



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2010-0119871
 (43) 공개일자 2010년11월11일

(51) Int. Cl.

H01L 31/042 (2006.01) *H01L 31/0216* (2006.01)

- (21) 출원번호 10-2010-7018225
- (22) 출원일자(국제출원일자) 2009년02월17일
 심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2010년08월17일
- (86) 국제출원번호 PCT/FR2009/050252
- (87) 국제공개번호 WO 2009/103929
 국제공개일자 2009년08월27일
- (30) 우선권주장
 0851003 2008년02월18일 프랑스(FR)

(71) 출원인

쎝-고벵 글래스 프랑스

프랑스, 에프-92400 꾸르브르와 , 아비뉴 달자스 18

(72) 발명자

그롬발 프랑크

독일 52062 아헨 마리엔봉가르트 24

페테르 엠마뉴엘

프랑스 에프-75010 빠리 튀 드 마다가스까 10

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

양영준, 백만기, 전경석

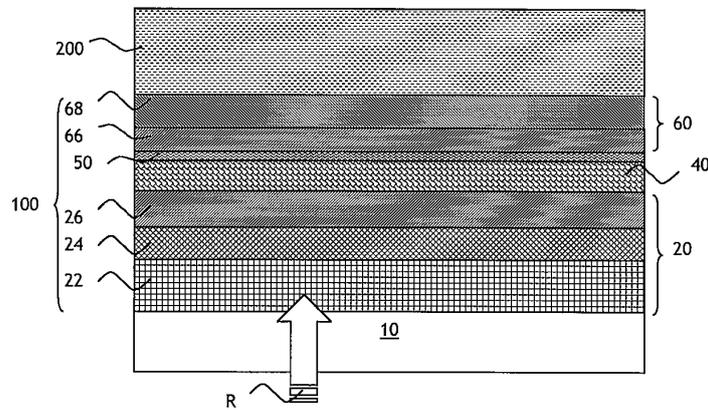
전체 청구항 수 : 총 24 항

(54) 광전지 및 광전지 기재

(57) 요약

본 발명은 흡수성 광전 물질, 특히 카드뮴계 광전 물질을 포함하는 광전지(1)에 관한 것이며, 상기 광전지는 전면 기재(10), 특히 투명한 유리 기재를 포함하고, 상기 기재는 주 표면에, 특히 은 기재의 하나 이상의 금속성 기능층(40) 및 둘 이상의 반사방지 코팅(20, 60)을 포함하는 박층 스택을 포함하는 투명 전극 코팅(100)을 구비하고, 상기 반사방지 코팅은 하나 이상의 반사방지층(24, 26; 66, 68)을 각각 포함하고, 상기 기능층(40)은 두 반사방지 코팅들(20, 60) 사이에 배치되고, 기재로부터 반대측 상에서 금속성 기능층(40) 상에 배치된 반사방지 코팅(60)은 둘 이상의 반사 방지층(66, 68)을 포함하고, 금속성 기능층(40)으로부터 가장 먼 반사방지층(68)은 금속성 기능층(40)에 가장 가까운 반사방지층(66)보다 더 저항성인 것을 특징으로 한다.

대표도 - 도2



(72) 발명자

오브레 스테판

프랑스 에프-92150 쉬레즈네 알레 샹또 뒤몽 11

마뜨망 에릭

프랑스 에프-75013 빠리 블루바드 아라고 53

빌레 윌리시

프랑스 에프-92380 가르쉬 비스 뒤 데 스위스 11

얀케 니콜라스

독일 52134 헤어초겐라트 펜슈트라쎄 2

특허청구의 범위

청구항 1

주 표면 상에, 특히 은 기재의 하나 이상의 금속성 기능층(40) 및 둘 이상의 반사방지 코팅(20, 60)을 포함하는 박막 스택으로 이루어진 투명 전극 코팅(100)을 갖는 전면 기재(10), 특히 투명 유리 기재를 포함하는, 흡수성 광전 물질, 특히 카드뮴계 물질을 갖는 광전지(1)이며, 상기 반사방지 코팅은 각각 하나 이상의 반사방지층(24, 26; 66, 68)을 포함하고, 상기 기능층(40)은 두 반사방지 코팅(20, 60) 사이에 배치되고, 기재로부터 반대측 상에서 금속성 기능층(40) 위에 배치된 반사방지 코팅(60)은 둘 이상의 반사방지층(66, 68)을 포함하고, 금속성 기능층(40)으로부터 가장 먼 반사방지층(68)은 금속성 기능층(40)에 가장 가까운 반사방지층(66)보다 더 저항성인 것을 특징으로 하는 광전지(1).

청구항 2

제1항에 있어서, 금속성 기능층(40)으로부터 가장 먼 반사방지층(68)이 금속성 기능층(40)에 가장 가까운 반사방지층(66)의 비저항의 5배 이상, 또는 심지어 10배 이상, 또는 심지어 100배 이상의 비저항을 갖는 것을 특징으로 하는 광전지(1).

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 금속성 기능층(40)으로부터 가장 먼 반사방지층(68)이 $5 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 내지 $10 \Omega \cdot \text{cm}$ 의 비저항 ρ 를 갖는 것을 특징으로 하는 광전지(1).

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 금속성 기능층(40)에 가장 가까운 반사방지층(66)이 $10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ 이상 $5 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 미만의 비저항 ρ 를 갖는 것을 특징으로 하는 광전지(1).

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 금속성 기능층(40)에 가장 가까운 반사방지층(66) 및 금속성 기능층(40)으로부터 가장 먼 반사방지층(68)이, 동일한 산화물 기재이며, 특히 산화아연(ZnO); 산화주석(SnO₂); 산화티탄(TiO₂); 산화갈륨(Ga₂O₃); 산화인듐(In₂O₃); 산화규소(SiO₂) 기재이거나, 인듐 주석 혼성 산화물(ITO), 갈륨 아연 혼성 산화물(GZO), 인듐 아연 혼성 산화물(IZO), 아연 주석 혼성 산화물(Zn₂SnO₄), 또는 인듐 갈륨 아연 혼성 산화물(IGZO) 기재이고, 상기 산화물은 선택적으로는 비화학양론적인 것을 특징으로 하는 광전지(1).

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 금속성 기능층(40)으로부터 가장 먼 반사방지층(68)이 기재로부터 가장 먼 반사방지 코팅(60)의 광학 두께의 2 내지 50%의 광학 두께, 특히 기재로부터 가장 먼 반사방지 코팅(60)의 광학 두께의 2 내지 25%의 광학 두께를 갖는 것을 특징으로 하는 광전지(1).

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 금속성 기능층(40)으로부터 가장 먼 반사방지층(68)이 2 내지 100 nm, 바람직하게는 5 내지 50 nm의 실제 두께를 갖는 것을 특징으로 하는 광전지(1).

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 기재로부터 반대측 상에서 금속성 기능층(40) 위에 배치된 반사방지 코팅(60)이 광전 물질의 최대 흡수 파장 λ_{max} 의 대략 $\frac{1}{2}$ 의 광학 두께를 갖고, 바람직하게는 기재의 반대측 상에서 금속성 기능층(40) 위에 배치된 반사방지 코팅(60)이 광전 물질의 흡수 스펙트럼과 태양 스펙트럼의 곱의 최대 파장 λ_{M} 의 대략 $\frac{1}{2}$ 의 광학 두께를 갖는 것을 특징으로 하는 광전지(1).

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 금속성 기능층(40) 위에 배치된 상기 반사방지 코팅(60)이 광전 물질의 최대 흡수 파장 λ_m 의 0.45 내지 0.55배의 광학 두께를 갖고, 바람직하게는 금속성 기능층(40) 위에 배치된 상기 반사방지 코팅(60)이 광전 물질의 흡수 스펙트럼과 태양 스펙트럼의 곱의 최대 파장 λ_M 의 0.45 내지 0.55배의 광학 두께를 갖는 것을 특징으로 하는 광전지(1).

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 기재의 방향으로 금속성 기능층(40) 아래에 배치된 반사방지 코팅(20)이 광전 물질의 최대 흡수 파장 λ_m 의 대략 $\frac{1}{8}$ 의 광학 두께를 갖고, 바람직하게는 기재의 방향으로 금속성 기능층(40) 아래에 배치된 반사방지 코팅(20)이 광전 물질의 흡수 스펙트럼과 태양 스펙트럼의 곱의 최대 파장 λ_M 의 대략 $\frac{1}{8}$ 의 광학 두께를 갖는 것을 특징으로 하는 광전지(1).

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 금속성 기능층(40) 아래에 배치된 상기 반사방지 코팅(20)이 광전 물질의 최대 흡수 파장 λ_m 의 0.075 내지 0.175배의 광학 두께를 갖고, 바람직하게는 금속성 기능층(40) 아래에 배치된 상기 반사방지 코팅(20)이 광전 물질의 흡수 스펙트럼과 태양 스펙트럼의 곱의 최대 파장 λ_M 의 0.075 내지 0.175배의 광학 두께를 갖는 것을 특징으로 하는 광전지(1).

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 전극 코팅(100)이 상기 기재(10)의 바로 위에 기재의 굴절률에 가까운 낮은 굴절률 n_{22} 를 갖는 베이스 반사방지층(22)을 포함하고, 상기 베이스 반사방지층(22)은 바람직하게는 산화규소 기재 또는 산화알루미늄 기재 또는 산화규소와 산화알루미늄의 혼합물 기재인 것을 특징으로 하는 광전지(1).

청구항 13

제12항에 있어서, 상기 베이스 반사방지층(22)이 50 내지 300 nm의 물리적 두께를 갖는 것을 특징으로 하는 광전지(1).

청구항 14

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서, 기능층(40)이 산화물 기재, 특히 산화아연 기재이고, 선택적으로 도핑된 습윤층(26) 상에 침착되는 것을 특징으로 하는 광전지(1).

청구항 15

제1항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서, 기능층(40)이 하나 이상의 하면 블로커 코팅(30)의 바로 위에 배치되고/배치되거나 하나 이상의 상면 블로커 코팅(50)의 바로 아래에 배치되는 것을 특징으로 하는 광전지(1).

청구항 16

제1항 내지 제15항 중 어느 한 항에 있어서, 하나 이상의 블로커 코팅(30, 50)이 Ni 또는 Ti 기재이거나, Ni계 합금, 특히 NiCr 합금 기재인 것을 특징으로 하는 광전지(1).

청구항 17

제1항 내지 제16항 중 어느 한 항에 있어서, 기재의 방향으로 금속성 기능층 아래의 코팅(20)이 혼성 산화물 기재, 특히 아연 주석 혼성 산화물 또는 인듐 주석 혼성 산화물(ITO) 기재의 층을 포함하는 것을 특징으로 하는 광전지(1).

청구항 18

제1항 내지 제17항 중 어느 한 항에 있어서, 기재의 방향으로 금속성 기능층 아래의 코팅(20) 및/또는 금속성

기능층 위의 코팅(60)이 매우 높은 굴절률을 갖는 층, 특히 굴절률이 2.35 이상인 층, 예를 들면 산화티탄 기재의 층을 포함하는 것을 특징으로 하는 광전지(1).

청구항 19

제1항 내지 제18항 중 어느 한 항에 있어서, 기재(10)로부터 반대측 상에서 전극 코팅(100) 위에 광전 물질, 특히 카드뮴계 물질 기재의 코팅(200)을 포함하는 것을 특징으로 하는 광전지(1).

청구항 20

제1항 내지 제21항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 전극 코팅(100)이 건축 글레이징용 스택, 특히 건축 글레이징용 "강화 가능한(temperable)" 스택 또는 "강화시킬" 건축 글레이징용 스택, 특히 저방사율 스택, 특히 "강화 가능한" 저방사율 스택 또는 "강화시킬" 저방사율 스택으로 이루어지는 것을 특징으로 하는 광전지(1).

청구항 21

제1항 내지 제22항 중 어느 한 항의 광전지(1)용 박막 스택으로 코팅된 기재(10)이며, 특히 건축 글레이징용 기재, 특히 "강화 가능한" 건축 글레이징용 기재 또는 "강화시킬" 건축 글레이징용 기재, 특히 저방사율 기재, 특히 "강화 가능한" 저방사율 기재 또는 "강화시킬" 저방사율 기재인 기재(10).

청구항 22

광전지(1), 특히 제1항 내지 제20항 중 어느 한 항의 광전지(1)의 전면 기재(10)를 제조하기 위한 박막 스택으로 코팅된 기재의 용도이며, 상기 기재는 특히 은 기재의 하나 이상의 금속성 기능층(40) 및 둘 이상의 반사방지 코팅(20, 60)을 포함하는 박막 스택으로 이루어진 투명 전극 코팅(100)을 갖고, 상기 반사방지 코팅은 각각 하나 이상의 반사방지층(24, 26; 66, 68)을 포함하고, 상기 기능층(40)은 두 반사방지 코팅(20, 60) 사이에 배치되고, 기재로부터 반대측 상에서 금속성 기능층(40) 위에 배치된 반사방지 코팅(60)은 둘 이상의 반사 방지층(66, 68)을 포함하고, 금속성 기능층(40)으로부터 가장 먼 반사방지층(68)은 금속성 기능층(40)에 가장 가까운 반사방지층(66)보다 더 저항성인 용도.

청구항 23

제22항에 있어서, 전극 코팅(100)을 갖는 기재(10)가 건축 글레이징용 기재, 특히 "강화 가능한" 건축 글레이징용 기재 또는 "강화시킬" 건축 글레이징용 기재, 구체적으로 특히 "강화 가능한" 저방사율 기재 또는 "강화시킬" 저방사율 기재인 용도.

청구항 24

제22항 또는 제23항에 있어서, 기재로부터 반대측 상에서 금속성 기능층(40) 상부에 배치된 반사방지 코팅(60)이 광전 물질의 최대 흡수 파장의 대략 1/2의 광학 두께를 갖는 것인 용도.

명세서

기술분야

- [0001] 본 발명은 광전지 전면 기재, 특히 투명 유리 기재와 이러한 기재를 포함하는 광전지에 관한 것이다.
- [0002] 광전지에서, 입사 방사선의 효과를 통해 전기 에너지를 생성하는 광전 물질을 갖는 광전 시스템이 배면판 기재와 전면 기재 사이에 배치되며, 이 전면 기재는 입사 방사선이 광전 물질에 도달하기 전에 통과하는 첫번째 기재이다.
- [0003] 광전지에서, 전면 기재는, 일반적으로 광전 물질을 향해 둘러진 주 표면 아래에, 입사 방사선의 주요 도달 방향이 상면을 경유하는 것으로 간주할 경우 아래쪽에 배치된 광전 물질과 전기적으로 접촉하는 투명한 전극 코팅을 갖는다.
- [0004] 따라서, 상기 전면 전극 코팅은 일반적으로 광전지의 네가티브 단자를 구성한다.
- [0005] 물론, 광전지는 배면판 기재의 방향으로 광전지의 포지티브 단자를 구성하는 전극 코팅도 갖지만, 일반적으로 배면판 기재의 전극 코팅은 투명하지 않다.

- [0006] 본 발명의 맥락에서, "광전지"라는 용어는 태양열복사 전환에 의해 그 전극들 사이에서 전류를 생성하는 구성 요소들의 임의의 어셈블리를 의미하는 것으로 이해해야 하며, 이 어셈블리의 치수, 생성되는 전류의 강도 및 전압, 특히 이 구성 요소들의 어셈블리가 하나 이상의 내부 전기 접속(직렬 및/또는 병렬)을 갖는지의 여부는 상관없다. 그러므로, 본 발명의 맥락에서 "광전지"의 개념은 "광전 모듈" 또는 "광전 패널"의 개념과 동등하다.
- [0007] 전면 기재의 투명 전극 코팅에 통상적으로 사용되는 물질은 일반적으로 TCO(transparent conductive oxide, 투명 전도성 산화물)계 물질, 예를 들면 인듐 주석 산화물(ITO)계, 또는 알루미늄 도핑된 산화아연(ZnO:Al)계 또는 붕소 도핑된 산화아연(ZnO:B)계, 또는 불소 도핑된 산화주석(SnO₂:F)계 물질이다.
- [0008] 상기 물질들은 화학적으로, 예를 들면 CVD(화학 증착), 선택적으로 PECVD(플라즈마 증진 CVD)에 의해, 또는 물리적으로, 예를 들면 캐소드 스퍼터링, 선택적으로 마그네트론 스퍼터링(즉, 자기 증진 스퍼터링)에 의한 진공 증착에 의해 침착된다.
- [0009] 그러나, 목적하는 전기 전도도 또는 목적하는 낮은 저항을 얻기 위해서, TCO계 물질로 제조된 전극 코팅은 대략 500 내지 1000 nm 및 심지어 때론 그 이상의 비교적 두꺼운 물리적 두께로 침착되어야 하며, 이러한 물질들의 비용을 고려할 때 상기 물질을 이와 같은 두께를 갖는 층으로 침착시킬 경우 비용이 많이 들게 된다.
- [0010] 증착 공정이 열원을 필요로 할 경우에는, 제조 비용이 더욱 상승한다.
- [0011] TCO계 물질로 제조된 전극 코팅의 또 다른 주요 단점은, 선택된 물질에 대하여, 최종적으로 얻어지는 전기 전도도와 최종적으로 얻어지는 투명도 사이에서 항상 절충이 되도록 물리적 두께가 정해진다는 사실에 있는데, 그 이유는 물리적 두께가 클수록 전도도는 더 높지만 투명도는 더 낮은 반면, 역으로 물리적 두께가 작을수록, 투명도는 더 높지만 전도도는 더 낮기 때문이다.
- [0012] 그러므로, TCO계 물질로 제조된 전극 코팅으로는 전극 코팅의 전도도와 그의 투명도를 독립적으로 최적화할 수가 없다.
- [0013] 종래 기술인 국제 특허 출원 WO 01/43204호는 광전지의 제조 방법을 교시하고 있으며, 이 방법에서는 투명 전극 코팅이 TCO계 물질로 제조되는 것이 아니라 전면 기재의 주 표면 상에 침착되는 박막 스택(stack)으로 이루어지며, 상기 코팅은 특히 은 기재의 하나 이상의 금속성 기능층 및 둘 이상의 반사방지 코팅을 포함하고, 상기 반사방지 코팅은 각각 하나 이상의 반사방지층을 포함하고, 상기 기능층은 상기 두 반사방지 코팅 사이에 배치된다.
- [0014] 상기 방법은 산화물 또는 질화물로 제조된 하나 이상의 고굴절층이, 위로부터 전지에 진입하는 입사광의 방향을 고려할 때, 금속성 기능층의 아래와 광전 물질의 위에 침착될 수 있다는 점에 의의가 있다.
- [0015] 상기 국제 특허 출원 공보에 제공된 예시적인 실시양태에서, 금속성 기능층의 양면에 배치된 두 반사방지 코팅, 즉 기재의 방향으로 금속성 기능층의 아래에 배치된 반사방지 코팅 및 기재로부터 반대측 상에서 금속성 기능층의 위에 배치된 반사방지 코팅은 각각 고굴절성 물질, 이 경우에는 산화아연(ZnO) 또는 질화규소(Si₃N₄)로 제조된 하나 이상의 층을 포함한다.
- [0016] 그러나, 이러한 해결 수단은 더욱 개선될 수 있다.
- [0017] 종래 기술은 카드뮴계 흡수성 광전 물질을 갖는 광전지에 관한 것인 미국 특허 US 6 169 246을 또한 개시하고, 상기 전지는 주 표면 상에 TCO(투명 전도성 산화물)로 구성된 투명 전극 코팅을 가진 투명 유리 전면 기재를 포함한다.
- [0018] 상기 특허에 따르면, 주석산아연으로 이루어진 버퍼층이 TCO 전극 코팅 상에 그리고 광전 물질 아래에 개재되므로 상기 버퍼층은 TCO 전극 코팅이나 광전 물질의 일부를 형성하지 않는다.
- [0019] 본 발명의 중요한 목적은 전극 코팅과 광전 물질, 특히 카드뮴계 물질 사이에 전하 이동이 쉽게 제어되도록 하여, 전지의 효율을 개선시키는 것이다.
- [0020] 또한, 다른 중요한 목적은 제조하기 간편하고 산업적 규모로 제조하기에 가능한 비용이 덜 드는 투명 박막계 전극 코팅을 제조하는 것이다.
- [0021] 그러므로, 청구항 1에 청구된 바와 같이, 본 발명의 하나의 청구 대상은 포괄적으로는 흡수성 광전 물질, 특히 카드뮴계 물질을 갖는 광전지이다. 이 전지는 주 표면 상에, 특히 은 기재의 하나 이상의 금속성 기능층 및 둘

이상의 반사방지 코팅을 포함하는 박막 스택으로 이루어진 투명 전극 코팅을 갖는 전면 기재, 특히 투명 유리 기재를 포함하고, 상기 반사방지 코팅은 각각 하나 이상의 반사방지층을 포함하고, 상기 기능층은 두 반사방지 코팅 사이에 배치되고, 기재로부터 반대측 상의 금속성 기능층 위에 배치된 반사방지 코팅은 둘 이상의 반사방지층을 포함하고, 금속성 기능층으로부터 가장 먼 반사방지층은 금속성 기능층에 가장 가까운 반사방지층 보다 더 저항성인 것을 특징으로 한다.

- [0022] 비저항(resistivity) ρ 는 층의 \square 당 저항 R_{\square} 와 그의 실제 두께의 곱에 해당한다.
- [0023] 본 발명의 바람직한 변경양태에서, 금속성 기능층으로부터 가장 먼 반사방지층은 금속성 기능층에 가장 가까운 반사방지층의 비저항의 5배 이상, 또는 심지어 10배 이상, 또는 심지어 50배 이상, 또는 심지어 100배 이상, 심지어 200배 이상, 또는 500배 이상, 또는 심지어 1000배 이상의 비저항을 갖는다.
- [0024] 금속성 기능층으로부터 가장 멀고 보다 저항성인 반사방지층은 $5 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 내지 $10 \Omega \cdot \text{cm}$, 또는 $10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 내지 $5 \Omega \cdot \text{cm}$, 또는 심지어 $5 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 내지 $1 \Omega \cdot \text{cm}$ 의 비저항 ρ 를 갖는 것이 바람직하다.
- [0025] 금속성 기능층에 가장 가깝고 보다 전도성인 반사방지층은 $10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ 이상 $5 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 미만, 또는 $5 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 내지 $2 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$, 또는 심지어 $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 내지 $10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 의 비저항 ρ 를 갖는 것이 바람직하다.
- [0026] 또한, 금속성 기능층으로부터 가장 먼 반사방지층은 기재로부터 가장 먼 반사방지 코팅의 총 광학 두께의 바람직하게는 2 내지 50%의 광학 두께와, 특히 기재로부터 가장 먼 반사방지 코팅의 총 광학 두께의 2 내지 25%, 또는 심지어 5 내지 20%의 광학 두께를 갖는다.
- [0027] 금속성 기능층으로부터 가장 먼 상기 반사방지층은 2 내지 100 nm, 바람직하게는 5 내지 50 nm, 또는 심지어 10 내지 30 nm의 실제 두께를 갖는 것이 바람직하다.
- [0028] 반사방지층은
- [0029] - 선택적으로 도핑된 산화아연(ZnO), 예를 들어 ZnO:Al, ZnO:B, 또는 ZnO:Ga;
- [0030] - 선택적으로 도핑된 산화주석(SnO₂), 예를 들어 SnO₂:F;
- [0031] - 선택적으로 도핑된 산화티탄(TiO₂), 예를 들어 TiO₂:Nb;
- [0032] - 선택적으로 도핑된 산화갈륨(Ga₂O₃);
- [0033] - 선택적으로 도핑된 산화인듐(In₂O₃);
- [0034] - 선택적으로 도핑된 산화규소(SiO₂) 기재 또는,
- [0035] - 인듐 주석 혼성 산화물(ITO),
- [0036] - 갈륨 아연 혼성 산화물(GZO),
- [0037] - 인듐 아연 혼성 산화물(IZO),
- [0038] - 아연 주석 혼성 산화물(Zn₂SnO₄), 또는
- [0039] - 인듐 갈륨 아연 혼성 산화물(IGZO) 기재인 것이 바람직하고, 이 산화물은 선택적으로 비화학양론적이다.
- [0040] 금속성 기능층에 가장 가까운 반사방지층은 일반적으로 Al, Ga, Sn, Zn, Sb, In, Cd, Ti, Zr, Ta, W 및 Mo 중 하나 이상의 원소로부터 얻어지는 투명 전도성 산화물(TCO) 기재, 특히 상기 원소들 중 적어도 하나의 원소로 도핑된 상기 원소들 중 다른 하나를 기재로 하는 산화물 기재인 것이 바람직하고, 상기 산화물은 선택적으로 산소가 아화학양론적(substoichiometric)이다.
- [0041] 본 명세서에서 "도핑"이라는 용어는 층 내에 0.5 내지 10% 범위의 금속(또는 산소 원소)의 원자 비율로 하나 이상의 다른 금속 원소가 존재하는 것을 의미하는 것으로 이해된다.
- [0042] 본 명세서에서 혼성 산화물은 금속 원소의 산화물이고, 각각의 금속 원소는 최대 10%의 금속(산소 원소 제외)의 원자 비율로 존재한다.

- [0043] 하나의 특정 실시양태에서, 금속성 기능층에 가장 가까운 반사방지층과 금속성 기능층으로부터 가장 먼 반사방지층은 동일한 산화물 기재인데, 특히
- [0044] - 산화아연(ZnO);
- [0045] - 산화주석(SnO_2);
- [0046] - 산화티탄(TiO_2);
- [0047] - 산화갈륨(Ga_2O_3);
- [0048] - 산화인듐(In_2O_3);
- [0049] - 산화규소(SiO_2) 기재 또는,
- [0050] - 인듐 주석 혼성 산화물(ITO),
- [0051] - 갈륨 아연 혼성 산화물(GZO),
- [0052] - 인듐 아연 혼성 산화물(IZO),
- [0053] - 아연 주석 혼성 산화물(Zn_2SnO_4), 또는
- [0054] - 인듐 갈륨 아연 혼성 산화물(IGZO) 기재이고, 이 산화물은 선택적으로 비화학양론적이다.
- [0055] 금속성 기능층에 가장 가깝고 보다 덜 저항성인 반사방지층은 기재로부터 반대측 상에서 금속성 기능층 위에 배치되는 상부 반사방지 코팅의 제1 층을 구성하는 것이 바람직하다.
- [0056] 금속성 기능층으로부터 가장 멀고 보다 더 저항성인 반사방지층은 기재로부터 반대측 상에서 금속성 기능층 위에 배치되는 상부 반사방지 코팅의 마지막층을 구성하는 것이 바람직하다. 따라서, 금속성 기능층으로부터 가장 먼 상부 반사방지층은 전극 코팅의 마지막 층을 구성하는 것이 바람직하고, 따라서 광전 물질과 직접 접촉한다.
- [0057] 한편으로, 특히 광학적 정의로 더 저항성인 마지막층을 포함하는 본 발명에 따른 전극 코팅과, 다른 한편으로 광전 물질, 특히 카드뮴계 물질 사이의 경계부는 가능한 매끄러운 것이 바람직하다.
- [0058] 따라서, 금속성 기능층으로부터 가장 먼 반사방지층은 5 내지 250 옹스트롬, 특히 15 내지 100 옹스트롬, 또는 10 내지 50 옹스트롬의 표면 거칠기를 갖는 것이 바람직하다.
- [0059] 통상의 광전 물질의 흡수도가 물질마다 상이하다는 점을 관찰하고, 본 발명자들은 태양전지용 전면 전극 코팅을 형성하기 위해서 상기에 나타난 유형의 박막 스택을 형성하는데 필요한 필수적인 광학적 특성을 규정하고자 시도해왔다.
- [0060] 기재로부터 반대측 상에서 금속성 기능층 위에 배치된 반사방지 코팅은 광전 물질의 최대 흡수 파장 λ_m 의 대략 $\frac{1}{2}$ 의 광학 두께를 갖는 것이 바람직하다.
- [0061] 기재의 방향으로 금속성 기능층 아래에 배치된 반사방지 코팅은 광전 물질의 최대 흡수 파장 λ_m 의 대략 $\frac{1}{8}$ 의 광학 두께를 갖는 것이 바람직하다.
- [0062] 그러나, 바람직한 변경양태에서, 광전 물질의 최대 흡수 파장 λ_m 은 태양 스펙트럼에 의해 가중된다. 이러한 실시양태에서, 기재의 반대측 상에서 금속성 기능층 상에 배치된 반사방지 코팅은 광전 물질의 흡수 스펙트럼과 태양 스펙트럼의 곱의 최대 파장 λ_M 의 대략 $\frac{1}{2}$ 의 광학 두께를 갖는다.
- [0063] 이러한 변경양태에서, 기재의 방향으로 금속성 기능층 아래에 배치된 반사방지 코팅은 광전 물질의 흡수 스펙트럼과 태양 스펙트럼의 곱의 최대 파장 λ_M 의 대략 $\frac{1}{8}$ 의 광학 두께를 또한 갖는다.
- [0064] 바람직한 양태에서, 금속성 기능층 위에 배치된 반사방지 코팅은 광전 물질의 최대 흡수 파장 λ_m 의 0.45 내지 0.55배의 광학 두께를 갖고, 바람직하게는, 상기 금속성 기능층 위에 배치된 상부 반사방지 코팅은 광전 물질의 흡수 스펙트럼과 태양 스펙트럼의 곱의 최대 파장 λ_M 의 0.45 내지 0.55배의 광학 두께를 갖는다.

- [0065] 또한, 바람직한 양태에서, 금속성 기능층 아래에 배치된 반사방지 코팅은 광전 물질의 최대 흡수 파장 λ_m 의 0.075 내지 0.175배의 광학 두께를 갖고, 바람직하게는, 금속성 기능층 아래에 배치된 상기 반사방지 코팅은 광전 물질의 흡수 스펙트럼과 태양 스펙트럼의 곱의 최대 파장 λ_m 의 0.075 내지 0.175배의 광학 두께를 갖는다.
- [0066] 따라서, 본 발명에 따르면, 광전지의 최고 효율을 얻기 위해서, 최적의 광학 경로가 광전 물질의 최대 흡수 파장 λ_m 의 함수로서, 또는 바람직하게는 광전 물질의 흡수 스펙트럼과 태양 스펙트럼의 곱의 최대 파장 λ_m 의 함수로서 정의된다.
- [0067] 본 명세서에서 언급되는 태양 스펙트럼은 ASTM 표준에 의해 정의된 AM 1.5 태양 스펙트럼이다.
- [0068] 본 발명의 맥락에서, "코팅"이라는 용어는 코팅내에 상이한 물질들의 여러 개의 층들이 존재할 수 있음을 의미하는 것으로 이해해야 한다.
- [0069] 본 발명의 맥락에서, "반사방지층"이라는 용어는 그 본질의 관점에서 볼 때, 물질이 비금속성인, 즉 금속이 아님을 의미하는 것으로 이해하여야 한다. 본 발명의 맥락에서, 상기 용어는 전도체의 비저항(일반적으로 $\rho < 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$)이거나, 절연체의 비저항(일반적으로 $\rho > 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$)이거나, 또는 반도체의 비저항(일반적으로 상기 두 값의 사이)일 수 있는, 물질의 비저항에 어떠한 제한을 도입하는 것으로 이해해서는 안된다.
- [0070] 완전히 놀랍게도 임의의 다른 특성과 독립적으로, 금속성 기능층 아래에 배치된 반사방지 코팅의 광학 두께의 대략 4배의 광학 두께를 갖는 금속성 기능층 위에 배치된 반사방지 코팅을 갖는 기능성 단일층을 갖는 박막 스택을 구비한 전극 코팅의 광학 경로는 태양전지의 효율을 향상시킬 수 있고, 또한 전지의 작동중에 발생하는 스트레스에 대한 내성도 향상시킬 수 있다.
- [0071] 금속성 기능층 측면에 배치된 코팅들의 목적은 금속성 기능층에 "반사방지성"을 부여하는 것이다. 이것이 바로 이들을 "반사방지 코팅"이라 부르는 이유이다.
- [0072] 사실상, 기능층 자체만에 의해서도 물리적 두께가 작은(대략 10 nm) 경우도 전극 코팅의 목적하는 전도도를 얻을 수 있지만, 상기 층은 빛과 전자기 방사선의 통과에 크게 저항할 것이다.
- [0073] 이와 같은 반사방지 시스템이 없을 때에는, (광전지의 제조에 관한 문제이므로 가시광 및 근적외 영역에서) 광 투과율이 너무 낮고 광반사율은 너무 높을 것이다.
- [0074] 본 명세서에서, "광학 경로"라는 용어는 특정 의미를 가지며, 제조된 간섭 필터의 (각각의) 금속성 기능층의 하면 또는 상면의 다양한 반사방지 코팅들의 다양한 광학 두께들의 총계를 가리키고자 사용된 것이다. 코팅의 광학 두께는 코팅내에 단일층만이 존재할 경우 층의 물리적 두께와 그 물질의 굴절률의 곱과 같고, 또는 여러 개의 층들이 존재할 경우에는 각 층의 물리적 두께와 각 층의 물질의 굴절률의 곱들의 합과 같다는 것을 상기하기로 한다.
- [0075] 본 발명에 따른 광학 경로는, 절대적으로, 금속성 기능층의 물리적 두께의 함수이지만, 실제로는 목적하는 컨덕턴스를 얻을 수 있게 하는 금속성 기능층의 물리적 두께의 범위내에 있으며, 말하자면 변화하지 않는 것으로 나타난다. 따라서, 본 발명에 따른 해결 수단은 기능층(들)이 은 기재이고, 5 nm 내지 20 nm의 (층) 물리적 두께를 가질 경우에 적합하다.
- [0076] 본 발명에 따른 박막 스택의 유형은 "저방사율(low-E, low-emissivity)" 및/또는 "태양광 조절" 유형의 단열이 향상된 글레이징(glazing)을 제조하기 위한 것으로 건축 또는 자동차 글레이징 분야에 공지되어 있다.
- [0077] 따라서, 본 발명자들은 특히 저방사율 글레이징에 사용되는 유형의 특정 스택, 특히 "강화 가능한(temperable)" 스택 또는 "강화시킬" 스택으로 알려진 스택, 즉 스택을 갖는 기재를 강화 처리, 특히 강화 열처리하는 것이 바람직할 경우에 사용되는 스택을 광전지용 전극 코팅을 제조하는데 사용할 수 있다는 것을 인지하였다.
- [0078] 그러므로, 본 발명의 다른 청구 대상은, 광전지 전면 기재를 제조하기 위해서 건축용 글레이징에 박막 스택, 특히 본 발명에 의한 특징을 갖는 "강화 가능한" 또는 "강화시킬" 유형의 스택, 특히 본 발명에 따른 저방사율 스택, 구체적으로 "강화 가능한" 또는 "강화시킬" 저방사율 스택의 용도이다.
- [0079] 본 발명의 맥락 내에서 "강화 가능한" 스택 또는 기재라는 용어는 열처리하는 동안에 본질적인 광학적 특성 및 열적 특성(방사율과 직접적으로 관련되는, □당 저항으로 표현됨)이 보존됨을 의미하는 것으로 이해해야 한다.

- [0080] 따라서, 예를 들면 빌딩의 동일한 한쪽 표면상에서, 동일한 스택으로 코팅된 기재와 강화되지 않은 기재를 혼합한 글레이징 패널들을, 반사시 색상 및/또는 광반사율/투과율을 단순히 시각적으로 관찰해서는 서로 구분이 불가능한 상태로, 함께 근접하게 배치할 수 있다.
- [0081] 예를 들면, 열처리 전후에 다음과 같은 변화를 갖는 스택 또는 스택으로 코팅된 기재는, 이러한 변화들이 육안으로는 감지되지 않을 것이기 때문에 강화 가능한 것으로 간주될 것이다:
- [0082] - 3% 미만, 또는 심지어 2% 미만의 적은 광투과율 변화 ΔT_L (가시광 영역에서); 및/또는
- [0083] - 3% 미만, 또는 심지어 2% 미만의 적은 광반사율 변화 ΔR_L (가시광 영역에서); 및/또는
- [0084] - 3 미만, 또는 심지어 2 미만의 적은 색 변화
$$\Delta E = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2}$$
 (Lab 시스템에서).
- [0085] 본 발명의 맥락에서 "강화시킬" 스택 또는 기재는 코팅된 기재의 광학적 특성과 열적 특성이 열처리 후에 허용 가능한 반면, 이전에는 허용 가능하지 않거나, 어떤 경우에는 전혀 허용될 수 없었음을 의미하는 것으로 이해하여야 한다.
- [0086] 예를 들면, 열처리 후에 다음과 같은 특성을 갖지만 열처리하기 전에는 다음의 특성 중 하나 이상을 충족하지 못하는 스택 또는 스택으로 코팅된 기재는 본 발명의 맥락에서 "강화시킬"것으로 간주된다:
- [0087] - 65% 이상, 또는 심지어 70%, 또는 심지어 75% 이상의 높은 광투과율 T_L (가시광 영역에서); 및/또는
- [0088] - 10% 이하, 또는 심지어 8% 이하, 또는 심지어 5% 이하의 낮은 흡광율(가시광 영역에서, $1-T_L-R_L$ 로 정의됨); 및/또는
- [0089] - 적어도 통상 사용되는 전도성 산화물의 □당 저항만큼 우수한 □당 저항 R_{\square} , 특히 20 Ω/\square 이하, 또는 심지어 15 Ω/\square 이하, 또는 심지어 10 Ω/\square 이하.
- [0090] 따라서, 전극 코팅은 투명해야 한다. 그러므로, 전극 코팅은 기재상에 침착될 때, 300 내지 1200 nm 파장 범위에서 65%, 또는 심지어 75%, 더욱 바람직하게는 85%, 심지어 특히 90% 이상의 최소 평균 광투과율을 가져야 한다.
- [0091] 박층의 침착 후 전면 기재를 광전지 내로 장착하기 전에 전면 기재가 열처리, 특히 강화 열처리를 거친 경우, 전극 코팅으로서 작용하는 스택으로 코팅된 기재가 이와 같은 열처리를 하기 전 낮은 투명도를 가질 수 있다. 예를 들면, 상기 기재는 상기 열처리를 하기 전에 가시광 영역에서 65% 미만, 또는 심지어 50% 미만의 광투과율을 가질 수 있다.
- [0092] 중요한 점은 전극 코팅이 열처리를 하기 전에 투명해야 하며, 열처리를 한 후에는 300 내지 1200 nm 파장 범위에서 (가시광 영역에서) 65% 이상, 또는 심지어 75% 이상, 더욱 바람직하게는 85% 이상, 심지어 특히 90% 이상의 평균 광투과율을 가질 정도이어야 한다는 것이다.
- [0093] 더욱이, 본 발명의 맥락에서, 상기 스택은 절대적으로 가능한 최고의 광투과율을 갖지는 않지만, 본 발명에 따른 광전지의 맥락에서는 가능한 최고의 광투과율을 갖는다.
- [0094] 또한, 금속성 기능층 아래에 배치된 반사방지 코팅은 확산에 대한 장벽으로서, 특히 기재로부터 유래한 나트륨의 확산에 대한 장벽으로서 작용하여 전극 코팅, 더욱 구체적으로 금속성 기능층을, 특히 임의의 열처리하는 동안에, 특히 강화 열처리하는 동안에 보호하는 화학적 장벽 기능도 가질 수 있다.
- [0095] 다른 특정 실시양태에서, 기재는 전극 코팅 아래에 기재의 굴절률에 가까운 낮은 굴절률을 갖는 베이스 반사방지층을 포함하며, 상기 베이스 반사방지층은 산화규소 기재 또는 산화알루미늄 기재 또는 이들 둘의 혼합 기재인 것이 바람직하다.
- [0096] 또한, 이러한 유전층이 화학적 확산 장벽층, 특히 기재로부터 유래하는 나트륨의 확산에 대한 장벽을 구성함으로써, 전극 코팅 및 더욱 구체적으로 금속성 기능층을, 특히 열처리하는 동안에, 특히 강화 열처리하는 동안에 또는 광전 물질의 처리를 위해 보호할 수 있다.
- [0097] 본 발명의 맥락에서, 유전층은 전하 이동(전류)에 참여하지 않는 층 또는 전하 이동에의 참여 효과가 전극 코팅의 다른 층들의 효과와 비교할 때 0으로 간주될 수 있는 층을 말한다.

- [0098] 더욱이, 상기 베이스 반사방지층은 10 내지 300 nm, 또는 35 내지 200 nm, 더욱 바람직하게는 50 내지 120 nm의 물리적 두께를 갖는 것이 바람직하다.
- [0099] 이 금속성 기능층은 은, 구리 또는 금 기재일 수 있고, 이들 원소들 중 적어도 다른 한 원소로 선택적으로 도핑될 수 있다.
- [0100] "기재로 하는"이라는 표현은 통상적으로 그 물질을 주로 함유하는 층, 즉 해당 물질을 물질량으로 50% 이상 함유하는 층을 의미하는 것으로 이해된다. 그러므로, "기재로 하는"이라는 표현은 도핑을 포함하는 것이다.
- [0101] 금속성 기능층은 결정화된 형태로 얇은 유전층상에 침착되는 것이 바람직하고, 상기 유전층 또한 결정화되는 것이 바람직하다(그러므로, 유전층은 상단에 침착된 금속층의 적당한 결정 배향을 촉진하므로 "습윤층"으로 명명된다).
- [0102] 전극 코팅을 생성하는 박막 스택은 기능성 단일층 코팅, 즉 단일 기능층인 것이 바람직하다. 그러나, 이는 기능성 다층, 특히 기능성 이중층일 수 있다.
- [0103] 따라서, 기능층은 산화물, 특히 산화아연 기재이고, 선택적으로 알루미늄으로 선택적으로 도핑된 습윤층 상부에 또는 심지어 습윤층 바로 위에 침착되는 것이 바람직하다.
- [0104] 습윤층의 물리적(또는 실제) 두께는 바람직하게 2 내지 30 nm, 보다 바람직하게는 3 내지 20 nm이다.
- [0105] 습윤층은 유전성이고, 바람직하게는 $0.5 \Omega \cdot \text{cm} < \rho < 200 \Omega \cdot \text{cm}$ 또는 $50 \Omega \cdot \text{cm} < \rho < 200 \Omega \cdot \text{cm}$ 의 비저항 ρ (층의 □당 저항과 그 두께의 곱으로 정의됨)를 갖는 물질이다.
- [0106] 스택은 일반적으로 스퍼터링, 선택적으로 마그네트론 스퍼터링과 같은 진공 기법을 사용해서 수행된 침착의 연속에 의해서 얻어진다. 또한, "블로커(blocker) 코팅"으로 명명되고 반사방지 코팅의 일부를 형성하지 않으며 금속성 기능층, 특히 은 기재의 금속층 바로 아래에, 상에 또는 각 면상에 배치된 하나 또는 심지어 두 개의 매우 얇은 코팅을 제공할 수 있고, 상기 코팅은 기재의 방향으로 기능층의 하면에 존재하고 침착 후에 수행되는 가능한 열처리 동안에 결합, 핵형성 및/또는 보호 코팅으로서 작용하고, 상기 코팅은 기능층의 상면에 존재하고 금속성 기능층이 그 상부의 층으로부터, 특히 임의의 열처리하는 동안에 산소의 공격 및/또는 이동에 의해서, 또는 심지어 그 상부의 층이 산소 존재하의 스퍼터링에 의해서 침착된 경우 산소의 이동에 의해서 손상되는 것을 방지하기 위한 보호 코팅 또는 "희생" 코팅으로서 작용한다.
- [0107] 본 발명의 맥락에서, 층 또는 코팅(하나 이상의 층들을 포함함)을 다른 침착된 층 또는 코팅 바로 아래 또는 바로 위에 침착시킨 것으로 명시될 경우, 이러한 두 침착된 층들 또는 코팅들 사이에 다른 층이 개재될 수 없다.
- [0108] 바람직하게, 하나 이상의 블로커 코팅은 Ni 또는 Ti 기재이거나, Ni계 합금, 특히 NiCr 합금 기재이다.
- [0109] 바람직하게, 기재의 방향으로 금속성 기능층 아래에 배치된 코팅은 혼성 산화물 기재의 층, 특히 아연 주석 혼성 산화물 또는 인듐 주석 혼성 산화물(ITO) 기재의 층을 포함한다.
- [0110] 또한, 기재의 방향으로 금속성 기능층 아래에 배치된 코팅 및/또는 금속성 기능층 위에 배치된 코팅은 높은 굴절률, 특히 2 이상의 굴절률을 갖는 층, 예를 들면 알루미늄 또는 지르코늄으로 선택적으로 도핑된 질화규소 기재의 층을 포함할 수 있다.
- [0111] 또한, 기재의 방향으로 금속성 기능층 아래에 배치된 코팅 및/또는 금속성 기능층 위에 배치된 코팅은 매우 높은 굴절률, 특히 2.35 이상의 굴절률을 갖는 층, 예를 들면 산화티탄 기재의 층을 포함할 수 있다.
- [0112] 기재는 전면 기재로부터 반대측 상에서 전극 코팅의 위에 광전 물질, 특히 카드뮴계 물질 기재의 코팅을 포함할 수 있다.
- [0113] 따라서, 본 발명에 따른 전면 기재의 바람직한 구조는 기재/(선택적인 베이스 반사방지층)/전극 코팅/광전 물질의 유형이거나, 또는 다른 유형인 기재/(선택적인 베이스 반사방지층)/전극 코팅/광전 물질/전극 코팅의 구조이다.
- [0114] 하나의 구체적인 변경양태에서, 전극 코팅은 건축 글레이징용 스택, 특히 건축 글레이징용 "강화 가능한" 스택 또는 "강화시킬" 건축 글레이징용 스택, 특히 저방사율 스택, 특히 "강화 가능한" 저방사율 스택 또는 "강화시킬" 저방사율 스택으로 이루어지며, 이 박막 스택은 본 발명의 특징부를 갖는다.
- [0115] 또한 본 발명은, 본 발명에 따른 광전지용 기재, 특히 본 발명의 특징부를 갖는 박막 스택으로 코팅된 건축 글

레이징용 기재, 특히 본 발명의 특징부를 갖는 건축 글레이징용 "강화 가능한" 기재 또는 "강화시킬" 건축 글레이징용 기재, 특히 저방사율 기재, 특히 본 발명의 특징부를 갖는 "강화 가능한" 저방사율 기재 또는 "강화시킬" 저방사율 기재에 관한 것이다.

- [0116] 전극 코팅의 모든 층들은 진공 침착 기법에 의해 침착되는 것이 바람직하지만, 스택의 제1층 또는 제1층들이 다른 기법에 의해서, 예를 들면 열분해 유형의 열 분해 기법 또는 CVD에 의해, 선택적으로 진공하에, 선택적으로 플라즈마 증진하에 침착될 수 있음을 배제하는 것은 아니다.
- [0117] 유리하계도, 박막 스택을 갖는 본 발명에 따른 전극 코팅은 TCO 전극 코팅보다 기계적 내성이 훨씬 더 크다. 따라서, 광전지의 수명이 증가할 수 있다.
- [0118] 또한 유리하계는, TCO계 물질로 만들어진 전극과 비교할 때 그의 작은 물리적 두께 때문에, 본 발명에 따른 하나 이상의 금속성 기능층으로 이루어진 전극은 특히 레이저 에칭(낮은 에너지 및 짧은 시간)에 의해 에칭하기가 훨씬 더 쉽고, 또한 전극의 대체로 전체 두께에 걸쳐 종방향 분리 단계("모듈화" 단계라고 불림)를 수행할 필요가 없고, 또한 이 에칭 단계는 동일한 에칭 폭에 대하여 TCO계 물질로 만들어진 전극에서보다 더 적은 재료가 제거되게 하므로, 제거된 물질이 전지를 오염시킬 위험을 감소시킨다.
- [0119] 또한 유리하계는, 본 발명에 따른 전극 코팅은, 특히 입사 방사선의 적어도 작은 부분이 광전지를 완전히 통과하는 것이 바람직한 경우에 후면 전극 코팅으로서 역시 사용될 수 있다.
- [0120] 이하에서는 본 발명의 세부 사항 및 유리한 특징을 첨부된 도면에 도시된 비제한적 실시예를 통해 설명한다.
- [0121] 도 1은 투명 전도성 산화물로 만들어진 전극 코팅으로 코팅되고 베이스 반사방지층을 갖는 종래 기술의 광전지 전면 기재를 도시한다.
- [0122] 도 2는 기능성 단일층 박막 스택으로 이루어진 전극 코팅으로 코팅되고 베이스 반사방지층을 갖는 본 발명에 따른 광전지 전면 기재를 도시한다.
- [0123] 도 3은 3종의 광전 물질에 대한 양자 효율 곡선을 도시한다.
- [0124] 도 4는 상기 3종의 광전 물질의 흡수 스펙트럼과 태양 스펙트럼의 곱에 해당하는 실제 수율 곡선을 도시한다.
- [0125] 도 5는 광전지에 대한 내구성 테스트의 원리를 설명한 도면이다.
- [0126] 도 6은 광전지의 단면도이다.
- [0127] 도 1, 도 2, 도 5 및 도 6에서, 검토하기 더 용이하도록 다양한 코팅, 층 및 물질들의 두께의 비율을 엄격하게 준수하지는 않았다.
- [0128] 도 1은 흡수성 광전 물질(200)을 갖는 종래 기술의 광전지 전면 기재(10')를 도시한 것이고, 상기 기재(10')는 주 표면상에 전류를 전도하는 TCO 층(66)으로 이루어진 투명 전극 코팅(100')을 갖는다.
- [0129] 전면 기재(10')는, 전면 기재(10')가 입사 방사선(R)이 광전 물질(200)에 도달하기 전에 통과하는 첫번째 기재가 되도록 광전지에 배치된다.
- [0130] 또한, 기재(10')는, 전극 코팅(100') 아래에, 즉 기재(10')의 바로 위에, 기재의 굴절률에 가까운 낮은 굴절률 n_{22} 를 갖는 베이스 반사방지층(22)을 포함한다.
- [0131] 기재(10')는, 전극 코팅(100') 상에 그리고 광전 물질(200) 아래에 버퍼층(도시되지 않음)을 더 포함한다.
- [0132] 도 2는 본 발명에 따른 광전지 전면 기재(10)를 도시한 것이다.
- [0133] 전면 기재(10)는 주 표면상에 투명 전극 코팅(100)을 또한 갖지만, 여기서 이 전극 코팅(100)이 은 기재의 하나 이상의 금속성 기능층(40)과, 둘 이상의 반사방지 코팅(20, 60)을 포함하는 박막 스택으로 이루어지며, 상기 코팅은 각각 하나 이상의 얇은 반사방지층(24, 26; 66, 68)을 포함하고, 상기 기능층(40)은 상기 2개의 반사방지 코팅 사이에 배치되고, 이들 중 하면 반사방지 코팅(20)으로 불리는 것이 기재의 방향으로 기능층 아래에 배치되고, 상면 반사방지 코팅(60)으로 불리는 다른 것이 기재의 반대 방향으로 기능층 위에 배치된다.
- [0134] 도 2의 투명 전극 코팅(100)을 구성하는 박막 스택은 기능성 단일층을 갖는 선택적으로 강화가능하거나 강화시킬 저방사율 기재의 스택 구조 유형의 스택 구조를 가지며, 이는 예를 들면 빌딩에 사용되는 건축용 글레이징 분야의 용도로 시판되는 것에서 찾아볼 수 있다.

- [0135] 실시예 1 및 실시예 2의 두 실시예는 다음과 같은 기능성 단일층을 갖는 스택 구조를 기본으로 하여 제조하였다:
- [0136] - 실시예 1의 경우 도 1에 도시된 구조를 기본으로 하고;
- [0137] - 실시예 2의 경우는 스택이 오버블로커 코팅을 포함하지 않는다는 것을 제외하고는, 도 2에 도시된 구조를 기본으로 한다.
- [0138] 또한, 하기 모든 실시예에서, 층은 두께가 4 mm인 투명한 소다 석회 유리로 만들어진 기재(10', 10) 상에 침착된다.
- [0139] 이하에 주어진 지수는 통상의 550 nm 파장에서 측정되었다.
- [0140] 실시예 1의 전극 코팅(100')은 전도성 알루미늄 도핑된 산화아연 기재이다.
- [0141] 실시예 2의 전극 코팅(100)을 구성하는 스택은 이하를 순서대로 포함하는 박막 스택으로 이루어진다:
- [0142] - 굴절률 $n=2.4$ 인 산화티탄 기재의 유전층인 반사방지층(24);
- [0143] - 유전성 산화물계 습윤층인 반사방지층(26), 특히 선택적으로 도핑된 산화아연 기재인, 굴절률 $n=2$ 인 반사방지층;
- [0144] - 선택적으로, 기능층(40) 바로 아래에 배치될 수 있지만, 본 명세서에서는 제공되지 않은 하면 블로커 코팅(도시 생략), 예를 들면 Ti 기재 또는 NiCr 합금 기재 코팅; 이 코팅은 일반적으로 습윤층(26)이 없을 경우에 필요하지만, 반드시 필수적인 것은 아님;
- [0145] - 은으로 만들어지고, 본 명세서에서는 습윤 코팅(26) 바로 위에 배치된 단일 기능층(40);
- [0146] - Ti 기재 또는 NiCr 합금 기재이고, 기능층(40) 바로 위에 배치될 수 있지만, 실시예에서는 제공되지 않은 상면 블로커 코팅(50);
- [0147] - 알루미늄으로 도핑된 산화아연 기재이고, $n=2$ 의 굴절률을 갖고, 비저항이 $0.35 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 내지 $2.5 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$, 특히 대략 $10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 인 전도성 반사방지층(66) (여기서 이 층은 세라믹 타깃(약 2% 알루미늄, 49% 아연 및 49% 산소로 구성됨)으로부터 아르곤 대기하에 기능층(40) 바로 위에 침착됨);
- [0148] - 반사방지성이고, 주석 아연 산화물 $\text{Sn}_x\text{Zn}_y\text{O}_z$ 기재이고, $n=2.1$ 의 굴절률을 갖고, 대략 $1 \Omega \cdot \text{cm}$ 의 비저항을 갖는 유전성 종결층(68) (여기서 이 층은 25% 산소(O_2) 및 75% 아르곤으로 구성된 대기하에 금속 타깃(약 50% 주석, 50% 아연으로 구성됨)으로부터 침착됨).
- [0149] 그의 전체 두께에 걸쳐 주석 아연 혼성 산화물 기재의 층은, 이들 층을 침착시키는데 사용된 타깃에 따라, 특히 상이한 조성의 여러 타깃이 층을 침착시키는데 사용되는 경우 그의 전체 두께에 걸쳐서 가변 Sn/Zn 비 또는 가변 도펀트 농도를 가질 수 있음을 알아야 한다.
- [0150] 예를 들어, 광전 물질(200)은 텔루르화카드뮴 기재이다.
- [0151] 이 물질의 양자 효율 QE는 미소결정질 규소(결정립 크기가 대략 100 nm임)의 양자 효율과 비정질(즉, 비결정질) 규소의 양자 효율과 함께 도 3에 도시되고, 다른 광전 물질 또한 본 발명의 맥락 내에서 적합하다.
- [0152] 본 명세서에서, 잘 알려진 바와 같이 양자 효율 QE는 x축상에 주어진 파장을 갖는 입사 광자가 전자-정공 쌍으로 전환될 확률(0과 1 사이)에 대한 표현이라는 것을 상기하기로 한다.
- [0153] 도 3을 통해 알 수 있는 바와 같이, 최대 흡수 파장 λ_m , 즉 양자 효율이 최대인 파장(즉, 양자 효율이 최대일 때의 파장)은 다음과 같다:
- [0154] - 비정질 규소 a-Si의 최대 흡수 파장, 즉 $\lambda_m(\text{a-Si})$ 는 520 nm이고;
- [0155] - 미소결정질 규소 $\mu\text{c-Si}$ 의 최대 흡수 파장, 즉 $\lambda_m(\mu\text{c-Si})$ 는 720 nm이며;
- [0156] - 텔루르화카드뮴 CdTe의 최대 흡수 파장, 즉 $\lambda_m(\text{CdTe})$ 는 600 nm이다.

[0157] 스택의 광학적 경로의 1차 근사법에서는, 상기 최대 흡수 파장 λ_m 이면 충분하다.

[0158] 그러므로, 기재의 방향으로 금속성 기능층(40) 아래에 배치된 반사방지 코팅(20)은 광전 물질의 최대 흡수 파장 λ_m 의 대략 1/2의 광학 두께를 가지며, 기재로부터 반대측 상에서 금속성 기능층(40) 위에 배치된 반사방지 코팅(60)은 광전 물질의 최대 흡수 파장 λ_m 의 대략 1/2의 광학 두께를 갖는다.

[0159] 하기 표 1은 각각의 코팅(20, 60) 및 상기 3종의 물질에 대한 광학 두께의 바람직한 범위를 nm 단위로 요약해서 나타낸 것이다.

[0160] 표 1

물질		a-Si	μ c-Si	CdTe
코팅 (60)	$\lambda_m/2$	260	360	300
	$0.45\lambda_m$	234	324	270
	$0.55\lambda_m$	286	396	330
코팅 (20)	$\lambda_m/8$	65	90	75
	$0.075\lambda_m$	39	54	45
	$0.175\lambda_m$	91	126	105

[0161]

[0162] 그러나, 개선된 실제 수율을 얻기 위해 양자 효율을 고려하여 지구 표면에서의 태양광의 파장 분포와 이 확률을 관련시킴으로써 스택의 광학적 형성을 개선할 수 있는 것으로 밝혀졌다. 여기서, 정규화된 태양 스펙트럼 AM1.5를 사용하였다.

[0163] 이 경우에, 기재의 방향으로 금속성 기능층(40) 아래에 배치된 반사방지 코팅(20)은 광전 물질의 흡수 스펙트럼과 태양 스펙트럼의 곱의 최대 파장 λ_M 의 대략 1/2의 광학 두께를 갖고, 기재로부터 반대측 상에서 금속성 기능층(40) 위에 배치된 반사방지 코팅(60)은 광전 물질의 흡수 스펙트럼과 태양 스펙트럼의 곱의 최대 파장 λ_M 의 대략 1/2의 광학 두께를 갖는다.

[0164] 도 4를 통해 알 수 있는 바와 같이, 광전 물질의 흡수 스펙트럼과 태양 스펙트럼의 곱의 최대 파장 λ_M , 즉 수율이 최대일 때의 파장(즉, 최대값일 때의 파장)은 다음과 같다:

[0165] - 비정질 규소 a-Si의 최대 파장, 즉 $\lambda_M(a-Si)$ 는 530 nm이고;

[0166] - 미소결정질 규소 μ c-Si의 최대 파장, 즉 $\lambda_M(\mu c-Si)$ 는 670 nm이며;

[0167] - 텔루르화카드뮴 CdTe의 최대 파장, 즉 $\lambda_M(CdTe)$ 는 610 nm이다.

[0168] 하기 표 2는 각각의 코팅(20, 60) 및 상기 3종의 물질에 대한 광학 두께의 바람직한 범위를 nm 단위로 요약한 것이다.

[0169] 표 2

물질		a-Si	μ c-Si	CdTe
코팅 (60)	$\lambda_M/2$	265	335	305
	$0.45\lambda_M$	239	302	275
	$0.55\lambda_M$	292	369	336
코팅 (20)	$\lambda_M/8$	66	84	76
	$0.075\lambda_M$	40	50	46
	$0.175\lambda_M$	93	117	107

[0170]

[0171] 모든 실시예에서, 산화규소 기재의 베이스 반사방지층(22)이 기재 상에 직접 침착되었다. 상기 층의 굴절률 n_{15} 가 낮고 기재의 굴절률과 비슷하기 때문에, 상기 층의 광학 두께는 본 발명에 따른 스택의 광학 경로를 정의할 때 고려하지 않았다.

[0172] 상기 층들은 저방사율 또는 태양광 조절 용도에 사용되는 것과 유사한 방식으로 적층되기 때문에 상기 층들을 침착시키는 조건은 당업자에게 공지되어 있다.

[0173] 이 점에 대해서, 당업자들은 특허 출원 EP 718 250, EP 847 965, EP 1 366 001, EP 1 412 300 또는 EP 722 913

을 참조할 수 있다.

- [0174] 하기 표 3은 실시예 1 및 2 각각에서 상기 층들 각각의 물질 및 나노미터 단위로 측정된 물리적 두께를 요약한 것이며, 하기 표 4는 실시예 1 및 2의 주요 특징을 제시한 것이다.
- [0175] 성능 특성 P는 소위 "TSQE" 방법에 의해 계산된 것으로서, 여기서는 해당하는 전체 방사선 범위에 걸친 스펙트럼의 적분값과 전지의 양자 효율 QE의 곱이 사용된다.
- [0176] 광 반사 특성 R_L 은 발광체 D_{65} 하에서 측정된다.
- [0177] 실시예 1 및 2를 각각 도 5에 도시된 바에 따라 제조된 전지의 작동중에(특히 정전기장의 존재하에) 발생한 스트레스에 대한 전극 코팅의 내성을 측정하기 위해 테스트하였다.
- [0178] 이러한 테스트를 위해서, 기재(10, 10')의 일부분, 예를 들면 5 cm × 5 cm 치수이고 전극 코팅(100, 100')으로 각각 코팅되지만 광전 물질(200)이 없는 부분을 약 200°C에서 열원(6) 상에 배치된 금속판(5) 상에 침착시켰다.
- [0179] 테스트는 전극 코팅(100, 100')으로 코팅된 기재(10, 10')에 전기장용 20분 동안 가하고, 상기 코팅의 표면에 전기 접속부(102)를 생성시키며, 상기 접속부(102)와 상기 금속판(5)을 약 200V 하에 DC 전류를 전달하는 전원(7)의 단자에 접속시키는 것을 포함하였다.
- [0180] 테스트 말엽에, 일단 표본을 냉각시킨 다음, 표본의 전체 표면에 대하여 남아있는 코팅의 백분율을 측정하였다.
- [0181] 내성 테스트 후에 남아있는 코팅의 백분율을 %CR로 표시하였다.
- [0182] 또한, 선행 시험과 독립적으로, 실시예 2에서는 약 620°C의 온도로 6분동안 어닐링하고 대기를 갑작스럽게 냉각(20°C)시키는 것으로 이루어지는 열 처리(HT)를 실시하여 강화 작업을 시뮬레이션하였다. 이 열처리 후에 측정된 데이터가 이하의 표 4의 마지막 칼럼에 주어진다. 따라서, 적용된 열 처리는 카드뮴계 광전 코팅을 침착시키기 위한 공정의 맥락 내에 전극 코팅에 가해지는 통상의 열 처리보다 스트레스가 더 크다.

[0183] 표 3

층/물질	실시예 1	실시예 2
200: CdTe	5000	5000
68: $Sn_xZn_yO_z$		10
66: ZnO:Al		135
64: ZnO:Al	1020	
40: Ag		7
26: ZnO		7
24: TiO_2		27
22: SiO_2	110	110

[0184]

[0185] 표 4

	실시예 1	실시예 2	
		HT 전	HT 후
R_{\square} (ohms/ \square)	11.3	7.4	7.4
P(%)	83.9	84.1	84.8
R_L (%)	10.1	8	7.1

[0186]

[0187] 실시예 2에서, 금속성 기능층 위의 코팅(60)의 광학 두께는 291 nm(= 135×2 + 10×2.1)이고, 금속성 기능층 아래의 코팅(20)의 광학 두께는 78.8 nm(= 27×2.4 + 7×2)이다.

[0188] 이 실시예는, 박막 스택으로 이루어지고, 동일한 물질로 코팅된 TCO 전극 코팅(실시예 1)보다 더 우수한 \square 당 저항 R_{\square} (-2.6 ohms/ \square)과 더 우수한 성능 P(+0.2%)를 갖는 텔루르화카드뮴으로 코팅된 전극 코팅을 얻는 것이 가능함을 보여준다. 실시예 2의 코팅들(20 및 60)의 광학 두께는 표 1 및 표 2에 따라 CdTe 광전 물질(200)에 대해 추천되는 범위 내에 포함된다.

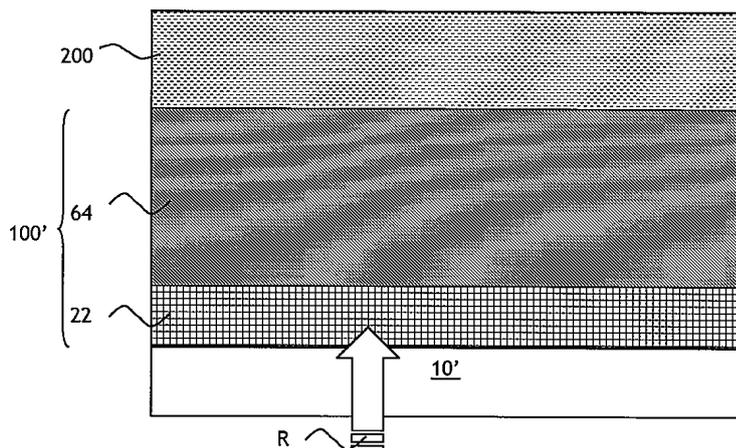
[0189] 카드뮴계 광전 물질, 특히 CdTe와 CdS를 조합한 광전 물질의 용도는 이 광전 물질의 가공이 300°C 내지 700°C의 온도에서 제어된 비산화 대기에서 일반적으로 수행되는 단계를 필요로하기 때문에 전극 코팅이 열 처리를 견딜

것을 필요로 한다.

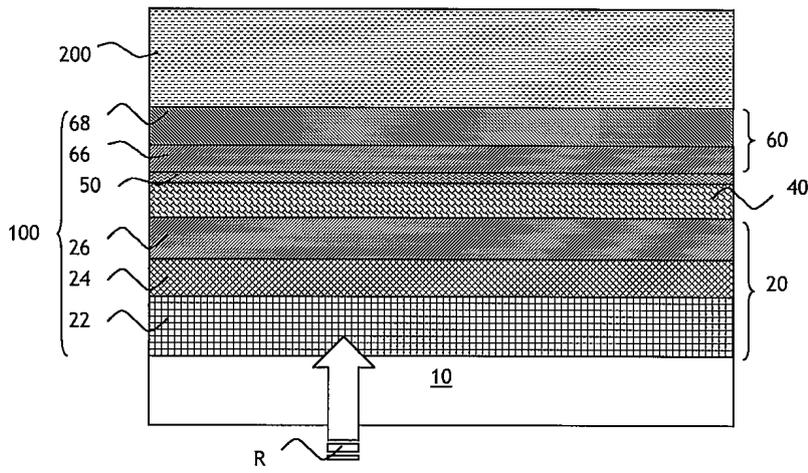
- [0190] 놀랍게도, 일반적으로 강화 대기가 제어되지 않았다고 해도 이 단계는 차량 또는 빌딩을 위한 유리 기재 분야의 당업자에게 공지된 강화 단계와 매우 유사하다는 것이 밝혀졌다.
- [0191] 따라서, 광전 물질이 카드뮴 기재인 경우 "강화 가능한" 스택 또는 "강화시킬" 스택이라고 불리는, 강화 열 처리를 견디는 차량 또는 빌딩 용도에 공지된 박막 스택을 선택하는 것이 특히 유리하다.
- [0192] 예를 들어, 실시예 2는 인가된 열 처리 동안 데이터의 변동이 경미하다는 것을 보여준다. 그러므로, 선택된 스택은 "강화 가능한" 것으로 간주될 수 있다.
- [0193] 또한, 본 발명의 문맥 내에서 전극 코팅을 형성하는 박막 스택은, 열 처리 전 후 양자 모두에, 광전 물질을 갖지 않는 TCO 전극 코팅의 광반사율 보다 더 낮은 광전 물질 미함유시의 광반사율을 갖는다는 점을 언급할 가치가 있다.
- [0194] 도 6은 단면에서 보았을 때, 입사 방사선(R)이 침투하는 본 발명에 따른 전면 기재(10), 및 배면판 기재(20)를 구비한 광전지(1)를 도시한 것이다.
- [0195] 예를 들면, 비정질 규소 또는 결정질 또는 미소결정질 규소 또는 텔루르화 카드뮴 또는 구리 인듐 디셀레나이드(CuInSe₂ 또는 CIS) 또는 구리 인듐 갈륨 셀레늄으로 만들어진 광전 물질(200)이 이들 두 기재 사이에 배치된다. 이것은 n-도핑된 반도체 물질의 층(220) 및 p-도핑된 반도체 물질의 층(240)으로 이루어져 전류를 생성할 것이다. 각각, 한편으로는 전면 기재(10)와 n-도핑된 반도체 물질의 층(220) 사이에, 다른 한편으로는 p-도핑된 반도체 물질의 층(240)과 배면판 기재(20) 사이에 삽입된 전극 코팅(100, 300)이 전기적 구조물을 완성한다.
- [0196] 전극 코팅(300)은 은 또는 알루미늄 기재이거나, 하나 이상의 금속성 기능층을 가진 본 발명에 따른 박막 스택으로 이루어질 수도 있다.
- [0197] 이상에서는 실시예에 의거하여 본 발명을 설명하였다. 물론, 당업자라면 첨부된 특허청구범위에 의해서 정해지는 본 발명의 보호 범위를 벗어나는 일 없이 본 발명의 다양한 변형예들을 실시할 수 있을 것이다.

도면

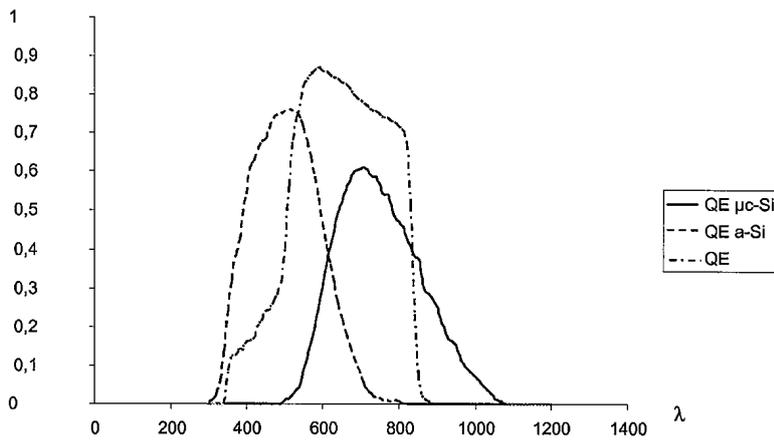
도면1



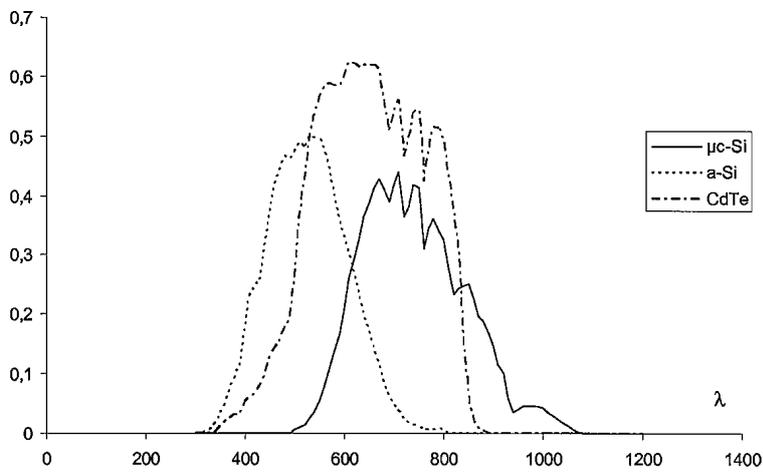
도면2



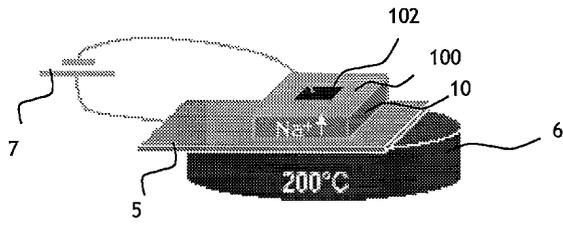
도면3



도면4



도면5



도면6

