



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0083910
(43) 공개일자 2024년06월13일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H10K 30/00 (2023.01) C23C 16/40 (2006.01)
C23C 16/455 (2006.01) H10K 30/80 (2023.01)
(52) CPC특허분류
H10K 30/15 (2023.02)
C23C 16/407 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2022-0167672
(22) 출원일자 2022년12월05일
심사청구일자 2023년01월31일

(71) 출원인
한국전력공사
전라남도 나주시 전력로 55(빛가람동)
서울과학기술대학교 산학협력단
서울특별시 노원구 공릉로 232 (공릉동, 서울과학기술대학교)
고려대학교 산학협력단
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)
(72) 발명자
한정환
경기도 성남시 수정구 위례동로 61, 5606동 104호
노준홍
서울특별시 서초구 신반포로 270
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인아주

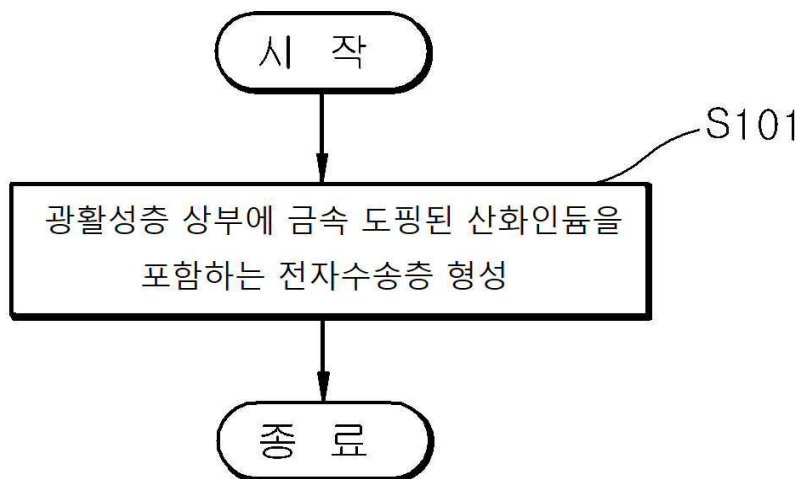
전체 청구항 수 : 총 19 항

(54) 발명의 명칭 태양전지 제조방법 및 이에 의해 제조된 태양전지

(57) 요약

본 발명은 태양전지 제조방법 및 이에 의해 제조된 태양전지에 관한 것이다. 한 구체예에서 상기 태양전지 제조 방법은 광활성층 상부에 금속 도핑된 산화인듐(In₂O₃)을 포함하는 전자수송층을 형성하는 단계;를 포함하며, 상기 전자수송층은 인듐(In) 전구체 및 산소함유 반응체를 이용하여 원자층 증착하여 산화인듐층을 형성하는 제1 서브 사이클; 및 금속 전구체 및 산소함유 반응체를 이용하여 원자층 증착하여 금속산화물층을 형성하는 제2 서브 사이클;을 각각 1회 이상 실시하여 형성되며, 상기 금속 전구체는 상기 인듐을 제외한 금속이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C23C 16/455 (2013.01)

H10K 30/40 (2023.02)

H10K 30/81 (2023.02)

(72) 발명자

원종현

서울특별시 노원구 동일로196길 37-16, 205호 (공릉동)

윤필주

서울특별시 노원구 공릉로46가길 9-6, 303호 (공릉동)

우문영

경기도 구리시 건원대로 34번길 51 504동 1704호(인창동 인창5단지 삼환신일아파트)

임정민

경기도 부천시 소향로 11 A동 2602호(상동, 코오롱이데아폴리스)

명세서

청구범위

청구항 1

광활성층 상부에 금속 도핑된 산화인듐(In_2O_3)을 포함하는 전자수송층을 형성하는 단계;를 포함하며,

상기 전자수송층은 인듐(In) 전구체 및 산소함유 반응체를 이용하여 원자층 증착하여 산화인듐층을 형성하는 제1 서브 사이클; 및 금속 전구체 및 산소함유 반응체를 이용하여 원자층 증착하여 금속산화물층을 형성하는 제2 서브 사이클;을 각각 1회 이상 실시하여 형성되며,

상기 금속 전구체는 인듐을 제외한 금속인, 태양전지 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 전자수송층을 형성하는 단계 이전에,

상기 광활성층의 상부에 주석(Sn) 전구체 및 산소함유 반응체를 이용하여 원자층 증착하여 산화주석(SnO_2)을 포함하는 계면층을 형성하는 단계;를 더 포함하는, 태양전지 제조방법.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 계면층을 형성하는 단계는,

챔버 내부의 상기 광활성층의 상부에 주석(Sn) 전구체를 공급하는 단계;

상기 챔버를 퍼징가스를 이용하여 잔류 가스를 퍼징하는 단계;

상기 챔버에 산소함유 반응체를 공급하는 단계; 및

상기 챔버를 퍼징가스를 이용하여 잔류 가스를 퍼징하는 단계;를 포함하여 이루어지는 태양전지 제조방법.

청구항 4

제3항에 있어서, 상기 제1 서브사이클은,

상기 챔버 내부의 광활성층을 포함하는 재료 상부에 인듐(In) 전구체를 공급하는 단계;

상기 챔버를 퍼징가스를 이용하여 잔류 가스를 퍼징하는 단계;

상기 챔버에 산소함유 반응체를 공급하는 단계; 및

상기 챔버를 퍼징가스를 이용하여 잔류 가스를 퍼징하는 단계;를 포함하여 이루어지는 태양전지 제조방법.

청구항 5

제3항에 있어서, 상기 제2 서브사이클은,

상기 챔버 내부의 광활성층을 포함하는 재료 상부에 금속 전구체를 공급하는 단계;

상기 챔버를 퍼징가스를 이용하여 잔류 가스를 퍼징하는 단계;

상기 챔버에 산소함유 반응체를 공급하는 단계; 및

상기 챔버를 퍼징가스를 이용하여 잔류 가스를 퍼징하는 단계;를 포함하여 이루어지는 태양전지 제조방법.

청구항 6

제2항에 있어서, 상기 계면층을 형성하는 단계는 60~120℃에서 실시되는 태양전지 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 제1 서브사이클 및 제2 서브사이클은 각각 60~120℃에서 실시되는 태양전지 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 제2 서브사이클 및 제1 서브사이클은 1:5~1:100 비율로 실시되는, 태양전지 제조방법.

청구항 9

제1항에 있어서, 상기 퍼징가스는 아르곤(Ar) 및 질소(N₂) 중 하나 이상 포함하는 태양전지 제조방법.

청구항 10

제2항에 있어서, 상기 계면층은 두께가 10nm 이하이며,

전자수송층은 두께가 35nm 이하인 태양전지 제조방법.

청구항 11

제1항에 있어서, 상기 전자수송층을 형성하는 단계 이후에, 상기 전자수송층의 상부에 제2 전극층을 형성하는 단계;를 더 포함하는 태양전지 제조방법.

청구항 12

제1항에 있어서, 상기 광활성층은 하부에 정공수송층 및 제1 전극층이 순차적으로 더 형성되는 태양전지 제조방법.

청구항 13

제1항에 있어서, 상기 금속은 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 3~12족 전이금속, 13~14족 금속 및 란타넘족 금속 중에서 하나 이상 포함하는 태양전지 제조방법.

청구항 14

제1항 내지 제13항중 어느 한 항에 따른 태양전지 제조방법에 의해 제조된 태양전지.

청구항 15

제1 전극층;

상기 제1 전극층 상부에 형성된 정공수송층;

상기 정공수송층 상부에 형성된 광활성층;

상기 광활성층 상부에 형성되며 금속 도핑된 산화인듐(In_2O_3)을 포함하는 전자수송층; 및

상기 전자수송층 상부에 형성된 제2 전극층;을 포함하며,

상기 금속은 인듐을 제외한 금속인, 태양전지.

청구항 16

제15항에 있어서, 상기 광활성층과 전자수송층 사이에 형성되며, 산화주석(SnO_2)을 포함하는 계면층;을 더 포함하는 태양전지.

청구항 17

제15항에 있어서, 상기 계면층은 두께가 10nm 이하이며,

전자수송층은 두께가 35nm 이하인 태양전지.

청구항 18

제15항에 있어서, 상기 전자수송층은 금속 및 인듐(In)을 1:2~1:50 원자비로 포함하는 태양전지.

청구항 19

제15항의 태양전지를 포함하는, 탠덤 태양전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 태양전지 제조방법 및 이에 의해 제조된 태양전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 최근 양자점 태양전지(Quantum Dot Solar Cell), 유기 태양전지(Organic Photovoltaics) 및 페로브스카이트 태양전지(Perovskite Solar Cell) 등의 차세대 태양전지가 개발되고 있다. 이 중에서 페로브스카이트 태양전지는 페로브스카이트 구조를 포함하는 물질을 광활성층으로 적용한 것으로 생산비용이 저렴하여 경제성이 우수하고 광전효율이 우수하지만, 열과 습도에 취약한 문제가 있었다.

[0004] 이중접합태양전지의 구성요소 중 p-i-n 구조를 갖는 상부셀의 전자수송층 형성 공정의 경우, 소자 제작 중 페로브스카이트의 열화를 막기 위해 저온에서도 우수한 배리어 특성을 가지는 고밀도의 박막이 증착 가능해야 한다.

[0005] 한편 테트라키스(디메틸아미노) 주석(TDMASn) 전구체와 물(H_2O) 반응물을 이용한 원자층증착법(ALD)을 통한 산화주석(SnO_2)층 형성 공정은 저온에서도 고밀도의 SnO_2 박막이 증착 가능할 뿐 아니라 우수한 전기전도성, 광학적 투과도를 가져 기존 이중접합태양전지의 상부셀 전자수송층으로 많이 이용되고 있다.

[0006] 그러나 위 공정으로 증착한 SnO_2 층의 경우 하부셀 증착 공정으로부터 상부셀을 보호하기 위해서 최소 30 nm 이상의 두께가 필요하며, 두께 증가에 따라 누설전류 경로와 광손실을 증가시켜 소자의 효율 저하를 발생시킨다.

따라서 좀 더 좋은 배리어 특성을 가져 30 nm 이하 두께의 적용이 가능한 새로운 전자수송층 재료 및 공정의 개발이 필요하다.

[0007] 본 발명과 관련한 배경기술은 대한민국 공개특허공보 제2022-0092149호(2022.07.01. 공개, 발명의 명칭: 태양전지의 제조방법 및 그로부터 제조된 태양전지)에 개시되어 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명의 하나의 목적은 배리어 특성, 광투과성 및 전기전도성이 우수하며, 광전효율 저하를 최소화하는 태양전지 제조방법을 제공하는 것이다.

[0010] 본 발명의 다른 목적은 조박형의 전자수송층 형성이 가능하며, 상부 전극 및 전자수송층 형성시 광활성층의 손상을 방지하는 효과가 우수한 태양전지 제조방법을 제공하는 것이다.

[0011] 본 발명의 또 다른 목적은 전자수송층의 광손실 및 누설전류를 최소화하는 효과가 우수한 태양전지 제조방법을 제공하는 것이다.

[0012] 본 발명의 또 다른 목적은 태양전지 발전 효율성이 우수하며, 생산성 및 경제성이 우수한 태양전지 제조방법을 제공하는 것이다.

[0013] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 태양전지 제조방법에 의해 제조된 태양전지를 제공하는 것이다.

[0014] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 태양전지를 포함하는 탠덤 태양전지를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0016] 본 발명의 하나의 관점은 태양전지 제조방법에 관한 것이다. 한 구체예에서 상기 태양전지 제조방법은 광활성층 상부에 금속 도핑된 산화인듐(In_2O_3)을 포함하는 전자수송층을 형성하는 단계;를 포함하며, 상기 전자수송층은 인듐(In) 전구체 및 산소함유 반응체를 이용하여 원자층 증착하여 산화인듐층을 형성하는 제1 서브 사이클; 및 금속 전구체 및 산소함유 반응체를 이용하여 원자층 증착하여 금속산화물층을 형성하는 제2 서브 사이클;을 각각 1회 이상 실시하여 형성되며, 상기 금속 전구체는 인듐을 제외한 금속이다.

[0017] 한 구체예에서 상기 전자수송층을 형성하는 단계 이전에, 상기 광활성층의 상부에 주석(Sn) 전구체 및 산소함유 반응체를 이용하여 원자층 증착하여 산화주석(SnO_2)을 포함하는 계면층을 형성하는 단계;를 더 포함할 수 있다.

[0018] 한 구체예에서 상기 계면층을 형성하는 단계는, 챔버 내부의 상기 광활성층의 상부에 주석(Sn) 전구체를 공급하는 단계; 상기 챔버를 퍼징가스를 이용하여 잔류 가스를 퍼징하는 단계; 상기 챔버에 산소함유 반응체를 공급하는 단계; 및 상기 챔버를 퍼징가스를 이용하여 잔류 가스를 퍼징하는 단계;를 포함하여 이루어질 수 있다.

[0019] 한 구체예에서 상기 제1 서브사이클은, 상기 챔버 내부의 광활성층을 포함하는 재료 상부에 인듐(In) 전구체를 공급하는 단계; 상기 챔버를 퍼징가스를 이용하여 잔류 가스를 퍼징하는 단계; 상기 챔버에 산소함유 반응체를 공급하는 단계; 및 상기 챔버를 퍼징가스를 이용하여 잔류 가스를 퍼징하는 단계;를 포함하여 이루어질 수 있다.

[0020] 한 구체예에서 상기 제2 서브사이클은, 상기 챔버 내부의 광활성층을 포함하는 재료 상부에 금속 전구체를 공급하는 단계; 상기 챔버를 퍼징가스를 이용하여 잔류 가스를 퍼징하는 단계; 상기 챔버에 산소함유 반응체를 공급하는 단계; 및 상기 챔버를 퍼징가스를 이용하여 잔류 가스를 퍼징하는 단계;를 포함하여 이루어질 수 있다.

[0021] 한 구체예에서 상기 계면층을 형성하는 단계는 60~120℃에서 실시될 수 있다.

[0022] 한 구체예에서 상기 제1 서브사이클 및 제2 서브사이클은 각각 60~120℃에서 실시될 수 있다.

[0023] 한 구체예에서 상기 제2 서브사이클 및 제1 서브사이클은 1:5~1:100 비율로 실시될 수 있다.

[0024] 한 구체예에서 상기 퍼징가스는 아르곤(Ar) 및 질소(N_2) 중 하나 이상 포함할 수 있다.

- [0025] 한 구체예에서 상기 계면층은 두께가 10nm 이하이며, 전자수송층은 두께가 35nm 이하일 수 있다.
- [0026] 한 구체예에서 상기 전자수송층을 형성하는 단계 이후에, 상기 전자수송층의 상부에 제2 전극층을 형성하는 단계;를 더 포함할 수 있다.
- [0027] 한 구체예에서 상기 광활성층은 하부에 정공수송층 및 제1 전극층이 순차적으로 더 형성될 수 있다.
- [0028] 한 구체예에서 상기 금속은 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 3~12족 전이금속, 13~14족 금속 및 란타넘족 금속 중에서 하나 이상 포함할 수 있다.
- [0029] 본 발명의 다른 관점은 상기 태양전지 제조방법에 의해 제조된 태양전지에 관한 것이다. 한 구체예에서 상기 태양전지는 제1 전극층; 상기 제1 전극층 상부에 형성된 정공수송층; 상기 정공수송층 상부에 형성된 광활성층; 상기 광활성층 상부에 형성되며 금속 도핑된 산화인듐(In_2O_3)을 포함하는 전자수송층; 및 상기 전자수송층 상부에 형성된 제2 전극층;을 포함하며, 상기 금속은 인듐을 제외한 금속이다.
- [0030] 한 구체예에서 태양전지는 상기 광활성층과 전자수송층 사이에 형성되며, 산화주석(SnO_2)을 포함하는 계면층;을 더 포함할 수 있다.
- [0031] 한 구체예에서 상기 계면층은 두께가 10nm 이하이며, 전자수송층은 두께가 35nm 이하일 수 있다.
- [0032] 한 구체예에서 상기 전자수송층은 금속 및 인듐(In)을 1:2~1:50 원자비로 포함할 수 있다.
- [0033] 본 발명의 또 다른 관점은 상기 태양전지를 포함하는 탠덤 태양전지에 관한 것이다. 한 구체예에서 상기 탠덤 태양전지는 상기 태양전지를 포함한다.

발명의 효과

- [0035] 본 발명에 의해 제조된 태양전지는 수분 및 산소에 대한 배리어 특성이 우수하고, 광투과성 및 전기전도성이 우수하며, 광전효율 저하를 최소화하고, 상부 전극 및 전자수송층 형성시 광활성층의 손상 및 열화를 방지하는 효과가 우수하며, 전자수송층의 광손실 및 누설전류를 최소화하는 효과가 우수하며, 태양전지 발전 효율성이 우수하며, 생산성 및 경제성이 우수할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0037] 도 1은 본 발명의 한 구체예에 따른 태양전지 제조방법을 나타낸 것이다.
- 도 2는 본 발명의 원자층 증착 사이클을 이용한 계면층 및 전자수송층 형성을 모식적으로 나타낸 것이다.
- 도 3(a)는 제1 서브사이클 진행에 따른 전구체, 반응체 및 폐지가스 주입 농도를 나타낸 것이며, 도 3(b)는 제2 서브사이클 진행에 따른 전구체, 반응체 및 폐지가스 주입 농도를 나타낸 것이며, 도 3(c)는 계면층 형성에 따른 전구체, 반응물 및 폐지가스 주입 농도를 나타낸 그래프이다.
- 도 4는 본 발명의 한 구체예에 따른 태양전지를 나타낸 것이다.
- 도 5는 실시예 1에서 형성된 계면층 및 전자수송층의 모식도이다.
- 도 6(a)는 실시예 1의 오제이전자분광(AES) 성분분석 결과이고, 도 6(b)는 실시예 2의 AES 성분분석 결과이고, 도 6(c)는 실시예 3의 AES 성분분석 결과 그래프이다.
- 도 7은 실시예 1 및 비교예 1~2의 수분투과도 측정결과 그래프이다.
- 도 8은 실시예 1 및 비교예 2의 광활성층 손상여부를 비교한 사진이다.
- 도 9는 실시예 1 및 비교예 2의 X선 회절분석 결과를 나타낸 것이다.
- 도 10은 실시예 1~3의 광투과도 측정결과를 나타낸 것이다.
- 도 11은 실시예 태양전지의 단락회로 전류밀도-전압 곡선 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0038] 본 발명을 설명함에 있어서 관련된 공지기술 또는 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한 설명은 생략할 것이다.
- [0039] 그리고 후술되는 용어들은 본 발명에서의 기능을 고려하여 정의된 용어들로서 이는 사용자, 운용자의 의도 또는 관례 등에 따라 달라질 수 있으므로 그 정의는 본 발명을 설명하는 본 명세서 전반에 걸친 내용을 토대로 내려져야 할 것이다.
- [0040] 본 명세서에서 “상부”와 “하부”는 도면을 기준으로 정의한 것으로서, 보는 관점에 따라 “상부”가 “하부”로 “하부”가 “상부”로 변경될 수 있다. 또한, 본 명세서에서 위(on)” 또는 “상(on)”으로 지칭되는 것은 바로 위뿐만 아니라 중간에 다른 구조를 개재한 경우도 포함할 수 있다.
- [0042] **태양전지 제조방법**
- [0043] 본 발명의 하나의 관점은 태양전지 제조방법에 관한 것이다. 도 1은 본 발명의 한 구체예에 따른 태양전지 제조방법을 나타낸 것이다. 상기 도 1을 참조하면, 상기 태양전지 제조방법은 (S101) 전자수송층 형성단계;를 포함한다. 보다 구체적으로 상기 태양전지 제조방법은 (S101) 광활성층 상부에 금속 도핑된 산화인듐(In_2O_3)을 포함하는 전자수송층을 형성하는 단계;를 포함한다.
- [0044] 이하, 상기 태양전지 제조방법을 단계별로 상세히 설명하도록 한다.
- [0046] **(S101) 전자수송층 형성단계**
- [0047] 상기 단계는 광활성층(광활성층을 포함하는 재료) 상부에 금속 도핑된 산화인듐(In_2O_3)을 포함하는 전자수송층을 형성하는 단계이다. 상기 금속 도핑된 산화인듐을 포함시 광투과성과 전기전도성이 우수하여 태양전지의 광전효율성이 우수할 수 있다.
- [0048] 도 2는 본 발명의 원자층 증착 사이클을 이용한 계면층 및 전자수송층 형성을 모식적으로 나타낸 것이다. 상기 도 2를 참조하면, 상기 전자수송층은 인듐(In) 전구체 및 산소함유 반응체를 이용하여 원자층 증착하여 산화인듐층을 형성하는 제1 서브 사이클; 및 금속 전구체 및 산소함유 반응체를 이용하여 원자층 증착하여 금속산화물층을 형성하는 제2 서브 사이클;을 각각 1회 이상 실시하는 슈퍼사이클(super cycle)을 통해 형성된다.
- [0049] 상기 슈퍼사이클은, 상기 계면층 상부에 제1 서브 사이클 및 제2 서브 사이클을 교번하여 실시할 수 있다.
- [0050] 하기 도 3(a)는 제1 서브사이클 진행에 따른 전구체, 반응체 및 퍼지가스 주입 농도를 나타낸 것이며, 도 3(b)는 제2 서브사이클 진행에 따른 전구체, 반응체 및 퍼지가스 주입 농도를 나타낸 것이다.
- [0051] 상기 도 3(a)를 참조하면 상기 제1 서브사이클은, (S111) 상기 챔버 내부의 광활성층을 포함하는 재료 상부에 인듐(In) 전구체를 공급하는 단계; (S112) 상기 챔버를 퍼지가스를 이용하여 잔류 가스를 퍼징하는 단계; (S113) 상기 챔버에 산소함유 반응체를 공급하는 단계; 및 (S114) 상기 챔버를 퍼지가스를 이용하여 잔류 가스를 퍼징하는 단계;를 포함하여 이루어질 수 있다. 상기 조건으로 제1 서브사이클을 수행시 고순도의 산화인듐층이 용이하게 형성되며 광투과성, 전자기동성 및 전기전도성이 우수하여 태양전지 발전효율성이 우수할 수 있다.
- [0052] 상기 (S111) 단계에서 상기 챔버 내부에 인듐 전구체를 공급하여, 상기 광활성층을 포함하는 재료(광활성층 상부면, 금속산화물층의 상부면 또는 후술할 계면층 상부면)의 상부에 인듐 전구체를 증착할 수 있다.
- [0053] 한 구체예에서 상기 인듐 전구체는 통상적인 것을 사용할 수 있다. 예를 들면 ((3-디메틸아미노)프로필)디메틸인듐을 포함할 수 있다.
- [0054] 상기 (S112) 단계에서는 상기 챔버 내부에 퍼지가스를 공급하여, 상기 챔버 내부의 잔류 가스를 퍼징(purging)할 수 있다. 상기 조건에서 상기 인듐 전구체의 증착 이후 챔버 내부의 공정 부산물을 효과적으로 제거하여 박막 성장 효율성이 우수할 수 있다.
- [0055] 상기 (S113) 단계에서는 상기 챔버 내부에 산소함유 반응체를 공급하여, 상기 증착된 인듐 전구체와 접촉하여 산화인듐층을 형성할 수 있다.

- [0056] 한 구체예에서 상기 산소함유 반응체는 산소(O_2), 오존(O_3), 물(H_2O) 및 과산화수소(H_2O_2) 중 하나 이상 포함할 수 있다. 상기 산소함유 반응체를 포함시 상기 산화인듐층이 용이하게 형성될 수 있다.
- [0057] 상기 (S114) 단계에서는 상기 챔버 내부에 퍼징가스를 공급하여, 상기 챔버 내부의 가스를 퍼징(purging)할 수 있다. 상기 조건에서 상기 산화인듐층 형성 이후 챔버 내부의 공정 부산물을 효과적으로 제거하여 박막 성장 효율성이 우수할 수 있다.
- [0058] 한 구체예에서 상기 퍼징가스는 아르곤(Ar) 및 질소(N_2) 중 하나 이상 포함할 수 있다. 상기 퍼징가스를 포함시 챔버 내부의 공정 부산물을 효과적으로 제거할 수 있다.
- [0059] 한 구체예에서 상기 제1 서브사이클은 60~120℃에서 실시될 수 있다. 상기 조건에서 산화인듐층이 용이하게 형성되며, 전자수송층의 탄소 등 불순물 함량을 최소화하여 태양전지의 효율 저하를 방지할 수 있다.
- [0060] 예를 들면 상기 제1 서브사이클은 챔버 내부온도: 60~120℃에서 실시하되, 상기 전구체 온도는 30~60℃ 이며, 산소함유 반응체 온도는 10~35℃의 조건으로 실시할 수 있다.
- [0061] 상기 도 3(b)를 참조하면 제2 서브사이클은, (S121) 상기 챔버 내부의 광활성층을 포함하는 재료 상부에 금속 전구체를 공급하는 단계; (S122) 상기 챔버를 퍼징가스를 이용하여 잔류 가스를 퍼징하는 단계; (S123) 상기 챔버에 산소함유 반응체를 공급하는 단계; 및 (S124) 상기 챔버를 퍼징가스를 이용하여 잔류 가스를 퍼징하는 단계;를 포함하여 이루어질 수 있다. 상기 조건으로 제2 서브사이클을 수행시 고순도의 금속산화물층이 용이하게 형성되며 광투과성, 전하이동성 및 전기전도성이 우수하여 태양전지 발전효율성이 우수할 수 있다.
- [0062] 상기 (S121) 단계에서 상기 챔버 내부에 금속 전구체를 공급하여, 상기 광활성층을 포함하는 재료(광활성층 상부면, 산화인듐층 상부면 또는 후술할 계면층 상부면)의 상부에 금속 전구체를 증착할 수 있다.
- [0063] 한 구체예에서 상기 금속 전구체는 당 업계에 사용되는 금속의 전구체를 제한 없이 사용할 수 있다. 예를 들면 상기 금속 전구체에 포함되는 금속은 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 3~12족 전이금속, 13~14족 금속(인듐 제외) 및 란타넘족 금속 중에서 하나 이상 포함할 수 있다.
- [0064] 예를 들면, 상기 금속 전구체에 포함되는 금속은 주석(Sn), 알루미늄(Al), 아연(Zn), 마그네슘(Mg), 갈륨(Ga), 리튬(Li), 란타넘(La), 티타늄(Ti), 텅스텐(W), 니오븀(Nb), 몰리브덴(Mo), 이트륨(Y) 및 안티모니(Sb) 중 하나 이상 포함할 수 있으나 이에 제한되지 않는다.
- [0065] 한 구체예에서 상기 금속 전구체는 트리메틸알루미늄을 포함할 수 있다. 상기 금속 전구체를 포함시 금속산화물층이 용이하게 형성될 수 있다.
- [0066] 상기 (S122) 단계에서는 상기 챔버 내부에 퍼징가스를 공급하여, 상기 챔버 내부의 잔류 가스를 퍼징(purging)할 수 있다. 상기 조건에서 상기 금속 전구체의 증착 이후 챔버 내부의 공정 부산물을 효과적으로 제거하여 박막 성장 효율성이 우수할 수 있다.
- [0067] 상기 (S123) 단계에서는 상기 챔버 내부에 산소함유 반응체를 공급하여, 상기 증착된 금속 전구체와 접촉하여 금속산화물층을 형성할 수 있다.
- [0068] 한 구체예에서 상기 산소함유 반응체는 산소(O_2), 오존(O_3), 물(H_2O) 및 과산화수소(H_2O_2) 중 하나 이상 포함할 수 있다. 상기 산소함유 반응체를 포함시 상기 금속산화물층이 용이하게 형성될 수 있다.
- [0069] 상기 (S124) 단계에서는 상기 챔버 내부에 퍼징가스를 공급하여, 상기 챔버 내부의 가스를 퍼징(purging)할 수 있다. 상기 조건에서 상기 금속산화물층 형성 이후 챔버 내부의 공정 부산물을 효과적으로 제거하여 박막 성장 효율성이 우수할 수 있다.
- [0070] 한 구체예에서 상기 퍼징가스는 아르곤(Ar) 및 질소(N_2) 중 하나 이상 포함할 수 있다. 상기 퍼징가스를 포함시 챔버 내부의 공정 부산물을 효과적으로 제거할 수 있다.
- [0071] 한 구체예에서 상기 제2 서브사이클은 60~120℃에서 실시될 수 있다. 상기 조건으로 수행시 금속산화물층이 용이하게 형성되며, 전자수송층의 탄소 등 불순물 함량을 최소화하여 태양전지의 효율 저하를 방지할 수 있다.
- [0072] 예를 들면 상기 제2 서브사이클은 챔버 내부온도: 60~120℃에서 실시하되, 상기 전구체 온도는 10~35℃ 이며, 산소함유 반응체 온도는 10~35℃ 조건으로 실시할 수 있다.

- [0073] 한 구체예에서 상기 제1 서브사이클 및 제2 서브사이클은 실시 횟수를 조절하여 상기 산화인듐에 도핑되는 금속 성분(금속산화물)의 양을 제어할 수 있다.
- [0074] 한 구체예에서 제2 서브사이클 및 제1 서브사이클은 1:5~1:100의 비율(사이클 비율)로 실시될 수 있다. 상기 조건으로 형성시 전자수송층의 수분 및 산소에 대한 배리어 특성이 우수하고, 탄소 등 불순물 함량을 최소화하여 태양전지의 효율 저하를 방지하며, 광투과성, 전자기동성 및 전기전도성이 우수하여 태양전지 발전효율성이 우수할 수 있다. 예를 들면 상기 제2 서브사이클 및 제1 서브사이클은 1:25~1:100의 비율(사이클 비율)로 실시될 수 있다.
- [0075] 한 구체예에서 상기 전자수송층은 두께가 35nm 이하일 수 있다. 상기 조건에서 전자수송층의 수분 및 산소에 대한 배리어 특성이 우수하고, 광투과성, 전자기동성 및 전기전도성이 우수하여 태양전지 발전효율성이 우수할 수 있다. 예를 들면 상기 전자수송층은 두께가 5~35nm 일 수 있다.
- [0077] 한 구체예에서 상기 전자수송층을 형성하는 단계 이전에, 상기 광활성층의 상부에 주석(Sn) 전구체 및 산소함유 반응체를 이용하여 원자층 증착하여 산화주석(SnO_2)을 포함하는 계면층을 형성하는 단계;를 더 포함할 수 있다.
- [0079] **계면층 형성단계**
- [0080] 상기 단계는 광활성층 상부에 주석(Sn) 전구체 및 산소함유 반응체를 이용하여 원자층 증착하여 산화주석(SnO_2)을 포함하는 계면층을 형성하는 단계이다.
- [0081] 상기 산화주석을 포함하는 계면층을 더 형성시, 수분과 산소에 대한 배리어성이 우수하면서, 전기전도성과 광투과성이 우수할 수 있다.
- [0082] 한 구체예에서 상기 주석 전구체는 통상적인 것을 사용할 수 있다. 예를 들면 테트라키스(디메틸아미노)주석을 포함할 수 있다.
- [0083] 하기 도 3(c)는 계면층 형성에 따른 전구체, 반응물 및 퍼지가스 주입 농도를 나타낸 그래프이다. 상기 도 3(c)를 참조하면, 상기 계면층을 형성하는 단계는, (S131) 챔버 내부의 상기 광활성층의 상부에 주석(Sn) 전구체를 공급하는 단계; (S132) 상기 챔버를 퍼징가스를 이용하여 잔류 가스를 퍼징하는 단계; (S133) 상기 챔버에 산소함유 반응체를 공급하는 단계; 및 (S134) 상기 챔버를 퍼징가스를 이용하여 잔류 가스를 퍼징하는 단계;를 포함하여 이루어질 수 있다.
- [0084] 상기 조건으로 계면층을 형성시 고밀도의 산화주석층이 용이하게 형성되어 수분과 산소에 대한 배리어 특성이 우수하면서, 누설전류 발생과 광손실을 최소화하여 태양전지 효율 저하를 방지할 수 있다.
- [0085] 상기 (S131) 단계에서 상기 챔버 내부에 주석 전구체를 공급하여, 상기 광활성층의 상부에 주석(Sn) 전구체를 증착할 수 있다.
- [0086] 상기 (S132) 단계에서는 상기 챔버 내부에 퍼징가스를 공급하여, 상기 챔버 내부의 잔류 가스를 퍼징(purging)할 수 있다. 상기 조건에서 상기 주석 전구체의 증착 이후 챔버 내부의 공정 부산물을 효과적으로 제거하여 박막 성장 효율성이 우수할 수 있다.
- [0087] 상기 (S133) 단계에서는 상기 챔버 내부에 산소함유 반응체를 공급하여, 상기 증착된 주석 전구체와 접촉하여 산화주석을 포함하는 계면층을 형성할 수 있다.
- [0088] 한 구체예에서 상기 산소함유 반응체는 산소(O_2), 오존(O_3), 물(H_2O) 및 과산화수소(H_2O_2) 중 하나 이상 포함할 수 있다. 상기 산소함유 반응체를 포함시 상기 계면층이 용이하게 형성될 수 있다.
- [0089] 상기 (S114) 단계에서는 상기 챔버 내부에 퍼징가스를 공급하여, 상기 챔버 내부의 가스를 퍼징(purging)할 수 있다. 상기 조건에서 상기 산화주석을 포함하는 계면층 형성 이후 챔버 내부의 공정 부산물을 효과적으로 제거하여 박막 성장 효율성이 우수할 수 있다.
- [0090] 한 구체예에서 상기 퍼징가스는 아르곤(Ar) 및 질소(N_2) 중 하나 이상 포함할 수 있다. 상기 퍼징가스를 포함시 챔버 내부의 공정 부산물을 효과적으로 제거할 수 있다.

- [0091] 한 구체예에서 상기 계면층을 형성하는 단계는 60~120℃에서 실시될 수 있다. 상기 조건에서 상기 광활성층의 열화 및 손상을 방지하면서, 산화주석을 포함하는 계면층이 용이하게 형성될 수 있다. 예를 들면 75~85℃에서 실시될 수 있다.
- [0092] 예를 들면 상기 계면층 형성은 챔버 내부온도: 60~120℃ 조건에서 실시하되, 전구체 온도는 30~60℃ 이며, 산소 함유 반응체 온도는 10~35℃의 조건으로 실시할 수 있다.
- [0093] 한 구체예에서 상기 (S131) 내지 (S134)를 한 사이클로 하여, 복수 회의 사이클을 실시하여 계면층을 형성할 수 있다. 예를 들면 상기 계면층은 상기 (S131) 내지 (S134)을 1 사이클로 하였을 때 1~100회 실시하여 형성될 수 있다.
- [0094] 한 구체예에서 상기 계면층은 두께가 10nm 이하일 수 있다. 상기 조건으로 형성시 수분과 산소에 대한 배리어 특성이 우수하면서, 누설전류 발생과 광손실을 최소화하여 태양전지 효율 저하를 방지할 수 있다. 예를 들면 1~10nm일 수 있다. 다른 예를 들면 5~10nm일 수 있다.
- [0095] 한 구체예에서 상기 광활성층은 (화학식 1) ABX_3 또는 (화학식 2) A_2BX_4 로 표시되는 페로브스카이트(perovskite) 물질을 포함할 수 있다.
- [0096] 상기 화학식 1 및 2에서 상기 A는 1가 양이온을 포함할 수 있다. 예를 들면 상기 A는 아민, 암모늄, 1족 금속 및 2족 금속 중 1 이상의 양이온 또는 양이온-유사 화합물을 포함할 수 있다.
- [0097] 예를 들면 상기 A는 아미디늄(amidinium)계 1가 양이온, 메틸암모늄(methylammonium)계 1가 양이온, 포름아마디늄/메틸암모늄 1가 양이온, 루비듐(Rb) 1가 양이온 및 세슘(Cs) 1가 양이온 중 하나 이상 포함할 수 있다.
- [0098] 상기 화학식 1 및 2에서 상기 B는 2가 양이온일 수 있다. 예를 들면 상기 B는 철(Fe), 코발트(Co), 니켈(Ni), 구리(Cu), 주석(Sn), 납(Pb), 비스무트(Bi), 게르마늄(Ge), 티타늄(Ti), 유클로프(Eu) 및 지르코늄(Zr) 중에서 선택된 1 이상의 금속의 2가 양이온을 포함할 수 있다.
- [0099] 상기 화학식 1 및 2에서 상기 X는 할로젠 또는 할로젠 음이온이며, 상기 할로젠은 염소(Cl), 브롬(Br) 및 아이오딘(I) 중 하나 이상 포함할 수 있다.
- [0100] 한 구체예에서 광활성층은 하부에 정공수송층(hole transport layer) 및 제1 전극층이 순차적으로 더 형성될 수 있다. 상기 정공수송층 및 제1 전극층은 통상적인 것을 사용할 수 있다.
- [0101] 한 구체예에서 상기 정공수송층은 니켈산화물(NiO_x), 티오시아나구리($CuSCN$), 구리크롬산화물($CuCrO_2$) 및 아이오딘구리(CuI), 프탈로시아닌(phthalocyanine)계 화합물, 아민계 유도체 화합물, 카르바졸(carbazol)계 유도체 화합물, 폴리아릴알칸계 유도체 화합물, 스티릴안트라센(styrylanthracene)계 유도체 화합물, 플루오렌(flourene)계 유도체, 하이드라존(hydrazone)계 유도체 화합물, 방향족 디메틸리딘계 화합물, 포르피린(porphyrin)계 화합물, 폴리티오펜(polythiophene)계 유도체 화합물 및 폴리피롤(polypyrrole)계 유도체 화합물 중 하나 이상 포함할 수 있다.
- [0102] 한 구체예에서 상기 제1 전극층은 금속 및 전도성 고분자 중 하나 이상 포함할 수 있다. 예를 들면 상기 금속은 알루미늄(Al), 코발트(Co), 몰리브덴(Mo), 백금(Pt), 금(Au), 니켈(Ni), 구리(Cu), 은(Ag), 아연(Zn), 인듐(In), 루테튬(Ru), 팔라듐(Pd), 이리듐(Ir), 로듐(Rh) 중 하나 이상을 포함할 수 있다.
- [0103] 상기 전도성 고분자 화합물은 폴리(3,4-에틸렌디옥시싸이오펜):폴리스티렌 설포네이트(PEDOT:PSS)를 포함할 수 있다.
- [0104] 예를 들면 상기 제1 전극층은 알루미늄(Al), 은(Ag), 인듐주석산화물(ITO), 아연주석산화물(ZTO), 불소주석산화물(FTO), 인듐아연산화물(IZO), 알루미늄주석산화물(AZO), 산화인듐(In_2O_3), 삼산화몰리브덴(MoO_3), 코발트산화물(CoO) 및 PEDOT:PSS 중 하나 이상 포함할 수 있다.
- [0105] 한 구체예에서 상기 제1 전극층 하부는 기판이 더 형성될 수 있다. 한 구체예에서 상기 기판은 유리(Glass), 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET), 폴리에틸렌 나프탈레이트(PEN), 폴리에테르설폰(PES) 및 폴리이미드(PI) 중에서 하나 이상 포함할 수 있다.
- [0106] 상기 계면층이 더 형성되는 경우, 상기 계면층 및 전자수송층은 1:2~1:30 두께비로 형성될 수 있다. 상기 두께비로 형성시 수분과 산소에 대한 배리어 특성이 우수하면서, 광투과성, 전자이동성 및 전기전도성이 우수하여

태양전지 발전효율성이 우수할 수 있다.

- [0107] 한 구체예에서 상기 전자수송층을 형성하는 단계 이후에, 상기 전자수송층의 상부에 제2 전극층을 형성하는 단계;를 더 포함할 수 있다.
- [0108] 상기 제2 전극층은 금속 및 전도성 고분자 중 하나 이상 포함할 수 있다. 예를 들면 상기 금속은 알루미늄(Al), 코발트(Co), 몰리브덴(Mo), 백금(Pt), 금(Au), 니켈(Ni), 구리(Cu), 은(Ag), 아연(Zn), 인듐(In), 루테튬(Ru), 팔라듐(Pd), 이리듐(Ir), 로듐(Rh) 중 하나 이상을 포함할 수 있다.
- [0109] 예를 들면 상기 제2 전극층은 알루미늄(Al), 은(Ag), 인듐주석산화물(ITO), 아연주석산화물(ZTO), 불소주석산화물(FTO), 인듐아연산화물(IZO), 알루미늄주석산화물(AZO), 산화인듐(In_2O_3), 삼산화몰리브덴(MoO_3), 코발트산화물(CoO) 및 PEDOT:PSS 중 하나 이상 포함할 수 있다.

[0111] 태양전지 제조방법에 의해 제조된 태양전지

- [0112] 본 발명의 다른 관점은 상기 태양전지 제조방법에 의해 제조된 태양전지에 관한 것이다. 도 4는 본 발명의 한 구체예에 따른 태양전지를 나타낸 것이다. 상기 도 4를 참조하면, 상기 태양전지(100)는 제1 전극층(50); 제1 전극층(50) 상부에 형성된 정공수송층(40); 정공수송층(40) 상부에 형성된 광활성층(10); 광활성층(10) 상부에 형성되며 금속 도핑된 산화인듐(In_2O_3)을 포함하는 전자수송층(30); 및 전자수송층(30) 상부에 형성된 제2 전극층(52);을 포함한다.
- [0113] 상기 제1 전극층, 정공수송층, 광활성층 및 제2 전극층은 전술한 바와 동일한 것을 사용할 수 있다.
- [0114] 상기 도 4를 참조하면, 태양전지(100)는 광활성층(10)과 전자수송층(30) 사이에 형성되며, 산화주석(SnO_2)을 포함하는 계면층(20);을 더 포함할 수 있다. 한 구체예에서 상기 계면층은 생략될 수 있다. 상기 계면층을 더 형성시 수분과 산소에 대한 배리어 특성이 우수하면서, 누설전류 발생과 광손실을 최소화하여 태양전지 효율 저하를 방지할 수 있다. 예를 들면 0~10nm 일 수 있다. 다른 예를 들면 5~10nm일 수 있다.
- [0115] 한 구체예에서 상기 전자수송층은 두께가 35nm 이하일 수 있다. 상기 조건에서 전자수송층의 수분 및 산소에 대한 배리어 특성이 우수하고, 광투과성, 전자이동성 및 전기전도성이 우수하여 태양전지 발전효율성이 우수할 수 있다. 예를 들면 상기 전자수송층은 두께가 5~35nm 일 수 있다.
- [0116] 상기 계면층이 더 형성되는 경우, 상기 계면층 및 전자수송층은 1:2~1:30 두께비로 형성될 수 있다. 상기 두께비로 형성시 수분과 산소에 대한 배리어 특성이 우수하면서, 광투과성, 전자이동성 및 전기전도성이 우수하여 태양전지 발전효율성이 우수할 수 있다.
- [0117] 한 구체예에서 상기 전자수송층은 금속 및 인듐(In)을 1:2~1:50 원자비로 포함할 수 있다. 상기 원자비로 형성시 수분 및 산소에 대한 배리어 특성이 우수하고, 탄소 등 불순물 함량을 최소화하여 태양전지의 효율 저하를 방지하며, 광투과성, 전자이동성 및 전기전도성이 우수하여 태양전지 발전효율성이 우수할 수 있다. 예를 들면 금속 및 인듐(In)을 1:4~1:9 원자비로 포함할 수 있다.

[0119] 태양전지를 포함하는 탠덤 태양전지

- [0120] 본 발명의 또 다른 관점은 상기 태양전지를 포함하는 탠덤(tandem) 태양전지에 관한 것이다. 한 구체예에서 상기 탠덤 태양전지는 전술한 태양전지(제1 태양전지); 및 상기 태양전지와 전기적으로 연결된 무기 광흡수층 기반 태양전지(제2 태양전지);를 포함한다.
- [0121] 상기 제1 태양전지는 전술한 바와 동일한 것을 사용할 수 있다. 상기 제1 태양전지는 상기 무기 광흡수층 기반의 제2 태양전지보다 단 파장의 광을 흡수할 수 있으나 이에 제한되지 않는다.
- [0122] 한 구체예에서 상기 무기 광흡수층 태양전지는 통상적인 것을 사용할 수 있다. 상기 무기 광흡수층 태양전지는 전자와 광정공을 생성하는 종래의 태양전지를 사용하여, 본 발명의 태양전지(제1 태양전지)와 복합화될 수 있다.
- [0123] 한 구체예에서 상기 무기 광흡수층 기반 태양전지는 단결정 실리콘 태양전지, 다결정 실리콘 태양전지, 비정질 실리콘 태양전지, 박막 실리콘 태양전지, 화합물 반도체 태양전지(CIGS, CIS, CdTe, CdS, AnS, GaAs, GaAlAs,

GaInAs, InP, GaP, GaAs/Ge, GaAs/Ge/Si, GaAlAs/Si, GaInP2/GaAs, InGaP/InGaAs/Ge 태양전지등), 염료 감응형 태양전지, 양자점 감응형 태양전지, 유-무기 하이브리드 태양전지등을 들 수 있으나, 본 발명이 무기 광흡수층 기반 태양전지의 상세 종류에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0125] 이하, 본 발명의 바람직한 실시예를 통하여 본 발명의 구성 및 작용을 더욱 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이는 본 발명의 바람직한 예시로 제시된 것이며 어떠한 의미로도 이에 의해 본 발명이 제한되는 것으로 해석될 수는 없다. 여기에 기재되지 않은 내용은 이 기술 분야에서 숙련된 자이면 충분히 기술적으로 유추할 수 있는 것이므로 그 설명을 생략하기로 한다.

[0127] 실시예 및 비교예

[0128] 실시예 1

[0129] (1) 계면층 형성: 글래스 기판의 상면에 제1 전극층(FTO), 정공수송층($\text{NiO}_x/\text{MeO-2PACz}$) 및 광활성층(Wide-gap perovskite)을 순차적으로 형성하였다.

[0130] 그 다음에 상기 광활성층 상부에 주석(Sn) 전구체(테트라키스(디메틸아미노)주석) 및 산소함유 반응체(물(H_2O))를 이용하여 원자층 증착하여 두께 5nm의 산화주석(SnO_2)을 포함하는 계면층을 형성하였다. 상기 계면층은 챔버 내부의 상기 광활성층의 상부에 주석(Sn) 전구체를 공급하고, 상기 챔버를 퍼징가스(Ar)를 이용하여 잔류 가스를 퍼징하고, 상기 챔버에 물 반응체를 공급하는 단계; 및 상기 챔버를 퍼징가스(Ar)를 이용하여 잔류 가스를 퍼징하는 것을 1 사이클로 하여, 45 사이클을 실시하여 형성하였다. 상기 계면층은 80℃의 온도 조건에서 실시하였다.

[0131] (2) 전자수송층 형성: 상기 계면층 상부에 두께 15nm의 금속 도핑된 산화인듐(In_2O_3)을 포함하는 전자수송층을 형성하였다. 상기 전자수송층은 제1 서브사이클 및 제2 서브사이클을 교번하여 실시하였다.

[0132] 상기 제1 서브사이클은, 상기 챔버 내부의 광활성층을 포함하는 재료 상부에 인듐(In) 전구체(((3-디메틸아미노)프로필)디메틸인듐)를 공급하고, 상기 챔버를 퍼징가스(Ar)를 이용하여 잔류 가스를 퍼징하고, 상기 챔버에 산소함유 반응체(오존(O_3))를 공급한 다음, 상기 챔버를 퍼징가스(Ar)를 이용하여 잔류 가스를 퍼징하여 실시하였다. 또한 상기 제2 서브사이클은, 상기 챔버 내부의 광활성층을 포함하는 재료 상부에 금속전구체(트리메틸알루미늄)를 공급하고, 상기 챔버를 퍼징가스(Ar)를 이용하여 잔류 가스를 퍼징하고, 상기 챔버에 산소함유 반응체(물(H_2O))를 공급한 다음, 상기 챔버를 퍼징가스(Ar)를 이용하여 잔류 가스를 퍼징하여 실시하였다. 상기 제1 서브사이클 및 제2 서브사이클은 모두 80℃의 온도 조건에서 실시하였으며, 상기 제2 서브사이클 및 제1 서브사이클을 1:25 사이클 비로 실시하여 금속 도핑된 산화인듐(In_2O_3)을 포함하는 전자수송층을 형성하였다. 상기 실시예 1에 형성된 계면층과 전자수송층은 하기 도 5와 같다.

[0133] (3) 태양전지 제조: 상기 전자수송층의 상부에 제2 전극층(PEDOT:PSS 포함)을 형성하여 하기 도 4와 같은 구조의 태양전지를 제조하였다.

[0135] 실시예 2

[0136] 상기 제2 서브사이클(금속산화물층 형성) 및 제1 서브사이클(산화인듐층 형성)을 1:50 사이클 비로 실시하여 상기 전자수송층을 형성한 것을 제외하고, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 태양전지를 제조하였다.

[0138] 실시예 3

[0139] 상기 제2 서브사이클(금속산화물층 형성) 및 제1 서브사이클(산화인듐층 형성)을 1:100 사이클 비로 실시하여 상기 전자수송층을 형성한 것을 제외하고, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 태양전지를 제조하였다.

비교예 1

상기 계면층으로 두께 20nm의 산화주석(SnO₂)층을 형성하되, 상기 전자수송층을 형성하지 않은 것을 제외하고, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 태양전지를 제조하였다.

비교예 2

상기 계면층으로 두께 5nm의 산화주석(SnO₂)층을 형성하고, 전자수송층으로 제1 서브사이클 만을 적용하여 두께 15nm의 산화인듐(In₂O₃)층을 형성한 것을 제외하고, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 태양전지를 제조하였다.

실험예(1)

(1) 전자수송층 원소 함량 분석(원자%): 상기 실시예 및 비교예 중 대표적으로 실시예 1~3의 계면층과 전자수송층에 대하여, 오제이 전자 분석기기(AES)(PHI, Thermo, Multipak)을 이용하여 성분분석하여 그 결과를 하기 도 6 및 표 1에 나타내었다. 하기 표 1은 계면층 및 전자수송층에 포함된 성분 중 인듐(In), 알루미늄(Al), 산소(O) 및 탄소(C)의 함량(원자%)를 나타내었다.

표 1

구분(원자%)	실시예		
	1	2	3
인듐(In)	37.91	41.44	40.65
알루미늄(Al)	7.96	5.01	3.04
산소(O)	50.34	48.65	48.03
탄소(C)	1.38	1.25	1.68

도 6(a)는 실시예 1의 오제이전자분광(AES) 성분분석 결과이고, 도 6(b)는 실시예 2의 AES 성분분석 결과이고, 도 6(c)는 실시예 3의 AES 성분분석 결과 그래프이다. 상기 도 6 및 표 1의 결과를 참조하면, 제2 사이클(금속 산화물층)의 비율이 증가함에 따라, 박막 내 금속(Al) 함량이 증가하였으며, 상기 제2 서브사이클 수를 조절하여 금속의 도핑 농도를 쉽게 제어함을 알 수 있었다. 또한, 실시예 1~3은 저온(80℃) 조건으로 계면층과 전자수송층을 형성하였으나, 태양전지 효율 저하 및 박막 배리어 특성 저하의 원인이 될 수 있는 탄소(C) 불순물의 농도가 매우 낮은 것을 알 수 있었다.

(2) 수분투과도(WVTR) 분석: 상기 실시예 및 비교예 중 대표적으로 실시예 1, 비교예 1~2에 대하여 수증기 투과율 측정기(Mocon, Permatran-W 3/33 MA)를 이용하여 수분투과도를 측정하여 그 결과를 하기 도 7에 나타내었다.

도 7은 실시예 1 및 비교예 1~2의 수분투과도 측정결과 그래프이다. 상기 도 7을 참조하면, 본 발명의 실시예 1은, 산화주석층만 적용한 비교예 1 및 알루미늄이 도핑되지 않은 산화인듐을 적용한 비교예 2 보다 수분투과성이 저하되어 수분 배리어성이 우수한 것을 알 수 있었다.

(3) 외관 평가: 상기 실시예 및 비교예 중 대표적으로 실시예 1과 비교예 2의 태양전지 제조과정에서, 상기 전자수송층 상면에 전도성 고분자(PEDOT:PSS)를 도포하고 120℃ 조건으로 경화하여 제2 전극층을 형성하는 과정에서, 광활성층의 손상 여부를 육안으로 관찰하였다.

도 8은 실시예 1 및 비교예 2의 광활성층 손상여부를 비교한 사진이다. 상기 도 8을 참조하면 실시예 1은 20nm 두께의 계면층 및 전자수송층에서도 광활성층의 열화가 발생하지 않았으나, 비교예 2는 계면층(산화주석) 및 전자수송층(산화인듐)을 20nm의 두께로 형성시 제2 전극층 형성과정에서 광활성층의 열화가 발생하였으며, 본 발명은 초박형의 전자수송층 및 계면층 적용이 가능하며 누설전류경로 감소 및 광 손실을 줄여 태양전지 효율을

향상시킬 수 있음을 알 수 있다.

[0155] (4) X선 회절 분석: 상기 실시예 및 비교예 중 대표적으로 실시예 1 및 비교예 2에 대하여 X선 회절 분석기기(Rigaku, Dmax2500/PC)를 이용하여 CuK α 선을 이용한 X선 회절 분석(그레이징 입사 X선 회절, GIXRD)을 실시하였다. 구체적으로 상기 실시예 1 및 비교예 2의 제2 전극층 형성전(before PEDOT:PSS coating)과, 제2 전극층 형성 후(after PEDOT:PSS coating)에 대하여 측정하여 그 결과를 하기 도 9에 나타내었다. 도 9 중에서 PbI₂는 상기 광활성층에 아이오딘화납(PbI₂)을 포함하는 페로브스카이트계 화합물을 적용하여 X선 회절 분석한 결과를 나타낸 것이다.

[0156] 상기 도 9를 참조하면, 상기 비교예 2는 실시예 1과 달리 제2 전극층 형성 후 $2\theta = 12\sim 14^\circ$ 부근에서 강한 회절 피크가 나타났으며 이는 비교예 2는 광활성층의 PbI₂ 상분리가 일어남을 의미하는 것을 알 수 있었다.

[0157] (5) UV-Vis 분석: 상기 실시예 및 비교예 중 대표적으로 실시예 1~3의 이중층(배리어-전자수송층)에 대하여, 자외선-가시선 분광광도계(sepcord200, analytikjena, Jena)를 이용하여 광투과도를 측정하여 그 결과를 하기 도 10에 나타내었다.

[0158] 도 10은 실시예 1~3의 광투과도를 나타낸 그래프이다. 상기 도 10을 참조하면, 실시예 1~3은 페로브스카이트의 광흡수 파장대 범위(400nm 이상)에서 광투과도가 90% 이상인 것을 알 수 있었다. 이를 통해 실시예 1~3을 적용시 이중접합태양전지(탠덤 태양전지)의 소자효율성 저하 원인 중 하나인 광손실을 효과적으로 감소시키는 것을 알 수 있었다.

[0160] 실시예 4

[0161] (1) 제2 태양전지 제조: 글래스 기판 상면에 제3 전극층(FTO), 정공수송층(PEDOT:PSS), 광활성층(narrow-gap 페로브스카이트 박막), C₆₀, BCP(2,9-dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline) 전자수송층 및 제4 전극층(Au)을 순차적으로 형성하여, Narrow-gap 페로브스카이트 태양전지(제2 태양전지)를 제작하였다.

[0162] (2) 탠덤 태양전지 제조: 전자수송층을 25nm 두께로 형성한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 태양전지를 준비하고 상기 제1 태양전지의 제2 전극 상에 고진공 열증착기를 이용하여 금(Au)을 1nm 두께로 증착하여 Au층을 형성하였다. 그 다음에 상기 Au층과, 상기 제2 태양전지의 글래스 기판 및 제3 전극층(FTO)을 제외하고 정공수송층의 하면을 연결하여 탠덤 태양전지를 제조하였다.

[0164] 실험예(2)

[0165] (1) 태양전지 성능평가: 상기 실시예 1 및 실시예 4(제2 태양전지 및 탠덤 태양전지)에 대하여, 측정기기(Newport, Oriel Class AAA)를 이용하여 실시예 1 및 4 태양전지의 개방회로전압(Open circuit voltage, V_{oc}(V)), 단락회로 전류밀도(Short-circuit current, J_{sc}(mA/cm²)), 곡선인자(Fill factor(%)) 및 광전변환효율(Power conversion efficiency, PCE(%))을 각각 측정하여 그 결과를 하기 표 2 및 도 11에 나타내었다.

표 2

구분	스캔방향	Voc(V)	Jsc(mA/cm ²)	Fill Factor(%)	PCE(%)
실시예 4 (제2 태양전지)	Forward	0.831	31.75	78.13	20.62
	Reverse	0.842	31.73	78.37	20.94
실시예 1	Forward	1.230	18.41	75.24	17.03
	Reverse	1.236	18.50	75.96	17.37
실시예 4 (탠덤 태양전지)	Forward	1.951	15.18	81.93	24.26
	Reverse	1.964	15.12	84.19	25.00

[0166]

[0167] 상기 도 11은 실시예 태양전지의 단락회로 전류밀도-전압 곡선 그래프이다. 상기 도 11 및 표 2의 결과를 참조하면, 실시예 1과, 상기 실시예 1 태양전지와 제2 태양전지를 연결하여 제조된 실시예 4의 탠덤 태양전지는 Fill Factor 수치가 81.93~84.19%로 성능이 우수한 것을 알 수 있었다.

[0169] 이제까지 본 발명에 대하여 실시예들을 중심으로 살펴보았다. 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명이 본 발명의 본질적인 특성에서 벗어나지 않는 범위에서 변형된 형태로 구현될 수 있음을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 개시된 실시예들은 한정적인 관점이 아니라 설명적인 관점에서 고려되어야 한다. 본 발명의 범위는 전술한 설명이 아니라 특허청구범위에 나타나 있으며, 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 차이점은 본 발명에 포함된 것으로 해석되어야 할 것이다.

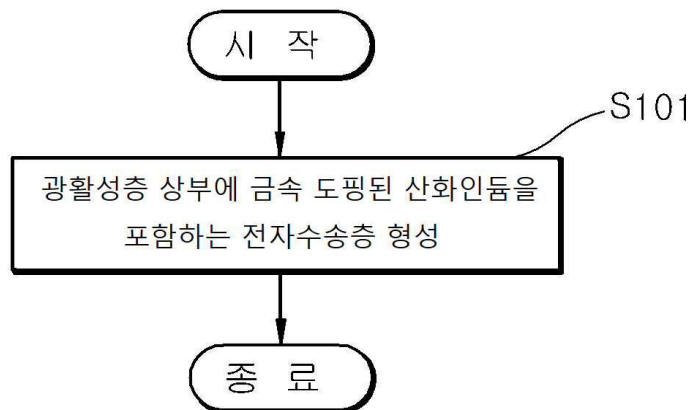
부호의 설명

[0171]

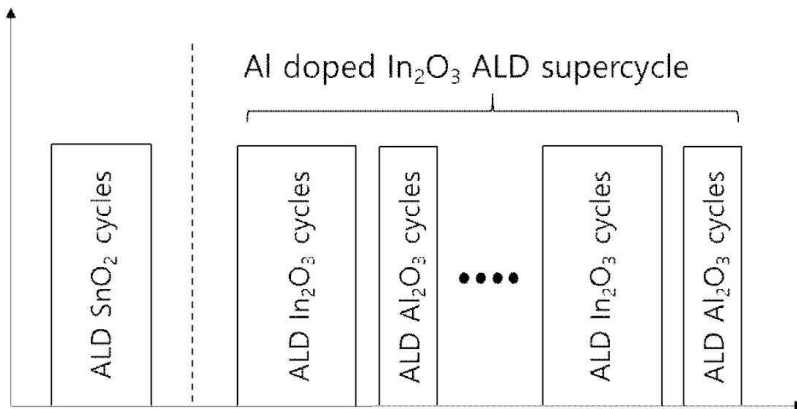
10: 광활성층	20: 계면층
30: 전자수송층	40: 정공수송층
50: 제1 전극층	52: 제2 전극층
60: 기판	100: 태양전지

도면

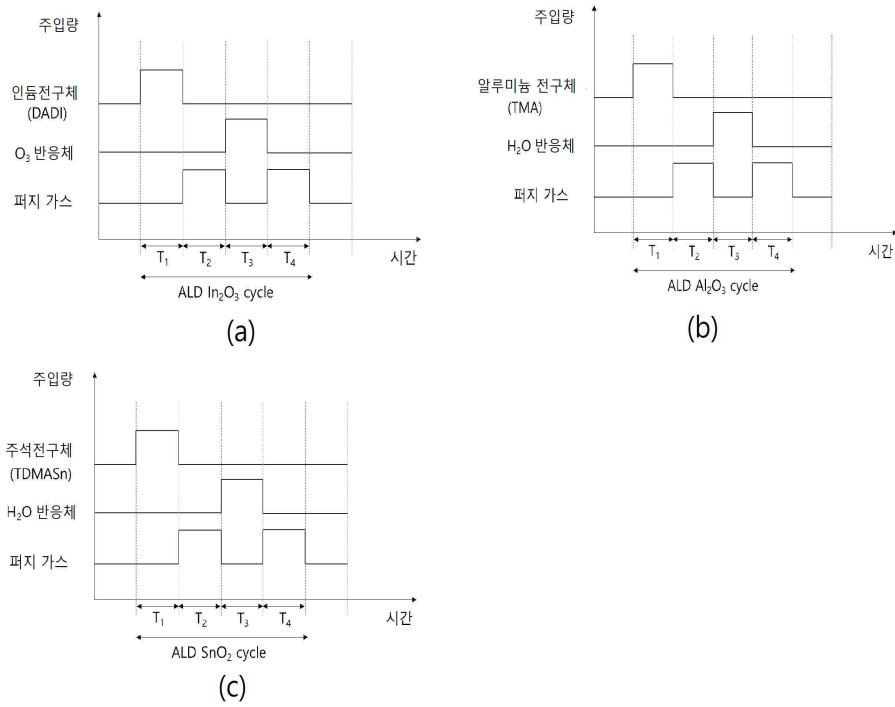
도면1



도면2

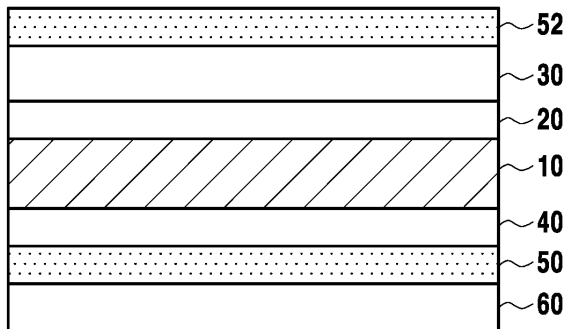


도면3

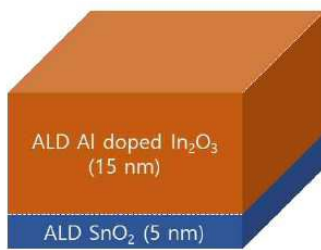


도면4

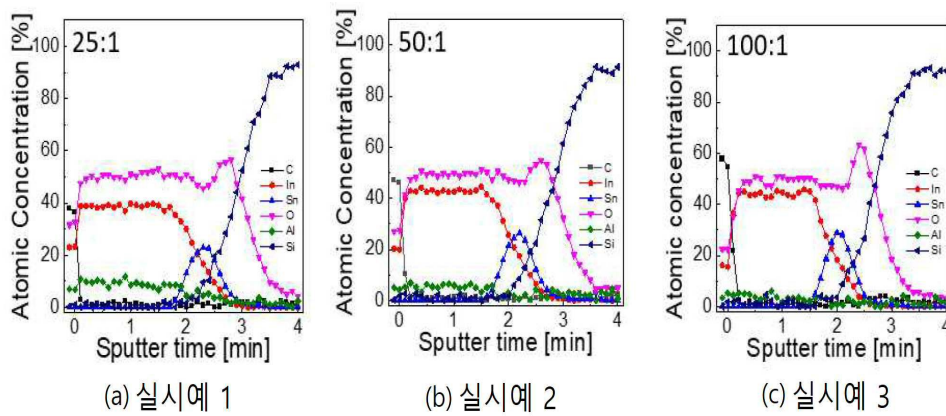
100



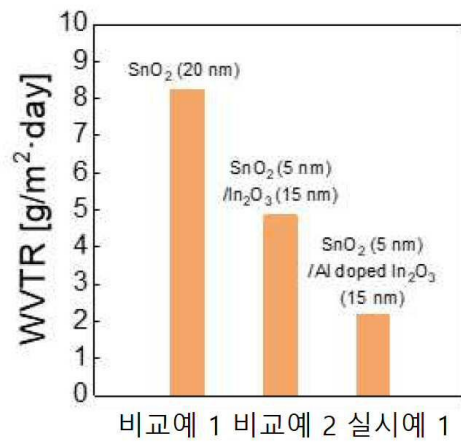
도면5



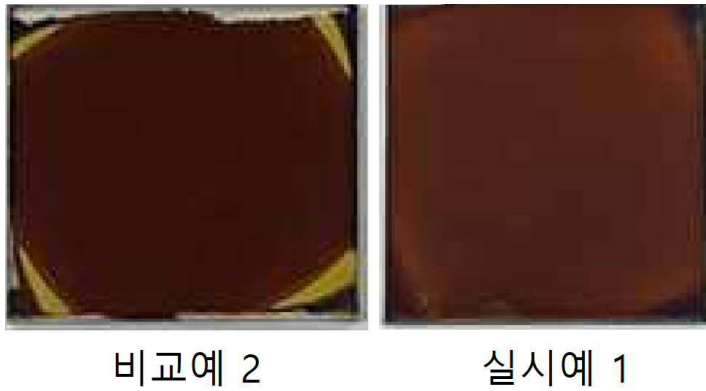
도면6



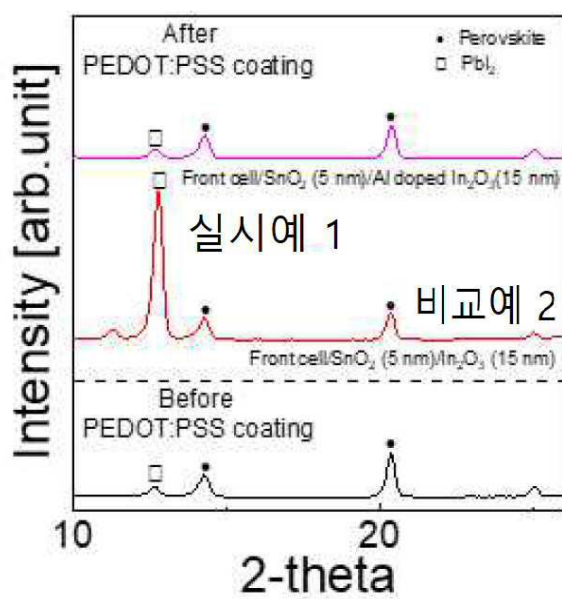
도면7



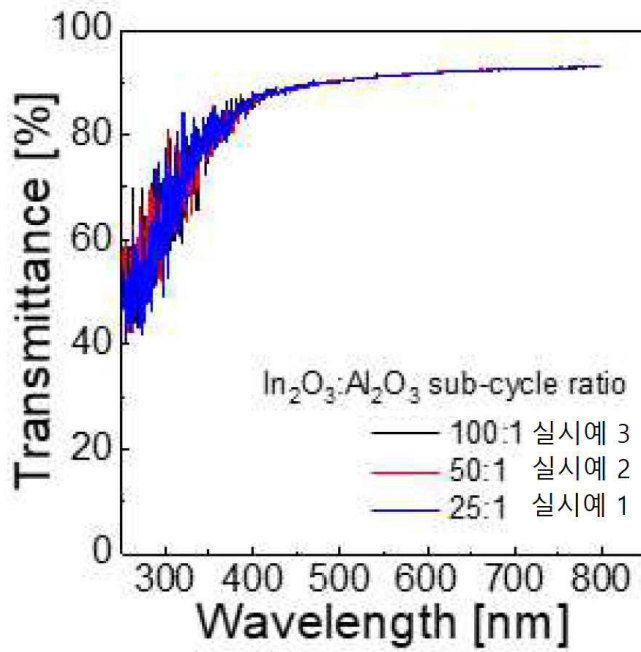
도면8



도면9



도면10



도면11

