



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년02월12일

(11) 등록번호 10-2076705

(24) 등록일자 2020년02월06일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01L 51/44 (2006.01) H01L 21/02 (2006.01)

H01L 31/0256 (2006.01) H01L 51/00 (2006.01)

(52) CPC특허분류

H01L 51/448 (2013.01)

H01L 21/0228 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2018-0010181

(22) 출원일자 2018년01월26일

심사청구일자 2018년01월26일

(65) 공개번호 10-2019-0091118

(43) 공개일자 2019년08월05일

(56) 선행기술조사문헌

KR1020150040406 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

한국과학기술원

대전광역시 유성구 대학로 291(구성동)

한국화학연구원

대전광역시 유성구 가정로 141 (장동)

(72) 발명자

임성갑

대전광역시 유성구 대학로 291 (구성동, 한국과학기술원)

이영일

대전광역시 유성구 대학로 291 (구성동, 한국과학기술원)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

이처영, 장제환

전체 청구항 수 : 총 6 항

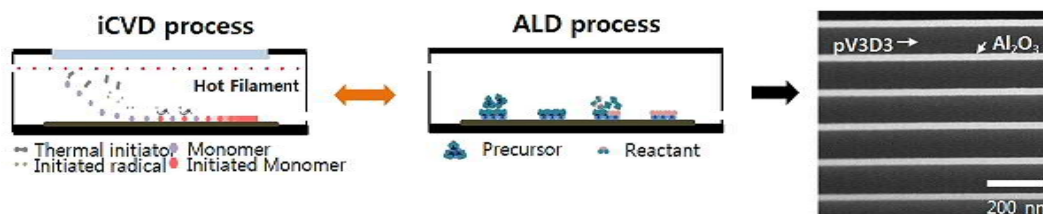
심사관 : 박광복

(54) 발명의 명칭 태양전지용 유무기 복합 봉지막의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 개시제를 사용한 화학기상증착(iCVD)과 원자층 증착(ALD)의 교차 공정을 통하여 유무기 복합 봉지막을 제조하는 방법에 관한 것으로서, 상기 방법에 의해 제조된 유무기 복합 봉지막을 페로브스카이트 태양전지와 같은 소자에 적용하여 소자의 성능 저하 없이 수분 안정성 및 장기 수명을 향상시킬 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01L 21/0262 (2013.01)

H01L 51/0035 (2013.01)

H01L 51/0094 (2013.01)

H01L 2031/0344 (2013.01)

Y02E 10/549 (2013.01)

(72) 발명자

김봉준

대전광역시 유성구 대학로 291 (구성동, 한국과학기술원)

서장원

서울특별시 성동구 마장로 271, 102동 1401호 (마장동, 삼성아파트)

전남중

광주광역시 북구 서강로54번길 11, 108동 1301호
(운암동, 운암동롯데캐슬)

양태열

대전광역시 유성구 가정로 141 (장동, 한국화학연구원)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711044469
부처명 미래창조과학부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 기후변화대응 기초원천기술개발
연구과제명 (EZBARO)고신뢰성 페로브스카이트 태양전지용 봉지기술 개발(2016)
기 여 율 1/5
주관기관 한국과학기술원
연구기간 2016.10.19 ~ 2017.10.18

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1415148427
부처명 산업통상자원부
연구관리전문기관 한국에너지기술평가원
연구사업명 신재생에너지핵심기술개발
연구과제명 (RCMS) 고효율 (16% 이상) 대면적 (15 cm x 15 cm) 인쇄공정 기반 페로브스카이트 태양전

지 모듈 제조 기술 개발

기 여 율 1/5
주관기관 한국화학연구원
연구기간 2016.11.01 ~ 2020.09.30

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1345252167
부처명 교육부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 이공학학술연구기반구축
연구과제명 (EZ)광흡수체 및 정공수송물질의 제어를 통한 고효능의 페로브스카이트 태양전지 개발
기 여 율 1/5
주관기관 한국화학연구원
연구기간 2015.11.01 ~ 2020.10.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711048107
부처명 미래창조과학부
연구관리전문기관 한국화학연구원
연구사업명 한국화학연구원연구운영비지원
연구과제명 (Sub) 광에너지 융합소재 원천기술 개발
기 여 율 1/5
주관기관 한국화학연구원
연구기간 2016.01.01 ~ 2016.12.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711044492
부처명 미래창조과학부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 글로벌프론티어지원
연구과제명 페로브스카이트 태양전지 대면적화 고속 공정 기술 개발
기 여 율 1/5
주관기관 한국화학연구원
연구기간 2016.09.01 ~ 2017.04.30

공지예외적용 : 있음

명세서

청구범위

청구항 1

다음 단계를 포함하는 개시제를 사용한 화학기상증착(iCVD) 및 원자층 증착(ALD)을 이용한 태양전지용 유무기 복합 봉지막의 제조방법:

- (a) 기판 상에 iCVD를 이용하여 유기층을 증착하는 단계;
- (b) 60~70 °C의 원자층 증착기 챔버 내에서 무기막 전구체를 상기 유기층이 형성된 기판 상에 흡착시켜 원자층을 형성시키고 상기 무기막 전구체를 질소 기체로 15~45 sec 동안 퍼징한 다음, 물을 상기 무기막 전구체와 반응시키고, 질소 기체로 30~60 sec 동안 퍼징하여 원자층 막을 성장시키되, 상기 물을 주입한 후의 질소 기체 퍼징시간을 물을 주입하기 전의 질소 기체 퍼징시간보다 더 길게 하여 상기 유기층 상에 ALD를 이용하여 무기층을 증착하는 단계; 및
- (c) 상기 (a) 및 (b) 단계를 진행한 다음, 상기 (a)와 (b) 단계를 n회 (n=0 내지 200의 정수) 반복하는 단계.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 (a) 단계는 iCVD 반응기에 기판을 위치시키고, 개시제의 존재 하에 상기 기판 상에 단량체를 공급하여 중합체를 형성시키는 것을 특징으로 하는 태양전지용 유무기 복합 봉지막의 제조방법.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 단량체는 비닐기(vinyl group)를 2개 이상 포함하는 화합물이고, 1,3,5-트리비닐-1,3,5-트리메틸시클로트리실록산, 2,4,6,8-테트라메틸-2,4,6,8-테트라비닐시클로테트라실록산 및 1,3-디에테닐-1,1,3,3-테트라메틸-디실록산으로 구성된 군에서 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 태양전지용 유무기 복합 봉지막의 제조방법.

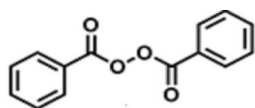
청구항 4

제2항에 있어서, 상기 (a) 단계에서 기판의 온도를 25~40 °C, 반응기내 압력을 200~400mTorr로 유지하면서 20분 이상 수행하는 것을 특징으로 하는 태양전지용 유무기 복합 봉지막의 제조방법.

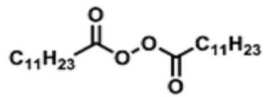
청구항 5

제2항에 있어서, 상기 개시제는 화학식 1 내지 화학식 5의 과옥사이드(peroxide) 화합물 및 벤조페논(benzophenone) 화합물로 구성된 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 태양전지용 유무기 복합 봉지막의 제조방법.

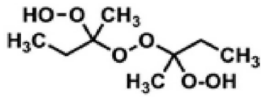
[화학식 1]



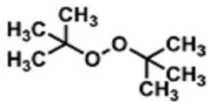
[화학식 2]



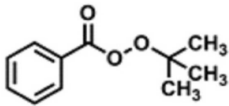
[화학식 3]



[화학식 4]



[화학식 5]



청구항 6

제1항에 있어서, 상기 무기층은 Al, Zr, Ti, Hf, In, Sn, Zn, Ce 및 Si로 구성된 군에서 선택되는 하나 이상의 금속 산화물 또는 질화물인 것을 특징으로 하는 태양전지용 유기 복합 봉지막의 제조방법.

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

발명의 설명

기술 분야

- [0001] 본 발명은 태양전지용 유무기 복합 봉지막의 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 개시제를 사용한 화학기상증착(iCVD)와 원자층 증착(ALD)의 교차 공정을 통하여 제조한 유무기 복합 봉지막을 페로브스카이트 태양전지와 같은 소자에 적용하여 소자의 성능 저하 없이 수분 안정성 및 장기 수명을 향상시킬 수 있는 태양전지용 유무기 복합 봉지막의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

- [0003] 태양전지(Solar Cell)는 태양광을 직접 전기로 변환시키는 태양광발전의 핵심소자로서, 현재 가정은 물론 우주에 이르기까지 전원공급용으로 광범위하게 활용되고 있다. 최근에는 항공, 기상, 통신분야에 이르기까지 사용되고 있으며, 태양광 자동차, 태양광 에어컨 등도 주목받고 있다.
- [0004] 이러한 태양전지는 주로 실리콘 반도체를 이용하고 있으나, 고순도 실리콘 반도체의 원자재 가격 및 이를 이용한 태양전지 셀 제조공정의 복잡성으로 인해 발전단가가 높다는 문제점이 있다. 즉, 종래의 화석연료에 의한 발전단가보다 3~10배 높기 때문에 각국 정부의 보조에 의해서 시장이 성장하고 있다는 한계를 안고 있다. 이러한 이유로 실리콘을 사용하지 않는 태양전지의 연구개발이 활성화되었고, 1990년대부터는 유기반도체 소재인 염료를 이용한 염료감응형 태양전지(Dye-Sensitized Solar Cell; DSSC)와 전도성 고분자를 이용한 고분자태양전지(Polymer Solar Cell)가 본격적으로 연구되기 시작하였다. 이러한 DSSC와 고분자태양전지와 같은 유기반도체 기반 태양전지가 학계와 산업계의 많은 노력에도 불구하고 사업화 단계에까지 이르지 못하였으나, 최근 DSSC와 고분자태양전지의 장점을 융합한 페로브스카이트 태양전지(perovskite solar cell, PSC)의 출현에 의해 차세대 태양전지에 대한 기대감이 한층 높아지고 있는 상황이다.
- [0005] 페로브스카이트 태양전지는 종래 DSSC와 고분자 태양전지의 융합형 태양전지로서, DSSC와 같이 액체 전해질을 사용하지 않아서 신뢰성이 개선되었으며, 페로브스카이트의 광학적 우수성으로 인해 고효율이 가능한 태양전지이며 최근 공정개선, 소재개선 및 구조개선을 통하여 지속적으로 효율이 향상되고 있다. 이와 같은 페로브스카이트 태양전지는 기판, 제1전극, 블로킹층(blocking layer), N형반도체(금속산화물)와 P형반도체(페로브스카이트)로 구성된 광활성층, 정공수송층 및 제2전극으로 구성된다.
- [0006] 페로브스카이트 태양전지는 최근 효율의 급격한 증가와 공정상의 가격 경쟁력을 갖추어 추후 실리콘 태양전지의 대체제로 거론되고 있다. 하지만, 안정성 문제로 인하여 상용화가 지연되고 있고, 특히 수분에 대한 안정성 확보가 시급한 실정이다.
- [0008] 한편, 봉지막은 수분 또는 산소 등의 외부적 요인에 민감한 소자 또는 장치 등을 보호하기 위하여 사용될 수 있다. 봉지막에 의하여 보호될 수 있는 소자 또는 장치에는, 예를 들면, 유기전자장치, 태양전지 또는 리튬이차전지 등과 같은 이차전지 등이 있다.
- [0009] 수분 또는 산소에 의한 손상을 방지하기 위해, 종래에는 금속 재질의 캔이나 컵 형태로 제작된 용기 또는 유리나 플라스틱 등으로 이루어진 봉지 기판을 소자가 형성된 기판과 대향되도록 배치한 후 에폭시와 같은 실런트로 밀봉시켰다. 그러나 이와 같이 용기나 봉지 기판을 사용하는 봉지 기술은 두께가 얇거나 플렉서블한 반도체 소자에는 적용이 어려운 단점이 있다. 이에 두께가 얇거나 플렉서블한 반도체 소자의 밀봉을 위한 박막 봉지 기술 및 봉지막이 요구되고 있다.
- [0010] 유기 전계 발광 소자를 포함하는 유기물 기반의 소자는 대기 중 기체들, 특히 수분 또는 산소에 매우 취약하고, 열에 대해서도 내구성이 약하여 철저한 봉지 공정이 요구된다. 만약, 유기물 소자 제작 과정에서 적절한 봉지 공정이 수반되지 않는 경우에는 유기물 소자의 수명이 급격하게 저하되고, 유기물 소자 내 흑점(dark spot)이 형성되어 제품의 결함으로 이어질 수 있다. 반대로 유기물 소자 제작 과정에서 적절한 봉지 공정이 수반된 경우에는 유기물 소자의 신뢰성을 확보할 수 있어 고품질 유기물 소자 생산이 가능해 질 수 있다.
- [0011] 통상적으로 이러한 봉지 과정으로서 크게 두 종류의 방식이 사용되고 있다. 첫째, 유리나 금속의 덮개 내에 흡습제(getter)를 부착한 후, 상기 덮개를 낮은 투수성을 갖는 접착제를 이용하여 유기물 소자에 부착하는 덮개 방식이 있고, 둘째, 여러 종류의 막(film)을 적층하여 상기 적층된 막을 유기물 소자에 부착하거나, 유기물 소자 위에 상기 적층된 막을 직접 증착하는 박막 방식(thin-film encapsulation, TFE)이 있다. 박막 방식은 PSC 봉지화를 위한 대안적인 후보 기술 중 하나로 간주될 수 있다. TFE에서 무기 층이 주로 베리어 성능을 담당하는

반면, 유기층은 취성(brittle) 무기 층의 계면 응력을 방출함으로써 베리어 막의 유연성을 향상시키는 무기 및 유기 다층의 교대 적층으로 구성된다(J. D. Affinito et al., *Thin Solid Films* 1996, 290, 63; J.-S. Park et al., *Semicond. Sci. Technol.* 2011, 26, 034001; P. E. Burrows et al., *Displays* 2001, 22, 65; S.-W. Seo et al., *Appl. Phys. Lett.* 2013, 102, 161908).

[0012] 이 중 상기 박막 방식에 사용되는 막은 우수한 산소 차단 및 수증기 차단 특성을 갖는 물질(SiO_x , SiN_x , SiO_xN_y 및 Al_xO_y)들이 주로 사용되고, 상기 막의 증착을 위하여 화학기상증착(chemical vapor deposition, CVD) 방법 및 플라즈마 촉진 화학증착(plasma enhanced chemical vapor deposition, PECVD) 방법들이 이용된다.

[0013] 그러나 단독 무기 박막은 대기 중의 기체로부터 소자를 보호하는데 충분치 못하여 상기 유기물 소자의 투습률(Water Vapor Transmittance Rate, WVTR) 및 상기 유기물 소자의 투산소율(Oxygen Transmittance Rate, OTR)을 낮추는 데는 한계가 있다.

[0014] 따라서 무기 박막을 단일막으로 제조하기보다는, 적어도 5회 이상의 반복적 유-무기막이 적층된 봉지막을 이용하고 있는 실정이다. 다만, 종래의 유-무기 방지막 제조방법은 균일한 박막을 형성시키는데 한계가 있고, 계면 간 접착력이 약해 여전히 문제점이 존재하였다. 또한, 종래의 액상 기반 유기 박막 증착법의 경우에는 별도의 용매(solvent)를 사용하였기에 액상 기반 유기 박막 증착법으로 제조된 유기물 소자는 상기 용매로 인한 소자 손상을 일으킬 수 있는 문제가 있었다. 그리고 종래의 무기 박막 증착법들은 공정 온도가 높거나 플라즈마를 이용해서 상기 유기물 소자의 성능을 저해하는 경우도 있었다.

[0015] 무기층 사이에 유기층을 삽입하는 것도 침투하는 수분 및 산소 증기의 경로가 길어져 베리어 필름의 베리어 특성이 효과적으로 향상된다(G. L. Graff et al., *J. Appl. Phys.* 2004, 96, 1840; B. J. Kim et al., *J. Appl. Polym. Sci.* 2014, 131, 40974; B. J. Kim et al., *Adv. Eng. Mater.* 2017, 19, 160081). TFE의 수증기 투과율(water vapor transmission rate, WVTR)이 최대 $5 \mu\text{m}$ 미만의 전체 두께를 유지하면서 최대 $10^{-6} \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ 에 도달할 수 있어 봉지화 방법이 플렉서블 장치 응용 분야에 적합하다는 것을 알 수 있다. 사실 이 방법은 OLEDs와 유기태양전지(organic solar cells, OSCs)에서 집중적으로 연구되어왔다(R.-P. Xu et al., *J. Mater. Chem. C* 2016, 4, 9116; N. Kim et al., *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 2012, 101, 140).

[0016] 이러한 유리한 특성에도 불구하고, 무기층의 증착 동안 PSC에 대한 잠재적 손상에 기인한 TFE의 체계적인 적용에 대하여 많이 연구되고 있지 않은 실정이다. TFE를 제조하기 위해, 플라즈마 강화 화학 물질 증착, 스퍼터링 및 원자층 증착(atomic layer deposition, ALD)이 선택되었다. 그러나 이러한 방법은 일반적으로 반응성이 높은 플라즈마 또는 적어도 90°C 이상의 온도의 높은 에너지 투입을 수반하며, 이로써 PSC 성능이 심각하게 저하될 수 있다. 당면한 과제는 무기물 증착에서의 에너지 입력이 TFE의 베리어 성능과 밀접한 관련이 있다는 사실에 있다. 일반적으로, 무기층 증착은 증착 온도에 크게 영향을 받는다. 예를 들어 ALD에서 공정 온도를 낮추면 TFE의 WVTR 성능이 저하된다(M. H. Tseng et al., *Nanotechnology* 2016, 27, 7). 따라서 무기 층을 증착하는 동안에 PSC 손상을 최소화하면서 TFE의 베리어 성능을 극대화할 수 있는 새로운 방법을 개발할 필요가 있다.

[0018] 이에, 본 발명자들은 상기 문제점을 해결하기 위하여 예의 노력한 결과, 개시제를 사용한 화학기상증착(iCVD) 및 원자층 증착(ALD)을 이용하여 태양전지용 유무기 복합 봉지막을 제조할 경우, 성능 저하 없이 페로브스카이트 태양전지의 수분 안정성 및 장기 안정성을 확보할 수 있는 것을 확인하고, 본 발명을 완성하게 되었다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0020] 본 발명의 목적은 iCVD 및 ALD를 이용하여 태양전지용 유무기 복합 봉지막을 제조함으로써 페로브스카이트 태양전지의 성능 저하 없이 우수한 수분 안정성 및 장기 안정성을 가진 태양전지용 유무기 복합 봉지막을 제조하는 방법을 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

[0022] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 (a) 기판 상에 iCVD를 이용하여 유기층을 증착하는 단계; (b) 상기 유기층 상에 ALD를 이용하여 무기층을 증착하는 단계 및 (c) 상기 (a) 및 (b) 단계를 진행한 다음, 상기 (a)와 (b) 단계를 n 회 ($n=0$ 내지 200의 정수) 반복하는 단계를 포함하는 개시제를 사용한 화학기상증착(iCVD) 및 원자층 증착(ALD)을 이용한 태양전지용 유무기 복합 봉지막의 제조방법을 제공한다.

[0024] 본 발명은 또한, 상기 방법으로 제조되고, 기판 위에 중합체로 구성된 유기층이 50~1000 nm 두께로 증착되고 그 상부에 무기층이 10~30 nm 두께로 증착된 유기/무기층이 1~200층으로 구성되어 있으며, 전체 막의 두께가 500~1500 nm인 것을 특징으로 하는 태양전지용 유기/무기 복합 봉지막 및 이를 포함하는 태양전지를 제공한다.

발명의 효과

[0026] 본 발명에 따라 iCVD-ALD 교차 공정을 통하여 우수한 봉지 특성, 광학 특성, 평탄도, 유연성 및 발수 표면 특성이 우수한 유기/무기 복합 봉지막을 제조할 수 있고, 이를 태양전지, 특히 페로브스카이트 태양전지에 적용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0028] 도 1은 본 발명에 따라 iCVD와 ALD를 이용하여 태양전지용 유기/무기 복합 봉지막을 제조하는 과정을 개략적으로 도시한 공정 모식도이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 pV3D3와 Al_2O_3 의 유기/무기 복합 봉지막의 SEM 사진(왼쪽)이고, 유기/무기 복합 봉지막을 포함한 PSC 소자의 단면도이다(오른쪽).

도 3은 본 발명의 일 실시예에서 a) H_2O 투입 및 15초 동안 N_2 퍼지한 후에 기판 온도에 대한 ALD Al_2O_3 의 WVTR를 도시한 그래프이고, b) 60 °C의 고정된 기판온도에서 H_2O 투입 및 N_2 퍼지 시간에 대한 WVTR의 의존성을 도시한 그래프이며, c) 60 °C ALD에 의해 증착된 Al_2O_3 의 사이클당 성장한 두께를 도시한 그래프이고, d) 1-4dyad 유기/무기 다층 TFE의 WVTR 및 지연시간(lag time)을 도시한 그래프이다.

도 4는 60 및 90 °C ALD 공정 후 HTM에 따른 PSC의 표준화된 PCE를 나타낸 그래프이다.

도 5는 본 발명의 일 실시예에 따라 유기/무기 복합 봉지막이 적용된 PSC에서 (a) 다양한 조건에 노출된 PSC의 PCE를 도시한 그래프이고, (b) 100 nm 두께의 pV3D3 및 21.5 nm 두께의 60 °C 처리된 Al_2O_3 로 봉지화하기 전후의 PSC의 전류 밀도(J)-적용된 전압(V)특성 그래프이며, (c) 봉지화된 PSC의 단면 SEM 이미지이고, (d) 봉지화 전후의 28개의 PSC 샘플의 PCE 분포를 도시한 그래프이다.

도 6은 (a) 본 발명의 일 실시예에 따라 다층 유기/무기 복합 봉지막의 1-4층으로 봉지화된 PSC에서 50 °C, 50% RH의 가속 조건 하에서의 저장수명을 나타낸 그래프이고, (b) 초기 PSC의 $J-V$ 특성 및 (c) 4층으로 봉지화된 PSC의 역방향 스캔을 통한 시간 경과에 따른 $J-V$ 특성을 도시한 그래프이다.

도 7은 (a) 60 °C의 공정 온도에서 물 주입 후 퍼지 시간 15s 및 45s 동안 증착된 Al_2O_3 의 밀도 및 거칠기 측정을 위한 XRR 스펙트럼(검정색) 및 그래프(빨간색)를 도시한 도면이고, (b) 60 °C Al_2O_3 의 XPS 스펙트럼을 도시한 그래프이다.

도 8은 (a) 기판 온도가 90 °C 및 60 °C인 ALD 200 사이클의 Al_2O_3 의 패시베이션 전후의 PSC의 $J-V$ 특성을 도시한 도면이고 (b) ALD 전구체를 주입하지 않은 N_2 캐리어 가스로 60 °C에서 처리 전후의 PSC의 $J-V$ 특성을 도시한 도면이며, (c) TMA에 노출된 전후의 PSC의 $J-V$ 곡선 및 (d) H_2O 에 노출 전후의 PSC의 $J-V$ 곡선이다.

도 9는 (a) iCVD 공정 전후의 $J-V$ 곡선을 도시한 도면이고, (b) 베어(bare) PSC 및 (c) 800 nm-pV3D3 층을 가진 패시베이션된 PSC 상의 Au, PTAA 및 FTO의 계면의 SEM 이미지이다.

도 10은 봉지화 후 분해된 PSC의 사진이다.

도 11은 본 발명의 일 실시예와 종래의 PSC 셀의 PCE와 유효기간을 비교한 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0029] 다른 식으로 정의되지 않는 한, 본 명세서에서 사용된 모든 기술적 및 과학적 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 숙련된 전문가에 의해서 통상적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 갖는다. 일반적으로, 본 명세서에서 사용된 명명법은 본 기술 분야에서 잘 알려져 있고 통상적으로 사용되는 것이다.

[0031] 본 발명에서는 화학기상증착법을 이용하여 공중합체 고분자 절연막을 제조하여 고분자 박막 내부의 다양한 작용기를 손쉽게 도입하고 조절할 수 있다. iCVD를 통해 전자주개(electron donating) 작용기를 도입하여 그 구성에

따라서 고분자 절연막의 내부 전하농도를 조절할 수 있으며, 특히, 공중합체 절연막의 두께가 20 nm 이하의 매우 얇은 두께에서도 우수한 절연특성을 나타내어 저전압 구동 소자를 위한 게이트 절연막으로 적합한 것을 확인하였다. 또한, 더 나아가 동일 공정을 이용하여 무기성 고분자를 이용하여 수 nm의 표면처리를 한 결과, 절연막의 표면 성질을 동일하게 함으로써 이동성(mobility)은 그대로 유지하면서 절연막 내부의 전하량을 조절함으로써 문턱전압을 조절할 수 있는 것을 확인하였다.

- [0033] 따라서, 본 발명은 일 관점에서, (a) 기판 상에 iCVD를 이용하여 유기층을 증착하는 단계; (b) 상기 유기층 상에 ALD를 이용하여 무기층을 증착하는 단계 및 (c) 상기 (a) 및 (b) 단계를 진행한 다음, 상기 (a)와 (b) 단계를 n회 (n=0 내지 200의 정수) 반복하는 단계를 포함하는 개시제를 사용한 화학기상증착(iCVD) 및 원자층 증착(ALD)을 이용한 태양전지용 유무기 복합 봉지막의 제조방법에 관한 것이다.
- [0035] 도 1은 본 발명에 따라 iCVD와 ALD를 이용하여 태양전지용 유무기 복합 봉지막을 제조하는 과정을 개략적으로 도시한 공정 모식도이다. iCVD-ALD 교차 공정을 통하여 우수한 봉지 특성, 광학 특성, 평탄도, 유연성 및 발수 표면 특성이 우수한 유무기 복합막을 제작할 수 있다.
- [0036] 본 발명에 있어서, iCVD와 ALD를 1~200회 반복될 수 있으며, 바람직하게는 1~10회, 더욱 바람직하게는 1~4회 반복될 수 있다.
- [0037] 본 발명에 따른 유무기 복합막에서 iCVD를 이용하여 유기층을 제조할 수 있다((a) 단계).
- [0038] iCVD 공정은 균일하고 매우 투명한 여러 종류(약 60개의 물질)의 고분자 박막을 기판의 손상 없이 증착할 수 있다. 용매를 사용하지 않는 상온(10~40 °C) 공정이기때 폐로브스카이트의 활성층에 손상을 주지 않으면서 봉지막의 증착이 가능하다. 기존의 액상 공정은 용매에 의한 손상을 야기할 수 있고, 기존의 기상 공정은 열에 의한 손상을 야기하기 때문이다.
- [0039] 상기 (a) 단계는 iCVD 반응기에 기판을 위치시키고, 개시제의 존재 하에 상기 기판 상에 단량체를 공급하여 중합체를 형성시킬 수 있다.
- [0040] 상기 기판은 특별히 제한되지 않으나, 이용목적에 따라서, 유리, 금속, 금속산화물, 목재, 종이, 섬유, 플라스틱, 고무, 피혁, 실리콘 웨이퍼 등을 이용할 수 있다. 상기 플라스틱으로는 폴리에틸렌(polyethylene, PE), 폴리프로필렌(polypropylene, PP), 폴리스티렌(polystyrene, PS), 폴리에틸렌 테레프탈레이트(polyethylene terephthalate, PET), 폴리아미드(polyamides, PA), 폴리에스터(polyester, PES), 폴리염화비닐(polyvinyl chloride, PVC), 폴리우레탄(polyurethanes, PU), 폴리카보네이트(polycarbonate, PC), 폴리염화비닐리덴(polyvinylidene chloride, PVDC), 폴리테트라플루오르에틸렌(polytetrafluoroethylene, PTFE), 폴리테트라에테르케톤(polyetheretherketone, PEEK), 폴리테트라에테르이미드(polyetherimide, PEI) 등을 사용할 수 있다.
- [0041] 본 발명에 있어서, 단량체는 비닐기(vinyl group)를 2개 이상 포함할 수 있으며, 1,3,5-트리비닐-1,3,5-트리메틸시클로트리실록산(1,3,5-trivinyl-1,3,5-trimethyl cyclotrisiloxane; V3D3), 2,4,6,8-테트라메틸-2,4,6,8-테트라비닐시클로테트라실록산 및 1,3-디에테닐-1,1,3,3-테트라메틸-디실록산으로 구성된 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있으며, 바람직하게는 1,3,5-트리비닐-1,3,5-트리메틸시클로트리실록산(1,3,5-trivinyl-1,3,5-trimethyl cyclotrisiloxane; V3D3)을 사용하나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0042] iCVD 공정을 이용하여 단량체와 개시제의 도입유량을 조절하면 다양한 조성을 갖는 공중합체를 만들 수 있다. 상기 단량체:개시제의 투입속도는 1~20:1~20일 수 있다.
- [0043] 본 발명에서 이용되는 개시제를 사용하는 화학기상증착 반응기(iCVD)는 기상의 개시제(initiator)를 라디칼(radical)로 분해하여 단량체의 중합을 일으키는 장치이다. 개시제로는 tert-부틸 퍼옥사이드(tert-butyl peroxide, TBPO)와 같은 과산화물(peroxide)이 주로 사용되는데, 이 물질은 110 °C 정도의 끓는점을 갖는 휘발성 물질로서, 약 150 °C 전후에서 열분해를 하게 된다. 상기 개시제로 tert-부틸 퍼옥사이드와 같이 열에 의해 분해되어 라디칼을 형성하는 것 말고도, UV와 같은 빛에 의해서도 분해되어 라디칼을 형성하는 벤조페논(benzophenone) 등을 이용할 수도 있다.
- [0044] iCVD 공정은 가열된 필라멘트 열원이나 UV 등의 에너지 공급으로 박막의 증착이 일어나기 때문에 기존의 무기박막 증착용 CVD 공정과 크게 다를 것이 없어 보이지만, iCVD 공정은 200 °C 에서 350 °C 사이의 낮은 필라멘트 온도에서 공정이 이루어지며, 중합체 박막이 증착되는 기판 표면의 온도가 10~50 °C로 낮게 유지될 수 있다. 이런 낮은 표면 온도로 인해, iCVD는 종이나 옷감 같은 기계적 화학적 충격에 약한 여러 기판 위에 중합체 박막을 입히는 데에 유용하게 쓰일 수 있다. 그리고, 50 mTorr에서 1000 mTorr 사이의 진공상태에서 공정이 이루어지기

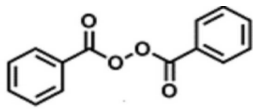
때문에 고진공 장비가 필요하지 않으며, 단량체와 개시제의 양은 주입밸브에서 조절된다.

[0045] 본 발명에 의한 중합체의 iCVD 증착에서 단량체 & 개시제의 투입속도, 증착기 압력 그리고 기판 온도 등이 iCVD 고분자 증착에 변수로 작용한다.

[0046] 상기 (a) 단계에서 기판의 온도를 25~50 ℃, 바람직하게는 25~40 ℃, 반응기내 압력을 300~600 mTorr로 유지하며 수행할 수 있다. 이때, 상기 기판의 온도가 25 ℃ 미만인 경우 흐릿(foggy)하게 증착될 수 있고, 50 ℃를 초과할 경우 증착속도가 느려지는 문제가 있으며, 상기 반응기내 챔버의 압력이 300 mTorr 미만이거나 600 mTorr를 초과할 경우 증착이 이루어지지 않거나 증착속도가 느려지는 문제가 있다. 그리고, 상기 증착시간은 증착 두께와 관련이 있으므로, 절연막의 목표 두께에 따라 증착시간을 조절할 수 있으며, 증착시간은 20분 이상일 수 있다.

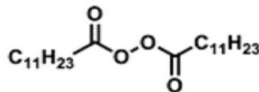
[0047] 상기 개시제는 화학식 1 내지 화학식 5중에서 선택되는 퍼옥사이드(peroxide) 계열 화합물을 사용할 수 있으며, 바람직하게는 화학식 4의 tert-부틸퍼옥사이드를 사용할 수 있다. 또한, UV와 같은 빛에 의해서도 분해되어 라디칼을 형성하는 벤조페논(benzophenone) 등도 사용할 수 있지만 이에 국한되는 것은 아니다.

[0048] [화학식 3]



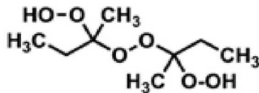
[0049]

[0050] [화학식 4]



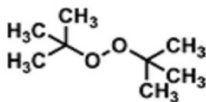
[0051]

[0052] [화학식 5]



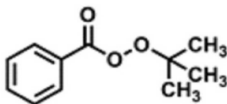
[0053]

[0054] [화학식 6]



[0055]

[0056] [화학식 7]



[0057]

[0059] iCVD의 증착시간을 늘려 절연막 두께를 증가시킬 수 있으며, 보통 두께가 증가하면 절연특성 또한 우수하다. 그러나 저전압 구동을 위해서 얇은 두께를 가진 절연특성이 우수한 박막이 필요한데, 이를 제조하는 것이 어렵다.

[0061] 본 발명에 따른 유기물 복합막에서 유기층 상에 ALD를 이용하여 무기층을 제조할 수 있다((b) 단계).

[0062] 여기서 ALD는 기상에서 분자의 흡착과 치환을 통해 미세층간의 증착을 가능하게 한다. 상기 무기층은 Al, Zr, Ti, Hf, In, Sn, Zn, Ce 및 Si로 구성된 군에서 선택되는 하나 이상의 금속 산화물 또는 질화물일 수 있으며, 바람직하게는 비결정 알루미늄 산화물(Al_xO_y)이나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0063] 구체적으로 산화알루미늄(Al_2O_3)을 포함하는 무기층의 증착을 예를 들어 설명하자면, 먼저 트리메틸 알루미늄(trimethylaluminium, TMA)를 원자층 증착기 챔버 내의 웨이퍼에 흡착시켜 단원자층을 만들고, 트리메틸알루미늄을 질소 기체로 퍼지(purge)한다, 또한 물을 상기 원자층 증착기 챔버 내의 트리메틸알루미늄과 반응시켜 원

자층의 막을 성장시킨다. 상기 공정은 무기층의 두께에 따라 반복될 수 있다. 여기서 무기층의 두께는 유기층의 1/10 수준으로 40 nm 이하로 증착될 수 있다.

[0064] 본 발명에 있어서, 상기 (b) 단계를 40~90 °C의 온도에서 수행할 수 있으며, 바람직하게는 50~60 °C의 온도에서 수행할 수 있다.

[0065] 상기 온도 범위에서 장치의 성능 저하 없이 높은 베리어 성능 및 수분 안정성 또한 확보할 수 있다. ALD 공정에서 흡착된 Al_2O_3 반응종의 반응에 의해 무기막이 형성되기 때문에 기판 온도를 낮추면 반응속도가 느려지고 흡착이 촉진된다. Al_2O_3 를 ALD로 증착하기 위해 트리메틸알루미늄(TMA)과 H_2O 를 교대로 주입하면, H_2O 의 수산기가 TMA의 메틸기와 기판 표면에서 반응하여 Al_2O_3 막을 형성한다. 공정 온도를 낮출 경우 반응하지 않은 잔류물을 생성하기 위해 TMA와 H_2O 사이의 반응을 상당히 방해하며 결과적으로 ALD Al_2O_3 막에 결함을 발생시킨다. 따라서, 낮은 공정온도에서 제조된 ALD Al_2O_3 막의 증가된 결함밀도는 수증기에 대해 높은 막투과성을 가질 수 있다. 이와 같은 점을 감안하여 본 발명에 의한 온도 범위에서 성능 저하 없이 페로브스카이트 태양전지의 수분 안정성을 확보할 수 있다.

[0066] 본 발명에 의한 저온 ALD 공정을 통한 페로브스카이트 소자의 봉지 공정은 100 °C 이상의 온도에서 진행되는 ALD를 저온에서 최적화하여 소자의 열 손상을 방지하여 성능 저하를 최소화할 수 있다.

[0067] 상기 (b) 단계는 원자층 증착기 챔버 내에서 무기막 전구체를 상기 유기층이 형성된 기판 상에 흡착시켜 원자층을 형성시키고 상기 무기막 전구체를 질소 기체로 퍼징한 다음, 물을 상기 무기막 전구체와 반응시켜 원자층 막을 성장시켜 무기층을 증착시킬 수 있다.

[0068] 또한, 질소 기체의 퍼지 시간은 10~120sec일 수 있으며, 바람직하게는 15~45sec일 수 있다.

[0070] 무기막 제조용 전구체 화합물로서는 알킬알루미늄 및 알루미늄 알콕사이드(alkoxide) 화합물이 주로 사용된다. 알루미늄 알콕사이드는 $Al(OR)_3$ (R=alkyl)로 표기되는 화합물로서 상온에서 수분과 접촉시 폭발적 인화성은 없으나 단점으로는 대부분의 화합물이 상온에서 고체로 존재하거나 액체라 하더라도 증기압이 낮기 때문에 증착조건에서 고온가열이 요구되어 화합물의 분해가 발생하거나 또는 화합물의 배관 내 응축 현상으로 인한 증착 공정의 재현성에 문제를 가지고 있다. 대표적인 알콕사이드 계열 화합물로 알루미늄 이소프로폭사이드(aluminum isopropoxide, $Al(Oi-C_3H_7)_3$)가 사용된다. 이에 반해 알킬알루미늄 화합물은 대부분 상온에서 수분과 접촉시 폭발적 인화성을 지니며 수분에 민감함에 따라 반도체 공정에서 단점인 파티클(particle)이라는 오염을 발생시키기도 한다. 이러한 단점에도 불구하고 대표적 알킬계열 화합물로 트리메틸알루미늄(TMA; $Al(CH_3)_3$)은 DRAM 등 반도체 양산 공정에 Al_2O_3 CVD/ALD용 전구체 화합물로 사용하고 있다. 화합물 TMA는 상온에서 매우 높은 증기압을 가지고 있으며 상업적으로 널리 알려진 열 안정성이 뛰어난 액체 전구체이다. TMA와 같은 알킬알루미늄 화합물의 특성을 유지하면서 수분에 대한 민감도를 억제함으로써 폭발적 인화성을 억제하는 화합물로는 MPTMA, EPPTEA 및 EPPDMAH 등이 있다. 이들 화합물은 알킬알루미늄의 전자 부족반응성 Al 금속 중심에 헤테로사이클릭아민(MP, EPP 등)의 비공유 전자쌍을 제공하여 배위공유결합을 형성함으로써 Al 금속 중심의 전자 결핍을 해소하여 수분에 대한 민감도를 억제시킬 수 있다.

[0071] 또한, 본 발명은 다른 관점에서 상기 방법으로 제조되고, 기판 위에 중합체로 구성된 유기층이 50~1000 nm 두께로 증착되고, 그 상부에 무기층이 10~30 nm 두께로 증착된 유무기층이 1~200층으로 구성되어 있고, 전체 막의 두께가 500~1500 nm인 것을 특징으로 하는 태양전지용 유무기 복합 봉지막 및 이를 포함하는 태양전지에 관한 것이다.

[0072] 또한, 본 발명은 바람직한 일 실시예로서 상기 방법으로 제조되고, 기판 위에 1,3,5-트리비닐-1,3,5-트리메틸시클로트리실록산 중합체로 구성된 유기층이 100~800 nm 두께로 증착되고, 그 상부에 트리메틸알루미늄 무기층이 20~25 nm 두께로 증착된 유무기층이 1~10층, 바람직하게는 2~10층으로 구성되어 있고, 전체 막의 두께가 800~1200 nm인 것을 특징으로 하는 태양전지용 유무기 복합 봉지막 및 이를 포함하는 태양전지를 제공한다.

[0073] 본 발명에 있어서, 바람직하게는 상기 태양전지는 페로브스카이트 태양전지일 수 있다.

[0075] 도 2에 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 pV3D3와 Al_2O_3 의 유무기 복합 봉지막의 SEM 사진(왼쪽)을 나타내고, 상기 유무기 복합 봉지막을 포함한 페로브스카이트 태양전지 소자의 단면도를 도시하였다(오른쪽).

- [0076] 본 발명에서는 ALD 공정과 iCVD에 의해 제조된 우수한 베리어 특성을 갖는 유무기 다층 TFE 시스템을 제조한다. Al_2O_3 무기층 및 pV3D3 유기층의 쌓은 dyad로 표시하였다. 3-dyad 유무기 다층 TFE의 WVTR은 38 °C 및 90% RH의 가속 조건 하에서 $10^{-4} \text{ gm}^{-2} \text{ d}^{-1}$ 정도였다. 본 발명에서는 습기가 많은 환경(도 2)에 대한 장기간 안정성을 향상시키기 위해 iCVD 및 ALD 공정을 사용하여 다층 TFE를 PSC 봉지화에 적용한다. iCVD 공정은 양성 과정으로 인해 PSC의 봉지화에 적합하다고 판단된다. 본 발명에서는 TFE의 베리어 성능을 ALD 공정의 온도 및 시간의 함수로 확인하고, 소자 성능의 저하를 최소화하기 위해 iCVD 및 ALD 공정 조건을 최적화한다. 결과적으로, PSC에 적합한 신뢰할 수 있는 봉지화 방법으로 다층 TFE를 채택하여 50 °C 및 50% RH의 가속 조건에서(300시간) 실질적으로 향상된 장기 안정성을 갖춘 PSC를 성공적으로 제조할 수 있다.
- [0078] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 예시하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되는 것으로 해석되지 않는 것은 당업계에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 자명할 것이다.
- [0080] [실시예]
- [0081] 실시예 1: 유무기 복합 봉지막의 제조
- [0082] 다층 유무기 복합 봉지막은 iCVD 및 ALD를 통해 각각 유기 및 무기층을 교대로 증착하여 제작하였다. iCVD 공정 동안, 1,3,5-트리메틸-1,3,5-트리비닐시클로트리실록산(1,3,5-trimethyl-1,3,5-trivinylcyclotrisiloxane, V3D3, Gelest, 95%) 및 tert-부틸퍼옥사이드(TBPO, Aldrich, 98%)를 폴리(1,3,5-트리메틸-1,3,5-트리비닐시클로트리실록산)(pV3D3)을 증착시키는 단량체 및 개시제로 사용하였다. 단량체 및 개시제를 각각 40 °C 및 35 °C로 가열하고, 각각 분당 7 표준입방 센티미터(standard cubic centimeters per minute, sccm) 및 2.9 sccm의 유속으로 iCVD 반응기(Daeki Hi-Tech Co. Ltd)에 공급하였다. 공정 압력은 증착 동안 600mTorr로 유지되었다. 기판 온도를 40 °C로 유지하고, 필라멘트를 140 °C로 가열하였다.
- [0083] Al_2O_3 막은 ALD를 통해 증착하였다(S. M. George, *Chem. Rev.* 2010, 110, 111). TMA(99.9999 %, UP Chemical Co. Ltd.) 및 탈이온수를 ALD 챔버에 순차적으로 주입하였다. 단일 ALD 사이클은 0.5초 동안 TMA 펄스, 15초 동안 N_2 퍼징, 0.5초 동안 H_2O 펄스 및 15에서 60초 동안 N_2 퍼징으로 구성되어 있다. 초기 3사이클 동안, TMA는 2초 동안 주입하고 30초 동안 퍼지하여 핵 생성 단계를 가속하였다. 기본 압력은 40 mTorr 미만이었으며, 기판 온도를 60 °C에서 120 °C로 상승시키면서 진행하였다.
- [0084] TFE 내의 Al_2O_3 층의 ALD에 대해, 가장 높은 증착 온도는 일반적으로 가장 높은 베리어 성능을 확보하기 위해 장치가 손상되지 않는 한도에서 선택된다. 예를 들어, 100 °C까지 안정한 것으로 알려진 OLED의 봉지화에 대한 이전 연구에서 90 °C의 증착 온도가 선택되었다. 이전 연구에서 TFE를 직접 적용하여 OLED 안정성을 대폭 향상시켰으며 소자 열화는 거의 무시할 수 있었다. 그러나 유기 HTM 층을 사용하는 대부분의 PCS는 열에 취약하기 때문에(I. Hwang et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2015, 7, 17330) 무기층 증착을 위한 공정 온도를 더 낮추어야 한다. 이를 위해, TFE 내의 ALD Al_2O_3 층의 공정 온도가 변경되었고, 공정 온도를 변화시켜 무기질 막의 막질을 평가하였다. 도 3(a)는 기판 온도와 관련하여 21.5 nm 두께의 ALD Al_2O_3 막의 WVTR 변화를 나타낸 것이며, 이는 증착 온도를 감소시킴으로써 WVTR의 감소를 명백하게 보여준다. ALD 공정에서 흡착된 반응종의 반응에 의해 무기막이 형성되기 때문에 기판 온도를 낮추면 반응속도가 느려지고 흡착이 촉진된다(M. George, *Chem. Rev.* 2010, 110, 111). Al_2O_3 를 ALD로 증착하기 위해 트리메틸 알루미늄(TMA)과 H_2O 를 교대로 주입하면, H_2O 의 수산기가 TMA의 메틸기와 기판 표면에서 반응하여 Al_2O_3 막을 형성하였다. 감소된 공정 온도는 반응하지 않은 잔류물을 생성하기 위해 TMA와 H_2O 사이의 반응을 상당히 방해하며(V. Vandon, W. M. M. Kessels, *Appl. Phys. Lett.* 2016, 108, 011607), 결과적으로 ALD Al_2O_3 막에 결함을 발생시킨다(M. H. Tseng et al., *Nanotechnology* 2016, 27, 7; J. Meyer et al., *Appl. Phys. Lett.* 2009, 94, 233305). 따라서, 낮은 공정 온도에서 제조된 ALD Al_2O_3 막의 증가된 결함 밀도는 수증기에 대해 높은 막 투과성을 갖게 하였다. 90 °C에서 처리된 필름의 WVTR은 $10^{-3} \text{ gm}^{-2} \text{ d}^{-1}$ 의 수준으로 유지되는 반면 60 °C에서 처리된 필름의 WVTR은 $10^{-1} \text{ gm}^{-2} \text{ d}^{-1}$ 로 가파르게 상승한다는 것은 ALD 온도가 TFE의 베리어 성능에 많은 영향을 미친다는 것을 분명하게 보여준다(G. L. Graff, R. E. Williford, P. E. Burrows, *J. Appl. Phys.* 2004, 96, 1840).
- [0085] 그럼에도 불구하고 ALD 공정에서 저온 증착은 열에 민감한 장치를 손상시키지 않고 봉지화하는 데 필수적이다.

이 문제를 해결하기 위해, ALD 공정은 퍼지 시간을 충분히 길게 하여 TMA와 H₂O 사이의 완전한 반응을 보장하는 방법으로 수행되었다(M. H. Tseng et al., *Nanotechnology* 2016, 27, 7; S. M. George, *Chem. Rev.* 2010, 110, 111; V. Vandon et al., *Appl. Phys. Lett.* 2016, 108, 011607; J. Meyer et al., *Appl. Phys. Lett.* 2009, 94, 233305). 또한, 기판 상에 과도하게 H₂O이 흡착되는 것을 효율적으로 억제할 수 있다. 여기서, H₂O 주입 후의 퍼지시간을 길게 하여 ALD 반응물은 낮은 공정 온도에서도 서로 반응하기에 충분한 시간을 갖는다. 퍼지시간의 증가는 TFE의 WVTR에 직접적인 영향을 준다(도 3(b)). 15초의 제어 퍼지시간과 비교하여, 30초 이상의 퍼지시간의 증가는 1-dyad의 폴리(1,3,5-트리메틸-1,3,5-트리비닐시클로트리실록산)(pV3D3) (250 nm)/Al₂O₃(21.5 nm) TFE를 각각 iCVD 및 ALD에 의해 증착시켰다. 긴 제조 시간에도 불구하고 TFE의 공정 온도는 우수한 봉지화 성능을 유지하면서 60 °C까지 감소될 수 있다.

[0086] 충분한 퍼지 시간을 확보하기 위해 퍼지시간을 45초로 선택하고 XRR(X-ray Reflectometry)을 사용하여 필름 품질을 확인하여 도 7(a)에 나타내었다. 도 7(a) 아래의 표는 밀도 및 제곱 평균 제곱근 거칠기(root mean square roughness)이다. 퍼지시간이 45초인 Al₂O₃의 밀도는 2.8 gcm⁻³이었으며, 퍼지시간이 15초인 Al₂O₃(2.67 gcm⁻³, 도 7(a))의 밀도보다 약간 높았다. Al₂O₃의 결합밀도는 퍼지시간이 증가함에 따라 감소한다. ALD에서 증가된 정화 시간은 또한 감소된 표면 거칠기를 가져왔다.

[0087] 퍼지시간이 45초인 Al₂O₃ 박막의 사이클 당 성장은 1.10 Ås⁻¹이었고, 막 두께는 ALD 사이클에 비례하여 선형적으로 증가하였고(도 3(c)), ALD 모드에서 성장한 무기층과 CVD 형 막성장이 효과적으로 억제된다는 것을 나타낸다. 미반응 TMA의 양은 X-선 광전자 분광법(XPS) 분석에서 잔류 탄소 함량을 확인하여 모니터링 할 수 있다(도 7(b)). 도 7(b)의 아래 표에는 60 °C 및 90 °C에서 처리된 Al₂O₃의 각 원자(Al, O, C)의 퍼센트가 기재되어 있다. C의 2.3%만이 60 °C에서 처리된 Al₂O₃ 층에서 검출되었으며 이는 90°C ALD의 결과와 유사하며(B. J. Kim et al., *Adv. Eng. Mater.* 2017, 19, 1600819), 이는 TMA-H₂O 반응이 잔류 C 함량을 최소화하면서 충분히 반응했다는 것을 나타낸다. 60 °C에서 처리된 Al₂O₃ 층은 고온에서 증착된 최근 보고된 Al₂O₃ 기반 TFE와 비교할 수 없는 뛰어난 필름 품질을 유지할 수 있다(B. J. Kim et al., *Adv. Eng. Mater.* 2017, 19, 1600819; B. J. Kim et al., *Korean J. Chem. Eng.* 2017, 34, 892).

[0088] 도 3(a)와 같이 온도에 따라 Al₂O₃의 막질이 크게 좌우하지만, 도 3(b)와 같이 물 주입 후 질소 퍼지 시간을 조절하여 도 3(c) 및 도 3(d)와 같은 우수한 막질의 Al₂O₃을 얻을 수 있다.

[0090] 또한, iCVD pV3D3 층은, 반응물로서 H₂O를 사용하는 ALD 공정으로부터 수분민감성 기판을 보호하기 위한 임시 보호 층으로서 기능하는 Al₂O₃의 증착 전에 수분민감성 기판 상에 먼저 증착되었다는 점에 유의할 필요가 있다. IcVD pV3D3 층의 낮은 기판 온도(40 °C)와 같은 컨포멀 커버리지(conformal coverage) 특성 및 양호한 공정 조건은 또한 다음 층의 증착 동안 손상으로부터 기판을 패시베이션하는데 결정적인 도움이 된다(B. J. Kim et al., *J. Appl. Polym. Sci.* 2014, 131, 40974). 이와 관련하여, 제1 유기층의 두께는 효율적인 패시베이션을 달성하기 위해 800 nm로 상당히 두껍게 설정되었다.

[0091] 본 발명에서 저온(60 °C) ALD Al₂O₃와 iCVD pV3D3로 구성된 1-4dyads의 다층 TFE를 제작하였다. 상술한 바와 같이, 제1 유기 보호층을 800 nm로 설정하고, 제2 dyad 이상의 유기층의 두께는 100 nm로 유지하였다. Al₂O₃ 막은 21.5 nm 두께(200 사이클의 ALD)였다. 도 3(d)는 다층의 dyad 수에 따른 WVTR 및 지연시간을 나타내었다. 지연시간은 물 투과 속도가 정상 상태에 도달하는 데 필요한 시간을 의미한다(G. L. Graff et al., *J. Appl. Phys.* 2004, 96, 1840). dyad의 수가 증가함에 따라 차단성이 두드러지게 개선되었다. 지연시간의 향상 또한 현저하여 dyad의 수의 증가에 따라 WVTR의 개선이 감속되는 동안, dyad의 수에 따라 선형 비례 방식으로 현저하게 증가한다. Graff et al. 지연시간과는 달리 dyad의 수에 대한 WVTR의 약한 의존성을 기술하고 있다(G. L. Graff et al., *J. Appl. Phys.* 2004, 96, 1840). 4-dyad 다층 TFE의 경우, WVTR은 5.3x10⁻⁴ gm⁻²d⁻¹이었고 400 시간을 초과하는 지연시간은 38 °C 및 90% RH의 가속조건 하에서 평가하였다.

[0093] 봉지막의 성능 측정: 베리어 특성 측정- Ca 테스트

[0094] Ca 테스트를 사용하여 TFE의 베리어 특성을 계산하였다. 50 nm 두께의 Ca 막은 N₂가 채워진 글로브 박스에 설치

된 열 증발기(Daeki Hi-Tech Co. Ltd)를 통해 증착하였다. Ca(Junsei Chemical, 99.5 %)를 증착 속도 $1 \text{ \AA s}^{-1}$ 로 열 증발시켜 면적 $25 \text{ mm} \times 25 \text{ mm}$ 의 슬라이드 글라스에 증착시켰다. Ca 막의 면적은 $3 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$ 이고, 각 슬라이드 유리는 4개의 Ca 막을 포함한다. 4개의 샘플로부터 측정된 베리어 특성을 평균화하였다. Ca 필름에서 다층의 유기 복합 봉지막은 iCVD 및 ALD를 통해 증착되었다. 먼저, 800 nm 두께의 pV3D3 막을 Ca막 상에 증착하였다. 그 다음, Al_2O_3 막은 진술한 바와 같이 ALD 공정에 의해 증착하였다. 봉지화된 샘플을 $38 \text{ }^\circ\text{C}$ 및 90% RH의 가속 조건하에 항온 항습제(TM-EM-065, JEIO Tech)에 넣었다. 불투명한 Ca는 수증기 및 산소에 노출되면 산화되어 투명해지므로 산화된 영역을 모니터링하여 차단성을 시각화할 수 있다.

[0095] 산화된 영역을 디지털 카메라(Nikon P300)로 수집하고, ImageJ v1.46(국립 보건원)에 의해 분석하였다. 산화된 영역을 플롯함으로써 베리어 성질을 얻었다. WVTR은 수학적 식 1에 의하여 계산하였다(J. A. Bertrand et al., *J. Vac. Sci. Technol., A* 2013, 31, 01A122).

[0096] [수학적 식 1]

$$\text{WVTR}(\text{g m}^{-2} \text{ d}^{-1}) = n \cdot \delta_{\text{Ca}} \frac{M(\text{H}_2\text{O})}{M(\text{Ca})} \cdot h \cdot \frac{dA}{dt}$$

[0097]

[0098] 여기서 n은 물분자(n=2)와의 Ca 산화 반응의 몰 당량을 나타내고 δ_{Ca} 는 Ca 밀도(1.55 g cm^{-3})이다. 여기서, $M(\text{H}_2\text{O})$ 및 $M(\text{Ca})$ 는 각각 물 분자 및 Ca의 분자량이고, h는 Ca 막의 높이이고, dA/dt 는 Ca-산화된 영역 대 시간. 지연시간은 산화 구역 플롯 그래프의 x-절편이다.

[0099] WVTR은 수분 증기가 봉지막을 통과하는 속도($\text{g m}^{-2} \text{ day}^{-1}$)이고, 지연시간은 봉지막을 통해 투습이 처음 일어나는 시점(h)이다.

[0101] TFE 특성

[0102] Si(100)에서 성장한 200-사이클 Al_2O_3 막의 두께와 밀도를 XRR(SmartLab, RIGAKU)로 분석하였다. Al_2O_3 막의 원자 퍼센트는 XPS(K-Alpha, ThermoFisher Scientific)에 의해 얻었다. PSC상의 pV3D3 층의 표면 거칠기는 원자 현미경(AFM, NX-10, Park Systems)에 의해 조사되었다. 4-dyad 유기/무기 다층의 단면 이미지는 주사형 전자현미경(SEM, Magellan400, FEI)을 사용하여 얻었다.

[0104] 실시예 2: PSC 제조 및 성능 측정

[0105] FTO(Pilkington, TEC8) 기판 상에 $450 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 $20 \times 10^{-3} \text{ M}$ 의 티타늄 디이소프로폭시드비스(아세틸아세토네이트) 용액(Aldrich)을 사용하여 분무 열분해 증착을 이용하여 FTO와 정공 전도층 사이의 직접 접촉을 방지하여 60 nm 두께의 TiO_2 의 조밀한 차단층(b1- TiO_2)을 증착하였다. 100 nm 두께의 메조포러스 TiO_2 (TiO_2 나노입자: 평균입자 크기 = 50 nm ; 결정상 = 아나타제(anatase)) 필름을 수제 페이스트를 사용하여 b1- TiO_2 /FTO 기판 상에서 스핀 코팅하고, $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 1시간 동안 공기 중에서 소성하여 유기 부분을 제거하였다. 페로브스카이트 용액을 mp- TiO_2 /b1- TiO_2 /FTO 기판을 각각 1000 및 5000 rpm에서 5 및 10초 동안 2번의 연속 스핀 코팅 단계를 통해 $(\text{FAPbI}_3)_{0.87}(\text{MAPbBr}_3)_{0.13}$ 에 기초한 효율적인 페로브스카이트 전지를 제작하였다. 2번째 스핀 코팅 단계에서 1mL 에틸에테르를 기재 상에 부었다. $\text{NH}_2\text{CH}=\text{NH}_2\text{PbI}_3$ (FAPbI_3) 0.8 g 및 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ (MAPbBr_3) 0.09 g을 N,N'-디메틸포름아미드 및 디메틸술폭시드(0.8 mL : 0.1 mL)에서 용해시켜 $(\text{FAPbI}_3)_{0.87}(\text{MAPbBr}_3)_{0.13}$ 를 위한 페로브스카이트 용액을 조제하였다. 정공수송 재료로서 PTAA 및 Spiro-OMeTAD를 스핀코팅하였다. Spiro-OMeTAD/chlorobenzene (100 mg mL^{-1}) 용액과 첨가제 23 μL 의 Li-비스(트리플루오로메탄설포닐)이미드(Li-TFSI)/아세트니트릴(540 mg mL^{-1}) 및 39 μL 4-tert-부틸피리딘(TBP)을 $(\text{FAPbI}_3)_{0.87}(\text{MAPbBr}_3)_{0.13}$ /mp- TiO_2 /b1- TiO_2 /FTO 기판에서 4000rpm으로 30초 동안 스핀코팅하였다. 7.5 μL 의 Li-비스(트리플루오로메탄설포닐)이미드(Li-TFSI)/아세트니트릴(170 mg mL^{-1}) 및 4 μL 의 TBP의 첨가제를 함유한 PTAA(EM 지수, $M_w = 17500 \text{ g mol}^{-1}$)/톨루엔(10 mg mL^{-1}) 용액을 $(\text{FAPbI}_3)_{0.87}(\text{MAPbBr}_3)_{0.13}$ /mp- TiO_2 /b1- TiO_2 /FTO 기판 상에서 3000rpm으로 30초 동안 스핀코팅하였다. 마지막으로,

Au 대향전극을 열증발에 의하여 증착하였다. 이 전극의 활성영역은 0.16 cm^2 로 고정되었다.

[0107] PSC 성능 측정

[0108] $J-V$ 곡선은 100 Macm^{-2} 조명 AM 1.5G에서 소스 미터(Keithley 2420)가 있는 태양 시뮬레이터(Newport, Oriel Class A, 91195A)와 NREL에 의해 보정된 Si-참조 셀을 사용하여 측정하였다. 모든 장치에 대한 $J-V$ 곡선은 0.094 cm^2 면적의 금속 마스크로 활성 영역을 마스킹하여 측정하였다.

[0110] PSC 유효기간(shelf life) 측정

[0111] 유효기간을 측정하기 위해 장치를 열동결건조기(thermohyrostat) 또는 N_2 대기 글로브 박스의 핫플레이트에 놓은 다음 미리 설정한 시간에 제거하여 장치 성능을 측정한 다음 다시 배치하였다. 4개의 샘플 중에서 최상의 데이터를 선택하였다. 시간에 따른 정규화된 PCE 변화는 셀 성능을 나타내기 위해 사용되었고, 역방향 및 순방향 스캔 된 값은 과대 평가를 피하기 위해 평균화되었다. PCE는 초기 값으로 정규화하고 저장 시간의 함수로 플롯팅하였다.

[0113] PSC의 분해 관찰

[0114] FTO 유리에서 페로브스카이트의 흡수분광분석을 UV-vis spectroscopy(UV-3600, Shimadzu)로 실시하였다. 노출 시간에 따라 PSC의 결정 구조를 비교하기 위해 구리 $\text{K}\alpha$ 선 소스가 있는 XRD(SmartLab, RIGAKU)를 수행하였다. 단면 이미지는 SEM으로 찍었다.

[0116] 4-dyad 다층 TFE의 제조 공정에 기초하여, 먼저 ALD 공정에 의해 PSC 상에 Al_2O_3 층을 직접 증착하였고, PSC 성능에 대한 공정 온도의 효과를 확인하였다. 도 4에 나타난 바와 같이, (2,2',7,7'-테트라키스-(N,N-디-메톡시페닐아민)-9,9'-스피로비플루오렌((2,2',7,7'-tetrakis-(N,N-di-methoxyphenylamine)-9,9'-spirobifluorene, Spiro-OMeTAD)을 정공수송재료(hole-transporting material, HTM)로 가지는 PSC 장치는 90°C 및 60°C 모두에서 ALD 공정 동안 심각한 열화를 나타내었다. 대부분의 PSC는 Spiro-OMeTAD 및 첨가제를 포함한 유기 소분자 기반 HTM의 열안정성이 열악하기 때문에 고온에서 열응력을 겪게 된다. 120°C 까지 안정한 것으로 알려진 MAPbI_3 과는 달리, Spiro-OMeTAD 기반 HTM은 HTM에 첨가제를 첨가함으로써 유리전이온도(T_g)가 크게 떨어짐으로 인해 85°C 보다 낮은 열안정성을 보여 HTM의 심각한 재결정화를 일으키는데, 이는 PSC에서의 통상적인 고온 ALD 공정에서의 TFE의 사용을 제한하였다. 본 발명에서는 60°C 에서 수정된 저온 ALD에 의해 생성된 TFE와 PSC 장치가 호환되도록 열안정성이 향상된 HTM으로 폴리(트리아릴아민)(PTAA)가 포함된 PSC를 제작하였다. HTM으로 PTAA를 사용한 PSC의 경우 60°C 에서 Al_2O_3 증착 후에도 원래 PSC 효율의 90% 이상이 유지되는 반면 ALD 프로세스에 노출된 PSC에서는 소자 성능이 크게 저하되었다 90°C . 그러나, 효율 손실은 Spiro-OMeTAD HTM을 사용한 PSC의 효율 손실만큼 크지 않았으며, 고분자 PTAA의 우수한 열안정성을 확인하였다. PTAA를 HTM으로 사용하는 PSC의 필 팩터(fill factor, FF)는 셉트 저항의 감소로 인해 60°C 에서 ALD 증착 후 77.2%에서 71.3%로 약간 감소하였다(도 8(a)). ALD 프로세스에 의한 장치 성능 저하의 가능한 원인을 확인하기 위해 PSC는 다양한 조건에 노출하여 장치 효율을 확인하였다(도 5(a), 도 8).

[0117] 도 5(a)는 본 발명의 일 실시예에 따라 TFE가 적용된 PSC에서 다양한 조건에 노출된 PSC의 PCE를 도시한 그래프이다. 진공이란 PSC가 반응물 주입 없이 ALD 조건에 노출되었음을 의미합니다. TMA와 물은 PSC가 200 사이클 ALD 프로세스에 해당하는 시간 동안 만 각 반응물 주입에 노출되었음을 의미한다. 도 5(b)는 100 nm 두께의 pV3D3 및 21.5 nm 두께의 60°C 처리된 Al_2O_3 로 봉지화하기 전후의 PSC의 전류 밀도(J)-적용된 전압(V)특성을 도시한 그래프이다. 장치 성능은 모의된 AM 1.5 태양 조사하에서 측정되었다(강도= 100 mWcm^{-2}). 도 5(c)는 봉지화된 PSC의 단면 SEM 이미지이고, 눈금막대는 $1 \mu\text{m}$ 를 의미한다. 오른쪽의 AFM 이미지는 800 nm 두께의 pV3D3 층을 증착(위) 전과 후(아래) PSC의 경계 표면의 이미지이다(스케일바= $5 \mu\text{m}$). iCVD 폴리머 레이어는 PSC의 거친 표면을 효과적으로 부드럽게 만든다. 도 5(d)는 봉지화 전후의 28개의 PSC 샘플의 PCE 분포를 도시한 그래프이다.

[0118] 도 5(a)와 같이 ALD의 반응물로 이용되는 TMA에는 소자 성능이 저하되지 않았으나 물에 의해 효율 저하가 심각하게 나타났으며, 이를 iCVD 유기막을 먼저 증착하고 임시 보호막 역할을 하도록 하여 해결하였다(도 5(b)). PSC 바로 위에 올라가는 첫 번째 iCVD 유기층은 도 5(c)와 같이 평탄화 작용을 하여 ALD 무기막의 증착이 원활하도록 돕는다.

- [0119] PSC를 3.5시간 동안 60 °C에서 방치하였을 때, 총 ALD 프로세스 ALD 전구체에 노출시키지 않고 N₂ 퍼지 가스에 노출시키지 않고 200사이클의 시간 동안, 효율은 현저하게 감소되지 않았다(도 8(b)). 그 결과는 ALD 공정에 의한 PSC 손상이 열적 손상뿐만 아니라 주입된 ALD 전구 물질로 인한 것임을 강력히 시사한다. PSC를 TMA와 H₂O에 개별적으로 노출 시키면 H₂O가 주로 셀 효율 감소의 원인이 되지만 TMA 노출은 실질적으로 손상이 없음을 보여준다(도 8(b)). PSC는 습기에 매우 민감하기 때문에 ALD 공정 중 H₂O와의 접촉은 총 H₂O 주입시간이 100초(200사이클 동안 각 ALD 사이클 당 0.5초)이지만 장치 성능을 심각하게 저하시킬 수 있다. Al₂O₃ 막이 인시츄(*in situ*)에서 형성되기 때문에 H₂O의 연속 주입은 PSC로의 물의 침투를 막기 위한 봉지화 층 역할을 하기 때문에 실제 ALD에 노출된 장치보다 PSC를 더욱 심각하게 저하시킨다.
- [0120] 또한 iCVD 프로세스에 의한 PSC 손상도 최소화되었다(도 9(a), pV3D3층의 두께=100 nm). 무용매(solvent-free) 특성과 iCVD 공정의 낮은 기판 온도는 비파괴 방식으로 pV3D3의 증착을 가능하게 했다. PSC 효율의 저하는 ALD Al₂O₃ 이전의 첫 번째 pV3D3 층에 의해 더욱 억제되었으며(도 5(b)), 이는 다음 ALD 프로세스에서 PSC를 보호하기 위한 효과적인 임시 배리어로 첫 번째 유기층의 역할을 확인하였다.
- [0121] pV3D3은 Al₂O₃ 필름의 초기 성장 중에 H₂O와 PSC의 직접 접촉을 성공적으로 차단하였다. 또한, 유기물층은 소자 표면의 물리적, 화학적 결함 없이 Al₂O₃ 막과 우수한 계면을 형성하기 위하여 셀의 기판 표면을 평탄하게 한다. PSC의 표면은 유리, F 도핑 SnO₂(FTO), PTAA 및 금 전극과 같은 다양한 구성 요소를 포함한다.
- [0122] 경계면에서 불충분한 표면 커버리지로 인해 폴리머 태양 전지에서 Al₂O₃ 막의 불완전 부동 태화를 조사하여 급속 캡슐화 실패를 초래했다(C.Y. Chang et al., *Org. Electron.* 2009, 10, 1300). 표면 조성의 변화는 초기 증착된 pV3D3 층에 의해 최소화 될 수 있는 Al₂O₃ 층의 불균일한 성장을 유도할 수 있다. 도 5(c)의 AFM 이미지는 iCVD 필름의 효과적인 평탄화를 명확하게 보여준다. 26.2 nm의 Root-mean-square roughness (Rq)를 갖는 PSC상의 Au 전극의 거친 표면은 2.8 nm의 Rq. 깨끗한 PSC의 PTAA, 금 및 FTO 경계는 iCVD 코팅으로 완전히 사라졌다(도 9(b), 스케일바 = 100 μm). iCVD 공정에서, 단량체 증기는 먼저 냉각 된 기판 표면에 흡착되고, 활성화된 개시제는 흡착된 단량체와 반응하여 중합체 필름을 형성한다. 모노머의 물리적 흡착에 의한 표면 성장 메커니즘은 표면 조성 관계없이 pV3D3 코팅의 효과적인 평탄화를 가능하게 한다. 저온에서 증착된 고품질 ALD 무기 층과 결합된 비파괴 제1 유기층은 고성능 TFE와 최소화 된 PSC 열화의 일체형 통합을 이끌었다. 결과적으로 봉지화된 PSC의 평균 PCE는 18.2±1.3%로 높았다. 도 5(d)는 28개의 셀에 대한 초기 PCE 분포를 보여 주며 TFE 통합 프로세스의 우수한 균일성을 확인하였다.
- [0124] 다양한 가속 조건에서 봉지화된 PSC의 수명 테스트
- [0125] 습기가 많은 환경에서 PSC의 안정성을 높이기 위해 1~4dyads의 유기/무기 다층 TFE가 PSC에 직접 통합되었다. 봉지화된 셀을 50 °C 및 50% RH의 가속 조건에 300시간 동안 노출시켰다. 도 6(a)의 봉지막 겹수에 따른 PSC의 저장수명 테스트의 결과는 다층의 dyad 수가 증가함에 따라 장치 안정성이 현저하게 증가 함을 보여준다. 봉지화되지 않은 PSC의 효율은 수분에 노출되면 빠르게 저하되지만, 2개 이상의 다층 TFE로 봉지화된 샘플은 실질적으로 향상된 안정성을 보였다.
- [0126] 봉지화되지 않은 소자는 300시간 동안 노출한 후에 원래 효율성의 48%만 유지하였다. 도 6(b)와 같이 FF가 79.6%에서 38.6%로 크게 감소하고 직렬 저항 증가로 인한 단락 전류 밀도(J_{sc})가 크게 감소하였다. S-모양의 전류 밀도(J)- 적용된 전압(V) 곡선은 심각하게 열화된 셀에서 관찰되며, 분해되는 부품의 일부 또는 분해 과정에서 붕괴된 계면에서 주로 발생하였다. 더욱이, 분해 동안 TFE의 표면에 있는 봉지화된 태양전지에서 작은 기포가 관찰되었고(도 9), 이는 아마도 분해과정에서 MAPbI₃에서 형성된 휘발성 CH₃NH₂와 HI로 인한 것으로 예상된다. 도 9에 나타난 바와 같이, 빨간색 사각형은 초기 분해 동안 작은 기포가 발생한 것을 나타내며, 오른쪽 도면은 한 시간 동안 저진공에 노출시켜 보다 명확하게 관찰한 사진이다.
- [0127] Hwang et al.은 MAPbI₃ 페로브스카이트의 질량 감소가 기체 휘발성 분해 생성물의 증발에 의한 분해 과정을 수반한다는 것을 관찰했다. TFE는 분해 된 휘발성 성분의 증발을 막아 세포 내부의 가스 분해 성분이 포화되어 분해 과정을 지연시킬 것으로 예상된다. 4-dyad TFE로 봉지화된 샘플은 50 °C 및 50% RH에서 300시간 노출 후에도 PSC 성능에서 무시할만한 변화만 있어 4겹의 유무기 복합막으로 봉지된 소자의 수분 안정성을 확인할 수 있었다(도 6(c)). 원래의 효율의 97%를 유지했으며 결과는 가속 계수를 고려하였을 때, 주변 조건(25 °C 및 50 % RH)

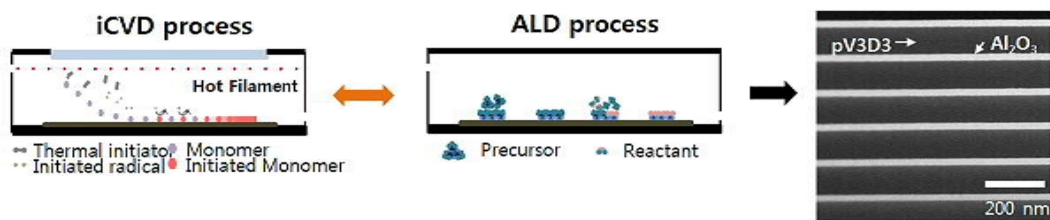
에서 1500시간 이상의 안정성에 해당한다. 이것은 도 11에 나타낸 바와 같이, 지금까지 보고된 PCE보다 우수한 18% 이상의 PSC의 안정성을 나타낸다. 유효기간이 다양한 조건에서 측정되었기 때문에, Coyle에 기재된 가속계수(acceleration factor)를 적용하여 각각의 25 °C 및 50% RH에서의 유효기간을 계산하였다(D. J. Coyle, *Prog. Photovoltaics* 2013, 21, 156).

[0129] 수분에 대한 장치 안정성을 향상시키기 위해 PSC에 TFE를 직접 통합하였다. TFE 구조와 증착 조건은 PTAA-기반 PSC의 장기안정성을 극대화하도록 최적화하였다. TFE 증착 단계 동안 장치 손상을 최소화하기 위해 H₂O 주입 후 퍼지 시간을 조정함으로써 ALD 공정 온도가 낮추었다. 또한 iCVD를 통한 첫 번째 유기층은 PSC의 주요 보호막 역할을 한다. TFE는 저온에서 60 °C-ALD 및 40 °C-iCVD 공정을 사용하여 38 °C, 90% RH의 가속 조건에서 10⁻⁴ gm⁻² d⁻¹ 정도의 WVTR에서 탁월한 배리어 특성을 나타내는 pV3D3/Al₂O₃ 다층을 증착할 수 있다. PSC에 적용할 때 봉지와 공정은 장치 성능을 저하시키지 않으면서 안정성을 크게 향상시킨다. PSC는 50 °C 및 50% RH에 300시간 동안 노출된 후 초기 PCE의 97%를 유지할 수 있는데, 이는 PCE가 18% 이상인 PSC에서 높은 방치온도에서 얻은 가장 긴 PSC 수명 기간 중 하나이다. TFE를 PSC에 설치하여 장치 수명을 크게 늘릴 수 있다.

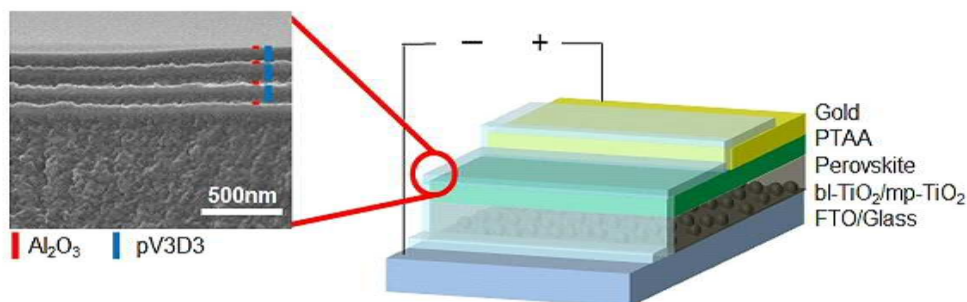
[0131] 이상으로 본 발명 내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는 바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 이러한 구체적 기술은 단지 바람직한 실시양태일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다. 따라서, 본 발명의 실질적인 범위는 청구항들과 그것들의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.

도면

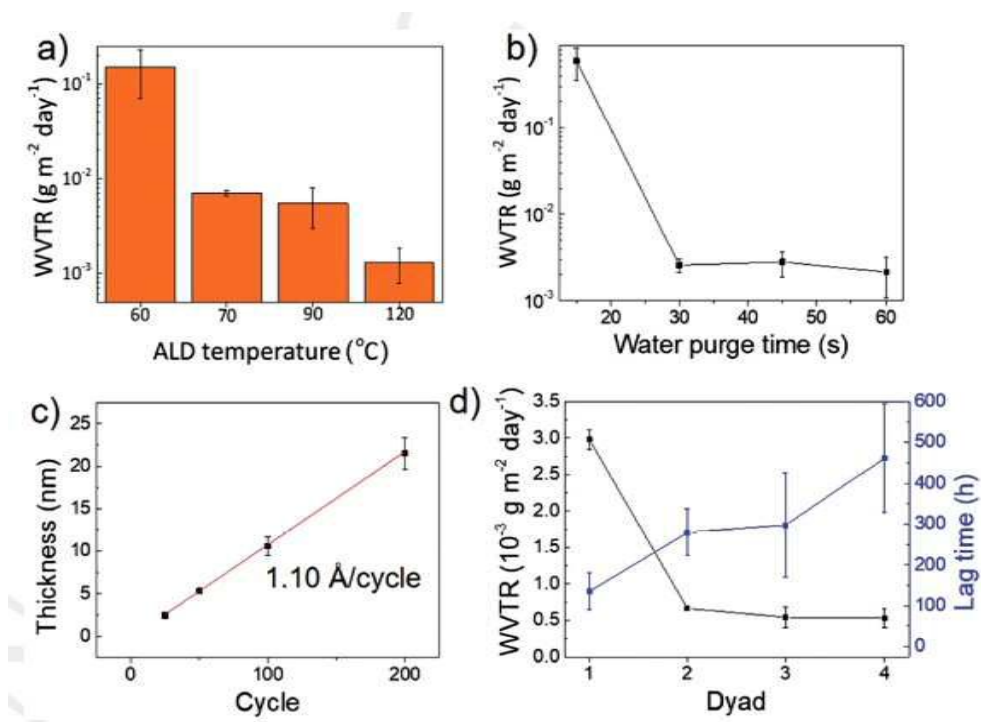
도면1



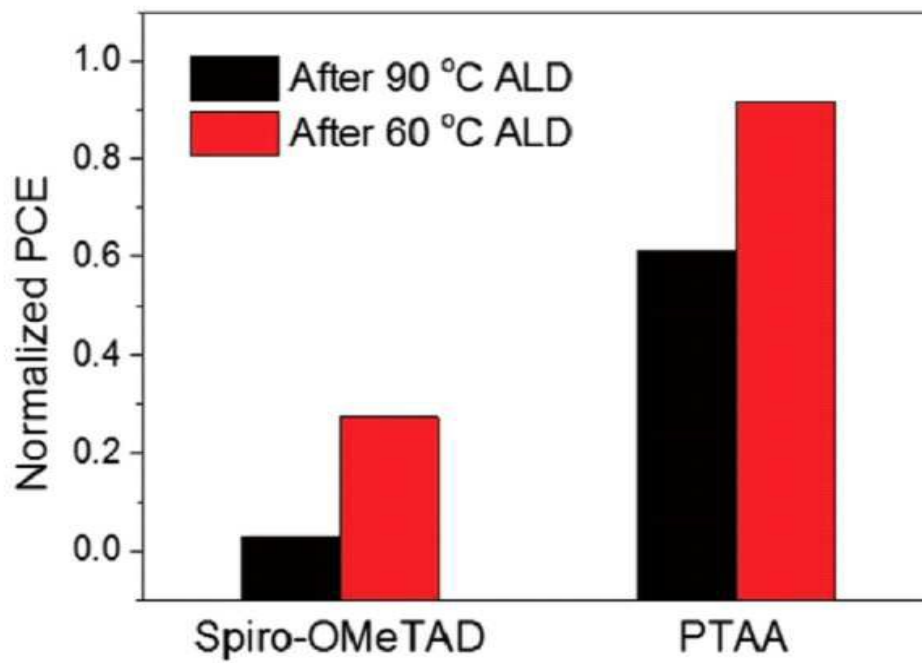
도면2



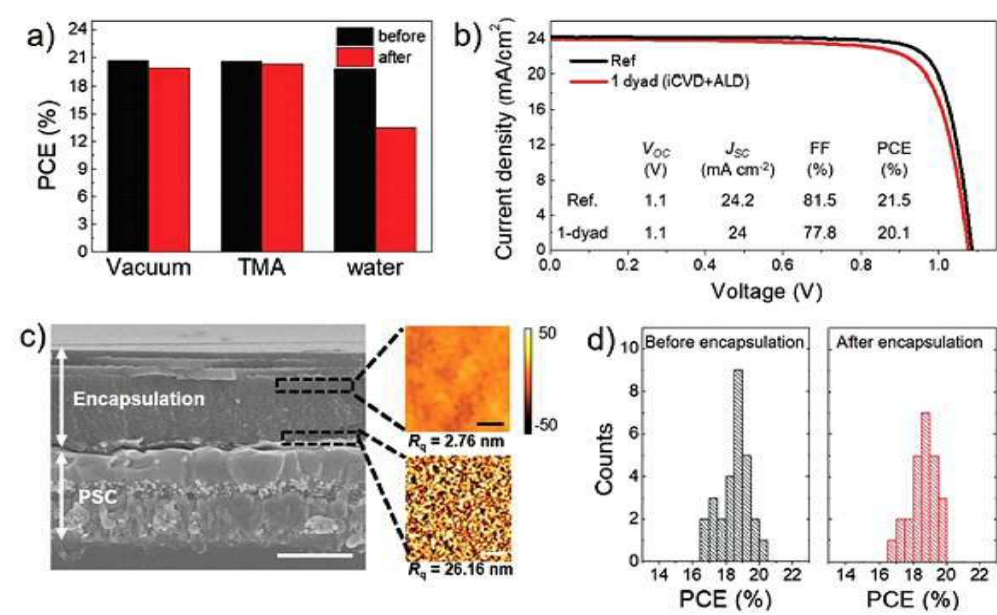
도면3



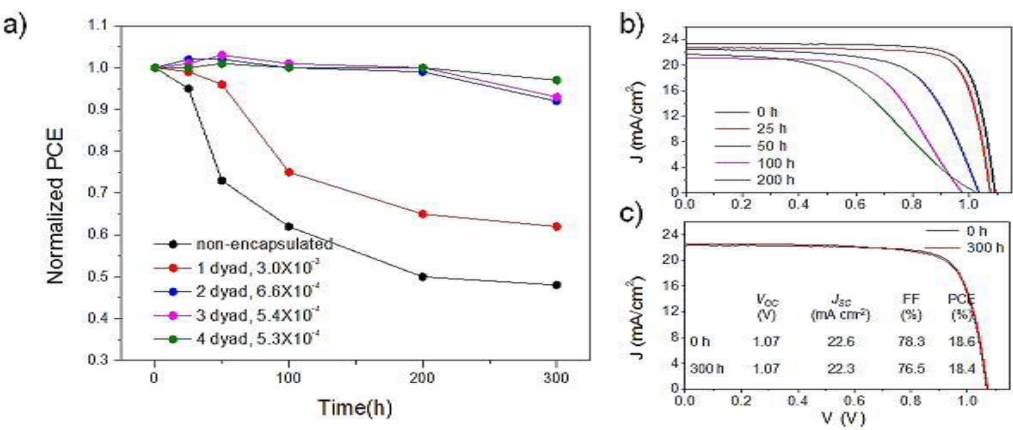
도면4



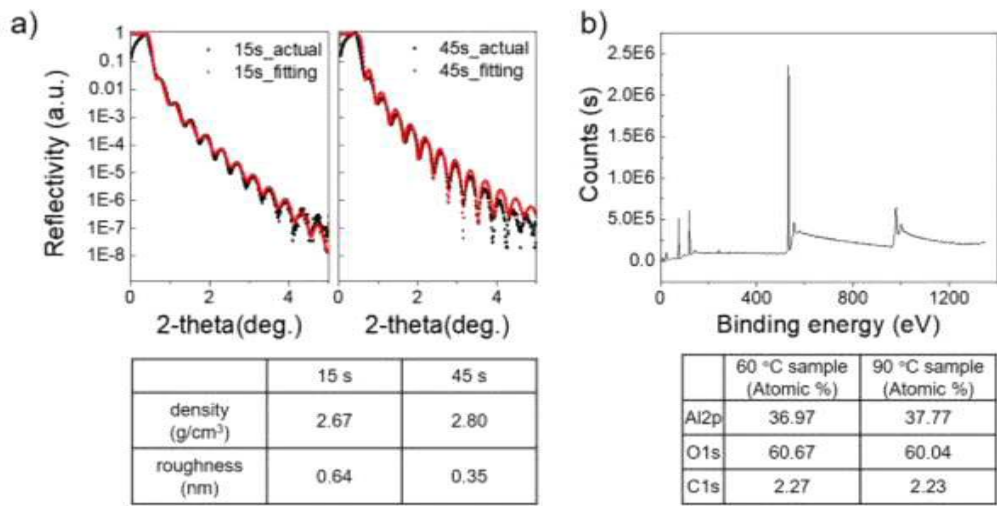
도면5



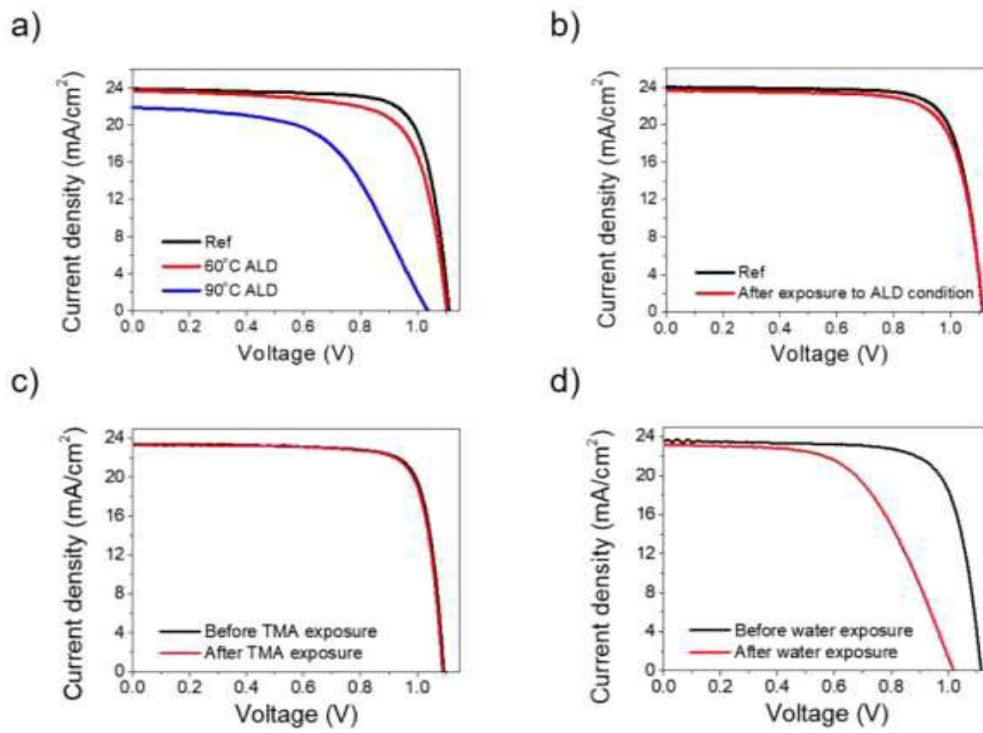
도면6



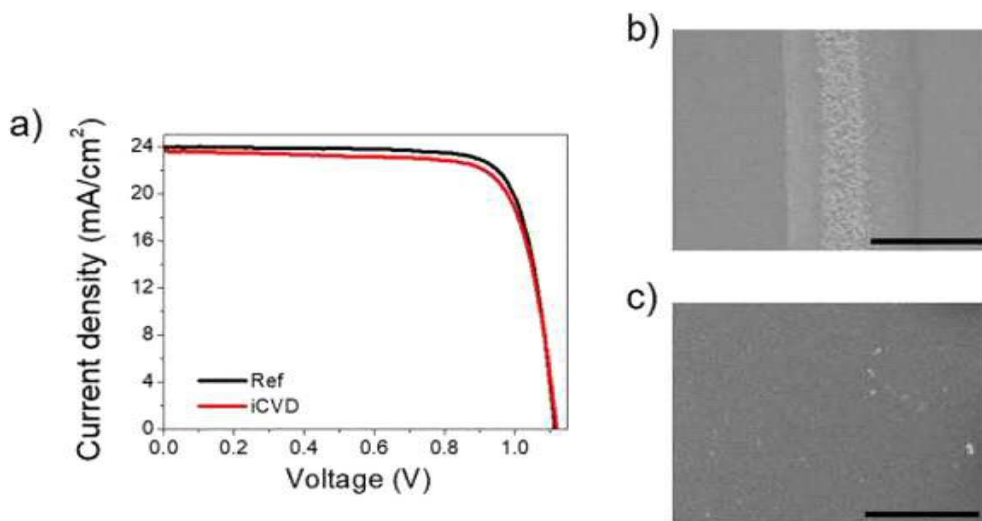
도면7



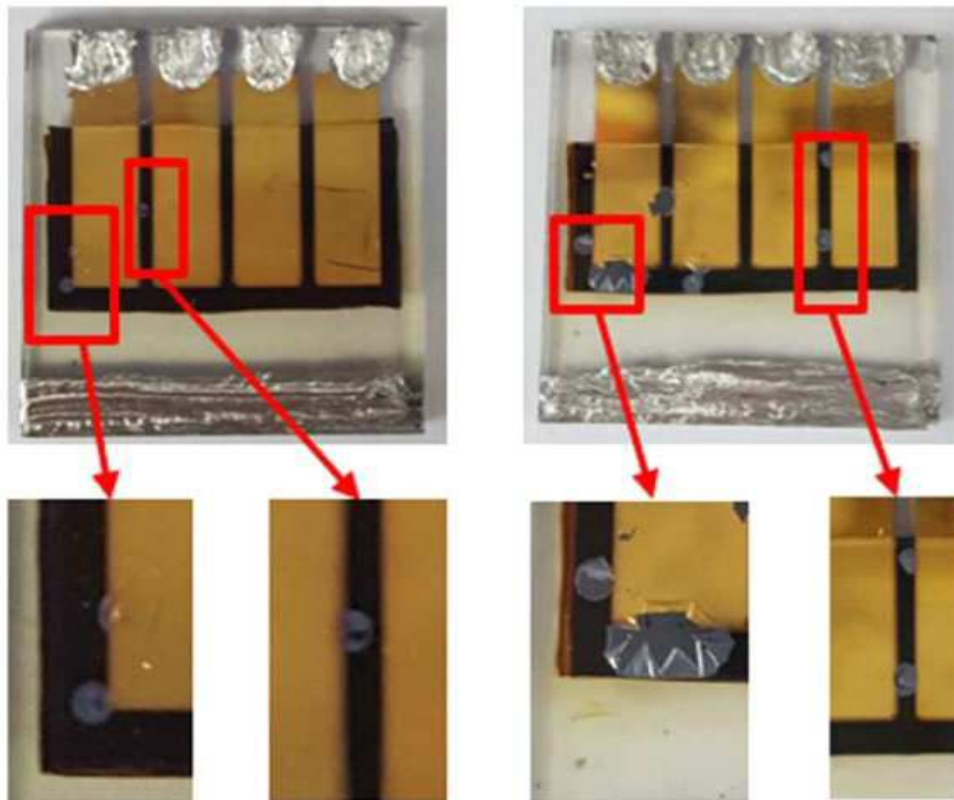
도면8



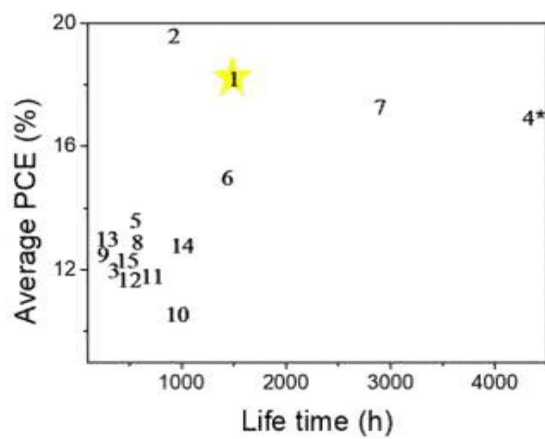
도면9



도면10



도면11



1. Our work
2. *Science* **2017**, 355, 722.
3. *Nat. Commun.* **2017**, 8, 13938.
- 4*. *Science* **2016**, 354, 203.
5. *Nano Energy* **2016**, 30, 162.
6. *Nat. Nanotech.* **2016**, 11, 75.
7. *Adv. Mat.* **2016**, 28, 9986.
8. *J. Mater. Chem. A* **2015**, 3, 5360.
9. *Nano Energy* **2015**, 16, 47.
10. *Chem. Mater.* **2015**, 27, 5122.
11. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, 7, 17330.
12. *Nano Energy* **2015**, 18, 118.
13. *Nano Lett.* **2015**, 15, 3452.
14. *Science* **2014**, 345, 295.
15. *Nano Lett.* **2013**, 13, 1764.