



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년07월07일

(11) 등록번호 10-1534941

(24) 등록일자 2015년07월01일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01L 31/04 (2014.01) H01L 31/0224 (2006.01)

H01L 31/18 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2013-0138992

(22) 출원일자 2013년11월15일

심사청구일자 2013년11월15일

(65) 공개번호 10-2015-0056245

(43) 공개일자 2015년05월26일

(56) 선행기술조사문헌

JP2000277768 A

JP2004266023 A

JP60183776 A

KR1020130035331 A

(73) 특허권자

현대자동차주식회사

서울특별시 서초구 현릉로 12 (양재동)

(72) 발명자

정경진

서울특별시 강남구 삼성로 629 (삼성동, 상아3차 아파트) 3동 510호

(74) 대리인

한라특허법인

전체 청구항 수 : 총 38 항

심사관 : 천대식

(54) 발명의 명칭 도전성 전극패턴의 형성방법 및 이를 포함하는 태양전지의 제조방법

(57) 요약

본 발명은, 태양전지의 도전성 전극 패턴의 형성에 있어 전극 패턴의 선폭 감소로 인한 도전성 전극 패턴의 전기 저항이 높아지는 문제를 해결하는 방법에 관한 것이다.

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

- a) 글라스 기재를 준비하는 단계;
- b) 상기 글라스 기재 위 투명전도막 (TCO)을 형성하는 단계;
- c) 상기 글라스 기재 위  $TiO_2$ 층을 형성하는 단계;
- d) 상기 글라스 기재 위 Ag 전극을 형성하는 단계;
- e) Ag 전극 위 Ni 층을 형성하는 단계;
- f) Ag 전극 위 형성된 Ni층 위 Cu 층을 형성하는 단계; 및
- g) Ag 전극 위 형성된 Ni층 위 형성된 Cu층 위 Sn 층을 형성하는 단계를 포함하고, 상기 단계e) 는 Ag전극을 시드(Seed)로 활용한 이중금속의 도금인 것인, 도전성 전극으로서 은 전극 위에 이중 금속층을 포함하는 태양전지의 제조방법.

#### 청구항 2

제1항에 있어서, 단계 a) 에서 1t 이하의 두께를 가지는 글라스 기재를 준비하는 것인 방법.

#### 청구항 3

제1항에 있어서, 단계 b) 에서 투명전도막 두께는 1000Å 이하를 가지며, 그 성분은 플루오린 주석 옥사이드(Fluorine Tin Oxide), 인듐 주석 옥사이드(Indium Tin Oxide), 인듐 아연 옥사이드(Indium Zinc Oxide), 인듐 텅스텐 옥사이드(Indium Tungsten Oxide) 및 산화아연(ZnO)으로 이루어진 군에서 적어도 1개 이상 층을 포함하는 것인 방법.

#### 청구항 4

제1항에 있어서, 단계 b)에서, 상기 투명전도막은, 메탈 메쉬 패턴을 더욱 포함하는 것인 방법.

#### 청구항 5

제1항에 있어서, 단계 c)에서, 형성된  $TiO_2$ 층은 1~20 $\mu m$  의 두께를 가지며, 이는 스크린 프린팅, 디스펜서, 잉크젯, 롤프린팅 또는 그라비아의 인쇄방법, 또는 스펀코팅의 코팅법에 의해 수행되는 것인 방법.

#### 청구항 6

제1항에 있어서, 단계 c)에서,  $TiO_2$ 층 형성은 집전극이 형성되기 위한 공간을 제외하고 기재 위 전면 또는 투명전도막 전면 위 형성되는 것인 방법.

#### 청구항 7

제1항에 있어서, 단계 d)에서, 형성된 Ag 전극은 1~10 $\mu m$  의 두께를 가지며, 상부가 불룩한 종모양의 특성을 가지며 이는 스크린 프린팅, 디스펜서, 잉크젯, 롤프린팅 또는 그라비아의 인쇄방법, 또는 스펀코팅의 코팅법에 의해 수행되는 것인 방법.

#### 청구항 8

제1항에 있어서, Ag 전극 형성 전 투명전도막 위 Fluoro 계열의 액상물질이 코팅 또는 Fluoro 계열의 기체를 이용한 플라즈마 전처리가 수행되는 것인 방법.

#### 청구항 9

제1항에 있어서, 단계 e)에서, 전해, 무전해 또는 LIP(Light Induced Plating) 방법을 이용한 도금법을 수행하는 것인 방법.

**청구항 10**

제1항에 있어서, 단계 f)에서, 전해, 무전해 또는 LIP 방법을 이용한 도금법; 스크린 프린팅, 디스펜서, 잉크젯, 롤프린팅 또는 그라비아의 인쇄법; 또는 스핀코팅의 코팅법을 수행하는 것인 방법.

**청구항 11**

제1항에 있어서, 단계 g)에서, 전해, 무전해 또는 LIP 방법을 이용한 도금법; 스크린 프린팅, 디스펜서, 잉크젯, 롤프린팅 또는 그라비아의 인쇄법; 또는 스핀코팅의 코팅법을 수행하는 것인 방법.

**청구항 12**

제1항에 있어서, h) Sn 층 위 Ta층을 형성하는 단계를 더욱 포함하는 것인 방법.

**청구항 13**

제1항에 있어서, 단계g) 대신 g-1)의 Cu 층 위 Sn 층이 아닌 Ta 층을 형성하는 단계, 단계 h)대신 h-1) Ta 층 위 Sn 층을 형성하는 단계로 수행되는 것인 방법.

**청구항 14**

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 제조 방법으로 제조된 도전성 전극으로서 은 전극 위에 이중 금속층을 포함하는 태양전지는 파노라마 루프용 반투명 태양전지 모듈 제조에 이용되는 것인 방법.

**청구항 15**

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 제조 방법으로 제조된 도전성 전극으로서 은 전극 위에 이중 금속층을 포함하는 태양전지는 염료감응형 태양전지의 제조에 이용되는 것인 방법.

**청구항 16**

- a) 글라스 기재를 준비하는 단계;
- b) 상기 글라스 기재 위 투명전도막 (TCO)을 형성하는 단계;
- c) 상기 글라스 기재 위 형성된 투명전도막 (TCO) 위 도금방지막층을 형성하는 단계;
- d) 도금방지막층 영역 사이에 Ag 전극을 형성하는 단계;
- e) Ag 전극 위 Ni 층을 형성(Ag전극을 Seed로 활용한 이중메탈의 도금)하는 단계;
- f) Ag 전극 위 형성된 Ni층 위 Cu 층을 형성하는 단계; 및
- g) Ag 전극 위 형성된 Ni층 위 형성된 Cu층 위 Sn 층을 형성하는 단계;
- h) 단계c)에서 형성하였던 도금방지막층을 제거하는 단계를 포함하고, 상기 단계e) 는 Ag전극을 시드(Seed)로 활용한 이중금속의 도금인 것인, 도전성 전극으로서 은 전극 위에 이중 금속층을 포함하는 태양전지의 제조방법.

**청구항 17**

제16항에 있어서, i) 도금방지막층이 제거된 영역 위 TiO<sub>2</sub>층을 형성하는 단계를 더욱 포함하는 방법.

**청구항 18**

제16항에 있어서, 단계a)에서, 1t 이하의 두께를 가지는 글라스 기재를 준비하는 것인 방법.

**청구항 19**

제16항에 있어서, 단계 g-1) Sn 층 위 Ta층을 형성하는 단계를 더욱 포함하는 것인 방법.

**청구항 20**

제16항에 있어서, 단계 g)에서 Cu 층 위 Sn층 아닌 Ta 층을 형성하는 단계와, 단계 g-1)Ta층 위 Sn 층을 형성하는 단계로 수행되는 것인 방법.

**청구항 21**

제16항에 있어서, 단계 b)에서 투명전도막 두께는 1000Å 이하를 가지며, 그 성분은 플루오린 주석 옥사이드(Fluorine Tin Oxide), 인듐 주석 옥사이드(Indium Tin Oxide), 인듐 아연 옥사이드(Indium Zinc Oxide), 인듐 텅스텐 옥사이드(Indium Tungsten Oxide) 및 산화아연(ZnO)중 적어도 1개 이상 층을 포함하는 것인 방법.

**청구항 22**

제16항에 있어서, 단계 b)에서 상기 투명전도막은, 메탈 메쉬 패턴을 더욱 포함하는 것인 방법.

**청구항 23**

제16항에 있어서, 단계c)에서, 도금방지막층의 형성은 잉크젯, 스크린, 롤프린팅, 또는 그라비아의 인쇄방법을 이용하여 형성되며, 형성 후 UV 경화 또는 열경화를 통해 경화되는 것인 방법.

**청구항 24**

제16항에 있어서, 단계 c)에서, 도금방지막은 Ag 전극이 형성되는 영역을 제외한 영역에 패터닝되어 형성하는 것인 방법.

**청구항 25**

제16항에 있어서, 단계c)에서, 그라비아의 인쇄법 또는 스펀코팅의 코팅법을 이용하여 형성하는 것인 방법.

**청구항 26**

제16항에 있어서, 단계 i)에서 형성되는 TiO<sub>2</sub>층이 도금방지막층의 역할을 수행하는 것인 방법.

**청구항 27**

제16항에 있어서, 단계 d)에서, 형성된 Ag 전극은 1~20um 의 두께를 가지며, 상부가 불록한 종모양의 특성을 가지며 이는 스크린 프린팅, 디스펜서, 잉크젯, 롤프린팅 또는 그라비아의 인쇄방법; 또는 스펀코팅의 코팅법을 이용하여 형성하는 것인 방법.

**청구항 28**

제16항에 있어서, 단계 c) 와 단계 d) 는 순서를 바꾸어 진행되는 것인 방법.

**청구항 29**

제16항에 있어서, 단계 d)의 Ag 전극 형성 전 투명전도막 위 Fluoro 계열의 액상물질이 코팅 또는 Fluoro계열의 기체를 이용한 플라즈마 처리 등의 전처리가 수행되는 것인 방법.

**청구항 30**

제16항에 있어서, 단계 d)의 Ag 전극을 형성하는 도중 하부면 버스 라인(Bus Line)에 2개 이상, 5개 이하의 도금용 패턴이 추가로 형성되는 것인 방법.

**청구항 31**

제16항에 있어서, 단계 e)에서, 전해, 무전해 또는 LIP 방법을 이용한 도금법을 이용하여 형성하는 것인 방법.

**청구항 32**

제16항에 있어서, 단계 f) 에서, 전해, 무전해 또는 LIP 방법을 이용한 도금법; 또는 스크린 프린팅, 디스펜서,

잉크젯, 롤프린팅 또는 그라비아의 인쇄법; 또는 스펀코팅의 코팅법을 이용하여 형성하는 것인 방법.

**청구항 33**

제16항에 있어서, 단계 g)에서, 전해, 무전해 또는 LIP 방법을 이용한 도금법; 또는 스크린 프린팅, 디스펜서, 잉크젯, 롤프린팅 또는 그라비아의 인쇄법; 또는 스펀코팅의 코팅법을 이용하여 형성하는 것인 방법.

**청구항 34**

제16항에 있어서, 단계 h)에서, 도금방지막층은 산성, 중성 또는 알카리성의 박리액에서 제거되는 것인 방법.

**청구항 35**

제16항에 있어서, 단계 i)에서, 형성된 TiO<sub>2</sub>층은 1~20um 의 두께를 가지며, 이는 스크린 프린팅, 디스펜서, 잉크젯, 롤프린팅 또는 그라비아의 인쇄방법, 또는 스펀코팅의 코팅법을 이용하여 형성되는 것인 방법.

**청구항 36**

제16항에 있어서, 단계 i)에서, TiO<sub>2</sub>층 형성은 집전극이 형성되기 위한 영역을 제외하고 기재 위 전면 또는 투명전도막 전면 위 형성되는 것인 방법.

**청구항 37**

제16항 내지 제36항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 제조 방법으로 제조된 도전성 전극으로서 은 전극 위에 이중 금속층을 포함하는 태양전지는 파노라마 루프용 반투명 태양전지 모듈 제조에 이용되는 것인 방법.

**청구항 38**

제16항 내지 제36항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 제조 방법으로 제조된 도전성 전극으로서 은 전극 위에 이중 금속층을 포함하는 태양전지는 염료감응형 태양전지의 제조에 이용되는 것인 방법.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은, 태양전지의 도전성 전극 패턴의 형성에 있어 전극 패턴의 선폭 감소로 인한 도전성 전극 패턴의 전기 저항이 높아지는 문제를 해결하는 방법에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 일반적으로 태양 전지에 제조에 있어 제조사별로 태양전지 타입에 따라 그리고 제조사의 노하우에 따라 서로 다른 구조를 사용하고 있다.

[0003] 그러나, 서로 다른 타입에 태양전지(실리콘 타입 태양전지, 화합물 반도체 태양전지, OPV 및 DSC 등)에 있어 공통적으로, 형성된 전자를 이용하는 도전성 전극 형성은 공통적인 기술이라 할 수 있으며, 형성 방법으로는 스크린 인쇄법을 이용하여, 은 페이스트(Ag paste)를 인쇄하는 방법이 가장 널리 사용되고 있다.

[0004] 그러나, 상기와 같은 은 페이스트를 이용한 스크린 인쇄 방법은 상대적으로 고가의 금속 이온인 은(Ag)를 이용하므로, 태양 전지의 제작 비용이 증가하는 문제점이 있다. 특히, 태양전지의 도전성 전극 패턴은 미세 선폭으로 제공되는 것이 요구되므로, 도전성 전극 패턴의 전기 전도성 확보를 위해, 상기 도전성 전극 패턴의 두께를 상대적으로 증가시켜야 한다. 이를 위해, 현재, 은 페이스트를 실리콘, 글라스 기판의 동일한 영역에 반복 인쇄하여, 상기 도전성 전극 패턴의 두께를 증가시키고 있다. 따라서, 종래의 태양 전지의 도전성 전극 패턴의 형성을 위해서는 많은 양의 은 페이스트를 사용하게 되므로, 태양 전지의 제작 비용이 크다.

[0005] 또한, 상기와 같은 스크린 인쇄 방법은 상기 실리콘, 글라스 기판에 물리적인 압력을 가하게 되므로, 기판에 손상이 발생할 가능성이 크다. 특히, 최근 태양 전지의 집적화 및 비용 절감에 대한 요구가 증가하고 있어, 태양 전지의 제작 비용에 큰 비중을 차지하는 상기 실리콘 기판의 단가를 줄이는 노력이 진행되고 있으며, 실리콘 기

판의 단가를 줄이기 위해서는, 실질적으로 상기 실리콘 기판의 두께를 감소시켜야 한다.

- [0006] 그리고, 글라스 기판을 사용하는 염료감응형 타입등의 태양전지에 있어서도 최근 곡면대응을 위한 1t 이하의 박판 기판에 대한 니즈가 증가하고 있으며 역시 두께를 얇게 하는 경우, 상술한 스크린 인쇄 공정 진행 시, 물리적 압력에 의해 상기 기판이 파손되는 현상이 발생되므로, 도전성 전극형성에 있어 그 두께를 줄이는데 기술적 한계가 있다. 현재, 상기 스크린인쇄 방법으로 상기 도전성 전극 패턴을 형성하는 경우, 상기 물리적 압력에 의한 손상을 막을 수 있는 상기 기판의 최소한 두께는 대략 180 $\mu$ m로 알려져 있다.
- [0007] 상기한 문제점과 관련하여 종래의 기술로는 한국공개특허 제2013-0035331호에서,
- [0008] HIT이중접합 태양전지를 전극 전 공정까지 제작 한 후에 이어서 전면 후면에 씨드층(seed layer)을 형성하는 단계와 이어서 씨드층 패터닝하는 방법을 개시한다.
- [0009] 한국공개특허 제2011-0008873호는,
- [0010] 박막형 태양전지 및 그 제조방법에 관한 것으로, 광투과 처리된 박막을 결정 실리콘 웨이퍼 상에 형성하여 빛 투과도를 높이고 비저항을 감소시킨 박막형 태양전지 및 그 제조방법을 개시한다.
- [0011] 한국공개특허 제2007-0047089호는,
- [0012] 투명 기판, 상기 투명 기판 상에 형성된 광촉매 화합물로 구성되는 광촉매층, 상기 광촉매층 위에 형성된 금속 메쉬층 및 상기 금속 메쉬층 위에 도전성 물질이 코팅되어 형성된 도전층을 포함하는 것을 특징으로 하는 태양전지용 투명전극, 그의 제조방법을 개시한다.
- [0013] 한편, 미국공개특허 제2011-0277825호는,
- [0014] 태양전지에서 사용되는 printing Ag grid를 큰 교차지점에 사용하게 되면 저항을 줄일 수 있지만, 이런 접근은 생산을 복잡하게 하며, 많은 양의 Ag 소모를 가져와 비싼 비용이 드는 단점이 있다.

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

- [0015] 태양전지 제조에 있어 가장 일반적인 실리콘 타입 태양전지는 최근 효율의 향상과 함께 제조 비용을 절감하기 위한 다양한 시도들이 이루어지고 있으며, 개발단계에 있는 화합물 타입 태양전지 및 유기물 태양전지(OPV, Organic Photo Voltaic), 염료감응 태양전지(DSC, Dye Sensitized Solar Cell) 에 있어서도 공통적으로 나타나는 기술 흐름이라고 할 수 있다. 이 중 태양전지의 핵심구성요소라고 할 수 있는 도전성 전극 패턴의 형성에 있어 형성되는 전극 패턴의 선폭 감소는 태양 전지의 에너지 변환 효율 향상을 위한 중요 이슈이다. 그러나, 상기 도전성 전극 패턴의 선폭을 감소시킬수록, 상기 도전성 전극 패턴의 전기 저항이 높아져, 전극으로서의 특성이 저하된다. 따라서, 태양 전지의 도전성 전극 패턴은 미세한 선폭 및 높은 전기 전도성의 특성을 함께 만족하여야 한다.
- [0016] 현재, 태양 전지의 도전성 전극 패턴의 형성 방법으로는 스크린 인쇄법을 이용하여, 실리콘 기판 상의 전극 형성 영역에 은 페이스트(Ag paste)를 인쇄하는 방법이 가장 널리 사용되고 있다. 그러나, 상기와 같은 은 페이스트를 이용한 스크린 인쇄 방법은 상대적으로 고가의 금속 이온인 은(Ag)를 이용하므로, 태양 전지의 제작 비용이 증가하는 문제점이 있다. 또한 염료감응 태양전지 타입에 있어서는 사용하는 전해질에 의한 은 전극의 오염에 의한 성능 저하 문제가 중요한 이슈로 떠오르고 있다. 따라서 본 발명에서는, 은 페이스트의 사용량 저감, 도전성 전극패턴 형성에 있어 제조비용 절감 및 동일 AR내에서 전도성이 향상될 수 있는 그리고 은전극의 오염에 의한 성능 저하를 방지할 수 있는 태양전지 제조기술을 제공하고자 한다.

**과제의 해결 수단**

- [0017] 본 발명은,
- [0018] a) 글라스 기재를 준비하는 단계;

- [0019] b) 상기 글라스 기재 위 투명전도막 (TCO)을 형성하는 단계;
- [0020] c) 상기 글라스 기재 위 TiO<sub>2</sub>층을 형성하는 단계;
- [0021] d) 상기 글라스 기재 위 Ag 전극을 형성하는 단계;
- [0022] e) Ag 전극 위 Ni 층을 형성하는 단계;
- [0023] f) Ag 전극 위 형성된 Ni층 위 Cu 층을 형성하는 단계; 및
- [0024] g) Ag 전극 위 형성된 Ni층 위 형성된 Cu층 위 Sn 층을 형성하는 단계를 포함하고,
- [0025] 상기 단계e) 는 Ag전극을 시드(Seed)로 활용한 이중금속의 도금인 것인,
- [0026] 도전성 전극으로서 은 전극 위에 이중 금속층을 포함하는 태양전지의 제조방법을 제공한다.
- [0027] 또한, 본 발명은,
- [0028] a) 글라스 기재를 준비하는 단계;
- [0029] b) 상기 글라스 기재 위 투명전도막 (TCO)을 형성하는 단계;
- [0030] c) 상기 글라스 기재 위 형성된 투명전도막 (TCO) 위 도금방지막층을 형성하는 단계;
- [0031] d) 도금방지막층 영역 사이에 Ag 전극을 형성하는 단계;
- [0032] e) Ag 전극 위 Ni 층을 형성(Ag전극을 Seed로 활용한 이중메탈의 도금)하는 단계;
- [0033] f) Ag 전극 위 형성된 Ni층 위 Cu 층을 형성하는 단계; 및
- [0034] g) Ag 전극 위 형성된 Ni층 위 형성된 Cu층 위 Sn 층을 형성하는 단계;
- [0035] h) 단계c)에서 형성하였던 도금방지막층을 제거하는 단계를 포함하고,
- [0036] 상기 단계e) 는 Ag전극을 시드(Seed)로 활용한 이중금속의 도금인 것인,
- [0037] 도전성 전극으로서 은 전극 위에 이중 금속층을 포함하는 태양전지의 제조방법을 제공한다.

**발명의 효과**

- [0038] 본 발명의 박판 기재 사용 시 기재의 파손 저감을 통한 생산 수율이 향상된다.
- [0039] 본 발명의 제조 방법 사용시 은(Ag) 사용량이 감소하여 제조 비용이 현격히 감소한다.
- [0040] 본발명의 제조방법에 의하여 은 전극 위 이중메탈을 형성을 통해 은층의 보호 역할을 수행할 수 있다.
- [0041] 마지막으로 Flexibility 가 필요한 Application 제조 시 Flexibility 의 확보가 용이하다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0042] 선행 문헌들과의 차이점
- [0043] 한국공개특허 제2013-0035331호는 태양전지의 전극 형성 방법에 있어서, Ag, Cu, Ni, Sn, Co, W 씨드층 (seed layer)을 형성하는 단계를 개시하긴 하지만, 씨드층의 구성에서 Ag, Cu, Ni, Sn, Co, W 순서에 대한 상세한 설명이 없으며 나열 된 순서는 본원의 씨드층 순서와 상이하고, TCO 상단에 TiO<sub>2</sub>층을 형성하는 구성이 없고, 특히 하기의 도금방지막 및 추가의 패턴에 대해 전혀 개시하지 않는다.
- [0044] 한국공개특허 제2011-0008873호는, 태양전지의 전극 형성 방법에 있어서, 패턴전극 (12)은 좁은 폭의 Ag, Cu, Ni, Au 및 이들의 합금 페이스트로 형성하는 단계를 개시하기는 하지만, 씨드층의 구성에서 Ag, Cu, Ni, Au 및 이들의 합금 페이스트로 이루어지는 구성 성분의 순서에 대한 상세한 설명이 없고, Sn의 구성이 없으며, TCO 상단에 TiO<sub>2</sub>층을 형성하는 구성이 없고, 더욱이 하기의 도금방지막 및 추가의 패턴에 대해 전혀 개시하지 않는다.
- [0045] 한국공개특허 제2007-0047089호는, 태양전지의 전극 형성 방법에 있어서, 금속 메쉬층이 2층으로 형성되는 경우에, 제 1 금속 메쉬층은 Ni, Pd, Sn, Cr 또는 이들의 합금으로 형성되고, 제 2 금속 메쉬층은 Cu, Ag, Au 또는

이들의 합금으로 형성되는 구성을 개시하고는 있으나, 씨드층의 구성에서 Ag, Cu, Ni, Au 및 이들의 합금 페이스트로 이루어지는 구성의 적층 순서에 대한 상세한 설명이 없으며 인용문헌의 나열된 순서는 본원의 씨드층 순서와 상이하다. 또한, 하기의 도금방지막 및 추가의 패턴에 대해 전혀 개시하지 않는다.

[0046] 미국공개특허 제2011-0277825호는 TCO layer 상단에 형성된 metal stack Cu and Ni 사이에서 부착시켜 주는 metal-adhesive layer가 Cu, Ni, Ag, Ti, Ta, W, NiV, TiN, TaN, WN, TiW, 및 NiCr로 구성되는 것을 개시하는 하지만, TCO layer 상단에 형성된 metal stack Cu and Ni 사이에서 부착시켜 주는 metal-adhesive layer로서 Cu, Ni, Ag, Ti, Ta, W, NiV, TiN, TaN, WN, TiW, 및 NiCr를 개시하며, 또한, 하기의 도금방지막 및 추가의 패턴에 대해 전혀 개시하지 않는다.

[0047] 본 발명은,

[0048] a) 글라스 기재를 준비하는 단계;

[0049] b) 상기 글라스 기재 위 투명전도막 (TCO)을 형성하는 단계;

[0050] c) 상기 글라스 기재 위 TiO<sub>2</sub>층을 형성하는 단계;

[0051] d) 상기 글라스 기재 위 Ag 전극을 형성하는 단계;

[0052] e) Ag 전극 위 Ni 층을 형성하는 단계;

[0053] f) Ag 전극 위 형성된 Ni층 위 Cu 층을 형성하는 단계; 및

[0054] g) Ag 전극 위 형성된 Ni층 위 형성된 Cu층 위 Sn 층을 형성하는 단계를 포함하고,

[0055] 상기 단계e) 는 Ag전극을 시드(Seed)로 활용한 이중금속의 도금인 것인,

[0056] 도전성 전극으로서 은 전극 위에 이중 금속층을 포함하는 태양전지의 제조방법을 제공한다.

[0057] 또한, 본 발명은,

[0058] a) 글라스 기재를 준비하는 단계;

[0059] b) 상기 글라스 기재 위 투명전도막 (TCO)을 형성하는 단계;

[0060] c) 상기 글라스 기재 위 형성된 투명전도막 (TCO) 위 도금방지막층을 형성하는 단계;

[0061] d) 도금방지막층 영역 사이에 Ag 전극을 형성하는 단계;

[0062] e) Ag 전극 위 Ni 층을 형성(Ag전극을 Seed로 활용한 이중메탈의 도금)하는 단계;

[0063] f) Ag 전극 위 형성된 Ni층 위 Cu 층을 형성하는 단계; 및

[0064] g) Ag 전극 위 형성된 Ni층 위 형성된 Cu층 위 Sn 층을 형성하는 단계;

[0065] h) 단계c)에서 형성하였던 도금방지막층을 제거하는 단계를 포함하고,

[0066] 상기 단계e) 는 Ag전극을 시드(Seed)로 활용한 이중금속의 도금인 것인,

[0067] 도전성 전극으로서 은 전극 위에 이중 금속층을 포함하는 태양전지의 제조방법을 제공한다.

[0068] 본 발명의 제조방법의 구체예는 먼저, 마스크 층(Masking Layer) 가 없이 Ag 전극 위 직접 이중메탈층의 전극을 형성하는 방법을 들 수 있다.

[0069] 하기의 그림1은, 상기 방법을 바탕으로 제조한 태양전지 구조 단면도이다.

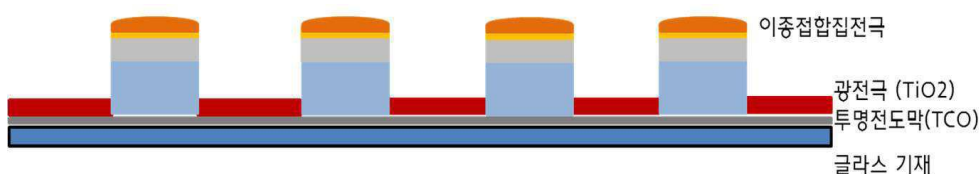


그림 1. 구조 단면도

[0070]

[0071] 이중 접합 집전극은, Ag-Ni-Cu-Sn; Ag-Ni-Cu-Sn-Ta; Ag-Ni-Cu-Ta-Sn; 또는 Ag-Ta의 형태일 수 있다. 상기 구성



중 선택하여 사용할 수 있으며 특정 순서에 한정하는 것은 아니다.

- [0072] 더욱 상세하게는, 본 발명은,
- [0073] a) 글라스 기재를 준비하는 단계;
- [0074] b) 상기 글라스 기재 위 투명전도막 (TCO)을 형성하는 단계;
- [0075] c) 상기 글라스 기재 위 TiO<sub>2</sub>층을 형성하는 단계;
- [0076] d) 상기 글라스 기재 위 Ag 전극을 형성하는 단계;
- [0077] e) Ag 전극 위 Ni 층을 형성(Ag전극을 Seed로 활용한 이중메탈의 도금)하는 단계;
- [0078] f) Ag 전극 위 형성된 Ni층 위 Cu 층을 형성하는 단계; 및
- [0079] g) Ag 전극 위 형성된 Ni층 위 형성된 Cu층 위 Sn 층을 형성하는 단계를 포함하여,
- [0080] 상기 그림 1과 같은 구조로 메탈층을 형성하는 방법이다.
- [0081] 단계 a) 에서 바람직하게는 1t 이하의 두께를 가지는 글라스 기재를 준비한다.
- [0082] 단계 b) 에서 바람직하게는 투명전도막 두께는 1000Å 이하를 가지며, 그 성분은 플루오린 주석 옥사이드 (Fluorine Tin Oxide), 인듐 주석 옥사이드(Indium Tin Oxide), 인듐 아연 옥사이드(Indium Zinc Oxide), 인듐 텅스텐 옥사이드(Indium Tungsten Oxide) 및 산화아연(ZnO)으로 이루어진 군에서 적어도 1개 이상 층을 포함한다.
- [0083] 단계 b)에서, 상기 투명전도막은, 상기 물질을 포함하며 메탈 메쉬 패턴을 더욱 포함할 수 있다. 이 경우 투명 전도막의 면저항 및 투명전도막과 전극사의 접촉저항을 낮출 수 있는 장점이 있다.
- [0084] 단계 c)에서, 바람직하게는 형성된 TiO<sub>2</sub>층은 1~20um 의 두께를 가지며, 이는 스크린 프린팅, 디스펜서, 잉크젯, 롤프린팅, 그라비아 등의 인쇄방법을 이용 또는 스핀코팅 등의 코팅법 등을 이용하여 형성될 수 있다.
- [0085] 단계 c)에서, TiO<sub>2</sub>층 형성은 집전극이 형성되기 위한 공간을 제외하고 기재 위 전면 또는 투명전도막 전면 위 형성된다.
- [0086] 단계 d)에서, 형성된 Ag 전극은 바람직하게는 1~10um 의 두께를 가지며, 바람직하게는 상부가 불록한 종모양의 특성을 가지며 이는 스크린 프린팅, 디스펜서, 잉크젯, 롤프린팅, 그라비아 등의 인쇄방법을 이용 또는 스핀코팅 등의 코팅법 등을 이용하여 형성할 수 있다.
- [0087] 선택적으로, Ag 전극 형성 전 투명전도막 위 Fluoro 계열의 액상물질이 코팅 또는 Fluoro 계열의 기체를 이용한 플라즈마 처리 등의 전처리가 적용될 수 있다. 플라즈마 처리를 통해 표면 세정의 효과 또는 미세 에칭을 통한 전처리 효과 즉 전극과 투명전극과의 접촉력 향상 등의 효과를 볼 수 있으며, d단계 직전 또는 c 단계 직전에 수행하여도 무방하다.
- [0088] 단계 e)에서, 전해 또는 무전해 또는 LIP(Light Induced Plating, 빛 조사만으로도금을 할 수 있는 공정) 방법을 이용한 도금법을 이용하여 형성할 수 있다.
- [0089] 단계 f)에서, 전해 또는 무전해 또는 LIP 방법을 이용한 도금법 또는 스크린 프린팅, 디스펜서, 잉크젯, 롤프린팅, 그라비아등의 인쇄법 또는 스핀코팅등의 코팅법 등을 이용하여 형성할 수 있다.
- [0090] 단계 g) 에서, 전해 또는 무전해 또는 LIP 방법을 이용한 도금법 또는 스크린 프린팅, 디스펜서, 잉크젯, 롤프린팅, 그라비아등의 인쇄법 또는 스핀코팅등의 코팅법 등을 이용하여 형성할 수 있다.
- [0091] 상기 방법은 단계 h) Sn 층 위 Ta층을 형성하는 단계를 더욱 포함할 수 있다.
- [0092] 상기 방법은 대체적으로(alternatively) 단계 g-1)의 Cu 층 위 Sn 층이 아닌 Ta 층을 형성하는 단계와, 단계 h-1) Ta 층 의 Sn 층을 형성하는 단계로도 수행될 수 있다.
- [0093] 또 다른 구체에는 하기 그림 3과 같은 도금방지막 층을 이용하는 것, 즉 마스크 layer를 형성한 후 Ag 전극 위 직접 이중 메탈층의 전극(그림2)을 형성하는 것이다. 이중 접합 집전극은, Ag-Ni-Cu-Sn; Ag-Ni-Cu-Sn-Ta; Ag-Ni-Cu-Ta-Sn; 또는 Ag-Ta의 형태일 수 있다. 상기 구조 중 선택하여 사용할 수 있으며 특정 순서에 한정하는 것

은 아니다.

[0094] 하기의 그림2는, 상기한 방법으로 제조한 태양전지 구조의 예시 단면도이다.

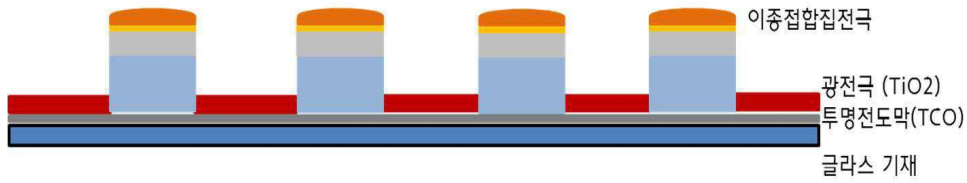


그림2: 최종 태양전지 단면 구조

[0095]

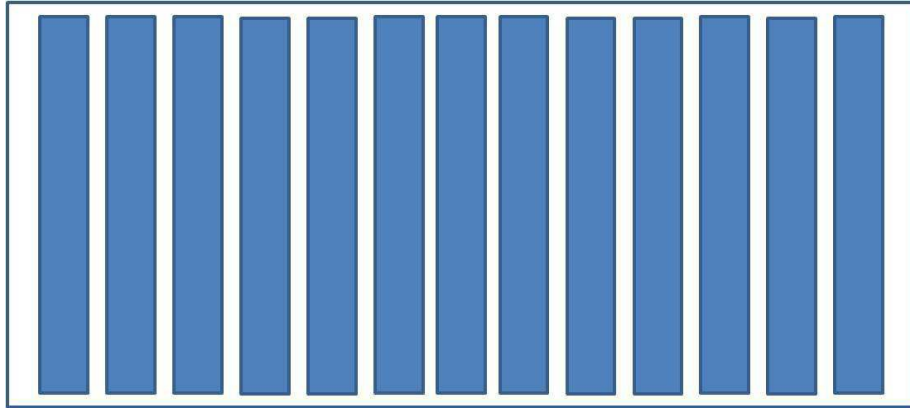


그림3: 도금방지막 층의 형성 모습

[0096]

더욱 상세하게는 본 발명은,

[0097]

a) 글라스 기재를 준비하는 단계;

[0098]

b) 상기 글라스 기재 위 투명전도막 (TCO)을 형성하는 단계;

[0099]

c) 상기 글라스 기재 위 형성된 투명전도막 (TCO) 위 도금방지막층을 형성하는 단계;

[0100]

d) 도금방지막층 영역 사이에 Ag 전극을 형성하는 단계;

[0101]

e) Ag 전극 위 Ni 층을 형성(Ag전극을 Seed로 활용한 이중메탈의 도금)하는 단계;

[0102]

f) Ag 전극 위 형성된 Ni층 위 Cu 층을 형성하는 단계;

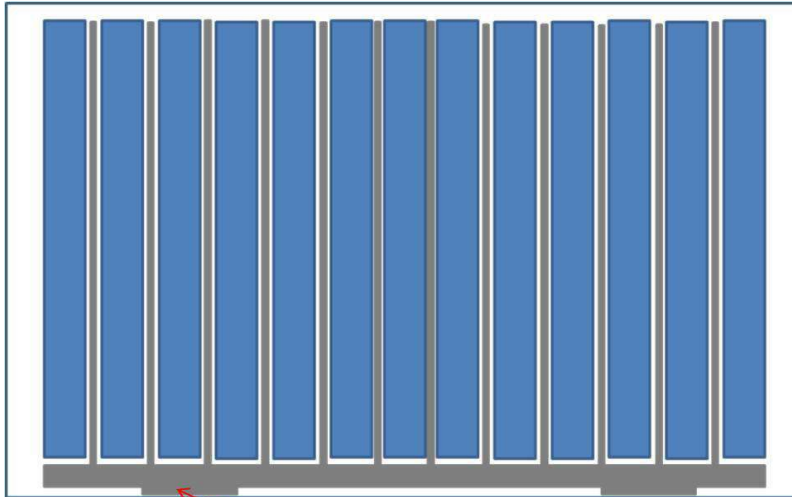
[0103]

g) Ag 전극 위 형성된 Ni층 위 형성된 Cu층 위 Sn 층을 형성하는 단계;

[0104]

h) 단계c)에서 형성하였던 도금방지막층을 제거하는 단계를 포함하는, 그림 4의 형태로 Ag 전극 위에 메탈층을 형성하는 방법이다.

[0105]



도금용 추가 패턴

그림4: 도금방지막 층 사이 Ag 전극 형성된 모습

[0106]

상기 방법은 i) 도금방지막층이 제거된 영역 위  $TiO_2$ 층을 형성하는 단계를 더욱 포함할 수 있다.

[0107]

단계a) 에서, 바람직하게는 1t 이하의 두께를 가지는 글라스 기체의 준비한다.

[0108]

상기 방법은 단계 g-1) Sn 층 위 Ta층을 형성하는 단계를 더욱 포함할 수 있다.

[0109]

상기 방법은 대체적으로(alternatively) 단계 g)에서 Cu 층 위 Sn층 아닌 Ta 층을 형성하는 단계와, 단계 g-1)Ta층 위 Sn 층을 형성하는 단계로도 수행될 수 있다.

[0110]

단계 b)에서 바람직하게는 투명전도막 두께는 1000Å 이하를 가지며, 그 성분은 플루오린 주석 옥사이드(Fluorine Tin Oxide), 인듐 주석 옥사이드(Indium Tin Oxide), 인듐 아연 옥사이드(Indium Zinc Oxide), 인듐 텅스텐 옥사이드(Indium Tungsten Oxide) 및 산화아연(ZnO)중 적어도 1개 이상 층을 포함한다.

[0111]

또는 단계 b)에서 바람직하게는 상기 투명전도막은, 상기 물질을 포함하며 메탈 메쉬 패턴을 포함할 수 있다. 투명전도막의 면저항 및 투명전도막과 전극사이의 접촉저항을 낮출 수 있는 장점이 있다.

[0112]

단계 c)에서, 도금방지막층의 형성은 잉크젯, 스크린, 롤프린팅, 그라비아 등 인쇄방법을 이용하여 형성되며, 형성 후 UV 경화 또는 열경화를 통해 경화되는 것을 특징으로 한다.

[0113]

단계 c)에서, 도금방지막은 면의 형태로 형성되는 것이 아닌, Ag 전극이 형성되는 영역을 제외한 영역에 패턴이 형성되는 것을 특징으로 한다.

[0114]

단계c)에서, 그라비아등의 인쇄법 또는 스펀코팅등의 코팅법 등을 이용하여 형성하는 것을 특징으로 한다.

[0115]

도금방지막층은, 단계 i)에서 형성되는  $TiO_2$ 층이 그 역할을 대신할 수 있다. 즉 단계 c를 수행하지 않고 진행해도 좋으며,  $TiO_2$ 는 세라믹으로 전기가 통하지 않기에 도금이 발생하지 않아서 이를 도금방지막으로 이용할 수도 있기 때문이다.

[0116]

단계 d)에서, 형성된 Ag 전극은 1~20um의 두께를 가지며, 상부가 볼록한 종모양의 특성을 가지며 이는 스크린프린팅, 디스펜서, 잉크젯, 롤프린팅, 그라비아 등의 인쇄방법을 이용 또는 스펀코팅 등의 코팅법 등을 이용하여 형성하는 것을 특징으로 한다.

[0117]

단계 c) 와 단계 d) 는 순서를 바꾸어 진행할 수 있다.

[0118]

단계 d)의Ag 전극 형성 전 투명전도막 위 Fluoro 계열의 액상물질이 코팅 또는 Fluoro계열의 기체를 이용한 플라즈마 처리 등의 전처리가 선택적으로 적용될 수 있다. 플라즈마 처리를 통해 표면 세정의 효과 또는 미세 에칭을 통한 전처리 효과 즉 전극과 투명전극과의 접촉력 향상 등의 효과를 볼 수 있다.

[0119]

단계 d)의 Ag 전극을 형성하는 도중에 하부면 버스 라인(Bus Line)에 2개 이상, 5개 이하의 의 도금용 패턴이 추가로 형성될 수 있다. Bus line 은 생성된 전자를 모으는 역할 (Current Collector)을 하며, 보통 결정형 태

[0120]

양전지의 경우 5인치, 웨이퍼일 경우 2개, 6인치 웨이퍼일 경우 3개가 존재하며 이러한 일반적으로 있는 Bus Line에 추가로 튀어나온 형태로 도금용 전극을 물릴 수 있게 (전기가 통하게) 추가 패턴을 형성하고자 하는 것이다. 즉, 도금을 시행하기 위해서는 도금액으로부터 전기가 통하여 도금물질이 이동할 수 있는 전기가 통할 수 있는 접점이 있어야 하므로 효과적인 도금을 위해 태양전지 패턴과 함께 도금용 별도 패턴을 추가로 형성할 수 있다.

- [0121] 단계 e)에서, 전해 또는 무전해 또는 LIP 방법을 이용한 도금법을 이용하여 형성하는 것을 특징으로 한다.
- [0122] 단계 f)에서, 전해 또는 무전해 또는 LIP 방법을 이용한 도금법 또는 스크린 프린팅, 디스펜서, 잉크젯, 롤프린팅, 그라비아등의 인쇄법 또는 스핀코팅등의 코팅법 등을 이용하여 형성하는 것을 특징으로 한다.
- [0123] 단계 g)에서, 전해 또는 무전해 또는 LIP 방법을 이용한 도금법 또는 스크린 프린팅, 디스펜서, 잉크젯, 롤프린팅, 그라비아등의 인쇄법 또는 스핀코팅등의 코팅법 등을 이용하여 형성하는 것을 특징으로 한다.
- [0124] 단계 h)에서, 도금방지막층은 산성, 중성 또는 알칼리성의 박리액에서 제거되는 것을 특징으로 한다.
- [0125] 단계 i)에서, 바람직하게는, 형성된  $TiO_2$ 층은 1~20um 의 두께를 가지며, 이는 스크린 프린팅, 디스펜서, 잉크젯, 롤프린팅, 그라비아 등의 인쇄방법을 이용 또는 스핀코팅 등의 코팅법 등을 이용하여 형성할 수 있다. 또한 바람직하게는,  $TiO_2$ 층 형성은 집전극이 형성되기 위한 영역을 제외하고 기재 위 전면 또는 투명전도막 전면 위 형성된다.
- [0126] 염료감응 태양전지의 기본 구조(그림 5 참조)와 실시예로서 글라스 기재 위 형성된 TCO(그림 6 참조), 투명 전도막 위 형성된  $TiO_2$  층(그림7 참조), 투명 전도막 위 형성된 Ag층(그림 8 참조), Ag-Ta 전착 경계부위(그림 10 참조), 및 이들을 이용하여 완성된 염료감응 태양전지 모듈의 형태(그림 9 참조)는 하기와 같다. Ag-Ta 등의 이종금속간 전착 순서는 임의적일 수 있고, 도금방지막은 선택적으로 형성될 수 있으며 형성하는 경우 이를 제거하는 단계가 필요하다.

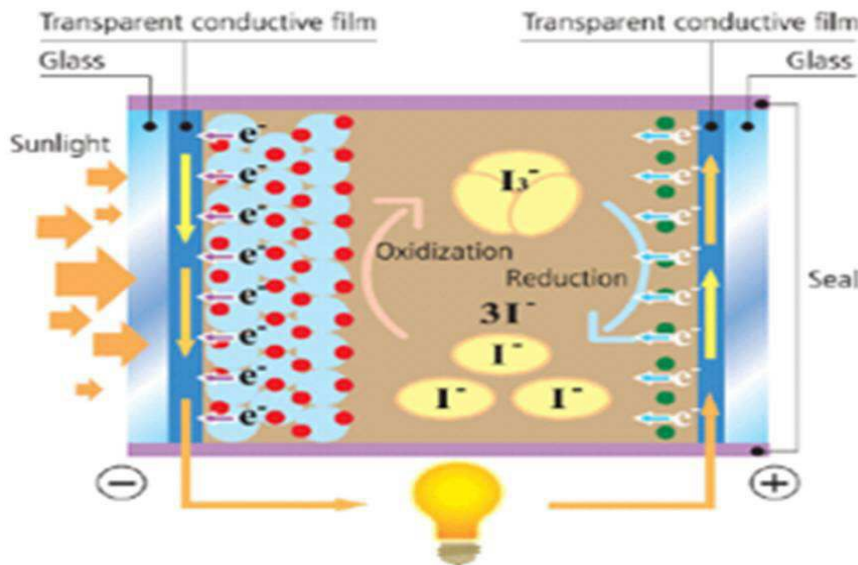


그림5: 염료 감응 태양전지의 기본 구조

[0127]

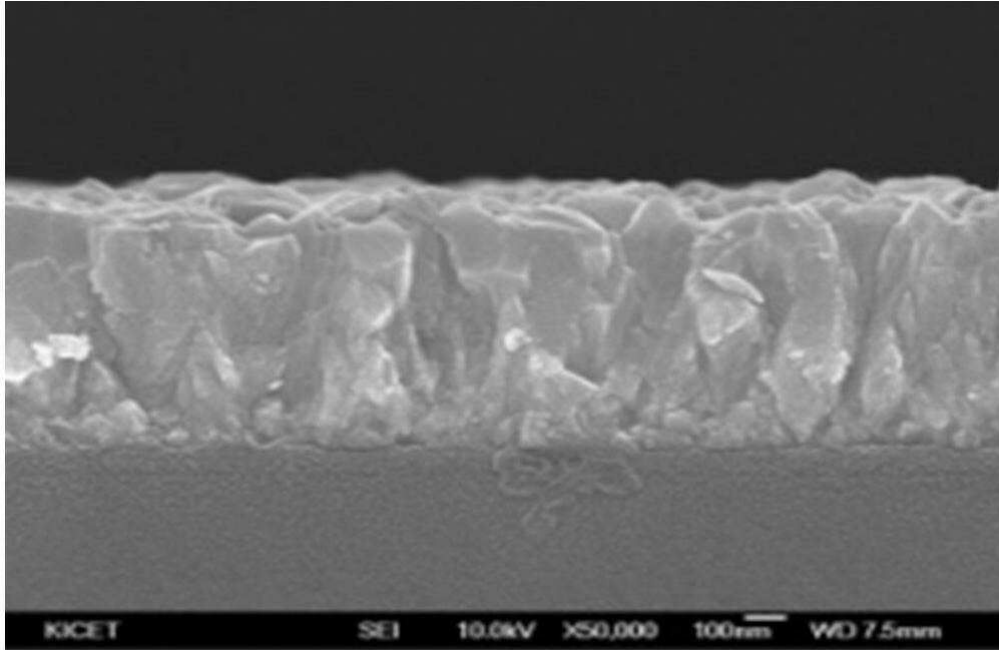


그림6 : 글라스 기재 위 형성된 TCO

[0128]

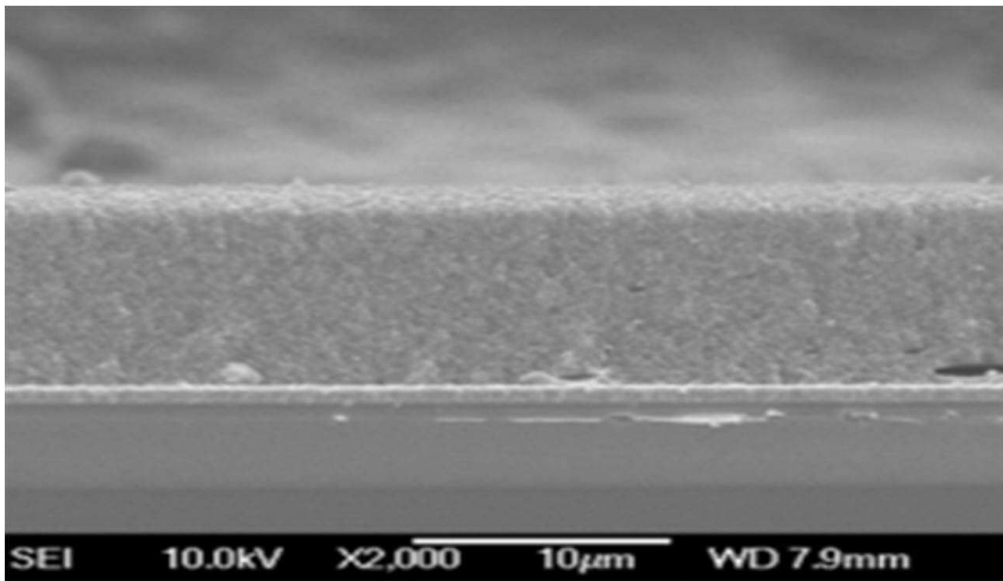
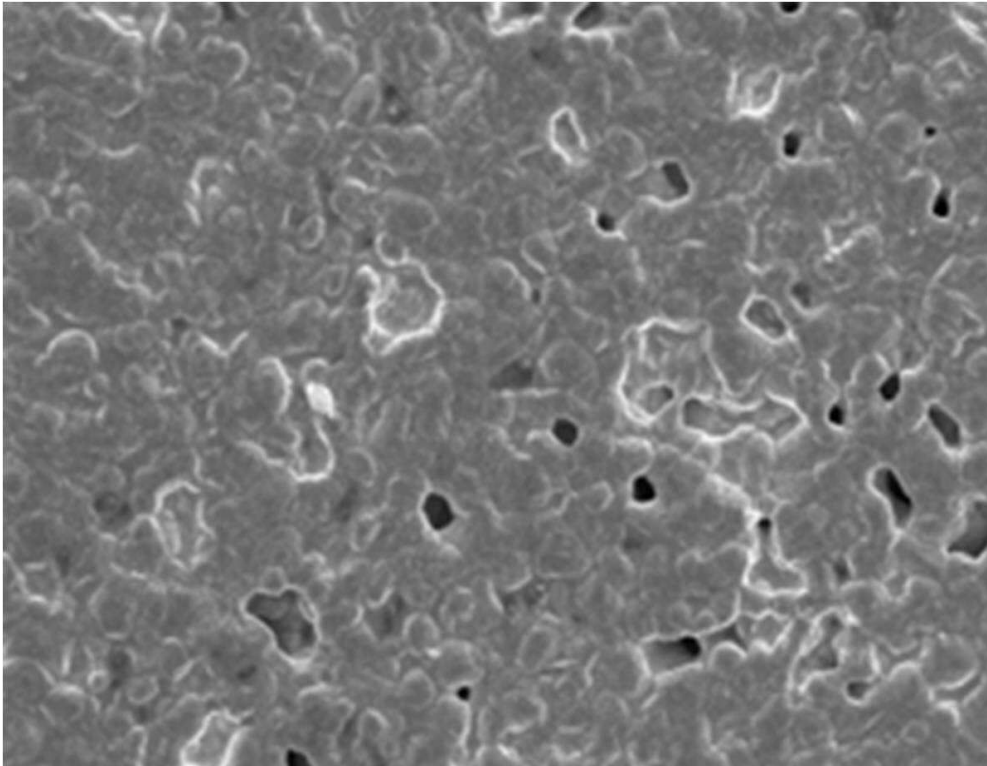


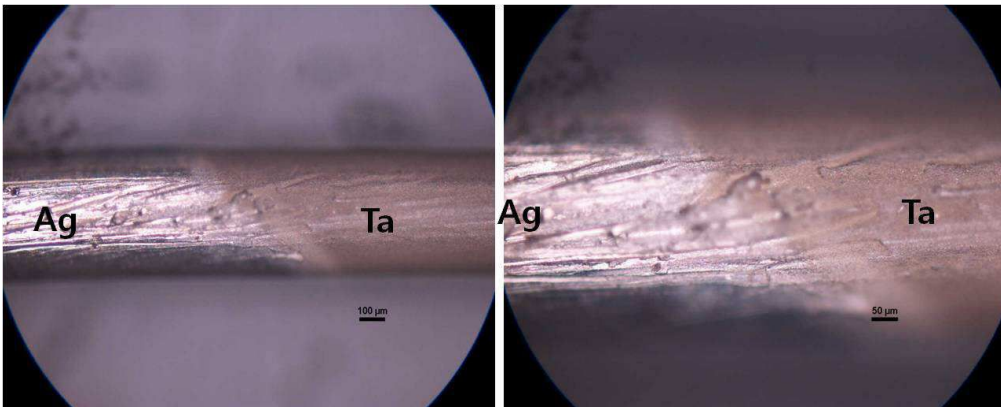
그림7 :투명전도막 위 형성된 TiO<sub>2</sub>층

[0129]



[0130]

그림 8 : 투명전도막 위 형성된 Ag층



[0131]

그림 10 : Ta-Ag 전착 경계 부위

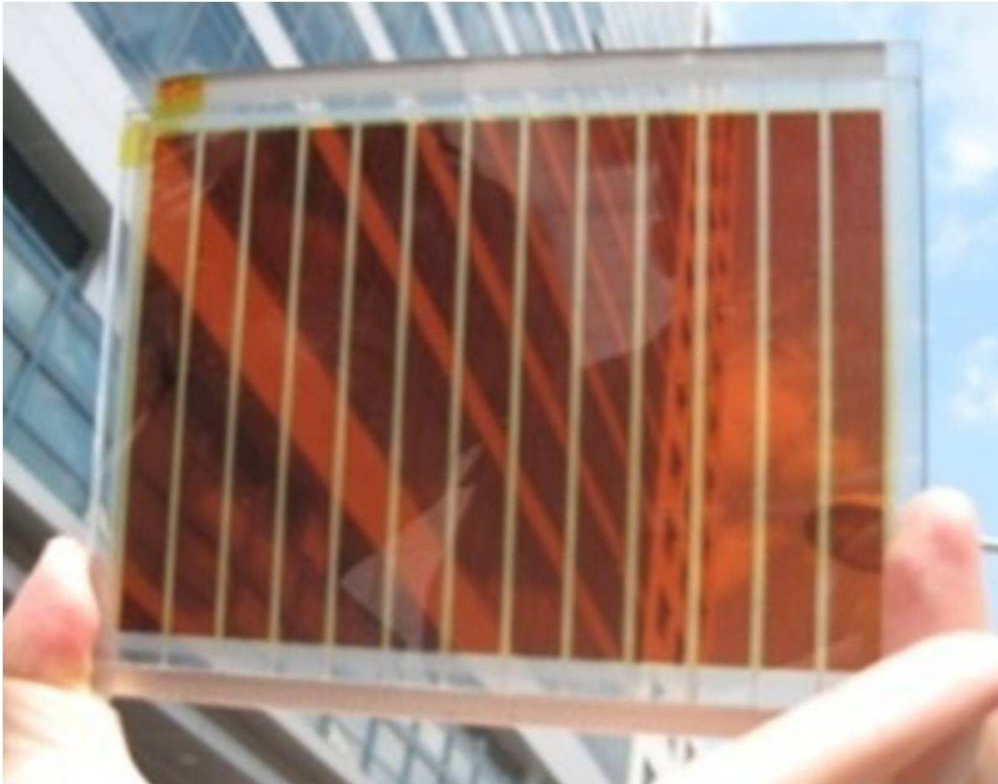


그림9: 완성된 모듈의 형태

[0132]

[0133]

실시예를 통해 제조된 염료감응 태양전지는,

[0134]

기계의 파손 저감을 통한 생산 수율이 향상되고, 은(Ag) 사용량이 감소하여 제조 비용이 현격히 감소하며, 은 전극 위 이중메탈을 형성을 통해 은층의 보호 역할을 수행하였다.

[0135]

또한, Flexibility 가 필요한 Application 제조 시 Flexibility 의 확보가 용이함을 확인하였다.