



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2012-0064081
(43) 공개일자 2012년06월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01L 31/042 (2006.01) H01L 31/048

(2006.01)

(21) 출원번호 10-2012-7007521

(22) 출원일자(국제) 2010년08월24일

심사청구일자 없음

(85) 번역문제출일자 2012년03월23일

(86) 국제출원번호 PCT/US2010/046457

(87) 국제공개번호 WO 2011/028513

국제공개일자 2011년03월10일

(30) 우선권주장

61/236,177 2009년08월24일 미국(US)

(71) 출원인

이 아이 듀폰 디 네모아 앤드 캄파니

미합중국 델라웨어주 (우편번호 19898) 월밍톤시
마아캣트 스트리트 1007

(72) 발명자

카르시아, 피터, 프란시스

미국 19810 델라웨어주 월밍톤 스윗브라이어 로
드 2413

(74) 대리인

김영, 양영준, 양영환

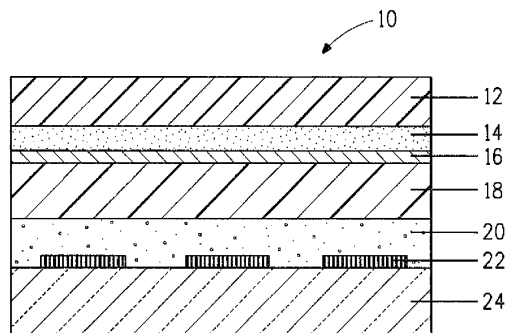
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 박막 광전지용 장벽 막

(57) 요약

전지 기관, 전지 기관 상에 배치된 박막 광전지, 광전지 상에 배치된 봉지제 층, 및 봉지제 층 상에 배치된 하나 이상의 투명한 비정질 장벽 층으로 적어도 일면에서 코팅된 적어도 하나의 플라스틱 기관을 갖는 다층 물품이 제공된다. 본 발명은 이 물품을 제조하는 방법으로 확장된다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

(a) 전지 기판(cell substrate);

(b) 전지 기판 상에 배치되고, 나노결정질 Si, 비정질 규소(a-Si), 카드뮴 텔루라이드(CdTe), 구리 인듐 (갈륨) 다이-셀레나이드/설파이드(CIS/CIGS), 염료-감응형 재료, 및 유기 재료로 이루어진 군으로부터 선택된 재료에 기반하는 박막 광전지(thin-film photovoltaic cell);

(c) 박막 광전지 상에 배치된 봉지제(encapsulant) 층; 및

(d) 봉지제 층 상에 배치된 적어도 하나의 플라스틱 기판을 포함하며,

플라스틱 기판은 적어도 일면에서 주기율표의 IVB족, VB족, VIB족, IIIA족 및 IVA족의 산화물 및 질화물, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 투명한 비정질 장벽(barrier) 층으로 코팅되고, 플라스틱 기판은 적어도 일면에서 원자 층 침착 공정에 의해 하나 이상의 투명한 비정질 장벽 층으로 코팅되는 다층 물품.

청구항 2

제1항에 있어서, 투명한 비정질 장벽 층은 SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , HfO_2 , Si_3N_4 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 다층 물품.

청구항 3

제1항에 있어서, 투명한 비정질 장벽 층은 Al_2O_3 이고, 원자 층 침착 공정은 트라이메틸 알루미늄 및 수증기 반응물을 이용하여 수행되는 다층 물품.

청구항 4

제1항에 있어서, 적어도 하나의 플라스틱 기판 상에 배치된 접착제 층을 추가로 포함하는 다층 물품.

청구항 5

제1항에 있어서, 플라스틱 기판의 코팅된 면과 내후성(weatherproof) 층 사이에 배치된 접착제 층을 추가로 포함하는 다층 물품.

청구항 6

제1항에 있어서, 플라스틱 기판과 투명한 비정질 장벽 층 사이에 개재된 핵형성 층을 추가로 포함하는 다층 물품.

청구항 7

제1항에 있어서, 투명한 비정질 장벽 층은 2 nm 내지 100 nm 범위의 두께를 갖는 다층 물품.

청구항 8

제1항에 있어서, 투명한 비정질 장벽 층은 2 nm 내지 50 nm 범위의 두께를 갖는 다층 물품.

청구항 9

다층 물품을 제조하는 방법으로서,

(a) 전지 기판을 제공하는 단계;

(b) 나노결정질 Si, 비정질 규소(a-Si), 카드뮴 텔루라이드(CdTe), 구리 인듐 (갈륨) 다이-셀레나이드/설파이드(CIS/CIGS), 염료-감응형 재료, 및 유기 재료로 이루어진 군으로부터 선택된 재료에 기반하는 박막 광전지를 전지 기판 상에 배치하는 단계;

(c) 박막 광전지 상에 봉지재 층을 배치하는 단계; 및

(d) 봉지재 층 상에 적어도 하나의 플라스틱 기관을 배치하는 단계를 포함하고,

플라스틱 기관은 적어도 일면에서 주기율표의 IVB족, VB족, VIB족, IIIA족 및 IVA족의 산화물 및 질화물, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 투명한 비정질 장벽 층으로 코팅되고 원자 층 침착 공정에 의해 형성되는 방법.

청구항 10

제9항에 있어서, 원자 층 침착 공정은,

(a) 50℃ 내지 250℃의 온도에서 유지되는 반응 챔버 내에 플라스틱 기관 및 그 상부에 배치된 박막 광전지를 위치시키는 단계;

(b) 챔버 내로 제1 전구체 증기를 유입시켜서 플라스틱 기관 상에 흡착된 전구체 층을 형성하는 단계;

(c) 반응 챔버로부터 증기를 퍼징(purging)하는 단계;

(d) 흡착된 전구체 재료와 반응하는 제2 전구체를 반응 챔버 내로 유입시켜 투명한 비정질 장벽 층을 형성하는 단계;

(e) 휘발성 반응물 및 반응에 의해 생성된 반응 생성물을 반응 챔버로부터 퍼징하는 단계; 및

(f) 미리 선택된 두께를 갖는 하나 이상의 투명한 비정질 장벽 층을 형성하기에 충분한 횟수 동안 단계 (b), (c), (d) 및 (e)를 반복하는 단계를 포함하는 방법.

청구항 11

제10항에 있어서, 투명한 비정질 장벽 층은 SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , HfO_2 , Si_3N_4 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 방법.

청구항 12

제11항에 있어서, 투명한 비정질 장벽 층은 Al_2O_3 이고, 원자 층 침착 공정은 트라이메틸 알루미늄 및 수증기 반응물을 이용하여 수행되는 방법.

청구항 13

제10항에 있어서, 플라스틱 기관 상에 하나 이상의 투명한 비정질 장벽 층을 침착하기 전에 플라스틱 기관 상에 핵형성 층을 형성하는 단계를 추가로 포함하는 방법.

청구항 14

제10항에 있어서, 미리 선택된 두께는 2 nm 내지 100 nm 범위인 방법.

청구항 15

제10항에 있어서, 미리 선택된 두께는 2 nm 내지 50 nm 범위인 방법.

명세서

기술 분야

[0001] 관련 출원과의 상호 참조

[0002] 본 출원은, 본 명세서에 참고로 전체적으로 포함된 2009년 8월 24일자로 출원된 미국 가특허 출원 제 61/236,177호의 이익을 주장한다.

[0003] 원자 층 침착 공정에 의해 만들어진 투명한 비정질 장벽(barrier) 층을 갖는 전면 시트(front sheet). 이는 박막 광전지(thin-film photovoltaic cell)에 적용될 때 특히 유용하다.

배경 기술

- [0004] 중합체 막을 통한 O_2 및 H_2O 증기의 투과는 쉽다. 패키징 응용을 위해 투과성을 감소시키기 위하여, 중합체가 무기 박막으로 코팅된다. 알루미늄-코팅된 폴리에스테르가 일반적이다. 물리적 증착(PVD) 또는 화학적 증착(CVD)에 의해 만들어진 광학적으로 투명한 장벽, 주로 SiO_x 또는 AlO_x 가 패키징에서 또한 사용된다. 후자의 막은 구배가능하고, "유리-코팅된" 장벽 막으로서 산업계에 공지되어 있다. 이들은 약 10^x 의 분위기 가스 투과에 대한 개선을 제공하여, 투과 속도를 폴리에스테르 막을 통해 약 $1.0 \text{ cc } O_2/m^2/\text{일}$ 및 $1.0 \text{ ml } H_2O/m^2/\text{일}$ 로 감소시킨다(문헌[M. Izu, B. Dotter, and S. R. Ovshinsky, J. Photopolymer Science and Technology., vol. 8 1995 pp 195-204]). 이러한 별로 크지 않은 개선은 많은 대량 패키징 응용들을 위한 성능과 비용 사이의 합리적인 절충이지만, 이 성능은 전자 장치의 패키징 요건에 훨씬 못미치게 된다. 그러나, 일반적인 CVD 및 PVD 증착 방법은 개별 핵형성 부위들에서 개시 및 막 성장을 수반한다. PVD 방법은 특히, 가스 투과가 쉬울 수 있는 경계를 가진 원주형 미세구조(columnar microstructure)를 생성하기 쉽다. 전자 장치 패키징은 보통 예를 들어 음료 용기보다 적어도 10배 더 긴 요구되는 수명을 요구한다. 예로서, 가요성 폴리에스테르 기판(substrate) 상에 제조되는 유기 발광 중합체를 기반으로 하는 가요성 디스플레이(OLED)는 분위기 가스를 배제하기 위하여 10^5-10^6 x의 추정 장벽 개선을 필요로 한다. 그러한 가스는 흔히 Ca 또는 Ba일 수 있는 물에 민감한 금속 캐소드 및 발광 중합체 둘 모두를 심각하게 열화시킬 수 있다. 긴 수명(~25년)을 갖도록 계획된 박막 광전지는 10^4-10^6 x의 장벽 개선을 필요로 한다.
- [0005] 고유한 자유 체적 분률 때문에, 중합체의 고유 투과성은 일반적으로 10^4-10^6 배만큼 너무 높아 가요성 OLED 디스플레이 또는 광전지와 같은 전자 응용들에서 필요한 보호 수준을 달성할 수 없다. 본질적으로 0의 투과성을 갖는 무기 재료만이 적절한 장벽 보호를 제공할 수 있다. 이상적으로, 무기물의 결합없는 연속적인 박막 코팅이 분위기 가스에 대해 비투과성일 것이다. 그러나, 실제 현실은 박막이 코팅 공정으로부터 또는 장벽 특성을 손상시키는 기판 불완전성으로부터 핀홀(pinhole)과 같은 결함을 갖는다는 것이다. 심지어 막 내의 입자 경계가 용이한 투과를 위한 경로를 제공할 수 있다. 가장 양호한 장벽 특성을 위하여, 막은 깨끗하고 결합없는 기판 상에 깨끗한 환경에서 침착되어야 한다. 막 구조는 비정질이어야 한다. 침착 공정은 비-방향성이어야 하고, 특색없는 미세구조를 달성하는 성장 메커니즘은 입상 미세구조를 갖는 원주형 성장을 피하기 위하여 이상적으로는 층별(layer-by-layer)일 것이다.
- [0006] 원자 층 침착(atomic layer deposition, ALD)은 저투과성 막을 제조하기 위한 이들 기준 중 많은 것을 충족시키는 막 성장 방법이다. 원자 층 침착 공정의 설명은 문헌["Atomic Layer Epitaxy," by Tuomo Suntola in Thin Solid Films, vol. 216 (1992) pp. 84-89]에서 볼 수 있다. 그 이름이 의미하듯이, ALD에 의해 성장되는 막은 층별 공정에 의해 형성된다. ALD는 성장이 기판 표면 상의 유한한 개수의 핵형성 부위들에서 시작 및 진행되는 일반적인 CVD 및 PVD 방법에 의한 성장과는 대조된다. 후자의 기술은 가스 투과가 용이할 수 있는 원주(column)들 사이에서 경계를 갖는 원주형 미세구조로 이어질 수 있다. ALD는 극히 낮은 가스 투과성을 갖는 매우 얇은 막을 생성하여, 그러한 막을 플라스틱 기판 상에 구성된 민감한 전자 소자 및 구성요소를 패키징하기 위한 장벽 층으로서 매력적이게 한다.
- [0007] 태양 방사선 또는 광을 전기로 변환하는 광(PV)전지는 가혹한 실외 조건에서 일년 내내 작동하는 것이 필요하다. 25년 이상의 수명을 보장하기 위하여, 태양 전지는 튼튼한 패키징을 필요로 한다. 옥상 멤브레인과 같은 건축 재료 내로 태양 전지를 통합시키기 위하여, PV 전지는 물 형태의 가요성 제품인 것이 또한 바람직하다.
- [0008] 박막 PV 전지는 금속 포일 또는 가요성 기판 상의 물 제품으로서 제조될 수 있다. 태양 방사선을 주로 수집하는 가요성 PV 전지를 위한 상부 또는 전면 시트는 습기 및 다른 분위기 가스에 대해 낮은 투과성을 갖고 광학적 투명성, 내후성(weather-resistant) 및 방오성(soil-resistant)을 가져야 한다. PV 전지가 부분적으로 투명한 전지 기판 상에서 제조되는 경우, 습기 장벽을 갖는 투명한 배면 시트가 또한 반사되는 광을 수집함으로써 전지 성능을 개선시킬 수 있으면서 장벽은 동시에 습기 유입으로부터 PV 전지를 보호한다.
- [0009] 박막 PV 전지는 비정질 규소(a-Si), 카드뮴 텔루라이드(CdTe), 구리 인듐 (갈륨) 다이-셀레나이드/셀파이드(CIS/CIGS), 및 염료-감응형 재료, 유기 재료 및 나노-재료에 기반한다. 습기 민감성은 모든 박막 기술에서 문제이고, 특히 CIGS 전지에서 중대하다. 25년 수명을 달성하기 위하여, CIGS 전지는 $5 \times 10^{-4} \text{ g-H}_2O/m^2/\text{일}$ (day) 미만의 수증기 투과율을 갖는 장벽을 필요로 한다. 그럼에도 불구하고, CIGS PV 전지는 그의 높은 효율(작은 실험실-크기 전지의 경우 약 20%) 때문에 매력적이다.

[0010] 박막 전지에 대한 전형적인 패키징 계획은 전면 시트 및 배면 시트로서 유리를 사용한다. 이러한 강성 구조물은 긴 수명을 가지고서 비투과성일 수 있다. 대안적으로, 구조물은 가요성일 수 있고, PV 전지가 상부에 제조되는 금속 포일 또는 중합체 기판, 봉지재(encapsulant) 재료 및 가요성 투명 전면 시트, 전형적으로 중합체로 구성될 수 있다. 그러나, 습기 장벽을 포함하지 않는다면, 가요성이고 투명한 중합체 전면 시트를 갖는 박막 전지는 제한된 수명을 가질 것이다.

[0011] 박막 PV 전지, 특히 CIGS 전지에 대한 패키징 요구를 만족시키는 가요성 전면 시트 구조물에 대한 필요성이 여전히 있다.

발명의 내용

[0012] 본 발명은,

[0013] (a) 전지 기판;

[0014] (b) 전지 기판 상에 배치되고, 나노결정질 Si, 비정질 규소(a-Si), 카드뮴 텔루라이드(CdTe), 구리 인듐 (갈륨) 다이-셀레나이드/셀파이드(CIS/CIGS), 염료-감응형 재료, 및 유기 재료로 이루어진 군으로부터 선택된 재료에 기반하는 박막 광전지;

[0015] (c) 박막 광전지 상에 배치된 봉지재 층; 및

[0016] (d) 봉지재 층 상에 배치된 적어도 하나의 플라스틱 기판을 포함하고,

[0017] 플라스틱 기판은 적어도 일면에서 주기율표의 IVB족, VB족, VIB족, IIIA족 및 IVA족의 산화물 및 질화물, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 투명한 비정질 장벽 층으로 코팅되고, 플라스틱 기판은 원자 층 침착 공정에 의해 코팅되는 다층 물품을 기술한다.

[0018] 본 발명은 또한,

[0019] (a) 전지 기판을 제공하는 단계;

[0020] (b) 전지 기판 상에 박막 광전지를 배치하는 단계;

[0021] (c) 나노결정질 Si, 비정질 규소(a-Si), 카드뮴 텔루라이드(CdTe), 구리 인듐 (갈륨) 다이-셀레나이드/셀파이드(CIS/CIGS), 염료-감응형 재료, 및 유기 재료로 이루어진 군으로부터 선택된 재료에 기반하는 박막 광전지 상에 봉지재 층을 배치하는 단계;

[0022] (d) 봉지재 층 상에 적어도 하나의 플라스틱 기판을 배치하는 단계를 포함하고, 플라스틱 기판은 적어도 일면에서 주기율표의 IVB족, VB족, VIB족, IIIA족 및 IVA족의 산화물 및 질화물, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 투명한 비정질 장벽 층으로 코팅되고 원자 층 침착 공정에 의해 형성되는, 다층 물품을 제조하는 방법을 기술한다.

[0023] 전술한 방법에 채용된 원자 층 침착 공정은,

[0024] (a) 50℃ 내지 250℃의 온도에서 유지되는 반응 챔버 내에 플라스틱 기판 및 그 상부에 배치된 박막 광전지를 위치시키는 단계;

[0025] (b) 챔버 내로 제1 전구체 증기를 유입시켜서 플라스틱 기판 상에 흡착된 전구체 층을 형성하는 단계;

[0026] (c) 반응 챔버로부터 증기를 퍼징(purging)하는 단계;

[0027] (d) 흡착된 전구체 재료와 반응하는 제2 전구체를 반응 챔버 내로 유입시켜 투명한 비정질 장벽 층을 형성하는 단계;

[0028] (e) 휘발성 반응물 및 반응에 의해 생성된 반응 생성물을 반응 챔버로부터 퍼징하는 단계; 및

[0029] (f) 미리 선택된 두께를 갖는 하나 이상의 투명한 비정질 장벽 층을 형성하기에 충분한 횟수 동안 단계 (b), (c), (d) 및 (e)를 반복하는 단계를 포함할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0030] 본 발명은 이어지는 본 발명의 바람직한 실시 형태의 상세한 설명과 첨부 도면을 참고할 때 더 완전히 이해될 것이고 추가의 효과가 명백해질 것이며, 첨부 도면에서 유사한 도면 부호는 여러 도면 전체에 걸쳐 유사한 요

소를 나타낸다.

<도 1>

도 1은 실시예 1을 위한 시험 전지 구성을 도시하는 도면.

<도 2>

도 2는 실시예 1에 대한 광학 데이터의 그래프를 도시하는 도면.

<도 3>

도 3은 실시예 2를 위한 시험 전지 구성을 도시하는 도면.

<도 4>

도 4는 실시예 2에 대한 광학 데이터의 그래프를 도시하는 도면.

<도 5>

도 5는 실시예 3을 위한 시험 전지 구성을 도시하는 도면.

<도 6>

도 6은 실시예 3에 대한 광학 데이터의 그래프를 도시하는 도면.

<도 7>

도 7은 실시예 4를 위한 시험 전지 구성을 도시하는 도면.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

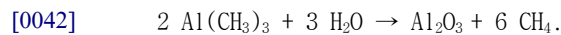
- [0031] 원자 층 침착(ALD)은 막 전구체의 증기가 반응 챔버 내에서 기관 상에 흡착되는 막 성장 방법이다. 증기는 이어서 챔버로부터 퍼징되어, 기관 상에 단층(monolayer)일 수 있는 전구체의 흡착된 층을 남긴다. 퍼징은 배출에 의해 또는 챔버를 통해 불활성 가스를 유동시키는 것에 의해 또는 이들의 임의의 조합에 의해 수행될 수 있다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, "흡착된 층"이라는 용어는 그 원자가 기관의 표면에 결합된 층을 의미하는 것으로 이해된다. 그리고 나서, 전구체의 흡착된 층이 원하는 재료의 층을 형성하는 반응을 촉진하는 열적 조건 하에서 제2 전구체가 챔버 내로 도입된다. 반응 생성물이 챔버로부터 펌핑된다. 기관을 전구체 증기에 다시 노출시킴으로써 그리고 미리 선택된 두께를 갖는 층을 형성하기에 충분한 다수회 동안 침착 공정을 반복함으로써 재료의 후속 층들이 형성될 수 있다. 투명한 비정질 장벽 층은 전술된 바와 같이 형성된다.
- [0032] 플라스틱 기관 상에 ALD에 의해 형성되고 분위기 가스의 통과를 방지하는 데 유용한 투명한 비정질 장벽 층이 본 명세서에서 설명된다. 장벽 층(들)을 갖는 기관은 광전지에서 전면 시트 또는 배면 시트로서 사용된다.
- [0033] 일 실시 형태에서,
- [0034] a) 전지 기관;
- [0035] b) 전지 기관 상에 배치되고, 나노결정질 Si, 비정질 규소(a-Si), 카드뮴 텔루라이드(CdTe), 구리 인듐(갈륨) 다이-셀레나이드/설파이드(CIS/CIGS), 염료-감응형 재료, 및 유기 재료로 이루어진 군으로부터 선택된 재료에 기반하는 박막 광전지;
- [0036] c) 박막 광전지 상에 배치된 봉지제 층; 및
- [0037] d) 봉지제 층 상에 배치된 적어도 하나의 플라스틱 기관을 갖고, 플라스틱 기관은 적어도 일면에서 주기율표의 IVB족, VB족, VIB족, IIIA족 및 IVA족의 산화물 및 질화물, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 투명한 비정질 장벽 층으로 코팅되고 원자 층 침착 공정에 의해 형성되는 다층 물질이 설명된다.
- [0038] 본 발명의 플라스틱 기관은 광학적으로 투명하고 가요성이며, 문헌[Polymer Materials, (Wiley, New York, 1989) by Christopher Hall or Polymer Permeability, (Elsevier, London, 1985) by J. Comyn]에 기술된 것들과 같은 일반적인 부류의 중합체 재료를 포함한다. 일반적인 예에는 필름 베이스로서 롤로 구매가능한, 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET), 폴리(프로필렌 테레프탈레이트(PTT) 및 폴리에틸렌 나프탈레이트(PEN)가 포함된

다. 광기전 소자를 위한 배면 시트로서의 응용을 위하여, 플라스틱 기판은 전술된 바와 같이 광학적으로 투명한 것일 수 있지만, 또한 반투명 기판(예컨대, 폴리이미드)과 같은 불투명한 가요성 기판을 포함할 수 있다. 플라스틱 기판은 uv 방사선을 흡수하고/하거나 물 흡수를 감소시키는 화학 첨가제의 농축물을 포함할 수 있다. 첨가제는 광기전 소자에서 전면 또는 배면 시트로서의 응용에서 중합체 기판의 내구성을 개선시킬 수 있다.

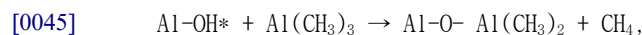
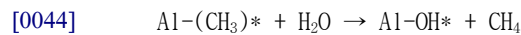
[0039] 장벽 층에 적합한, ALD에 의해 형성되는 재료에는 주기율표의 IVB족, VB족, VIB족, IIIA족 및 IVA족의 산화물 및 질화물, 및 이들의 조합이 포함된다. 이러한 군에서 특히 관심을 끄는 것은 SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , HfO_2 및 Si_3N_4 이다. 이러한 군에서 산화물의 한 가지 이점은 광학적 투명성이며, 이는 가시광이 소자에서 나가거나 소자로 들어와야 하는 전자 디스플레이 및 광전지를 위해 매력적이다. Si 및 Al의 질화물은 또한 가시광선 스펙트럼에서 투명하다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이 "가시광"이라는 용어는 적외선 및 자외선 스펙트럼 영역에 속하는 파장뿐만 아니라 일반적으로 육안으로 지각할 수 있는 파장을 갖는 전자기 방사선을 포함하며, 이들 모두는 전형적인 광전자 소자의 작동 한계 내에 있음이 이해되어야 한다.

[0040] 이들 장벽 재료를 형성하는 ALD 공정에서 사용되는 전구체는 문헌[M. Leskela and M. Ritala, "ALD precursor chemistry: Evolution and future challenges," in Journal de Physique IV, vol. 9, pp 837-852 (1999)] 및 그 문헌 내의 참고 문헌과 같은 공개 문헌에서 표로 정리된 전구체들로부터 선택될 수 있다. ALD에 의해 이들 장벽 코팅을 합성하기 위한 기판 온도의 바람직한 범위는 50°C 내지 250°C 이다. 너무 높은 온도($>250^\circ\text{C}$)는 온도-민감성 플라스틱 기판의 처리와는 맞지 않는데, 그 이유는 기판의 큰 치수 변화에 기인한 ALD 코팅의 파괴 또는 플라스틱 기판의 화학적 열화 때문이다. 반응 속도(reaction kinetics)는 일반적으로 50°C 미만에서는 너무 느린 것으로 밝혀졌다.

[0041] 대표적인 구현예에서, ALD 공정은 트라이메틸 알루미늄 및 물을 채용할 수 있고, 그의 전체 반응은 하기와 같이 명시될 수 있다:



[0043] 실제 공정에서, 반응은 하기와 같이 나타내어질 수 있는 표면에서의 2개의 반쪽 반응(half-reaction)으로 진행된다:



[0046] (여기서, "*"는 코팅되는 재료의 표면에 존재하는 화학종을 나타냄). 물론, ALD 공정은 다른 전구체와 반응물로 실행될 수 있다.

[0047] 일 실시 형태에서,

[0048] a. 전지 기판을 제공하는 단계;

[0049] b. 전지 기판 상에 박막 광전지를 배치하는 단계;

[0050] c. 나노결정질 Si, 비정질 규소(a-Si), 카드뮴 텔루라이드(CdTe), 구리 인듐 (갈륨) 다이-셀레나이드/셀파이드(CIS/CIGS), 염료-감응형 재료, 및 유기 재료로 이루어진 군으로부터 선택된 재료에 기반하는 박막 광전지 상에 봉지제 층을 배치하는 단계;

[0051] d. 봉지제 층 상에 적어도 하나의 플라스틱 기판을 배치하는 단계에 의해 다층 물품을 제조하며, 플라스틱 기판은 적어도 일면에서 주기율표의 IVB족, VB족, VIB족, IIIA족 및 IVA족의 산화물 및 질화물, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 투명한 비정질 장벽 층으로 코팅되고 원자 층 침착 공정에 의해 형성되는 방법이 설명된다.

[0052] 일 실시 형태에서, 채용된 원자 층 침착 공정은,

[0053] a. 50°C 내지 250°C 의 온도에서 유지되는 반응 챔버 내에 플라스틱 기판 및 그 상부에 배치된 박막 광전지를 위치시키는 단계;

[0054] b. 챔버 내로 제1 전구체 증기를 유입시켜서 플라스틱 기판 상에 흡착된 전구체 층을 형성하는 단계;

[0055] c. 반응 챔버로부터 증기를 퍼징하는 단계;

- [0056] d. 흡착된 전구체 재료와 반응하는 제2 전구체를 반응 챔버 내로 유입시켜 투명한 비정질 장벽 층을 형성하는 단계;
- [0057] e. 휘발성 반응물 및 반응에 의해 생성된 반응 생성물을 반응 챔버로부터 퍼징하는 단계; 및
- [0058] f. 미리 선택된 두께를 갖는 하나 이상의 투명한 비정질 장벽 층을 형성하기 충분한 횟수 동안 단계 (b), (c), (d) 및 (e)를 반복하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0059] 플라스틱 기관 상의 장벽 막에 적합한 것으로 밝혀진 두께 범위는 2 nm 내지 100 nm이다. 더욱 바람직한 범위는 2 내지 50 nm이다. 더 얇은 층은 균열 없이 휘어지는 것에 대해서 더욱 잘 견딜 것이다. 이는 가요성이 원하는 특성이 되는 중합체 기관에 대해 극히 중요하다. 막 균열은 장벽 특성을 손상시킬 것이다. 얇은 장벽 막은 또한 광의 입력 또는 출력이 중요한 전자 소자의 경우에 투명도를 증가시킨다. 기관의 실질적으로 모든 결함이 장벽 막에 의해 덮이게 되는 연속적인 막 커버리지(film coverage)에 상응하는 최소 두께가 있을 수 있다. 거의 결점 없는 기관에 대하여, 허용가능한 장벽 특성을 위한 한계 두께는 2 nm 이상 것으로 추정되었지만, 35 nm만큼 두꺼울 수 있으며, 이 범위 내에서 볼 수 있는 모든 두께가 여기에 포함된다. 25 nm 두께의 ALD 장벽 층은 전형적으로 0.0005 g-H₂O/m²/일의 측정 감도 미만의 수준으로 중합체 막을 통한 산소 수송(oxygen transport)을 감소시키기에 충분한 것으로 밝혀졌다.
- [0060] ALD에 의해 코팅된 일부 플라스틱 기관은, 플라스틱 기관 또는 보호를 필요로 하는 물품 상에서 연속적인 ALD 막 성장을 촉진하기 위하여, "핵형성 층"으로 또한 알려진 "시작 층"을 필요로 할 수 있다. 핵형성 층의 바람직한 두께는 1 nm 내지 100 nm의 범위 내이다. 핵형성 층을 위한 재료는 일반적으로 장벽 층(들)을 위해 사용되는 동일한 재료 군으로부터 선택될 것이다. 산화알루미늄, 산화규소 및 질화규소가 핵형성 층으로 바람직하며, 핵형성 층은 또한 ALD에 의해 침착될 수 있지만, 화학적 및 물리적 증착 방법과 같은 다른 방법이 또한 적합할 수 있다. 플라스틱 표면의 표면 처리는 또한 플라스틱 상에서의 ALD 장벽 층의 핵형성을 촉진하고 양호한 장벽 특성을 위한 ALD 한계 두께를 감소시키기 위해 사용될 수 있다. 적합한 표면 처리는 화학적, 물리적 및 플라즈마 방법을 포함한다.
- [0061] 일 실시 형태에서, 장벽 층을 갖는 플라스틱 기관의 기본적인 기초 구성물(building block)은 플라스틱 기관의 일면 상에 ALD에 의해 코팅된 장벽 층이고, 여기서 기관은 선택적인 핵형성 층을 갖고/갖거나 선택적으로 표면 처리되었다. 일 실시 형태에서, 기본적인 기초 구성물은 플라스틱 기관의 각각의 면 상에 ALD에 의해 코팅된 장벽 층이고, 여기서 기관은 선택적인 핵형성 층을 갖고/갖거나 선택적으로 표면 처리되었다. 그리고 나서, 이들 기본적인 기초 구성물들은 다수의 독립적인 장벽 층들을 형성하기 위하여 적층에 의해 임의의 수의 조합들로 조합될 수 있다.
- [0062] 전술된 적어도 하나의 장벽 층으로 코팅된 플라스틱 기관은, 나노결정질 Si, 비정질 규소(a-Si), 카드뮴 텔루라이드(CdTe), 염료-감응형 재료 및 유기 재료와 같은, 광기전 상업적 시장에서 볼 수 있는 구리 인듐 갈륨(다이)셀레나이드(CIGS) 광전지 및 다른 박막 광전지를 위한 전면 시트에 특히 유용하다. ALD 장벽 코팅(들)을 갖는 전면 시트를 수용하는 광전지는 몇몇 구성들 중 임의의 것일 수 있고, 전지 기관, 배면 접점을 위한 금속 층, 하나 이상의 흡수체 층, 윈도우 층, 투명한 전도성 산화물 TCO 층, 및 금속 그리드 상부 접점 층을 포함한다. 일부 실시 형태는 또한 윈도우 층, 버퍼 층, 및 내부접속 층으로부터 선택된 하나 이상의 층을 포함한다.
- [0063] 일반적으로, 광전지가 상부에 제조되는 전지 기관은 금속, 중합체, 또는 유리로 만들어진다. 금속 및 중합체 기관은 가요성인 이점을 가지며, 유리 및 일부 중합체는 투명하거나 반투명한 이점을 갖는다. 적합한 중합체는 폴리에스테르(예를 들어, PET, PEN), 폴리아미드, 폴리아크릴레이트 및 폴리이미드를 포함하지만 이로 한정되지 않는다.
- [0064] TCO 층은 전형적으로 In₂O₃, SnO₂, ZnO, CdO, 및 Ga₂O₃의 혼합물 또는 도핑된 산화물을 포함한다. PV 전지의 일반적인 예는 ITO (약 9 원자%의 Sn으로 도핑된 In₂O₃) 및 AZO (3-5 원자%의 Al로 도핑된 ZnO)를 포함한다.
- [0065] 흡수기 층은 태양 스펙트럼(400 내지 1200 nm)으로부터 광을 흡수한다. 적합한 흡수기 재료에는 CuInSe₂, CuInS₂, CuGaSe₂, CuInS₂, CuGaS₂, CuAlSe₂, CuAlS₂, CuAlTe₂, CuGaTe₂ 및 그 조합과 같은 3원 황동광 화합물과, CdTe 및 관련 화합물이 포함된다.
- [0066] 윈도우 층은 흡수기 층과 헤테로접합부를 형성하는 얇은 반도체 막(흡수기가 p-타입이면 n-타입이고, 또는 흡수기가 n-타입이면 p-타입임)이며, 이에 의해 전하가 접합부에서 내부 전기장(built-in electric field)에 의

해 분리된다. 이러한 설명에서, n-타입은 전기 전도가 주로 전자 캐리어에 의한 반도체를 말하고, p-타입은 전기 전도가 주로 정공 캐리어에 의한 반도체를 말한다. 윈도우 층에 적합한 재료에는, 황동석 흡수기를 위한 CdS, ZnS, ZnSe, In_2S_3 , (Zn,Cd)S, 및 Zn(O,S)와, CdTe 흡수기를 위한 ITO, CdS 및 ZnO가 포함된다.

[0067] 배면 접점을 위한 층은 전형적으로 TCO 층 또는 금속이다.

[0068] 버퍼 층은 전형적으로 투명한 전기 절연 유전체이다. 적합한 재료에는 ZnO, Ga_2O_3 , SnO_2 , 및 Zn_2SnO_4 가 포함된다.

[0069] 장벽 층(들)을 갖는 전면 시트는 또한 비정질 또는 나노결정질 박막 규소(a-Si, nc-Si) 태양 전지를 보호하는데 사용될 수 있다. a-Si 및 nc-Si 태양 전지의 구조는 보통 단일 전지에 대해 p-i-n인데, 여기서 "n"은 n-타입 Si를 말하고, "i"는 절연성 Si를 말하며, "p"는 p-타입 Si를 말한다. 더 높은 효율을 갖는 탠덤 전지는 이러한 기본 전지를 적층하고 적층체의 흡수를 최적화함으로써 제조된다.

[0070] 박막 규소 태양 전지는 전형적으로 TCO 층, p-타입 Si 합금 층, i-Si 합금 층, n-타입 Si 합금 층, 버퍼 층, 금속 층 및 기판을 포함한다.

[0071] 비정질 또는 나노결정질 Si는 보통 수소를 갖는 합금, 즉 a-Si:H 또는 nc-Si:H이다. n-타입 또는 p-타입을 도핑하는 것은 결정질 Si에 대해 사용된 공통의 도펀트를 이용하여 달성될 수 있다. 적합한 p-타입 도펀트는 III족 원소(예를 들어, B)를 포함한다. 적합한 n-타입 도펀트는 V족 원소(예를 들어, P)를 포함한다. Ge 또는 C를 이용한 합금은 또한 광학적 흡수 특성 및 다른 전기 파라미터를 변화시키기 위해 사용될 수 있다.

[0072] 실시예

[0073] 실시예 1

[0074] 도 1을 참조하면, 본 ALD 층의 투과를 특징짓기 위하여 사용되는 시험 전지 구성이 전체적으로 10으로 도시되어 있다. 전면 시트(12)인 0.0051 cm(0.002 인치(2 mil)) 두께의 플루오로중합체(미국 델라웨어주 윌밍톤 소재의 이. 아이. 듀폰 디 네모아 앤드 컴퍼니(E. I. du Pont de Nemours and Company)에 의해 판매되는 듀폰 테플론(Teflon)(등록상표) FEP 200C) 내후성 층을 일면에서 0.0025 cm(1 mil) 두께의 접촉 접촉체(14)(일본 도쿄 소재의 폴라테크노 컴퍼니, 리미티드(Polatechno Co., Ltd.)에 의해 판매되는 폴라테크노, AD-20)로 실온에서 코팅하였다. 0.0178 cm(7 mil) 두께의 PET 기판(18)(미국 버지니아주 체스터 소재의 듀폰 테이진 필름즈 유에스 리미티드 파트너십(Dupont Teijin Films US Limited Partnership)에 의해 판매되는 듀폰 테이진 필름즈 ST504)을 약 25 nm 두께의 Al_2O_3 장벽 층(16)으로 원자 층 침착에 의해 100°C에서 코팅하였다. 그리고 나서, FEP 층(12)의 접촉체 코팅된 면을 PET 기판(18)의 Al_2O_3 장벽 층 면에 적층하여, 가요성 전면 시트를 형성하였다.

[0075] Al_2O_3 장벽 층(16)을 원자 층 침착에 의해 만들었다. 사용된 전구체는 트라이메틸 알루미늄(TMA) 증기 및 수 증기였다. 전구체들을 반응기(미국 매사추세츠주 캠브리지 소재의 캠브리지 나노 테크(Cambridge Nano Tech)에 의해 제작된 캠브리지 나노테크 사반나(Cambridge Nanotech Savannah) 200 내로 순차적으로 도입시켰다. 반응기를 20 sccm으로 질소 가스로 연속적으로 퍼징하였고 소형 기계식 펌프로 약 40.0 Pa(0.3 Torr)의 배경 압력(반응물 또는 전구체가 없음)까지 펌핑하였다. 질소 가스를 TMA 및 H_2O 전구체에 대한 캐리어로서 그리고 또한 퍼징 가스로서 사용하였다. 더 구체적으로, PET 기판에 15 밀리초 동안 질소 가스에 의해 운반된 수 증기를 투여한 후, 흐르는 질소로 30초 동안 반응기를 퍼징하였다. 이어서, 질소 가스에 의해 운반된 트라이메틸 알루미늄 증기를 기판에 15초 동안 투여한 후, 흐르는 질소의 15초 퍼지를 하였다. 이러한 반응 시퀀스는 기판 상에 Al_2O_3 층을 생성하였다. 반응 시퀀스를 250회 반복하였고, 이는 PET 기판 상에 대략 25 nm 두께의 Al_2O_3 장벽 층을 형성하였다. 원자 층 침착에서 전구체의 높은 확산성 때문에, 반응기의 바닥에 대면하는 PET의 표면의 일부분을 또한 Al_2O_3 의 층으로 코팅하였다. 바닥에 대면하는 표면의 부분은 PET 기판의 에지 부근에서 Al_2O_3 층으로 코팅된 것처럼 보였다.

[0076] 가요성 전면 시트의 장벽 특성을 시험하기 위하여, 봉지체 층으로서 사용된 uv-경화성 에폭시(20)(미국 코네티컷주 댈버리 소재의 일렉트로-라이트 코포레이션(Electro-Lite Corp)에 의해 판매되는 약 0.150 mm 두께의 ELC-2500)를 전면 시트의 노출된 PET 기판 면 상으로 코팅하였다. 그리고 나서, 에폭시 코팅된 면을 얇은(약 60 nm 두께) 반투명 Ca 층(22)의 개별 정사각형들을 갖는 유리 기판(24)의 면에 적층하였다. 정사각형들은

세도우 마스크(shadow mask)를 통한 증발에 의해 한정되고 형성되었다. Ca 층(22)의 침착 및 적층은 Ca의 극심한 공기 민감성 때문에 질소 분위기에서 행하여졌다. Ca가 전형적인 박막 PV 전지에 비해 훨씬 더 습기에 민감하기 때문에 Ca가 장벽 특성에 대한 시험에서 박막 PV 전지 대신에 사용되었다. 따라서, 수증기 유입의 배제 및 기계적인 완전성에 관한 가요성 전면 시트의 유효성의 더욱 신속한 평가를 허용한다.

[0077] 도 2는 물 침투를 억제함에 있어서 도 1의 구조물의 ALD 장벽의 유효성을 나타내는 데이터를 제공한다. 도 2의 데이터 및 맞추어진 선(30)은, 먼저 주위 실험실 조건에 그리고 이어서 60℃ 및 85% RH에서의 분위기에 대한 노출의 함수로서, 도 1의 Ca-코팅된 시험 전지의 전면 시트 면을 통한 광 투과의 변화를 플로팅(plotting)하고 있다. 이러한 노출 후의 광 투과의 증가는 침투한 수증기와 반응에 의한 Ca 금속의 일부의 Ca(OH)_2 로의 전환에 기인하는 것으로 여겨진다.

[0078] ALD 코팅 전면 시트를 유리 전면 시트로 대체한 것을 제외하고는, 동일한 구조를 갖는 대조군 전지 상에서 동일한 실험을 또한 수행하였다. 결과 데이터가 선(32)으로서 도시되어 있다.

[0079] 도 2에 도시된 광학 데이터는 가요성 전면 시트 구조물이 60℃ 및 85% 상대 습도에서의 1000시간 초과 가속된 에이징에 대해 대조군보다 더 천천히 에이징됨을 가리킨다. 데이터로부터 산출된 WVRT(water vapor transmission rate(수증기 투과율))는 60℃ 및 85% RH에서 Ca-시험 전지의 근사 한계인 $5 \times 10^{-4} \text{ g-H}_2\text{O/m}^2\text{-일}$ 미만이었으며, 대조군 전지 및 가요성 전면 시트 구조물 둘 모두에 대해서 에폭시 시일(seal)을 통한 에지 침투에 기인한다.

[0080] 실시예 2

[0081] 이 실시예에서 논의되는 구조물이 도 3에 도시되어 있다. 반응기의 바닥 위로 PEN을 약간 상승시킴으로써 0.0127 cm(5 mil) 두께의 PEN(듀폰 테이진 필름즈 칼라덱스(Kaladex)(등록상표) 폴리에틸렌 나프탈레이트, 0.0051-cm(2-mil) 두께) 기관(42)의 양면 상에서 원자 층 침착에 의해 120℃에서 25 nm 두께의 Al_2O_3 장벽 층(40a, 40b)을 침착시켰다. 반응물로서 트라이메틸 알루미늄 및 수증기를 사용한 원자 층 침착에 의해 Al_2O_3 장벽 층을 침착시켰다. 전구체 증기들을 반응기(캠브리지 나노테크 사반나 200) 내로 순차적으로 도입하였으며, 반응기를 20 sccm으로 질소 가스로 연속적으로 퍼징하였고 소형 기계식 펌프로 약 40.0 Pa(0.3 Torr)의 배경 압력(반응물 또는 전구체가 존재하지 않음)까지 펌핑하였다. 단일 반응 사이클에서, 가열된 PEN 기관(42)에 15 밀리초 동안 수증기를 투여하였고, 이어서 흐르는 질소로 30초 동안 반응기를 퍼징하였으며, 그리고 나서 트라이메틸 알루미늄을 15 밀리초 동안 투여하였고, 이어서 흐르는 질소로 15초 퍼지를 하였다. 이러한 반응 시퀀스는 본질적으로 Al_2O_3 의 단층을 생성하였다. 반응 시퀀스를 250회 반복하였고, 이는 PEN 기관 상에 대략 25 nm 두께의 Al_2O_3 층을 형성하였다. 원자 층 침착에서 전구체의 높은 확산성 때문에, 반응기의 바닥에 대면하는 PEN의 표면을 또한 Al_2O_3 의 층으로 코팅하였다. 일면 상에 침착된 0.0025 cm(1 mil) 접촉 접착제(14)(폴라테크노, AD-20)를 갖는 0.0051 cm(2 mil) 두께의 테플론(등록상표) FEP 불소 중합체(듀폰 FEP 200C) 내후성 상부 시트(12)를 Al_2O_3 침착된 PEN 기관(42)에 적층하여, 적층형 구조물을 형성하였다. 그리고 나서, 이러한 적층형 구조물의 Al_2O_3 침착된 PEN 기관 면을, 실시예 1에서 설명된 바와 같이, 얇은(약 60 nm 두께) 반투명성 Ca 층(22)을 갖는 유리 기관(24)을 포함한 Ca-시험 전지에 uv-경화성 에폭시(20)를 사용하여 부착시켰다.

[0082] 수증기의 침투를 나타내는 데이터를 실시예 1에 대해 채용된 동일한 광 투과 기술을 이용하여 수집하였다. 도 4에 도시된 바와 같이, 선(50)은 60℃ 및 85% 상대 습도에서 저장 시간에 대한 가요성 전면 시트 구조물을 갖는 Ca-코팅된 시험 전지의 전면 시트 면을 통한 광 투과의 변화의 플롯이다. 비교를 위해, 동일한 구조물을 갖지만 Al_2O_3 -코팅된 PEN 층(42)이 유리 전면 시트로 대체된 대조군 전지를 제조하였다. 선(52)은 동일한 노출 조건 하에서 대조군 전지의 성능을 나타낸다. 둘 모두에 대한 광 투과의 증가는 침투한 수증기와 반응에 의한 Ca 금속의 일부의 Ca(OH)_2 로의 전환 때문에 일어나는 것으로 가정되었다. 도 4에 도시된 광 데이터는 가요성 전면 시트 구조물이 60℃ 및 85% 상대 습도에서 1000시간 초과 가속된 에이징에 대해 유리 대조군 전지보다 더 천천히 에이징됨을 가리킨다. 데이터로부터 산출된 WVRT(수증기 투과율)는 60℃ 및 85% RH에서 Ca-시험 전지의 근사 한계인 $5 \times 10^{-4} \text{ g-H}_2\text{O/m}^2\text{-일}$ 미만이었으며, 유리 대조군 전지 및 가요성 전면 시트 구조물 둘 모두에 대해서 에폭시 시일을 통한 에지 침투에 기인한다.

[0083] 실시예 3

[0084] 도 5는 ALD 장벽 층이 내후성 전면 시트 상에 직접 배치되는 또 다른 시험 구조물을 도시한다. Al_2O_3 장벽 층(60)을 테플론(등록상표) 플루오로중합체(듀폰 FEP 200C) 내후성 층(12) 상에 직접 원자 층 침착에 의해 침착시켰다. Al_2O_3 장벽 막을 트라이메틸 알루미늄 및 물 전구체를 사용함으로써 50℃에서 0.0051 cm(2 mil) 두께의 FEP 상에 원자 층 침착에 의해 침착시켰다. 전구체 증기들을 반응기(캠브리지 나노테크 사반나 200) 내로 순차적으로 도입하였으며, 반응기를 20 sccm으로 질소 가스로 연속적으로 퍼징하였고 소형 기계식 펌프로 약 40.0 Pa(0.3 Torr)의 배경 압력(반응물이 존재하지 않음)까지 펌핑하였다. 질소 가스를 전구체에 대한 캐리어로서 그리고 또한 퍼징 가스로서 사용하였다. 단일 반응 사이클이 본질적으로 Al_2O_3 의 단층을 생성한다. 단일 반응 사이클에서, 가열된 FEP 기관에 15 밀리초 동안 수증기를 투여하였고, 이어서 흐르는 질소로 100초 동안 반응기를 퍼징하였으며, 그리고 나서 트라이메틸 알루미늄을 15 밀리초 동안 투여하였고, 이어서 흐르는 질소로 50초 퍼지를 하였다. 이러한 반응 시퀀스는 본질적으로 Al_2O_3 의 단층을 생성하였다. 반응 시퀀스를 250회 반복하였고, 이는 FEP 기관 상에 대략 25 nm 두께의 투명한 비정질 Al_2O_3 층을 형성하였다.

[0085] 가요성 전면 시트의 장벽 특성을 시험하기 위하여, uv-경화성 에폭시(20)(약 0.150 mm 두께, ELC-2500, 미국 코네티컷주 덴버리 소재의 일렉트로-라이트 코포레이션)를 FEP 코팅된 전면 시트의 Al_2O_3 면 상으로 코팅하였다. 그리고 나서, 에폭시 코팅된 면을 유리 기관(24)에 적층하여 가요성 전면 시트 구조물을 형성하였다. 유리 기관의 적층된 면은 상부에 적층된 얇은(약 60 nm 두께) 반투명 Ca 층(22)을 가졌다. Ca 층의 침착 및 적층은 Ca의 극심한 공기 민감성 때문에 질소 분위기에서 행하여졌다. Ca가 전형적인 박막 PV 전지에 비해 훨씬 더 습기에 민감하기 때문에 Ca는 장벽 특성에 대한 후속 시험에서 박막 PV 전지 대신에 사용되었다. 이는 수증기 유입의 배제 및 기계적인 완전성에 관한 가요성 전면 시트의 유효성의 더욱 신속한 평가를 허용한다.

[0086] 실시예 1 및 실시예 2를 위해 채용된 동일한 광 투과 기술을 도 5의 구조물을 가지고 반복하였다. 도 6에 도시된 바와 같이, 선(64)은 24℃ 및 약 50% 상대 습도에서 저장 시간에 대한 가요성 전면 시트 구조물을 갖는 Ca-코팅된 유리 시험 전지의 전면 시트 면을 통한 광 투과의 변화의 플롯이다. 도 5의 전지의 것과 동일한 구성이지만 유리 전면 시트가 가요성 전면 시트를 대체한 유리 전면 시트 대조군 전지를 제조하였다. 이러한 대조군 전지는 선(66)으로 지시되는 데이터를 생성하였다. 24℃ 및 약 50% RH에서의 에이징에 의한 광 투과의 증가는 침투한 수증기와 반응에 의한 Ca 금속의 일부의 $Ca(OH)_2$ 로의 전환 때문에 일어나는 것으로 가정되었다. 광학 데이터는 가요성 전면 시트 구조물이 24℃ 및 약 50% 상대 습도에서 1000시간 초과에 대해 대조군과 유사한 방식으로 에이징되는 것을 나타낸다. 데이터로부터 계산된 WVRT(수증기 투과율)는 1×10^{-4} g- H_2O/m^2 -일이었다. 코팅된 FEP 시트의 거동을 또한 코팅되지 않은 FEP 시트의 거동과 비교하였고, 이는 투과의 아주 급속한 증가(62)를 나타내었으며, 이는 보호되지 않은 시트를 통한 물의 상당한 침투를 나타내는 것으로 여겨진다.

[0087] 실시예 4

[0088] 상기 실시예 1 내지 실시예 3에 의해서 증명된 바와 같이 ALD 장벽 층에 의해 제공된 가스 침투에 대한 개선된 저항성의 이점을 도 7에 도시된 바와 같은 실제 박막 광전지 소자의 시험에 의해 확인하였다. 전지 소자는 0.0025 cm(1 mil) 두께의 접착 접착제(82a)(폴라테크노, AD-20)로 실온에서 일면이 코팅된 0.0051 cm(0.002 인치(2 mil)) 두께의 플루오로중합체(듀폰 테플론(등록상표) FEP 200C) 내후성 층으로 제조된 전면 시트(12)를 포함하였다. 2개의 0.0127 cm(5 mil) 두께의 PEN(폴리에틸렌 나프탈레이트) 기관(84a, 84b)(Q65 A, 열-안정화된 PEN, 듀폰 테이진 필름에 의해 판매됨)을 양면에서 원자 층 침착(ALD)에 의해 코팅하였다. 기관을 120 ℃에서 유지한 상태로 ALD 공정을 수행하여, 각각의 면에 약 25 nm 두께의 Al_2O_3 장벽 층을 생성하여, 기관(84a) 상에 코팅(80a, 80b)을 그리고 기관(84b) 상에 코팅(80c, 80d)을 형성하였다. 2개의 ALD 코팅된 PEN 기관(84a, 84b)을 0.0025 cm(1 mil) 접착 접착제(82b)와 함께 적층시켰다. 그리고 나서, FEP 층의 접착제-코팅된 면을 적층된 PEN 시트의 면들 중 하나에 적층하여, 가요성 전면 시트를 형성하였다.

[0089] Al_2O_3 장벽 필름(80a 내지 80d)들을 원자 층 침착 공정에 의해 제작하였다. 사용된 전구체들은 트라이메틸 알루미늄 증기 및 수증기였다. 전구체들을 반응기(캠브리지 나노테크 사반나 200) 내로 순차적으로 도입하였다. 반응기를 20 sccm으로 질소 가스로 연속적으로 퍼징하였고 소형 기계식 펌프로 약 40.0 Pa(0.3 Torr)의 배경 압력(반응물 또는 전구체가 없음)까지 펌핑하였다. 질소 가스를 반응물에 대한 캐리어로서 그리고 또한

퍼징 가스로서 사용하였다. 더 구체적으로, PEN 기판에 15 밀리초 동안 질소 가스에 의해 운반된 수증기를 투여한 후, 흐르는 질소로 30초 동안 반응기를 퍼징하였다. 이어서, 질소 가스에 의해 운반된 트라이메틸 알루미늄 증기를 기판에 15초 동안 투여한 후, 흐르는 질소의 15초 퍼지를 하였다. 이러한 반응 시퀀스는 기판 상에 Al₂O₃ 층을 생성하였다. 반응 시퀀스를 250회 반복하였고, 이는 PEN 기판 상에 대략 25 nm 두께의 Al₂O₃ 장벽 층을 형성하였다. 원자 층 침착에서 전구체의 높은 확산성 때문에, 반응기의 바닥과 접촉하는 PEN의 표면을 또한 Al₂O₃의 층으로 코팅하였다. 양면을 코팅하는 것은 하나의 장벽 층과 비교하여 가스 침투를 더욱 감소시킬 수 있다. 추가적인 이점은 봉지제 또는 다른 층에 대한 부착이 산화물 코팅된 표면에 의해 개선된다는 것이다.

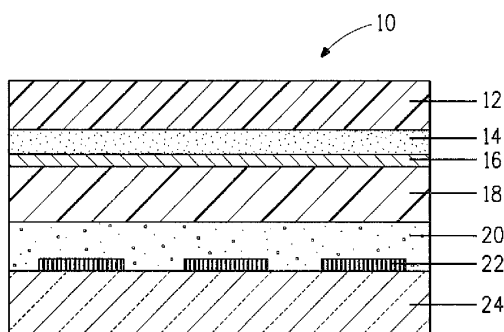
[0090] 개요성 전면 시트의 장벽 특성을 시험하기 위하여, 0.046 cm(0.018인치 (18 mil)) 두께였던 열가소성 봉지제(86)를 사용하여 개요성 전면 시트를 Cu(In, Ga)Se₂ (CIGS) 흡수기를 갖는 박막 광전지(88)에 접합하였다. 장벽 전면 시트를 갖는 이러한 CIGS PV 전지(88)를 85℃ 및 85% 상대 습도에서 43일 동안 에이징시키면서, 동시에 태양 시뮬레이터로부터의 1000 W/m²의 일정한 조도에 PV 전지를 노출시켰다. 43일의 에이징 전후에 광전지 특성을 측정하여 장벽 전면 시트의 유효성을 평가하였다.

[0091] CIGS 전지 제조의 당업계에서 잘 알려져 있는 소정 구조 및 방법을 이용하여 5.1 cm(2 인치) × 5.1 cm(2 인치) 유리 기판 상에 광(PV)전지(88)를 제조하였다. 층들은 유리 상의 Mo 금속 층, Cu(In, Ga) Se₂의 흡수기 층, CdS의 얇은 윈도우 층, ZnO의 얇은 절연 버퍼 층, 인듐-주석 산화물(ITO)이었던 투명한 전도성 산화물, 및 Ni/Al 탭 전극을 갖는 Ni/Al 합금의 금속 그리드 전극으로 구성되었다. 1 cm²의 전지 크기는 1 cm × 1 cm의 세도우 마스크를 통해 침착되었던 ITO 층에 의해 한정되었다. 봉지제에 대한 부착을 개선하기 위하여, CIGS PV 전지의 전체 표면을 ZnO의 얇은(25 nm) 절연 및 부동태화 층으로 코팅하였다. 바닥 Mo 층 및 상부 Ni/Al 탭 전극에 대한 전기 접촉은 ZnO 부동태화 층을 관통하는 비아(via)를 통해 이루어졌다. 전면 시트 장벽, 열가소성 봉지제 및 CIGS PV 전지를, 압력 적층기 내에서 10분 동안 150℃에서 적층체에 압력을 가함으로써, 함께 적층하였다.

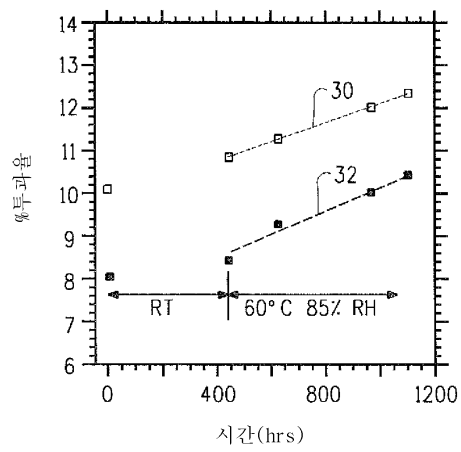
[0092] 에이징 전에, 이러한 PV 전지는 0.566V인 개방 회로 전압(V_{oc})을 가졌다. 동시의 태양 조명과 함께 85℃ 및 85% 상대 습도에서의 43일 동안의 에이징 후에, 개방 회로 전압은 단지 약 3%만의 감소인 0.547V였는데, 이는 CIGS 광전지를 손상시킬 수 있는 습기를 배제시키는 ALD 장벽을 갖는 전면 시트의 유효성을 입증한다. 고도로 습기에 민감한 것으로 알려진 CIGS 전지가 ALD 공정에서의 반응물로서의 수증기의 사용에도 불구하고 잘 작동한다는 것이 주목할 만하다.

도면

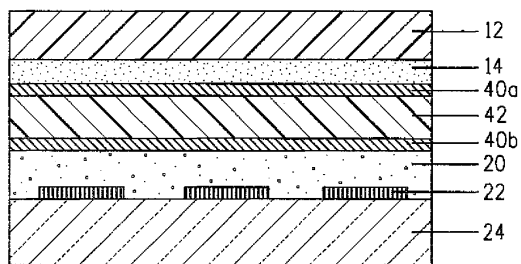
도면1



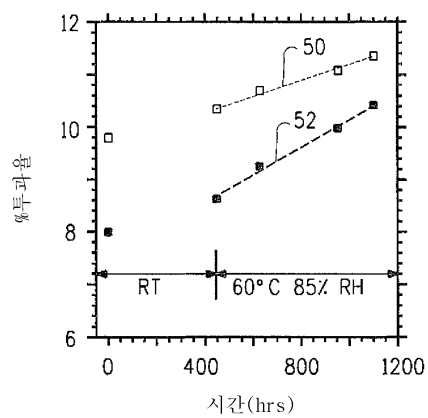
도면2



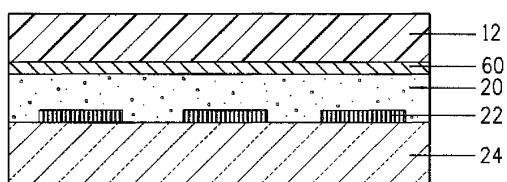
도면3



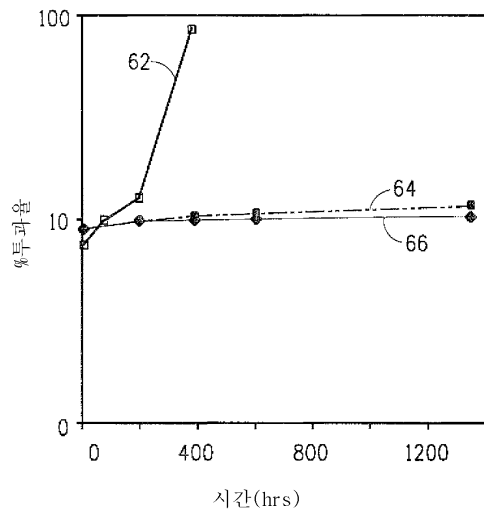
도면4



도면5



도면6



도면7

