



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년04월07일  
(11) 등록번호 10-1723797  
(24) 등록일자 2017년03월31일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
H01L 31/072 (2006.01) H01L 31/0224 (2006.01)  
H01L 31/0392 (2006.01) H01L 31/04 (2014.01)  
(52) CPC특허분류  
H01L 31/072 (2013.01)  
H01L 31/022475 (2013.01)  
(21) 출원번호 10-2016-0003310  
(22) 출원일자 2016년01월11일  
심사청구일자 2016년01월11일  
(56) 선행기술조사문헌  
JP2015185822 A\*  
(뒷면에 계속) 기술이전 희망 : 기술양도

(73) 특허권자  
한밭대학교 산학협력단  
XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX  
(72) 발명자  
이승윤  
XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX  
(74) 대리인  
특허법인충정

전체 청구항 수 : 총 4 항

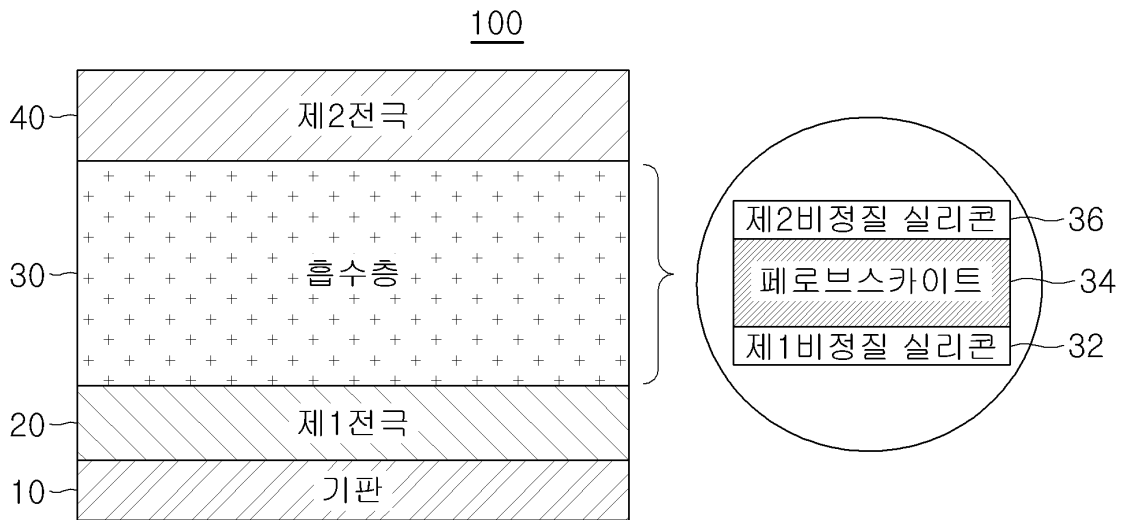
심사관 : 방기인

(54) 발명의 명칭 페로브스카이트-비정질 실리콘 이중접합 태양전지 및 그의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 페로브스카이트-비정질 실리콘 이중접합 태양전지 및 그의 제조 방법에 관한 것이다. 보다 구체적으로는, 제 1 전극, 제 1 비정질 실리콘 흡수층, 페로브스카이트 흡수층, 제 2 비정질 실리콘 흡수층 및 제 2 전극을 포함하는 페로브스카이트-비정질 실리콘 이중접합 태양전지 및 그의 제조 방법에 관한 것이다. 본 발명에 따른 페로브스카이트-비정질 실리콘 이중접합 태양전지의 제 1 비정질 실리콘 층과 제 2 비정질 실리콘 층은, 흡수층 역할을 하면서 추가적으로 신뢰성이 취약한 페로브스카이트 층을 수분 등의 외부 요인으로부터 보호하는 역할을 할 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

*H01L 31/022483* (2013.01)

*H01L 31/0392* (2013.01)

*H01L 31/04* (2013.01)

*Y02E 10/50* (2013.01)

(56) 선행기술조사문헌

CN104269451 A

JP2015092555 A

JP2002280587 A

WO2014014057 A1

\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 NRF-2013R1A1A2058709

부처명 교육부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 일반연구자지원사업

연구과제명 실리콘 박막 태양전지의 투명화 및 컬러화를 위한 과장선택 다층구조 연구

기여율 1/1

주관기관 한밭대학교

연구기간 2014.11.01 ~ 2015.10.31

**명세서**

**청구범위**

**청구항 1**

기관, 제 1 전극, 제 1 비정질 실리콘 흡수층, 페로브스카이트 흡수층, 제 2 비정질 실리콘 흡수층 및 제 2 전극을 순서대로 적층한 구조로서,

상기 페로브스카이트 흡수층은  $ABX_3$ (식 중, A는 메틸암모늄( $CH_3NH_3^+$ ) 또는 에틸암모늄( $CH_3CH_2NH_3^+$ )을 나타내고, B는 Pb 또는 Sn을 나타내고, X는 I, Br 또는 Cl을 나타냄)의 화학식을 갖는 페로브스카이트를 포함하며,

상기 제 1 비정질 실리콘 흡수층 및 제 2 비정질 실리콘 흡수층의 두께는 동일 또는 상이하게 25 nm 내지 75 nm 이고, 상기 페로브스카이트 흡수층의 두께는 50 nm 내지 150 nm로서,

상기 페로브스카이트 흡수층에 의해 태양전지의 변환효율을 증가시키고, 상기 제 1 비정질 실리콘 흡수층 및 제 2 비정질 실리콘 흡수층에 의해 수분을 포함하는 외부 요인으로부터 상기 페로브스카이트 흡수층을 보호하되, 상기 제 1 비정질 실리콘 흡수층, 상기 페로브스카이트 흡수층 및 상기 제 2 비정질 실리콘 흡수층의 총 두께를 300nm 이하로 하여, 얇고 투명한 태양전지를 실현하기 위한 페로브스카이트-비정질 실리콘 이중접합 태양전지.

**청구항 2**

제 1 항에 있어서,

상기 제 1 전극 및 제 2 전극은, 동일 또는 상이하게, ZnO, ITO(indium-tin oxide) 또는 FTO(fluorine-doped tin oxide)인, 페로브스카이트-비정질 실리콘 이중접합 태양전지.

**청구항 3**

삭제

**청구항 4**

삭제

**청구항 5**

삭제

**청구항 6**

제 1 항에 있어서,

상기 기관은 보로실리케이트(borosilicate) 유리, 석영(quartz) 유리, 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET), 폴리에틸렌나프탈레이트(PEN), 폴리이미드(PI), 폴리카보네이트(PC), 폴리프로필렌(PP), 트리아세틸셀룰로오스(TAC) 또는 폴리에테르술폰(PES)인, 페로브스카이트-비정질 실리콘 이중접합 태양전지.

**청구항 7**

기관; 제 1 전극; 제 1 비정질 실리콘 흡수층; 페로브스카이트 흡수층; 제 2 비정질 실리콘 흡수층; 및 제 2 전극을 순서대로 적층하는 단계를 포함하고,

상기 페로브스카이트 흡수층은  $ABX_3$ (식 중, A는 메틸암모늄( $CH_3NH_3^+$ ) 또는 에틸암모늄( $CH_3CH_2NH_3^+$ )을 나타내고, B는 Pb 또는 Sn을 나타내고, X는 I, Br 또는 Cl을 나타냄)의 화학식을 갖는 페로브스카이트를 포함하며,

상기 제 1 비정질 실리콘 흡수층 및 제 2 비정질 실리콘 흡수층의 두께는 동일 또는 상이하게 25 nm 내지 75 nm 이고, 상기 페로브스카이트 흡수층의 두께는 50 nm 내지 150 nm로서,

상기 페로브스카이트 흡수층에 의해 태양전지의 변환효율을 증가시키고, 상기 제 1 비정질 실리콘 흡수층 및 제

2 비정질 실리콘 흡수층에 의해 수분을 포함하는 외부 요인으로부터 상기 페로브스카이트 흡수층을 보호하되, 상기 제 1 비정질 실리콘 흡수층, 상기 페로브스카이트 흡수층 및 상기 제 2 비정질 실리콘 흡수층의 총 두께를 300nm 이하로 하여, 얇고 투명한 태양전지를 실현하기 위한 페로브스카이트-비정질 실리콘 이종접합 태양전지의 제조 방법.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 페로브스카이트-비정질 실리콘 이종접합 태양전지 및 그의 제조 방법에 관한 것이다. 보다 구체적으로는, 제 1 전극, 제 1 비정질 실리콘 흡수층, 페로브스카이트 흡수층, 제 2 비정질 실리콘 흡수층 및 제 2 전극을 포함하는 페로브스카이트-비정질 실리콘 이종접합 태양전지 및 그의 제조 방법에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 입사되는 태양광에 의해 가전자대(valence band)와 전도대(conduction band)에 생성되는 정공과 전자가 pn 접합의 전계에 의해 유동하는 광기전력 효과를 이용하는 태양전지는 신재생 에너지의 하나로서 널리 사용되고 있다. 현재 태양전지 시장에서 비정질 실리콘(a-Si) 또는 실리콘-게르마늄(SiGe) 박막을 흡수층으로 사용하는 Si 기반 박막 태양전지가 점유하는 비율은 벌크형 실리콘 태양전지에 비해서 매우 작다. 그러나, 제조 비용이 저렴하며 가볍고 투명화가 가능한 장점으로 인해 Si 기반 박막 태양전지는 건물일체형 태양전지(building integrated photovoltaics, BIPV) 시스템에 응용되기 적합하여 향후 그 발전 가능성이 상당히 높은 것으로 평가되고 있다. BIPV 분야의 투명 창으로 응용되는 태양전지 셀은 대표적으로 염료감응형 태양전지를 들 수 있는데 염료감응형 태양전지의 대안으로서 재현성 및 신뢰성 측면에서 탁월한 Si 공정을 기반으로 하는 Si 기반 박막 투명 태양전지를 고려할 수 있다. Si 기반 박막 투명 태양전지는 Si 기반 흡수층 이외에 다양한 종류의 박막으로 구성되는데 특정한 층을 추가하여 투과도를 향상시키거나 색상을 부여하는 것이 가능하다.

[0003] 이러한 Si 기반 박막 투명 태양전지의 단점은 변환효율이 매우 작다는 점이다. 입사되는 빛이 광흡수층에 최대한 흡수되어 전자-정공 쌍을 형성하고 pn 접합의 공간 전하 영역(space charge region)에 수집되어야 변환효율이 증가하게 되는데 투과도를 유지하기 위해서는 입사되는 빛의 일부는 필연적으로 태양전지를 투과하여 빠져나가야 하며, 결과적으로 변환효율은 크게 떨어지게 된다. 투명 태양전지를 포함하는 Si 기반 박막 태양전지는 pn 접합만으로 태양전지를 구성하지 않고 진성(intrinsic) 실리콘 층을 포함하는 핀(pin) 구조를 가지고 있다. 그 이유는 근본적으로 많은 수의 국부 갭 상태(localized gap state)를 포함하고 있는 비정질 실리콘에 불순물을 첨가하여 p 또는 n형 비정질 실리콘을 만들면 운반자 수명이 급격히 감소하고 재결합 속도가 커지기 때문에, i(intrinsic) 층을 중간에 삽입함으로써 p 또는 n형 층에 비해 상대적으로 두꺼운 i 층에서 투과 깊이가 큰 긴 파장까지 흡수함으로써 효율을 증가시키는 것이다.

[0004] 한편, 유·무기 복합 페로브스카이트 물질은 2009년 일본의 Tsutomu Miyasaka 그룹이 처음으로 태양전지에 적용한 이후(비특허문헌 1 참조), 흡광계수가 높고, 용액 공정을 통해 손쉽게 합성이 가능한 특성 때문에 최근 태양전지 광 흡수 물질로서 각광을 받고 있다. 또한, [Sci. Rep. 2012, 2:579, 1-7](비특허문헌 2)에는 9.7%의 광전 변환효율을 갖는 고체 홀 전도체 기반 페로브스카이트 태양전지가 개시되어 있다. 현재까지, 대부분 연구된 페로브스카이트 광 활성층은 CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> 및 CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub>이다. 이러한 메틸암모늄 납 할라이드 페로브스카이트(methylammonium lead halide perovskite)의 우수한 광전 성능은 장 범위 전하 수송 특성과 함께 높은 광 흡수 특성으로부터 유래하였다.

[0005] 이에, Si 기반 박막 투명 태양전지의 단점인 변환효율의 문제를 해결하기 위한 방안으로서, 본 발명자는 p형 비정질 실리콘 흡수층, 페로브스카이트 흡수층 및 n형 비정질 실리콘 흡수층을 적층한 페로브스카이트-비정질 실리콘 이종접합 태양전지를 구현하였으며, 본 발명에 따른 페로브스카이트-비정질 실리콘 이종접합 태양전지는 기관 상의 제 1 전극, 제 1 비정질 실리콘 흡수층, 페로브스카이트 흡수층, 제 2 비정질 실리콘 흡수층 및 제 2 전극을 포함한다. 본 발명에 포함되는 페로브스카이트 흡수층은 진성(intrinsic) 특성을 가지며, 결합 농도가 낮고 운반자 이동도가 높아서 태양전지의 변환효율 증가에 기여한다. 또한, 제 1 비정질 실리콘 층과 제 2 비정질 실리콘 층은 흡수층 역할을 하면서, 추가적으로 신뢰성이 취약한 페로브스카이트 층을 수분 등의 외부 요인으로부터 보호하는 역할을 한다.

**선행기술문헌**

**특허문헌**

- [0006] (특허문헌 0001) 대한민국 특허출원공개공보 KR10-2014-0115435호
- (특허문헌 0002) 대한민국 특허출원공개공보 KR10-2015-0124413호

**비특허문헌**

- [0007] (비특허문헌 0001) J. Am. Chem. Soc. 2009, 131, 6050-6051
- (비특허문헌 0002) Sci. Rep. 2012, 2:579, 1-7

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

- [0008] 본 발명의 목적은 페로브스카이트-비정질 실리콘 이종접합 태양전지 및 그의 제조 방법을 제공하는 것이다. 본 발명에 따른 페로브스카이트-비정질 실리콘 이종접합 태양전지는 진성(intrinsic) 특성을 가지며 결함 농도가 낮고 운반자 이동도가 높은 페로브스카이트 흡수층을 도입함으로써 태양전지의 변환효율을 증가시키고자 하였으며, 제 1 비정질 실리콘 층과 제 2 비정질 실리콘 층 사이에 페로브스카이트 흡수층을 위치시킴으로써, 제 1 비정질 실리콘 층과 제 2 비정질 실리콘 층이 수분 등의 외부 요인으로부터 페로브스카이트 층을 보호하도록 하고자 하였다. 또한, 증가된 변환효율을 가질 뿐만 아니라, 기존의 탠덤 태양전지에 비해 훨씬 얇고 투명한 태양전지를 구현하고자 하였다.

**과제의 해결 수단**

- [0009] 상기한 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 기관, 제 1 전극, 제 1 비정질 실리콘 흡수층, 페로브스카이트 흡수층, 제 2 비정질 실리콘 흡수층 및 제 2 전극을 포함하는 페로브스카이트-비정질 실리콘 이종접합 태양전지를 제공한다.
- [0010] 또한, 본 발명은, 기관; 제 1 전극; 제 1 비정질 실리콘 흡수층; 페로브스카이트 흡수층; 제 2 비정질 실리콘 흡수층; 및 제 2 전극을 순서대로 적층하는 단계를 포함하는 페로브스카이트-비정질 실리콘 이종접합 태양전지의 제조 방법을 제공한다.
- [0011] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 제 1 전극 및 제 2 전극은, 동일 또는 상이하게, ZnO, ITO(indium-tin oxide) 또는 FTO(fluorine-doped tin oxide)일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니고, 전도성을 가지면서 투명한 물질이 사용될 수 있다.
- [0012] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 페로브스카이트 흡수층은  $ABX_3$ (식 중, A는 메틸암모늄( $CH_3NH_3^+$ ) 또는 에틸암모늄( $CH_3CH_2NH_3^+$ )을 나타내고, B는 Pb 또는 Sn을 나타내고, X는 I, Br 또는 Cl을 나타냄)의 화학식을 갖는 페로브스카이트를 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니고, 2 종 이상이 혼합되어 사용될 수 있다.
- [0013] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 제 1 비정질 실리콘 흡수층 및 제 2 비정질 실리콘 흡수층의 두께는, 동일 또는 상이하게, 25 nm 내지 75 nm 일 수 있다.
- [0014] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 페로브스카이트 흡수층의 두께는 50 nm 내지 150 nm 일 수 있다.
- [0015] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 기관은 보로실리케이트(borosilicate) 유리, 석영(quartz) 유리, 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET), 폴리에틸렌나프탈레이트(PEN), 폴리이미드(PI), 폴리카보네이트(PC), 폴리프로필렌(PP), 트리아세틸셀룰로오스(TAC) 또는 폴리에테르술폰(PES)일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

**발명의 효과**

- [0016] 본 발명에 따른 페로브스카이트-비정질 실리콘 이종접합 태양전지는 상기한 변환효율의 문제를 해결하기 위한 방안으로서 기관 상의 제 1 전극, 제 1 비정질 실리콘 흡수층, 페로브스카이트 흡수층, 제 2 비정질 실리콘 흡수층, 제 2 전극을 포함하는 태양전지를 제공한다.

수층 및 제 2 전극을 포함한다. 페로브스카이트 흡수층은 진성(intrinsic) 특성을 가지며, 결함 농도가 낮고 운반자 이동도가 높아서 태양전지의 변환효율 증가에 기여할 수 있다.

[0017] 또한, 제 1 비정질 실리콘 층과 제 2 비정질 실리콘 층은 흡수층 역할을 하면서, 추가적으로 신뢰성이 취약한 페로브스카이트 층을 수분 등의 외부 요인으로부터 보호하는 역할을 할 수 있다.

[0018] 또한, 본 발명에 따른 페로브스카이트-비정질 실리콘 이중접합 태양전지는, 기존에 알려진 바와 같은 페로브스카이트 전지와 비정질 실리콘 또는 비정질 SiGe 전지를 적층하여 구성하는 탠덤(tandem) 태양전지에 비해, 제조 공정이 단순하며 전지 전체의 두께가 탠덤 태양전지에 비해서 훨씬 얇기 때문에 투명한 태양전지로 제조될 수 있다.

**도면의 간단한 설명**

[0019] 도 1은 본 발명에 따른 페로브스카이트-비정질 실리콘 이중접합 태양전지의 개략적인 단면도이다.

도 2는 본 발명에 따른 페로브스카이트-비정질 실리콘 이중접합 태양전지에 있어서, 비정질 실리콘 및 페로브스카이트의 밴드갭 에너지를 나타낸 도이다.

도 3은 본 발명에 따른 페로브스카이트-비정질 실리콘 이중접합 태양전지의 투과율 및 비정질 실리콘 박막 투명 태양전지의 투과율을 나타낸 도이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0020] 이하 첨부된 도면들을 참조하여 본 발명을 상세하게 설명하지만, 본 발명이 실시 형태 또는 도면들에 의해 제한되거나 한정되는 것은 아니다. 본 발명을 설명함에 있어서, 공지된 기능 혹은 구성에 대해 구체적인 설명은 본 발명의 요지를 명료하게 하기 위하여 생략될 수 있다. 명세서 전체에 걸쳐 동일 참조 부호는 동일 구성요소를 지칭한다.

[0021] 본 발명의 그 밖의 목적, 특정한 장점들과 신규한 특징들은 첨부된 도면들과 연관되어지는 이하의 상세한 설명과 실시예들로부터 더욱 분명해질 것이다.

[0022] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함" 한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.

[0023] 본원 명세서 전체에서, 마쿠시 형식의 표현에 포함된 "이들의 조합"의 용어는 마쿠시 형식의 표현에 기재된 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 혼합 또는 조합을 의미하는 것으로서, 상기 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것을 의미한다.

[0025] 도 1은 본 발명에 따른 페로브스카이트-비정질 실리콘 이중접합 태양전지의 개략적인 단면도이다. 도 1을 참조하여 설명하면, 본 발명에 따른 페로브스카이트-비정질 실리콘 이중접합 태양전지(100)는, 기판(10), 상기 기판(10) 상부에 형성된 제 1 전극(20), 상기 제 1 전극(20) 상부에 형성된 흡수층(30) 및 상기 흡수층(30) 상부에 형성된 제 2 전극(40)을 포함하여 구성된다. 여기서, 상기 흡수층(30)은 제 1 비정질 실리콘 흡수층(32), 페로브스카이트 흡수층(34) 및 제 2 비정질 실리콘 흡수층(36)을 포함하며, 상기 순서대로 적층되어 구성된다.

[0026] 상기 기판(10)은 태양전지(100) 전체를 지지하면서 태양광이 투과할 수 있도록 투명한 재질로 형성된 구성으로, 투명한 재질이면 특별히 제한되는 것은 아니나, 보로실리케이트(borosilicate) 유리, 석영(quartz) 유리, 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET), 폴리에틸렌나프탈레이트(PEN), 폴리이미드(PI), 폴리카보네이트(PC), 폴리프로필렌(PP), 트리아세틸셀룰로오스(TAC) 또는 폴리에테르술폰(PES)으로 형성될 수 있다. 기판(10)은 외부의 태양광을 최대한 흡수층(30) 쪽으로 투과시키는 것이 광전 변환효율 측면에서 유리하므로 전 파장 대역의 가시광선은 물론 적외선까지 투과시키는 것이 바람직하다.

[0027] 상기 제 1 전극(20) 및 제 2 전극(40)은 동일 또는 상이하게, ZnO, ITO(indium-tin oxide) 또는 FTO(fluorine-doped tin oxide)일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니고, 전도성을 가지면서 투명한 물질이 사용될 수 있다.

[0028] 상기 흡수층(30)은 제 1 전극(20)의 상부에 형성되어 기판(10) 및 제 1 전극(20)을 투과한 태양광을 흡수하여 전기에너지로 변환하는 층으로, 제 1 비정질 실리콘 흡수층(32), 페로브스카이트 흡수층(34) 및 제 2 비정질 실리콘 흡수층(36)을 기반으로 하는 박막의 적층으로 구성될 수 있다.

[0029] 비정질 실리콘은 불규칙한 배열로 인해 광 흡수계수가 단결정 실리콘에 비해 약 40배 큰 특성이 있어 단결정 또

는 다결정 실리콘의 경우에 비해 광 흡수층의 두께를 얇게 만드는 것이 가능하다. 본 발명에 따른 상기 제 1 비정질 실리콘 흡수층(32) 및 제 2 비정질 실리콘 흡수층(36)의 두께는, 동일 또는 상이하게, 25 nm 내지 75 nm 일 수 있다. 또한, 상기 제 1 비정질 실리콘 흡수층(32) 및 제 2 비정질 실리콘 흡수층(36)의 실리콘은 p형 비정질 실리콘(p-a-Si) 또는 n형 비정질 실리콘(n-a-Si)일 수 있다.

[0030] 상기 페로브스카이트 흡수층(34)은  $ABX_3$ (식 중, A는 메틸암모늄( $CH_3NH_3^+$ ) 또는 에틸암모늄( $CH_3CH_2NH_3^+$ )을 나타내고, B는 Pb 또는 Sn을 나타내고, X는 I, Br 또는 Cl을 나타냄)의 화학식을 갖는 페로브스카이트를 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니고, 2 종 이상이 혼합되어 사용될 수 있다. 본 발명에 따른 상기 페로브스카이트 흡수층(34)의 두께는 50 nm 내지 150 nm 일 수 있다.

[0031] 기존의 페로브스카이트 태양전지는 두 종류의 운반자 수송 매질(transport medium 또는 charge selective contact)인, 전자 수송 매질(electron transport medium, ETM) 및 정공 수송 매질(hole transport medium, HTM) 사이에 위치한  $CH_3NH_3PbI_3$ (methylammonium lead iodide, MAPBI<sub>3</sub>)로 대표되는  $ABX_3$ 의 화학식을 갖는 유기-무기 할라이드 페로브스카이트(organic-inorganic halide perovskite)를 광흡수층으로 하는 기본 구조를 갖는다. 페로브스카이트는 흡수계수가 크고(strong solar absorption) 낮은 비발광 캐리어 재결합율(low non-radiative carrier recombination rate)의 특징을 가지고 있으며, 운반자 이동도가 크며 비발광 캐리어 재결합을 유발하는 결함이 밴드갭 내에 또는 깊은 준위(deep level)에 형성되지 않는 특성으로 인해 변환효율을 증가시키는 것으로 알려져 있다.

[0032] 도 2를 참조하면, 본 발명에 따른 페로브스카이트-비정질 실리콘 이중접합 태양전지에 있어서, 페로브스카이트의 일종인  $CH_3NH_3PbI_3$ 의 밴드갭 에너지는 1.6 eV이며, 페로브스카이트를 구성하는 할로젠 원소인 I를 Br로 치환하면 Br의 농도에 비례하여 1.6 eV에서 2.25 eV까지 밴드갭 에너지가 증가하므로, 비정질 실리콘과 핀(pin) 구조를 형성하는 페로브스카이트는 비정질 실리콘의 밴드갭 에너지인 1.7 eV와 양립할 수 있는 1.8 eV의 밴드갭 에너지를 가질 수 있게 된다. 또한, 전자친화도 역시  $CH_3NH_3PbI_3$ (3.9 eV) 및  $CH_3NH_3PbBr_3$ (3.8 eV)의 페로브스카이트와 비정질 실리콘(4.0 eV)이 서로 유사하므로 도 2에서와 같은 에너지 밴드를 형성하여 전자-정공 쌍 생성 및 내부 전계에 의한 분리-유동이 가능하게 된다.

[0033] 또한, 도 2에 나타난 바와 같이, 페로브스카이트가 p형 비정질 실리콘(p-a-Si)과 n형 비정질 실리콘(n-a-Si) 사이에 위치하는 경우, 입사된 빛에 의해 페로브스카이트에서 생성된 전자(정공)는 확산 또는 유동에 의해 n-a-Si 층(p-a-Si 층)에 도달한 후 전극으로 수송(transport)된다. 즉, n-a-Si 층은 전자 수송 매질, p-a-Si 층은 정공 수송 매질 역할을 대신하는 것이다. 기존의 HTM 재료인 spiro-MeOTAD와 같은 유기물에 비해 p-a-Si 층은 화학적 안정성이 높은 장점이 있다. 또한, p-a-Si 층과 n-a-Si 층은 신뢰성이 취약한 페로브스카이트 층을 수분 및 UV 등의 외부 요인으로부터 보호하는 역할도 담당한다.

[0034] 이에 따라, 제 1 비정질 실리콘 흡수층(32), 페로브스카이트 흡수층(34) 및 제 2 비정질 실리콘 흡수층(36)의 적층 구조로 구성된 흡수층(30)을 포함하는 본 발명의 페로브스카이트-비정질 실리콘 이중접합 태양전지(100)는, 기존에 알려진 바와 같은 페로브스카이트 전지와 비정질 실리콘 또는 비정질 SiGe 전지를 적층하여 구성하는 탠덤(tandem) 태양전지와는 그 구성 및 효과가 근본적으로 상이하며, 제조 공정이 단순한 특성을 나타내고, 제 1 및 제 2 비정질 실리콘 흡수층(34 및 36)에 의해 내부의 페로브스카이트 흡수층(34)이 수분 및 UV 등의 외부 요인으로부터 보호될 수 있다.

[0035] 또한, 본 발명의 페로브스카이트-비정질 실리콘 이중접합 태양전지(100)는, 제 1 비정질 실리콘 흡수층, 페로브스카이트 흡수층 및 제 2 비정질 실리콘 흡수층의 총 두께가 300 nm 이하일 수 있으며, 이에 따라 전지 전체의 두께가 탠덤 태양전지에 비해서 훨씬 얇기 때문에 투명한 태양전지로 제조될 수 있다.

[0036] 본 발명에 따른 페로브스카이트-비정질 실리콘 이중접합 태양전지(100)의 제조 방법은, 기판(10); 제 1 전극(20); 제 1 비정질 실리콘 흡수층(32); 페로브스카이트 흡수층(34); 제 2 비정질 실리콘 흡수층(36); 및 제 2 전극(40)을 순서대로 적층하는 단계를 포함한다.

[0037] 상기 기판(10) 상부에 상기 제 1 전극(20)을 적층하는 방법 및 상기 제 2 비정질 실리콘 흡수층(36) 상부에 제 2 전극(40)을 적층하는 방법으로는, 스퍼터링법, 스크린 프린팅법(screen printing), 스핀 코팅법(spin coating), 금속유기화학증착법(metal organic chemical vapor deposition; MOCVD), 원자층증착법(atomic layer deposition; ALD), 펄스레이저증착법(pulsed laser deposition; PLD) 등의 박막 증착법을 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

- [0038] 상기 제 1 전극(20) 상부에 제 1 비정질 실리콘 흡수층(32)을 적층하는 방법 및 상기 페로브스카이트 흡수층(34) 상부에 제 2 비정질 실리콘 흡수층(36)을 적층하는 방법으로는, 플라즈마 강화 화학기상증착법(plasma enhanced chemical vapor deposition), 열선 화학기상증착법(hot-wire chemical vapor deposition), 또는 확장하는 열 플라즈마 화학기상증착법(expanding thermal plasma chemical vapor deposition) 등의 박막 증착법을 이용하여 국부적으로 불순물을 주입하여 n형 또는 p형 반도체 층을 형성할 수 있다. 세부적으로 플라즈마 강화 화학기상증착법에서 플라즈마 여기 주파수(plasma excitation frequency)를 DC, RF, VHF, microwave 범위에서 선택하여 SiH<sub>4</sub>와 H<sub>2</sub> 반응 기체의 분해 조건을 달리함으로써 형성되는 비정질 실리콘 박막의 입자 크기, 결합 밀도, 및 성장 속도를 변화시킬 수 있다.
- [0039] 형성되는 박막의 두께가 일정할 때 H<sub>2</sub>/SiH<sub>4</sub> 비가 클수록 미세결정질 실리콘이 얻어지며, 반대로 H<sub>2</sub>/SiH<sub>4</sub> 비가 작을수록 비정질 실리콘이 얻어진다. 예를 들어, 150nm의 두께에 대하여 H<sub>2</sub>/SiH<sub>4</sub> 비가 10인 경우에 비정질 실리콘이 생성되며 H<sub>2</sub>/SiH<sub>4</sub> 비가 125인 경우에 미세결정질 실리콘이 생성된다. 한편, 결정질 실리콘의 밴드갭 에너지(1.1 eV)는 비정질 실리콘의 밴드갭 에너지에 비해 작기 때문에 H<sub>2</sub>/SiH<sub>4</sub> 비를 조절하여 중간영역(transition region)에서 비정질 실리콘과 미세결정질 실리콘의 함유 비율을 변화시킴으로써 페로브스카이트의 밴드갭 에너지와 양립시킬 수 있는 밴드갭 엔지니어링(bandgap engineering)이 가능해진다.
- [0040] 상기 제 1 비정질 실리콘 흡수층(32) 상부에 상기 페로브스카이트 흡수층(34)을 적층하는 방법으로는, 스핀 코팅법 또는 증발법(evaporation)이 사용될 수 있다.
- [0041] 구체적으로, 본 발명에 따른 페로브스카이트-비정질 실리콘 이중접합 태양전지(100)의 제조 방법은, 석영 유리 기판(10) 위에 ZnO 박막의 제 1 전극(20)을 RF 마그네트론 스퍼터링(magnetron sputtering)을 이용하여 증착한 후, 제 1 비정질 실리콘 흡수층(p-a-Si 층, 32)을 RF 플라즈마 강화 화학기상증착법을 이용하여 증착한다. 그 위에 CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> 페로브스카이트 수용액을 스핀 코팅을 이용하여 도포하고 후속 열처리를 실시하여 연속적인 고체 층을 형성한다. 그 위에 제 2 비정질 실리콘 흡수층(n-a-Si 층, 36)을 RF 플라즈마 강화 화학기상증착법을 이용하여 증착한다. 그 위에 ZnO 박막의 제 2 전극(40)을 RF 마그네트론 스퍼터링을 이용하여 증착한다. 상기 제조 방법에 따른 페로브스카이트-비정질실리콘 이중접합 태양전지의 제 1 비정질 실리콘 흡수층(p-Si 층, 32), 페로브스카이트 층(34) 및 제 2 비정질 실리콘 흡수층(n-Si 층, 36)의 두께는 각각 50 nm, 95 nm 및 50 nm이다.
- [0042] 또한, 본 발명에 따른 페로브스카이트-비정질 실리콘 이중접합 태양전지(100)의 우수한 특성을 비교분석하기 위하여, 비정질 실리콘 박막 투명 태양전지를 다음과 같은 방법으로 제조하였다 : 석영 유리 위에 ZnO 박막을 RF 마그네트론 스퍼터링(magnetron sputtering)을 이용하여 증착하고, 그 위에 p-a-Si 층을 RF 플라즈마 강화 화학기상증착법을 이용하여 증착한다. 그 위에 i-a-Si 층을 RF 플라즈마 강화 화학기상증착법을 이용하여 증착한 후, 그 위에 n-a-Si 층을 RF 플라즈마 강화 화학기상증착법을 이용하여 증착한다. 그 위에 ZnO 박막을 RF 마그네트론 스퍼터링을 이용하여 증착한다.
- [0043] 도 3은 본 발명에 따른 페로브스카이트-비정질 실리콘 이중접합 태양전지(100)와 비정질 실리콘 박막 투명 태양전지의 투과율을 200 nm 내지 1000 nm 파장대에서 비교한 그래프이다.
- [0044] 도 3을 참조하면, 본 발명에 따른 페로브스카이트-비정질 실리콘 이중접합 태양전지(100)는, 페로브스카이트 흡수층(34)의 도입에 의해 변환 효율 증가 효과에 더하여 450 ~ 730nm 파장의 가시광선 영역에서 투과율도 향상된다. 이러한 페로브스카이트-비정질실리콘 이중접합 태양전지(100)의 투과율 향상 효과는 고품질물의 비정질 실리콘(굴절률: 4.95)과 저품질물의 페로브스카이트(굴절률: 3.16)를 교대로 형성시킨 적층구조에서 기인하는 것이다.
- [0046] 이제까지 본 발명에 대하여 그 바람직한 실시예들을 중심으로 살펴보았다. 본 발명이 속하는 기술 분야에서 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.

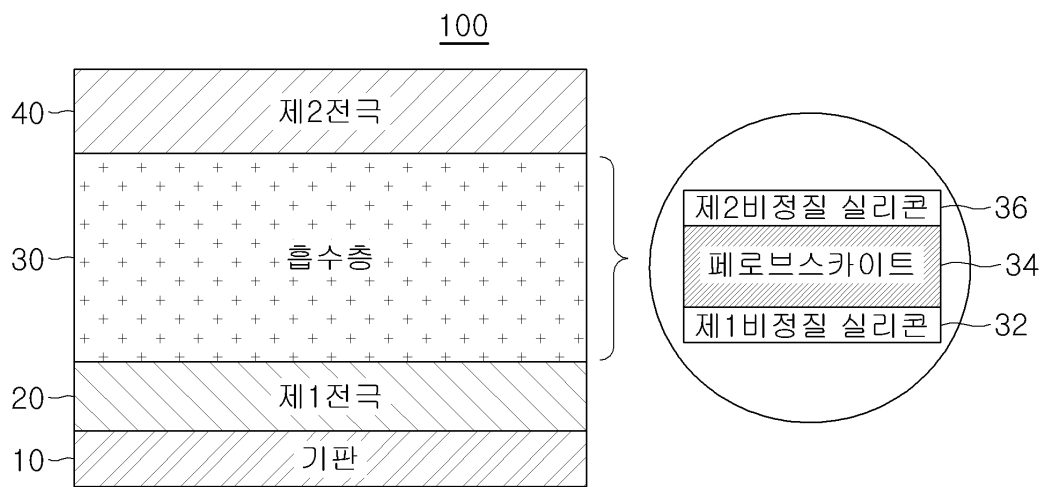
**부호의 설명**

- [0047] 100 : 페로브스카이트-비정질 실리콘 이중접합 태양전지

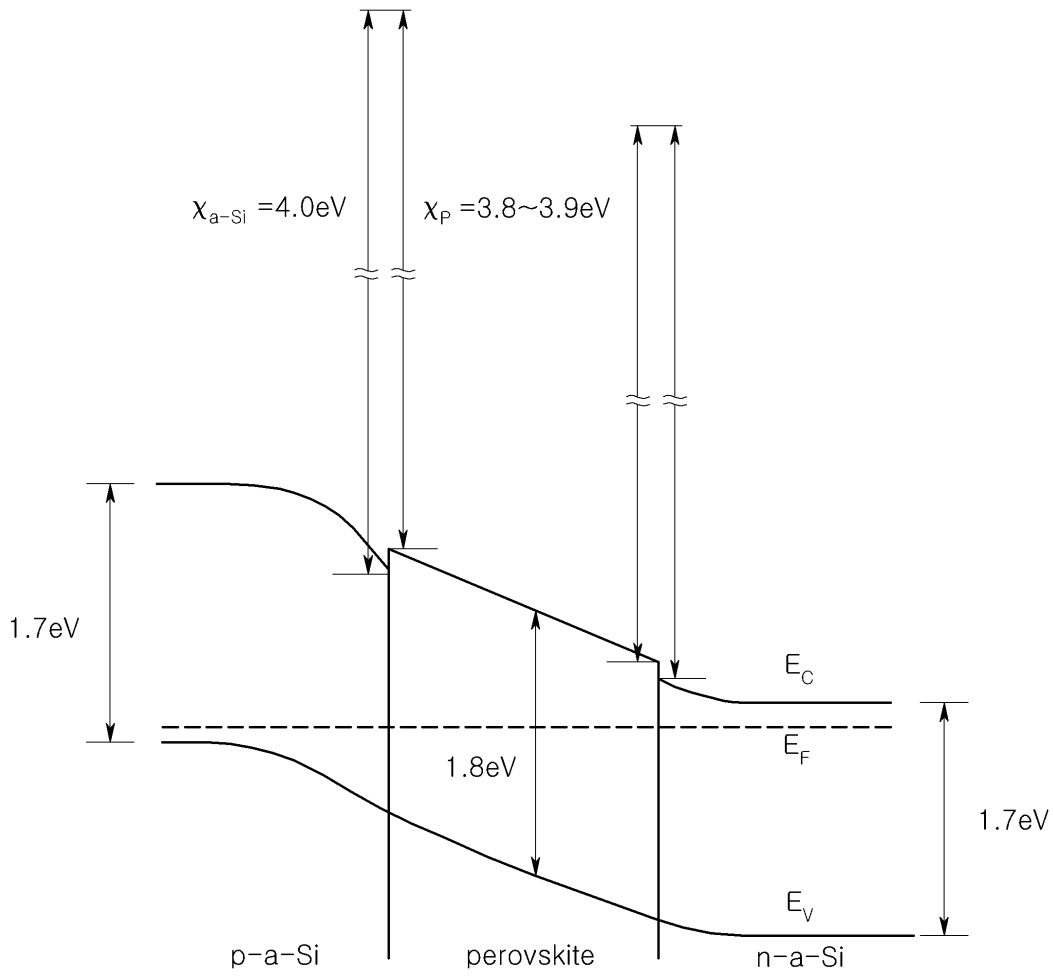
- 10 : 기판
- 20 : 제 1 전극
- 30 : 흡수층
- 32 : 제 1 비정질 실리콘 흡수층
- 34 : 페로브스카이트 흡수층
- 36 : 제 2 비정질 실리콘 흡수층
- 40 : 제 2 전극

도면

도면1



도면2



도면3

