판으로 사용하는 방법 등 다양한 방법들이 제안되었다.

- [7] 그러나, 고온의 열처리에 견딜 수 있는 매우 높은 내열성과 치수 안정성을 갖는 폴리이미드 필름은 아직 개발되지 않은 실정이며, 또한 폴리이미드 필름의 배면에 배리어 층을 형성하는 방법은 고온에서의 열처리시 굽거나 절단되기 쉬운 문제점이 있다. 또 금속 기재층을 박막형 태양전지용 기판으로 사용하는 방법은, 태양전지의 제조시 500°C 이상의 고온 공정이 가능하고, 이로 인한 광흡수층에서의 결함 발생 억제가 가능하다는 장점이 있으나, 금속 기재층 표면의 러프니스가 크고, 금속에 잔류하는 불순물로 인해 태양전지의 에너지 변환 효율이 저하되는 문제가 있으며, 또한 모노리틱 공정 실시가 어렵고, 배리어 필름 형성 공정이 필수적으로 요구되는 문제점이 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [8] 본 발명의 목적은 박막형 태양전지의 제조시 550°C 이상의 고온 공정이 가능하고, 내구성 및 배리어 특성이 우수하여 가요성과 함께 개선된 에너지 변환 효율을 갖는 박막형 태양전지의 제조가 가능한 적층체 및 그 제조방법을 제공하는 것이다.
- [9] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 적층체를 포함하며, 우수한 가요성과 함께 개선된 에너지 변환 효율을 나타내는 박막형 태양전지를 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

- [10] 본 발명의 일 측면에 따른 적층체는, 폴리이미드층 및 상기 폴리이미드층의 일면에 위치하는 알칼리금속 도핑층(alkali metal-doped layer)을 포함하는 구조를 갖는다.
- [11] 상기 적층체는 금속 기재층을 더 포함하며, 상기 폴리이미드층은 상기 금속 기재층의 일면에 위치하는 것일 수 있다.
- [12] 상기 금속 기재층은 구리, 알루미늄, 티타늄, 니켈 또는 서스(SUS)를 포함하는 것일 수 있다.
- [13] 상기 금속 기재층은 100nm 내지 100 μ m의 두께를 갖는 것일 수 있다.
- [14] 상기 알칼리금속은 리튬, 나트륨, 칼륨, 루비듐 또는 세슘에서 선택되는 것일 수 있다.
- [15] 상기 알칼리금속은 폴리이미드 필름층 총 중량에 대하여 0.01 내지 5중량%로 도핑되는 것일 수 있다.
- [16] 상기 폴리이미드는 테트라카르복실산 이무수물과 다이아민의 중합에 의해 생성된 폴리아믹산을 이미드화 하여 제조된 것일 수 있다.
- [17] 상기 폴리이미드 필름층은 1 내지 60 μ m의 두께를 갖는 것일 수 있다.
- [18] 상기 적층체는 100 내지 500°C의 온도범위에서 15ppm/°C 이하의 열팽창계수를 가질 수 있다.

- [19] 또한, 상기 적층체는 550°C 이상의 유리전이온도를 가질 수 있다.
- [20] 또한, 상기 적층체는 폴리이미드 필름층 위에 위치하는 금속 전극층을 더 포함하는 것일 수 있다.
- [21] 상기 금속 전극층을 포함하는 적층체는 600°C 이상의 유리전이온도를 가질 수 있다.
- [22] 본 발명의 다른 측면에 따르면, 폴리이미드층을 형성하는 단계, 및
- [23] 상기 폴리이미드층의 일면에 알칼리금속 공급원을 포함하는 코팅층을 형성한 후 열처리하여 알칼리금속 도핑층을 형성하는 단계를 포함하는 적층체의 제조방법이 제공된다.
- [24] 상기 폴리이미드층은 금속 기재층의 일면에 형성되는 것일 수 있다.
- [25] 상기 폴리이미드층 형성 단계는 테트라카르복실산 이무수물 및 다이아민을 중합반응시켜 제조한 폴리아믹산을 포함하는 폴리이미드 바니쉬를 금속 기재층의 일면에 캐스팅한 후 이미드화 처리하거나, 또는 상기 폴리이미드 바니쉬를 이미드화 처리하여 제조한 폴리이미드 필름을 금속 기재층에 라미네이팅하여 실시되는 것일 수 있다.
- [26] 상기 알칼리금속 공급원은 리튬, 나트륨, 칼륨, 루비듐 또는 세슘에서 선택되는 알칼리금속 또는 이를 포함하는 화합물일 수 있다.
- [27] 상기 열처리는 80 내지 150°C에서 진행하는 소프트베이크 공정과 150 내지 500°C에서 진행하는 하드베이크 공정에 의해 실시되는 것일 수 있다.
- [28] 또한, 상기 알칼리금속 공급원을 포함하는 코팅층은 알칼리금속 공급원과 글리콜계 유기용매를 포함하는 알칼리금속 도핑액으로 코팅하여 형성되는 것일 수 있다.
- [29] 상기 알칼리금속 도핑액은 프로필렌 글리콜 모노메틸에테르 아세테이트 (PGMEA), 부틸아세테이트, 에틸락테이트 및 부틸락테이트로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 용매를 더 포함할 수 있다.
- [30] 상기 방법은 상기 알칼리금속 도핑층 위에 금속 전극층을 형성하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [31] 본 발명의 또 다른 일측면에 따르면, 전술한 적층체를 포함하는 박막형 태양전지가 제공된다.
- [32] 상기 박막형 태양전지는 금속 기재층; 상기 금속 기재층의 일면에 위치하는 폴리이미드층;
- [33] 상기 폴리이미드층 위에 위치하는 알칼리금속 도핑층; 상기 알칼리금속 도핑층 위에 위치하는 금속 전극층; 상기 금속 전극층 위에 위치하며, 화합물 반도체를 포함하는 광흡수층; 및 상기 광흡수층 위에 위치하는 투명전극층을 포함하는 것일 수 있다.
- [34] 상기 금속 전극층은 몰리브덴(Mo), 알루미늄(Al), 은(Ag), 금(Au), 백금(Pt), 니켈(Ni), 또는 구리(Cu)를 포함하는 것일 수 있다.
- [35] 상기 금속 전극층은 100nm 내지 1 μ m의 두께를 갖는 것일 수 있다.

[36] 상기 화합물 반도체는 (200) 우선 방향으로 배열된 결정구조를 갖는 것일 수 있다.

[37] 기타 본 발명의 구현예들의 구체적인 사항은 이하의 상세한 설명에 포함되어 있다.

발명의 효과

[38] 본 발명에 따른 적층체는 550°C 이상의 고온 공정이 가능하고, 내구성 및 배리어 특성이 우수하여 우수한 가요성과 함께 개선된 에너지 변환 효율을 갖는 박막형 태양전지의 제조가 가능하다,

[39] 또한 상기 적층체를 이용하여 박막형 태양전지를 제조하는 경우 550°C 이상에서의 고온 공정이 가능하고, 배리어 필름 형성 공정이 불필요하며, 모노리틱 제조 공정에 의해 박막형 태양전지를 제조할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[40] 도 1은 본 발명의 일 구현예에 따른 박막형 태양전지의 구조를 개략적으로 나타낸 단면 구조도이다.

[41] 도 2는 실시예 1에서 제조한 적층체 및 비교예 1의 폴리이미드 필름에 대한 열기계 분석(TMA) 결과를 나타낸 그래프이다.

[42] 도 3은 실시예 2의 단계 1에서 제조한 적층체, 비교예 1의 폴리이미드 필름, 그리고 비교예 2의 폴리이미드 필름-몰리브덴 금속 전극층의 적층체에 대한 TMA 결과를 나타낸 그래프이다.

[43] 도 4는 실시예 2에서 제조한 박막형 태양전지를 관찰한 사진이다.

[44] 도 5a는 실시예 2에서 제조한 박막형 태양전지의 단면을 관찰한 전계방사형 주사전자현미경(FE-SEM) 단면 사진이고, 도 5b는 상기 박막형 태양전지에서의 최상위층의 표면을 관찰한 FE-SEM 사진이다.

[45] 도 6a는 비교예 3에서 제조한 박막형 태양전지의 단면을 관찰한 FE-SEM 단면 사진이고, 도 6b는 상기 박막형 태양전지에서의 최상위층의 표면을 관찰한 FE-SEM 사진이다.

[46] 도 7은 실시예 2에서 제조한 박막형 태양전지의 전류-전압 특성을 평가한 결과를 나타낸 그래프이다.

[47] 도 8은 비교예 3에서 제조한 박막형 태양전지의 전류-전압 특성을 평가한 결과를 나타낸 그래프이다.

[48] 도 9는 실시예 1의 제조 과정 중, 알칼리금속 도핑액을 도포하고 하드베이크를 진행하여 알칼리금속 도핑층이 형성된 부분을 SEM/EDX를 사용해 분석한 결과를 나타내는 도면이다.

[49] 도 10 내지 12는 각각 실시예 2, 3 및 비교예 2의 제조 과정 중에 Mo층 증착에 의해, Mo/폴리이미드층을 형성하고 레이저 조사한 후 OM(Optical Microscope)로 관찰한 이미지이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [50] 본 발명은 다양한 변환을 가할 수 있고 여러 가지 실시예를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 상세한 설명에 상세하게 설명하고자 한다. 그러나, 이는 본 발명을 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변환, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다. 본 발명을 설명함에 있어서 관련된 공지 기술에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 흐릴 수 있다고 판단되는 경우 그 상세한 설명을 생략한다.
- [51] 본 명세서에서 층, 막, 필름, 기관 등의 부분이 다른 부분 '위에' 있다고 할 때, 이는 다른 부분 '바로 위에' 있는 경우뿐 아니라 그 중간에 또 다른 부분이 있는 경우도 포함한다. 반대로 층, 막, 필름, 기관 등의 부분이 다른 부분 '아래에' 있다고 할 때, 이는 다른 부분 '바로 아래에' 있는 경우뿐 아니라 그 중간에 또 다른 부분이 있는 경우도 포함한다.
- [52] 본 발명은 알칼리금속이 도핑층을 갖는 폴리이미드층을 포함하는 적층체를 제공한다.
- [53] 본 발명은 또한, 폴리이미드층을 형성하는 단계, 및 상기 폴리이미드층 위에 알칼리금속 공급원을 포함하는 코팅층을 형성한 후 열처리하여 알칼리금속 도핑층을 형성하는 단계를 포함하는 적층체의 제조방법을 제공한다.
- [54] 본 발명은 또한, 상기한 적층체를 포함하는 박막형 태양전지를 제공한다.
- [55] 이하, 발명의 구현예에 따른 적층체와 그 제조방법, 그리고 상기 적층체를 포함하는 박막형 태양전지에 대하여 보다 상세하게 설명한다.
- [56] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 폴리이미드층과 폴리이미드층의 일면에 형성된 알칼리금속 도핑층을 갖는 적층체가 제공된다.
- [57] 종래 박막형 태양전지에서 에너지 변환 효율을 증가시키기 위한 방법으로, 광흡수층내 포함되는 화합물 반도체의 결정성장을 촉진시킬 수 있는 알칼리금속의 공급원으로써 알칼리금속 성분을 포함하는 소다라임 기관을 사용하거나, 또는 기관으로서 가요성의 폴리머 재료나 금속 재료를 이용하는 박막형 태양전지의 경우에는 금속 전극에 알칼리 성분을 포함시키거나 또는 금속 전극층과 광흡수층 사이에 별도의 알칼리금속 공급층을 형성하였다. 이에 대해, 본 발명에서는 폴리이미드에 알칼리금속을 도핑함으로써, 별도의 알칼리금속 공급층 형성이 불필요하고, 또한 이후 광흡수층 형성을 위한 고온 열처리시 폴리이미드에 도핑된 알칼리금속 성분이 광흡수층으로 용이하게 확산될 수 있다. 그 결과 확산된 알칼리금속은 광흡수층내 화합물 반도체의 결정입자 성장 및 결정 배향성 배열을 촉진하여 광흡수층의 구조를 치밀화시키고, 결정립계 주변의 캐리어 공핍을 감소시켜, 광흡수층에서의 저항값 감소와 함께 전압을 증가시켜 태양전지의 에너지 변환 효율을 개선시킬 수 있다. 또한, 폴리이미드 필름층내 도핑에 의한 알칼리금속의 도입 방법은, 도핑되는 알칼리금속 양을 조절함으로써 광흡수층 내로 확산되는 알칼리금속의 양을 용이하게 제어할 수 있다.

- [58] 상기 폴리이미드에 도핑되는 알칼리금속은 구체적으로, 리튬, 나트륨, 칼륨, 루비듐 또는 세슘 등일 수 있으며, 이중에서도 광흡수층의 결정성 및 불순물로서의 활성화를 고려할 때 나트륨 또는 칼륨이 보다 바람직할 수 있다.
- [59] 또한, 상기 폴리이미드에 도핑되는 알칼리금속은 도핑량이 지나치게 적으면 광흡수층으로 확산되는 알칼리금속량이 적어 에너지 변환 효율 개선효과가 미미하고, 반면 알칼리금속의 도핑량이 지나치게 많으면 불순물로서 작용하여 오히려 전지 성능을 저하시킬 수 있다. 이에 따라 폴리이미드에 도핑되는 알칼리금속은 폴리이미드 필름 총 중량에 대하여 0.01 내지 5중량%의 양으로 포함되는 것이 바람직할 수 있다.
- [60] 또한 상기 폴리이미드 필름층에 있어서, 알칼리금속이 도핑되는 폴리이미드는 통상 박막형 태양전지에서 가요성 기판으로 사용되는 것이라면 특별한 제한없이 사용될 수 있다. 구체적으로는 테트라카르복실산 이무수물과 다이아민의 중합 반응 후 이미드화에 의해 제조된 것일 수 있다.
- [61] 상기와 같은 알칼리금속이 도핑된 폴리이미드 필름층은 1 내지 $60\mu\text{m}$, 혹은 10 내지 $30\mu\text{m}$ 의 두께를 갖는 것이 바람직할 수 있다.
- [62] 알칼리금속 도핑층은 10 내지 500nm, 혹은 50 내지 300nm, 혹은 100 내지 200nm의 두께를 갖는 것이 바람직할 수 있다.
- [63] 본 발명의 다른 구현예에 따르면, 금속 기재층, 상기 금속 기재층의 일면에 위치하는 폴리이미드층, 그 위에 형성된 알칼리금속 도핑층을 포함하는 폴리이미드 금속 적층체가 제공된다.
- [64] 상기한 폴리이미드 금속 적층체에 있어서, 금속 기재층은 가요성 필름인 폴리이미드 필름층의 배면에 위치하며, 폴리이미드 필름층에 대해 배리어 역할을 한다. 상기 금속 기재층은 구체적으로는 금속 포일(foil) 기판일 수 있다. 금속 포일 기판은 구리, 알루미늄, 티타늄, 니켈 또는 서스 기판을 사용할 수 있다.
- [65] 또한, 상기 금속 기재층은 폴리이미드 필름층에 대한 배리어 효과를 나타내기 위해서는 100nm 내지 $100\mu\text{m}$ 의 두께를 갖는 것이 바람직할 수 있다.
- [66] 상기한 바와 같이 금속 기재층-폴리이미드층-알칼리금속 도핑층이 순차적으로 적층된 다층 구조를 갖는 폴리이미드 금속 적층체는, 450°C 이상에서의 고온 공정이 어려운 폴리이미드 필름층의 배면에 금속 기재층을 형성함으로써, 구체적으로 상기 기판은 100 내지 550°C 의 온도범위에서 $15\text{ppm}/^{\circ}\text{C}$ 이하의 열팽창계수를 가지며, 550°C 이상, 바람직하게는 600°C 이상의 유리전이온도를 갖는 것일 수 있다. 이에 따라 박막형 태양전지의 제조시 550°C 이상의 고온 공정이 가능하며, 그 결과로 박막형 태양전지에 적용시 투명전극층 및 광흡수층에서의 결함 발생을 억제할 수 있다. 또한 상기 적층체는 폴리이미드 필름층에 알칼리금속을 도핑함으로써, 광흡수층으로의 알칼리금속 확산이 용이하고, 또한 그 확산량을 용이하게 제어할 수 있어, 태양전지의 에너지 변환 효율 증가 효과를 최대화할 수 있다.

- [67] 본 발명은 또한 상기한 적층체의 제조방법을 제공한다.
- [68] 상세하게는, 폴리이미드 금속 적층체는 폴리이미드층을 형성하는 단계(단계 1), 그리고 상기 폴리이미드층 위에 알칼리금속 공급원을 포함하는 코팅층을 형성한 후 열처리하여 알칼리금속 도핑층을 갖는 폴리이미드 필름층을 형성하는 단계(단계 2)를 포함할 수 있다.
- [69] 이하 각 단계별로 상세히 설명한다.
- [70] 단계 1은 기재층, 바람직하게는 금속 기재층의 일면에 폴리이미드층을 형성하는 단계이다.
- [71] 상기 폴리이미드층은 금속 기재층에 폴리이미드 전구체 및 유기용매를 포함하는 폴리이미드 바니쉬를 캐스팅한 후 이미드화 처리하여 폴리이미드층을 직접 형성하는 방법, 또는 별도로 폴리이미드 필름을 제조한 후 금속 기재층에 라미네이팅하는 방법으로 형성될 수 있다.
- [72] 먼저, 금속 기재층에 폴리이미드 바니쉬를 캐스팅하여 폴리이미드층을 형성하는 방법에 있어서, 상기 폴리이미드 바니쉬는 폴리이미드 전구체 및 유기용매를 포함하며, 필요에 따라 이미드화 촉매를 더 포함할 수도 있다.
- [73] 상기 폴리이미드 전구체는 폴리아믹산으로, 테트라카르복실산 이무수물과 다이아민을 용액 중합 등 통상의 폴리아믹산 중합방법에 따라 중합반응시킴으로써 제조될 수 있다. 구체적으로는 테트라카르복실산 이무수물과 다이아민을 N,N-디메틸아세트아미드(DMAc), N,N-디메틸포름아미드, 또는 N-메틸피롤리돈(NMP) 등과 같은 유기 용매 중에 중합반응시킴으로써 제조될 수 있다.
- [74] 상기한 폴리이미드 전구체의 제조시 사용가능한 테트라카르복실산 이무수물은 방향족, 지방족 또는 지환족 4가 유기기를 포함하는 테트라카르복실산 이무수물로, 구체적으로는 부탄테트라카르복실릭 다이엔하이드라이드, 펜탄테트라카르복실릭 다이엔하이드라이드, 헥산테트라카르복실릭 다이엔하이드라이드, 시클로펜탄테트라카르복실릭 다이엔하이드라이드, 바이시클로펜탄테트라카르복실릭 다이엔하이드라이드, 시클로프로판테트라카르복실릭 다이엔하이드라이드, 메틸시클로헥산테트라카르복실릭 다이엔하이드라이드, 3,3',4,4'-벤조페논테트라카르복실릭 다이엔하이드라이드, 3,4,9,10-페릴렌테트라카르복실릭 다이엔하이드라이드, 4,4'-술폰닐디프탈릭 다이엔하이드라이드, 3,3',4,4'-바이페닐테트라카르복실릭 다이엔하이드라이드, 1,2,5,6-나프탈렌테트라카르복실릭 다이엔하이드라이드, 2,3,6,7-나프탈렌테트라카르복실릭 다이엔하이드라이드, 1,4,5,8-나프탈렌테트라카르복실릭 다이엔하이드라이드, 2,3,5,6-피리딘테트라카르복실릭 다이엔하이드라이드, m-터페닐-3,3',4,4'-테트라카르복실릭 다이엔하이드라이드, p-터페닐-3,3',4,4'-테트라카르복실릭 다이엔하이드라이드,

4,4'-옥시디프탈릭다이엔하이드라이드, 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로-2,2-비스[(2,3 또는 3,4-디카르복시페녹시)페닐프로판 다이엔하이드라이드, 2,2-비스[4-(2,3- 또는 3,4-디카르복시페녹시)페닐]프로판 다이엔하이드라이드, 및

1,1,1,3,3,3-헥사플루오로-2,2-비스[4-(2,3- 또는 4-디카르복시페녹시)페닐]프로판 다이엔하이드라이드로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상일 수 있다.

[75] 또한 상기 폴리이미드 전구체의 제조시 사용가능한 다이아민은 방향족, 지방족 또는 지환족 2가 유기기와 함께, 상기 유기기에 결합되는 2개의 아미노기를 포함하는 화합물로서, 구체적으로는

2,2'-비스(트리플루오로메틸)-4,4'-다이아미노바이페닐, m-페닐렌다이아민,

p-페닐렌다이아민, m-자이릴렌다이아민, p-자이릴렌다이아민,

1,5-다이아미노나프탈렌, 3,3'-다이메틸벤지딘, 4,4'-(또는 3,4', 3,3', 2,4'- 또는

2,2')-다이아미노디페닐메탄, 4,4'-(또는 3,4', 3,3', 2,4'- 또는

2,2')-다이아미노디페닐에테르, 4,4'-(또는 3,4', 3,3', 2,4'- 또는

2,2')-다이아미노디페닐술파이드, 4,4'-(또는 3,4', 3,3', 2,4'- 또는

2,2')-다이아미노디페닐술폰,

1,1,1,3,3,3-헥사플루오로-2,2-비스(4-아미노페닐)프로판,

2,2-비스(4-(4-아미노페녹시)페닐)프로판, 4,4'-벤조페논다이아민,

4,4'-디-(4-아미노페녹시)페닐술폰, 3,3'-다이메틸-4,4'-다이아미노다이페닐메탄,

4,4'-디-(3-아미노페녹시)페닐술폰, 2,4-다이아미노톨루엔,

2,5-다이아미노톨루엔, 2,6-다이아미노톨루엔, 벤지딘, 4,4'-다이아미노터페닐,

2,5-다이아미노피리딘, 4,4'-비스(p-아미노페녹시)바이페닐, 및

헥사히드로-4,7-메탄노인다닐렌 다이메틸렌 다이아민으로 이루어지는

군으로부터 선택된 하나 이상일 수 있다. 이 중에서도 분자내 1개 이상의

수소원자가 탄소수 1 내지 10의 플루오르화알킬기로 치환된 다이아민이

폴리이미드 필름의 광투과도 개선 효과 면에서 보다 바람직할 수 있다.

[76] 본 발명에 있어서 바람직한 테트라카르복실산 이무수물으로는

바이페닐테트라카르복실릭 다이엔하이드라이드,

3,3',4,4'-벤조페논테트라카르복실릭 다이엔하이드라이드,

3,4,9,10-페릴렌테트라카르복실릭 다이엔하이드라이드,

4,4'-옥시디프탈릭다이엔하이드라이드 등을 예로 들 수 있고, 다이아민으로는

m-페닐렌다이아민, p-페닐렌다이아민, m-자이릴렌다이아민,

5-다이아미노나프탈렌, 3,3'-다이메틸벤지딘을 예로 들 수 있다.

[77] 상기 테트라카르복실산 이무수물과 다이아민의 중합반응은 무수 조건에서 실시될 수 있으며, 25 내지 50°C의 온도 범위에서 실시될 수 있다. 또한 제조되는 폴리이미드 전구체의 분자량은 중합반응시 사용되는 테트라카르복실산 이무수물과 다이아민의 반응비 조절을 통해 제어될 수 있다. 이에 따라 본 발명에서는 박막형 태양전지의 가요성 기판에 요구되는 광투과성, 열팽창 계수 및 유리 전이 온도 등의 물성적 요건을 충족하는 폴리이미드의 제조 측면에서

- 테트라카르복실산 이무수물 1몰에 대하여 다이아민을 0.8 내지 1.2 또는 0.9 내지 1.1의 몰비로 사용하는 것이 바람직할 수 있다.
- [78] 또한 상기 폴리이미드 바니쉬에 포함되는 유기용매는 앞서 폴리이미드 전구체의 제조시 중합 반응용 용매와 동일할 수 있다.
- [79] 또한, 상기 폴리이미드 바니쉬에 선택적으로 포함되는 이미드화 촉매는 구체적으로 1,2-디메틸이미다졸, N-메틸이미다졸, N-벤질-2-메틸이미다졸, 2-메틸이미다졸, 2-에틸-4-메틸이미다졸, N-벤질-2-메틸이미다졸, 또는 5-메틸벤즈이미다졸 등의 이미다졸계; 이소퀴놀린 등의 퀴놀린계; 또는 3,5-디메틸피리딘, 3,4-디메틸피리딘, 2,5-디메틸피리딘, 2,4-디메틸피리딘, 또는 4-n-프로필피리딘 등의 피리딘계 화합물 등일 수 있다. 상기 이미드화 촉매는 폴리이미드 바니쉬 중에 촉매량으로 포함될 수 있다.
- [80] 또한 상기 캐스팅법에 의한 폴리이미드 필름의 제조시, 상기한 구성을 갖는 폴리이미드 바니쉬를 금속 기재층에 캐스팅한 후, 폴리이미드 바니쉬내 유기용매를 제거하기 위한 건조 공정이 실시될 수 있다. 이때 건조 공정은 바람직하게는 140°C 이하의 온도에서 실시될 수 있다.
- [81] 상기 캐스팅 공정의 완료 후 금속 기재층위에 필름상으로 존재하는 폴리이미드 바니쉬에 대해 이미드화 처리를 함으로써 폴리이미드 필름을 제조할 수 있다.
- [82] 상기 이미드화 처리는 화학적 이미드화 또는 열 이미드화 등 통상의 폴리이미드 제조를 위한 이미드화 방법에 따라 실시될 수 있다. 일례로 열 이미드화 처리는, 필름상의 폴리이미드 바니쉬를 80 내지 350°C의 온도로 가열처리함으로써 실시될 수 있다.
- [83] 또 다른 방법으로 폴리이미드 필름을 라미네이팅하는 방법은, 테트라카르복실산 이무수물과 다이아민을 용매중에서 반응시켜 폴리이미드 전구체인 폴리아믹산과 용매를 포함하는 폴리이미드 바니쉬를 제조하고, 이를 이형필름에 도포한 후, 이미드화 처리하여 폴리이미드 필름을 제조하고, 그리고 상기 제조된 폴리이미드 필름을 이형필름으로부터 분리하여 금속 기재층에 라미네이팅하는 단계를 포함하는 제조방법에 따라 실시될 수 있다.
- [84] 상기 라미네이팅 방법에 의한 폴리이미드 필름층 형성시 사용가능한 테트라카르복실산 이무수물, 다이아민 및 용매는 앞서 설명한 바와 동일하며, 또한 상기 폴리이미드 필름 형성에 사용가능한 이형필름으로는 폴리이미드 필름에 대해 우수한 박리성을 가지며, 통상 폴리이미드 필름의 형성시 이형필름으로서 사용되는 것이라면 특별한 한정없이 사용할 수 있다.
- [85] 상기 도포 공정은 통상의 도포 방법에 따라 실시될 수 있으며, 구체적으로는 스핀코팅법, 바코팅법, 롤코팅법, 에어-나이프법, 그라비아법, 리버스 롤법, 키스 롤법, 닥터 블레이드법, 스프레이법, 캐스팅법, 침지법 또는 솔질법 등이 이용될 수 있다.
- [86] 상기 이미드화 처리 공정은 앞서 설명한 바와 동일하다.
- [87] 또한 상기 이형필름 위에 형성된 폴리이미드 필름의 분리 및 금속 기재층에의

라미네이팅 공정은, 상기에서 제조된 폴리이미드 필름에 있어서 이형필름이 형성되지 않는 면 측에 금속 기재층을 위치시킨 후 열전사 등의 전사 공정을 통해 금속 기재층에 라미네이팅시킬 수도 있다.

[88] 단계 2는 상기 단계 1에서 제조된 폴리이미드 필름층 위에 알칼리금속 공급원을 포함하는 코팅층을 형성한 후 열처리하여 알칼리금속 도핑층을 형성하는 단계이다.

[89] 상세하게는 알칼리금속 공급원 및 용매를 포함하는 알칼리금속 도핑용 조성물을 폴리이미드 필름 위에 도포한 후 열처리함으로써 형성할 수 있다.

[90] 상기 알칼리금속 도핑용 조성물에 있어서, 알칼리금속 원료 물질은 알칼리금속을 제공할 수 있는 물질로서, 구체적으로는 알칼리금속 또는 이를 포함하는 산화물, 염화물, 수산화물, 탄산화물, 수소화물, 규산화물 또는 기타 염 등일 수 있다. 상기 알칼리금속은 리튬, 나트륨, 칼륨, 루비듐, 또는 세슘 등일 수 있으며, 광흡수층의 결정성 및 불순물로서의 활성화 등을 고려하여 나트륨이 보다 바람직할 수 있다. 일례로 알칼리금속으로서 나트륨을 포함하는 원료물질로는 나트륨(Na), 소듐실리케이트(Na_2SiO_3), 수산화나트륨(NaOH), 염화나트륨(NaCl), 탄산나트륨(NaCO_3), 소듐보로하이드라이드(NaBH_4), 소듐 나이트라이트(NaNO_2), 소듐 나이트레이트(NaNO_3)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 나트륨 함유 화합물을 들 수 있으며, 이외에도 다양한 나트륨 함유 화합물을 사용할 수 있음은 물론이다.

[91] 이 중에서도, 소듐 실리케이트를 사용할 경우, 상술한 알칼리금속 공급원 함유층을 기판 상에 형성시키면서, 이와 함께 실리케이트로부터 유래한 SiO_x 막을 기판 상에 형성시킬 수 있다. 다시 말해서, 이러한 소듐 실리케이트를 함유한 알칼리금속 도핑용 조성물로 알칼리금속 공급원 함유층을 기판 상에 형성한 후, 후속 CIS계 태양전지 제조 공정을 진행하는 경우, 알칼리금속의 확산에 따른 효율 향상을 가져올 수 있을 뿐 아니라, 예를 들어, 상기 알칼리금속 공급원 함유층 내에 상기 실리케이트에 대한 열처리로 인해 기판 상에 SiO_x 막을 형성시킬 수 있다.

[92] 통상 CIS계 태양전지 제조 공정에는 포토리소그래피 공정이 아닌 레이저 조사를 통한 패터닝 공정이 포함되는데, 상기 SiO_x 막이 형성됨에 따라 레이저 조사시에 기판이 손상을 받는 것을 줄일 수 있으며, 기타 상기 CIS계 태양전지에 포함되는 Mo 함유 배면 전극층 또는 CIS 함유층 등의 각 층들이 손상되는 것 역시 줄일 수 있다. 더구나, 상기 SiO_x 막의 형성에 의해 절연 특성, 또는 화학적, 물리적 내성이 보다 향상될 수 있다. 특히, 이러한 특성의 향상 및 기판의 보호 효과는 유연 기판을 갖는 태양전지의 제조시에 더욱 크게 나타날 수 있다.

[93] 또한 상기 알칼리금속 도핑용 조성물에 있어서, 용매로는 알칼리금속 공급원을 용해할 수 있는 것이라면 제한없이 사용될 수 있으며, 구체적으로 에탄올 등의 알코올, 물(H_2O), 아민, 프로필렌글리콜과 같은 글리콜계 용매 또는 기타 극성 용매를 사용할 수 있다.

- [94] 일 구현예의 알칼리금속 도핑용 조성물은 상술한 알칼리금속 공급원과 함께 글리콜계 유기 용매를 포함한다. 상기 도핑액 조성물이 물 등의 수계 용매가 아닌 유기 용매를 포함함에 따라, 유리 기판 또는 폴리이미드 기판 등 유기계 수지 기판 등에 대한 우수한 젖음성을 나타내어 기판 상에 균일하게 코팅될 수 있다. 따라서, 스핀 코팅 등과 같이 액상의 조성물을 도포하는 일반적인 방법으로 상기 알칼리금속 도핑용 조성물을 기판 상에 도포하여 알칼리금속 공급원 함유층을 균일하게 도포 및 형성할 수 있고, 이를 이용해 알칼리금속을 균일하게 기판에 도핑 및 CIS 함유층 등으로 확산시켜 보다 균일하고도 우수한 효율을 갖는 태양전지의 제조가 가능해진다.
- [95] 또한, 이러한 유기 용매 중에서도 글리콜계 유기 용매를 사용함에 따라, 알칼리금속 공급원을 적절히 용해시켜 균일하고도 양호한 알칼리금속 공급원 함유층을 형성할 수 있다. 이에 비해, 다른 종류의 유기 용매를 사용할 경우, 알칼리금속 공급원을 잘 용해시킬 수 없다.
- [96] 상기 글리콜계 용매로는 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 디프로필렌글리콜, 부틸렌글리콜, 2,3-디부틸렌글리콜 및 글리세롤로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 사용할 수 있으며, 이들 중에 선택된 2종 이상의 혼합 용매를 사용할 수도 있음은 물론이다. 다만, 상기 알칼리금속 공급원에 대한 우수한 용해도 등을 고려하여 상기 프로필렌글리콜을 보다 적절히 사용할 수 있다.
- [97] 한편, 상술한 알칼리금속 도핑용 조성물은 상술한 글리콜계 용매에 더하여, 프로필렌 글리콜 모노메틸에테르 아세테이트 (PGMEA), 부틸아세테이트, 에틸라테이트 및 부틸라테이트로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 추가 용매를 더 포함할 수 있다. 이러한 추가적인 용매의 사용에 따라, 상기 알칼리금속 도핑용 조성물의 코팅성을 더욱 향상시킬 수 있다.
- [98] 상기 알칼리금속 공급원은 폴리이미드 필름층에 도핑되는 알칼리금속의 도핑량을 고려한 함량으로 알칼리금속 도핑용 조성물 중에 포함될 수 있다.
- [99] 상기 알칼리금속 도핑용 조성물은 적절한 알칼리금속 확산 및 균일하고도 양호한 알칼리금속 공급원 함유층의 형성 등의 측면에서, 상술한 알칼리금속 공급원 약 0.1 내지 10 중량%, 혹은 약 0.1 내지 5 중량%, 혹은 약 0.1 내지 3 중량%와, 글리콜계 유기 용매 약 90 내지 99.9 중량%, 혹은 약 95 내지 99.9 중량%, 혹은 약 97 내지 99.9 중량%를 포함할 수 있다. 그리고, 상기 글리콜계 유기 용매에 더하여, 상기 추가 용매를 더 포함할 경우, 상기 알칼리금속 도핑용 조성물은 상술한 알칼리금속 공급원 약 0.1 내지 10 중량%, 혹은 약 0.1 내지 5 중량%, 혹은 약 0.1 내지 3 중량%와, 글리콜계 유기 용매 약 35 내지 65 중량%, 혹은 약 45 내지 60 중량%, 혹은 약 47 내지 55 중량%와, 상기 추가 용매 30 내지 60중량%, 혹은 약 37 내지 54 중량%, 혹은 약 40 내지 52 중량%를 포함할 수 있다. 다만, 이러한 각 성분의 함량 범위는 상술한 범위에 한하지 않으며, 태양전지의 종류 등에 따라 적절한 알칼리금속의 확산 정도 등을 고려하여

적절한 범위로 조절될 수 있다.

- [100] 상술한 일 구현예의 알칼리금속 도핑용 조성물을 사용하여, 스핀 코팅과 같이 액상 조성물을 도포하는 비진공 공정 등을 통해 보다 용이하게 기판 상에 알칼리금속 공급원 함유층을 양호하게 형성할 수 있다. 상기 알칼리금속 도핑용 조성물의 도포 공정은 앞서 설명한 바와 동일한 방법들을 이용하여 실시될 수 있다.
- [101] 이의 형성 후, 통상적인 공정으로 CIS계 태양전지를 제조함에 따라, 보다 우수한 효율을 갖는 태양전지를 용이하게 제공할 수 있다. 또한, 알칼리금속의 확산 정도 또한 용이하게 조절할 수 있게 되고, 최근에 요구되는 유연 기판을 갖는 CIS계 태양전지의 제조에 있어서도 바람직하게 적용될 수 있다.
- [102] 상술한 알칼리금속 도핑용 조성물을 공정에 적용할 수 있는 CIS계 태양전지로는 CIS 태양전지, CGS 태양전지 또는 CIGS 태양전지 등과 같이, 일반적으로 CIS계 박막 태양전지의 범주에 속하는 것으로 알려진 임의의 태양전지를 들 수 있다.
- [103] 상기 알칼리금속 도핑용 조성물의 도포 후 열처리 공정은 알칼리금속 도핑용 조성물내 포함된 용매를 제거하는 동시에 알칼리금속 성분만이 남도록 하는 온도에서 실시될 수 있다.
- [104] 열처리 공정은 예를 들어, 약 80 내지 150°C에서 진행하는 소프트베이킹 공정 및 약 150 내지 500°C에서 진행하는 하드베이킹 공정에 의해 실시될 수 있다. 이러한 열처리에 의해 알칼리금속 공급원 함유층으로부터 알칼리금속이 기판으로 확산되어 알칼리금속 도핑층이 형성될 수 있다.
- [105] 이 같은 열처리 공정의 결과로, 알칼리금속 성분들만이 폴리이미드 필름에 도핑된 형태로 남게 된다.
- [106] 본 발명은 또한 상기한 제조방법에 따라 제조된 적층체를 포함하는 박막형 태양전지를 제공한다.
- [107] 도 1은 본 발명의 일 구현예에 따른 박막형 태양전지의 구조를 개략적으로 나타낸 구조도이다. 상기 도 1은 본 발명을 설명하기 위한 일례일 뿐 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.
- [108] 도 1을 참조하여 보다 상세히 설명하면, 상기 박막형 태양전지(100)는 폴리이미드 필름층(12)과 알칼리금속 도핑층(13)을 갖는 적층체(10a)를 포함하는 구조를 갖는다. 또한 상기 태양전지(100)는 금속기재층(11); 상기 금속 기재층(11)의 일면에 위치하는 폴리이미드 필름층(12); 알칼리금속 도핑층(13); 을 포함하는 적층체(10b)를 포함하는 구조를 가질 수 있다. 또한 적층체는 금속전극층(20)이 추가로 형성된 구성(10c)을 가질 수도 있다.
- [109] 구체적으로, 본 발명의 일 구현예에 따른 박막형 태양전지(100)는 금속 기재층(11); 상기 금속 기재층(11)의 일면에 위치하는 폴리이미드 필름층(12); 알칼리금속 도핑층(13); 상기 알칼리금속 도핑층(13) 위에 위치하는 금속 전극층(20); 상기 금속 전극층(20) 위에 위치하며, 화합물 반도체를 포함하는

광흡수층(30), 그리고 상기 광흡수층(30) 위에 위치하는 투명전극층(40)을 포함할 수 있다.

- [110] 상기에서 금속 전극층(20)은 통상 박막형 태양전지에서 금속 전극(또는 배면 전극)의 역할을 하는 것으로, 통상 박막형 태양전지에서 금속 전극으로 사용되는 금속이라면 특별한 제한없이 사용할 수 있다. 구체적으로는 상기 금속 전극층(20)은 몰리브덴(Mo), 알루미늄(Al), 은(Ag), 금(Au), 백금(Pt), 니켈(Ni), 또는 구리(Cu) 등을 포함할 수 있으며, 이중에서도 높은 전기전도도를 가지며, 광흡수층과의 오믹 접촉(ohmic contact) 및 Se 분위기하에서 우수한 고온 안정성을 갖는 몰리브덴이 바람직할 수 있다.
- [111] 또한, 상기 금속 전극층(20)은 전지특성 면에서의 개선 효과를 고려할 때, 100nm 내지 1 μ m의 두께를 갖는 것이 바람직할 수 있다.
- [112] 상기에서 광흡수층(30)은 화합물 반도체를 포함하며, 투명전극층(40)을 투과한 태양광을 흡수하여 전자-정공 쌍을 형성하고, 전자와 정공을 각각 다른 전극으로 전달하여 전류를 발생시키는 역할을 한다.
- [113] 구체적으로 상기 화합물 반도체는 IB족(11족)원소-III족(13족)원소-VIA족(16족)원소의 화합물 반도체, IIB족(12족)원소-VIA족(16족)원소의 화합물 반도체 및 IIB족(12족)원소-VA족(15족)원소의 화합물 반도체로 이루어진 군에서 선택되는 것일 수 있으며, 이때, 상기 IB족 원소는 구리(Cu)일 수 있고, 상기 IIB족 원소는 카드뮴(Cd)일 수 있으며, 상기 III족 원소는 알루미늄(Al), 갈륨(Ga) 또는 인듐(In)일 수 있고, 상기 VIA족 원소는 황(S), 셀레늄(Se) 또는 텔루륨(Te)일 수 있으며, 상기 VA족 원소는 인(P)일 수 있다.
- [114] 보다 구체적으로, 상기 화합물 반도체는 CuInS_2 , CuInSe_2 , $\text{CuIn}(\text{Se}_{1-x}\text{S}_x)_2$ ($0 < x < 1$), $\text{Cu}(\text{In}_{1-y}\text{Ga}_y)\text{S}_2$ ($0 < y < 1$), $\text{Cu}(\text{In}_{1-y}\text{Ga}_y)\text{Se}_2$ ($0 < y < 1$), $\text{Cu}(\text{In}_{1-y}\text{Ga}_y)\text{S}_2(\text{Se}_{1-x}\text{S}_x)_2$ ($0 < x < 1, 0 < y < 1$), CuGaS_2 , CuGaSe_2 , $\text{CuGa}(\text{Se}_{1-x}\text{S}_x)_2$ ($0 < x < 1$), CdTe 및 Zn_3P_2 로 이루어진 군에서 선택되는 것일 수 있으며, 이중에서도 CuInSe_2 , $\text{Cu}(\text{In}_{1-y}\text{Ga}_y)\text{Se}_2$ ($0 < y < 1$), CuGaSe_2 , 및 $\text{Cu}(\text{In}_{1-y}\text{Ga}_y)\text{Se}_2$ ($0 < y < 1$)로 이루어진 군에서 선택되는 것이 보다 바람직할 수 있다.
- [115] 또한 상기 광흡수층(30)은 상기한 반도체 화합물중 단일 반도체 화합물을 포함하는 단일막 구조를 포함할 수도 있고, 또는 이종의 반도체 화합물을 포함하는 2층 이상의 다층막 구조를 포함할 수도 있다.
- [116] 상기 광흡수층(30)은 0.1 내지 900 μ m의 두께를 가질 수 있으며, 상기 범위의 두께를 가질 경우 광흡수층(30)에서의 광손실을 최소화하여 에너지 변환 효율을 향상시킬 수 있다.
- [117] 상기 투명전극층(40)은 태양광이 입사되어 투과되는 전극으로, 광투과도의 저하를 방지하고 비저항이 낮으며 표면거칠기가 양호한 물질이라면 특별한 제한없이 사용될 수 있다. 구체적으로는 인듐 틴 옥사이드(ITO), 플루오린 틴 옥사이드(FTO), 인듐 징크 옥사이드(IZO), $\text{ZnO}-(\text{Ga}_2\text{O}_3 \text{ 또는 } \text{Al}_2\text{O}_3)$, 주석계

산화물(TO), 안티몬 틴 산화물(ATO), 아연 산화물, 알루미늄 도핑된 아연 산화물, CdO, CdSnO₄ 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 투명 전도성 금속 산화물이 사용될 수 있다. 또한, 상기 투명전극층(40)은 상기 전도성 금속 산화물의 단일막 또는 다층막으로 이루어질 수도 있다.

[118] 상기 투명전극층(40)은 광흡수층(30)과 접하는 투명전극층(40) 면의 반대측에 투명전극에 대한 지지체로서 투명기판(미도시)을 더 포함할 수도 있다. 상기 투명기판으로는 외부광의 입사가 가능하도록 투명성을 갖는 물질이라면 특별한 제한없이 사용될 수 있다. 구체적으로는 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌 나프탈레이트, 폴리카보네이트, 폴리프로필렌, 폴리이미드, 트리아세틸 셀룰로오스 또는 이들의 공중합체 등의 플라스틱; 또는 유리 등이 사용될 수 있다. 또한 상기 투명기판은 티타늄(Ti), 인듐(In), 갈륨(Ga) 및 알루미늄(Al)으로 이루어진 군에서 선택된 물질로 도핑될 수 있다.

[119] 또한, 상기 광흡수층과 투명전극층 사이의 일함수 차이와 격자상수 차이를 완화하여 정공 및 전자의 이동을 원활히 하기 위하여, 상기 투명전극층(40)과 광흡수층(30)사이에 버퍼층(미도시)이 위치할 수도 있다. 상기 버퍼층으로는 n 타입 반도체가 사용될 수 있으며, 구체적으로는 CdS, ZnS, ZnSe, In₂O₃ 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 화합물이 사용될 수 있다.

[120] 본 발명은 또한 상기와 같은 구조를 갖는 박막형 태양전지의 제조방법을 제공한다.

[121] 상세하게는 상기 박막형 태양전지의 제조방법은 기판을 제조하는 단계, 및 상기 기판 위에 금속 전극층, 광흡수층 및 투명전극층을 순차적으로 형성하는 단계를 포함한다.

[122] 상기 기판의 제조 단계는 앞서 설명한 폴리이미드 금속 적층체의 제조방법에 따라 실시될 수 있다.

[123] 상기 금속 전극층 형성 공정은 스퍼터링법, 진공증착법, 또는 슬러리 코팅법 등 통상의 금속 전극층 형성 방법에 따라 실시될 수 있다. 일례로 스퍼터링법에 의해 금속 전극층을 형성하는 경우, 금속 전극층 형성 재료로서 몰리브덴을 스퍼터링 시스템을 이용하여 아르곤(Ar), 네온(Ne), 또는 제논(Xe) 등의 플라즈마 가스 중에서 증착시킬 수 있다. 이때 스퍼터링 시스템내 온도 및 압력은 25 내지 120°C 그리고 3 내지 10mtorr로 유지하는 것이 바람직하고, 또한 직류 전원(DC power)은 150 내지 200W인 것이 바람직하다.

[124] 또한 상기 광흡수층 형성 공정은 상기에서 설명한 바와 같은 화합물 반도체를 사용하여, 스퍼터링, 진공증착 등의 물리기상증착법, 화학기상증착법, 또는 상기한 화합물 반도체를 포함하는 조성물의 분사, 인쇄, 또는 전착 등의 비진공 코팅법 등 통상의 방법으로 실시될 수 있다. 일례로 스퍼터링 법을 이용하여 CIG계 광흡수층을 형성하는 경우에는 타겟으로서 CuIn 또는 CuGa과 같은 합금 또는 Cu, In, Ga 등의 금속 단체를 사용하여 상온에서 성장시킬 수 있다. 이때 성장 압력 및 온도를 적절히 변화시킴으로써 광흡수층을 형성할 반도체

화합물의 조성과 결정 성장 방향을 변화시킬 수 있는데, (200)의 우선 방향으로 결정이 성장될 수 있도록 성장 압력은 3 내지 10mtorr인 것이 바람직하며, 성장 온도는 25 내지 600°C인 것이 바람직할 수 있다. 또한 직류 전원은 120 내지 200W인 것이 바람직할 수 있다. 만약 셀렌화 공정이 추가로 필요할 경우 상기 화합물 반도체층의 형성 후 질소, 산소 또는 아르곤 가스 분위기 하에서, 10 내지 50°C/초의 승온 속도로, 450 내지 600°C의 온도로까지 가열하는 열처리를 실시한다.

- [125] 상기와 같은 조건으로 광흡수층을 형성하는 경우, 폴리이미드 필름층으로부터 확산된 알칼리금속 성분에 의한 작용 및 갈륨 확산 등의 작용으로 인해 화합물 반도체의 결정 성장이 촉진되며, 성장된 결정들은 (200)의 우선 방향으로 배열된 결정구조를 가질 수 있다.
- [126] 다음으로 상기 제조된 광흡수층에 대한 투명전극층 형성 공정은 통상의 방법에 따라 실시될 수 있으므로 본 명세서에서는 상세한 설명을 생략한다.
- [127] 본 발명에 따른 박막형 태양전지의 제조방법은 금속기관 및 상기 금속 기관의 일면에 위치하며, 알칼리금속으로 도핑된 폴리이미드를 포함하는 폴리이미드 필름층을 포함하는 적층체를 사용함으로써, 550°C 이상의 고온 공정이 가능하며, 배리어 필름 형성 공정이 불필요하며, 모노리틱 제조공정이 가능하다.
- [128] 이하, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본 발명의 실시예에 대하여 상세히 설명한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다.

발명의 실시를 위한 형태

- [129] **제조예 1 및 2: 알칼리금속 도핑액의 제조**
- [130] 하기 표 1의 조성에 따라, 알칼리금속 공급원을 글리콜계 용매에 0.1 내지 5 중량%의 농도가 되도록 상온에서 교반기를 사용하여 용해시킨 후, 추가 용매에 10 내지 80 중량%로 희석하여 여과함으로써, 제조예 1 및 2의 알칼리금속 도핑액을 제조하였다.

- [131] 표 1

[Table 1]

	알칼리금속 공급원	함량(wt%)	글리콜계 용매	함량(wt%)	추가 용매	함량(wt %)
제조예 1	Na ₂ SiO ₃	0.125	프로필렌 글리콜	49.875	PGMEA	50
제조예 2	NaOH	0.175	프로필렌 글리콜	49.825	PGMEA	50

- [132]

[133] 실시예 1: 폴리이미드 금속 적층체의 제조

[134] 파라-다이아민(PDA, 0.148mol)을 무수 DMAc 16g에 녹이고, 3,3',4,4'-바이페닐테트라카르복실릭 다이엔하이드라이드(BPDA, 0.146mol)를 첨가하여 45°C에서 2시간 교반한 후, 40°C에서 24시간 교반하였다. 상기 반응은 무수 조건 하에서 진행하였다.

[135] 결과로 수득된 반응물이 10,000cP의 점도를 가지도록 고형분 중량%를 조절하여 폴리이미드 바니쉬를 제조하였다.

[136] 금속 기재층으로서 두께 10 μ m의 구리 기판을 준비하고, 상기에서 제조한 폴리이미드 바니쉬를 금속 기재층에 20 μ m의 두께로 캐스팅 한 후 건조하였다. 필름상의 폴리이미드 바니쉬가 형성된 금속 기재층을 오븐에 넣고 2°C/min의 속도로 가열하였으며, 80°C에서 15분, 150°C에서 30분, 220°C에서 30분, 350°C에서 1시간을 유지하여 이미드화 공정을 진행하였다.

[137] 이미드화 공정 완료 후에, 상기 폴리이미드 필름 위에, 제조예 1의 조성물을 스핀 코팅하고, 90°C에서 1분간 핫 플레이트에서 소프트베이크하고, 450°C 오븐에서 하드베이크를 진행하여, 금속 기재층 위에 폴리이미드층과 나트륨 도핑층이 순차적으로 형성된 적층체를 제조하였다. 폴리이미드층은 약 12.5 μ m의 두께를 갖는 것으로 확인되었고, 나트륨 도핑층은 약 150nm의 두께를 갖는 것으로 확인되었다.

[138]

[139] 실시예 2: 박막형 태양전지의 제조

[140] 단계 1: 전극층 형성

[141] 상기 실시예 1에서 제조한, 구리 기판 위에 폴리이미드 필름층, 나트륨 도핑층이 순차적으로 형성된 적층체를 15rpm으로 회전시키면서, 상기 나트륨 도핑층 상에 몰리브덴(Mo) 타겟(크기: 2inch, 두께 0.25mm, 순도 99.99%)을 5분간 스퍼터링하여 두께 1 μ m의 Mo 금속 전극층을 형성하였다. 상기 스퍼터링 공정시 플라즈마 가스로는 순도 99.999%의 Ar을 사용하였으며, 반응기 내부의 압력을 10⁻⁶torr로 유지하였다. 또한 성장온도 및 성장압력을 각각 25°C 및 4~10mtorr로 하였으며, DC 전원은 2000~4000W로 하였다.

[142] 상기 제조 공정에 의해, 실시예 1의 적층체 위에 몰리브덴 금속 전극층이 형성된 적층체를 제조하였다.

[143] 단계 2: 박막형 태양전지의 제조

[144] 상기 단계 1에서 제조한 적층체 상에 갈륨, 구리, 인듐, 셀륨을 500°C에서 동시증발법에 의해 증착함으로써 광흡수층을 형성하였다. 이때 성장압력 및 DC전원은 각각 5mtorr 및 120W로 하였다.

[145] 이어서 알루미늄이 도핑된 산화아연으로 이루어진 투명전극층을 10cm×10cm 크기로 형성한 후, 상기 광흡수층이 형성된 적층체에 투명전극층이 광흡수층과 접하도록 적층하여 박막형 태양전지를 제조하였다.

[146]

[147] 실시예 3

[148] 제조예 2의 알칼리 도핑 조성물을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1 및 2와 동일한 공정을 거쳐 박막형 태양전지를 제조하였다.

[149]

[150] 비교예 1: 폴리이미드 필름의 제조

[151] 파라-디아민(PDA, 0.148mol)을 무수 DMAc 16g에 녹이고, 3,3',4,4'-바이페닐테트라카르복실릭 다이엔하이드라이드(BPDA, 0.146mol)를 첨가하여 45°C에서 2시간 교반한 후, 40°C에서 24시간 교반하였다. 상기 반응은 무수 조건 하에서 진행하였다.

[152] 결과로 수득된 반응물이 10,000cP의 점도를 가지도록 고형분 중량%를 조절하여 폴리이미드 바니쉬를 제조하였다.

[153] 상기에서 제조한 폴리이미드 바니쉬를 금속 재질의 이형필름 위에 20 μ m의 두께로 캐스팅 한 후 건조하였다. 필름상의 폴리이미드 바니쉬가 형성된 이형필름을 오븐에 넣고 2°C/min의 속도로 가열하였으며, 80°C에서 15분, 150°C에서 30분, 220°C에서 30분, 350°C에서 1시간, 500°C에서 1시간을 유지하여 이미드화 공정을 진행하였다.

[154] 이미드화 공정 완료 후에, 폴리이미드 필름이 형성된 이형 필름을 냉각시키고, 이형 필름으로부터 폴리이미드 필름을 분리하였다.

[155]

[156] 비교예 2: 폴리이미드 필름-몰리브덴 금속 전극층의 적층체의 제조

[157] 상기 비교예 1에서 제조한 폴리이미드 필름 위에 상기 실시예 1에서와 동일한 조건 및 방법으로 실시하여 DC 스퍼터에 의해 두께 400~800nm의 Mo 층을 형성하여 폴리이미드 필름-몰리브덴 금속 전극층의 적층체를 제조하였다.

[158]

[159] 비교예 3: 박막형 태양전지의 제조

[160] 실시예 2의 단계 1에서 제조한 적층체 대신에 비교예 2의 폴리이미드 필름-몰리브덴 금속 전극층의 적층체를 사용하는 것을 제외하고는 상기 실시예 2에서와 동일한 방법으로 몰리브덴 금속 전극층 위에 광흡수층 및 투명전극층을 순차적으로 형성하여 박막형 태양전지를 제조하였다.

[161]

[162] 시험예 1

[163] 상기 실시예 1에서 제조한 적층체와 상기 비교예 1에서 제조한 폴리이미드 필름에 대해 열기계 분석(Thermal Mechanical Analyzer, TMA)을 실시하였다.

[164] 그 결과를 도 2에 나타내었다.

[165] 도 2에 나타난 바와 같이, 실시예 1의 적층체(유리전이온도 585°C)는 비교예 1의 폴리이미드 필름(546°C)에 비해 증가된 유리전이온도를 가져, 보다 개선된 열 안정성을 나타내었다.

[166]

[167] **시험예 2**

[168] 상기 실시예 2의 단계 1에서 제조한 적층체, 비교예 1의 폴리이미드 필름 및 비교예 2의 폴리이미드 필름-몰리브덴 금속 전극층의 적층체에 대해 상기 시험예 1에서와 동일한 방법으로 열기계 분석을 실시하였다.

[169] 그 결과를 도 3에 나타내었다.

[170] 도 3에 나타난 바와 같이, 실시예 2의 단계 1에서 제조한 적층체(유리전이온도 $>600^{\circ}\text{C}$)는 비교예 1의 폴리이미드 필름(유리전이온도 546°C) 및 비교예 2의 폴리이미드 필름-몰리브덴 금속 전극층의 적층체(유리전이온도 575°C)에 비해 현저히 증가된 유리전이온도를 가져, 보다 개선된 열 안정성을 나타내었다.

[171]

[172] **시험예 3**

[173] 상기 실시예 2에서 제조한 박막형 태양전지를 손으로 구부러 가요성 여부를 평가하고, 그 결과를 도 4에 나타내었다.

[174] 도 4에 나타난 바와 같이, 실시예 2의 박막형 태양전지는 가요성을 나타냄을 확인할 수 있다.

[175]

[176] **시험예 4**

[177] 상기 실시예 2에서 제조한 박막형 태양전지에 대해 전계방사형 주사전자현미경(field emission scanning electronic microscope, FE-SEM)을 이용하여 박막형 태양전지의 단면 및 최상위층의 표면을 각각 관찰하였다. 그 결과를 도 5a 및 도 5b에 나타내었다.

[178] 상기와 동일한 방법으로 비교예 3에서 제조한 박막형 태양전지에 대해서도 FE-SEM을 이용하여 박막형 태양전지의 단면 및 최상위층의 표면을 각각 관찰하고, 그 결과를 도 6a 및 도 6b에 나타내었다. 단, 도 5a, 도 5b 및 도 6a, 도 6b의 박막형 태양전지 관찰 사진에서 PI film은 폴리이미드 필름층을, Mo layer는 몰리브덴 금속 전극층을, CIGS는 CIGS 화합물 반도체를 포함하는 광흡수층을, TCO는 투명전극층을 각각 의미하며, 각각의 박막형 태양전지의 단면 사진에 있어서 폴리이미드 필름층(PI film)의 배면에 형성된 구리 기판은 관찰 사진에서 배제되었다.

[179] 도 5a, 도 5b 및 도 6a, 도 6b에 나타난 바와 같이, 실시예 2의 박막형 태양전지에서의 광흡수층은 비교예 3의 광흡수층과 비교하여 화합물 반도체의 결정립의 성장 크기가 크고, 치밀한 구조를 가짐을 확인할 수 있다.

[180]

[181] **시험예 5**

[182] 상기 실시예 2 및 비교예 3에서 제조한 박막형 태양전지에 대하여 태양모사장치를 이용하여 전류-전압 특성을 측정하고 그 결과를 하기 도 7 및 8에 각각 나타내었다. 또한 측정된 전류-전압 곡선으로부터 개방 회로 전압(Voc), 충전 계수(fill factor: FF), 에너지변화효율(Eff) 및 단락 회로 전류(J_{sc})를

계산하였다. 그 결과를 표 1에 나타내었다. 이때 상기 태양모사장치는 100W, 빛의 세기는 100W/cm²로 설정한 제논 램프를 사용하였으며, 상기 제논 램프의 태양 조건(AM 1.5)은 표준 태양전지를 사용하여 보정하였다.

[183] 도 7은 실시예 2의 박막형 태양전지의 전류-전압 특성 평가 결과를 나타낸 그래프이고, 도 8은 비교예 3의 박막형 태양전지의 전류-전압 특성 평가 결과를 나타낸 그래프이다.

[184] 표 2

[Table 2]

	Voc(V)	FF(%)	Eff(%)	J _{sc} (mA/cm ²)
실시예 2	0.49	55.21	7.0	25.79
비교예 3	0.43	26.03	2.7	22.74

[185] 도 7 내지 8 및 표 1에 나타난 바와 같이, 나트륨으로 도핑된 폴리이미드의 폴리이미드 필름층을 포함하는 실시예 2의 박막형 태양전지(6.94%, 0.003886W)는, 미도핑 폴리이미드의 폴리이미드 필름층을 포함하는 비교예 3의 박막형 태양전지(2.564%, 0.001436W)에 비해 현저히 개선된 성능 특성을 나타내었다.

[186]

[187] 시험예 6

[188] 실시예 1의 제조 과정 중 나트륨 도핑층이 형성된 부분을 SEM/EDX를 사용해 분석하였으며, 그 분석 결과를 도 9에 도시하였다. 이러한 분석 결과를 통해, 상기 소듐 실리케이트를 알칼리금속 공급원으로 포함하는 알칼리금속 도핑액을 사용해 상기 나트륨 도핑층을 형성하는 경우, 이로부터 유래하는 SiO_x 박막이 형성됨을 확인하였다.

[189]

[190] 시험예 7

[191] 또한, 실시예 2, 3 및 비교예 2의 제조 과정 중 형성된 Mo/폴리이미드층 (실시예 2에서는 Na 도핑, 비교예 2에서는 Na 도핑 없음)을 태양전지 제조를 위한 1064nm 레이저 패터닝 후 OM(공학 현미경; Optical Microscope)로 관찰 및 분석하여, 그 결과를 도 10 내지 12에 순차적으로 도시하였다.

[192] 도 10 내지 12를 참고하면, 실시예 2에서는, 태양전지 제조를 위한 1064nm 레이저 패터닝 후에도 Na 도핑층 형성에 따라 Mo/폴리이미드층 등의 손상이 거의 발생하지 않는 것으로 확인되었다. 또한, 실시예 3에서도 Mo/폴리이미드층 등의 손상이 비교예 2에 비해 작게 발생함이 확인되었고, 이에 비해 비교예 2에서는 레이저 패터닝에 의한 손상이 상당히 발생함이 확인되었다.

[193] 이상으로 본 발명 내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서, 이러한 구체적 기술은 단지 바람직한 실시

양태일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다. 따라서 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항들과 그것들의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.

[194]

[195] [부호의 설명]

[196] 10a, 10b, 10c 적층체

[197] 11 금속 기재층

[198] 12 폴리이미드 필름층

[199] 20 금속 전극층

[200] 30 광흡수층

[201] 40 투명전극층

[202] 100 박막형 태양전지

산업상 이용가능성

[203] 본 발명에 따른 적층체는 550°C 이상의 고온 공정이 가능하고, 내구성 및 배리어 특성이 우수하여 우수한 가요성과 함께 개선된 에너지 변환 효율을 갖는 박막형 태양전지의 제조가 가능하다,

[204] 또한 상기 적층체를 이용하여 박막형 태양전지를 제조하는 경우 550°C 이상에서의 고온 공정이 가능하고, 배리어 필름 형성 공정이 불필요하며, 모노리틱 제조 공정에 의해 박막형 태양전지를 제조할 수 있다.

청구범위

- [청구항 1] 폴리이미드층 및
상기 폴리이미드층의 적어도 일면에 위치하는 알칼리금속
도핑층을 포함하는 적층체.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
금속 기재층을 더 포함하며,
상기 폴리이미드층은 상기 금속 기재층의 일면에 위치하는 것인
적층체.
- [청구항 3] 제2항에 있어서,
상기 금속 기재층은 구리, 알루미늄, 티타늄, 니켈 또는
서스(SUS)를 포함하는 것인 적층체.
- [청구항 4] 제2항에 있어서,
상기 금속 기재층은 100nm 내지 100 μ m의 두께를 갖는 것인 적층체.
- [청구항 5] 제1항에 있어서,
상기 알칼리금속은 리튬, 나트륨, 칼륨, 루비듐 또는 세슘에서
선택되는 것인 적층체.
- [청구항 6] 제1항에 있어서,
상기 알칼리금속은 폴리이미드 필름층 총 중량에 대하여 0.01 내지
5중량%로 도핑되는 것인 적층체.
- [청구항 7] 제1항에 있어서,
상기 폴리이미드는 테트라카르복실산 이무수물과 다이아민의
중합에 의해 생성된 폴리아믹산을 이미드화 하여 제조된 것인
적층체.
- [청구항 8] 제1항에 있어서,
상기 폴리이미드 필름층은 1 내지 60 μ m의 두께를 갖는 것인
적층체.
- [청구항 9] 제1항에 있어서,
상기 적층체는 100 내지 500°C의 온도범위에서 15ppm/°C 이하의
열팽창계수를 갖는 것인 적층체.
- [청구항 10] 제1항에 있어서,
상기 적층체는 550°C 이상의 유리전이온도를 갖는 것인 적층체.
- [청구항 11] 제1항에 있어서,
상기 적층체의 폴리이미드 필름층 위에 위치하는 금속 전극층을
더 포함하는 것인 적층체.
- [청구항 12] 제11항에 있어서,
상기 적층체는 600°C 이상의 유리전이온도를 갖는 것인 적층체.
- [청구항 13] 폴리이미드층을 형성하는 단계, 및

- 상기 폴리이미드층의 일면에 알칼리금속 공급원을 포함하는 코팅층을 형성한 후 열처리하여 알칼리금속 도핑층을 형성하는 단계를 포함하는 적층체의 제조방법.
- [청구항 14] 제13항에 있어서
상기 폴리이미드층은 금속 기재층의 일면에 형성되는 것인 적층체의 제조방법.
- [청구항 15] 제14항에 있어서,
상기 폴리이미드층 형성 단계는 테트라카르복실산 이무수물 및 다이아민을 중합반응시켜 제조한 폴리아믹산을 포함하는 폴리이미드 바니쉬를 금속 기재층의 일면에 캐스팅한 후 이미드화 처리하거나, 또는 상기 폴리이미드 바니쉬를 이미드화 처리하여 제조한 폴리이미드 필름을 금속 기재층에 라미네이팅하여 실시되는 것인 적층체의 제조방법.
- [청구항 16] 제13항에 있어서,
상기 알칼리금속 공급원은 리튬, 나트륨, 칼륨, 루비듐 또는 세슘에서 선택되는 알칼리금속 또는 이를 포함하는 화합물인 것인 적층체의 제조방법.
- [청구항 17] 제13항에 있어서,
상기 열처리는 80 내지 150°C에서 진행하는 소프트베이크 공정과 150 내지 500°C에서 진행하는 하드베이크 공정에 의해 실시되는 것인 적층체의 제조방법.
- [청구항 18] 제13항에 있어서,
상기 알칼리금속 공급원을 포함하는 코팅층은 알칼리금속 공급원과 글리콜계 유기용매를 포함하는 알칼리금속 도핑액으로 코팅하여 형성되는 것인 적층체의 제조방법.
- [청구항 19] 제18항에 있어서,
상기 알칼리금속 도핑액은 프로필렌 글리콜 모노메틸에테르 아세테이트 (PGMEA), 부틸아세테이트, 에틸락테이트 및 부틸락테이트로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 용매를 더 포함하는 것인 적층체의 제조방법.
- [청구항 20] 제13항에 있어서,
상기 알칼리금속 도핑층 위에 금속 전극층을 형성하는 단계를 더 포함하는 적층체의 제조방법.
- [청구항 21] 제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 따른 적층체를 포함하는 박막형 태양전지.
- [청구항 22] 제21항에 있어서, 상기 박막형 태양전지는
금속 기재층;
상기 금속 기재층의 일면에 위치하는 폴리이미드층;

상기 폴리이미드층 위에 위치하는 알칼리금속 도핑층;
상기 알칼리금속 도핑층 위에 위치하는 금속 전극층;
상기 금속 전극층 위에 위치하며, 화합물 반도체를 포함하는
광흡수층; 및
상기 광흡수층 위에 위치하는 투명전극층을 포함하는 것인 박막형
태양전지.

[청구항 23]

제22항에 있어서,
상기 금속 전극층은 몰리브덴(Mo), 알루미늄(Al), 은(Ag), 금(Au),
백금(Pt), 니켈(Ni), 또는 구리(Cu)를 포함하는 것인 박막형
태양전지.

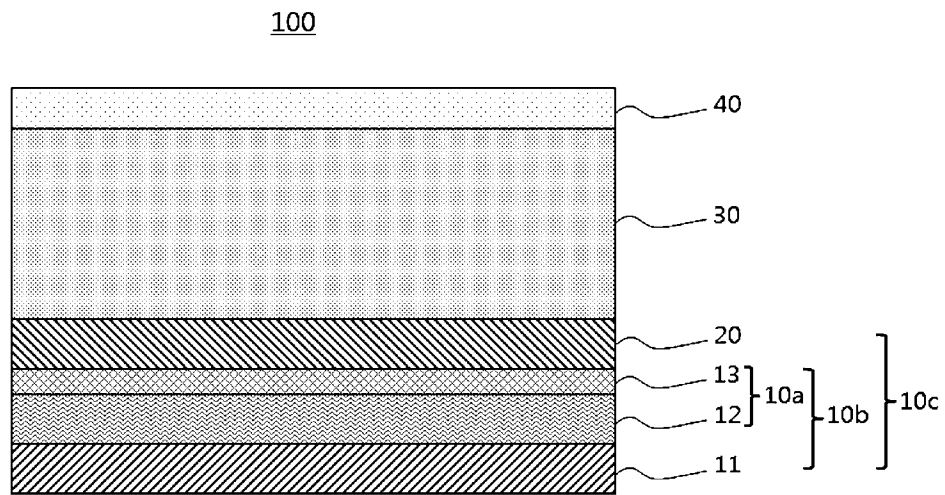
[청구항 24]

제22항에 있어서,
상기 금속 전극층은 100nm 내지 1 μ m의 두께를 갖는 것인 박막형
태양전지.

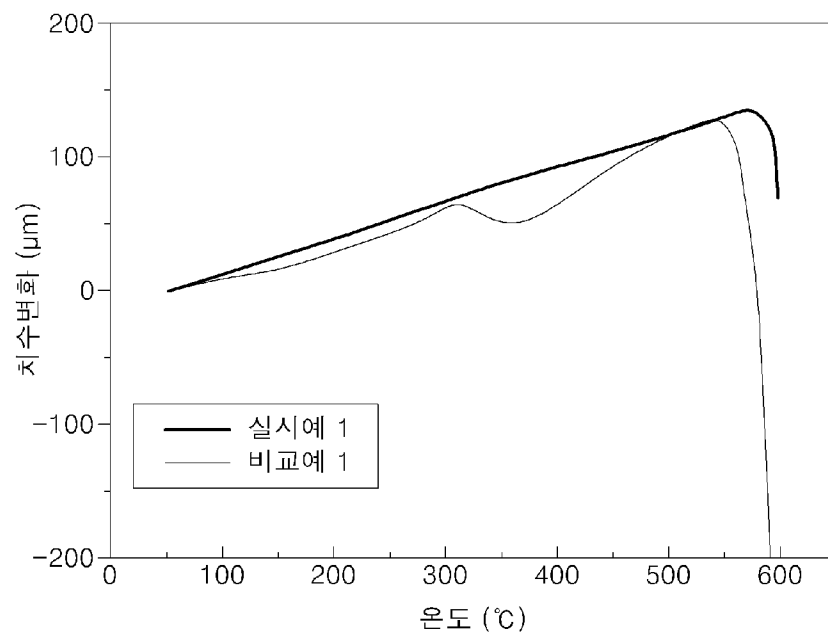
[청구항 25]

제22항에 있어서,
상기 화합물 반도체는 (200) 우선 방향으로 배열된 결정구조를
갖는 것인 박막형 태양전지.

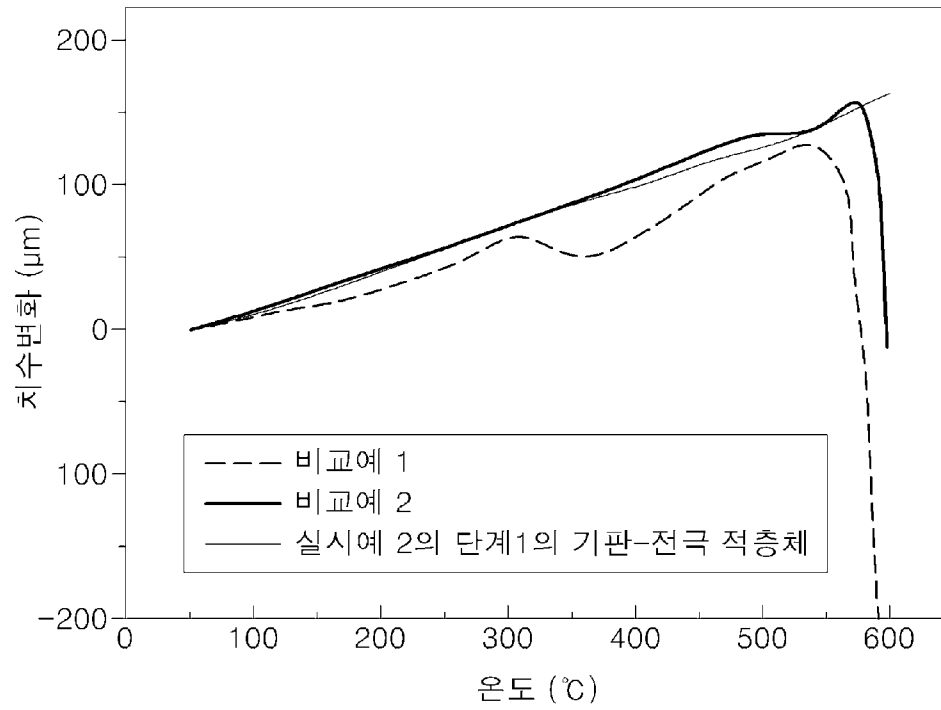
[Fig. 1]



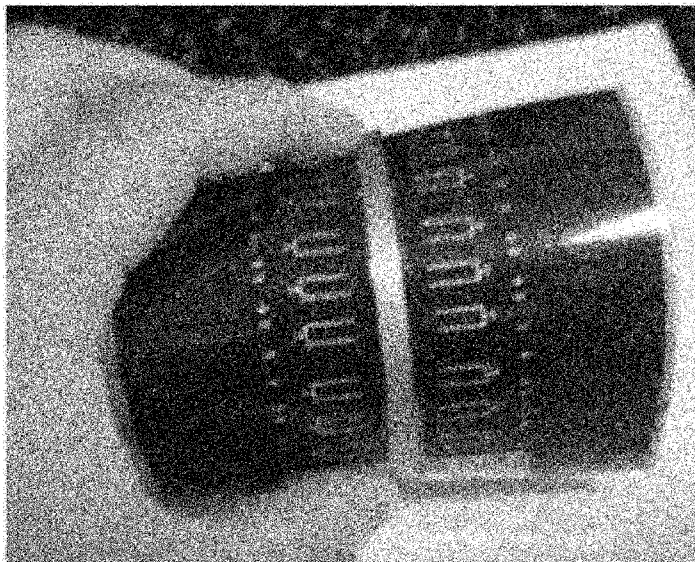
[Fig. 2]



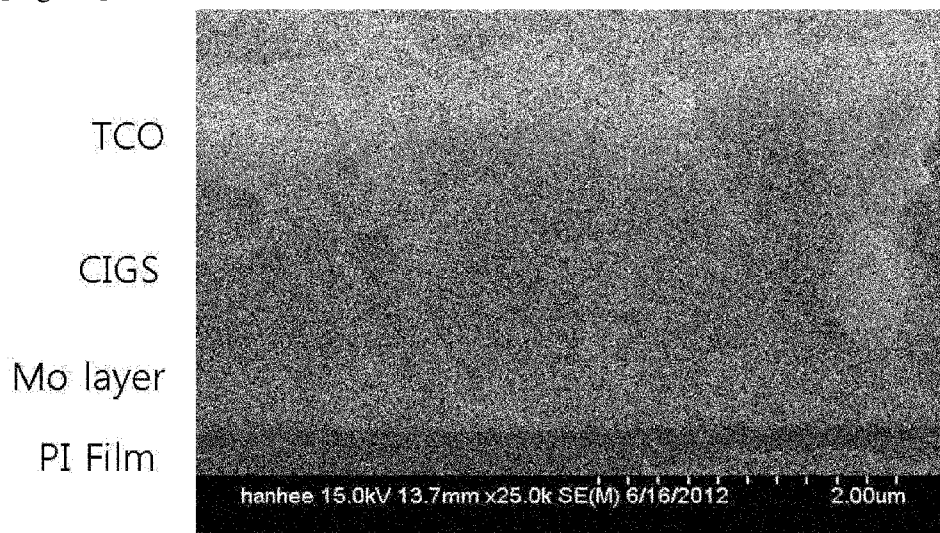
[Fig. 3]



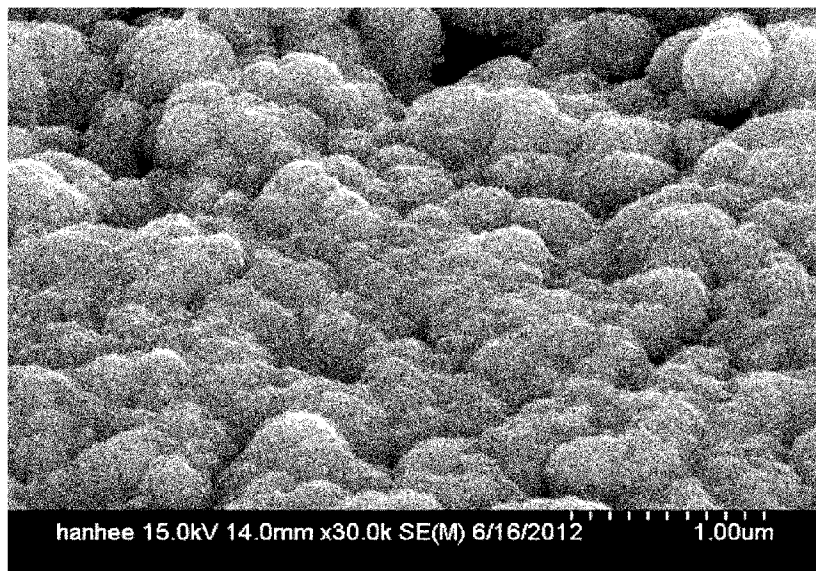
[Fig. 4]



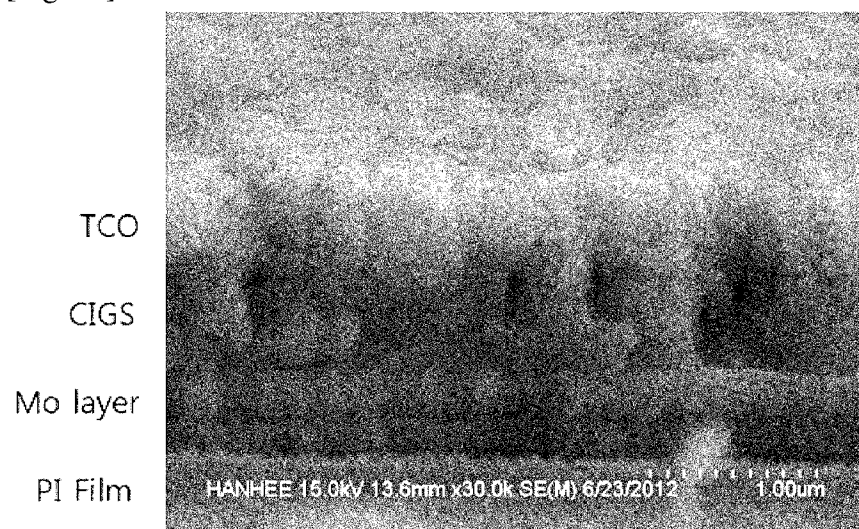
[Fig. 5a]



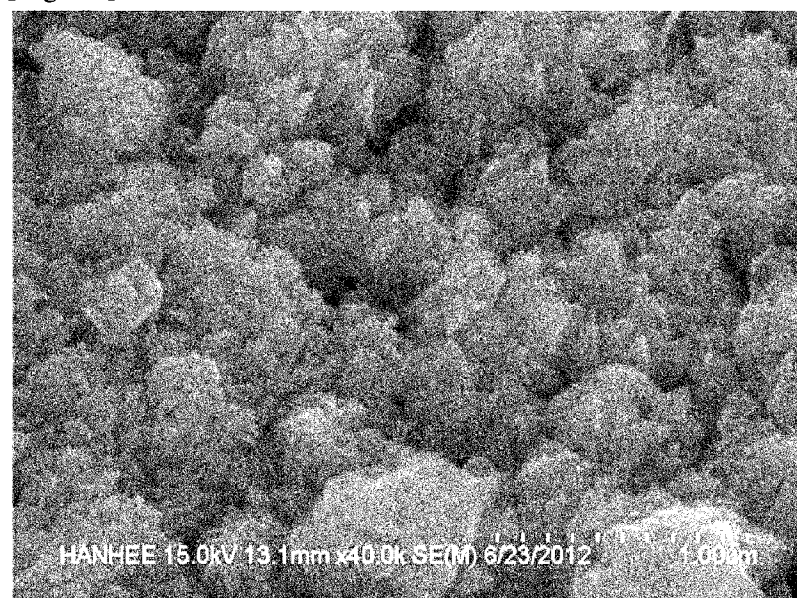
[Fig. 5b]



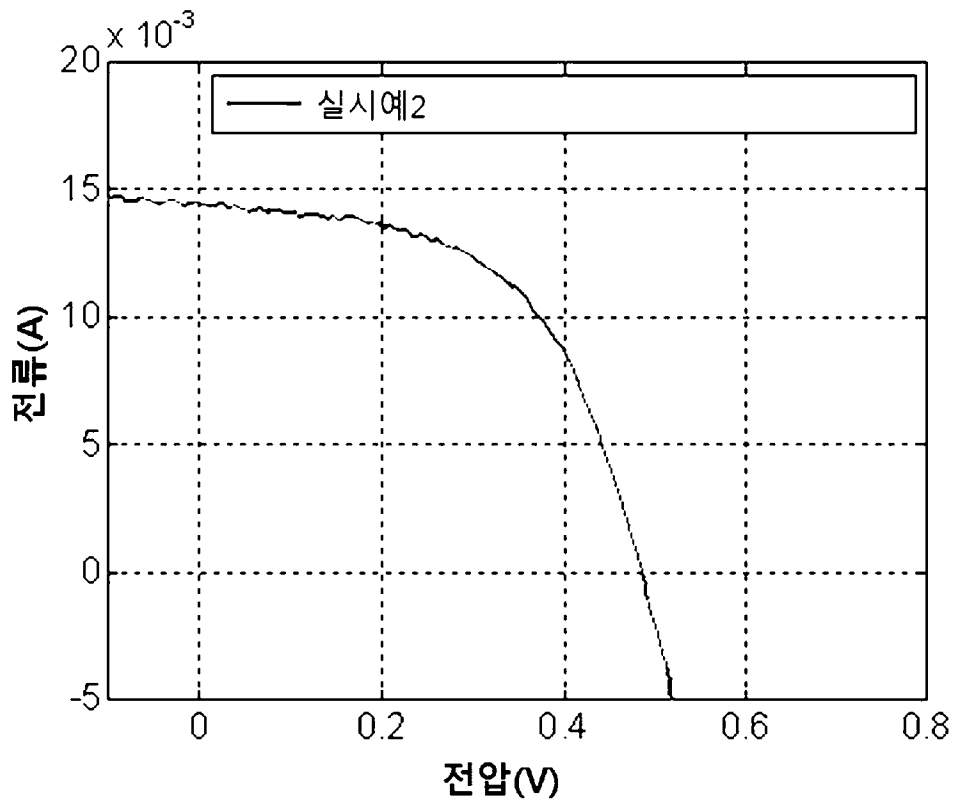
[Fig. 6a]



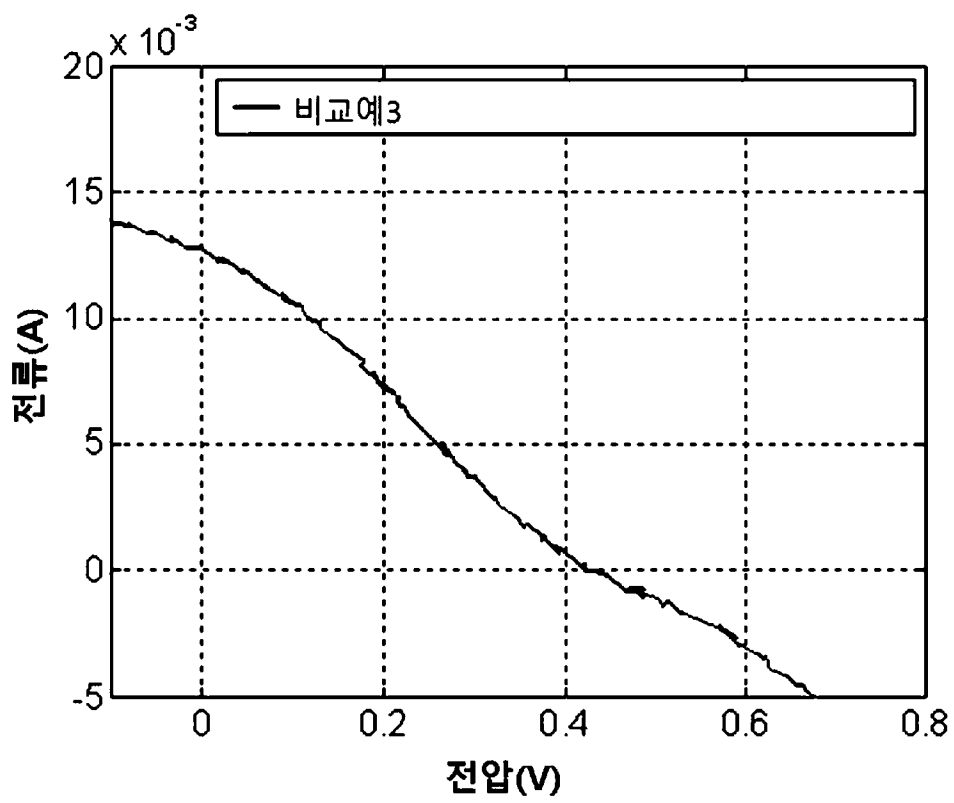
[Fig. 6b]



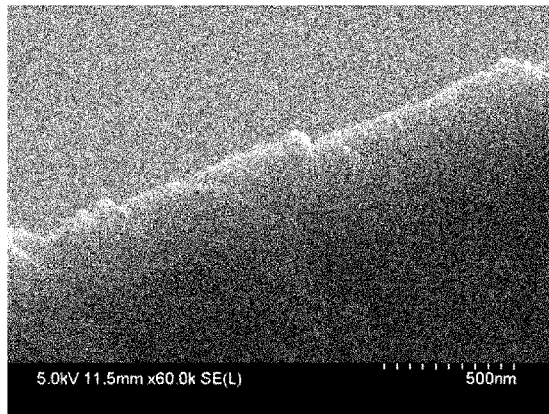
[Fig. 7]



[Fig. 8]

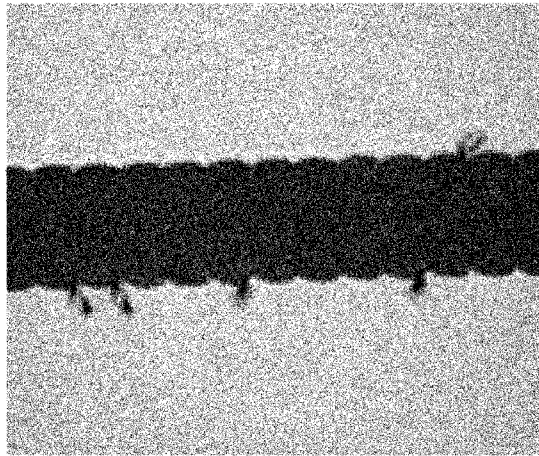


[Fig. 9]

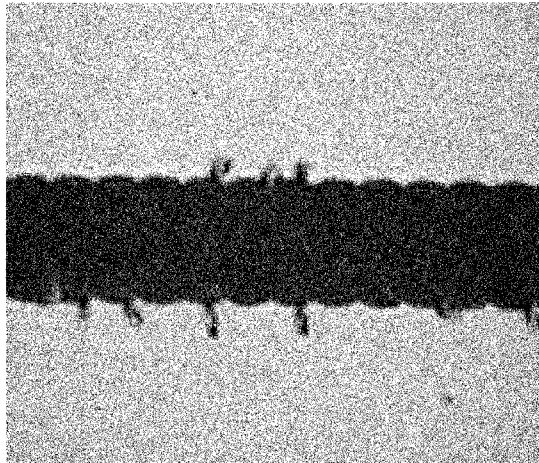
**Summary results :**

Element	Weight%	Atomic%
C	45.48 +/- 4.46	51.00
O	27.59 +/- 3.11	23.22
N	26.65 +/- 6.85	25.63
Si	0.16 +/- 0.11	0.08
Na	0.12 +/- 0.18	0.07
Totals	100.00	100.00

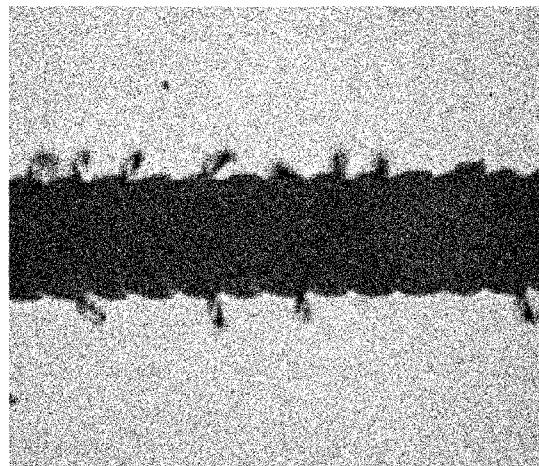
[Fig. 10]



[Fig. 11]



[Fig. 12]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2014/005419**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER****B32B 15/08(2006.01)i, H01L 31/04(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)

B32B 15/08; H01L 31/02; H01L 31/0224; C23C 14/34; H01L 31/0272; C08K 3/40; H01L 31/18; C08G 73/10; C08J 5/18; H01L 31/04

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: solar cell, solar cell, polyimide, alkali metal and doping

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2011-0272027 A1 (LOMASNEY, Henry L.) 10 November 2011	1,5,6,9-13,16-21
Y	See abstract, paragraphs 10-12, 20, 34-37, 59-62, 66, 74, 75 and claims 1-22, 30-41.	2-4,7,8,14,15 ,22-25
Y	KR 10-2011-0009711 A (UBE INDUSTRIES, LTD.) 28 January 2011	2-4,7,8,14,15 ,22-25
	See abstract, paragraphs 16, 23, 108, 112, 115 and figure 2d.	
A	US 2012-0073633 A1 (FUJIDALA et al.) 29 March 2012	1-25
	See abstract, paragraphs 41-50 and figure 2.	
A	US 2013-0104972 A1 (JEONG et al.) 02 May 2013	1-25
	See abstract, paragraphs 46-57 and figure 1.	
A	US 2010-0133093 A1 (MACKIE et al.) 03 June 2010	1-25
	See abstract, paragraphs 19-21 and figure 2.	



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

"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

"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"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

08 OCTOBER 2014 (08.10.2014)

Date of mailing of the international search report

13 OCTOBER 2014 (13.10.2014)

Name and mailing address of the ISA/KR

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

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2014/005419

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
US 2011-0272027 A1	10/11/2011	WO 2010-031010 A1	18/03/2010
KR 10-2011-0009711 A	28/01/2011	CN 102089365 A	08/06/2011
		EP 2292681 A1	09/03/2011
		JP 2010-001468 A	07/01/2010
		KR 10-1236256 B1	22/02/2013
		TW 201005003 A	01/02/2010
		US 2011-0067760 A1	24/03/2011
		WO 2009-142248 A1	26/11/2009
US 2012-0073633 A1	29/03/2012	TW 201230379 A	16/07/2012
		US 2012-0067407 A1	22/03/2012
		US 2012-0067424 A1	22/03/2012
		US 2012-0073637 A1	29/03/2012
		US 2012-0073659 A1	29/03/2012
		WO 2012-037382 A2	22/03/2012
		WO 2012-037382 A3	07/06/2012
		WO 2012-037389 A2	22/03/2012
		WO 2012-037389 A3	31/05/2012
		WO 2012-037391 A2	22/03/2012
		WO 2012-037391 A3	07/06/2012
US 2013-0104972 A1	02/05/2013	KR 10-2013-0045516 A	06/05/2013
US 2010-0133093 A1	03/06/2010	US 7897020 B2	01/03/2011
		WO 2010-120630 A2	21/10/2010
		WO 2010-120630 A3	13/01/2011

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

B32B 15/08(2006.01)i, H01L 31/04(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

B32B 15/08; H01L 31/02; H01L 31/0224; C23C 14/34; H01L 31/0272; C08K 3/40; H01L 31/18; C08G 73/10; C08J 5/18; H01L 31/0256; H01L 31/04

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: 태양전지, 솔라셀, 폴리이미드, 알칼리금속 및 도핑

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	US 2011-0272027 A1 (LOMASNEY, HENRY L.) 2011.11.10 요약, 단락 10-12, 20, 34-37, 59-62, 66, 74, 75 및 청구항 1-22, 30-41 참조.	1, 5, 6, 9-13, 16-21
Y		2-4, 7, 8, 14, 15, 22-25
Y	KR 10-2011-0009711 A (우베 고산 가부시키키가이샤) 2011.01.28 요약, 단락 16, 23, 108, 112, 115 및 도면 2d 참조.	2-4, 7, 8, 14, 15, 22-25
A	US 2012-0073633 A1 (FUJIDALA 외 4명) 2012.03.29 요약, 단락 41-50 및 도면 2 참조.	1-25
A	US 2013-0104972 A1 (JEONG 외 4명) 2013.05.02 요약, 단락 46-57 및 도면 1 참조.	1-25
A	US 2010-0133093 A1 (MACKIE 외 2명) 2010.06.03 요약, 단락 19-21 및 도면 2 참조.	1-25



추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.



대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

“A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

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

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

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

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

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

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

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2014년 10월 08일 (08.10.2014)

국제조사보고서 발송일

2014년 10월 13일 (13.10.2014)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

대한민국 특허청
(302-701) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-472-7140

심사관

이헌길

전화번호 +82-42-481-8283



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
US 2011-0272027 A1	2011/11/10	WO 2010-031010 A1	2010/03/18
KR 10-2011-0009711 A	2011/01/28	CN 102089365 A	2011/06/08
		EP 2292681 A1	2011/03/09
		JP 2010-001468 A	2010/01/07
		KR 10-1236256 B1	2013/02/22
		TW 201005003 A	2010/02/01
		US 2011-0067760 A1	2011/03/24
US 2012-0073633 A1	2012/03/29	WO 2009-142248 A1	2009/11/26
		TW 201230379 A	2012/07/16
		US 2012-0067407 A1	2012/03/22
		US 2012-0067424 A1	2012/03/22
		US 2012-0073637 A1	2012/03/29
		US 2012-0073659 A1	2012/03/29
		WO 2012-037382 A2	2012/03/22
		WO 2012-037382 A3	2012/06/07
		WO 2012-037389 A2	2012/03/22
		WO 2012-037389 A3	2012/05/31
		WO 2012-037391 A2	2012/03/22
		WO 2012-037391 A3	2012/06/07
US 2013-0104972 A1	2013/05/02	KR 10-2013-0045516 A	2013/05/06
US 2010-0133093 A1	2010/06/03	US 7897020 B2	2011/03/01
		WO 2010-120630 A2	2010/10/21
		WO 2010-120630 A3	2011/01/13