



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2021-0072170
(43) 공개일자 2021년06월17일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01L 31/068 (2006.01)

(52) CPC특허분류

H01L 31/0684 (2013.01)

H01L 31/022466 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2019-0161195

(22) 출원일자 2019년12월06일

심사청구일자 2019년12월06일

(71) 출원인

충남대학교산학협력단

대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)

(72) 발명자

장효식

대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)

(74) 대리인

김호중

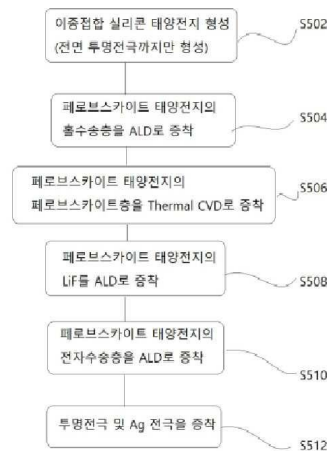
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 실리콘 페로브스카이트 이중접합 태양전지의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 이중접합 실리콘 태양전지와 페로브스카이트 태양 전지를 접합시켜 형성하는 실리콘 페로브스카이트 이중접합 태양전지의 제조 방법에 있어서, 상기 이중접합 실리콘 태양전지를 형성하되, 상면이 텍스처링 구조를 가지는 n형 단결정 실리콘 기판의 상부에 상면이 텍스처링 구조를 가지는 n-type a-Si층과 중간 투명전극을 형성하는 과정과, 상기 중간 투명전극의 상면에 상기 페로브스카이트 태양전지의 홀 수송층을 ALD 방법으로 증착하는 과정과, 상기 홀 수송층의 상면에 페로브스카이트층을 Thermal CVD 방법으로 증착하는 과정과, 상기 페로브스카이트층의 상면에 LiF층을 ALD 방법으로 증착하는 과정과, 상기 LiF층의 상면에 전자 수송층을 ALD 방법으로 증착하는 과정 및 상기 전자 수송층의 상면에 상부 투명전극을 형성하는 과정을 포함하는 실리콘 페로브스카이트 이중접합 태양전지의 제조 방법을 개시한다.

대표도 - 도5



(52) CPC특허분류

H01L 31/02363 (2013.01)

H01L 31/032 (2013.01)

H01L 31/1884 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	20163010012230
부처명	산업통상자원부
과제관리(전문)기관명	한국에너지기술평가원
연구사업명	에너지기술개발사업
연구과제명	태양광산업 원천기술 개발 및 중소·중견기업 경쟁력 제고를 위한 통합형 기술 개발
플랫폼 구축 및 운영	
기 여 율	1/1
과제수행기관명	한국에너지기술연구원
연구기간	2019.01.01 ~ 2019.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

이중접합 실리콘 태양전지와 페로브스카이트 태양 전지를 접합시켜 형성하는 실리콘 페로브스카이트 이중접합 태양전지의 제조 방법에 있어서,

상기 이중접합 실리콘 태양전지를 형성하되, 상면이 텍스처링 구조를 가지는 n형 단결정 실리콘 기판의 상부에 상면이 텍스처링 구조를 가지는 n-type a-Si층과 중간 투명전극을 형성하는 과정;

상기 중간 투명전극의 상면에 상기 페로브스카이트 태양전지의 홀 수송층을 ALD 방법으로 증착하는 과정;

상기 홀 수송층의 상면에 페로브스카이트층을 Thermal CVD 방법으로 증착하는 과정;

상기 페로브스카이트층의 상면에 LiF층을 ALD 방법으로 증착하는 과정;

상기 LiF층의 상면에 전자 수송층을 ALD 방법으로 증착하는 과정 및

상기 전자 수송층의 상면에 상부 투명전극을 형성하는 과정을 포함하는 것을 특징으로 하는 실리콘 페로브스카이트 이중접합 태양전지의 제조 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 홀 수송층은 NiO_x , MoO_x , W_xO_x 및 V_xO_x 중에서 선택된 하나의 물질로 형성되는 것을 특징으로 하는 실리콘 페로브스카이트 이중접합 태양전지의 제조 방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 전자 수송층은 ZnS , ZnOS , ZnO , SnO_2 및 TiO_2 중에서 선택된 하나의 물질로 형성되는 것을 특징으로 하는 실리콘 페로브스카이트 이중접합 태양전지의 제조 방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 페로브스카이트층은 200 ~ 500nm의 두께로 형성되고, 상기 홀 수송층, 상기 LiF층 및 상기 전자 수송층은 각각 1 ~ 25nm의 두께로 형성되는 것을 특징으로 하는 실리콘 페로브스카이트 이중접합 태양전지의 제조 방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 페로브스카이트층 형성 과정은 PbI_2 와 $\text{MAI}(\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I})$ 를 각각 증발원으로 하고, 불활성기체(N_2 , Ar)를 이용하여 증발 기체를 증착시키는 것을 특징으로 하는 실리콘 페로브스카이트 이중접합 태양전지의 제조 방법.

청구항 6

제 5 항에 있어서,

상기 페로브스카이트층 형성 과정에서 상기 이중접합 실리콘 태양전지를 50~200℃로 유지하고, 상기 증발원은 PbI_2 와 $\text{MAI}(\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I})$ 를 1 : 1 ~ 1:4의 중량비로 사용하며 100~400℃로 유지하는 것을 특징으로 하는 실리콘 페로브스카이트 이중접합 태양전지의 제조 방법.

청구항 7

제 6 항에 있어서,

상기 페로브스카이트층 형성 과정에서 상기 PbI_2 와 $MAI(CH_3NH_3I)$ 의 위치는 상기 이중접합 실리콘 태양전지로부터 거리가 다르게 유지하는 것을 특징으로 하는 실리콘 페로브스카이트 이중접합 태양전지의 제조 방법.

청구항 8

제 7 항에 있어서,

상기 페로브스카이트층 형성 과정에서 상기 증착 시간은 1~40분 정도이고, 증착후 CVD 튜브 내에서 in-situ 열처리를 60분 이내에서 진행하는 것을 특징으로 하는 실리콘 페로브스카이트 이중접합 태양전지의 제조 방법.

청구항 9

제 1 항에 있어서,

상기 LiF층 형성 과정에서 Li 전구체는 Li tert-butoxide(LiOtBu) 또는 Li HMDS를 사용하며, F 전구체는 HF와 Pyridine의 혼합물을 사용하며,

상기 HF와 Pyridine의 혼합비는 5:5 ~ 9:1인 것을 특징으로 하는 실리콘 페로브스카이트 이중접합 태양전지의 제조 방법.

청구항 10

제 9 항에 있어서,

상기 LiF층은 140℃보다 낮은 온도에서 증착하는 것을 특징으로 하는 실리콘 페로브스카이트 이중접합 태양전지의 제조 방법.

청구항 11

제 1 항에 있어서,

상기 홀 수송층과 페로브스카이트층과 LiF층 및 전자 수송층은 상면이 텍스처링 구조를 갖도록 형성되는 것을 특징으로 하는 실리콘 페로브스카이트 이중접합 태양전지의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 결정질 실리콘 태양전지와 페로브스카이트 태양전지와의 이중접합에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 이중접합 실리콘 태양전지의 텍스처링된 표면에 페로브스카이트 태양전지를 균일하게 코팅함으로써 광전 변환 효과를 증가시키는 실리콘 페로브스카이트 이중접합 태양전지의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 3세대 태양전지에는 양자점 태양전지(Quantum Dot Solar Cell), 유기 태양전지(Organic Photovoltaics), 페로브스카이트 태양전지(Perovskite Solar Cell)등이 있으며, 그 중에서도 페로브스카이트 태양전지는 전류를 만들어내는 층을 나노 구조로 만들어 전하의 수송에 용이하도록 만든 태양전지이다.

[0003] 페로브스카이트는 두 종류의 양이온과 하나의 음이온이 1:1:3의 비율로 혼합되어 있는 구조를 갖는다. 러시아 광물학자 L. A. Perovski 가 러시아 우랄산맥 근방에서 $CaTiO_3$ 화합물이 특별한 구조를 갖는 것을 발견하고 자신의 이름을 따서 이 광물에 페로브스카이트라는 이름을 붙여주었다고 한다. 이러한 구조적 특성 때문에 전기적으로 매우 우수한 특성을 갖고 있다. 현재 꾸준한 연구개발로 인해 실리콘 태양전지 생산단가의 1/5 수준 밖에 되지 않으면서 효율이 비슷한 수준까지 이르렀다고 하지만, 습도와 열에 취약하다는 단점이 있어 상용화가 지체되고 있는 상태이다.

[0004] 도 1은 종래의 이중접합 실리콘 태양전지의 구조를 보인다.

[0005] 이중접합 실리콘 태양전지는 이중접합 실리콘(HIT;란 Heterojunction with Intrinsic Thin-layer을 구비하는 태양전지이며, n형 단결정 실리콘(c-Si) 기판의 한쪽 면에 i형 a-Si층 및 p형 a-Si층을, 다른 쪽 면에 i형 a-Si

층 및 n형 a-Si층을 형성한 것이다. 이후 양면에 투명 전극(Transparence conducting oxide, 이하 TCO라 함)과 Ag 전극을 형성하면 셀이 완성된다.

- [0006] 이중접합 실리콘 태양전지는 모든 프로세스가 200도씨 이하의 저온에서 이루어지며 열확산에 의한 접합형성(~900도씨)의 고온 프로세스를 필요로 하는 기존의 결정 Si계 태양전지의 제조 프로세스와 비교해 대폭적인 저온화가 실현되는 장점이 있다.
- [0007] 한편 단일접합 태양전지에서 표면에서의 입사광의 반사율을 줄이고, 태양전지로 입사된 광의 경로를 증가시키기 위해 표면에 텍스처링 구조를 도입하는 것이 일반적이다.
- [0008] 도 2는 텍스처링 표면을 가지는 이중접합 실리콘 태양전지의 구조를 보인다.
- [0009] 도 2를 참조하면, 실리콘 기판상에 P타입 또는 N타입을 형성하고 Texturing을 습식 식각(Wet etch) 또는 플라즈마 에치(Plasma etch)를 포함하는 건식각(Dry etch)공정으로 진행하게 된다. 이어서 intrinsic 아몰포스 레이어를 증착한다.
- [0010] 전면 또는 후면에 p-type 아몰포스(amorphous)-Si을 형성하는 단계로서 물리증착법이나 화학증착법이 가능하며, SiON, Si₃N₄, SiO_x막 형성 방법으로도 적용이 가능하다.
- [0011] 이어서 전, 후면에 TCO를 형성하는 단계에 있어서 투명 전도성 산화물로는 ITO(Indium Tin Oxide) 및 ZnO(Al) 등의 TCO를 증착하는 것이 가능하다.
- [0012] 도 3은 일반적인 페로브스카이트 태양전지의 구조를 보인다.
- [0013] 도 3을 참조하면, 페로브스카이트 태양전지(120)는 유리 기판(121); 상기 유리기판(121) 상에 위치하는 투명전극(122); 상기 투명전극(122) 상에 위치하는 정공전달층(123); 상기 정공전달층(123) 상에 위치하는 페로브스카이트층(124); 상기 페로브스카이트층(124) 상에 위치하는 전자전달층(125); 및 상기 전자전달층(125) 상에 위치하는 전극(127)을 포함하는 구조를 갖는다.
- [0014] 최근 들어, 결정질 실리콘 태양전지의 효율 향상을 위해, 페로브스카이트 태양전지와 이중접합들이 연구 중이다. 이러한 이중 접합 태양전지는 단파장을 페로브스카이트 태양전지에서 흡수하고 장파장을 결정질 실리콘 태양전지에서 흡수하도록 함으로써 광전 변환 효율을 높이도록 하고 있다. 그렇지만, 일반적으로 페로브스카이트는 solution-base(용액공정기반)이기 때문에, 결정질 실리콘 태양전지의 텍스처링 표면을 균일하게 코팅할 수 없어서 태양전지의 효율이 낮아지게 된다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0015] (특허문헌 0001) 대한민국특허청 공개번호 제10-2019-0010197호(2019년01월30일)
- (특허문헌 0002) 대한민국특허청 공개번호 제10-2018-0130397호(2018년12월07일)

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0016] 본 발명은 상기의 문제점을 해결하기 위해 창출된 것으로서, 이중접합 실리콘 태양전지의 텍스처링 구조의 표면에 페로브스카이트 태양전지를 균일하게 코팅함으로써 높은 광전변환 효율을 달성하는 실리콘 페로브스카이트 이중접합 태양전지의 제조 방법을 제공하는 것을 그 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0017] 상기의 목적을 달성하기 위한 본 발명에 따른 실리콘 페로브스카이트 이중접합 태양전지의 제조 방법은 이중접합 실리콘 태양전지와 페로브스카이트 태양 전지를 접합시켜 형성하는 실리콘 페로브스카이트 이중접합 태양전지의 제조 방법에 있어서, 상기 이중접합 실리콘 태양전지를 형성하되, 상면이 텍스처링 구조를 가지는 n형 단결정 실리콘 기판의 상부에 상면이 텍스처링 구조를 가지는 n-type a-Si층과 중간 투명전극을 형성하는 과정; 상기 중간 투명전극의 상면에 상기 페로브스카이트 태양전지의 홀 수송층을 ALD 방법으로 증착하는 과정; 상기

홀 수송층의 상면에 페로브스카이트층을 Thermal CVD 방법으로 증착하는 과정; 상기 페로브스카이트층의 상면에 LiF층을 ALD 방법으로 증착하는 과정; 상기 LiF층의 상면에 전자 수송층을 ALD 방법으로 증착하는 과정 및 상기 전자 수송층의 상면에 상부 투명전극을 형성하는 과정을 포함하는 것을 특징으로 하는 한다.

- [0018] 또한, 상기 홀 수송층은 NiOx, MoOx, Wox 및 Vox 중에서 선택된 하나의 물질로 형성될 수 있다..
- [0019] 또한, 상기 전자 수송층은 ZnS, ZnOS, ZnO, SnO₂ 및 TiO₂ 중에서 선택된 하나의 물질로 형성될 수 있다.
- [0020] 또한, 상기 페로브스카이트층은 200 ~ 500nm의 두께로 형성되고, 상기 홀 수송층, 상기 LiF층 및 상기 전자 수송층은 각각 1 ~ 25nm의 두께로 형성될 수 있다.
- [0021] 또한, 상기 페로브스카이트층 형성 과정은 PbI₂와 MAI(CH₃NH₃I)를 각각 증발원으로 하고, 불활성기체(N₂, Ar)를 이용하여 증발 기체를 증착시킬 수 있다.
- [0022] 또한, 상기 페로브스카이트층 형성 과정에서 상기 이중접합 실리콘 태양전지를 50~200℃로 유지하고, 상기 증발원은 PbI₂와 MAI(CH₃NH₃I)를 1 : 1 ~ 1:4의 중량비로 사용하며 100~400℃로 유지할 수 있다.
- [0023] 또한, 상기 페로브스카이트층 형성 과정에서 상기 PbI₂와 MAI(CH₃NH₃I)의 위치는 상기 이중접합 실리콘 태양전지로부터 거리가 다르게 유지할 수 있다.
- [0024] 또한, 상기 페로브스카이트층 형성 과정에서 상기 증착 시간은 1~40분 정도이고, 증착후 CVD 튜브 내에서 in-situ 열처리를 60분 이내에서 진행할 수 있다..
- [0025] 또한, 상기 LiF층 형성 과정에서 Li 전구체는 Li tert-butoxide(LiOtBu) 또는 Li HMDS를 사용하며, F 전구체는 HF와 Pyridine의 혼합물을 사용하며, 상기 HF와 Pyridine의 혼합비는 5:5 ~ 9:1일 수 있다..
- [0026] 또한, 상기 LiF층은 140℃보다 낮은 온도에서 증착할 수 있다..
- [0027] 또한, 상기 홀 수송층과 페로브스카이트층과 LiF층 및 전자 수송층은 상면이 텍스처링 구조를 갖도록 형성될 수 있다.

발명의 효과

- [0028] 본 발명에 따르면, 이중접합 실리콘 태양전지의 텍스처링 구조의 표면에 텍스처링 구조를 갖는 페로브스카이트 태양전지를 균일하게 형성하므로 높은 광전변환 효율을 달성하는 실리콘 페로브스카이트 이중접합 태양전지가 얻어지는 효과를 갖는다.

도면의 간단한 설명

- [0029] 도 1은 종래의 이중접합 실리콘 태양전지의 구조를 보인다.
- 도 2는 텍스처링 표면을 가지는 이중접합 실리콘 태양전지의 구조를 보인다.
- 도 3은 일반적인 페로브스카이트 태양전지의 구조를 보인다.
- 도 4는 본 발명에 따른 실리콘 페로브스카이트 이중접합 태양전지의 구조를 보인다.
- 도 5는 본 발명에 따른 실리콘 페로브스카이트 이중접합 태양전지 제조 방법을 보이는 흐름도이다.
- 도 6은 본 발명의 실시예에 따른 태양전지 제조 방법에 의하여 형성된 태양전지의 페로브스카이트 전지의 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0030] 이하에서는 이중접합 실리콘 태양전지 위에 페로브스카이트 태양전지를 ALD 및 CVD방식으로 증착하여 텍스처링 실리콘 표면을 균일하게 코팅하는 실리콘 페로브스카이트 이중접합 태양전지 제조 방법을 구체적으로 설명한다.
- [0032] 도 4는 본 발명에 따른 실리콘 페로브스카이트 이중접합 태양전지의 구조를 보인다.
- [0033] 도 4를 참조하면, 본 발명에 따른 실리콘 페로브스카이트 이중접합 태양전지(300)는 이중접합 실리콘 태양전지

(400)와 페로브스카이트 태양전지(500)를 상하로 적층하여 접합한 구조를 갖는다. 즉, 상기 실리콘 페로브스카이트 이중접합 태양전지(300)는 하부에 이중접합 실리콘 태양전지(400)가 위치하고 상부에 페로브스카이트 태양전지(500)가 위치할 수 있다.

[0034] 상기 이중접합 실리콘 태양전지(400)는 n형 단결정 실리콘(c-Si) 기판(410)의 하부에 p형 a-Si층(406)과 하부 i형 a-Si층(408)을, 상부에 상부 i형 a-Si층(412) 및 n형 a-Si층(414)을 구비하여 형성될 수 있다. 상기 p형 a-Si층(406)의 하부에는 하부 투명전극(404) 및 하부 Ag 전극(402)이 위치하고, p형 a-Si층(406)의 상부에는 중간 투명전극(416)이 위치한다. 상기 이중접합 실리콘 태양전지(400)는 n형 단결정 실리콘(c-Si) 기판(410)의 상면이 텍스처링 구조를 갖도록 형성될 수 있다. 또한, 상기 이중접합 실리콘 태양전지(400)는 n형 단결정 실리콘(c-Si) 기판(410)의 상면에 형성되는 상부 i형 a-Si층(412)과 n형 a-Si층(414) 및 중간 투명전극(416)의 상면이 각각 텍스처링 구조를 갖도록 형성될 수 있다. 또한, 상기 이중접합 실리콘 태양전지(400)는 n형 단결정 실리콘(c-Si) 기판(410)의 하면에 형성되는 p형 a-Si층(406)과 하부 i형 a-Si층(408)과 하부 투명전극(404) 및 하부 Ag 전극(402)의 하면이 텍스처링 구조를 갖도록 형성될 수 있다.

[0035] 한편, 상기 이중접합 실리콘 태양전지(400)는 일반적인 구조로 형성될 수 있다. 따라서, 여기서 상기 이중접합 실리콘 태양전지(400)의 구체적인 구조에 대하여는 구체적인 설명을 생략할 수 있다.

[0036] 상기 페로브스카이트 태양전지(500)는 이중접합 실리콘 태양전지(400)의 중간 투명전극(416)의 상면에 위치하는 홀 수송층(502), 홀 수송층(502)의 상면에 위치하는 페로브스카이트층(504), 페로브스카이트층(504)의 상면에 위치하는 LiF층(506), LiF층(506)의 상면에 위치하는 전자 수송층(508), 전자 수송층(508)의 상면에 위치하는 상부 투명전극(510) 및 상부 Ag 전극(512)을 포함할 수 있다. 한편, 상기 페로브스카이트 태양전지(500)는 필요에 따라 각층들 사이에 추가적인 층들이 형성될 수 있다. 상기 홀 수송층(502)과 페로브스카이트층(504)과 LiF층(506)과 전자 수송층(508) 및 상부 투명전극(510)은 상면이 텍스처링 구조를 가질 수 있다. 또한, 상기 홀 수송층(502)과 페로브스카이트층(504)과 LiF층(506)과 전자 수송층(508) 및 상부 투명전극(510)은 하면도 텍스처링 구조를 가질 수 있다. 따라서, 상기 페로브스카이트 태양전지(500)는 각 층들의 상면과 하면이 텍스처링 구조를 가질 수 있다. 또한, 상기 페로브스카이트 태양전지(500)의 텍스처링 구조는 이중접합 실리콘 태양전지(400)의 텍스처링 구조와 동일 또는 유사한 구조로 형성될 수 있다. 즉, 상기 페로브스카이트 태양전지(500)의 텍스처링 구조는 이중접합 실리콘 태양전지(400)의 텍스처링 구조의 상부에 형성되므로 서로 동일 또는 유사하게 형성될 수 있다.

[0038] 도 5는 본 발명에 따른 실리콘 페로브스카이트 이중접합 태양전지 제조 방법을 보이는 흐름도이다.

[0039] 먼저, 상기 이중접합 실리콘 태양전지(400)는 n형 단결정 실리콘(c-Si)기판의 상부에 n-형 a-Si층(414)이 위치하도록 형성하고, 상부에 중간 투명전극(TCO, 416)을 형성한다.(S502) 상기 이중접합 실리콘 태양전지(400)를 제조하는 방법은 일반적인 방법이 사용될 수 있으며, 여기서 구체적인 설명을 생략한다..

[0040] 상기 중간 투명전극(416)의 상면에 페로브스카이트 태양전지(500)의 홀 수송층(502)을 ALD(Atomic Layer Deposition, 원자층 증착법) 방법으로 증착하여 형성한다.(S504) 상기 홀 수송층(502)은 NiO_x , MoO_x , Wo_x 및 Vo_x 에서 선택되는 어느 하나의 물질로 형성될 수 있다. 상기 홀 수송층(502)은 일반적인 ALD 방법에 의하여 형성될 수 있다. 예를 들면, 상기 홀 수송층(502)이 NiO 물질로 형성되는 경우에, 니켈 전구체 물질을 기화시켜 공급하고 불활성 가스를 공급하여 퍼지한 후에 산소 공급원을 공급하고 다시 불활성 가스를 공급하여 퍼지하는 공정 사이클로 진행될 수 있다. 상기 니켈 전구체는 $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)$, $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$, $\text{Ni}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_2$ 또는 $\text{Ni}(\text{C}_7\text{H}_{16}\text{NO})$ 과 같은 물질이 사용될 수 있다. 또한, 상기 산소 공급원은 H_2O 또는 오존(O_3)이 사용될 수 있다. 상기 불활성 가스는 N_2 또는 Ar 가스가 사용될 수 있다.

[0041] 상기 홀 수송층(502)은 ALD 방법에 의하여 균일하게 증착되므로, 상면이 이중접합 실리콘 태양전지(400)의 텍스처링 구조와 동일 또는 유사한 구조를 가질 수 있다. 상기 홀 수송층(502)은 하부에 위치하는 텍스처링 구조의 골과 산에 관계없이 균일한 두께로 형성되어, 텍스처링 구조를 유지할 수 있다.

[0043] 상기 홀 수송층(502)의 상면에 페로브스카이트층(504)을 Thermal CVD(Chemical Vapor Deposition, 화학기상증착법)방법으로 증착하여 형성할 수 있다.(S506) 상기 페로브스카이트층(504)은 MAPbI_3 (methylammonium lead

iodide) 물질로 형성될 수 있다. 또한, 상기 페로브스카이트층(504)은 일반적인 페로브스카이트 태양전지의 광활성층에 사용되는 다양한 유기 복합 페로브스카이트 결정 물질이 사용될 수 있다. 예를 들면, 상기 페로브스카이트층(504)은 RMX_3 (여기서, R은 아미노기, 암모늄기, 수산화기, 시아노기, 할로젠기, 니트로기, 및 메톡시기에서 선택되는 어느 하나의 치환기를 포함하는 유기 양이온이고, M은 Pb, Sn 및 Ge중에서 선택되는 어느 하나를 포함하는 금속 양이온이며, X는 I일 수 있다.)

[0044] 상기 페로브스카이트층(504)을 형성하기 위한 thermal CVD 방법을 $MAPbI_3$ 를 예로 들어 설명하면 다음과 같다. 증발원(또는 원료 가스)은 PbI_2 와 $MAI(CH_3NH_3I)$ 을 사용하며, 불활성 가스(N_2 , Ar)를 이용하여 증발 기체를 이중 접합 실리콘 태양전지의 상면으로 이송하여 증착시킬 수 있다. 상기 증발원인 PbI_2 와 $MAI(CH_3NH_3I)$ 은 1:1 ~ 1:4의 중량비로 사용될 수 있다. 상기 증발원들은 각각 100~400℃의 온도 범위로 유지되며, 이중접합 실리콘 태양전지는 50~200℃의 온도 범위로 유지될 수 있다. 즉, 상기 증발원과 이중접합 실리콘 태양전지는 온도가 서로 다르게 유지되도록 가열할 수 있다. 이러한 경우에 상기 증발원들인 PbI_2 와 $MAI(CH_3NH_3I)$ 성분은 상대적으로 높은 온도에서 증발되어 carrier 가스인 불활성기체(Ar, N_2 등)에 의하여 기관인 이중접합실리콘 태양전지로 이송된다. 상기 기관인 이중접합실리콘 태양전지는 상대적으로 낮은 온도로 유지되므로 증발된 증발원들의 물질이 용이하게 증착되어 페로브스카이트층을 형성할 수 있다. 한편, 상기 이중접합 실리콘 태양전지의 온도가 200℃를 초과하는 경우에 이중접합 실리콘층의 비정질 i-Si 층이 부분 결정화가 일어나면서 패시베이션 특성이 저하될 수 있다. 또한, 상기 증발원인 PbI_2 와 $MAI(CH_3NH_3I)$ 은 이중접합 실리콘 태양전지(400)로부터 거리가 동일하거나 다르게 유지할 수 있다. 즉, 상기 증발원들은 기관과의 상대적인 위치에서 서로 다른 위치에 위치할 수 있거나, 같은 위치에 위치할 수 있다. 상기 증발원들은 증착되는 페로브스카이트층의 특성, 예를 들면, 페로브스카이트층의 성분 균일성에 따라 기관과의 상대적인 위치가 조정될 수 있다. 상기 증발원들은 서로 다른 위치에 위치하는 경우에 챔버안에서 별도의 퀴즈 튜브에 수용되어 위와 아래에 위치될 수 있다. 상기 증발원의 증착 시간은 1~40분 정도이고, 증착후 CVD 튜브 내에서 in-situ 열처리를 60분 이내에서 진행할 수 있다.

[0045] 상기 페로브스카이트층(504)은 thermal CVD 방법에 의하여 균일하게 증착되므로, 상면이 이중접합 실리콘 태양전지의 텍스처링 구조와 동일 유사한 구조를 가질 수 있다. 즉, 상기 페로브스카이트층(504)은 하부에 위치하는 텍스처링 구조의 골과 산에 관계없이 균일한 두께로 형성되어, 텍스처링 구조를 유지할 수 있다.

[0047] 상기 페로브스카이트층(504) 상에 LiF층(506)을 ALD 방법으로 증착하여 형성할 수 있다. (S508) 상기 LiF층(506)은 Li 전구체(precursor)와 F 전구체(precursor)를 사용하여 증착할 수 있다. 상기 Li 전구체로 Li tert-butoxide($LiOtBu$) 또는 Li HMDS (hexamethylene disilazane)가 사용될 수 있다. 또한, F 전구체(precursor)로 HF와 Pyridine(피리딘)의 혼합물이 사용될 수 있다. 이때, 상기 HF와 Pyridine의 혼합비는 5:5~9:1일 수 있다. 상기 LiF층(506)은 140℃보다 낮은 증착 온도에서 증착될 수 있다. 상기 증착 온도가 140℃이상인 경우에 페로브스카이트층(504)의 물성 변화를 유발할 수 있다. 상기 LiF층(506)은 ALD 방법에 의하여 균일하게 증착되므로 이중접합 실리콘 태양전지의 텍스처링 표면에 균일하게 형성될 수 있다. 즉, 상기 LiF층(506)은 텍스처링 표면의 골과 산에 관계없이 균일하게 형성되어, 텍스처링 구조를 유지할 수 있다.

[0048] 상기 LiF층(506)은 ALD 방법에 의하여 증착되어, 페로브스카이트층(504)의 상부에 전자 수송층(508)이 ALD 방법에 의하여 증착되는 과정에서 산화제(H_2O , 오존)와 페로브스카이트층(504)의 반응을 억제할 수 있다. 따라서, 상기 LiF층은 전자 수송층을 증착하는 과정에서 산소에 의하여 페로브스카이트층의 특성이 저하되는 것을 방지할 수 있다. 또한, 상기 LiF층은 전자 수송층의 역할을 할 수 있다.

[0049] 상기 LiF층(506)은 ALD 방법에 의하여 균일하게 증착되므로, 상면이 이중접합 실리콘 태양전지(400)의 텍스처링 구조와 동일 또는 유사한 구조를 가질 수 있다. 상기 LiF층(506)은 하부에 위치하는 텍스처링 구조의 골과 산에 관계없이 균일한 두께로 형성되어, 텍스처링 구조를 유지할 수 있다.

[0051] 상기 LiF(506) 상에 전자 수송층(508)을 ALD 방법으로 증착한다. (S510) 상기 전자 수송층(508)은 ZnS , $ZnOS$, ZnO , SnO_2 , 및 TiO_2 중에서 선택되는 하나의 물질로 형성될 수 있다. 상기 전자 수송층(508)은 일반적인 ALD 방법으로 형성될 수 있다. 예를 들면, 상기 전자 수송층(508)이 ZnO 물질로 형성되는 경우에, Zn 전구체 물질을 기화시켜 공급하고 불활성 가스를 공급하여 퍼지한 후에 산소 공급원을 공급하고 다시 불활성 가스를 공급하여

퍼지하는 공정 사이클로 진행될 수 있다. 상기 Zn 전구체는 DEZ(Diethyl zinc: $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$)이고 산소 공급원(또는 산화제)은 H_2O 또는 오존(O_3)이 사용될 수 있다. 또한, 상기 ALD 방법은 Zn 전구체 물질을 기화시켜 소정 시간동안 공급하고 불활성 가스를 소정 시간 동안 공급하여 퍼지한 후에 산소 공급원을 소정 시간 동안 공급하고 다시 불활성 가스를 소정 시간 동안 공급하여 퍼지하는 공정 사이클로 진행될 수 있다.

[0052] 상기 전자 수송층(508)은 ALD 방법에 의하여 균일하게 증착되므로, 상면이 이중접합 실리콘 태양전지(400)의 텍스처링 구조와 동일 또는 유사한 구조를 가질 수 있다. 상기 전자 수송층(508)은 하부에 위치하는 텍스처링 구조의 골과 산에 관계없이 균일한 두께로 형성되어, 텍스처링 구조를 유지할 수 있다.

[0054] 본 발명의 태양전지 제조 방법은 TCO층(510)을 제외하고 홀 수송층(502), 페로브스카이트층(504), LiF층(506) 및 전자 수송층(508)을 ALD와 thermal CVD로 증착하여 페로브스카이트 태양전지(500)를 형성함으로써 이중접합 실리콘 태양전지(400)의 텍스처링 구조를 가지도록 균일한 페로브스카이트 태양전지(500)를 증착하여 형성할 수 있다. 도 6은 본 발명의 실시예에 따른 태양전지 제조 방법에 의하여 형성된 태양전지의 페로브스카이트 전지의 사진이다. 도 6에서 보는 바와 같이 태양전지는 텍스처링 구조를 가지는 이중접합 실리콘 태양전지의 상면에 페로브스카이트 태양전지가 텍스처링 구조를 가지면서 형성될 수 있다.

[0055] 한편, 기존의 용액 기반의 페로브스카이트 태양전지는 텍스처링 구조의 골에 용액이 모이게 되어 전체적으로 균일한 층을 갖도록 형성하기 어렵다.

[0056] 또한, 상기 페로브스카이트층(504)은 200~500nm의 두께로 형성될 수 있으며, 홀 수송층(502)과 LiF층(506) 및 전자 수송층(508))들은 각각 1~25nm의 두께로 형성될 수 있다.

[0057] 상기 전자 수송층(508)의 상면에 상부 투명전극(510) 및 Ag 전극(512)을 차례로 증착하여 형성한다.(S512) 상기 상부 투명전극(510) 및 Ag 전극(512)은 일반적인 방법에 의하여 형성되므로 여기서 구체적인 설명을 생략한다.

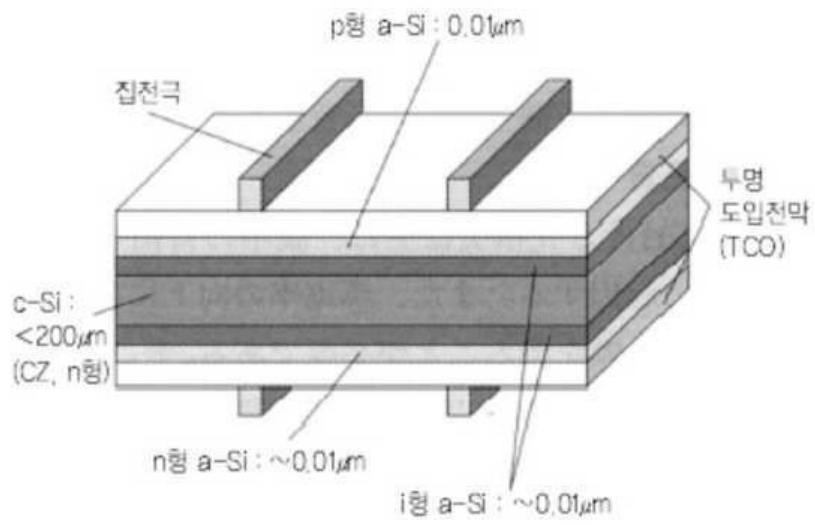
[0059] 이상, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 기술적 사상에 따른 실시 예들을 설명하였지만, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명이 그 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 이상에서 기술한 실시 예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해하여야 한다.

부호의 설명

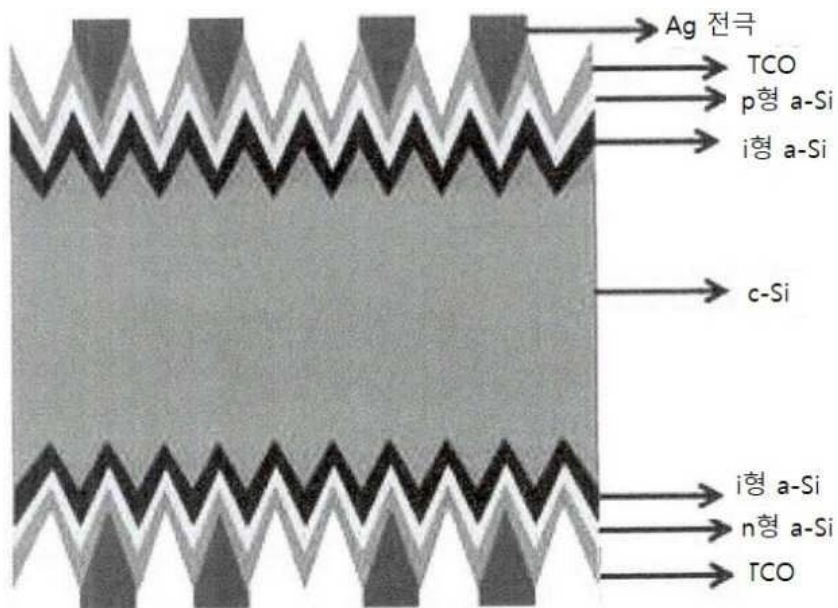
[0061] 300...실리콘 페로브스카이트 이중접합 태양전지
400...이중접합 실리콘 태양전지 500...페로브스카이트 태양전지
402...하부 Ag 전극 404...하부 투명전극
406...p형 a-Si층 408...하부 i형 a-Si층
410...n형 단결정 실리콘(c-Si)기판 412...상부 i형 a-Si층
414...n형 a-Si층 416...중간 투명전극
502...홀 수송층 504...페로브스카이트층
506...LiF층 508...전자 수송층
510...상부 투명전극 512...상부 Ag 전극

도면

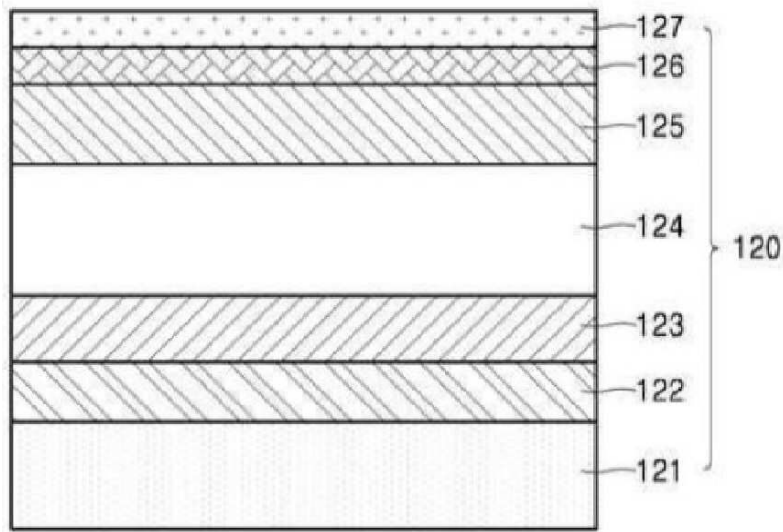
도면1



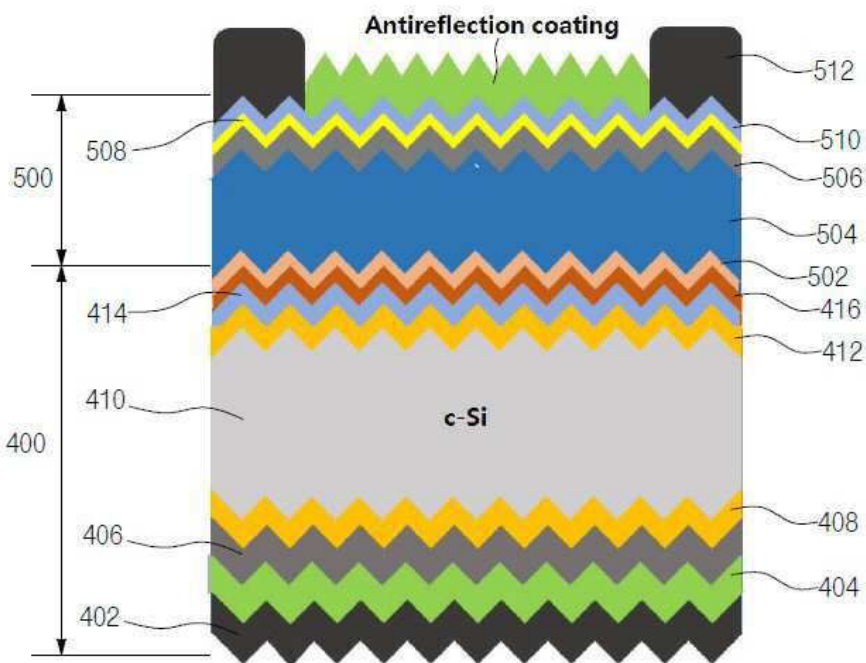
도면2



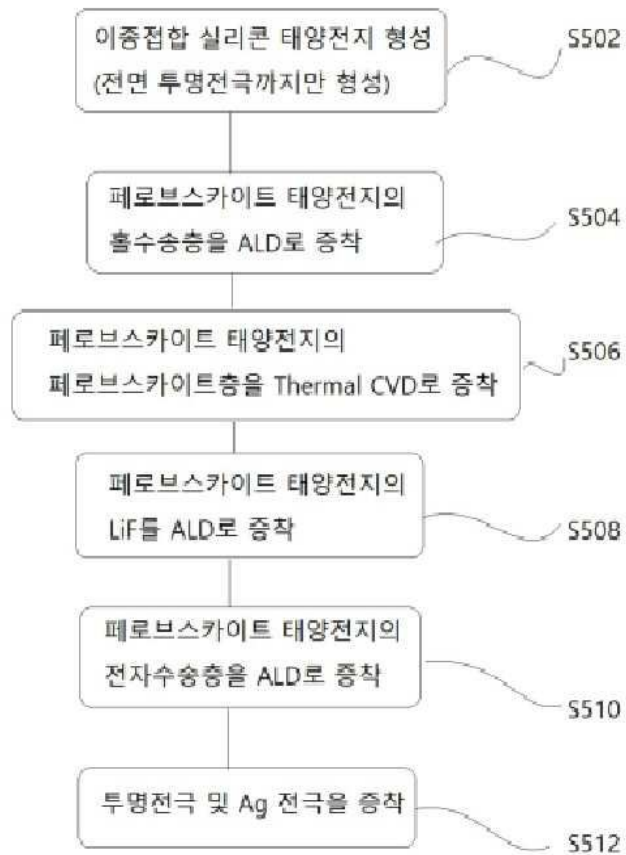
도면3



도면4



도면5



도면6

