

Influences of deposition conditions on atomic layer deposition films for enhanced performance in perovskite solar cells

Energy Materials · 2024 · DOI: 10.20517/energymater.2023.150

원문 기반 score 9.0

1. 한 줄 요약 — ALD 공정에서 전구체·증착온도·기판 특성이 페로브스카이트 태양전지(PSC) 박막 품질과 소자 성능에 미치는 영향을 정리하고, 특히 기판(반응성/비반응성)이 핵생성-성장 모드를 좌우한다는 점을 기존 리뷰에서 다루지 않은 관점으로 강조한 미니 리뷰.

2. 연구 배경

PSC의 전하수송층·버퍼층·봉지층 제작에 ALD가 스퍼터링·열증발·스퍼터링 대비 원자층 수준의 컨포멀·핀홀프리 박막을 제공한다는 점이 이미 알려져 있으나, 실제 소자 성능 향상을 위해서는 전구체, 증착온도, 기판이라는 세 변수의 상호작용을 종합적으로 이해할 필요가 있다. 선행 리뷰로는 Brinkmann et al.(ref 16)이 ALD로 제작된 PSC 기능층 전반을 다뤘고, Zhang et al.(ref 23)은 ALD 버퍼·봉지층이 PSC 안정성에 미치는 영향을 논했다. 하지만 이 두 리뷰는 모두 기판의 반응성(핵생성 사이트 유무)이 ALD 필름의 성장 모드(island growth vs layer-by-layer growth)를 결정한다는 점을 충분히 다루지 않았다는 한계가 있으며, 이는 저자들이 자신들의 선행연구(ref 22)에서 직접 증명한 바 있다.

3. 핵심 기여

1) ALD 반응 메커니즘과 4단계 self-limiting 성장 과정을 정리하고 PVD/CVD와의 정량적 비교(Table 1)를 제시. 2) 금속·산소 전구체 선택이 페로브스카이트 기판 분해(TMA, DEZn 사례)나 박막 물성(HO vs O3 vs plasma)에 미치는 영향을 다수의 선행 문헌 수치와 함께 종합. 3) 증착온도가 GPC, 밀도, 밴드갭, 저장률에 미치는 영향을 여러 연구(Zardetto, Lindahl, Chistiakova, Köhnen 등)를 통해 정리. 4) 기존 리뷰에서 간과된 '기판의 반응성'을 독립 챕터로 다뤄 island growth vs layer-by-layer growth 개념을 PSC 및 비-페로브스카이트 반도체 분야 사례(PCBM, C60, PEIE, GaN, Si 등)로 폭넓게 연결하고, 표면개질(AZO, APTS, PEIE, 2-mcpEtOH 등)이 ALD 필름 치밀도와 소자 안정성을 어떻게 개선하는지 Table 3으로 정리. 5) ALD의 응용처(투명전극, 탠덤 셀 재결합층/확산방벽/버퍼층, 봉지층)별 최신 성능 수치를 Table 4로 종합하고 향후 과제(전구체-기판 호환성, 계면공학, 대면적 균일성, 스케일업 비용)를 제시.

4. 재료·소자 구조

리뷰 대상 재료는 ZnO(DEZn), TiO2(TiCl4/TDMA-Ti/TTIP/Ti(CpMe)(NMe)2), Al2O3(TMA), SnOx(TDMA-Sn) 등 금속산화물이며 산소 소스로 H2O, O3, O2 plasma, H2O2가 사용됨. 기판은 페로브스카이트 자체, PCBM, C60, PEIE, GaN, Si, TiN, 폴리머(PS, PP, PMMA, PE, PVC) 등 다양하며, 반응성 여부에 따라 island growth 또는 layer-by-layer growth로 분류. 응용 소자 구조 예시: ITO/NiO/PTAA/AlOx/FAMACs/PCBM/ALD SnOx/Ag (p-i-n), FTO/NiO/Me-4PACz/perovskite/C60/ALD AlOx/Cu, 그리고 all-perovskite tandem 모듈(CDB로 ALD SnO2 10nm 사용), perovskite/Si tandem(ALD SnOx 조성 구매 버퍼층).

5. 주요 성능 수치

- ALD AlO₂O₃ 계면 패시베이션 후 효율: 18.8%→20.0% (Zhao et al., ref 21)
- AZO/SnO_x 버퍼 적용 플렉시블 PSC PCE: 17.11% (rigid 대비 18.26%), 굽힘 2000회 후 77% 유지 (Jin et al., ref 28)
- All-perovskite tandem 모듈(ALD SnO₂ CDB, 20.25 cm²) 인증 PCE: 21.7%, 500h MPP 후 75% 유지 (Xiao et al., ref 80)
- Perovskite/Si tandem(ALD SnO_x 조성 구배) PCE: 28.9%, 500h MPP 후 95% 유지 (Xiong et al., ref 81)
- ALD AlO_x 기반 PSC(습도/열 안정성 강화) PCE: 24.61%, 1350h MPP(65°C) 후 88% 유지 (Zheng et al., ref 83)
- ALD VO_{2.5-x} 캡핑 PSC: 576h 후 90.5% 유지(대조군 31.8%), 130h 구동 후 94.9% 유지(대조군 71.2%) (Park et al., ref 84)
- ALD AlO_x 기반 플렉시블 PSC T80: 80h→350h 이상 증가 (Lin et al., ref 79)
- PEIE 활용 ALD SnO_x/VO_x 배리어: Ag 전극 소자 670h 85°C 열노화 후 94% 효율 유지, PEIE 없는 대조군은 0%로 저하 (Raiford et al., ref 62)

6. 기존 기술과의 비교

본 리뷰는 자체 실험 데이터를 생성하지 않고 기존 문헌 수치를 종합·대비하는 방식이다. 예컨대 Brinkmann et al.(ref 55)의 PCBM 기반 SnO_x ETL은 습도 노출 150h 만에 Voc/FF가 0으로 붕괴한 반면, AZO를 삽입한 구조는 동일 조건에서 Voc가 0.84→0.95V로 오히려 개선되고 FF도 유지되어 기판 반응성 개질의 효과를 정량적으로 대비시킨다. 또한 저자 자신의 선행연구(ref 22)에서 PCBM 위 직접 SnO_x 증착 시 island growth로 인해 거칠기가 0.226→0.830nm로 급증하고 N₂ 분위기 670h 후 정규화 PCE가 0.73까지 떨어지는 반면, AZO 개질 기판에서는 거칠기가 오히려 5.780→5.320nm로 감소하고 동일 조건에서 0.99까지 유지되어 PVD/CVD 대비 ALD의 우위뿐 아니라 ALD 내에서도 기판공학의 유무가 결정적임을 보여준다. 다만 이 리뷰 자체는 정량적 신규 비교실험이 아니라 문헌 재구성이므로, 비교의 엄밀성은 원 논문들의 조건 차이(측정 환경, 소자 구조 차이)에 의존한다는 한계가 있다.

7. 산업 적용 가능성

ALD는 이미 페로브스카이트/실리콘 탠덤 셀의 스퍼터링 버퍼층, TCO 보호층, 봉지층, all-perovskite tandem의 재결합층/확산방벽으로 실용화 단계에 근접해 있으며, Xiao et al.의 20.25 cm² 모듈(PCE 21.7%)과 Xiong et al.의 28.9% 탠덤 셀 사례는 대면적·고효율 상용화 가능성을 보여준다. 다만 논문 스스로 지적하듯 대면적 균일 증착, 전구체 소모량 저감, 증착 속도 향상, 장비 스케일업 비용 문제가 산업화의 남은 과제이며, 이는 원문에도 구체적 해결책 없이 향후 과제로만 제시된다.

8. 한계와 남은 과제

이 논문은 리뷰 특성상 저자 자신의 실험 데이터 없이 문헌 종합에 그치며, 페로브스카이트 기판 상에서의 ALD 반응 메커니즘 자체는 아직 불명확하다고 저자들도 인정한다(비-페로브스카이트 분야에 비해 연구 부족). 또한 정량 비교 대상 논문들 간 소자 구조·측정 조건(온도, 습도, 조사광원)이 상이하여 직접적인 수치 비교의 엄밀성에 한계가 있다. 스케일업 비용, 대면적 균일성, 전구체-기판 호환성에 대한 계산모델 기반 이해도 부족하다고 명시되어 있다.

9. 연관 논문

- Brinkmann et al. (ref 16, Solar RRL 2020) - ALD로 제작된 PSC 평면구조 기능층 전반을 다룬 선행 리뷰로, 본 논문이 기판 반응성 관점에서 보완하고자 한 대상.

- Zhang et al. (ref 23, Solar RRL 2022) - ALD 버퍼/봉지층이 PSC 안정성에 미치는 영향을 다룬 최신 리뷰.
- Yu et al. (ref 22, Adv Mater 2023) - 저자들의 선행연구로, PCBM 기판을 AZO로 개질해 SnOx의 island growth를 layer-by-layer growth로 전환시켜 탠덤/반투명 셀 안정성을 크게 개선한 핵심 근거 논문.
- Zardetto et al. (ref 35, Sustain Energy Fuels 2017) - ALD 전구체(DEZn, TMA)와 온도가 페로브스카이트 분해에 미치는 영향을 XRD로 정량 분석한 대표 연구.
- Xiao et al. (Science 2022, ref 80) - ALD SnO2 확산방벽으로 21.7% 인증 효율의 대면적 all-perovskite 탠덤 모듈을 구현한 벤치마크 연구.

10. 선정 이유

PSC 분야에서 ALD가 전하수송층·버퍼층·봉지층으로 광범위하게 쓰이는 가운데, 이 리뷰는 기존 리뷰들이 놓친 '기판 반응성' 변수를 체계적으로 조명하고 페로브스카이트 및 비-페로브스카이트 반도체 분야의 사례를 교차 연결하여 실질적인 공정 설계 가이드를 제공한다는 점에서 스퍼터-ALD 융합 공정(예: 스퍼터링 버퍼층으로서의 ALD) 및 28.9% 탠덤 셀 등 최신 고효율 사례를 폭넓게 다루어 산업적 시사점이 크다. Table 1~4를 통한 정량적 정리와 다수의 최신 문헌(2022-2024) 인용은 이 리뷰의 최신성과 실용성을 뒷받침한다.

11. 키워드 태그

- Atomic Layer Deposition
- Perovskite Solar Cells
- substrate-inhibited growth
- SnOx buffer layer
- tandem solar cells
- precursor compatibility
- deposition temperature
- encapsulation stability