



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0061447
(43) 공개일자 2020년06월03일

<p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.) H01L 31/032 (2006.01) H01L 31/0224 (2006.01) H01L 31/0445 (2014.01) H01L 31/18 (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류 H01L 31/0326 (2013.01) H01L 31/022425 (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2018-0146272</p> <p>(22) 출원일자 2018년11월23일 심사청구일자 2019년09월04일</p>	<p>(71) 출원인 재단법인대구경북과학기술원 대구 달성군 현풍면 테크노중앙대로 333,</p> <p>(72) 발명자 손대호 경상북도 김천시 혁신4로 46한신 109-2502 (울곡동, 한신 더 휴 퍼스트리움)</p> <p>김대환 대구광역시 수성구 명덕로 455105동 1904호 (수성동3가, 수성3가롯데캐슬아파트) (뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인 이원희</p>
--	--

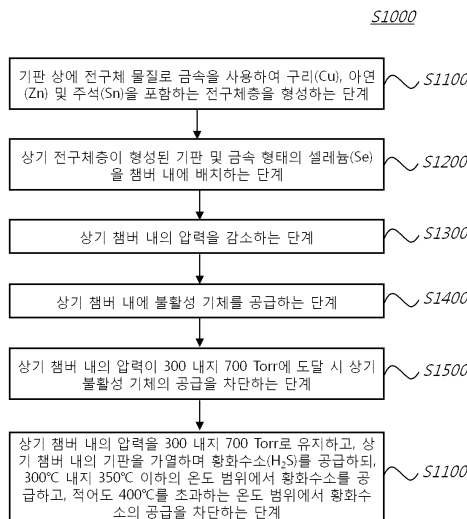
전체 청구항 수 : 총 3 항

(54) 발명의 명칭 CZTSSe계 광흡수층의 제조방법 및 이를 포함하는 태양전지의 제조방법

(57) 요약

기판 상에 전구체 물질로 금속을 사용하여 구리(Cu), 아연(Zn) 및 주석(Sn)을 포함하는 전구체층을 형성하는 단계; 상기 전구체층이 형성된 기판 및 금속 형태의 셀레늄(Se)을 챔버 내에 배치하는 단계; 상기 챔버 내의 압력을 감소하는 단계; 상기 챔버 내에 불활성 기체를 공급하는 단계; 상기 챔버 내의 압력이 300 내지 700 Torr에 도달 시 상기 불활성 기체의 공급을 차단하는 단계; 및 상기 챔버 내의 압력을 300 내지 700 Torr로 유지하고, 상기 챔버 내의 기판을 가열하며 황화수소(H₂S)를 공급하되, 300°C 내지 350°C 이하의 온도 범위에서 황화수소를 공급하고, 적어도 400°C를 초과하는 온도 범위에서 황화수소의 공급을 차단하는 단계;를 포함하는 CZTSSe계 광흡수층의 제조방법이 개시된다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01L 31/0445 (2015.01)

H01L 31/18 (2013.01)

(72) 발명자

강진규

대구광역시 수성구 청호로84안길 2 105동 1801호
(범어동, 청구하이츠)

김세윤

대구광역시 달성군 구지면 과학마을로2길 6207동
1301호 (달성 화성 파크드림)

김승현

대구광역시 달서구 월곡로 53길 81-11

김영일

경기도 하남시 덕풍동로 111-33807호 (덕풍동)

양기정

대구광역시 수성구 범어로 45 102동 203호 (범어
동,가든하이츠1차아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2018070022

부처명 과학기술정보통신부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 (3차)폴리머 기관 기반 2-step CIGS 박막 태양전지 기술 개발

연구과제명 (3차)폴리머 기관 기반 2-step CIGS 박막 태양전지 기술 개발

기여율 50/100

주관기관 대구경북과학기술원

연구기간 2018.07.01 ~ 2019.04.30

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2018010167

부처명 산업통상자원부

연구관리전문기관 한국에너지기술평가원

연구사업명 범용 무독성 칼코지나이드 광흡수층 기반 플렉시블 무기 박막태양전지 개발

연구과제명 범용 무독성 칼코지나이드 광흡수층 기반 플렉시블 무기 박막태양전지 개발

기여율 50/100

주관기관 대구경북과학기술원

연구기간 2018.01.01 ~ 2018.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

기판 상에 전구체 물질로 금속을 사용하여 구리(Cu), 아연(Zn) 및 주석(Sn)을 포함하는 전구체층을 형성하는 단계;

상기 전구체층이 형성된 기판 및 금속 형태의 셀레늄(Se)을 챔버 내에 배치하는 단계;

상기 챔버 내의 압력을 감소하는 단계;

상기 챔버 내에 불활성 기체를 공급하는 단계;

상기 챔버 내의 압력이 300 내지 700 Torr에 도달 시 상기 불활성 기체의 공급을 차단하는 단계; 및

상기 챔버 내의 압력을 300 내지 700 Torr로 유지하고, 상기 챔버 내의 기판을 가열하며 황화수소(H₂S)를 공급하되, 300℃ 내지 350℃ 이하의 온도 범위에서 황화수소를 공급하고, 적어도 400℃를 초과하는 온도 범위에서 황화수소의 공급을 차단하는 단계;를 포함하는 CZTSSe계 광흡수층의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 전구체층은 개별 원소 적층법 또는 동시 증착법 중 적어도 하나의 방법으로 형성되는 화합물 광흡수층의 제조방법.

청구항 3

기판을 준비하는 단계;

상기 기판 상에 제1 전극을 형성하는 단계; 및

상기 제1 전극 상부에 CZTSSe계 광흡수층을 형성하는 단계;를 포함하고,

상기 제1 전극 상부에 CZTSSe계 광흡수층을 형성하는 단계는,

기판 상에 전구체 물질로 금속을 사용하여 구리(Cu), 아연(Zn) 및 주석(Sn)을 포함하는 전구체층을 형성하는 단계; 상기 전구체층이 형성된 기판 및 금속 형태의 셀레늄(Se)을 챔버 내에 배치하는 단계; 상기 챔버 내의 압력을 감소하는 단계; 상기 챔버 내에 불활성 기체를 공급하는 단계; 상기 챔버 내의 압력이 300 내지 700 Torr에 도달 시 상기 불활성 기체의 공급을 차단하는 단계; 및 상기 챔버 내의 압력을 300 내지 700 Torr로 유지하고, 상기 챔버 내의 기판을 가열하며 황화수소(H₂S)를 공급하되, 300℃ 내지 350℃ 이하의 온도 범위에서 황화수소를 공급하고, 적어도 400℃를 초과하는 온도 범위에서 황화수소의 공급을 차단하는 단계;를 포함하는 CZTSSe계 태양전지의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] CZTSSe계 광흡수층의 제조방법 및 이를 포함하는 태양전지의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

- [0003] 태양광은 지구상에서 가장 풍부하고 고가의 염려가 없는 지구상에 있는 거의 모든 에너지의 원천이다. 태양으로부터 지표면에 공급되는 에너지는 청명한 날 1 제곱미터당 1000 W의 전력이 지구상에 도달하고 있으며, 총량은 현재 인류가 사용하는 에너지 총량인 12 테라와트(TW)의 약 10000 배에 해당하는 약 12만 TW이다. 이와 같이 태양광 에너지는 재생에너지 중에서도 가장 풍부한 자원으로서 미래에 지배적으로 사용될 수 있는 에너지원이 될 수 있다. 따라서, 21세기에 접어들면서 재생에너지에 대한 요구가 급증하면서 태양전지에 관심이 집중되었다.
- [0005] 태양전지는 태양에너지를 직접 전기에너지로 변환시켜 전기를 생산하는 것으로, 현재 기술의 고효율 태양전지는 제조 단가가 높아 경제성이 떨어지므로, 인공위성 등 주로 특수한 목적에 일부 이용되고, 대부분의 경우에는 여러 에너지원 중 효율과 제조단가를 같이 평가하여 경제성이 있는 것이 실제로 이용되게 된다. 이에, 화석연료의 사용이 필요 없고, 특별한 유지관리 없이 전기를 생산할 수 있는 미래의 핵심적 대체 에너지원인 태양에너지를 이용한 기술은 대중적으로 사용하기 위해 고효율화와 저가화의 방향으로 기술발전이 이루어져 왔다.
- [0007] 태양전지는 구성하는 물질에 따라 실리콘 화합물 반도체, 박막태양전지와 같은 무기소재로 이루어진 무기태양전지와 유기물질을 포함하는 유기태양전지로 나눌 수 있고, 유기태양전지에는 염료감응형 태양전지와 유기분자접합형 태양전지가 포함된다.
- [0009] 상기 중 화합물 반도체 태양 전지는, 태양광을 흡수하여 전자-정공 쌍을 생성하는 광흡수층에 화합물 반도체를 사용하는데, 특히 GaAs, InP, GaAlAs, GaInAs 등의 III-V 족 화합물 반도체, CdS, CdTe, ZnS 등의 II-VI 족 화합물 반도체, CuInSe₂로 대표되는 I-III-VI 족 화합물 반도체 등을 사용할 수 있다.
- [0011] CIGS는 구리(Cu)-인듐(In)-갈륨(Ga)-셀레늄(Se)의 4원소로 이루어진 칼코제나이드 계 화합물 반도체로써 태양전지 흡수층으로 활발한 연구가 진행되었다. 이 소재는 직접전이 반도체 화합물이기 때문에 태양광 에너지 전환 효율이 좋으며, 알루미늄(Al), 황(S) 등의 원소를 첨가 도핑 함으로써 에너지 갭을 1.0 ~ 2.7 eV까지 광대역으로 변환할 수도 있어 광전변환효율을 더욱 향상시킬 수 있다고 알려졌다. CIGS는 3원소(ternary) 반도체 CuInSe₂(CIS)에 갈륨(Ga) 원소를 인듐(In) 치환으로 도핑하여 효율을 증가시킨 것이다. 이 소재의 광흡수계수가 105 cm⁻¹로서 광흡수소재 중 가장 높아서 고효율 태양전지를 만들 수 있다. 또한, 환경 안정성과 방사선에 대한 소재의 저항력도 매우 강하다. 두께 1~ 2 μm의 박막으로도 고효율 태양전지 제조가 가능하며, 또한 장기적으로 전기, 광학적 안정성이 매우 우수한 특성을 보이고 있어 태양전지의 광흡수층으로 매우 이상적인 박막이다. 이에 따라 현재 사용되고 있는 고가의 결정질 실리콘 태양전지를 대체하여 태양광 발전의 경제성 및 환경 친화적 저가 고효율 태양전지 재료로 활발히 연구되고 있다.
- [0013] CIGS(CIS)를 광흡수층으로 하는 태양전지 구조의 제작은 다양한 증착 방법으로 진행할 수 있으며, 실리콘 계열과 달리 고가 장비 사용하지 않는 용액 시스템으로도 제작이 가능하며, 물리적 및 화학적 증착 방법 역시 쉽게 접근할 수 있다.
- [0014] CIGS 화합물 태양전지는 In, Ga의 재료의 수급 및 고가라는 단점으로 인하여, In, Ga를 Zn, Sn으로 대체함으로써 새로운 태양전지를 제작하는 연구가 활발히 진행되고 있다. CZTS 태양전지는 Zn 와 Sn이 자연적으로 매장량이 매우 풍부한 원소이고, 상대적으로 값싸며, 유해성이 낮기 때문에 친환경적인 흡수층 물질로 평가받고 있다.
- [0016] CZTS 박막의 연구는 태양전지 흡수층으로써 광학적 밴드갭 에너지가 1.45 eV를 보임으로써 본격적으로 시작되었다. 또한, 같은 곳에서 처음으로 소다라임 글라스에 CZTS 박막을 제조하였고, 황화 처리를 통하여 흡수층을 형성하여 태양전지 소자를 제작 효율 0.66 %를 확보하였다. 이때 단락 전류는 400 mV 였으며, 구조는 Mo 후면 전극 상에 CZTS를 형성 후 CdS/ZnO:Al 구조였다.

[0018] 기존의 결과 및 연구 결과들은 전구체의 금속 원소 손실을 억제하는 공정을 대신하여, 열처리 공정시 추가적으로 손실이 되는 원소를 주입함으로써 CZTSe 박막을 제작하였다. 이러한 공정은 재현성 등 문제가 발생될 뿐만 아니라, 형성된 CZTSe 박막에 결함이 존재할 확률이 높아 소자 특성을 저하시킨다.

[0020] 이를 해결하기 위하여 순수 금속이 아닌 셀레이나 황 화합물 전구체를 사용한다. 화합물 전구체로 제작된 CZTSe 광흡수층 공정은 통상적으로 원소의 휘발이 없으나, CZTSe로 형성하기 위하여 고온 공정이 요구되며, 열처리 공정 온도, 시간 조건을 최적화 못했을시 ZnS 등의 이차상이 존재하여 태양전지 소자 효율이 저하되는 문제가 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0022] (특허문헌 0001) 한국 공개 특허 공보 제10-2015-0051148호
 (특허문헌 0002) 한국 공개 특허 공보 제10-2013-0143109호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0023] 본 발명의 일 측면에서의 목적은 순수 금속 전구체의 열처리 공정시 전구체 원소 손실을 방지할 수 있고, 열처리 후의 광흡수층 조성비가 전구체의 조성비와 일치하는 흡수층을 제작할 수 있으며, 보다 쉽게 광흡수층 조성비를 제어할 수 있는 화합물 광흡수층 박막의 제조방법 및 이를 포함하는 태양전지의 제조방법을 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

- [0025] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명의 일 측면에서
- [0026] 기판 상에 전구체 물질로 금속을 사용하여 구리(Cu), 아연(Zn) 및 주석(Sn)을 포함하는 전구체층을 형성하는 단계;
- [0027] 상기 전구체층이 형성된 기판 및 금속 형태의 셀레늄(Se)을 챔버 내에 배치하는 단계;
- [0028] 상기 챔버 내의 압력을 감소하는 단계;
- [0029] 상기 챔버 내에 불활성 기체를 공급하는 단계;
- [0030] 상기 챔버 내의 압력이 300 내지 700 Torr에 도달 시 상기 불활성 기체의 공급을 차단하는 단계; 및
- [0031] 상기 챔버 내의 압력을 300 내지 700 Torr로 유지하고, 상기 챔버 내의 기판을 가열하며 황화수소(H₂S)를 공급하되, 300℃ 내지 350℃ 이하의 온도 범위에서 황화수소를 공급하고, 적어도 400℃를 초과하는 온도 범위에서 황화수소의 공급을 차단하는 단계;를 포함하는 CZTSSe계 광흡수층의 제조방법이 제공된다.
- [0033] 또한, 본 발명의 다른 측면에서
- [0034] 기판을 준비하는 단계;
- [0035] 상기 기판 상에 제1 전극을 형성하는 단계; 및
- [0036] 상기 제1 전극 상부에 CZTSSe계 광흡수층을 형성하는 단계;를 포함하고,

[0037] 상기 제1 전극 상부에 CZTSSe계 광흡수층을 형성하는 단계는,

[0038] 기관 상에 전구체 물질로 금속을 사용하여 구리(Cu), 아연(Zn) 및 주석(Sn)을 포함하는 전구체층을 형성하는 단계; 상기 전구체층이 형성된 기관 및 금속 형태의 셀레늄(Se)을 챔버 내에 배치하는 단계; 상기 챔버 내의 압력을 감소하는 단계; 상기 챔버 내에 불활성 기체를 공급하는 단계; 상기 챔버 내의 압력이 300 내지 700 Torr에 도달 시 상기 불활성 기체의 공급을 차단하는 단계; 및 상기 챔버 내의 압력을 300 내지 700 Torr로 유지하고, 상기 챔버 내의 기관을 가열하며 황화수소(H₂S)를 공급하되, 300°C 내지 350°C 이하의 온도 범위에서 황화수소를 공급하고, 적어도 400°C를 초과하는 온도 범위에서 황화수소의 공급을 차단하는 단계;를 포함하는 CZTSSe계 태양전지의 제조방법이 제공된다.

발명의 효과

[0040] 본 발명의 일 측면에서 제공되던 CZTSSe계 광흡수층의 제조방법은 전구체의 손실 없이, 전구체층의 조성을 그대로 유지할 수 있는 화합물 광흡수층을 제조할 수 있다. 특히, 황(S) 원소를 황화수소로 공급하되, 특정 압력 조건 및 불활성 기체 분위기의 챔버 내에서 금속 형태의 셀레늄을 이용한 셀렌화 열처리 중에 공급함으로써 최종적으로 제조되는 CZTSSe계 광흡수층의 조성을 용이하게 조절할 수 있다. 또한, 간단한 방법으로 CZTSSe계 광흡수층을 제조할 수 있고 추가적인 전구체 사용이 불필요하므로 제조비용을 줄일 수 있다. 나아가, 이를 통해 제조된 광흡수층을 포함하는 태양전지의 광전변환성능이 우수한 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

- [0042] 도 1은 본 발명의 실시 예를 따르는 화합물 광흡수층의 제조방법의 순서도 이다.
- 도 2는 기관 상에 전극 및 광흡수층 전구체가 순차적으로 적층된 것을 도시한 것이다.
- 도 3은 본 발명의 실시 예를 따르는 태양전지의 제조방법의 순서도 이다.
- 도 4a는 비교 예 1에 의해 형성된 CZTSSe 박막의 단면 주사전자현미경사진이다.
- 도 4b는 비교 예 1에 의해 형성된 CZTSSe 박막의 표면 주사전자현미경 사진이다.
- 도 4c는 비교 예 1에 의해 형성된 CZTSSe 박막의 단면 주사전자현미경 사진이다.
- 도 5a는 실시 예 1에 의해 형성된 CZTSSe 화합물 박막의 단면 주사전자현미경 사진이다.
- 도 5b는 실시 예 1에 의해 형성된 CZTSSe 화합물 박막의 단면 주사전자현미경 사진이다.
- 도 5c는 실시 예 1에 의해 형성된 CZTSSe 화합물 박막의 표면 주사전자현미경 사진이다.
- 도 6a는 비교 예 1에서 전구체를 열처리 준비할 때, 전구체와 마주보고 있는 플랭크 기구의 표면 촬영 사진이다.
- 도 6b는 실시 예 1에서 전구체를 열처리 준비할 때, 전구체와 대응되는 플랭크 기구의 표면 촬영 사진이다.
- 도 7a 는 비교 예 1에 조건에서 전구체를 열처리 공정을 약 300°C 부근의 온도 범위에서 중단하여 확인한 박막의 STEM - mapping 이미지이다.
- 도 7b 는 실시 예 1에 조건에서 전구체를 열처리 공정을 약 300°C 부근의 온도 범위에서 중단하여 확인한 박막의 STEM - mapping 이미지이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0043] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시 형태들을 다음과 같이 설명한다. 그러나, 본 발명의 실시 형태는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 이하 설명하는 실시 형태로 한정되는 것은 아니다. 또한, 본 발명의 실시 형태는 당해 기술분야에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 더욱 완전하게 설명하기 위해서 제공되는 것이다. 따라서, 도면에서의 요소들의 형상 및 크기 등은 보다 명확한 설명을 위해 과장될 수 있으며, 도면 상의 동일한 부호로 표시되는 요소는 동일한 요소이다. 또한, 유사한 기능 및 작

용을 하는 부분에 대해서는 도면 전체에 걸쳐 동일한 부호를 사용한다. 덧붙여, 명세서 전체에서 어떤 구성요소를 "포함"한다는 것은 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있다는 것을 의미한다.

[0045] **화합물 광흡수층 제조방법**

[0046] 도 1은 본 발명의 실시 예를 따르는 화합물 광흡수층 제조방법의 순서도이다.

[0047] 도 1을 참조하면, 본 발명의 실시 예를 따르는 CZTSSe계 광흡수층의 제조방법은 기판 상에 전구체 물질로 금속을 사용하여 구리(Cu), 아연(Zn) 및 주석(Sn)을 포함하는 전구체층을 형성하는 단계; 상기 전구체층이 형성된 기판 및 금속 형태의 셀레늄(Se)을 챔버 내에 배치하는 단계; 상기 챔버 내의 압력을 감소하는 단계; 상기 챔버 내에 불활성 기체를 공급하는 단계; 상기 챔버 내의 압력이 300 내지 700 Torr에 도달 시 상기 불활성 기체의 공급을 차단하는 단계; 및 상기 챔버 내의 압력을 300 내지 700 Torr로 유지하고, 상기 챔버 내의 기판을 가열하며 황화수소(H₂S)를 공급하되, 300℃ 내지 350℃ 이하의 온도 범위에서 황화수소를 공급하고, 적어도 400℃를 초과하는 온도 범위에서 황화수소의 공급을 차단하는 단계;를 포함한다.

[0049] 먼저, 기판 상에 전구체 물질로 금속을 사용하여 구리(Cu), 아연(Zn) 및 주석(Sn)을 포함하는 전구체층을 형성하는 단계를 설명한다.

[0050] 상기 기판은 단단한(hard) 재질의 기판 또는 유연성(flexible) 재질의 기판을 사용할 수 있다. 예를 들어, 기판으로 단단한 재질의 기판을 사용하는 경우, 유리 플레이트, 석영 플레이트, 실리콘 플레이트, 합성수지 플레이트, 금속 플레이트 등을 포함할 수 있다. 바람직하게는, 상기 기판으로 투명한 절연 물질이 사용될 수 있으며, 구체적으로 소다 라임 유리(soda lime glass), 보로실리케이트 유리(borosilicate glass) 및 무알칼리 유리(alkali free glass) 기판 등 또한 이에 포함된다.

[0051] 또는, 유연성 재질의 기판을 사용하는 경우, 금속 또는 고분자 물질 중 적어도 하나를 포함할 수 있고, 예를 들어 몰리브덴 호일(Mo foil), 티타늄 호일(Ti foil), 스테인리스강(SUS) 또는 폴리이미드 중 적어도 하나를 포함할 수 있다.

[0053] 상기 기판 상에 전구체층을 형성하기 전에 제1 전극을 형성할 수 있다.

[0054] 상기 제1 전극은 몰리브덴(Mo), 구리(Cu), 알루미늄(Al), 니켈(Ni), 텅스텐(W), 코발트(Co), 티탄(Ti), 구리(Cu), 금(Au) 또는 이들의 합금 중에서 적어도 하나를 포함할 수 있다. 이 때, 바람직하게 후면전극은 몰리브덴(Mo) 전극일 수 있다. 몰리브덴(Mo)은 높은 전기전도성과 CZTSSe계 광흡수층과의 오믹 접합이 가능하고 내열특성 및 계면 접착력이 우수하다. 상기 후면전극 두께는 0.2μm 내지 5μm일 수 있으며 스퍼터링 공정에 의해 형성될 수 있다.

[0056] 상기 전구체층은 전구체 물질로 금속을 사용하여 형성된 것으로, 구리(Cu), 아연(Zn) 및 주석(Sn)을 포함한다. 구체적인 일례로, 상기 기판 또는 기판 상에 형성된 제1 전극 상부에 금속 형태의 아연을 증착하고, 상기 아연 상부에 금속 형태의 구리를 증착하고, 상기 구리 상부에 주석을 증착하여 형성할 수 있다. 상기 증착은 스퍼터링법, 개별 원소 적층법 또는 동시 증발 증착법 중 적어도 하나의 방법으로 형성될 수 있다. 상기 개별 원소 적층법은 하나의 원소만을 포함하는 층을 순차적으로 적층하는 방법이다.

[0058] 도 2는 기판 상에 제1 전극 및 광흡수층 전구체가 순차적으로 적층된 것을 도시한 것이다.

[0059] 도 2를 참조하면, 전구체층을 형성하는 금속 형태인 구리, 아연 및 주석의 적층 순서는 열처리 후의 조성비 및 균일도를 고려하여 제1 전극 상에 Sn/Cu/Zn/제1전극의 순서로 적층되어 형성된다. 상기 전구체층의 형성은 스퍼터링법(sputtering), 동시 증발법(Co-Evaporation)에 의하여 형성될 수 있다.

- [0061] 다음으로, 상기 전구체층이 형성된 기판 및 금속 형태의 셀레늄(Se)을 챔버 내에 배치하는 단계를 설명한다. 전 단계에서 순수 금속 형태의 전구체를 사용하여 형성된 전구체층은 후속 단계 수행을 위해 챔버 내에 설정된 위치에 배치되고, 후속 단계의 황화셀렌화 열처리가 수행될 수 있다. 상기 챔버는 내부의 설정된 대기가 유지되는 밀폐되고, 압력을 조절할 수 있고, 열처리가 가능한 태양전지 제조 장치의 챔버일 수 있다.
- [0063] 다음으로, 상기 챔버 내의 압력을 감소하는 단계를 설명한다.
- [0064] 상기 챔버 내의 압력을 감소하는 단계는 챔버 내의 불순물을 제거하기 위해 진행되는 단계이다. 상기 챔버 내의 압력은 1×10^{-6} 내지 3×10^{-2} Torr의 범위로 감소할 수 있다. 상기 압력이 3×10^{-2} Torr를 초과하는 경우 산화 등으로 열처리시 기타 불순물에 의해 전구체층이 오염될 수 있다. 상기 챔버 내의 압력의 감소는 진공 펌프에 의해 수행될 수 있다.
- [0066] 다음으로, 상기 챔버 내에 불활성 기체를 공급하는 단계를 설명한다.
- [0067] 상기 불활성 기체는 아르곤(Ar), 질소(N₂), 헬륨(He), 네온(Ne), 크립톤(Kr), 크세논(Xe) 또는 라돈(Rn) 중 적어도 하나를 포함할 수 있다. 상기 불활성 기체는 상기 챔버 내에 공급되어 후속 갈코겐화 및 열처리를 수행하는 중에 전구체 층이 갈코겐화 되는 것을 제어할 수 있고, 전구체의 원소 손실을 억제할 수 있다. 상기 챔버 내에 불활성 기체를 공급하는 방법은 상기 챔버에 연결된 석영관을 통해서 공급할 수 있다.
- [0069] 다음으로, 상기 챔버 내의 압력이 300 내지 700 Torr에 도달 시 상기 불활성 기체의 공급을 차단하는 단계를 설명한다.
- [0070] 상기 단계는 챔버 내의 압력이 300 내지 700 Torr에 도달 시 상기 불활성 기체의 공급을 차단하는 단계로, 제어된 불활성 기체의 분위기는 후속 황화셀렌화 열처리를 수행하는 중에 전구체의 원소 손실로 인해 전구체 층의 조성이 변하는 것을 제어할 수 있다. 상기 챔버 내의 압력이 300 Torr 미만인 경우에는 열처리 공정시 셀렌화 공정 중 ZnSe, SnSe 등의 원소 휘발에 따른 손실 발생할 수 있다. 상기 챔버 내의 압력이 700 Torr를 초과하는 경우에는 공정 장비 제작의 어려움과, 공정 시 위험 발생이 높아지는 문제점이 있을 수 있다.
- [0072] 다음으로, 상기 챔버 내의 압력을 300 내지 700 Torr로 유지하고, 상기 챔버 내의 기판을 가열하며 황화수소(H₂S)를 공급하되, 300℃ 내지 350℃ 이하의 온도 범위에서 황화수소를 공급하고, 적어도 400℃를 초과하는 온도 범위에서 황화수소의 공급을 차단하는 단계를 설명한다.
- [0073] 상기 챔버 내의 압력을 300 내지 700 Torr로 유지하고, 상기 챔버 내의 기판을 가열하는 단계에서, 상기 기판이 가열되는 온도는 450 내지 600℃의 온도에서 수행될 수 있다. 상기 열처리 공정이 450℃ 미만의 온도에서 수행되는 경우에는 CZTS계 흡수층의 4성분계 물질이 비정상적으로 형성되어 2차상이 생성되며, 흡수층의 결정성이 저하되어 광흡수 계수 및 전기적 특성이 저하되는 문제점이 있고, 상기 열처리 공정이 600℃를 초과하는 온도에서 수행되는 경우에는 기판의 변형으로 인해 소자의 특성이 구현되지 않는 문제점이 있다. 상기 가열의 방법은 펄스된 열처리, 레이저빔 노출, IR 램프를 통한 가열 및 전자빔 노출 중 적어도 하나를 포함할 수 있다.
- [0074] 상기 챔버 내의 압력이 300 내지 700 Torr에 도달 시 상기 불활성 기체의 공급을 차단하고, 이를 유지하기 위해서 상기 챔버 내의 압력을 측정할 수 있는 압력 측정 수단 및 설정된 압력을 유지하도록 제어하는 자동제어시스템에 의해 제어될 수 있다.
- [0075] 상기 챔버 내의 기판을 가열하는 공정 중에 챔버 압력 상승을 제어하기 위해, 압력 제어 수단으로 압력을 일정하게 유지할 수 있다. 상기 압력 제어 수단은 상기 챔버 내의 대기를 외부로 배출하는 것을 제어하는 쓰로틀 밸브 또는 진공 펌프일 수 있다.
- [0076] 상기 챔버 내의 기판을 가열하는 단계에서 상기 가열은 전구체층에 직접적으로 열원을 가하거나, 간접적으로 열원을 가하는 방식으로 수행될 수 있다.

[0078] 상기 단계에서는 필수적으로 황화셀렌화 공정을 수행하기 위한 원료로 황화수소(H₂S)를 공급하여 준다. 황을 포함하는 물질은 황화셀렌화 공정을 위해 필수적으로 주입되어야 할 물질이나, 이전 단계에서 공급하는 경우 주입되는 황화수소의 함량에 맞는 조성비를 가지는 CZTSSe 광흡수층을 형성하는 것이 어려운 문제가 있다. 본 발명에서는 300 내지 700 Torr의 압력 및 불활성 기체 분위기로 유지되는 챔버 내로 300℃ 내지 350℃ 이하의 온도 범위에서 황화수소를 공급하고, 400℃의 온도를 초과하는 경우 황화수소의 공급을 차단한다. 상기 황화수소를 공급하는 온도 범위는 300℃ 내지 350℃ 이하의 온도 범위인 것이 바람직하고, 350℃ 이하의 온도 범위인 것이 바람직하며, 0℃ 내지 350℃인 것이 바람직하고, 0℃ 내지 300℃인 것이 바람직하다. 또한, 상기 황화수소의 공급을 차단하는 온도 범위는 400℃를 초과하는 온도인 것이 바람직하고, 400℃ 초과 내지 600℃의 온도 범위일 수 있다. 400℃를 초과하는 온도 범위에서 황화수소를 공급하는 경우 최종 제조되는 CZTSSe 광흡수층의 조성비가 변화하는 문제가 있다.

[0080] **태양전지의 제조방법**

[0081] 도 3은 본 발명의 실시 예를 따르는 태양전지의 제조방법의 순서도이다.

[0082] 도 3을 참조하면, 본 발명의 실시 예를 따르는 태양전지의 제조방법은 기판을 준비하는 단계; 상기 기판 상에 제1 전극을 형성하는 단계; 및 상기 제1 전극 상부에 CZTSSe계 광흡수층을 형성하는 단계;를 포함하고, 상기 제1 전극 상부에 CZTSSe계 광흡수층을 형성하는 단계는, 기판 상에 전구체 물질로 금속을 사용하여 구리(Cu), 아연(Zn) 및 주석(Sn)을 포함하는 전구체층을 형성하는 단계; 상기 전구체층이 형성된 기판 및 금속 형태의 셀레늄(Se)을 챔버 내에 배치하는 단계; 상기 챔버 내의 압력을 감소하는 단계; 상기 챔버 내에 불활성 기체를 공급하는 단계; 상기 챔버 내의 압력이 300 내지 700 Torr에 도달 시 상기 불활성 기체의 공급을 차단하는 단계; 및 상기 챔버 내의 압력을 300 내지 700 Torr로 유지하고, 상기 챔버 내의 기판을 가열하며 황화수소(H₂S)를 공급하되, 300℃ 내지 350℃ 이하의 온도 범위에서 황화수소를 공급하고, 적어도 400℃를 초과하는 온도 범위에서 황화수소의 공급을 차단하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0084] 먼저, 기판을 준비하는 단계를 설명한다.

[0085] 상기 기판은 단단한(hard) 재질의 기판 또는 유연성(flexible) 재질의 기판을 사용할 수 있다. 예를 들어, 기판으로 단단한 재질의 기판을 사용하는 경우, 유리 플레이트, 석영 플레이트, 실리콘 플레이트, 합성수지 플레이트, 금속 플레이트 등을 포함할 수 있다. 바람직하게는, 상기 기판으로 투명한 절연 물질이 사용될 수 있으며, 구체적으로 소다 라임 유리(soda lime glass), 보로실리케이트 유리(borosilicate glass) 및 무알칼리 유리(alkali free glass) 기판 등 또한 이에 포함된다.

[0086] 또는, 유연성 재질의 기판을 사용하는 경우, 금속 또는 고분자 물질 중 적어도 하나를 포함할 수 있고, 예를 들어 몰리브덴 호일(Mo foil), 티타늄 호일(Ti foil), 스테인리스강(SUS) 또는 폴리이미드 중 적어도 하나를 포함할 수 있다.

[0088] 다음으로, 상기 기판 상에 제1 전극을 형성하는 단계를 설명한다.

[0089] 상기 제1 전극은 몰리브덴(Mo), 구리(Cu), 알루미늄(Al), 니켈(Ni), 텅스텐(W), 코발트(Co), 티탄(Ti), 구리(Cu), 금(Au) 또는 이들의 합금 중에서 적어도 하나를 포함할 수 있다. 이 때, 바람직하게 후면전극은 몰리브덴(Mo) 전극일 수 있다. 몰리브덴(Mo)은 높은 전기전도성과 CZTSSe 광흡수층과의 오믹 접합이 가능하고 내열특성 및 계면 접착력이 우수하다. 상기 후면전극 두께는 0.2 μm 내지 5 μm일 수 있으며 스퍼터링 공정에 의해 형성될 수 있다.

[0091] 다음으로, 상기 제1 전극 상에 CZTSSe계 광흡수층을 형성하는 단계를 설명한다.

[0092] 상기 제1 전극 상에 CZTSSe계 광흡수층을 형성하는 단계는 기판 상에 전구체 물질로 금속을 사용하여 구리(Cu), 아연(Zn) 및 주석(Sn)을 포함하는 전구체층을 형성하는 단계; 상기 전구체층이 형성된 기판 및 금속 형태의 셀레늄(Se)을 챔버 내에 배치하는 단계; 상기 챔버 내의 압력을 감소하는 단계; 상기 챔버 내에 불활성 기체를 공

급하는 단계; 상기 챔버 내의 압력이 300 내지 700 Torr에 도달 시 상기 불활성 기체의 공급을 차단하는 단계; 및 상기 챔버 내의 압력을 300 내지 700 Torr로 유지하고, 상기 챔버 내의 기판을 가열하며 황화수소(H₂S)를 공급하되, 300℃ 내지 350℃ 이하의 온도 범위에서 황화수소를 공급하고, 적어도 400℃를 초과하는 온도 범위에서 황화수소의 공급을 차단하는 단계;를 포함한다.

[0093] 상기 제1 전극 상에 CZTSSe계 광흡수층을 형성하는 단계는 전술한 CZTSSe계 광흡수층의 제조방법과 같으므로 이 하에서 상세한 설명은 생략한다.

[0095] 또한, 본 발명에 따른 CZTSSe계 태양전지의 제조방법은 상기 CZTSSe계 광흡수층 상부에 제2 전극을 형성하는 단 계를 포함할 수 있다.

[0096] 상기 제2 전극은 태양전지의 표면에서 전류 수집을 위한 기능을 하며, 하기 알루미늄 또는 니켈/알루미늄 적어 도 하나를 포함할 수 있으나, 당업계에서 사용하는 전면전극이라면 그 종류를 특별히 제한하는 것은 아니다. 상 기 제2 전극은 스퍼터링법(sputtering), CVD법(Chemical vapor deposition), 유기금속화학기상증착(MOCVD), 근 접승화법(Close-spaced sublimation, CSS), 스프레이 피롤리시스(Spray pyrolysis), 화학 스프레이법(Chemical spraying), 스크린프린팅법(Screen printing), 비진공 액상성막법, CBD법(Chemical bath deposition), VTD법 (Vapor transport deposition), 및 전착법(electrodeposition) 중에서 어느 하나의 방법에 의하여 형성될 수 있다.

[0097] 또한, 상기 광흡수층 상에 버퍼층 및 윈도우층을 순차적으로 형성하는 단계를 더 포함할 수 있다. 상기 버퍼층 은 CdS, ZnS, Zn(O,S), CdZnS 및 ZnSe 중 적어도 하나를 포함할 수 있으며, 윈도우층과 광흡수층 사이의 높은 밴드 갭을 해소해 주는 역할을 한다. 상기 버퍼층 위에 형성되는 윈도우층은 ZnO:Al, ZnO:AZO, ZnO:B(BZO) 및 ZnO:Ga(GZO)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상일 수 있으며, 태양전지의 전면의 투명전극으로 기능을 하므로 광투과율이 높고, 전기전도도가 좋을 수 있다.

[0099] 실시 예

[0100] 실시 예 1

[0101] 소다라임 유리 기판(Soda Lime Glass: SLG)을 아세톤, 메탄올로 각각 300, 초음파로 10분씩 세척 후 증류수로 세척한 다음, 기판 위에 스퍼터링 공정으로 몰리브덴(Mo) 전극을 0.5 μ m 두께로 형성하였다.

[0103] 다음으로, 상기 몰리브덴 전극 상에 금속 형태의 아연(Zn), 구리(Cu), 주석(Sn)을 사용하여 아연, 구리, 주석의 순서로 전체 약 0.7 μ m 두께로 증착하여 전구체층을 형성하였다.

[0105] 칼코젠 기화용 트레이, 기판 홀더용 트레이 및 상기 기판 홀더용 트레이 상부에 배치된 플랭크를 포함하는 구조 체를 준비하여 급속열처리장치의 챔버에 배치하고, 상기 기판 홀더용 트레이에 상기 전구체층이 증착된 기판을 배치하고 압력을 3x10⁻² Torr 수준으로 낮추었다. 또한, 상기 챔버 내의 상기 전구체층이 배치된 하부에 0.35g의 셀레늄을 배치하였다.

[0107] 이후, 상기 챔버에 2000sccm의 순수 아르곤 기체를 주입하였고, 상기 챔버의 공정 압력이 700Torr에 도달하였을 때 상기 아르곤 기체의 주입을 차단하였다.

[0109] 이후, 상기 챔버의 공정압력을 700 Torr로 유지하면서, 기판을 480℃의 온도에서 약 10분 동안 가열하되, 300℃ 내지 350℃의 온도까지만 황화수소(H₂S) 기체를 공급하여 전구체층의 황화셀렌화 공정을 수행하였고, 이를 통해 CZTSSe 화합물 광흡수층을 형성하였다. 황화수소 기체의 유량은 실험 및 장비 조건에 따라 달라질 수 있으며, 황화수소 10%(Ar blance)일 때 50 sccm 이상을 공급할 수 있다.

- [0111] 비교 예 1
- [0112] 상기 실시 예 1의 상기 챔버 내에 황화수소 기체를 공급하지 않은 것을 제외하고 상기 실시 예 1과 동일하게 수행하여 CZTSe 화합물 광흡수층을 형성하였다.
- [0114] 도 4a는 비교 예 1에 의해 형성된 CZTSSe 박막의 단면 주사전자현미경사진이다.
- [0115] 도 4b는 비교 예 1에 의해 형성된 CZTSSe 박막의 표면 주사전자현미경 사진이다.
- [0116] 도 4c는 비교 예 1에 의해 형성된 CZTSSe 박막의 단면 주사전자현미경 사진이다.
- [0117] 도 4d는 비교 예 1에 의해 형성된 CZTSSe 박막의 표면 주사전자현미경 사진이다.
- [0118] 도 4a, 도 4b, 도 4c 및 4d를 참조하면, 황화수소 가스 공급 없이 아르곤 가스만 주입하여 형성한 CZTSe 광흡수층 상에 나노 와이어(nano-wire)가 형성된 것을 확인할 수 있다. 나노 와이어의 주된 조성 성분은 Zn와 Se으로 이루어져 있으며, 셀렌화 열처리 공정시 증기압(vapor pressure) 높은 Zn의 증발과, Se의 기화 gas와 반응하여 형성된 것이다. 즉 셀렌화 공정상에서 순수 전구체 상의 Zn의 손실로 인하여 생겨난 현상이다. ZnSe 나노와이어 생성은 형성된 CZTSe 광 흡수층의 조성을 깨트리며, 전기적으로 전도성 특성을 띠게 된다. 이에 따라 PN 접합으로 이루어지는 태양전지에 악영향을 미쳐 광변환 특성을 확보하기 어렵다.
- [0120] 도 5a는 실시 예 1에 의해 형성된 CZTSSe 화합물 박막의 단면 주사전자현미경 사진이다.
- [0121] 도 5b는 실시 예 1에 의해 형성된 CZTSSe 화합물 박막의 단면 주사전자현미경 사진이다.
- [0122] 도 5c는 실시 예 1에 의해 형성된 CZTSSe 화합물 박막의 표면 주사전자현미경 사진이다.
- [0123] 도 5a, 도 5b 및 도 5c를 참조하면, 황화수소 가스가 주입되었을 때 CZTSSe 광흡수층 박막이 형성된 것을 확인할 수 있으며, 다른 상이 관찰되지 않았다. 즉 황화수소 가스의 공급으로 인하여 전구체의 원소의 기화 억제를 확인할 수 있다.
- [0125] 도 6a는 비교 예 1에서 전구체를 열처리 준비할 때, 전구체와 마주보고 있는 플랭크 기구의 표면 촬영 사진이다.
- [0126] 도 6b는 실시 예 1에서 전구체를 열처리 준비할 때, 전구체와 대응되는 플랭크 기구의 표면 촬영 사진이다.
- [0127] 도 6a 및 도 6b를 참조하면, 실시 예 1의 조건에서는 플랭크에서는 어떠한 증발 물질도 관찰되지 않았다. 반면, 비교 예 1의 조건에서는 전구체와 마주보는 면에 전구체의 물질이 증발하여 붙은 것을 확인할 수 있었으며, 상기 증발 물질의 성분 분석을 위하여 EDS 분석을 진행한 결과, 상기 증발된 물질의 성분은 Zn 및 미량의 Sn, Se 원소 등이 검출되었으나, 주로 ZnSe₂ 성분이 검출된 것을 확인하였다.
- [0129] 도 7a는 비교 예 1에 조건에서 셀렌화 열처리 공정을 약 300도 부근에서 중단하여 확인한 박막의 STEM - mapping 이미지이다.
- [0130] 도 7a를 참조하면, Sn은 전구체의 상부에 위치하고 있지만 열처리 공정 중 하부로 이동한 것을 알 수 있다. 전구체 적층구조 상에 Zn는 하부에 위치하고 있지만, 열처리 공정중 상부로 이동한 것을 확인할 수 있으며, Cu와 합금을 이루고 있는 것을 확인할 수 있다. 또한 일부 Zn는 셀렌과 반응하여 ZnSe 박막을 이루고 있는 것을 알 수 있다. ZnSe 박막은 Zn 휘발을 완벽히 억제하지 못한다.
- [0131] 도 7b는 실시 예 1에 조건에서 전구체를 열처리 공정을 약 300℃ 부근에서 중단하여 확인한 박막의 STEM - mapping 이미지이다.
- [0132] 도 7b를 참조하면, 비교 예 1의 결과와 동일하게 Zn와 Sn의 이동이 관찰되었으며, 일부 Cu와 반응하여 합금을 이루고 있다. 하지만 비교 예 1과 달리 상부의 Zn는 반응성이 좋은 황화수소와 기화된 Se과 결합하여 ZnSSe 층

을 이루는 것을 알수 있다. 반응성이 좋은 황화 수소 가스는 Zn와 반응하여 칼코젠화 됨으로서 Zn 원소의 휘발을 억제하는 것을 알수 있다.

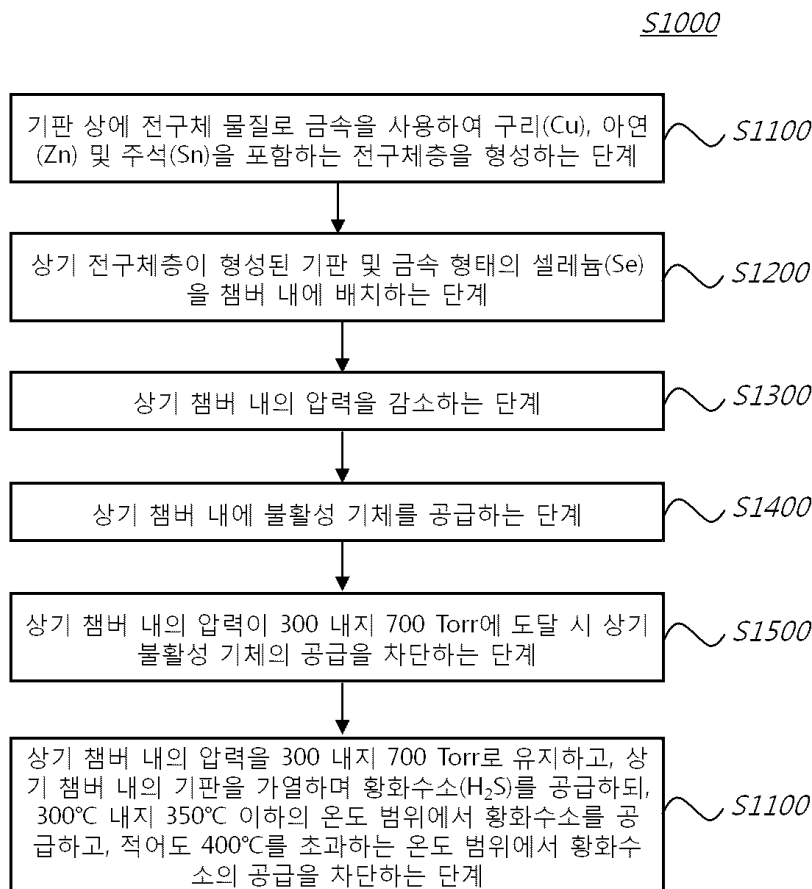
[0134] 본 발명은 상술한 실시 형태 및 첨부된 도면에 의해 한정되는 것이 아니며 첨부된 청구범위에 의해 한정하고자 한다. 따라서, 청구범위에 기재된 본 발명의 기술적 사상을 벗어나지 않는 범위 내에서 당 기술분야의 통상의 지식을 가진 자에 의해 다양한 형태의 치환, 변형 및 변경이 가능할 것이며, 이 또한 본 발명의 범위에 속한다고 할 것이다.

부호의 설명

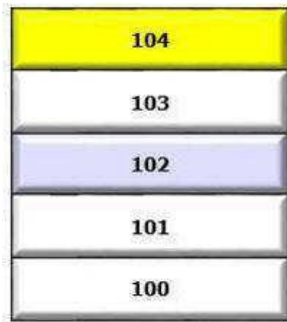
- [0136] 100: 기판
- 101: Mo 후면 전극층
- 102: Zn 금속전구체 층
- 103: Sn 금속전구체 층
- 104: Cu 금속전구체 층

도면

도면1

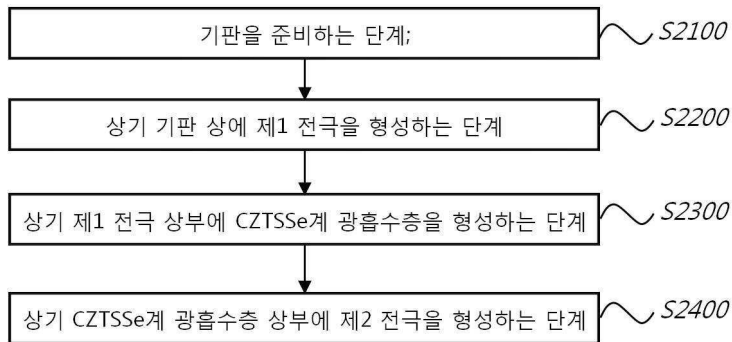


도면2

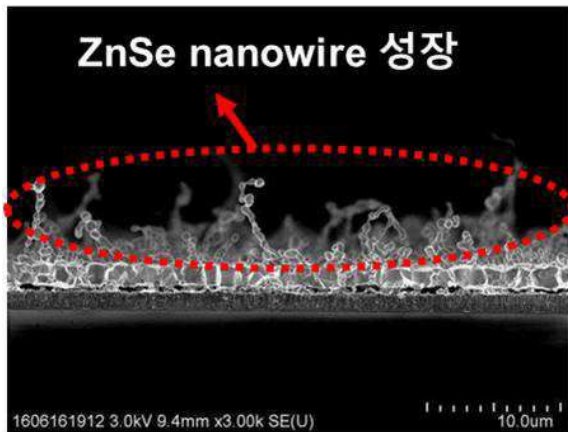


도면3

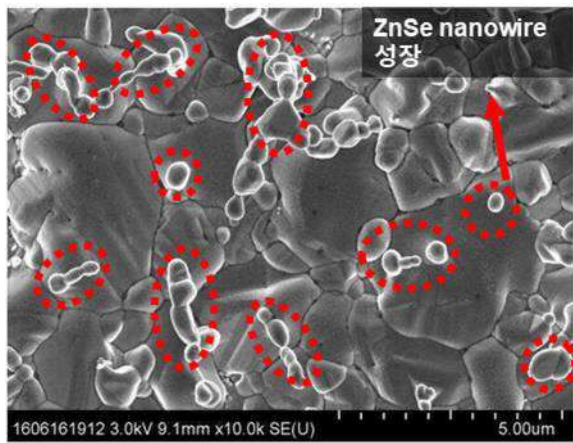
S2000



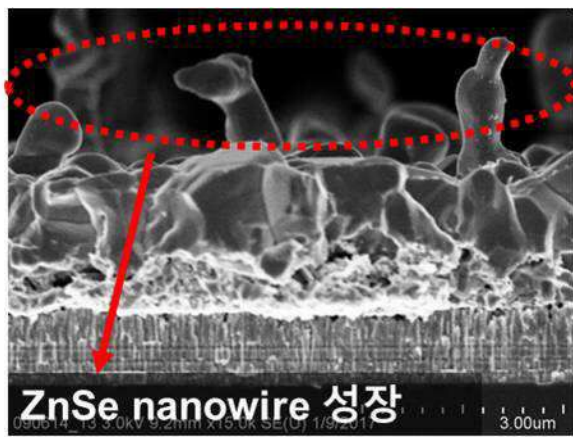
도면4a



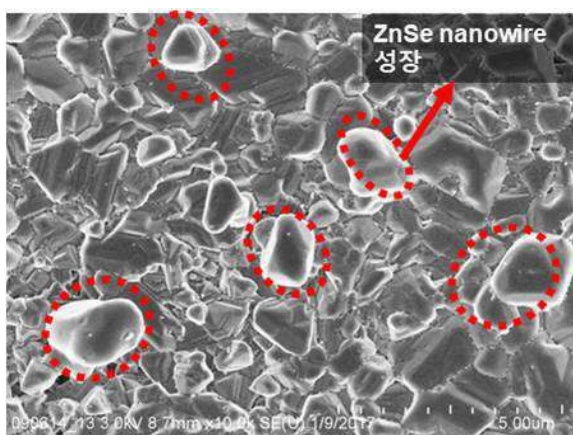
도면4b



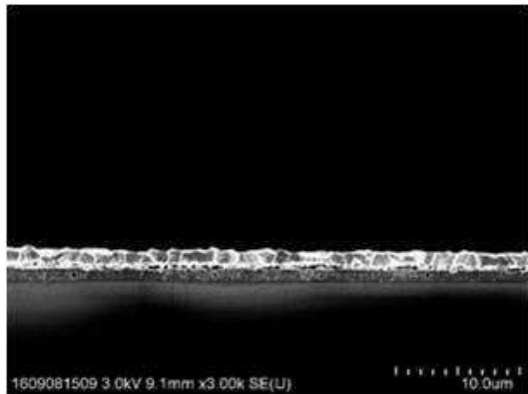
도면4c



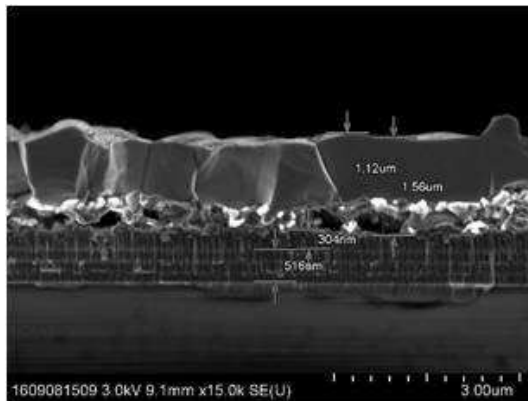
도면4d



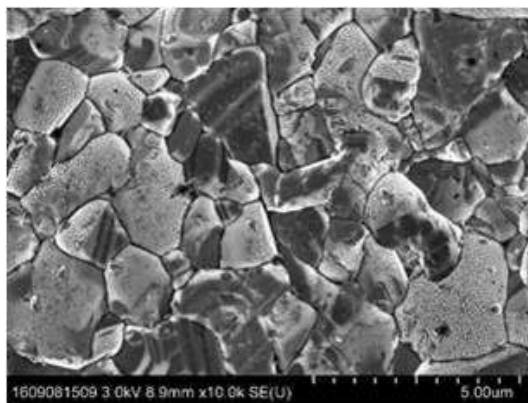
도면5a



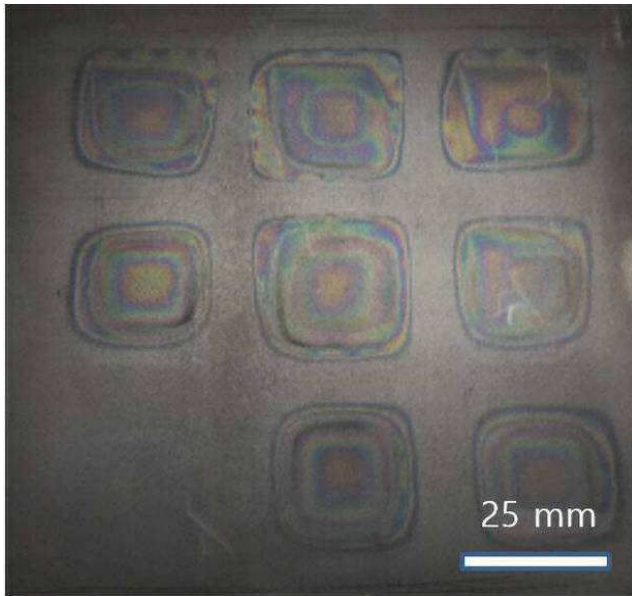
도면5b



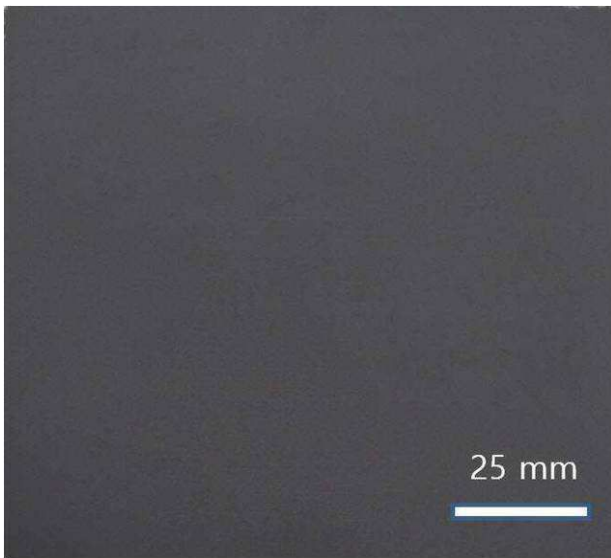
도면5c



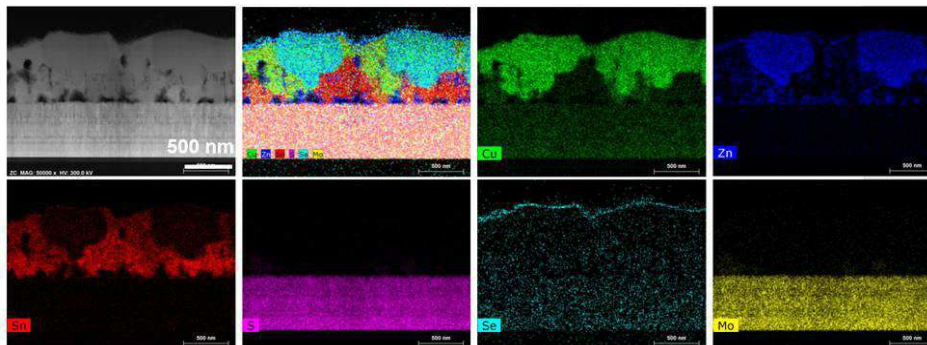
도면6a



도면6b



도면7a



도면 7b

