

## 명세서

### 발명의 명칭: 태양광변환 소재, 이를 포함하는 태양전지용 봉지재 및 이를 포함하는 태양전지

#### 기술분야

- [1] 본 발명은 효율이 향상된 태양광 변환 소재, 이를 포함하는 태양전지용 봉지재 및 태양전지에 관한 것이다.

[2]

#### 배경기술

- [3] 가장 일반적으로 상용화되어 있는 태양전지는 실리콘 단일 소재로 제조된 것으로, 자연 태양광 스펙트럼과 실리콘 단일 물질의 밴드갭(band gap)의 불일치에 의해 약 50%의 빛을 사용하지 못하고 있다. 즉, 자연 태양광 스펙트럼은 자외선부터 적외선 파장영역까지 넓은 분포(280~2500nm, 0.5~4.4 eV)를 갖는 반면, 이에 비해 실리콘 태양전지는 자외선 및 가시광선 파장 영역의 일부 파장만 흡수할 수 있다.
- [4] 최근 이를 보완하여 자연 태양광과 실리콘 태양전지의 광전변환 효율을 향상시키기 위해 태양광변환 소재(solar spectral converter)를 이용하는 연구가 제안되고 있다. (Chem.Soc.Rev., 2013, 42, 173) 즉, 실리콘의 태양광 흡수가 부족한 자외선 영역이나 실리콘 밴드갭 보다 작은 에너지의 적외선 영역의 빛을, 실리콘이 흡수를 잘할 수 있는 가시광선 또는 근적외선 파장영역으로 변환시켜주는 태양광변환 소재를 실리콘 태양전지에 도입하는 것이다.
- [5] 또한, 일반적으로 태양전지 또는 태양전지로 구성된 태양광 모듈은 옥외에 설치되어 열, 수분, 일교차, 및 오염원 등과 같은 외부 환경에 장시간 노출되기 때문에 이러한 외부 요인들로부터 영향을 받지 않도록 장기 내구성을 확보하는 것이 필수적이다. 봉지재의 내구성은 태양광 모듈의 내구성을 결정 하는 가장 중요한 요소이다.
- [6] 상기 문제들을 해결하기 위해 기능성 첨가제를 봉지재에 분산시키기도 한다. 예를 들면, 자외선에 대한 내구성을 향상시키기 위해 자외선 안정제, 자외선 흡수제 또는 흡수제와 안정제를 함께 봉지재에 첨가하여 장기 내구성을 확보할 수 있다.
- [7] 하지만, 자외선 흡수제의 경우 자외선 영역 근방의 빛은 태양전지로 흡수할 수 없어 태양광 모듈의 전체 초기 출력이 저하되는 단점이 있다. 또한 절연성 향상 또는 수분 포집을 유도하기 위해 실리카, 마그네슘 하이드록사이드 등의 무기 입자를 도입하는 경우 봉지재의 일부 내구성은 향상시킬 수 있지만, 태양전지 전면부로 입사되는 태양광을 산란 또는 반사 시킴으로써 태양전지의 광 흡수를 방해할 수도 있다. 이처럼 상기 문제점들을 해결하기 위해 기능성 첨가제를 복수로 첨가하게 되면, 봉지재의 내구성은 향상시킬 수 있지만, 태양전지 또는

태양광 모듈의 전체 출력은 저하되는 문제점이 있다.

[8]

## 발명의 상세한 설명

### 기술적 과제

[9] 본 발명의 목적은 상기 문제점을 해결하여, 태양전지의 광전변환 효율을 향상시킬 수 있는 태양광 변환 소재를 제공하는 것이다.

[10] 본 발명의 또 다른 목적은 광전변환율이 우수하면서도 내구성이 높은 태양전지용 봉지재 및 태양전지를 제공하는 것이다.

[11]

### 과제 해결 수단

[12] 본 발명의 목적을 달성하기 위하여 본 발명은, 발광성 수산화알루미늄 전구체를 포함하는 태양광변환 소재를 제공한다.

[13] 일 실시예에 의하면, 상기 수산화알루미늄 전구체는 알루미늄모노아세테이트, 알루미늄트리아세테이트, 알루미늄디아세테이트, 알루미늄트리에틸알루미늄, 트리메틸알루미늄, 알루미늄알콕사이드, 디에틸알루미늄클로라이드, 알루미늄설페이트, 알루미늄시아나이드, 알루미늄니트리트, 알루미늄 카보네이트, 알루미늄설피트, 알루미늄하이드록사이드, 알루미늄옥사이드, 알루미늄클로레이트, 알루미늄설파이드, 알루미늄 크로메이트, 알루미늄트리클로라이드, 알루미늄퍼클로레이트, 알루미늄니트레이트, 알루미늄퍼망가네이트, 알루미늄하이드로젠카보네이트, 알루미늄포스페이트, 알루미늄옥살레이트, 알루미늄하이드로젠포스페이트, 알루미늄티오설페이트, 알루미늄 클로리드, 알루미늄하이드로젠설페이트, 알루미늄디크로메이트, 알루미늄브로마이드, 알루미늄하이포클로리드, 알루미늄클로라이드헥사하이드레이트, 알루미늄 디하이드로젠포스페이트, 알루미늄포스피트, 알루미늄포타슘설페이트도데카 하이드레이트, 알루미늄브로메이트, 알루미늄니트라이드 또는 이들의 유도체 중의 어느 하나인 것이 바람직하다.

[14] 일 실시예에 의하면, 상기 태양광변환 소재는  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{AlOOH}$ ,  $5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 구조를 포함하는 것이 바람직하다.

[15] 일 실시예에 의하면, 상기 발광성 수산화알루미늄의 크기는  $1 \text{ nm} \sim 1000 \mu\text{m}$  범위인 것이 바람직하다.

[16] 일 실시예에 의하면, 상기 발광성 수산화 알루미늄은 다공성 구조를 갖는 것이 바람직하다.

[17] 일 실시예에 의하면, 란타넘 이온 또는 이것을 포함하는 유도체;를 더 포함하는 것이 바람직하다.

[18] 일 실시예에 의하면, 상기 란타넘 이온이 근적외선, 자외선 또는 가시광선 파장 영역에서 발광이 가능한 것이 바람직하다.

- [19] 일 실시예에 의하면, 상기 근적외선 발광 란탄계 이온의 전구체는 Yb(ytterbium), Nd(neodymium), Er(erbium), Ho(holmium), Tm(thulium) 및 이것들을 포함하는 유도체 중 하나 이상인 것이 바람직하다.
- [20] 일 실시예에 의하면, 상기 란탄계 이온 전구체가 가시광선 파장영역에서 발광 파장을 갖는 원소를 포함하는 것이 바람직하다.
- [21] 일 실시예에 의하면, 상기 란탄계 이온 또는 그것을 포함하는 유도체는 상기 수산화알루미늄 전구체 100 중량부에 대하여 0.001~10 중량부 범위인 것이 바람직하다.
- [22] 일 실시예에 의하면, 아로마틱 링 화합물 또는 이의 유도체를 더 포함하는 것이 바람직하다.
- [23] 일 실시예에 의하면, 상기 아로마틱 링 화합물 또는 이의 유도체는 상기 수산화알루미늄 전구체 또는 이로부터 유래한 수산화알루미늄으로부터 10nm 이내에 위치하거나 또는 공유결합으로 형성한 상태인 것이 바람직하다.
- [24] 일 실시예에 의하면, 상기 아로마틱 링 화합물은 탄소와 수소만으로 결합된 방향족 탄화수소 또는 고리를 만드는 탄소 원자의 일부가 탄소 이외의 산소, 질소, 황 원자로 치환된 방향족 헤테로 고리화합물 또는 상기 방향족 탄화수소 및 방향족 헤테로 고리화합물 분자 중 수소의 일부를 작용기로 치환한 유도체 중 어느 하나 이상인 것이 바람직하다.
- [25] 일 실시예에 의하면, 상기 아로마틱 링 화합물은 푸란, 벤즈벤조푸란, 이소벤즈벤조푸란, 피롤, 인돌, 이소인돌, 티오펜, 벤즈벤조티오펜, 벤즈벤조티오펜, 이미다졸, 벤즈이미다졸, 퓨린, 피라졸, 인다졸, 옥사졸, 벤즈옥사졸벤족사졸, 옥사졸이속사졸, 벤즈옥사졸이속사졸, 티아졸, 벤즈벤조티아졸, 벤즈벤젠, 나프탈렌, 안트라센, 피리딘, 퀴놀살린, 아크리딘, 피리미딘, 퀴나졸린, 피리다진, 신놀린, 프탈라진, 1,2,3-트리아진, 1,2,4-트리아진, 1,3,5-트리아진 및 그의 유도체 중 어느 하나 이상인 것이 바람직하다.
- [26] 일 실시예에 의하면, 상기 태양광변환 소재의 입자 크기는 0.5 nm ~ 500  $\mu$ m 범위인 것이 바람직하다.
- [27] 일 실시예에 의하면, 상기 태양광변환 소재의 최대흡수파장은 200~500nm 사이, 바람직하게는 300~450nm에서 형성되는 것이 바람직하다.
- [28] 일 실시예에 의하면, 상기 태양광변환 소재의 최대발광파장은 450nm ~1100nm에서 형성되는 것이 바람직하다.
- [29] 본 발명의 또 다른 목적을 달성하기 위하여 본 발명은 본 발명에 따른 태양광 변환 소재를 포함하는 태양전지용 봉지재를 제공한다.
- [30] 일 실시예에 의하면, 상기 봉지재는 두께 100 $\mu$ m 이하의 필름 형태인 것이 바람직하다.
- [31] 일 실시예에 의하면, 상기 EVA(ethylene vinyl acetate), POE(polyolefin elastomer), 가교된 PO(polyolefin), TPU(thermal 폴리우레탄), PVB (polyvinyl butyral), 실리콘, 실리콘/폴리우레탄 하이브리드, 또는 아이오노머인 것이 바람직하다.

- [32] 일 실시예에 의하면, 상기 태양전지용 봉지재의 수지 100 중량부에 대하여 상기 태양광변환 소재는 0.0001 ~ 10 중량부, 바람직하게는 1~10중량부로 포함되는 것이 바람직하다.
- [33] 본 발명의 또 다른 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 본 발명에 따른 태양광변환 소재 또는 태양전지용 봉지재를 포함하는 태양전지를 제공한다.
- [34] 일 실시예에 의하면, 상기 태양광변환 소재가 상기 태양전지 전면 또는 태양전지 전면부 봉지재 후면에 코팅된 것이 바람직하다.
- [35] 일 실시예에 의하면, 상기 코팅은, 스프레이 코팅 또는 스크린 코팅인 것이 바람직하다.
- [36] 일 실시예에 의하면, 상기 태양전지의 봉지재는 에틸렌초산비닐(EVA, ethylene vinyl acetate), 폴리올레핀 엘라스토머 (POE, polyolefin elastomer), 가교 폴리올레핀(cross-linked polyolefin), 열가소성 폴리우레탄(TPU, thermal polyurethane), 폴리비닐부티랄(PVB, polyvinyl butyral), 실리콘(silicone), 실리콘/폴리우레탄 하이브리드(silicone/polyurethane hybrid), 및 이오노머(ionomer) 중 어느 하나인 것이 바람직하다.
- [37] 본 발명은 또한, 본 발명에 따른 태양전지용 봉지재가 태양전지의 전면 및 후면에 적층되고, 상기 태양전지 전면에 위치한 태양전지용 봉지재 전면에는 유리가 적층되고, 상기 태양전지 후면에 위치한 태양전지용 봉지재 후면에는 백시트가 적층되는 것이 바람직하다.

[38]

### 발명의 효과

- [39] 자외선 흡수 및 가시광선 발광 특성을 갖는 태양광변환 소재를 수지에 균일하게 분산시켜 태양광 모듈을 제조하는 경우, 자외선 흡수에 의한 자외선 차단 효과와 함께 가시광선 발광의 하향변환 효과를 기대할 수 있어 내구성과 함께 출력이 향상된 태양광 모듈을 제조할 수 있다.
- [40] 또한, 수산화 알루미늄 소재 고유의 열 및 수분 흡수 특성에 의한 내열, 내습 효과에 의해 추가적으로 봉지재의 내구성을 향상시킬 수 있다.
- [41] 따라서, 이러한 발광 특성을 갖는 태양광변환 소재가 분산된 봉지재를 포함한 태양광 모듈은 장기 내구성 증가에 의해 장시간 옥외 노출에 따른 출력 저하를 방지할 수 있어 태양광 발전에 도움이 된다.
- [42] 또한, 본 발명에 따른 태양광 변환 소재는 태양전지의 광전변환 효율이 낮은 자외선을 태양전지의 광전변환 효율이 높은 가시광선 및 근적외선 파장 영역으로 하나 또는 둘 이상의 광자를 방출할 수 있어 태양전지의 효율이 극대화된다.
- [43] 더욱이, 본 발명에 따른 태양광 변환 소재는 아로마틱 링 화합물 및/또는 란타네 이온을 발광성 수산화알루미늄 합성 단계에서 도입하여, 자외선 영역의 흡수를 보다 증가시켜 효과적인 하향변환이 가능하고, 동시에 자외선 차단에

의한 태양전지의 내구성을 향상시킬 수 있어 태양전지의 발전단가를 낮추고 장기 출력을 보장할 수 있다.

[44] 태양광 변환 소재를 태양전지 전면 또는 태양전지 전면부 봉지재 후면에 코팅할 경우, 태양전지의 효율을 올릴 수 있다. 태양전지에 소재를 직접 코팅할 경우, 하향변환을 유도하여 출력 향상을 시키는데 도움을 준다.

[45] 또한, 상기 태양광 변환 소재가 봉지재와 태양전지의 계면에 위치하는 경우 비반사 코팅 효과에 의한 광생성 전류 증가, 모듈의 강화 유리에서 발생하는 Na<sup>+</sup> 이온 포집에 의한 태양광 모듈의 anti-PID(potential induced degradation) 효과, 자외선 차단 및 방열 특성에 의한 anti-LeTID (light and elevated temperature induced degradation) 효과를 기대할 수도 있다.

[46]

### 도면의 간단한 설명

[47] 도 1은 발광성 수산화 알루미늄이 분산된 봉지재 및 이를 포함한 태양전지, 태양광 모듈의 단면 모식도이다.

[48] 도 2는 자외선 흡수와, 가시광선 및 근적외선 발광에 대한 수산화알루미늄 발광 원리를 나타내는 모식도이다. (a) 가시광선 발광 원리, (b) 가시광선 및 근적외선 발광 원리.

[49] 도 3은 발광성 수산화 알루미늄의 흡수 및 발광 스펙트럼이다. (점선은 흡수, 실선은 발광 스펙트럼)

[50] 도 4는 근적외선 발광 수산화알루미늄의 여기 및 발광 스펙트럼이다: (a) Yb 도핑; (b) Ce, Yb 도핑; (c) Tb, Yb 도핑; (d) Yb, 2-나프토산 도핑.

[51] 도 5는 근적외선 발광 수산화알루미늄의 2-나프토산 도핑에 따른 발광세기 변화를 나타내는 스펙트럼이다.

[52] 도 6은 발광성 수산화알루미늄과 아로마틱 링 화합물 및 그의 유도체를 포함하는 발광성 수산화알루미늄의 흡수 및 발광 스펙트럼이다:

[53] (a), (d) 발광성 수산화알루미늄(AIOH)의 흡수와 발광 스펙트럼;

[54] (b), (e) 2-나프토산을 포함하는 발광성 수산화알루미늄(AIOH-NA)의 흡수와 발광 스펙트럼;

[55] (c), (f) 1,2,3,4-tetrahydrocarbazole-4-one을 포함하는 발광성 수산화알루미늄(AIOH-CA)의 흡수와 발광 스펙트럼.

[56] 도 7은 발광성 수산화알루미늄 (a) AIOH와 (b) AIOH-NA의 시분해형광 스펙트럼이다.

[57] 도 8는 태양광 봉지재에 발광성 수산화 알루미늄 및 자외선 흡수제의 도입 전/후의 전체 투과도 스펙트럼이다(이점 채선은 EVA 봉지재, 일점 채선은 EVA-AIOH 0.1, 실선은 EVA-AIOH 0.5, 점선은 EVA-C81 0.2 봉지재의 전체 투과도 스펙트럼).

[58] 도 9는, (a) UV Aging 및 (b) Damp-Heat Aging 2000시간 경과 후 발광성 수산화

알루미늄의 도입 전 후의 봉지재의 전체 투과도 스펙트럼이다.

[59] 도 10은 표 5 및 표 6의 태양전지 2번과 실시예 4의 AlOH-NA-Yb가 코팅된 Cell의 외부양자효율 스펙트럼이다.

[60] 도 11는 표 5 및 표 6의 태양전지 2번과 실시예 4의 AlOH-NA-Yb가 코팅된 Cell의 전체 반사도 변화를 측정한 스펙트럼이다.

[61] 도 12는 발광성 수산화알루미늄의 실리콘 태양전지 코팅 전, 후의 외부양자효율 스펙트럼이다.

[62] 도 13은 발광성 수산화알루미늄의 실리콘 태양전지 코팅 전, 후의 반사도 스펙트럼이다.

[63]

### 발명의 실시를 위한 최선의 형태

[64] 이하, 본 발명을 보다 상세히 설명하나, 이는 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것이며, 본 발명의 범위를 한정하려는 것은 아니다.

[65]

[66] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 본 발명은, 자외선 흡수 및 가시광선 발광 특성을 갖는 발광성 수산화 알루미늄을 포함하는 것을 태양광변환 소재를 제공한다.

[67] 태양광변환 소재는 광변환 방법에 따라 하향변환과 상향변환으로 크게 두 가지로 나뉜다.

[68] 먼저, 하향변환(down-conversion)은 실리콘 밴드갭 보다 높은 에너지를 갖는 단파장(예를 들면 자외선)의 광자(photon) 하나를 흡수하여 실리콘이 흡수를 잘할 수 있는, 낮은 에너지를 갖는 장파장 영역의 하나의 광자로 변환시켜주는 down-shifting과, 흡수한 파장의 2배 이상 장파장의 낮은 에너지 영역에서 두 개 이상의 광자들로 변환시켜주는 quantum-cutting으로 나뉜다.

[69] 이와 반대로 실리콘의 밴드갭 보다 에너지가 작아서 실리콘에 흡수되지 못하고 투과되는 적외선 영역의 두 개의 광자를 흡수하여 실리콘에서 흡수가 용이한 높은 가시광선 영역의 하나의 광자로 변환시켜 주는 기술을 상향변환(up-conversion)이라 한다.

[70] 본 발명의 일 실시예에 의하면 발광성 수산화알루미늄 전구체; 및 판탄계 이온 또는 이것을 포함하는 유도체;를 포함하는 태양광변환 소재를 제공한다.

[71] 본 발명의 일 실시예에 의하면 발광성 수산화알루미늄 전구체; 아로마틱 링 화합물 또는 이의 유도체;를 포함하는 태양광변환 소재를 제공한다.

[72] 본 발명은 저가의 발광성 수산화알루미늄을 포함하는 효율이 향상된 태양광변환 소재 및 이를 포함하는 태양전지에 관한 것으로, 이 소재를 태양전지와 태양광이 입사하는 전면의 봉지재 계면에 위치시키거나, 봉지재에 분산시켜 하향변환, 비반사 코팅 효과 및 내구성 향상을 유도하여 단락전류 증가에 따른 광전변환 효율을 향상시키는 기술에 관한 것이다.

- [73] 도 1는 본 발명의 일 실시예에 따른 실리콘 태양광 모듈의 단면 모식도이다.
- [74] 도 1에 의하면, 빛이 입사되는 전면부터 유리/봉지재/태양전지/봉지재/백시트(back sheet) 순서로 적층한 후 라미네이션(lamination)을 통해 실리콘 태양전지 모듈을 제조할 수 있다.
- [75]
- [76] <태양광변환 소재>
- [77] 본 발명에서는 태양광 변환 효율의 향상 및 봉지재 내구성 향상이 가능한 태양광변환 소재를 제조하기 위하여, 저가의 소재이면서 뛰어난 흡수 및 발광 특성, 내열, 내습성 등의 특성을 갖는 발광성 수산화 알루미늄을 사용한다.
- [78] 상기 발광성 수산화 알루미늄은  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{AlOOH}$ ,  $5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  등의 구조를 포함할 수 있고, 본 발명에서는 상기 구조를 이하 알루미늄 히드록시드,  $\text{AlOH}$  또는 수산화 알루미늄이라 표기 한다.
- [79] 상기 발광성 수산화 알루미늄 전구체는 알루미늄 모노아세테이트, 알루미늄 트리아세테이트, 알루미늄 디아세테이트, 알루미늄 트리에틸알루미늄, 트리메틸 알루미늄, 알루미늄 알콕시드, 디에틸알루미늄 클로라이드, 알루미늄 셀페이트, 알루미늄 시아나이드, 알루미늄 니트라이드, 알루미늄 카보네이트, 알루미늄 설파이트, 알루미늄 히드록시드, 알루미늄 옥시드, 알루미늄 클로레이트, 알루미늄 설파이드, 알루미늄 크로메이트, 알루미늄 트리클로라이드, 알루미늄 퍼클로레이트, 알루미늄 니트레이트, 알루미늄 퍼망가네이트, 알루미늄 히드로젠 카보네이트, 알루미늄 포스페이트, 알루미늄 옥살레이트, 알루미늄 히드로젠 포스페이트, 알루미늄 티오설파이트, 알루미늄 클로라이드, 알루미늄 히드로젠 설파이트, 알루미늄 디크로메이트, 알루미늄 브로마이드, 알루미늄 히포클로라이드, 알루미늄 클로라이드 헥사히드레이트, 알루미늄 디히드로젠 포스페이트, 알루미늄 포스파이트, 알루미늄 포타슘 설파이트 도데카히드레이트, 알루미늄 브로메이트, 알루미늄 니트라이드 및 이들의 유도체 중 어느 하나이다.
- [80] 일 실시예에 의하면, 상기 발광성 수산화 알루미늄은 다공성 구조를 갖는 것이 바람직하다. 상기 제조된 발광성 수산화 알루미늄은 전구체, 용매, 불순물 또는 열분해 반응 온도, 시간 등의 변수에 따라 다공성을 갖도록 합성할 수 있는데, 다공성을 갖는 경우 표면적이 증가하여 봉지재의 내습, 내열 등의 내구성이 향상될 수 있다.
- [81]
- [82] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 본 발명에 따른 태양광변환 소재는 란타네 이온 또는 이것을 포함하는 유도체를 더 포함하는 것이 바람직하다.
- [83] 특히, 근적외선 발광이 가능한 란타네 이온을 도입하면, 자외선 흡수 및 가시광선, 근적외선 동시 발광이 가능하여 가시광선과 근적외선 파장 영역에서 뛰어난 발전효율을 갖는 고효율 태양전지에 적용하는 경우 보다 높은 광전변환율을 구현할 수 있다.

- [84] 또한, 자외선 파장영역의 높은 에너지를 수산화알루미늄이 흡수하여 근적외선 발광이 가능한 란타게 이온으로 전달되는 경우 흡수 파장의 2배 이상 되는 장파장의 낮은 에너지를 갖는 근적외선 파장 영역에서 광자 2개가 방출되어 태양전지의 광전변환율을 극대화할 수 있다.
- [85]
- [86] 상기 란타게 이온은 근적외선, 자외선, 또는 가시광선 파장 영역에서 발광이 가능하다.
- [87] 본 발명에 일 실시예에 의하면, 근적외선 발광을 유도하기 위하여, 란타게 이온을 일부 도입할 수 있다. 800nm 이상 장파장의 근적외선 영역에서 발광이 가능한 근적외선 발광 란타게 전구체로 Yb(ytterbium), Nd(neodymium), Er(erbium), Ho(holmium), Tm(thulium) 등이 있으며, 태양전지의 외부양자효율 특성에 따라 태양전지의 광전변환 효율이 높은 파장에서 발광 스펙트럼을 갖는 이온을 선택하여 수산화 알루미늄에 도핑할 수 있다.
- [88] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 근적외선 발광이 가능한 란타게 이온을 선택하며, 예를 들어 Yb을 선택한 경우에, Yb의 전구체로서, Yb을 포함하는 모든 유도체가 사용될 수 있다. 예를 들어, 이터븀(ytterbium) 트리플루오로메탄술포네이트, 이터븀 트리플루오로메탄술포네이트 히드레이트, 이터븀 클로라이드, 이터븀 플루오라이드, 이터븀 요오다이드, 이터븀 클로라이드 히드레이트헥사히드레이트, 이터븀 플루오라이드, 이터븀 옥사이드, 이터븀 니트레이트 펜타히드레이트, 이터븀 아세테이트 히드레이트세트라히드레이트, 이터븀 아세테이트 히드레이트, 이터븀 폴리스티렌술포네이트, 3-히드록시-2-나프토익(2-히드록시벤질리덴)히드라지드, 이터븀 아이소프로폭시드, 이터븀 브로마이드, tris[N,N-bis(트리메틸실릴)아미드]이터븀 등이 있다.
- [89] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 또한, 발광성 수산화알루미늄에서 근적외선으로 효과적인 에너지 전이를 유도하기 위해, 가시광선 파장영역에서 발광 파장을 갖는 Ce, Tb, Eu 등을 포함시킨 란타게 이온 전구체를 함께 도핑할 수도 있다.
- [90] 본 발명의 일 실시예에 의하면 상기 란타게 이온 또는 그것을 포함하는 유도체는 상기 수산화알루미늄 전구체 100 중량부에 대하여 0.001 ~ 10 중량부 범위로 포함될 수 있다. 란타게 이온이 알루미늄 전구체 100 중량부에 대하여 0.001 ~ 10 중량부의 범위를 벗어나 과량 도입되는 경우에는 란타게 이온의 응집 현상에 의해 소광(quenching) 되어 발광성능이 저하될 수 있고, 소량 도입되는 경우에는 발광성 수산화알루미늄에서 란타게 이온으로의 에너지 전이가 제한될 수 있어 하향변환 효과를 기대하기 어렵다.
- [91] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 불순물 또는 아로마틱 링 화합물 및 그것의 유도체를 적절히 첨가하는 경우 수산화알루미늄의 trap state가 변화될 수도

있으며, 발광파장의 위치도 그에 의존하여 조절된다.

- [92] 본 발명의 일 실시예에 의하면 상기 아로마틱 링 화합물 또는 그것을 포함하는 유도체는 상기 수산화알루미늄 전구체 100 중량부에 대하여 0.001 ~ 10 중량부 범위로 포함될 수 있다
- [93] 또한 아로마틱 링 화합물 및 그것의 유도체에서 흡수한 빛이 trap emission 보다 높은 에너지에 위치하는 경우에는 아로마틱 링 화합물 및 그것의 유도체에서 수산화알루미늄의 trap state로 에너지 전이(energy transfer)가 가능하다. 이 경우 추가적인 에너지 전이에 의해 근적외선 발광 수산화알루미늄의 발광 세기가 증폭하게 된다. 즉, 아로마틱 링 화합물 및 그것의 유도체가 자외선 파장영역의 빛을 포획하여 수산화 알루미늄에 전달해주는 안테나 역할을 하게 되는 것이다.
- [94] 따라서, 수산화알루미늄 단독인 경우보다 아로마틱 링 화합물 및 그 유도체가 함께 있는 경우에 효과적인 자외선 흡수 및 보다 강한 가시광선 및 근적외선 발광을 구현할 수 있게 된다. 또한, trap state 위치가 낮아짐으로써 발광파장이 보다 장파장으로 이동하여 흡수 파장과 발광 파장의 차이인 Stokes shift가 커져 소재에서 방출되는 빛의 재흡수(reabsorption)를 줄일 수 있다.
- [95] 아로마틱 링 화합물 및 그의 유도체에서 수산화알루미늄으로의 효과적인 에너지 전이를 위해서는 두 소재간 거리가 10nm 이내에 위치해 있거나 공유결합으로 결합을 형성하고 있어야 한다. 따라서 상기 아로마틱 링 화합물은 상기 수산화알루미늄 전구체 또는 이로부터 유래한 수산화알루미늄으로부터 10nm 이내에 위치하거나 또는 공유결합으로 형성한 상태인 것이 바람직하다.
- [96] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 아로마틱 링 화합물은 탄소와 수소만으로 결합된 방향족 탄화수소 또는 고리를 만드는 탄소 원자의 일부가 탄소 이외의 산소, 질소, 황 원자로 치환된 방향족 헤테로 고리화합물 또는 상기 방향족 탄화수소 및 방향족 헤테로 고리화합물 분자 중 수소의 일부를 작용기로 치환한 유도체 중 어느 하나 이상인 것이 바람직하다.
- [97]
- [98] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 아로마틱 링 화합물은, 푸란, 벤즈벤조푸란, 이소벤즈벤조푸란, 피롤, 인돌, 이소인돌, 티오펜, 벤즈벤조티오펜, 벤즈벤조티오펜, 이미다졸, 벤즈이미다졸, 퓨린, 피라졸, 인다졸, 옥사졸, 벤즈옥사졸벤족사졸, 옥사졸이속사졸, 벤즈옥사졸이속사졸, 티아졸, 벤즈벤조티아졸, 벤즈벤젠, 나프탈렌, 안트라센, 피리딘, 퀴놀살린, 아크리딘, 피리미딘, 퀴나졸린, 피리다진, 신놀린, 프탈라진, 1,2,3-트리아진, 1,2,4-트리아진, 1,3,5-트리아진 및 그의 유도체 중의 하나 이상으로부터 선택될 수 있다.
- [99]
- [100] 상기 태양광 변환 소재는 수열(hydrothermal), 졸-겔(sol-gel), 열분해(thermal decomposition) 합성 방법 등을 이용하여 제조될 수 있다. 본 발명에서는 열분해 합성방법을 통하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명하지만, 본 발명의 범위가 이에

국한되지는 않는다.

- [101] 상기의 열분해 합성방법으로 발광성 수산화 알루미늄을 합성하는 경우에는, 상기 알루미늄 전구체의 열분해 온도보다 높은 끓는점을 갖는 물질을 용매로 활용할 수 있다. 예를 들어 헥사데실아민 (hexadecylamine), 1-에이코센 (1-eicosene), 1-옥타데센 (1-octadecene), 도코산 (docosane), 페닐에테르 (phenyl ether), 벤질에테르 (benzyl ether), 옥틸에테르 (octyl ether), 올레산 (oleic acid), 올레이라민 (oleylamine), 폴리아이소부틸렌 (polyisobutylene) 등 200°C 이상의 높은 끓는 점을 갖는 물질을 용매로 활용한다.
- [102] 상기 용매는 용매로 작용할 수도 있고 탄소, 카르보닐 라디칼 (carbonyl radical), 옥살릭 포스포릭(oxalic phosphoric) 라디칼, 황산 (sulfuric acid) 등의 불순물을 제공하여 발광특성을 조절하거나 발광성능을 추가적으로 개선하는 역할을 할 수도 있다. 또한 추가적으로 열분해 합성 단계에서 알킬(alkyl)( $C_1 \sim C_n$ ) 아세테이트(acetate) 등의 불순물을 첨가하여 흡수 및 발광 특성과 같은 광특성을 조절할 수도 있다.
- [103]
- [104] 또한, 열분해 합성 단계에서 빛의 흡수, 특히 자외선 파장 영역에서 높은 흡광계수를 갖는 아로마틱 링 화합물 및 그것의 유도체를 적절히 첨가하는 경우 근적외선 발광 수산화알루미늄의 흡수, 발광 증가 및 큰 Stoke's shift 등을 유도할 수 있다. 따라서, 열분해 합성 단계에서, 상기 아로마틱 링 화합물을 상기 수산화알루미늄 전구체, 란탄계 이온과 함께 첨가한다.
- [105] 상기 알루미늄 전구체 중 하나 이상, 상기 란탄계 이온 중 하나 이상, 아로마틱 링 화합물 및 그 유도체들 중 하나를 상기 용매에 분산시킨 후 알루미늄 전구체의 열분해 온도에서 반응한다. 반응이 종결되면 생성물을 분리 및 정제하여 최종 발광성 수산화 알루미늄(태양광 변환 소재)을 얻을 수 있다.
- [106] 열분해 합성에 의해 생성된 수산화알루미늄이 발광특성을 나타내는 원인은 금속 산화물 내의 결함(defects)로부터 나타나는 trap emission이다. Trap emission은 소재의 결함이 존재할 때 바닥 상태(ground state)와 여기 상태(excited state) 사이에 또 다른 에너지 준위인 trap state가 형성되고, 외부 에너지에 의해 바닥상태에서 여기 상태로 전이된 전자는 결함으로 인해 생성된 더 낮은 에너지 준위로 안정화되어 이동하게 되며, 최종 바닥상태로 전이되면서 빛을 방출하게 된다(도 2 (a)). 이때 근적외선 발광이 가능한 란탄계 이온 중 하나 이상을 소량 도핑하게 되면, 수산화알루미늄에서 란탄계 이온으로 에너지 전이가 일어나 수산화알루미늄 발광파장의 2배 이상 장파장의 낮은 에너지에서 근적외선 발광이 나타난다. 특히, 근적외선 발광 파장영역에서 2개 이상의 광자가 방출될 수도 있다 (도 2(b)).
- [107] .
- [108] 태양광변환 소재는 태양전지의 전면부에 위치하기 때문에 태양전지로 입사하는 태양광의 파장보다 크기가 작은 입자가 유리하다. 만약 태양광의

과장과 유사하거나 큰 입자 크기를 갖는다면, 입사하는 태양광이 산란 또는 반사되어 전체 태양전지의 효율이 오히려 감소할 수도 있다. 따라서, 태양광변환 소재의 입자 크기는  $0.5\text{nm} \sim 500\mu\text{m}$ , 바람직하게는  $1\text{nm} \sim 100\mu\text{m}$  이하의 범위를 갖는 것이 바람직하다.

- [109] 본 발명에 따른 발광성 수산화 알루미늄은 절대 발광효율(absolute quantum yield)가 40% 이상인 것이 바람직하다.
- [110] 도 3는 열분해 합성방법으로 제조된 발광성 수산화 알루미늄의 흡수 및 발광 스펙트럼을 나타낸다. 보다 구체적으로는 점선은 수산화 알루미늄의 흡수 스펙트럼으로 450nm에서 흡수를 시작하여 자외선 영역에서 강한 흡수를 보이며, 실선은 발광 스펙트럼으로 526 nm에서 최대 발광피크를 보인다.
- [111] 상기 태양광변환 소재를 실리콘 태양전지에 적용하기 위해서는 자외선 파장 영역에서 흡수가 있고, 가시광선 및 근적외선 파장 영역에서 발광 특성을 가져야 한다. 구체적으로 태양광변환 소재의 흡수 파장 영역은  $200 \sim 500\text{nm}$ 에서 형성되는 것이 바람직하다. 또한 발광 파장 영역은 450nm 이상, 바람직하게는  $450\text{nm} \sim 1100\text{nm}$ 에서 형성되는 것이 바람직하다.
- [112] 특히, 태양광변환 소재는 흡수 파장과 발광 파장 영역이 중첩되지 않는 것이 바람직하며, Stokes shift가 큰 소재가 유리하다. 그 이유는 흡수 파장과 발광 파장이 중첩되는 경우 소재에서 방출되는 빛을 다시 흡수하는 재흡수가 손실로 작용하기 때문이다.
- [113] 상기 제조된 발광성 수산화알루미늄은 전구체, 용매, 불순물 또는 열분해 반응 온도, 시간 등의 변수에 따라 다공성을 갖도록 합성할 수 있는데, 다공성을 갖는 경우 표면적이 증가하여 태양광 모듈의 내습, 내열 등의 내구성이 향상될 수 있다.
- [114] 태양광변환 소재, 특히 하향변환 소재에서 요구되는 특성으로는 높은 발광효율, 높은 흡광계수, 높은 광 안전성, 자외선 흡수, 가시광선 파장 이하 발광 및 큰 Stoke's shift (최대 흡수 파장과 최대 발광 파장 간 파장 차이 ( $\Delta\lambda = \lambda_{\text{em}} - \lambda_{\text{ab}}$ )) 등이 있다.
- [115] 하향변환 소재를 태양전지에 적용하기 위해서는 상기 요구특성들을 적절하게 충족시켜야 하며, 그렇지 않은 경우 오히려 태양전지의 효율이 감소할 수도 있다. 예를 들어, 낮은 발광효율 소재를 태양전지 전면부에 도입하는 경우 태양광을 흡수는 하되 가시광선으로 변환시켜 주지 못하므로, 태양전지의 태양광 흡수를 오히려 방해할 수도 있다.
- [116] 또한, 낮은 흡광계수를 갖는 소재는 발광효율이 높더라도 흡수효율 자체가 낮아 하향변환 효과를 기대하기 어렵다. 자외선 파장영역 보다 낮은 가시광선 파장영역에서 흡수가 있는 소재의 경우, 상용화된 실리콘 태양전지는 이미 가시광선 파장영역에서 광전변환 효율이 90% 수준으로 높기 때문에 추가적인 하향변환 효과를 기대할 수 없다. 더욱이 작은 Stoke's shift를 갖는 소재는 흡수 파장과 발광 파장의 중첩도가 커서 방출된 빛의 재흡수(reabsorption)에 의한

손실이 있을 수 있어 효과적인 하향변환 효과를 기대하기 어렵다.

- [117] 한편, quantum-cutting을 유도하는 경우 태양전지가 흡수할 수 없는 단파장의 광자를 태양전지의 변환 효율이 높은 장파장의 광자 두 개 이상으로 방출되어 태양전지의 효율을 비약적으로 향상시킬 수 있다.
- [118] 일 실시예에 의하면 상기 태양광변환 소재는 광투과성 수지에 분산되어 제조된 두께 100 $\mu$ m 이하의 필름 형태로 사용되는 것이 바람직하다.
- [119]
- [120] 이하에서는 본 발명에 따라 제조된 태양광변환 소재가 태양전지의 효율을 향상시킬 수 있는 우수한 태양광변환 소재인 것을 입증하기 위하여 도면을 참조로 하여 설명한다.
- [121] 도 4는 이렇게 제조한 근적외선 발광 수산화알루미늄의 여기(excitation) 및 발광(emission) 스펙트럼을 나타낸다. 도 4a는 Yb만 도핑된 근적외선 발광 수산화알루미늄의 여기 및 발광 스펙트럼이다. Xe lamp를 여기광원으로 이용하여 350nm의 자외선을 조사하는 경우 450nm 근방의 청색 발광(이점 채선)과 1000nm 근방의 근적외선 발광(점선)이 동시에 나타난다. 근적외선 발광 수산화알루미늄에서 방출되는 가시광선 및 근적외선 발광이 어느 파장 영역을 흡수하여 발현되는지 확인하기 위해 여기(excitation) 스펙트럼을 분석하였다.
- [122] 도 4(a)의 이점 채선은 450nm 발광의 여기 스펙트럼이고, 점선은 1000nm 발광의 여기 스펙트럼을 나타낸다. 즉, 가시광선 및 근적외선 발광은 모두 300nm ~ 500nm 범위의 자외선 영역의 파장을 흡수하여 나타나는 것임을 확인하였다. 또한, 도 4(b), (c)에서 Ce, Tb를 각각 추가 도입하는 경우에도 Ce과 Tb의 발광피크는 관찰되지 않고, 수산화알루미늄과 Yb의 발광피크만 관찰되는 것으로 보아 수산화알루미늄, Ce (또는 Tb), Yb 순으로 효과적인 에너지 전이가 일어남을 확인 하였다.
- [123] 한편, 도 4(d)는 아로마틱 링 화합물 및 그 유도체 중 하나로 2-나프토산을 Yb과 함께 도입하여 제조한 근적외선 발광 수산화알루미늄의 여기 및 발광 스펙트럼을 나타낸다. 도4(d)에서 이점 채선과 점선은 발광 스펙트럼으로 각각 500 nm, 1000nm 근방에서 최대발광 피크를 나타낸다. 2-나프토산을 첨가하는 경우 도 4(a)와 비교하여 최대 발광피크가 50nm 정도 장파장으로 이동함을 알 수 있는데, 이는 2-나프토산 도입에 의해 상기에서 설명하였듯이 trap state가 변화하였음을 의미하며, 발광스펙트럼의 장파장 이동으로 재흡수 손실이 감소하였음을 의미하기도 한다. 또한, 근적외선 파장 영역에서 Yb의 발광 피크가 관찰되는 것으로 보아 2-나프토산, 수산화알루미늄, Yb 순으로 효과적인 에너지 전이가 구현됨을 알 수 있었다. 도 4(a) ~ (c)에서 설명한 것처럼 여기 스펙트럼 관찰을 통해 500nm, 1000nm 근방의 가시광선 및 근적외선 발광은 모두 300nm ~ 500nm 범위의 자외선 영역의 파장을 흡수하여 나타나는 것임을 확인하였다(도 4(d)).
- [124] 도 5은 Yb 단독 또는 Yb과 2-나프토산을 함께 첨가한 근적외선 발광

수산화알루미늄의 발광 스펙트럼을 나타낸다. 점선은 Yb만 단독으로 도핑된 발광스펙트럼이고, 실선은 Yb과 2-나프토산을 함께 도입한 발광스펙트럼으로, 2-나프토산이 첨가되는 경우, 자외선 흡수가 증가함에 따라 수산화알루미늄의 발광증폭 및 Yb로의 효과적인 에너지 전이가 가능해서 Yb의 발광 세기가 증가함을 확인하였다.

[125]

[126] 도 6는 발광성 수산화알루미늄 복합체의 흡수 및 발광 스펙트럼을 나타낸다. 도 6a와 6d는 각각 수산화알루미늄 단독(AIOH)의 흡수 및 발광 스펙트럼으로 450nm에서 흡수를 시작하여 자외선 영역에서 흡수를 보인다. 또한, 390nm, 465nm, 514nm에서 발광 특성 피크를 나타내며, 최대 발광 파장은 465nm이다. 도 6b와 6e는 2-나프토산을 알루미늄 전구체와 함께 합성단계에서 도입하여 제조한 발광성 수산화알루미늄(AIOH-NA)의 흡수 및 발광 스펙트럼을 나타낸다. 수산화알루미늄 단독 AIOH의 경우와 유사하게 450nm에서 흡수를 시작하며 380nm 파장영역에서 강한 흡수를 보인다. 한편, 최대 발광파장은 520nm로써 AIOH와 비교하여 55nm 정도 장파장으로 이동하였다. 도 2c와 2f는 1,2,3,4-tetrahydrocarbazole-4-one을 알루미늄 전구체와 함께 합성단계에서 도입하여 제조한 발광성 수산화알루미늄 (AIOH-CA)의 흡수 및 발광 스펙트럼을 나타내는 것으로 500nm 영역에서부터 흡수를 시작하여 370nm에서 강한 흡수를 나타낸다. 한편, 최대발광 파장은 530nm로써 AIOH와 비교하여 65nm 정도 장파장으로 이동하였다. 도 6의 결과로부터 열분해 합성단계에서 아로마틱 링 화합물을 도입하는 경우 자외선 영역의 흡수가 향상되고, 최대 흡수 파장과 발광 파장 간 차이가 더욱 증가함으로써 재흡수에 의한 손실을 최소화할 수 있다.

[127] 아로마틱 링 화합물 및 그의 유도체 첨가에 의한 발광성 수산화알루미늄의 발광 특성 변화 및 아로마틱 링 화합물 및 그의 유도체에 의한 에너지 전이 효과는 시분해형광분석(time-resolved fluorescence, TRF) 을 통해 보다 명확하게 이해할 수 있다.

[128] 도 7a와 7b는 AIOH와 AIOH-NA의 TRF 스펙트럼을 나타내며, 이 스펙트럼을 통해 평균 소멸시간(average lifetime,  $\tau_{ave}$ )을 계산할 수 있다. 도 7a는 AIOH의 발광파장 400nm, 450nm, 500nm에서 각각 관측한 것으로 평균 소멸시간( $\tau_{ave}$ )은 각각 1.07ns, 2.19 ns, 3.39 ns 있었다. 한편, 도 7b는 AIOH-NA의 발광파장 400nm, 450nm, 500nm, 520nm에서 각각 관측한 것으로 차장별 AIOH-NA의 평균 소멸시간이 AIOH의 평균 소멸시간보다 큰 것을 알 수 있는데, 이 그래프를 기반으로 계산한 평균 소멸시간( $\tau_{ave}$ )은 각각 1.21 ns, 8.18ns, 11.25ns, 11.84ns이었다. 이는 NA에 의해 흡수된 자외선이 AIOH로 에너지 전이되어 AIOH의 발광에 따른 평균 소멸시간이 전반적으로 지연되었음을 의미한다. 즉, 아로마틱 링 화합물 또는 그 유도체를 합성단계에서 함께 도입하는 경우, 자외선 영역의 빛의 강한 흡수 및 효과적인 에너지 전이가 구현됨을 알 수 있으며, 이를 통해 자외선 파장 영역의 빛을 가시광선 파장 영역의 빛으로 변환하는 효과적인

하향변환이 가능함을 의미한다.

[129]

[130] 상기에서 합성한 태양광변환 소재를 태양전지에 도입하는 방법은, 소재가 도입되는 위치에 따라, 실리콘 태양전지를 보호하는 역할의 봉지재에 분산시켜 시트(sheet) 형상으로 제조하는 방법, 실리콘 태양전지 전면에 직접 도포하는 방법, 태양전지 전면과 접합하는 봉지재 표면에 도포하는 방법 등이 있을 수 있다.

[131]

[132] <태양전지용 봉지재>

[133] 상기 태양광변환 소재를 수지에 분산시켜 시트 형상으로 제조하여 태양광 모듈 제조에 이용한다.

[134] 먼저, 태양전지의 봉지재는 에틸렌초산비닐(EVA, ethylene vinyl acetate), 폴리올레핀 엘라스토머(POE, polyolefin elastomer), 가교 폴리올레핀 (cross-linked polyolefin), 열가소성 폴리우레탄 (TPU, thermal polyurethane), 폴리비닐부티랄 (PVB, polyvinyl butyral), 실리콘(silicone), 실리콘/폴리우레탄 하이브리드 (silicone/polyurethane hybrid), 이오노머(ionomer) 등의 소재를 이용하며, EVA 또는 POE가 가장 많이 이용된다.

[135] 일반적으로 태양광변환 소재를 봉지재 내부에 도입하여 태양전지 전면에 위치시킨 후 열접착(lamination)을 통해 태양전지 모듈을 제조하는 방법이 많이 보고되고 있으며 상업 생산에 적용되는 사례도 있다.

[136] 하지만, 이 경우에는 봉지재를 구성하는 EVA 또는 POE 등의 고분자의 굴절률( $n \sim 1.4$ )과 실리콘 태양전지 표면  $\text{SiN}_x$ 의 굴절률( $n \sim 2.5$ )의 큰 차이로 봉지재 내부의 광변환 소재에서 방출되는 빛이 태양전지로 진행하지 못하고 봉지재 내부의 내부 전반사에 의한 광도파(waveguide) 현상이 우세해져 봉지재 시트 측면으로 진행하게 된다. 이러한 현상은 태양전지 측면에서 광손실로 작용할 수 있게 된다.

[137] <태양전지 표면에 도포>

[138] 이와는 반대로 태양광변환 소재가 태양전지 표면 또는 봉지재 표면에 도포되는 경우에는 봉지재와 태양전지의 계면에 위치하게 되어 수  $\mu\text{m}$  또는 수십  $\mu\text{m}$ 의 실리콘 텍스처링(texturing) 구조에 의해 빛이 측면으로 진행하지 못하고 태양전지 내부로 진행하게 된다. 또한, 태양광변환 소재가 봉지재의 굴절률( $n \sim 1.4$ )과 태양전지 표면의 굴절률( $n \sim 2.5$ ) 사이 값을 갖게 조절할 수 있다면 스넬의 법칙(Snell's law)에 따라 봉지재, 광변환 소재, 태양전지 방향으로 빛의 진입이 매우 유리해져 태양전지 측면에서 빛을 보다 활용할 수 있게 됨으로써 광전변환 효율을 향상시킬 수 있게 된다. 즉, 태양광변환 소재의 하향변환 효과와 함께 비반사 코팅 효과를 모두 기대할 수 있다.

[139] 태양광변환 소재를 용매에 분산하면, 태양전지 표면에 도포할 수 있는데, 상기의 태양전지 표면에 도포하는 방법으로는 스핀 코팅(spin coating), 바

코팅(bar coating), 스프레이 코팅(spray coating), 딥 코팅(dip coating), 스크린 프린팅(screen printing) 등이 있을 수 있다. 또한, 봉지재에 도포하는 경우에도 스핀 코팅 방법을 제외하고 모두 적용 가능하다.

[140]

[141] <태양전지 모듈/태양전지>

[142] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 실리콘 태양광 모듈의 경우에는 도 1의 모식도와 같이 빛이 입사되는 전면부터 유리/봉지재/태양전지/봉지재/백시트(back sheet) 순서로 적층 한 후 라미네이션(lamination)을 통해 실리콘 태양전지 모듈을 제조할 수 있는데, 발광성 수산화 알루미늄은 전면부 봉지재 또는 전면부와 후면부 봉지재에 모두 분산될 수 있다.

[143] 본 발명의 일 실시예에 의하면 태양전지를 구성하는 소재의 종류와 크기는 이에 국한되지 않으며, 예를 들면, 본 발명은 유기태양전지(organic photovoltaic cells, OPV), 셀렌화구리인듐갈륨(copper indium gallium selenide, CIGS), CdTe (cadmium telluride), Perovskite 등의 반도체 기반 태양전지, 실리콘 기반 태양전지, 및 반도체-실리콘 탠덤(tandem) 구조 기반 태양전지 등 소재의 종류와 무관하게 적용 가능하며, 태양전지의 광전변환 효율 향상을 특징으로 하는 태양전지에 관한 것이다.

[144] 다만, 설명을 위하여, 6 인치(inch) 다결정 실리콘 태양전지를 이용하며, 설명하였다.

[145] 본 발명에서는 태양광변환 소재의 상업적 생산 적용을 고려하여 빠르고 균일한 도포가 가능한 스프레이 코팅 방법을 이용하였으며, 이에 국한되지는 않는다.

[146]

#### 발명의 실시를 위한 형태

[147] 이하, 본 발명의 바람직한 실시예를 들어 상세히 설명하기로 하지만, 하기의 실시예는 본 발명의 이해를 돕기 위하여 제시되는 것일 뿐, 본 발명의 범위가 하기 실시예들에 한정되는 것은 아니다.

[148]

[149] **제조예 1: 태양광변환 소재의 제조(수산화알루미늄 전구체)**

[150] 알루미늄 아세테이트 10 g을 1-옥타데센 용매 100 ml에 혼합한 뒤 교반 상태에서 300°C 에서 30분간 열분해 반응을 진행한다. 반응 종료 후 원심 분리를 통해 수산화 알루미늄을 분리, 톨루엔 용매 10 ml에 재분산한다. 도 3는 이렇게 제조된 발광성 수산화 알루미늄 용액의 UV-Vis spectrum과 photoluminescence spectrum을 나타내며, 점선은 흡수, 실선은 발광 스펙트럼을 의미한다. 수산화알루미늄의 각 함량에 따라 각각 실시예 1 및 2로 하였다.

[151]

[152] **제조예 2: 태양광변환 소재의 제조(수산화알루미늄 전구체 + 란타넘 이온)**

[153] 알루미늄 아세테이트 10g을 1-옥타데센 용매 10ml에 혼합한다. 이 혼합용액에

상기 제시된 근적외선 발광 란탄계 이온 중 이터븀(III) 아세테이트 히드레이트를 알루미늄 전구체 대비 0.2wt%로 추가한 뒤 교반 상태에서 300°C에서 30분간 열분해 반응을 진행한다. 반응 종료 후 원심 분리를 통해 수산화 알루미늄을 분리하고, 톨루엔 용매 10ml에 재분산한다. 이렇게 합성된 태양광변환 소재를 실시예 3에 사용하였고, 이터븀(III) 아세테이트 히드레이트를 첨가하지 않고 합성한 태양광변환 소재를 비교예 5에 사용하였다.

[154]

[155]     **제조예 3: 태양광변환 소재의 제조(수산화알루미늄+아로마틱 링 화합물)**

[156]     알루미늄 아세테이트 10 g을 1-옥타데센 용매 100 ml에 혼합한 뒤 교반 상태에서 300°C에서 30분간 열분해 반응을 진행한다. 반응 종료 후 원심 분리를 통해 수산화알루미늄을 분리하고, 톨루엔 10 ml에 재분산하였다.

[157]     발광특성을 제어할 하고자 아로마틱 링 화합물로서 3-히드록실-2-나프토산을 알루미늄 전구체인 알루미늄 아세테이트 대비 5wt%를 추가하여 교반 상태에서 300°C에서 30분간 열분해 반응을 진행하고 분리 및 정제를 진행하였다.

[158]

[159]     **제조예 4: 태양광변환 소재의 제조(수산화알루미늄+란탄계 이온 +아로마틱 링)**

[160]     추가적으로 자외선 흡수를 강화하고, 발광특성을 제어하고자 아로마틱 링 화합물의 유도체 중 하나인 3-히드록실-2-나프토산을 알루미늄 전구체 대비 0.2wt%로 추가하여 교반 상태에서 위와 동일한 방법으로 열분해 반응을 진행하고, 분리 및 정제를 진행하는 것을 제외하고는 제조예 2과 동일한 방법으로 태양광변환 소재를 제조하였다. 이렇게 합성된 태양광변환 소재를 실시예 4에 사용하였고, 이터븀(III) 아세테이트 히드레이트를 첨가하지 않고 합성한 태양광변환 소재를 비교예 6에 사용하였다.

[161]

[162]     **실시예 1 내지 2: 태양광변환 소재를 포함하는 봉지재 시트의 제조**

[163]     상기 제조예 1에서 제조된 태양광변환 소재를 봉지재 시트 제조단계에서 봉지재 수지에 첨가, 압출을 통해 태양광변환 소재가 분산된 봉지재 시트를 제조한다. 봉지재 수지로는 용융지수 15g/10min, 비닐아세테이트 함량 28중량%인 에틸렌 비닐아세테이트 공중합체(한화토탈 (주) 제)를 사용하였다. EVA 100 중량부에 알케마사 Luperox TBEC(tert-부틸-2-에틸헥실모노퍼옥시카보네이트) 1 중량부, 가교조제로 에보닉사의 TAICROS(트리알릴이소시아누레이트)를 0.5 중량부, 자외선 안정제로 시바사의 Tinuvin 770(비스-2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리디닐 세바케이트)을 0.1 중량부, 실란커플링제로 다우코닝사의 OFS-6030 (메타크릴옥시프로필트리메톡시실록산) 0.3 중량부를 혼합하였다. 이후 압출기를 통하여 EVA 시트를 제조하였으며, 압출기 온도는 100 °C, T-다이 온도는 100 °C를 유지하였으며, 제조된 시트의 두께는 0.5 mm이었다. 이후부터

이렇게 제조된 시트를 "EVA"로 표기한다.

- [164] 내구성 비교 평가를 위해 상기 시트 EVA 제조방법에서 EVA 100 중량부에 발광성 수산화 알루미늄을 0.1 또는 0.5 중량부를 추가로 첨가한 것을 제외하고 동일한 방법으로 시트를 제조하였고, 이들 각각을 "EVA-AIOH 0.1", "EVA-AIOH 0.5"로 표기하며, 각각 실시예 1 내지 2로 한다.
- [165] 비교평가를 위해 발광성 수산화 알루미늄을 사용하지 않는다는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 제조한 시트(이하 'EVA'시트라 함)를 비교예 1로 하고, 자외선 흡수제로 시바사의 Chimassorb 81(2-히드록시-4-옥틸옥시-벤조페논) 0.1, 0.2 및 0.5 중량부를 추가로 첨가한 것을 제외하고 동일한 방법으로 시트를 제조하였으며, 이를 각각 "EVA-C81 0.1", "EVA-C81 0.2" 및 "EVA-C81 0.5"로 표기하고 비교예 2 내지 4로 하였다.
- [166] 발광성 수산화알루미늄(AIOH)와 자외선 흡수제(C81) 도입 여부 및 함량에 따른 실시예와 비교예는 하기 표 1과 같다.

[167]

[168] [표1]

|                 | 실시예 1 | 실시예 2 | 비교예 1 | 비교예 2 | 비교예 3 | 비교예 4 |
|-----------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| AIOH<br>첨가(wt%) | 0.1   | 0.5   | -     | -     | -     | -     |
| C81첨가(<br>wt%)  | -     | -     | -     | 0.1   | 0.2   | 0.5   |

[169]

[170] <발광성 수산화 알루미늄이 분산된 봉지재를 포함하는 태양광 모듈의 제조>

- [171] 실시예 1 내지 2 및 비교예 1 내지 4에 따라 제조된 봉지재 시트를 유리(200 mm x 200 mm), 봉지재, GINTECH 사 6인치 다결정 태양전지, 봉지재, SFC사의 PVDF(polyvinylidene fluoride) 기반 백시트(back sheet) 순으로 적층한 후 열접착(lamination)을 통해 미니 모듈을 제조하였다. 열접착 과정은 150°C에서 6분간 진공단계를 거친 후 11분간 라미네이터 상부 압과 하부 압 차이를 0.4 MPa로 유지하여 가교를 진행하였다.

[172]

[173] 실험예 1: 봉지재 내구성 평가

- [174] 발광성 수산화 알루미늄 도입 여부에 따른 봉지재 내구성을 평가하기 위해 상기 제조된 미니 태양광 모듈과 2장의 유리 사이에 봉지재가 위치하는 시편을 내구성 가속 실험(accelerated weathering test)을 진행하였다. UV Aging 실험을 위해 온도 63 °C 조건에서 자외선 램프 (340 nm, 0.9 W/m<sup>2</sup>)에 상기 시편들을 노출시켜 시간 경과에 따른 전체 투과도(total transmittance) 특성(유리 시편)과

태양전지 효율 변화(태양광 미니 모듈 시편)를 관찰하였다. Damp-Heat Aging 실험을 위해서는 온도 85 °C, 습도 85% 조건에서 상기 시편들을 노출시켜 시간 경과에 따른 투과도 특성 (유리 시편)과 태양전지 효율 변화 (태양광 미니 모듈 시편)를 관찰하였다. 태양전지 효율 변화 분석은 WACOM사의 Solar Simulator (WXS-156S-10)를 이용하였고, 전체 투과도 특성 분석은 UltraScan PRO Spectrometer(HunterLab)를 이용하였다.

- [175] 도 8은 상기 실시예 1 내지 2 및 비교예 1 및 3의 봉지재를 2장의 유리 기판 사이에 위치시켜 열접착을 진행한 시편의 전체 투과도를 나타낸다. 이점 채선은 EVA 시편(비교예 1)으로 전체 파장영역에서 90% 수준의 높은 투과도를 보이고, EVA-AIOH 0.1, EVA-AIOH 0.5 시편(실시예 1 및 2)은 450 nm 이상의 자외선 영역에서 AIOH(수산화 알루미늄)에 의한 흡수 피크를 나타내며, EVA 시편(비교예 1)과 유사하게 가시광선 영역에서는 90% 수준의 높은 투과도를 보인다. 한편, EVA-C81(비교예 3)은 400 nm 이상의 자외선 영역에서 투과도가 급격하게 감소하는 것을 알 수 있다. 즉, 상기에서 설명하였듯이 자외선 흡수체인 C81을 사용하면, 자외선 차단 효과에 의한 봉지재 내구성은 향상될 수 있지만, 400 nm 이하의 자외선을 태양전지가 흡수할 수 없어, 전기로 변환할 수 없기 때문에 초기 출력이 감소하는 단점이 있다.
- [176] 도 9는 UV Aging 및 Damp-Heat Aging을 2000시간 진행한 후 발광성 수산화 알루미늄 도입 전후의 봉지재를 2장의 유리 기판 사이에 위치시켜 열접착을 진행한 시편의 전체 투과도를 나타낸다. 도 9a는 UV Aging Test 결과로써 수산화 알루미늄이 도입된 실시예 1(EVA-AIOH 0.1, 점선)과 실시예 2(EVA-AIOH 0.5, 이점 채선) 봉지재는 도3의 가속실험 전 투과도를 유지하고 있지만, EVA는 400 nm 이상의 자외선 영역에서 투과도가 감소하는 것을 확인할 수 있다. 또한 도 9b는 Damp-Heat Aging Test 결과로써 도 9a의 UV Aging결과와 유사하게 수산화 알루미늄이 도입된 실시예 1 (EVA-AIOH 0.1, 점선)과 실시예 2(EVA-AIOH 0.5, 이점 채선) 봉지재는 도8의 가속실험 전 투과도를 유지하고 있지만, 비교예 1(EVA)은 400 nm 이상의 자외선 영역에서 투과도가 급격하게 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 즉, 400 nm 이상의 자외선 영역의 빛이 봉지재를 투과하지 못하여 태양전지로 도달할 수 없음을 의미하며, 그 만큼의 빛을 태양전지가 전기로 변환하지 못함을 의미한다.
- [177] 표 2 내지 4 각각은 발광성 수산화 알루미늄 도입에 따른 내구성 평가 전 후의 미니 태양광 모듈의 전류-전압 곡선 (I-V Curve) 분석에 의한 open-circuit voltage( $V_{oc}$ ), short-circuit current density( $J_{sc}$ ), fill factor (FF), 및 efficiency 값을 나타낸다.

[178] [표2]

| 내구성 가속 시험 전 ( t = 0 ) |       |                             |        |        |           |
|-----------------------|-------|-----------------------------|--------|--------|-----------|
|                       | Voc   | Jsc (mA / cm <sup>2</sup> ) | FF (%) | 효율 (%) | 효율 (%)    |
| 실시예 1                 | 0.622 | 35.72                       | 0.79   | 17.55  | 2.33      |
| 실시예 2                 | 0.621 | 35.89                       | 0.79   | 17.61  | 2.68      |
| 비교예 1                 | 0.620 | 35.01                       | 0.79   | 17.15  | reference |
| 비교예 2                 | 0.621 | 34.81                       | 0.79   | 17.08  | - 0.41    |
| 비교예 3                 | 0.622 | 34.61                       | 0.79   | 17.01  | - 0.81    |
| 비교예 4                 | 0.621 | 34.10                       | 0.79   | 16.83  | - 2.45    |

[179] 상기 표 2에서 내구성 가속 실험 전(before weathering degradation) 발광성 수산화 알루미늄이 도입된 봉지재 실시예 1(EVA-AIOH 0.1)과 실시예 2(EVA-AIOH 0.5)의 것을 이용한 태양광 모듈은 EVA 단독 봉지재를 사용한 모듈 대비 상대효율 2.33, 2.68% 향상된 값을 나타낸다. 즉, 발광성 수산화 알루미늄을 도입함에 따라 자외선 흡수 및 가시광선 발광의 하향변환에 의해 short-circuit current density 증가에 따른 태양광 모듈의 초기 효율이 증가함을 알 수 있다.

[180] [표3]

| UV 열화 시험 후 ( t = 2000hrs) |       |                             |        |        |             |
|---------------------------|-------|-----------------------------|--------|--------|-------------|
|                           | Voc   | Jsc (mA / cm <sup>2</sup> ) | FF (%) | 효율 (%) | 효율 (%)      |
| 실시예 1                     | 0.621 | 35.69                       | 0.78   | 17.29  | 3.35        |
| 실시예 2                     | 0.621 | 35.82                       | 0.78   | 17.33  | 3.59        |
| 비교예 1                     | 0.621 | 34.54                       | 0.78   | 16.73  | — reference |
| 비교예 2                     | 0.62  | 34.59                       | 0.78   | 16.72  | 0.12        |
| 비교예 3                     | 0.621 | 34.48                       | 0.78   | 16.70  | - 0.18      |
| 비교예 4                     | 0.621 | 34.05                       | 0.78   | 16.49  | - 1.43      |

[181] 또한, 상기 표 3에 의하면 UV Aging Test에서 상기 시편들을 2000시간 노출시킨 후 효율 변화를 보면, 발광성 수산화 알루미늄이 도입된 봉지재인 실시예 1(EVA-AIOH 0.1)과 실시예 2(EVA-AIOH 0.5)의 것을 이용한 태양광 모듈은 EVA 단독 봉지재를 사용한 모듈 대비 상대효율 3.35, 3.59 % 향상된 값을 나타낸다. 즉, 도 9에서 설명하였듯이 EVA 단독 봉지재(비교예 1)의 경우 UV Aging에 따라 EVA 봉지재 층의 투과도가 감소하여 봉지재 하부 태양전지의 광전변환 효율이 감소하지만, EVA-AIOH 0.1, EVA-AIOH 0.5 봉지재의 경우에는 투과도를

유지함으로써 태양전지의 출력 저하를 방지할 수 있음을 의미한다. 또한 비교예 2 내지 4는 각각 EVA에 자외선 흡수제로서 시바사의 Chimassorb 81(2-히드록시-4-옥틸옥시-벤조페논)를 첨가한 것이지만, EVA 단독 봉지재(비교예 1) 대비 0.1, 0.2, 0.5 중량비 각각 0.12 %, - 0.18 %, -1.43 % 로 나타나 실시예에 비하여 바람직하지 못한 결과를 나타내고 있다. 본 발명의 실시예 1 및 2에의 발광성 수산화 알루미늄과 동일한 함량을 포함하는 비교예 2 및 4의 봉지재를 사용한 경우에도 바람직하지 못한 결과를 나타내는 것을 알 수 있다.

[182] [표4]

| Damp-Heat 시험 후 ( t = 2000hrs) |          |                                     |        |        |           |
|-------------------------------|----------|-------------------------------------|--------|--------|-----------|
|                               | $V_{oc}$ | $J_{sc}$ (mA /<br>cm <sup>2</sup> ) | FF (%) | 효율 (%) | 효율 (%)    |
| 실시예 1                         | 0.619    | 35.57                               | 0.75   | 16.51  | 5.43      |
| 실시예 2                         | 0.619    | 35.72                               | 0.75   | 16.58  | 5.87      |
| 비교예 1                         | 0.618    | 34.25                               | 0.74   | 15.66  | Reference |
| 비교예 2                         | 0.619    | 34.18                               | 0.74   | 15.65  | - 0.06    |
| 비교예 3                         | 0.619    | 34.01                               | 0.74   | 15.58  | - 0.51    |
| 비교예 4                         | 0.619    | 33.95                               | 0.74   | 15.55  | - 0.70    |

[183] 또한, 상기 표 4로부터 알 수 있는 바와 같이, Damp-Heat Aging Test에서 상기 시편들을 2000시간 노출시킨 후 효율 변화를 보면, 수산화 알루미늄이 도입된 봉지재인 실시예 1(EVA-AIOH 0.1)과 실시예 2(EVA-AIOH 0.5)의 것을 이용한 태양광 모듈은 EVA 단독 봉지재를 사용한 모듈 대비 상대효율 5.43, 5.87% 향상된 값을 나타낸다. UV Aging 결과보다 발광성 수산화 알루미늄 도입에 따른 상대효율이 더 큰 차이를 보이는 것은 EVA 봉지재가 UV Aging 보다 Damp-Heat Aging에서 더 큰 열화를 보이기 때문이며, 발광성 수산화 알루미늄을 도입하면 열화를 방지하여 봉지재 층의 투과도를 유지할 수 있기 때문이다. 상술한 바와 같이 본 발명은 발광성 수산화 알루미늄을 태양광용 봉지재에 분산시켜 태양전지 및 태양광 모듈을 구성하는 경우 봉지재의 내구성을 향상시켜 봉지재 층의 투과성을 유지시킴으로써 태양전지 및 태양광 모듈의 장기 내구성 향상 및 시간 경과에 따른 출력 저하를 최소화하여 발전량을 보장하는 기술을 제공한다.

[184]

[185] 실시예 3 내지 6: 태양광변환 소재를 포함하는 태양전지 제조

[186] 상기 제조예 2 및 4(실시예 3 및 4)와, 제조예 1 및 3(실시예 5 및 6)에 의해 제조된 수산화알루미늄 용액 각각을 실리콘 셀과 봉지재 계면에 위치시키기 위해 스프레이 코팅 방법을 이용하여 6인치 실리콘 셀 표면에 도포하였다. 빛이

입사되는 전면부터 유리/봉지재/수산화알루미늄/태양전지/봉지재/백시트(back sheet) 순서로 적층한 후 라미네이션(lamination)을 통해 실리콘 태양전지 모듈을 제조하였다. 이렇게 제조된 태양전지 모듈에서 근적외선 발광 수산화알루미늄은 봉지재와 태양전지 계면에 위치하게 된다. 태양전지를 구성하는 태양광변환 소재의 구성은 하기 표 5과 같으며, 각각 50 mg가 포함된다.

[187]

[188]     **비교예 5: 발광성 수산화 알루미늄을 포함하는 태양전지 제조**

[189]     비교를 위해 수산화알루미늄 전구체 단독으로 제조된 발광성 수산화알루미늄 50 mg과 란타넘 이온 이터븀(III) 아세테이트 히드레이트 0.1 mg이 단순 혼합된 용액을 실리콘 셀 표면에 스프레이 코팅하였다. 발광성 수산화알루미늄과 이터븀(III) 아세테이트 히드레이트의 단순 혼합용액을 제조하는 것을 제외하고는 실시예 3과 동일하게 태양전지를 제조하였다.

[190]

[표5]

(단위: mg/ml)

|         | 실시예 3   | 실시예 4      | 실시예 5 | 실시예 6    | 비교예 5                      |
|---------|---------|------------|-------|----------|----------------------------|
| 태양광변환소재 | AlOH-Yb | AlOH-NA-Yb | AlOH  | AlOH-N A | AlOH, 이터븀(III) 아세테이트 히드레이트 |

[191]     **실험예 2: 태양광변환 소재를 포함한 태양전지 성능 평가**

[192]     발광성 수산화알루미늄 도입에 따른 태양전지 효율 변화를 분석하기 위해 WACOM사의 Solar Simulator(WXS-156S-10)를 이용하였다. 또한, 수산화알루미늄 코팅에 따른 전체 반사도(total reflectance) 측정을 위해 Shimadzu사의 UV-3600 NIR (with MPC-3100)을 이용하였으며, 코팅 전 후의 변화를 분석하였다.

[193]

[194]     표 6은 발광성 수산화알루미늄이 도포된 6인치 다결정 실리콘 태양전지의 효율 측정 결과를 나타낸다. 효율 측정의 정밀도를 높이기 위해 수산화알루미늄 도포 전 태양전지의 효율을 모두 측정하여 도포 후의 결과와 비교하였다. 하기 태양전지 1 내지 5는 각각 태양광 변환 소재를 포함하지 않고 대응되는 실시예 및 비교예의 태양전지와 동일 조건으로 제조한 태양전지이다.

[195] [표6]

|       | 개방전압(V) | 단락전류밀도(mA/cm <sup>2</sup> ) | 충진율(%) | 최대전력P <sub>max</sub> (W) | 효율(%) | 효율(상대효율 변화)  |
|-------|---------|-----------------------------|--------|--------------------------|-------|--------------|
| 태양전지1 | 0.620   | 34.70                       | 78.98  | 4.155                    | 17.07 | -            |
| 실시예 3 | 0.624   | 35.84                       | 79.03  | 4.301                    | 17.67 | +0.60(3.51%) |
| 태양전지2 | 0.624   | 34.59                       | 78.96  | 4.147                    | 17.04 | -            |
| 실시예 4 | 0.624   | 36.31                       | 79.01  | 4.356                    | 17.90 | +0.86(5.04%) |
| 태양전지3 | 0.620   | 35.03                       | 79.26  | 4.189                    | 17.21 | -            |
| 실시예5  | 0.620   | 35.45                       | 79.35  | 4.245                    | 17.44 | +0.23(1.33%) |
| 태양전지4 | 0.622   | 34.81                       | 79.16  | 4.171                    | 17.14 | -            |
| 실시예6  | 0.622   | 35.59                       | 79.18  | 4.266                    | 17.53 | +0.39(2.27%) |
| 태양전지5 | 0.620   | 34.86                       | 79.25  | 4.168                    | 17.12 | -            |
| 비교예5  | 0.620   | 35.31                       | 79.2   | 4.211                    | 17.34 | +0.22(1.29%) |

[196] 표 6에서 발광성 수산화알루미늄 AlOH, AlOH-NA, AlOH-Yb, AlOH-NA-Yb가 도포되는 경우 도포되지 않은 실리콘 태양전지 보다 단락전류(short-circuit current)와 효율(efficiency)이 모두 증가하였다. 상대효율 변화는 AlOH, AlOH-NA, AlOH-Yb, AlOH-NA-Yb 가 각각 1.33%, 2.27%, 3.51%, 5.04%로 Yb가 도핑되어 근적외선 발광이 가능한 경우 가시광선 발광만 가능한 AlOH, AlOH-NA 보다 우수하였다. 특히, Yb과 함께 2-나프토산이 함께 도핑되는 경우 Yb만 도핑되는 경우보다 상대효율이 더욱 크게 증가함을 확인하였다.

[197] 또한, 비교예 5에 의하면, 단일 수산화알루미늄 전구체로 합성된 발광성 수산화알루미늄(AlOH)과 관탄계 이온 이터븀(III) 아세테이트 히드레이트 혼합용액을 실리콘 셀 표면에 스프레이 코팅하여 태양전지를 제조하는 경우에는, 발광성 수산화알루미늄만 코팅된 비교예 5의 결과와 비슷하게 상대효율이 1.29% 증가함을 확인하였다. 이는 발광성 수산화알루미늄에서 Yb 이온으로 효과적인 에너지 전이가 발생되지 않아 발광성 수산화알루미늄의 하향변환 효과만 구현된 것이다. 이는 본 발명에 따른 발광성 수산화알루미늄의 광변환 전환 효과를 명백히 입증하는 것이다.

[198] 이러한 효율 증가를 검증하기 위해 발광성 수산화알루미늄 코팅 전후의 광전변환 효율(또는 외부양자효율)을 측정하였으며, 도 10는 표 6의 태양전지 2번과 실시예 4의 AlOH-NA-Yb가 코팅된 Cell의 외부양자효율 변화를 측정한 결과를 나타낸다.

[199] 도 10에서 점선은 표 6의 태양전지 2번의 외부양자효율 스펙트럼이고, 실선은 실시예 4의 AlOH-NA-Yb가 코팅된 셀의 외부양자효율 스펙트럼으로

하향변환에 의해 300nm에서부터 500nm 근방에 이르기까지 AlOH-NA-Yb코팅 후 변환 효율이 크게 증가함을 알 수 있다.

- [200] 도 11는 표 6의 태양전지 2번과 실시예 4의 AlOH-NA-Yb가 코팅된 Cell의 전체 반사도 변화를 측정한 결과로 점선은 근적외선 발광 수산화알루미늄 코팅 전의 전체 반사도이고, 실선은 AlOH-NA-Yb 코팅 후의 반사도 스펙트럼이다. 도포 후에 300~500nm와 800~1100nm 영역에서 반사도가 보다 감소하는 것을 알 수 있으며, 반사도가 낮아 태양전지에 보다 유리하다. 즉, 근적외선 발광 수산화알루미늄을 실리콘 태양전지 표면에 코팅함으로써 자외선 광 흡수 및 가시광선, 근적외선 발광에 의한 하향변환 효과와 근적외선 발광 수산화알루미늄의 굴절률이 실리콘 태양전지 표면의 굴절률과 봉지재의 굴절률 사이의 값( $1.5 < n_{\text{알루미늄하이드록사이드}} < 2.5$ )을 가지면서 실리콘 태양전지 내부로 빛의 진입이 용이해지는 비반사 코팅 효과에 의해 실리콘 태양전지의 단락전류 증가 및 그에 따른 전체 효율이 증가한 것이다.

[201]

- [202] 본 발명은 발광성 수산화 알루미늄을 태양광용 봉지재에 분산시켜 태양전지 및 태양광 모듈을 구성하는 경우 봉지재의 내구성을 향상시켜 봉지재 층의 투과성을 유지시킴으로써 태양전지 및 태양광 모듈의 장기 내구성 향상 및 시간 경과에 따른 출력 저하를 최소화하여 발전량을 보장하는 기술을 제공한다.

[203]

- [204] 실시예 7 내지 12: 태양광변환 소재를 포함하는 태양전지 제조

[205] 6 인치(inch) 다결정 실리콘 태양전지를 이용하였다.

- [206] 제조예 3에 따라 제조된 태양광변환 소재 용액을 표 7과 같이 그 함량만 달리하여 실리콘 셀과 봉지재 계면에 위치시키기 위해 스프레이 코팅 방법을 이용하여 6인치 실리콘 셀 표면에 도포한다.

[207] 빛이 입사되는 전면부터

유리/봉지재/태양광변환소재/태양전지/봉지재/백시트(back sheet) 순서로 적층한 후 라미네이션(lamination)을 통해 실리콘 태양전지 모듈을 제조하였다. 이렇게 제조된 태양전지 모듈에서 발광성 수산화알루미늄은 봉지재와 태양전지 계면에 위치하게 된다. 태양전지를 구성하는 태양광변환 소재의 구성은 상기 방법으로 제조된 발광성 수산화알루미늄을 사용하였으나 다만 실시예는 아로마틱 링 화합물을 첨가하여 제조한 태양광변환 소재를 이용하였고, 실시예 10 내지 12는 아로마틱 링 화합물을 포함하지 않은 발광성 수산화알루미늄만을 사용한 것을 제외하고는 각각 실시예 7 내지 9와 동일하게 태양전지를 제조하였다. 함량은 하기 표 7과 같다.

[208]

[209] [표7]

(단위: mg/ml)

|             | 실시예 7 | 실시예 8 | 실시예 9 | 실시예 10 | 실시예 11 | 실시예 12 |
|-------------|-------|-------|-------|--------|--------|--------|
| 태양광변<br>환소재 | 8.3   | 16.6  | 20    | 8.3    | 16.6   | 20     |

[210] 비교예 6

[211] 실시예 7과 동량의 수산화알루미늄 전구체 (20mg/ml) 및 아로마틱 링 화합물 3-히드록실-2-나프토산(2mg/ml)를 단순 혼합하여 분산시켜 코팅 조성물을 제조한 후 태양전지 소재의 수광측면에 배치하여 태양전지를 제조한 것을 제외하고는 실시예 7과 동일하게 태양전지를 제조하였다.

[212]

[213] 실험예 3: 태양광변환 소재를 포함한 태양전지 성능 평가

[214] 태양광변환 소재의 도입에 따른 태양전지 효율 변화를 분석하기 위해 WACOM사의 Solar Simulator (WXS-156S-10)를 이용하였고, 수산화알루미늄 코팅 전, 후와 열접착 전, 후의 효율 변화를 모두 측정하였다. 또한, 파장별 외부양자효율을 분석하기 위해 PV Measurement 사의 IPCE (QEX10) 장비를 이용하였고, 수산화알루미늄 코팅 전, 후 변환 효율 변화를 관찰하였다. 추가적으로 수산화알루미늄 코팅에 따른 전체 반사도(total reflectance) 측정을 위해 Shimadzu 사의 UV-3600 NIR (with MPC-3100)을 이용하였으며, 코팅 전 후의 변화를 분석하였다.

[215]

[216] 표 8은 발광성 수산화알루미늄이 도포된 6인치 다결정 실리콘 태양전지의 효율 측정 결과를 나타낸다. 효율 측정의 정밀도를 높이기 위해 수산화알루미늄 도포 전 태양전지의 효율을 모두 측정하여 도포 후의 결과와 비교하였다. 하기 태양전지 5 내지 11는 각각 태양광 변환 소재를 포함하지 않고 대응되는 실시예 및 비교예의 태양전지와 동일 조건으로 제조한 태양전지이다.

[217] [표8]

|        | 개방전압(V) | 단락전류밀도(mA/cm <sup>2</sup> ) | 충진율(%) | 최대전력Pmax(W) | 효율(%) | 효율(상대효율변화)   |
|--------|---------|-----------------------------|--------|-------------|-------|--------------|
| 태양전지5  | 0.622   | 34.81                       | 79.16  | 4.171       | 17.14 |              |
| 실시예 7  | 0.622   | 35.59(2.24%↑)               | 79.18  | 4.266       | 17.53 | +0.39(2.27%) |
| 태양전지6  | 0.622   | 34.64                       | 79.24  | 4.155       | 17.07 |              |
| 실시예 8  | 0.622   | 35.53(2.57%↑)               | 79.28  | 4.264       | 17.52 | +0.45(2.63%) |
| 태양전지7  | 0.624   | 34.59                       | 78.96  | 4.147       | 17.04 |              |
| 실시예 9  | 0.624   | 35.48(2.57%↑)               | 79.08  | 4.261       | 17.51 | +0.47(2.76%) |
| 태양전지8  | 0.620   | 35.03                       | 79.26  | 4.189       | 17.21 |              |
| 실시예 10 | 0.620   | 35.45(1.2%↑)                | 79.35  | 4.245       | 17.44 | +0.23(1.33%) |
| 태양전지9  | 0.622   | 34.83                       | 79.71  | 4.203       | 17.27 |              |
| 실시예 11 | 0.622   | 35.32(1.41%↑)               | 79.85  | 4.269       | 17.45 | +0.17(0.98%) |
| 태양전지10 | 0.622   | 34.81                       | 79.60  | 4.195       | 17.24 |              |
| 실시예 12 | 0.622   | 35.54(2.10%↑)               | 79.27  | 4.264       | 17.52 | +0.28(1.62%) |
| 태양전지11 | 0.622   | 34.92                       | 79.21  | 4.187       | 17.20 |              |
| 비교예 6  | 0.622   | 35.35                       | 79.25  | 4.240       | 17.43 | +0.23(1.34%) |

- [218] 표 8에서 발광성 수산화알루미늄 AlOH 또는 AlOH-NA 가 도포되는 경우 도포되지 않은 실리콘 태양전지 보다 단락전류(short-circuit current)와 효율(efficiency)이 모두 증가하였으며, 특히, AlOH-NA가 도포되는 경우 AlOH보다 우수하였다.
- [219] 또한 AlOH와 NA를 각각 별도로 첨가하여 혼합한 후 코팅하여 태양전지를 제조한 경우(비교예 6)에는 NA에서 AlOH로 효과적인 에너지 전이가 불가능해짐으로써 원하는 바람직한 결과를 얻지 못했다.
- [220] 이러한 효율 증가를 검증하기 위해 수산화알루미늄 코팅 전 후의 광전변환

효율(IPCE, incident photon-to-current efficiency)를 측정하였으며, 도 12는 IPCE 측정 결과로 파장에 따른 광전변환 효율, 즉 외부양자효율(EQE, external quantum efficiency) 스펙트럼을 나타낸다.

- [221] 도 12는 표 8의 태양 전지 10번(실시에 12)과 7번(실시에 9)결과를 나타낸 것으로 점선은 코팅 전의 EQE 스펙트럼이고, 이점 쇄선은 AIOH 코팅(실시에 12), 실선은 AIOH-NA코팅 후(실시에 9)의 EQE 스펙트럼이다. 도 12의 결과로부터 발광성 수산화알루미늄이 코팅되는 경우 하향변환에 의해 300nm에서부터 500nm 근방에 이르기까지 변환 효율이 증가함을 알 수 있고, AIOH 보다 AIOH-NA를 코팅하는 경우 보다 효과적인 하향변환이 가능함을 알 수 있다.
- [222] 또한, 도 13는 표 7의 solar cell 10번(실시에 12)과 7번(실시에 9)의 발광성 수산화알루미늄 코팅에 따른 반사도 변화를 측정한 결과로 실선은 수산화알루미늄 코팅 전의 전체 반사도이고, 이점 쇄선은 AIOH 코팅, 점선은 AIOH-NA코팅 후의 반사도 스펙트럼이다. 도포 후에 300 ~ 500nm와 800 ~ 1100nm 영역에서 반사도가 보다 감소하는 것을 알 수 있으며, EQE 스펙트럼과 유사하게 AIOH-NA가 AIOH 보다 자외선 파장영역에서 반사도가 더욱 낮아 태양전지에 보다 유리하다. 즉, 발광성 수산화알루미늄을 실리콘 태양전지 표면에 코팅함으로써 자외선 광 흡수 및 가시광선 발광에 의한 하향변환 효과와 수산화알루미늄의 굴절률이 실리콘 태양전지 표면의 굴절률과 봉지재의 굴절률 사이의 값( $1.5 < n_{\text{aluminum hydroxide}} < 2.5$ )을 가지면서 실리콘 태양전지 내부로 빛의 진입이 용이해지는 비반사 코팅 효과에 의해 실리콘 태양전지의 단락전류 증가 및 그에 따른 전체 효율이 증가한 것이다.
- [223] 본 발명은 발광성 수산화알루미늄을 태양광용 봉지재에 분산시켜 태양전지 및 태양광 모듈을 구성하는 경우 봉지재의 내구성을 향상시켜 봉지재 층의 투과성을 유지시킴으로써 태양전지 및 태양광 모듈의 장기 내구성 향상 및 시간 경과에 따른 출력 저하를 최소화하여 발전량을 보장하는 기술을 제공한다.