

# ITO 없는 양면 초박막 금속전극 투명 페로브스카이트 태양전지

조진현 쿨스 jhcho@cools.co.kr



## SUMMARY

투명 페로브스카이트 태양전지는 건물 외피, 창호, 차량 유리처럼 실리콘이 들어가기 어려운 면을 발전면으로 바꿀 수 있다. 그러나 투명전극으로 쓰는 ITO는 고진공 스퍼터 공정, 인듐 수급, 취성 문제를 함께 안고 있다. 금속은 얇게 올리면 섬 형태로 뭉쳐 통상 20~50 nm 이상이 되어야 연속막이 되므로, 반투명 셀은 불투명한 그리드 전극을 병용해 왔고 그리드까지 전하를 옆으로 옮기기 위해 수  $\mu\text{m}$  급 대형 결정립을 요구해 왔다.

이 리포트가 다루는 구조는 상·하부 전극 모두에서 ITO를 없애고, PEIE 아민기 시드층 위에 형성한 5~8 nm 급 연속 금속막(Ag 또는 무전해 Cu)만으로 소자를 구성한다. 양면 연속 금속막이 면 전체를 덮으므로 전하는 생성 위치에서 위아래 전극으로 수직 이동만 하면 되고, 횡방향 전류는 금속막이 운반한다. 공정 목표는 「결정을 키우는 문제」에서 「전극을 연속화하는 문제」로 바뀌고, 페로브스카이트는 상하를 관통하는 치밀한 주상결정이면 충분하다.

두 전극은 같은 금속을 쓰면서도 계면 관능기의 쌍극자 방향을 반대로 설계해 정공수집 전극과 전자수집 전극으로 나뉜다(실효 일함수 차 1.0 eV 이상, 청구항 기재값). 한 분자에 결합 사이트가 3 개 이상인 다관능기 격리층은 금속과 할라이드의 상호확산을 막고, 배향 유도 계면층과 엑시톤 분해 계면모듈은 결정 방향과 전하 추출 경로를 맞춘다.

하부 전극은 PEIE 표면에서만 Cu를 환원시키는 표면제한형 무전해 도금으로 만들고, 상부 전극은 투명 커버에 미리 형성한 뒤 상온~50 °C의 저온 건식 라미네이션으로 페로브스카이트 본체와 합착한다. 상부 전극 형성과 봉지가 한 단계에서 끝나고, 전 공정이 150 °C 이하의 용액·건식 공정이어서 진공 스퍼터, 인듐, 고온 소성이 공정에서 빠진다.

이 구조는 가시광을 투과시키며 자외선과 근적외선으로 발전하는 투명 발전유리, 기존 실리콘 모듈 위에 독립적으로 얹는 4 단자 텐덤 오버레이, 차량 글레이징과 온실 등으로 적용된다. 핵심 구성요소는 쿨스 특허 9 건의 청구항에 대응한다. 이 리포트는 각 요소의 메커니즘, 정량 설계지표, 제조 공정을 차례로 정리하며, 수치는 원본이 구분한 성격(설계값, 청구항 기재값, 문헌값)을 따른다.

## 1. 개요

이 기술은 투명 페로브스카이트 태양전지의 양쪽 전극에서 ITO(인듐주석산화물)를 완전히 제거한다. 그 자리에는 관능기 (PEIE, 아민) 시드층 위에 형성한 5~8 nm 급 연속 초박막 금속전극(Ag 또는 무전해 Cu)이 들어간다. 이 구성은 세 가지 변화를 만든다.

- 전하를 막 두께 방향으로만 수집하므로 횡방향 대결정이 필요 없다.
- 진공 스퍼터와 회소금속 인듐 없이 전 습식·저온 연속공정으로 전극을 형성한다.
- 상부 전극을 커버에 미리 형성하고 저온 라미네이션으로 합착해 전극 형성과 봉지를 한 번에 끝낸다.

원본은 이 구조의 목표를 고효율, 원가 구조 개선, 신뢰성, 대면적 양산성의 동시 확보로 정리한다. 다섯 가지 핵심 요소는 [표 1]과 같다.

[표 1] 핵심 요소와 근거 메커니즘

| 구분 | 핵심 요소        | 근거와 메커니즘                                                                    |
|----|--------------|-----------------------------------------------------------------------------|
| ①  | ITO·인듐 제거    | 양면 모두 PEIE 시드 위 초박막 연속 금속전극. 인듐 수급과 가격 변동 요인이 구조에서 빠진다.                     |
| ②  | 전 습식·저온 연속공정 | 무전해 Cu 표면제한 도금과 저온 건식 라미네이션. 진공 스퍼터와 고온 소성이 필요 없어 설비와 재료 구성이 단순해진다.         |
| ③  | 횡방향 대결정 불필요  | 양면 연속 금속막이 면 전체를 덮어 전하가 수직으로만 이동한다. 주상결정이 상하를 관통하면 충분하다.                    |
| ④  | 효율·신뢰성 동시 개선 | 비대칭 일함수( $\Delta WF \geq 1.0$ eV), 배향 유도 수직결정, 다관능기 확산 격리, 엑시톤 분해 계면모듈의 결합. |
| ⑤  | 특허 구성        | 전극 형성, 계면·전하, 신뢰성·격리, 투명·QD 응용의 4개 축에 걸친 특허 9건이 하나의 코어 아키텍처에 대응한다.          |

이후 장은 이 아키텍처를 메커니즘, 정량 설계지표, 제조 공정, 적용 분야, 특허 구성 순으로 다루고, 각 장 끝에 원본이 근거로 든 특허와 청구항을 적었다.

## 2. 기술 배경과 문제의 재정의

### 2.1 투명 페로브스카이트 태양전지의 적용 영역

페로브스카이트 태양전지는 저온 용액 공정, 밴드갭 조절성, 높은 흡광계수를 바탕으로 실리콘보다 낮은 제조원가 잠재력을 가진다. 가시광 일부를 투과시키면서 발전하는 투명·반투명 구조는 건물 외피(BIPV), 창호, 차량·항공 글레이징, 온실, 디스플레이 전면층처럼 실리콘이 들어가기 어려운 영역을 연다. 이 영역에서 중요한 것은 단일 셀의 실험실 최고효율이 아니라 대면적에서 재현되는 효율, 원가, 수명, 외관의 균형이다.

### 2.2 기존 구조의 네 가지 병목

- **투명전극(ITO)의 구조적 한계** ITO는 스퍼터나 증착 같은 고진공 공정을 요구하고 인듐의 가격·수급 변동에 노출되며, 취성 때문에 유연 기판과 대면적 확장에 제약이 있다. 스퍼터 플라즈마는 아래에 놓인 페로브스카이트와 유기층을 손상시킨다.
- **금속의 섬 성장** Ag와 Cu는 Volmer-Weber 성장 특성 때문에 연속막이 되려면 통상 20~50 nm 이상이 필요하다. 이 두께로는 투명전극이 되지 못하므로 반투명 셀은 불투명한 그리드 전극을 병용해 왔다.
- **그리드에 따른 대결정 요구** 그리드 전극은 전하를 옆으로 이동시켜 그리드까지 보내야 하므로 페로브스카이트에 수  $\mu\text{m}$  급 대형 결정립을 요구한다. 대면적에서 결정립 크기를 균일하게 제어하는 일은 양산의 큰 난제다.
- **금속-할라이드 상호확산과 수명** 금속전극과 할라이드 페로브스카이트가 접촉하면  $\text{Ag}^+$ 와  $\text{I}^-$ 가 상호확산해  $\text{AgI}$ 가 생기고, 전극 부식과 소자 열화가 진행된다. 페로브스카이트 상용화의 핵심 신뢰성 병목이다.

### 2.3 문제의 재정의

이 기술의 출발점은 문제를 다시 정의하는 데 있다. 상·하부 전극을 모두 면 전체를 덮는 연속 금속막으로 만들면, 페로브스카이트 내부의 전하는 생성된 위치에서 위아래 전극으로 최단 거리만 수직 이동하면 된다. 횡방향 전류 수집은 전도성이 높은 금속막이 맡는다. 수  $\mu\text{m}$  급 횡방향 대결정을 만들 필요가 사라지고, 공정 목표는 핀홀 없이 상하를 관통하는 치밀한 수직 주상결정과 초박막 연속 금속막의 안정적 형성 두 가지로 줄어든다.

대면적 결정립 균일화라는 난제를 정면으로 풀지 않는다. 쿨스의 관능기 기반 초박막 연속 금속전극 기술을 소자의 양쪽 전극에 적용하는 문제로 바꾼다.

### 3. 핵심 아키텍처: ITO 없는 양면 초박막 금속전극 구조

#### 3.1 층 구성

소자는 광 입사측의 투명 커버부터 기판까지 [표 2]의 순서로 적층된다. 상·하부 전극은 같은 계열의 금속(Ag 또는 무전해 Cu)이지만 계면 관능기 조성을 달리해 각각 정공수집 전극과 전자수집 전극으로 기능을 나눈다.



[그림 1] 광 입사측부터 기판까지의 소자 단면. 상·하부 전극 모두 PEIE 시드층 위 초박막 연속 금속막이다

[표 2] 층 구성과 기능

| 번호   | 층                    | 기능                               |
|------|----------------------|----------------------------------|
| -    | 투명 배리어 커버, 기판        | 광 투과, 수분·산소 차단, 전극의 영구 지지체       |
| ①, ⑦ | PEIE 아민기 시드층         | 금속 핵생성 밀도 제어로 초박막 연속막 형성, 일함수 조절 |
| ②, ⑧ | 초박막 연속 금속전극(5~8 nm)  | 면 전체 전하 수집, 가시광 투과, 횡방향 전류 운반    |
| ③    | 정공수송층(HTL), 고일함수 변환층 | 정공 선택 추출, 상부 전극을 정공전극으로 변환       |
| ④    | 페로브스카이트 광흡수층         | 수직 주상결정, 광 흡수와 전자·정공 생성          |
| ⑤    | 전자수송층(ETL, C60/PCBM) | 전자 선택 추출                         |
| ⑥    | 다관능기 격리층             | 금속-할라이드 상호확산 차단, 고온 신뢰성 확보       |

\* 번호는 [그림 1]의 층 번호다. 금속전극 두께 5~8 nm는 원본의 설계값이다.

## 3.2 기존 구조와의 차이



[그림 2] 기존 ITO·그리드 구조(왼쪽)와 양면 초박막 금속 구조(오른쪽)의 비교

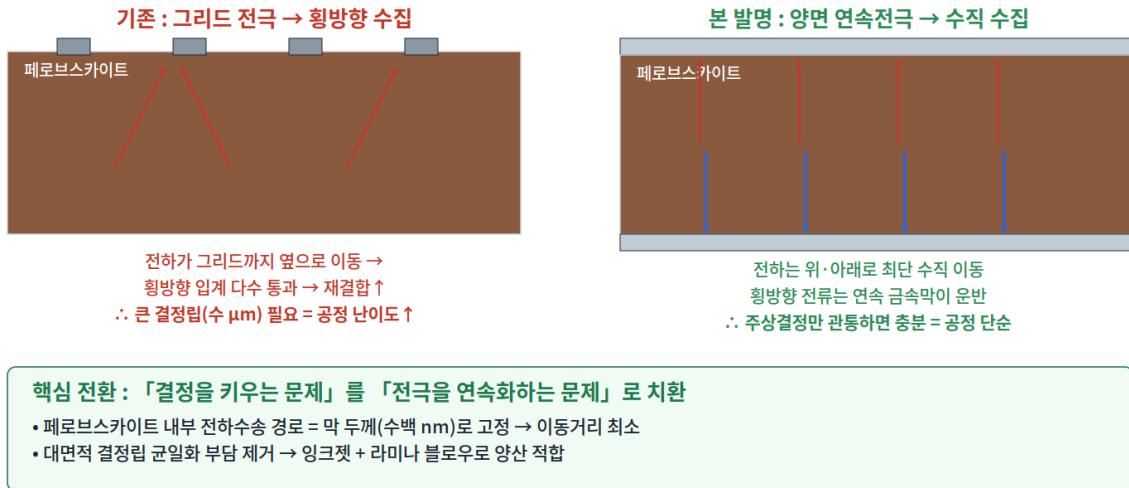
기존 구조는 스퍼터 ITO와 불투명 그리드를 함께 쓰고, 횡방향 수집을 위해 대결정을 요구한다. 이 구조는 양면 연속 금속막으로 스퍼터, 인듐, 그리드를 동시에 없애고 수직 수집만으로 동작한다. 이 차이가 저온·습식 연속공정과 대면적 양산 적합성으로 이어진다.

근거 특허 「관능기 기반 기능성 금속전극 및 이를 포함하는 유기태양전지」 청구항 1·4·5(금속전극과 관능기 계면층, 3 nm 이하 초박막 연속막), 청구항 8(페로브스카이트·반투명 태양전지 적용). 「도시건축 외피용 투명 고효율 태양광 모듈 및 그 제조 방법」 청구항 4(3 nm 이하 연속 박막 금속전극), 청구항 6(ETL-free, 단층 ETL), 청구항 9(BIPV·창호 적용).

## 4. 수직 전하수집 아키텍처

### 4.1 물리적 원리

페로브스카이트가 광자를 흡수하면 전자-정공 쌍이 생기고, 전자선택층(ETL)과 정공선택층(HTL)이 서로 반대쪽 계면에서 전하를 추출한다. 소자의 주된 전하 이동 방향은 본래 막 두께 방향이다. 양면이 연속 금속막으로 덮인 이 구조에서는 각 지점에서 생성된 전하가 가장 가까운 수송층과 전극으로 곧바로 수직 이동하며, 이동거리는 막 두께(수백 nm)로 고정된다.



[그림 3] 그리드 전극의 횡방향 수집(왼쪽)과 양면 연속전극의 수직 수집(오른쪽)

## 4.2 대결정 요구의 소멸

- 그리드 구조에서는 전하가 그리드 간격만큼 옆으로 이동하며 여러 수평 입계를 지나므로 재결합 손실이 크다. 이를 줄이려고 수  $\mu\text{m}$  급 대결정을 요구한다.
- 이 구조에서는 횡방향 전류를 연속 금속막이 담당하므로 페로브스카이트는 상하를 관통하는 주상결정만 형성하면 된다. 결정 폭이 막 두께 수준(수백 nm)이어도 치밀하고 관통형이면 전하 수송에 유리하다.
- 대면적 결정립 균일화라는 양산 난제가 빠지고, 잉크젯·슬롯다이 인쇄와 라미나 블로우 균일 건조라는 단순한 공정으로 목표에 도달한다.

전극의 연속성이 결정의 크기를 대체한다. 초박막 연속 금속전극이 소자 물리를 횡방향 문제에서 수직 문제로 바꾼다.

## 5. 수직 주상결정 페로브스카이트와 라미나 블로우 건조

### 5.1 목표 결정 형태

목표는 상부 수송층과 하부 수송층 사이를 하나의 결정립이 관통하는, 치밀하고 결함이 적은 주상결정막이다. 수평 입계는 할라이드 이온 이동, 수분 침투, 비복사 재결합, 열사이클 균열의 경로가 되므로 최소화하고, 남은 수직 입계는 화학적으로 패시베이션한다.



[그림 4] 랜덤 다결정(왼쪽 위)과 수직 주상결정(오른쪽 위), 라미나 블로우 균일 건조를 포함한 공정 순서(아래)

## 5.2 라미나 블로우의 역할

라미나 블로우(층류 건조)는 대형 횡결정을 만드는 장비가 아니라, 대면적 전체에서 균일한 결정화를 얻는 양산 건조 수단이다. 젖은 전구체막 위의 용매 증기 경계층을 면 전체에서 균일하게 제거해 과포화와 핵생성 시점을 맞추고, 커피링, 액적 자국, 핀홀을 억제하며, 기판에서 위로 성장하는 주상결정막을 만든다. 공정은 잉크젯 또는 슬롯다이 인쇄, 용매포화 분위기에서의 액적 병합과 평탄화, 저밀도 핵생성과 저온 어닐에 의한 수직 성장, 라미나 블로우 균일 건조·동결, 열 어닐과 입계 패시베이션 순으로 진행된다.

## 5.3 배향·젖음성 제어와의 결합

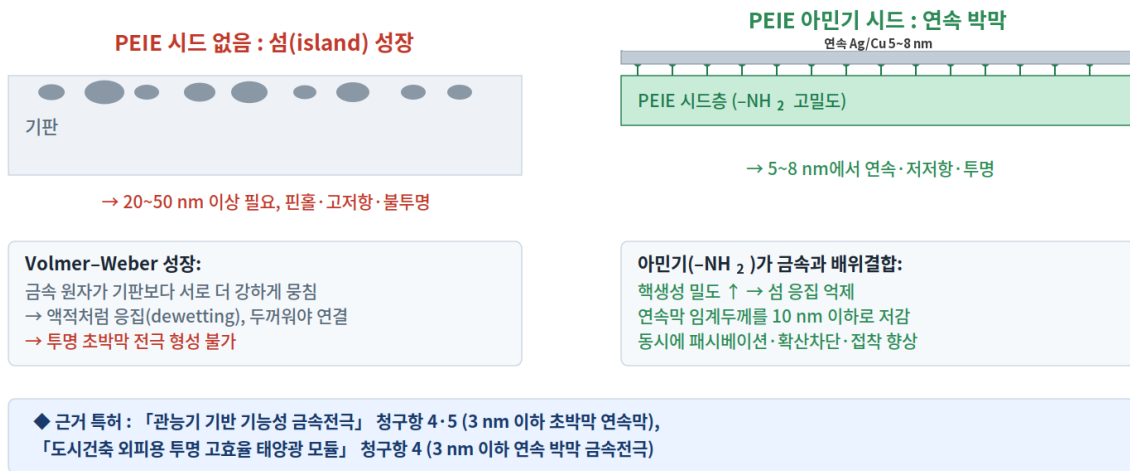
주상결정의 수직 우선성장은 하부 계면의 배향 유도 관능기층(9 장)과 결합해 강화된다. 계면 관능기가 결정핵과 상호작용해 수직 우선성장을 유도하고, 계면과 활성층의 표면에너지 차를 5 mN/m 이하(청구항 기재값)로 맞춰 열역학적 젖음성을 확보함으로써 핀홀을 억제한다.

근거 특허 「배향 유도형 관능기 계면층을 포함하는 광전변환소자 및 그의 제조 방법」 청구항 1(수직 결정성장 유도), 청구항 2(GIWAXS 수직 회절피크 우위), 청구항 3(표면에너지 차 5 mN/m 이하). 「유기태양전지 및 그 제조방법」 청구항 11·12(SAM, 슬롯다이, 스프레이, 잉크젯 등 솔루션 코팅 공정).

## 6. 초박막 연속 금속전극: PEIE 아민기 시드층

### 6.1 연속막 형성 메커니즘

PEIE의 아민기( $-NH_2$ )는 금속 원자와 배위결합해 초기 핵생성 밀도를 높이고, 금속이 섬으로 뭉치는 현상(dewetting)을 억제한다. 일반 기판에서 20~50 nm가 필요하던 연속막 임계두께가 5~8 nm 수준으로 낮아져 저저항·고투과 초박막 투명 전극이 성립한다. 관능기 계면층은 핵생성 제어와 함께 화학적 패시베이션, 확산 차단, 접착력 향상도 맡는다.



[그림 5] PEIE 시드가 없을 때의 섬 성장(왼쪽)과 PEIE 아민기 시드에 의한 연속막 형성(오른쪽)

### 6.2 정량 설계

[표 3] PEIE 시드 유무에 따른 금속막 설계 비교

| 항목       | PEIE 시드 없음 | PEIE 아민기 시드          |
|----------|------------|----------------------|
| 연속막 임계두께 | 20~50 nm   | 5~8 nm(목표 최소 약 3 nm) |
| 막 형태     | 섬, 핀홀, 불균일 | 연속, 치밀               |
| 투명성, 면저항 | 불투명, 고저항   | 고투과, 저저항             |
| 부가 기능    | 없음         | 패시베이션, 확산 차단, 접착     |

\* PEIE 아민기 시드 적용 값은 원본의 설계값이고, 약 3 nm는 원본이 목표로 표기한 값이다. 시드가 없는 경우의 20~50 nm는 원본이 일반 기판의 통상 범위로 제시한 값이다.

## 6.3 시드층의 위치

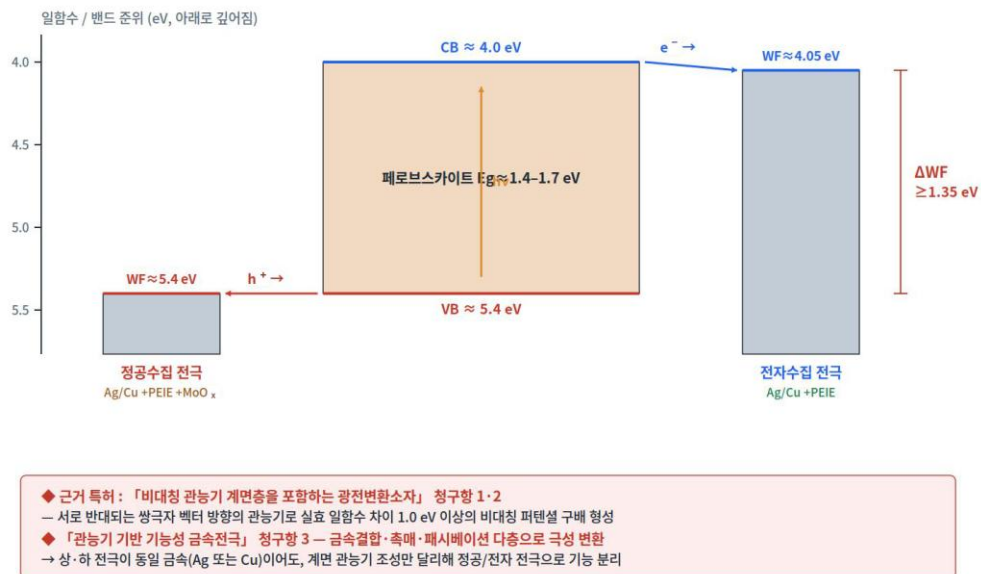
핵심은 금속 위에 PEIE 를 코팅하는 것이 아니라, 금속을 성장시킬 표면에 PEIE 를 먼저 형성한 뒤 금속을 올리는 것이다. 순서는 PEIE 시드 코팅, 건조, 금속 5~8 nm 형성, 캡층 또는 그리드 형성이다.

근거 특허 「관능기 기반 기능성 금속전극」 청구항 2(아민, 카복실, 티올, 인산, 실란기), 청구항 3(금속결합·촉매·패시베이션 다층), 청구항 4-5(Ag, Au, Al, Cu 3 nm 이하 초박막 연속막). 「도시건축 외피용 투명 고효율 태양광 모듈」 청구항 4(3 nm 이하 연속 박막 금속전극에 의한 섬 성장 방지).

## 7. 비대칭 일함수 전극: 같은 금속의 극성 분리

### 7.1 원리

상·하부 전극이 같은 금속(Ag 또는 Cu)이어도 계면 관능기의 쌍극자 벡터 방향을 반대로 설계하면, 실효 일함수 차이가 1.0 eV 이상인 비대칭 계면 퍼텐셜 구배가 생긴다. 정공수집 쪽은 PEIE 위에  $\text{MoO}_x$  같은 고일함수층을 두어 유효 일함수를 약 5.3~5.5 eV 로, 전자수집 쪽은 PEIE 의 저일함수 특성을 그대로 활용해 약 4.0~4.2 eV 로 설정한다.



[그림 6] 정공수집 전극(고일함수)과 전자수집 전극(저일함수)의 에너지 준위 정렬

일함수 차 1.0 eV 이상은 청구항 기재값이고, 5.3~5.5 eV 와 4.0~4.2 eV 는 원본의 설계 설정값이다. [그림 6]의  $\Delta WF \geq 1.35$  eV 는 그림에 표시한 예시 준위(약 5.4 eV, 약 4.05 eV)에서 나온 값이다.

## 7.2 효과

- 내장전위와 확산전위를 키워 개방전압(Voc)을 높이고, 전하 추출이 한 방향으로만 흐르게 한다.
- 각 전극과 활성층 계면에 오믹 또는 준오믹 접합을 형성해 계면 에너지 장벽을 낮추고 필팩터(FF)를 높인다.
- 같은 금속을 쓰고 계면 조성만 달리하므로 전극 재료와 공정이 하나로 통일되어 양산성이 높아진다.

근거 특허 「비대칭 관능기 계면층을 포함하는 광전변환소자」 청구항 1(반대 쌍극자 벡터, 비대칭 퍼텐셜 구배, 전하 추출의 비가역 흐름), 청구항 2(실효 일함수 차 1.0 eV 이상), 청구항 3(페로브스카이트 소재 포함), 청구항 4(아민, 카복실, 인산, 실란, 수산기). 「관능기 기반 기능성 금속전극」 청구항 3(금속결합-촉매-패시베이션 다층 구조에 의한 극성 변환).

## 8. 금속-할라이드 확산 격리: 다관능기 격리층

### 8.1 신뢰성 병목의 해결

금속(Ag, Cu)과 할라이드 페로브스카이트가 맞닿으면 금속과 요오드가 상호확산하며 부식과 열화가 진행된다. 이 기술은 한 분자 안에 결합 사이트가 3 개 이상인 다관능기(multidentate) 분자를 도입해 금속 표면과 킬레이트 결합을 만든다. 킬레이트 효과로 고온에서도 떨어지지 않는 고밀도 격리층이 금속 원자의 확산을 막는다.



[그림 7] 격리층이 없을 때의 상호확산(왼쪽)과 다관능기 격리층에 의한 확산 차단(오른쪽)

## 8.2 정량 설계지표

[표 4] 다관능기 격리층의 정량 설계지표

| 지표         | 값                                                   | 조건, 비고                |
|------------|-----------------------------------------------------|-----------------------|
| 금속표면 결합에너지 | $\geq 0.13 \text{ eV}$                              | 3 개 이상 다점 결합          |
| 분자 점유면적    | $0.25 \sim 0.50 \text{ nm}^2$                       | 고밀도 패킹으로 이온 이동 억제     |
| 금속 침투깊이    | $\leq 5 \text{ nm}$                                 | 85 °C, 500 h, SIMS 측정 |
| 고온 수명      | $\geq 1,000 \text{ h}(85 \text{ }^{\circ}\text{C})$ | 초기 효율 유지              |

\* 원본이 특허 청구항 기재값(설계지표)으로 표기한 값이다. 원본은 이 지표에 대한 실측 데이터를 별도로 제시하지 않는다.

## 8.3 Cu 적용 시의 봉인 전략

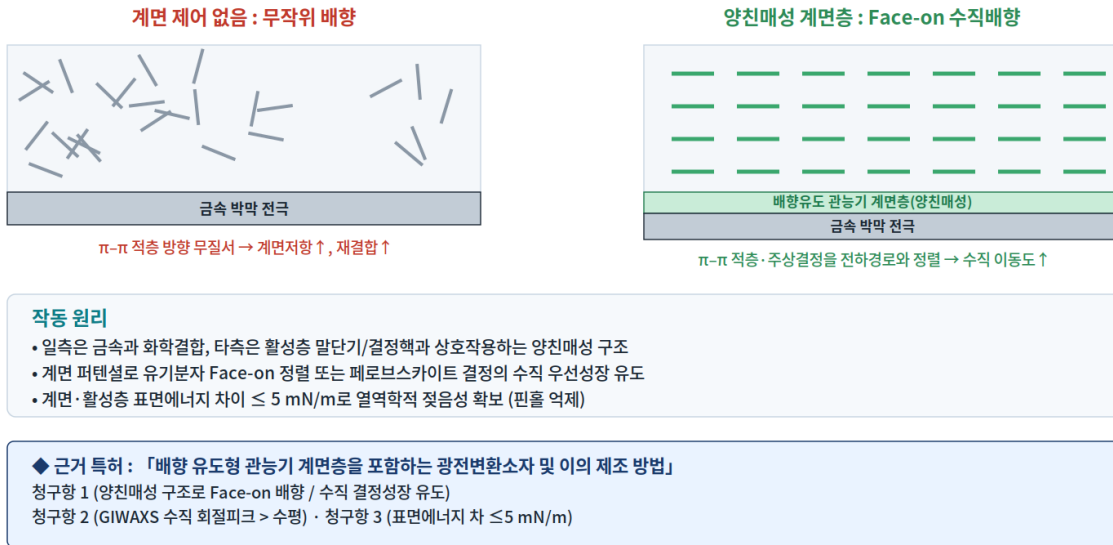
Cu 는 Ag 보다 산화와 할라이드에 민감하므로 노출면을 남기지 않는다. 형성면의 PEIE, 활성층 쪽의 다관능기 격리층, 바깥쪽의 투명 보호층으로 Cu 를 양면 봉인해 습식 전극에서도 장기 안정성을 확보한다.

근거 특허 「다관능기 격리층을 포함하는 고신뢰성 광전변환소자 및 이의 제조 방법」 청구항 1(결합 사이트 3 개 이상, 결합에너지 0.13 eV 이상, 85 °C 금속확산 차단), 청구항 2(500 h SIMS 침투 5 nm 이하), 청구항 3(점유면적  $0.25 \sim 0.50 \text{ nm}^2$ ).

# 9. 배향 유도 계면과 엑시톤 분해 계면모듈

## 9.1 배향 유도형 관능기 계면층

한쪽은 금속과 화학결합하고 다른 쪽은 활성층 말단기나 결정핵과 상호작용하는 양친매성(amphiphilic) 계면층이 계면 퍼텐셜을 만든다. 이 퍼텐셜이 유기분자를 face-on 으로 정렬하거나 페로브스카이트 결정을 수직 우선성장으로 유도해,  $\pi$ - $\pi$  적층 방향과 주상결정 방향을 전하 추출 경로와 일치시킨다. 이 상태는 GIWAXS 에서 수직 회절피크가 수평보다 강하게 나타나는 것으로 정의한다.



[그림 8] 무작위 배향(왼쪽)과 양친매성 배향 유도 계면층에 의한 FACE-ON 수직배향(오른쪽)

## 9.2 엑시톤 분해와 전하선택 계면모듈

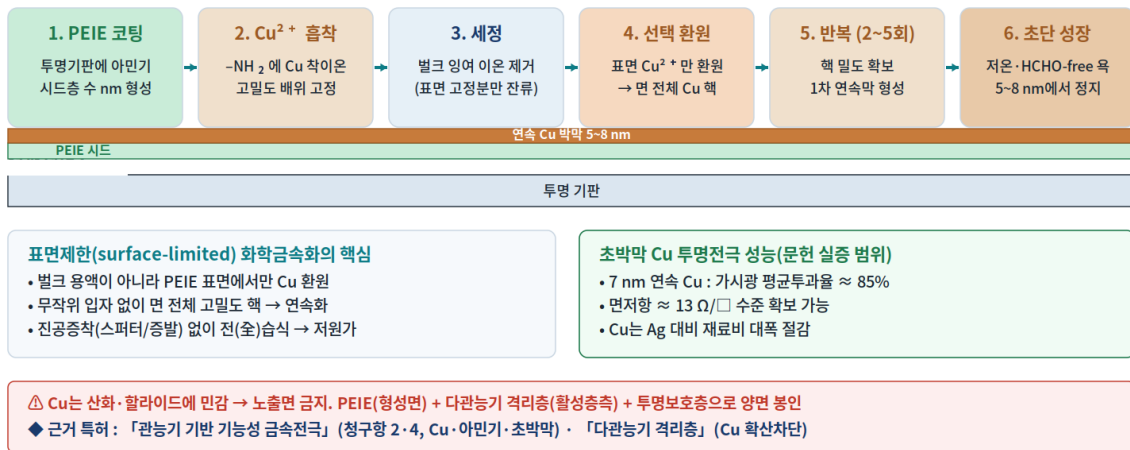
활성층에 인접한 계면에 전자선택, 정공선택, 결합 패시베이션 부위를 가진 기능성 계면모듈을 2 개 이상 배치한다. 계면의 국소 전기쌍극자장이 엑시톤 결합에너지를 낮춰 분해를 촉진하고, 분해된 전하는 각 방향으로 선택적으로 안정화되어 재결합이 억제된다.  $\pi$  도메인이 연속화되면서 전하 이동 저항도 줄어든다. 결과는 단락전류( $J_{sc}$ ), 개방전압( $V_{oc}$ ), 필팩터( $FF$ )의 동시 개선이다.

근거 특허 「배향 유도형 관능기 계면층을 포함하는 광전변환소자」 청구항 1~3(양친매성 배향 유도, GIWAXS 수직 우위, 표면에너지 차 5 mN/m 이하). 「유기태양전지 및 그 제조방법」 청구항 1(기능성 계면모듈 2 개 이상), 청구항 5(국소 전기쌍극자장에 의한 엑시톤 분해 활성화에너지 저감), 청구항 6~7(역방향 이동 억제, 결합 패시베이션), 청구항 9(전자·정공·패시베이션 삼중층).

## 10. 습식 연속공정 (1): 무전해 Cu 하부전극

### 10.1 표면제한형 화학 금속화

하부 투명전극은 진공증착 없이 전부 습식으로 형성한다. PEIE 아민기에 Cu 착이온을 고밀도로 고정된 뒤 벌크의 잉여 이온을 씻어내고, 표면에 고정된 Cu 이온만 선택적으로 환원해 면 전체에 Cu 핵을 만든다. 이 과정을 2~5 회 반복해 1 차 연속막을 만든 뒤, 저온·포름알데히드 프리 욕에서 아주 짧게 성장시켜 5~8 nm 에서 멈춘다.



[그림 9] PEIE 표면제한형 무전해 Cu 습식 형성 공정 순서와 결과 단면

## 10.2 공정 순서

- ① **PEIE 코팅** 투명 기판에 아민기 시드층을 수 nm 두께로 형성한다.
- ② **Cu<sup>2+</sup> 흡착** -NH<sub>2</sub>에 Cu 착이온을 고밀도로 배위 고정한다.
- ③ **세정** 벌크 잉여 이온을 제거하고 표면 고정분만 남긴다.
- ④ **선택 환원** 표면 Cu<sup>2+</sup>만 환원해 면 전체에 Cu 핵을 만든다.
- ⑤ **반복** 2~5 회 반복해 핵 밀도를 확보하고 1차 연속막을 형성한다.
- ⑥ **초단 성장** 저온·HCHO 프리 욕에서 5~8 nm에 이르면 정지한다.

일반 PCB 용 무전해 Cu 처럼 벌크 용액에서 두껍게 성장시키는 방식이 아니라 PEIE 표면에서만 환원이 일어나는 표면제한(surface-limited) 방식이므로, 무작위 입자 없이 연속·치밀막을 얻는다. 장비는 침지조보다 Cu 욕 공급, 수 초 반응, DI 세정, 두께 측정을 반복하는 슬롯형 또는 스프레이형이 적합하다.

## 10.3 성능

- 초박막 Cu 투명전극은 문헌에서 실증된 범위로, 7 nm 연속 Cu 기준 가시광 평균투과율 약 85%, 면저항 약 13 Ω/□ 수준이 보고되어 있다(문헌값).
- Cu는 Ag보다 재료비가 낮아, 무전해 Cu가 성립하면 진공 Ag 전극을 대체하는 완전 습식 투명전극이 된다. Ag는 빠른 실증용, PEIE 기반 무전해 Cu는 양산형 본체 기술로 위치한다.

근거 특허 「관능기 기반 기능성 금속전극」 청구항 2-4(아민기 계면층, Cu 초박막). 「다관능기 격리층을 포함하는 고신뢰성 광전변환소자」(Cu 확산 차단과 양면 봉인).

## 11. 습식 연속공정 (2): 상부전극 내장형 커버 라미네이션

### 11.1 전사가 아니라 커버 내장인 이유

5~8 nm Cu 막만 떼어 옮기는 전사(transfer)는 막이 약해 실용적이지 않다. 대신 최종 투명 커버 자체에 무전해 Cu 전극을 미리 형성하고, 커버를 떼지 않은 채 페로브스카이트 본체에 합착한다. 커버는 임시 캐리어가 아니라 전극의 제조 기판, 운반체, 기계적 지지체, 최종 봉지판을 모두 겸한다. 이형층, 박리, 전사 불량이 처음부터 생기지 않는다.



[그림 10] 상부 커버 부재[A], 페로브스카이트 본체[B], 저온 건식 라미네이션 결과[C]. 상부 전극 형성과 봉지가 동시에 끝난다

### 11.2 3 단계 공정

- [A] 상부 커버 부재** 투명 배리어 커버 위에 PEIE 시드, 무전해 초박막 Cu, 다관능 아민 접착·격리층(전자 접촉면)을 차례로 형성하고 별도로 제작·검사한다.
- [B] 페로브스카이트 본체** 하부 Cu 전극, HTL, 페로브스카이트(주상결정), C60/PCBM(ETL)까지 형성하고 상부 금속은 형성하지 않는다. 상부 Cu 제조에 쓰인 물, 환원제, Cu 염, 알칼리가 페로브스카이트에 전혀 닿지 않는다.

- **[C] 저온 건식 라미네이션**  $N_2$  또는 진공 분위기에서 두 부재를 마주 보게 정렬하고 상온~50 °C, 0.05~0.3 MPa, 수십 초~수 분 조건으로 합착한다. 세게 누르는 것이 아니라 미세 공극을 없애고 전면 접촉을 얻는 것이 목표이며, 상부 전극 형성과 봉지가 한 단계에서 끝난다.

이 라미네이션 조건은 원본이 초기 실험계획(DOE) 조건으로 제시한 설계 범위다.

### 11.3 접착 분리 설계

활성영역에서는 Cu/다관능 아민층과 C60/PCBM 이 직접, 또는 수 nm 두께의 전하전달성 연성 계면층을 사이에 두고 접촉하며, 절연성 접착제를 넣지 않는다. 비활성 외곽부만 PIB 또는 저온 UV 경화형 봉지재로 수분·산소 차단, 기계적 고정, Pb 누출 방지, 버스바 인출을 맡는다.

무전해 Cu 용액이 페로브스카이트에 닿지 않고, 이형층과 박리가 없으며, 상부 전극 형성과 봉지가 한 단계로 통합된다. 공정 수, 오염, 설비가 함께 줄어든다.

## 12. 전 습식·저온 연속 제조 공정과 대면적 전류 인출

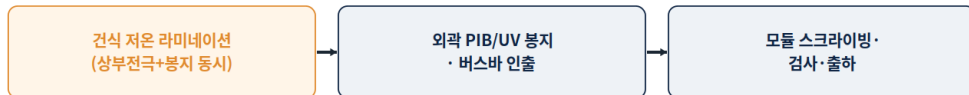
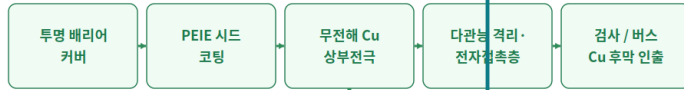
### 12.1 공정 구성

하부 부재 라인(기판, PEIE, 무전해 Cu, HTL, 페로브스카이트 인쇄, 라미나 블로우, 어닐, ETL)과 상부 커버 라인(커버, PEIE, 무전해 Cu, 격리층, 검사)을 병렬로 제작한다. 두 라인은 건식 저온 라미네이션에서 합류하고, 외곽 PIB·UV 봉지와 버스바 인출, 스크라이빙, 검사, 출하로 이어진다. 전 공정이 150 °C 이하의 용액·건식 공정이므로 ITO 스퍼터, 진공 금속 증착, 고온 소성이 빠지고 롤투률(R2R) 대면적 양산에 맞는 구성이 된다.

### ■ 하부 부재 라인 (기판→하부전극→셀)



### ■ 상부 커버 라인 (병렬 제작)



전 공정 저온( $\leq 150^{\circ}\text{C}$ )·용액/건식 → ITO 스퍼터·진공 금속증착·고온 소성 배제 → R2R·대면적 양산 및 CAPEX 절감  
인듐(In)·희소금속 의존 제거, 스퍼터 플라즈마에 의한 페로브스카이트 손상 원천 회피

[그림 11] 하부 부재 라인과 상부 커버 라인을 병렬로 제작한 뒤 라미네이션으로 합류하는 전체 공정 흐름

## 12.2 대면적 전류 인출 구조



[그림 12] 활성영역 초박막 Cu와 인출부 후막 Cu를 나눈 대면적 집전 구조

페로브스카이트 내부의 전하는 수직 이동만 하지만, 전극에 들어온 전류는 금속막 안에서 단자까지 옆으로 흘러야 한다. 그래서 빛이 지나는 활성영역은 5~8 nm 초박막 Cu로 투과율과 외관을 확보하고, 광 경로 밖(셀 경계, 인출부)만 무전해 도금의 선택 환원이나 마스크로 수백 nm~수  $\mu\text{m}$  두께의 후막 Cu를 국소 성장시켜 저저항 집전을 얻는다. 추가 진공 공정 없이 같은 습식 라인에서 처리된다.

### 13. 효율 논거 종합

이 아키텍처의 효율은 한 가지 요소가 아니라 네 메커니즘의 결합에서 나온다. 각 요소에는 대응하는 특허가 있다.

[표 5] 효율 메커니즘별 기여와 근거 특허

| 메커니즘                              | 효율 기여                                                         | 근거 특허           |
|-----------------------------------|---------------------------------------------------------------|-----------------|
| 수직 전하수집                           | 이동거리 최소화로 재결합 손실 감소, 횡방향 입계 통과 제거                             | 관능기 기반 기능성 금속전극 |
| 비대칭 일함수( $\Delta WF \geq 1.0$ eV) | 내장전위·확산전위 확대로 Voc 상승, 오믹 접합으로 FF 상승                           | 비대칭 관능기 계면층     |
| 배향 유도 수직 주상결정                     | $\pi$ - $\pi$ 적층과 결정 방향을 전하 경로와 정렬해 수직 이동도 향상                 | 배향 유도형 관능기 계면층  |
| 엑시톤 분해·패시베이션 계면모듈                 | 엑시톤 분해 확률 증가, 결함 재결합 감소로 $J_{sc} \cdot V_{oc} \cdot FF$ 동시 개선 | 유기태양전지 및 그 제조방법 |

엑시톤 분해 확률 증가, 전하 추출 장벽 감소, 확산 격리에 의한 열화 경로 차단이 한 소자 안에서 함께 작동한다. 기존 구조에서 효율과 수명이 서로 맞바뀌던 관계가 이 결합으로 완화된다.

### 14. 공정 구조와 원가 요인

이 기술은 진공 스퍼터, 회소금속 인듐, 별도 봉지 라인을 함께 제거한다. 그 결과 원가에 영향을 주는 요인이 셀 재료 구성(BOM), 설비 투자(CAPEX), 수율 손실의 세 층에서 동시에 줄어든다. 특히 상부전극 내장 커버 라미네이션은 전극 형성과 봉지를 한 단계로 통합해 공정 수를 줄인다. [표 6]은 기존 ITO 진공공정과 공정 구조를 항목별로 비교한 것이다.

[표 6] 기존 ITO 진공공정과 습식 초박막 금속전극의 공정 비교

| 항목         | 기존 ITO, 진공 그리드       | 습식 초박막 금속전극          |
|------------|----------------------|----------------------|
| 투명전극 재료    | ITO(인듐 함유, 가격·수급 변동) | Ag 또는 무전해 Cu(인듐 없음)  |
| 성막 방식      | 스퍼터, 증발(고진공 설비)      | 용액 코팅, 무전해 도금(상압)    |
| 공정 온도      | 일부 고온, 플라즈마          | 150 °C 이하 저온         |
| 페로브스카이트 손상 | 스퍼터 플라즈마 손상 위험       | 무손상(건식 라미네이션)        |
| 연속막 임계두께   | 20~50 nm(그리드 병용)     | 5~8 nm(PEIE 시드)      |
| 횡방향 수집     | 그리드 필요, 대결정 요구       | 연속막 수직수집, 주상결정으로 충분  |
| 대면적·유연     | 취성, 인듐 제약            | R2R, 유연 기판 적합        |
| 봉지         | 별도 공정                | 라미네이션에서 전극과 봉지 동시 처리 |

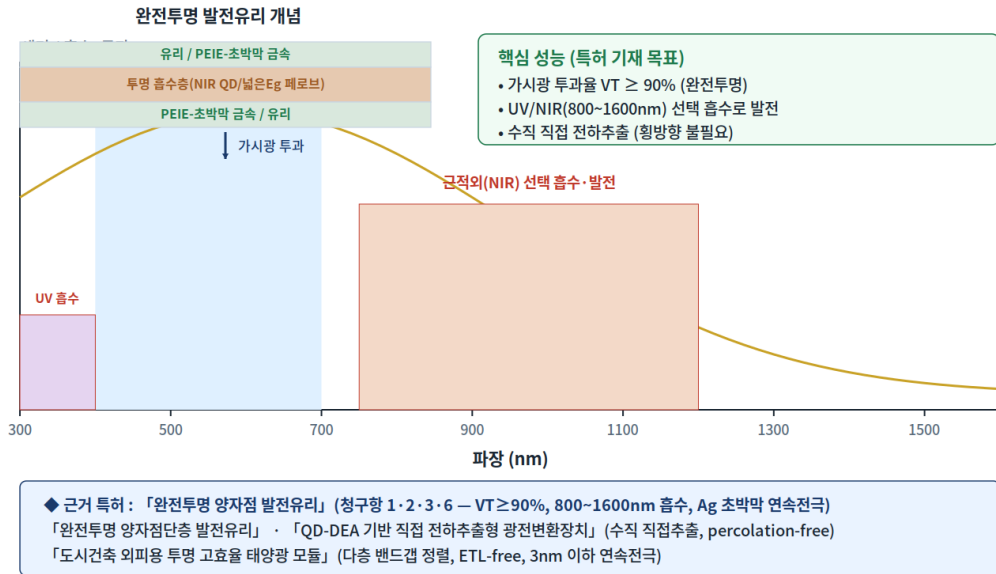
\* 원본의 원가·공정 비교 도판을 표로 다시 구성했다.

공정 구조에서 빠지는 단계와 그 효과는 다음과 같다.

- **진공 스퍼터·증발** 고진공 성막을 상압 용액 코팅과 무전해 도금으로 바꿔 고가 진공 설비가 필요 없다.
- **인듐** 투명전극 재료가 ITO 에서 Ag 또는 무전해 Cu 로 바뀌어 인듐을 쓰지 않는다. Cu 를 쓰면 재료비가 더 낮아진다.
- **고온 소성** 전 공정을 150 °C 이하에서 처리해 에너지 사용이 줄고, 유연 기판을 포함해 기판 선택폭이 넓어진다.
- **스퍼터 플라즈마 손상** 상부 전극을 라미네이션으로 붙이므로 페로브스카이트가 플라즈마에 노출되지 않아 수율 손실이 줄어든다.
- **별도 봉지 공정** 라미네이션이 전극 형성과 봉지를 동시에 처리해 공정 수가 줄어든다.

## 15. 적용 (1): 투명 발전유리와 스펙트럼 활용

이 아키텍처는 본래 양면 초박막 금속전극형 투명 페로브스카이트 태양전지이며, 실리콘 텐덤은 여러 적용처 가운데 하나다. 가시광(400~700 nm)을 투과시키면서 자외선과 근적외선(800~1600 nm)을 선택 흡수해 발전하도록 흡수층을 설계하면, 가시광 투과율(VT) 90% 이상의 완전투명 발전유리를 목표로 할 수 있다(특히 기재 목표). 전하는 각 흡수 지점에서 수직으로 직접 추출되므로 횡방향 이동이 필요 없다.



[그림 13] 가시광은 투과시키고 자외선·근적외선을 선택 흡수해 발전하는 투명 발전유리의 스펙트럼 개념

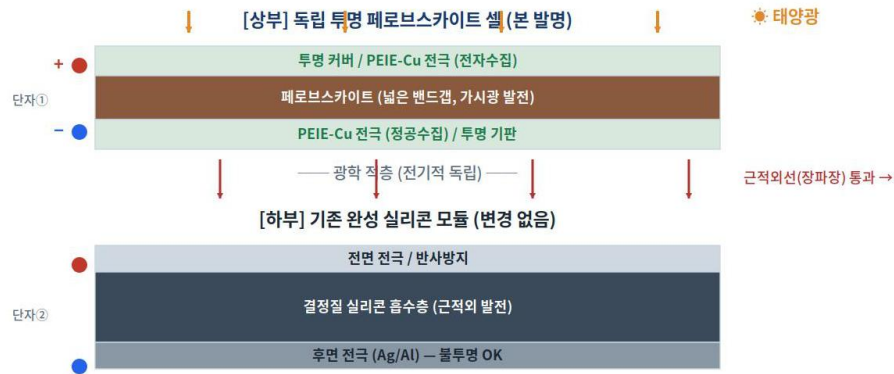
## 15.1 양자점 발전유리로의 확장

같은 관능기 계면·초박막 연속전극 플랫폼 위에 근적외선을 흡수하는 양자점(PbS, InP, CIS, CIGS 등)을 배치하면, 각 양자점에서 생성된 전하를 양자점 사이의 이동(percolation) 없이 상부 관능기층, 박막 촉매층, 하부 관능기층을 거쳐 수직으로 직접 추출하는 완전투명 발전유리가 된다. 밴드갭을 조절해 자외선부터 가시광, 근적외선까지 단계적으로 활용한다.

근거 특허 「완전투명 양자점 발전유리」 청구항 1~3·6(VT 90% 이상, 800~1600 nm 흡수, 수직 직접 전달, Ag 초박막 연속전극). 「완전투명 양자점단층 발전유리」(양자점 단층 배위결합 관능기층 기반 전하 추출). 「QD-DEA 기반 양자점 직접 전하추출형 광전 변환 장치」 청구항 1~4(양자점 간 수평 이동 없는 수직 직접 추출, 상·하부 관능기층과 박막 촉매층). 「도시건축 외피용 투명 고효율 태양광 모듈」(다층 밴드갭 정렬, ETL-free, 3 nm 이하 연속전극, BIPV·창호·디스플레이 적용).

## 16. 적용 (2): 독립형 4 단자(4T) 텐덤 오버레이

실리콘과 결합할 때는 모놀리식 2 단자(2T)가 아니라 독립형 4 단자(4T)를 택한다. 페로브스카이트 셀과 실리콘 셀은 전기적으로 완전히 독립해 동작하고 각각 최대전력점을 추종한다.



#### 왜 2T(모놀리식)가 아니라 4T(독립)인가

- ✓ 페로브스카이트 수명(짧음)과 실리콘 수명(길음)을 강제로 직렬 결합하지 않음
- ✓ 상부 페로브스카이트가 열화해도 하부 실리콘은 계속 발전 → 전체 폐기 방지
- ✓ 각 셀 독립 MPPT → 전류정합 불필요, 스펙트럼·온도 변동에 강함
- ✓ 기존 실리콘 셀·라인·인증 체계를 그대로 활용, 텍스처 직접코팅·상호오염 회피
- ✓ 열화 시 상부 투명 오버레이만 교체/업그레이드 (retrofit 가능)

[그림 14] 기존 실리콘 모듈 위에 독립 동작하는 투명 페로브스카이트 셀을 광학적으로 적층한 4 단자 구조

## 16.1 4 단자가 제품 구조로 합리적인 이유

- **수명 분리** 수명이 상대적으로 짧은 페로브스카이트를 수명이 긴 실리콘과 직렬로 묶지 않는다. 상부 셀이 열화해도 하부 실리콘은 계속 발전한다.
- **전류 정합 불필요** 셀마다 독립 MPPT 를 쓰므로 스펙트럼과 온도 변동에 강하다.
- **기존 실리콘 라인 무변경** 텍스처 실리콘 위 직접 코팅, 중간 재결합 접합, 상호 오염을 피하고, 완성된 범용 실리콘 모듈 위에 독립 오버레이를 적층한다.
- **교체와 업그레이드** 열화되면 상부 투명 오버레이만 교체(retrofit)한다.

2 단자 모놀리식은 실험실 최고효율 기록과 기존 2 단자 모듈 호환성 때문에 연구 자원이 집중되는 구조다. 그러나 페로브스카이트 수명이 실리콘 수준으로 검증되기 전까지는 독립형 4 단자가 상용 제품 구조로 합리적이다. 양면 초박막 금속 투명셀은 4 단자 상부 셀에 맞는 형태다.

## 17. 적용 (3): 확장 적용 분야

아래 적용 분야는 ITO 없는 습식 초박막 금속전극과 수직 수집이라는 같은 플랫폼을 공유한다.

- **BIPV 건물 외피·창호** 건물 유리 자체가 발전한다. 초박막 전극이 패턴을 드러내지 않아 색 균일성과 외관을 확보한다.

- **차량·항공 글레이징** 곡면·경량 투명 발전. 선루프와 측창에 적용한다.
- **온실·스마트팜** 가시광 투과와 발전을 함께 얻어 작물 광합성과 에너지 수확을 동시에 한다.
- **디스플레이 전면층** 화면 위의 투명 자가발전층. 모바일 기기와 사이너지에 적용한다.
- **4 단자 텐덤 오버레이** 기존 실리콘 모듈 위에 독립 적층해 출력을 높인다.
- **웨어러블·플렉시블** 유연 기판 R2R 공정과 저온 습식 전극을 활용한다.

## 18. 특허 구성

### 18.1 개요

쿨스의 관련 특허는 개별 요소기술에 머물지 않고 「ITO 없는 양면 초박막 금속전극 투명 페로브스카이트 셀」이라는 하나의 코어 아키텍처를 4 개 축으로 둘러싼다. 원본은 권리의 대상을 개별 전극이 아니라, 양면 연속막으로 투명전도산화물(TCO), 그리드, 횡방향 수집을 없앤 독립형 반투명 아키텍처로 설정한다고 설명한다.

## 18.2 특허 목록

[표 7] 특허 9 건과 핵심 청구 요지

| No. | 특허명                                    | 축         | 핵심 청구 요지                                                 |
|-----|----------------------------------------|-----------|----------------------------------------------------------|
| 1   | 관능기 기반 기능성 금속전극 및 이를 포함하는 유기태양전지       | 전극 형성     | 금속전극과 관능기 계면층, 3 nm 이하 초박막 연속막, 페로브스카이트·반투명 적용           |
| 2   | 도시건축 외피용 투명 고효율 태양광 모듈 및 그 제조 방법       | 전극 형성, 투명 | 관능기 나노계면 촉매층, 3 nm 연속전극, 다층 밴드갭, ETL-free, BIPV          |
| 3   | 비대칭 관능기 계면층을 포함하는 광전변환소자               | 계면·전하     | 반대 쌍극자 벡터, 실효 일함수 차 1.0 eV 이상, 전하 추출 비가역 흐름              |
| 4   | 배향 유도형 관능기 계면층을 포함하는 광전변환소자 및 이의 제조 방법 | 계면·전하     | 양친매성 face-on 배향·수직결정, GIWAXS 수직 우위, 표면에너지 차 5 mN/m 이하    |
| 5   | 유기태양전지 및 그 제조방법                        | 계면·전하     | 기능성 계면모듈 2 개 이상, 엑시톤 분해 활성화에너지 저감, 삼중층                   |
| 6   | 다관능기 격리층을 포함하는 고신뢰성 광전변환소자 및 이의 제조 방법  | 신뢰성·격리    | 결합 사이트 3 개 이상, 결합에너지 0.13 eV 이상, 85 °C 확산 차단, 침투 5 nm 이하 |
| 7   | 완전투명 양자점 발전유리                          | 투명·QD     | VT 90% 이상, 800~1600 nm 흡수, 수직 직접 전달, Ag 초박막 연속전극         |
| 8   | 완전투명 양자점단층 발전유리                        | 투명·QD     | 양자점 단층 배위결합 관능기층 기반 수직 전하 추출                             |
| 9   | QD-DEA 기반 양자점 직접 전하추출형 광전변환 장치         | 투명·QD     | 양자점 간 수평 이동 없는 수직 직접 추출 (percolation-free), 상·하부 관능기층    |

\* 특허명과 청구 요지는 원본 기재를 따른다.

## 18.3 청구 구성의 축

원본은 코어 청구를 단순한 「양면 Ag/PEIE」가 아니라 네 축의 결합으로 설정한다. 양쪽 전극의 비대칭 기능(정공·전자 극성 분리), 양면 연속막에 의한 수직수집 아키텍처, 금속-할라이드 확산 격리, 독립형 4 단자·투명셀 구성이다.

## 19. 결론

이 기술은 하나의 관능기(PEIE, 아민) 플랫폼으로 전극, 계면, 신뢰성, 투명 발전을 함께 다룬다. 출발점은 「결정을 키우는 문제」를 「전극을 연속화하는 문제」로 바꾼 것이다. 양면 연속 초박막 금속막이 횡방향 전류를 맡으면 페로브스카이트는 상하를 관통하는 주상결정만으로 충분하고, 대면적 결정립 균일화라는 양산 난제가 공정 목표에서 빠진다.

같은 금속으로 만든 두 전극은 계면 관능기의 쌍극자 방향만 바뀌 정공수집과 전자수집으로 나뉘고, 다관능기 격리층은 금속과 할라이드의 상호확산을 막는다. 배향 유도 계면과 엑시톤 분해 계면모듈은 결정 방향과 전하 추출 경로를 맞춘다. 효율에 기여하는 메커니즘과 열화 경로의 차단이 한 소자 안에서 함께 작동한다.

제조 측면에서는 PEIE 표면제한형 무전해 Cu 와 상부전극 내장 커버의 저온 건식 라미네이션이 진공 스퍼터, 인듐, 고온 소성을 공정에서 뺀다. 상부 전극 형성과 봉지가 한 단계로 묶이고, 광 경로 밖의 인출부만 같은 습식 라인에서 후막화해 대면적 집전을 해결한다.

적용 측면에서 이 셀은 실리콘 텐덤의 부속이 아니라 독립된 투명 발전 소자다. 가시광을 통과시키는 발전유리로 건물 외피와 창호에 들어가고, 실리콘과 결합할 때는 독립형 4 단자 오버레이로 페로브스카이트의 수명 위험을 실리콘과 분리한다. 이 리포트에 실린 수치는 설계값, 청구항 기재값, 문헌값이며, 소자 단위의 실측 효율과 수명은 원본에 제시되어 있지 않다.

## 20. 용어

**ITO(indium tin oxide)**. 인듐주석산화물. 인듐과 주석의 산화물로 만든 투명 전도막으로, 스퍼터 같은 고진공 공정으로 형성하며 인듐 수급의 영향을 받는다.

**PEIE(polyethylenimine ethoxylated)**. 아민기를 많이 가진 고분자. 이 리포트에서는 금속 핵생성을 돕는 시드층이자 일함수를 조절하는 계면층으로 쓰인다.

**일함수(work function)**. 금속 표면에서 전자 하나를 떼어내는 데 필요한 최소 에너지. 두 전극의 일함수 차이가 소자의 내장전위를 만든다.

**주상결정(columnar grain)**. 막 두께 방향으로 길게 자라 상하를 관통하는 기둥 모양의 결정립.

**라미나 블로우(laminar blow)**. 층류 기체를 흘려 젖은 막 위의 용매 증기를 먼 전체에서 균일하게 건어내는 건조 방식.

**무전해 도금(electroless plating)**. 외부 전류 없이 용액 속 환원제로 금속 이온을 환원해 금속막을 입히는 습식 공정.

**다관능기 격리층(multidentate isolation layer)**. 한 분자에 결합 사이트가 여럿인 분자가 금속 표면에 킬레이트 결합해 금속과 할라이드의 확산을 막는 층.

**라미네이션(lamination)**. 두 부재를 마주 대고 압력과 열로 합착하는 공정. 이 리포트에서는 상온~50 °C의 저온 건식 조건을 쓴다.

**4 단자 텐덤(four-terminal tandem).** 두 셀을 광학적으로만 겹치고 전기적으로는 각자의 단자로 따로 출력을 뽑는 적층 구조.

**BIPV(building-integrated photovoltaics).** 창호와 외벽처럼 건물 외피 자재 자체가 발전하도록 만든 건물 일체형 태양광.

## 참고자료

1. 원본 기술문서 외에 이 리포트가 인용한 외부 문헌은 없다.
2. 10.3 절의 초박막 Cu 투명전극 수치(7 nm 연속 Cu 기준 가시광 평균투과율 약 85%, 면저항 약  $13 \Omega/\square$ )는 원본이 문헌 실증 범위로 제시한 값이다. 원본에 서지 정보가 없어 출처를 확인하지 못했다.