

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2013년 1월 24일 (24.01.2013)



(10) 국제공개번호
WO 2013/012240 A2

- (51) 국제특허분류:
H01L 31/0749 (2012.01) H01L 31/18 (2006.01)
H01L 31/042 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2012/005695
- (22) 국제출원일: 2012년 7월 17일 (17.07.2012)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2011-0071294 2011년 7월 19일 (19.07.2011) KR
- (71) 출원인 (US 을(를) 제외한 모든 지정국에 대하여): 한국
에너지기술연구원 (KOREA INSTITUTE OF EN-
ERGY RESEARCH) [KR/KR]; 305-343 대전 유성구 가
정로 102, Daejeon (KR).
- (72) 발명자; 겸
- (75) 발명자/출원인 (US 에 한하여): 조아라 (CHO, Ara)
[KR/KR]; 151-050 서울 관악구 봉천 5동 관악드림타운
아파트 110-802, Seoul (KR). 안세진 (AHN, Sejin)
[KR/KR]; 305-768 대전 유성구 노은동 열매마을아파트
1101-1206, Daejeon (KR). 윤경훈 (YOON, Ky-
ung-Hoon) [KR/KR]; 305-340 대전 유성구 도룡동 431-
6 현대아파트 101-202, Daejeon (KR). 윤재호 (YUN,
Jae-Ho) [KR/KR]; 301-150 대전 중구 태평동 배드내아
파트 210-704, Daejeon (KR). 광지혜 (GWAK, Jihye)

[KR/KR]; 302-120 대전 서구 둔산동 936 번지 태산시
그마빌 710, Daejeon (KR). 신기식 (SHIN, Kee-Shik)
[KR/KR]; 305-762 대전 유성구 전민동 엑스포아파트
505-801, Daejeon (KR). 안승규 (AHN, Seoungkyu)
[KR/KR]; 305-807 대전 유성구 어은동 113-11 번지 202
호, Daejeon (KR).

(74) 대리인: 특허법인 다울 (DAWOOL PATENT AND
LAW FIRM); 135-913 서울 강남구 봉은사로 224 혜전
빌딩 5층, Seoul (KR).

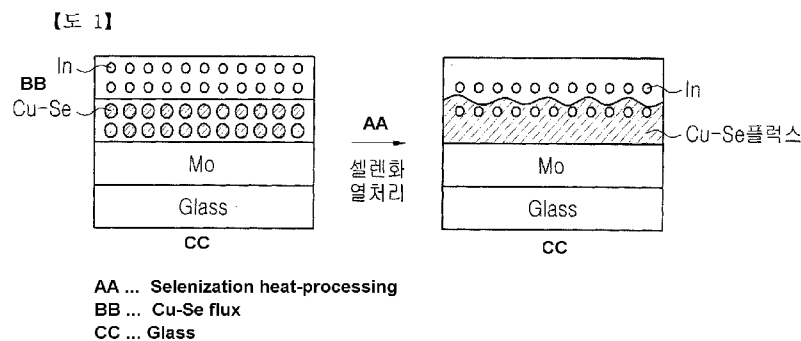
(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의
국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO,
AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA,
CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ,
EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR,
HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KZ, LA,
LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK,
MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE,
PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG,
SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ,
UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의
역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM,
KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ,
TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,
ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC,

[다음 쪽 계속]

(54) Title: METHOD FOR MANUFACTURING CI(G)S-BASED THIN FILM COMPRISING CU-SE THIN FILM USING CU-SE
TWO-COMPONENT NANOPARTICLE FLUX, AND CI(G)S-BASED THIN FILM MANUFACTURED BY THE METHOD

(54) 발명의 명칭 : Cu-Se 이성분계 나노입자 플렉스를 이용한 Cu-Se 박막을 포함하는 CI(G)S 계 박막의 제조방법 및 그 방
법에 의해 제조된 CI(G)S 계 박막



(57) Abstract: A method for manufacturing a CI(G)S-based thin film using a Cu-Se two-component nanoparticle flux, and a
CI(G)S-based thin film manufactured by the method are provided. The method for manufacturing the CI(G)S-based thin film, ac-
cording to the present invention, comprises the steps of: manufacturing Cu-Se two-component nanoparticles and In nanoparticles;
manufacturing a slurry comprising the Cu-Se two-component nanoparticles by mixing the Cu-Se two-component nanoparticles, a
solvent, and a binder, and manufacturing a slurry comprising the In nanoparticles by mixing the In nanoparticles, the solvent, and the
binder; forming a thin film in which a plurality of layers are laminated by alternately coating the slurry comprising the Cu-Se two-
component nanoparticles and the slurry comprising the In nanoparticles on a substrate, regardless of order; and heat-processing the
thin film which is formed. As a result, adequate particle growth is achieved by the Cu-Se two-component nanoparticles functioning
as the flux by means of the heat-processing, thereby forming a thin film having a dense structure by filling crevices, and ultimately
increasing energy conversion efficiency of a solar cell comprising the thin film.

(57) 요약서:

[다음 쪽 계속]

WO 2013/012240 A2



MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, 공개:
TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, —
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

국제조사보고서 없이 공개하며 보고서 접수 후 이를
별도 공개함 (규칙 48.2(g))

Cu-Se 이성분계 나노입자 플렉스를 이용한 CI(G)S 계 박막의 제조방법 및 그 방법에 따라 제조된 CI(G)S 계 박막이 제
공된다. 본 발명의 CI(G)S 계 박막의 제조방법은, Cu-Se 이성분계 나노입자 및 In 나노입자를 제조하는 단계; Cu-Se 이
성분계 나노입자, 용매 및 바인더를 혼합하여 Cu-Se 이성분계 나노입자 포함 슬러리를 제조하고, In 나노입자, 용
매 및 바인더를 혼합하여 In 나노입자 포함 슬러리를 제조하는 단계; Cu-Se 이성분계 나노입자 포함 슬러리 및 In 나노
입자 포함 슬러리를 기판 상에 순서에 관계없이 교대로 코팅하여 복수개의 층이 적층된 박막을 형성하는 단계; 및 상
기 형성된 박막에 열처리하는 단계를 포함한다. 이에 의하여, Cu-Se 이성분계 나노입자는 열처리에 의해 플렉스로 작
용하여 입자성장이 충분히 이루어지고, 공극을 채워 치밀한 구조의 박막을 형성하며, 궁극적으로 이를 포함하는 태
양전지의 에너지 전환효율을 상승시킬 수 있다.

【명세서】**【발명의 명칭】**

Cu-Se 이성분계 나노입자 플렉스를 이용한 Cu-Se 박막을 포함하는 CI(G)S계 박막의 제조방법 및 그 방법에 의해 제조된 CI(G)S계 박막

【기술분야】

- <1> 본 발명은 태양전지용 CI(G)S계 박막의 제조방법 및 그 방법에 의해 제조된 CI(G)S계 박막에 관한 것으로, 보다 상세하게는, 비진공 코팅법으로 CI(G)S계 박막을 제조시, Cu-Se 이성분계 나노입자를 도입하여 박막의 플렉스로 작용하도록 함으로써 제조되는 치밀한 조직의 Cu-Se 박막을 포함하는 CI(G)S계 박막의 제조방법 및 그 방법에 의해 제조되는 CI(G)S계 박막에 관한 것이다.

【배경기술】

- <2> 박막형 태양전지는 광흡수층으로서, CIS 박막 또는 CIGS 박막을 이용할 수 있다. 이는 I-III-VI 화합물 반도체 중의 하나이며, 특히 10 마이크로 이하의 두께로 제작이 가능하고, 장시간 사용 시에도 안정적인 특성이 있어, 실리콘을 대체할 수 있는 저가의 고효율 태양전지로 기대되고 있다.
- <3> 특히 CIS 박막은 직접 천이형 반도체로서 박막화가 가능하고 밴드갭이 1.04 eV로 비교적 광변환에 적합하며, 광흡수 계수가 알려진 태양전지 재료 중 큰 값을 나타내는 재료이다. 또한, CIGS 박막은 CIS 박막의 낮은 개방전압을 개선하기 위하여 In의 일부를 Ga으로 대체하거나 S을 Se로 대체하여 개발된 재료이다.
- <4> CIGS계 태양전지는 수 마이크로 두께의 박막으로 태양전지를 만드는데, 그 제조방법으로는 크게 진공증착 방법과, 비진공 코팅법이 있다. 그 중, 진공증착에 의한 방법은 고효율의 흡수층을 제조할 수 있는 장점이 있는 반면에, 대면적의 흡수층 제조시에 균일성이 떨어지고 제조단가가 높은 단점이 있다.
- <5> 상기 진공증착법 중 널리 알려진 3단계 동시 진공증발 공정에 대하여 살펴보도록 한다.
- <6> 도 8은 종래 3단계 동시 진공증발공정에서의 열이력 곡선을 나타낸 것이고, 도 9는 종래 3단계 동시 진공증발공정을 순차적으로 나타낸 공정도이다.
- <7> 도 8 및 도 9에 따르면, 종래 3단계 동시 진공증발공정은 크게 3단계의 공정으로 이루어진다. 상세하게는, 1 단계에서 Mo 전극이 형성된 기판 상에 In, Ga, Se을 동시 증발하여 박막을 형성한 후, 2 단계에서 Cu, Se을 높은 온도 조건에서 동시 증발시키고, 3 단계에서 다시 In, Ga, Se을 동시 증발하여 CIS계 박막을 완성할 수 있다.

- <8> 특히, 상기 2 단계에서 Cu, Se 동시증발로 인한 Cu-Se 이성분계 화합물이 높은 반응온도에서 플렉스로 작용하여 기존에 형성된 $(\text{In,Ga})_2\text{Se}_3$ 입자의 입계를 채움으로써 입자의 크기를 키우고, 공극을 막아 치밀한 CIGS 박막을 형성하는 점은 진공증착법인 동시증발공정에서 중요한 특징이라 할 수 있다.
- <9> 반면에, 전구체 물질을 도포한 후 고온 열처리하는 방법은 공정 단가를 낮출 수 있으며 대면적을 균일하게 제조할 수 있으나, 흡수층 효율이 낮다는 단점이 있다.
- <10> 비진공에서 전구체 물질을 도포하여 형성된 CIGS 박막은 기공이 많고 치밀화되지 못한 특성을 나타내기 때문에 셀렌화 열처리를 수행한다. 기존의 셀렌화 열처리 공정에서는 유독 기체인 셀렌화수소(H_2Se)를 사용함에 따라 안정성의 문제에 의해 안전설비를 갖추기 위해 엄청난 양의 시설비가 전체되어야 하고 장시간 열처리하여야 하기 때문에 CIGS 박막의 단가가 상승하는 단점이 있다.
- <11> 또한, CIGS 박막은 녹는점이 1000°C 이상으로 매우 높기 때문에, 수십 나노 사이즈의 CIGS 화합물 나노입자라 하더라도 후열처리에 의해 입자 성장 및 치밀화가 용이하지 않은 문제점이 있다.
- <12> 종래기술과 관련된 사항은 한국 공개특허공보 제10-2009-0043265호, 제10-2007-0055497호 등을 참조할 수 있다.
- 【발명의 상세한 설명】**
- 【기술적 과제】**
- <13> 본 발명의 목적은 상대적으로 제조가 간편한 비진공 코팅법으로 CI(G)S계 박막 제조를 위해, Cu-Se 이성분계 나노입자를 이용하여 진공 코팅법에서와 같은 플렉스로 작용하게 함으로써 입자 성장이 우수하고 공극이 최소화되는 치밀한 구조의 박막을 제조하는 데 있다.
- 【기술적 해결방법】**
- <14> 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명의 Cu-Se 이성분계 나노입자 플렉스를 이용한 CI(G)S계 박막의 제조방법은, Cu-Se 이성분계 나노입자 및 In 나노입자를 제조하는 단계(단계 a); 상기 Cu-Se 이성분계 나노입자, 용매 및 바인더를 혼합하여 Cu-Se 이성분계 나노입자 포함 슬러리를 제조하고, 상기 In 나노입자, 용매 및 바인더를 혼합하여 In 나노입자 포함 슬러리를 제조하는 단계(단계 b); 상기 Cu-Se 이성분계 나노입자 포함 슬러리 및 상기 In 나노입자 포함 슬러리를 기판 상에 순서에 관계없이 교대로 코팅하여 복수개의 층이 적층된 박막을 형성하는 단계(단계 c); 및 상기 형성된 박막에 열처리하는 단계(단계 d)를 포함한다.

- <15> 상기 단계 a는, 저온 콜로이달 방법, 용매열 합성법, 마이크로웨이브 및 초음파 합성법 중 어느 하나에 의할 수 있다.
- <16> 상기 용매는, 알코올계 용매일 수 있다.
- <17> 상기 알코올계 용매는, 에탄올, 메탄올, 펜탄올, 프로판올 및 부탄올로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나일 수 있다.
- <18> 상기 바인더는, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 에틸셀룰로오스, 폴리비닐피롤리돈, 에틸렌디아민, 모노에탄올아민, 다이에탄올아민 및 트리에탄올아민 중 어느 하나일 수 있다.
- <19> 상기 단계 b는, 상기 슬러리 성분이 혼합 및 분산되도록 초음파 처리하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- <20> 상기 단계 c는, 비진공 코팅법에 의할 수 있다.
- <21> 상기 비진공 코팅법은, 스프레이법, 초음파 스프레이법, 스핀코팅법, 닥터블레이드법, 스크린 인쇄법 및 잉크젯 프린팅법 중 어느 하나일 수 있다.
- <22> 상기 단계 c는, 상기 복수개의 층이 적층된 박막 형성시 각층의 코팅 후에 건조하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- <23> 상기 복수개의 층이 적층된 박막은, 2 또는 3개의 층이 적층된 박막일 수 있다.
- <24> 상기 단계 d는, 셀레늄 증기를 공급하면서 열처리할 수 있다.
- <25> 상기 열처리는, 기판의 온도 520 내지 550℃의 범위에서, 60분 내지 90분 동안 수행할 수 있다.
- <26> 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명의 Cu-Se 이성분계 나노입자 플렉스를 이용하는 CI(G)S계 박막은, Cu-Se 이성분계 나노입자를 포함하는 슬러리를 이용하여 코팅된 박막 및 In 나노입자를 포함하는 슬러리가 순서에 관계없이 교대로 적층된 복수 개의 층으로 이루어진다.
- <27> 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명의 CI(G)S계 박막을 포함하는 것을 특징으로 하는 태양전지는, CI(G)S계 박막을 광흡수층으로 이용하는 태양전지로서, 상기 CI(G)S계 박막은, Cu-Se 이성분계 나노입자를 포함하는 슬러리를 이용하여 코팅된 박막 및 In 나노입자를 포함하는 슬러리가 순서에 관계없이 교대로 적층된 복수 개의 층으로 이루어진다.

【유리한 효과】

- <28> 본 발명은 CI(G)S계 박막 태양전지의 에너지 전환효율 향상을 위한 Cu-Se 나노입자 슬러리로서의 역할을 확인하고 적용한 것으로서, 비진공 코팅방법으로 슬러

리에 Cu-Se 이성분계 나노입자를 도입하고 열처리에 의해 이를 플렉스로 작용하게 함으로써 입자성장이 충분히 이루어지고, 입자간 공극을 채워 치밀한 구조의 박막을 형성할 수 있다.

【도면의 간단한 설명】

<29> 도 1은 본 발명의 실시예 1에 따라 제조된 CI(G)S계 박막의 측단면 모식도이다.

<30> 도 2는 본 발명의 실시예 2에 따라 제조된 CI(G)S계 박막의 측단면 모식도이다.

<31> 도 3의 (a)는 본 발명의 실험예에 따라 제조된 박막의 표면 SEM 이미지이고, 도 3의 (b)는 본 발명의 실험예에 따라 제조된 박막의 측단면 SEM 이미지이다.

<32> 도 4는 본 발명의 실험예에 따른 Cu-Se 나노입자, 박막 및 열처리 후 박막의 XRD 분석 결과를 각각 나타낸 것이다.

<33> 도 5의 (a)는 비교예 1에 따라 제조된 박막의 표면 SEM 이미지이고, 도 5의 (b)는 비교예 1에 따라 제조된 박막의 측단면 SEM 이미지이다.

<34> 도 6의 (a)는 비교예 2에 따라 제조된 박막의 표면 SEM 이미지이고, 도 6의 (b)는 비교예 2에 따라 제조된 박막의 측단면 SEM 이미지이다.

<35> 도 7의 (a)는 비교예 3에 따라 제조된 박막의 표면 SEM 이미지이고, 도 7의 (b)는 비교예 3에 따라 제조된 박막의 측단면 SEM 이미지이다.

<36> 도 8은 종래 3단계 동시 진공증발공정에서의 열이력 곡선이다.

<37> 도 9는 종래 3단계 동시 진공증발공정을 순차적으로 나타낸 공정도이다.

【발명의 실시를 위한 형태】

<38> 이하 본 발명에 따른 CI(G)S계 박막 제조방법을 구체적으로 설명한다.

<39> 여기서, CI(G)S계 박막이란, CIS계 또는 CIGS계 박막을 의미하는 것으로 정의한다.

<40> Cu-Se 이성분계 나노입자 플렉스를 이용한 Cu-Se 박막을 포함하는 CI(G)S계 박막의 제조방법은, Cu-Se 이성분계 나노입자를 포함한 슬러리, In 나노입자를 포함한 슬러리를 제조한 후, 이들이 각각 교대로 적층되도록 비진공 코팅하고, 열처리하여 Cu-Se 이성분계 나노입자가 플렉스로 작용하도록 함으로써 치밀한 CI(G)S계 박막을 제조할 수 있다. 구체적인 방법은 아래에서 설명한다.

<41> 우선, Cu-Se 이성분계 나노입자 및 In 나노입자를 제조한다(단계 a).

<42> 상기 Cu-Se 이성분계 나노입자, In 나노입자는 저온 콜로이달 방법, 용매열합성법, 마이크로웨이브, 초음파 합성법 등 본 발명이 속하는 기술 분야에서 알려

진 방법에 따라 제조될 수 있다. In 나노입자는 Cu-Se 이성분계 나노입자와 동일한 방법으로 In-Se 이성분계 나노입자 등으로 제조된 것일 수 있다.

<43> 다음으로, 상기 Cu-Se 이성분계 나노입자를 포함하는 슬러리 및 In 나노입자를 포함하는 슬러리를 제조한다(단계 b).

<44> 상기 Cu-Se 이성분계 나노입자 슬러리는 상기 Cu-Se 이성분계 나노입자, 용매 및 바인더를 포함한다.

<45> 또한, 상기 In 나노입자를 포함하는 슬러리는 In 나노입자, 용매 및 바인더를 포함한다.

<46> 상기 용매는 메탄올, 에탄올, 펜탄올, 프로판올, 부탄올 등의 알코올계 용매를 적용할 수 있다.

<47> 상기 바인더는 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 에틸셀룰로오스, 폴리비닐피롤리돈, 에틸렌디아민, 모노에탄올아민, 디에탄올아민, 트리에탄올아민 등으로 할 수 있다.

<48> 이때, 상기 슬러리의 농도를 조절하기 위해 Cu-Se 나노입자의 비율을 조절할 수 있고, 상기 슬러리의 점도를 조절하기 위하여 상기 바인더의 비율을 조절할 수 있다.

<49> 상기 슬러리는 분산과 혼합을 위해 초음파처리를 할 수 있다.

<50> 다음으로, 상기 Cu-Se 나노입자를 포함하는 슬러리 및 In 나노입자를 포함하는 슬러리를 기판 상에 순서에 관계없이 교대로 코팅하여 복수 개의 층으로 이루어진 박막을 형성한다(단계 c).

<51> 상세하게는, 상기 기판 상에 Cu-Se 나노입자를 포함하는 슬러리 및 In 나노입자를 포함하는 슬러리를 기판 상에 교대로 적층되도록 코팅하되, 최초의 코팅층은 상기 두 슬러리 중 어느 것이라도 무방하다.

<52> 이때, 상기 하나의 코팅층을 형성한 후에는 건조 공정을 수행하여 용매와 바인더를 제거하도록 한다.

<53> 또한, 상기 적층되는 코팅층은 2개 이상으로 형성하되, 필요에 따라 코팅층의 수를 조절할 수 있으며, 바람직하게는 2 내지 3개의 층을 포함하도록 한다.

<54> 상기 코팅층을 형성하는 방법은 비진공 코팅법을 사용하는 것을 특징으로 한다.

<55> 비진공 코팅법으로는 스프레이법, 초음파 스프레이법, 스핀코팅법, 닥터블레이드법, 스크린 인쇄법, 잉크젯 프린팅법 등 본 발명이 속하는 기술분야에서 잘 알려진 비진공 코팅법을 모두 적용할 수 있다. 이와 같은 비진공 코팅법을 적용함으

로써 종래 진공증발법에 비해 제조비용을 절감할 수 있다.

<56> 상기 비진공 코팅 및 건조 과정은 목적하는 두께에 따라 반복 수행하여 복수 층의 박막을 형성할 수 있다. 이때, 반복 횟수는 경우에 따라 달리 정할 수 있으나 2회 내지 3회 수행하는 것이 바람직하다.

<57> 이후, 상기 단계 c에서 형성된 박막에 대해 셀레늄(Se) 증기를 이용한 셀렌화(selenization) 열처리 공정을 수행한다(단계 d).

<58> 상기 셀레늄 증기를 이용한 열처리하는 공정은 셀레늄 고체에 열을 가해 증발시켜 형성된 셀레늄 증기를 공급하면서, 상기 박막이 형성된 기판의 온도를 높여 수행할 수 있다.

<59> 이때, 상기 기판의 온도는 500 내지 550℃의 범위로 하여 60분 내지 90분 동안 수행하는 것이 바람직하다.

<60> 이에 의해, 상기 단계 c를 거친 상기 박막에 셀렌화가 이루어지고, 동시에, 박막 내 구조가 Cu-Se 이성분계 나노입자의 플럭스 역할로 인해 최종적으로 치밀화되면서 박막이 완성된다. 상세하게는, 상기 Cu-Se 나노입자는 박막 내에서 플럭스로 충분히 작용하여 원소의 입자의 입계를 채워 입자를 성장시키고, 입자간 공극을 채워 치밀한 박막 구조를 형성하는 역할을 할 수 있다.

<61>

<62> 한편, 상술한 바와 같이 본 발명의 CI(G)S계 박막 제조방법에 있어서, Cu-Se 박막과 In 박막을 교대로 코팅하는 방법에 대하여 설명하였으나, 본 발명의 범위는 여기에 한정되지 않으며, 경우에 따라, In 박막 대신 In과 Ga을 모두 포함하는 박막을 적용할 수도 있다.

<63>

<64> 또한, 본 발명은 상기 제조방법에 따라 제조된 CI(G)S계 박막을 제공한다.

<65> 상기 CI(G)S계 박막은 Mo 전극이 형성된 기판 상에 Cu-Se 이성분계 나노입자를 포함한 코팅층 및 In 나노입자를 포함한 코팅층이 순서에 관계없이 교대로 적층된 복수 개의 층으로 이루어지며, 상기 복수 개의 층은 필요에 따라 달리 형성할 수 있으나, 2 내지 3개의 층으로 하는 것이 바람직하다.

<66>

<67> 한편, 본 발명은 상기 CI(G)S계 박막을 광흡수층으로 포함하는 태양전지를 제공한다.

<68>

<69> 이하, 본 발명의 바람직한 실시예를 들어 상세히 설명한다.

<70>

<71> [실시예 1]

<72> 클로브 박스 내에서 CuI 0.286 g을 증류된 피리딘 용매 30 ml와 혼합하고, 이를 증류된 메탄올 20 ml 안에 녹아있는 Na₂Se 0.094 g와 혼합시켰다. 이는 원자비로 Cu : Se = 2 : 1에 해당하며, 그 후 메탄올/피리딘 혼합물을 0℃ 아이스 배스 안에서 기계적으로 교반하면서 7분 동안 반응시켜 Cu-Se 이성분계 나노 입자가 포함된 콜로이드를 합성하였다.

<73> 상기 콜로이드를 10000 rpm으로 약 10 분간 원심분리 후 1분간 초음파 처리를 하고 증류된 메탄올로 세척하였다. 이러한 과정을 반복하여 생산물안의 부산물 및 피리딘을 완전히 제거하여 고 순도의 Cu-Se 이성분계 나노입자를 합성하였다. 다음으로, 상기 Cu-Se 나노입자, 바인더인 프로필렌글리콜 및 용매인 메탄올 을 혼합한 후, 초음파 처리를 60분간 수행하여 Cu-Se 이성분계 나노입자를 포함하는 슬러리를 제조하였다. 이때, 상기 Cu-Se 나노입자:메탄올:프로필렌글리콜의 중량비는 3 : 12 : 4로 하였다.

<74> 또한, CuI 대신 InI₃을 사용하고, 원자비를 In : Se = 2 : 3으로 한 것을 제외하고는, 상기 방법과 동일하게 In-Se 나노입자를 포함하는 콜로이드를 합성하여, 상기 Cu-Se 이성분계 나노입자를 포함하는 슬러리의 제조방법과 동일한 방법으로 In 나노입자를 포함한 슬러리를 제조하였다.

<75> 이후, 상기 Cu-Se 이성분계 나노입자를 포함하는 슬러리를 Mo 전극이 형성된 소다라임 유리기판 상에 닥터 블레이드 코팅법을 사용하여 코팅하였다. 이때, 상기 Mo 전극이 형성된 유리기판과 블레이드의 간격은 50 μ m로 설정하였다.

<76> 코팅 후, 핫플레이트 상에서 2 단계에 걸친 건조를 수행하였다. 이때, 1 단계 건조는 80℃에서 5분, 2 단계는 200℃에서 5분 동안 건조하였다.

<77> 다음으로, 상기 형성된 코팅층 상에 In 나노입자를 포함하는 슬러리를 코팅하고, 이어서 건조하였다. 이때, 상기 코팅과 건조는 상기 Cu-Se 이성분계 나노입자 슬러리의 코팅 및 건조방법과 동일하게 하였다.

<78> 마지막으로, 기판 온도 550℃에서 Se 증기를 공급하면서 60분간 셀렌화(selenization) 열처리하여 박막을 완성하였다.

<79> 본 발명의 실시예 1에 따라 제조된 박막의 측단면 모식적 구조를 도 1에 나타내었다. 도 1에 따르면 Cu-Se 나노입자가 In 나노입자 사이로 녹아들어가며 플러스로 작용함으로써 박막 조직을 치밀화하는 원리를 알 수 있다.

<80>

<81> [실시예 2]

<82> 상기 실시예 1에서와 동일한 방법으로 박막을 형성하되, Mo 전극이 형성된 소다라임 유리기판 상에 In 나노입자를 포함한 슬러리를 먼저 코팅 및 건조 하고, 그 위에 Cu-Se 이성분계 나노입자를 포함한 슬러리를 코팅하고, 건조하였다. 다시 말해, 코팅 순서만을 변경하였다.

<83> 본 발명의 실시예 2에 따라 제조된 박막의 측단면 모식적 구조를 도 2에 나타내었다. 도 2에 따르면 Cu-Se 나노입자가 In 나노입자 사이로 녹아들어가며 플러스로 작용함으로써 박막 조직을 치밀화하는 원리를 알 수 있다.

<84>

<85> 다음으로, 본 발명의 CI(G)S계 박막의 제조방법에 있어서, Cu-Se 이성분계 나노입자의 플러스로서 효과적으로 작용할 수 있는 열처리 조건을 알아보기 위하여 셀렌화 열처리의 조건을 달리하면서 Cu-Se 이성분계 나노입자 포함한 슬러리를 코팅하여 그 박막의 구조를 비교하였다.

<86>

<87> [실험예]

<88> 상기 실시예 1에서와 동일한 조건으로 Cu-Se 이성분계 나노입자를 포함한 슬러리를 제조하고, Mo 전극이 형성된 소다라임 유리기판 상에 코팅 및 건조하였다.

<89> 이와 같은 코팅 및 건조 공정을 2회 반복수행하여 소정의 두께를 갖는 Cu-Se 박막을 형성하였다.

<90> 이후, 기판 온도 550℃에서 Se 증기를 공급하면서 60분간 셀렌화(selenization) 열처리하였다.

<91> 실험예에 따라 제조된 Cu-Se 박막의 표면 SEM 이미지를 도 3a에 나타내었고, 측단면 SEM를 도 3b에 나타내었다

<92> 도 3a 및 도 3b에 따르면, 실험예에 따라 제조된 Cu-Se 박막은 입자의 성장이 충분히 이루어지고, 기공의 수와 크기가 작아 조직이 매우 치밀하게 형성되었음을 알 수 있다.

<93> 한편, 상기 실험예에 따라 제조된 Cu-Se 나노입자, 코팅 후 Cu-Se 박막, 열처리 후 박막의 XRD 분석 결과를 도 4에 나타내었다.

<94> 도 4에 따르면, XRD로 형성된 상은 Cu_{2-x}Se 임을 알 수 있었으며, 나노입자, 코팅 후, 열처리후 박막의 상변화는 일어나지 않아 같은 물질로 이루어진 박막을 얻었음을 알 수 있었다.

<95>

<96> [비교예 1]

<97> 비교예 1은 상기 실험예와 다른 조건은 동일하게 하되, 셀렌화 열처리를 하지 않았다.

<98> 비교예 1에 따라 제조된 Cu-Se 박막의 표면 SEM 이미지를 도 5a에 나타내었고, 측단면 SEM 이미지를 도 5b에 나타내었다.

<99> 도 5a 및 도 5b에 따르면, 비교예 1에 따라 제조된 Cu-Se 박막은 상기 실험예와 비교하여 볼 때, 열처리에 의해 입자성장이 이루어지지 않아 입자의 크기가 작고, 그 결과로서 공극의 크기도 작아 비교적 치밀한 구조를 형성하고 있음을 알 수 있다.

<100>

<101> [비교예 2]

<102> 비교예 2는 상기 실험예와 다른 조건은 동일하게 하되, 기판온도 480℃ 조건에서 60분간 셀렌화 열처리를 수행하였다. 다시 말해, 상기 실험예와 비교하여, 시간은 동일하나, 상대적으로 낮은 온도에서 열처리를 하였다.

<103> 비교예 2에 따라 제조된 Cu-Se 박막의 표면 SEM 이미지를 도 6a에 나타내었고, 측단면 SEM 이미지를 도 6b에 나타내었다.

<104> 도 6a 및 도 6b에 따르면, 전체적으로 입자성장이 이루어졌으나, 구조의 치밀하지 못하고, 기공이 많이 형성되었으며 그 크기도 큰 것으로 관찰되었다.

<105>

<106> [비교예 3]

<107> 비교예 3은 상기 실험예와 다른 조건은 동일하게 하되, 기판온도 550℃ 조건에서 30분간 셀렌화 열처리를 수행하였다. 다시 말해, 상기 실험예와 비교하여, 온도 조건은 동일하나, 상대적으로 짧은 시간 동안 열처리를 하였다.

<108> 비교예 3에 따라 제조된 Cu-Se 박막의 표면 SEM 이미지를 도 7a에 나타내었고, 측단면 SEM 이미지를 도 7b에 나타내었다.

<109> 도 7a 및 도 7b에 따르면, 입자성장이 주로 표면 측에 치우쳐 일어났으며, 전체적으로 조직이 치밀하지 못하고 크고 작은 기공들이 다수 관찰되었다.

<110>

<111> 상기 비교예 1 내지 비교예 3에 따라 제조된 Cu-Se 박막의 표면 및 내부 구조의 특성을 살펴보면, 상기 실험예에 따라 제조된 Cu-Se 박막과 달리 입자성장이 충분히 이루어지지 않거나 조직이 상대적으로 치밀하지 못하여 기공이 많이 발생한 것을 확인할 수 있었다. 따라서 본 발명의 박막 제조방법의 마지막 단계인 셀렌화

열처리에서 온도와 시간 조건을 바람직한 범위로 제어하는 것이 박막의 구조를 결정하는데 중요한 요소가 됨을 알 수 있었다.

<112>

<113>

이상 본 발명을 바람직한 실시예에 대해서 설명하였으나, 본 발명은 상술한 특정 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 그 기술적 사상을 벗어나지 않고 다양하게 변형 실시할 수 있을 것이다. 따라서 본 발명의 권리범위는 특정 실시예가 아니라, 첨부된 특허청구범위에 의해 정해지는 것으로 해석되어야 한다.

【청구의 범위】**【청구항 1】**

Cu-Se 이성분계 나노입자 및 In 나노입자를 제조하는 단계(단계 a);

상기 Cu-Se 이성분계 나노입자, 용매 및 바인더를 혼합하여 Cu-Se 이성분계 나노입자 포함 슬러리를 제조하고, 상기 In 나노입자, 용매 및 바인더를 혼합하여 In 나노입자 포함 슬러리를 제조하는 단계(단계 b);

상기 Cu-Se 이성분계 나노입자 포함 슬러리 및 상기 In 나노입자 포함 슬러리를 기판 상에 순서에 관계없이 교대로 코팅하여 복수개의 층이 적층된 박막을 형성하는 단계(단계 c); 및

상기 형성된 박막에 열처리하는 단계(단계 d)를 포함하는 Cu-Se 이성분계 나노입자 플렉스를 이용한 CI(G)S계 박막의 제조방법.

【청구항 2】

청구항 1에 있어서,

상기 단계 a는,

저온 콜로이달 방법, 용매열 합성법, 마이크로웨이브 및 초음파 합성법 중 어느 하나에 의하는 것을 특징으로 하는 Cu-Se 이성분계 나노입자 플렉스를 이용하는 CI(G)S계 박막의 제조방법.

【청구항 3】

청구항 1에 있어서,

상기 용매는,

알코올계 용매인 것을 특징으로 하는 Cu-Se 이성분계 나노입자 플렉스를 이용하는 CI(G)S계 박막의 제조방법.

【청구항 4】

청구항 3에 있어서,

상기 알코올계 용매는,

에탄올, 메탄올, 펜탄올, 프로판올 및 부탄올로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 하는 Cu-Se 이성분계 나노입자 플렉스를 이용하는 CI(G)S계 박막의 제조방법.

【청구항 5】

청구항 1에 있어서,

상기 바인더는,

에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 에틸셀룰로오스, 폴리비닐피롤리돈, 에틸렌디아민, 모노에탄올아민, 디에탄올아민 및 트리에탄올아민 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 Cu-Se 이성분계 나노입자 플렉스를 이용하는 CI(G)S계 박막의 제조 방법.

【청구항 6】

청구항 1에 있어서,

상기 단계 b는,

상기 슬러리 성분이 혼합 및 분산되도록 초음파 처리하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 Cu-Se 이성분계 나노입자 플렉스를 이용하는 CI(G)S계 박막의 제조방법.

【청구항 7】

청구항 1에 있어서,

상기 단계 c는,

비진공 코팅법에 의하는 것을 특징으로 하는 Cu-Se 이성분계 나노입자 플렉스를 이용하는 CI(G)S계 박막의 제조방법.

【청구항 8】

청구항 7에 있어서,

상기 비진공 코팅법은,

스프레이법, 초음파 스프레이법, 스핀코팅법, 닥터블레이드법, 스크린 인쇄법 및 잉크젯 프린팅법 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 Cu-Se 이성분계 나노입자 플렉스를 이용하는 CI(G)S계 박막의 제조방법.

【청구항 9】

청구항 1에 있어서,

상기 단계 c는,

상기 복수개의 층이 적층된 박막 형성시 각층의 코팅 후에 건조하는 단계를

더 포함하는 것을 특징으로 하는 Cu-Se 이성분계 나노입자 플렉스를 이용하는 CI(G)S계 박막의 제조방법.

【청구항 10】

청구항 1에 있어서,
상기 복수개의 층이 적층된 박막은,
2 또는 3개의 층이 적층된 박막인 것을 특징으로 하는 Cu-Se 이성분계 나노입자 플렉스를 이용하는 CI(G)S계 박막의 제조방법.

【청구항 11】

청구항 1에 있어서,
상기 단계 d는,
셀레늄 증기를 공급하면서 열처리하는 것을 특징으로 하는 Cu-Se 이성분계 나노입자 플렉스를 이용하는 CI(G)S계 박막의 제조방법.

【청구항 12】

청구항 11에 있어서,
상기 열처리는,
기판의 온도 520 내지 550℃의 범위에서, 60분 내지 90분 동안 수행하는 것을 특징으로 하는 Cu-Se 이성분계 나노입자 플렉스를 이용하는 CI(G)S계 박막의 제조방법.

【청구항 13】

청구항 1에 있어서,
상기 In 나노입자를 포함하는 슬러리는,
Ga 나노입자를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 Cu-Se 이성분계 나노입자 플렉스를 이용하는 CI(G)S계 박막의 제조방법.

【청구항 14】

Cu-Se 이성분계 나노입자를 포함하는 슬러리를 이용하여 코팅된 박막 및 In 나노입자를 포함하는 슬러리가 순서에 관계없이 교대로 적층된 복수 개의 층으로 이루어진 것을 특징으로 하는 Cu-Se 이성분계 나노입자 플렉스를 이용하는 CI(G)S

계 박막.

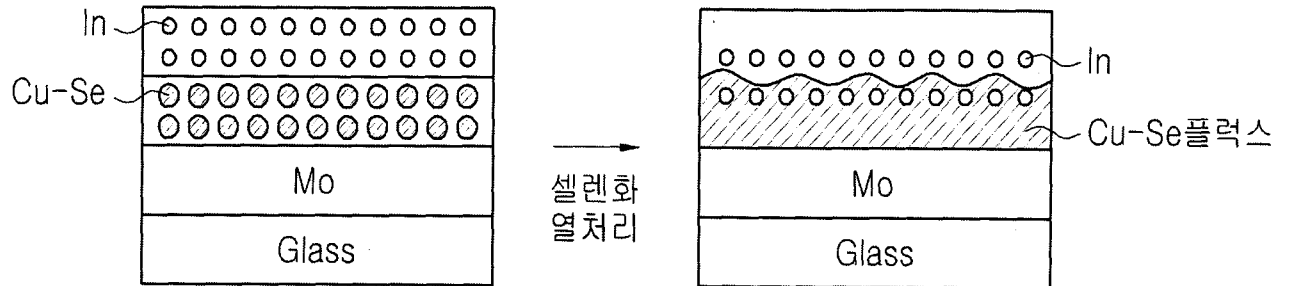
【청구항 15】

CI(G)S계 박막을 광흡수층으로 이용하는 태양전지로서,

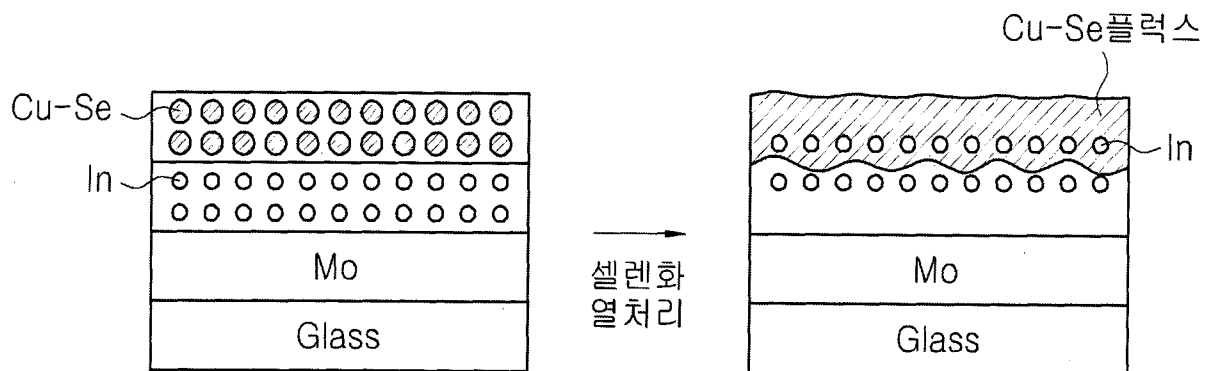
상기 CI(G)S계 박막은, Cu-Se 이성분계 나노입자를 포함하는 슬러리를 이용하여 코팅된 박막 및 In 나노입자를 포함하는 슬러리가 순서에 관계없이 교대로 적층된 복수 개의 층으로 이루어진 CI(G)S계 박막을 포함하는 것을 특징으로 하는 태양전지.

【도면】

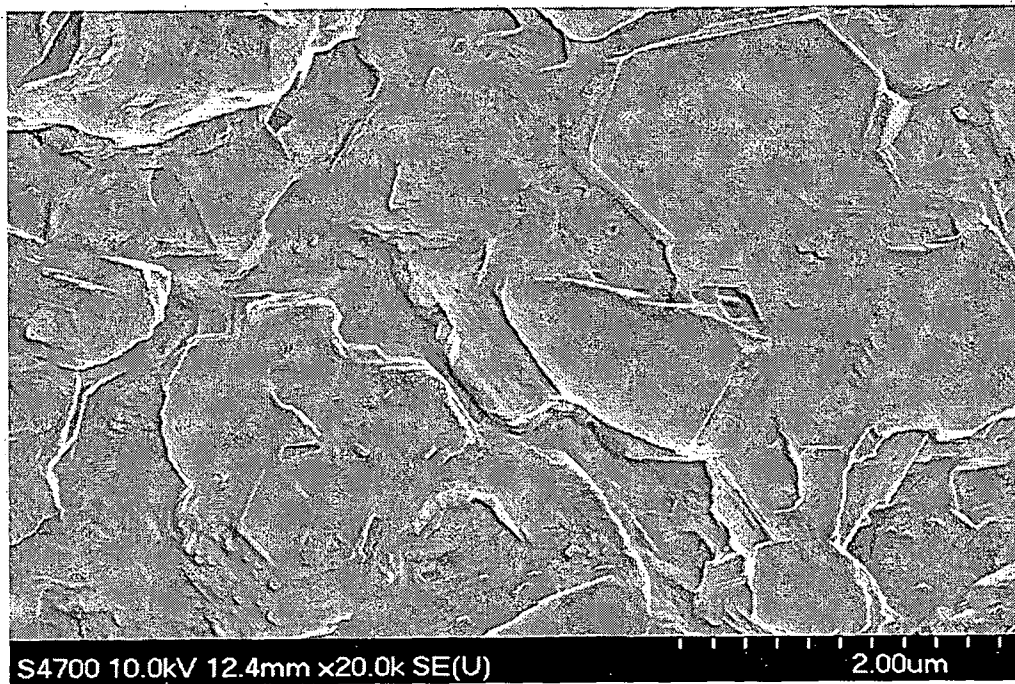
【도 1】



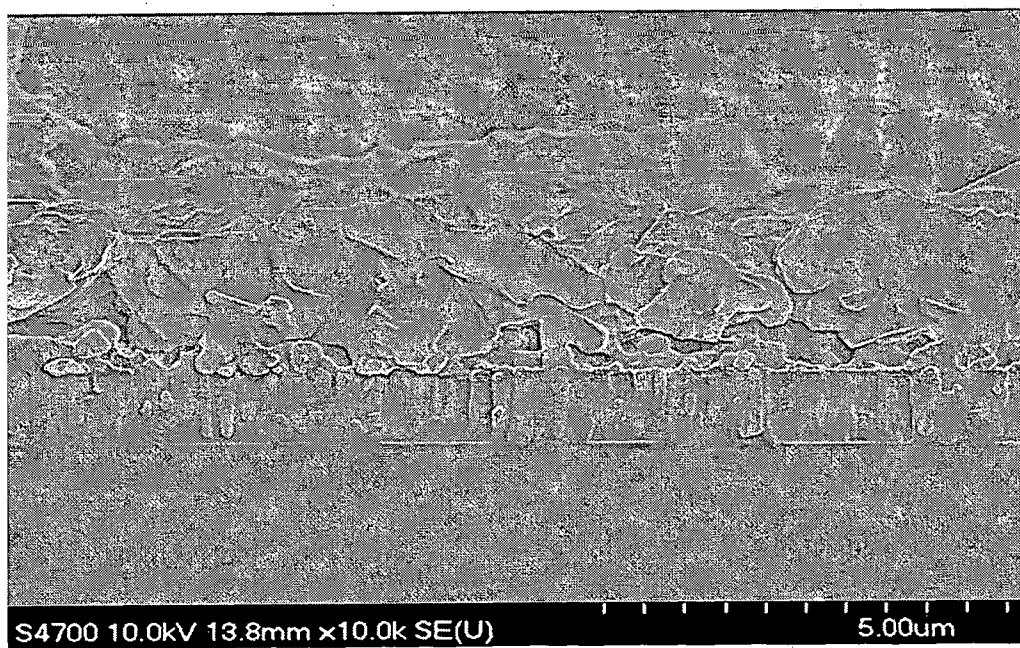
【도 2】



【도 3】

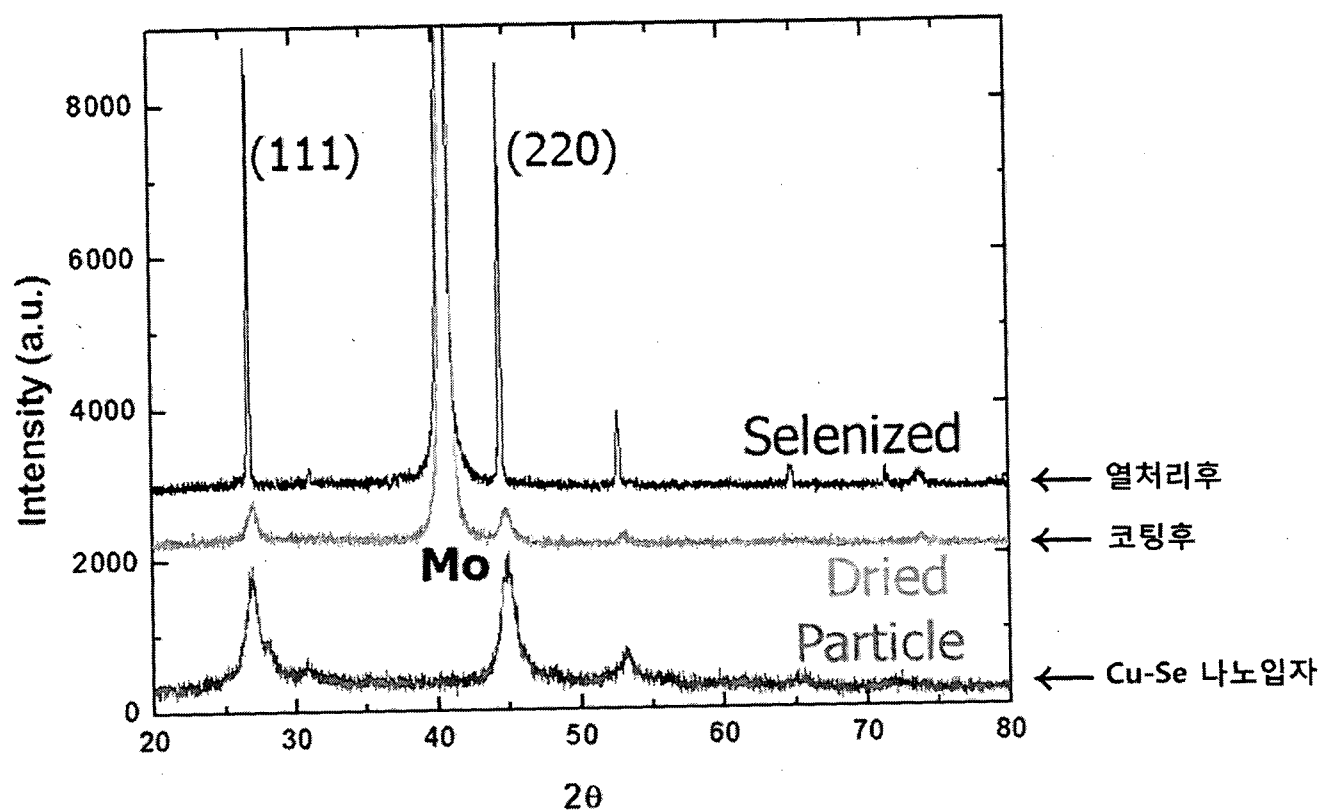


(a)

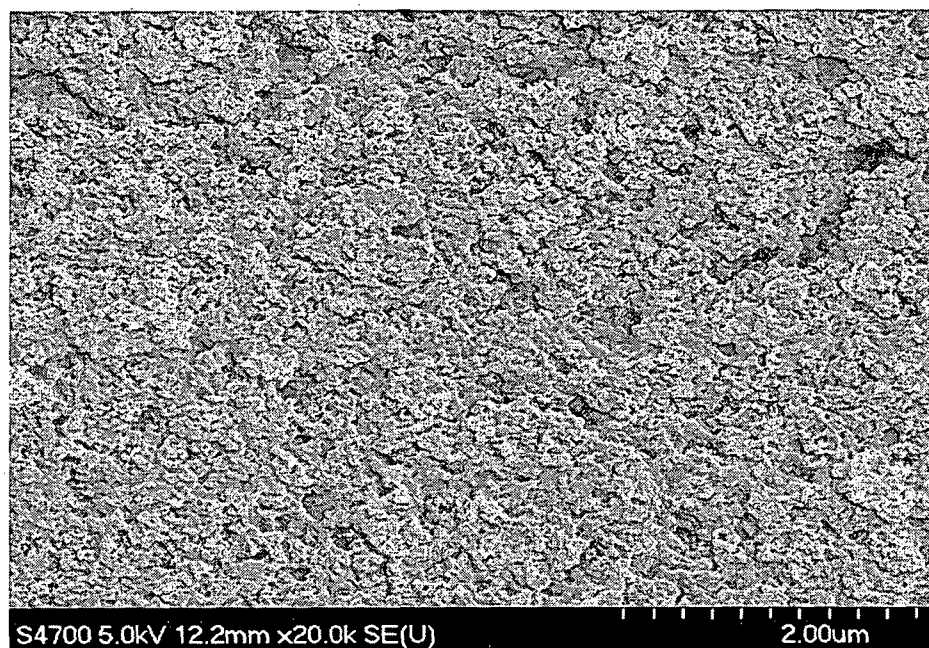


(b)

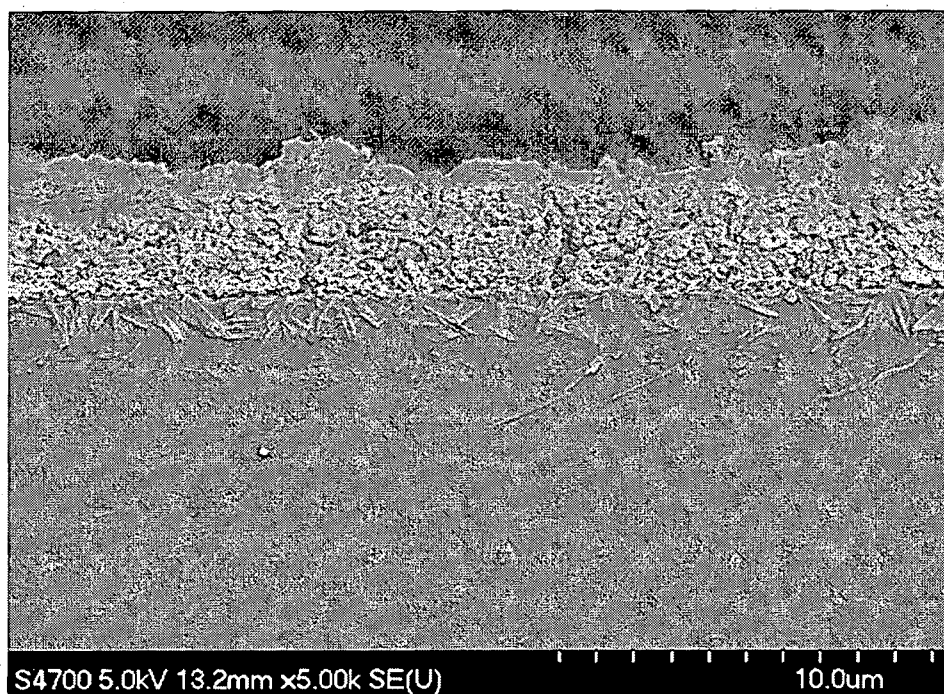
【도 4】



【도 5】

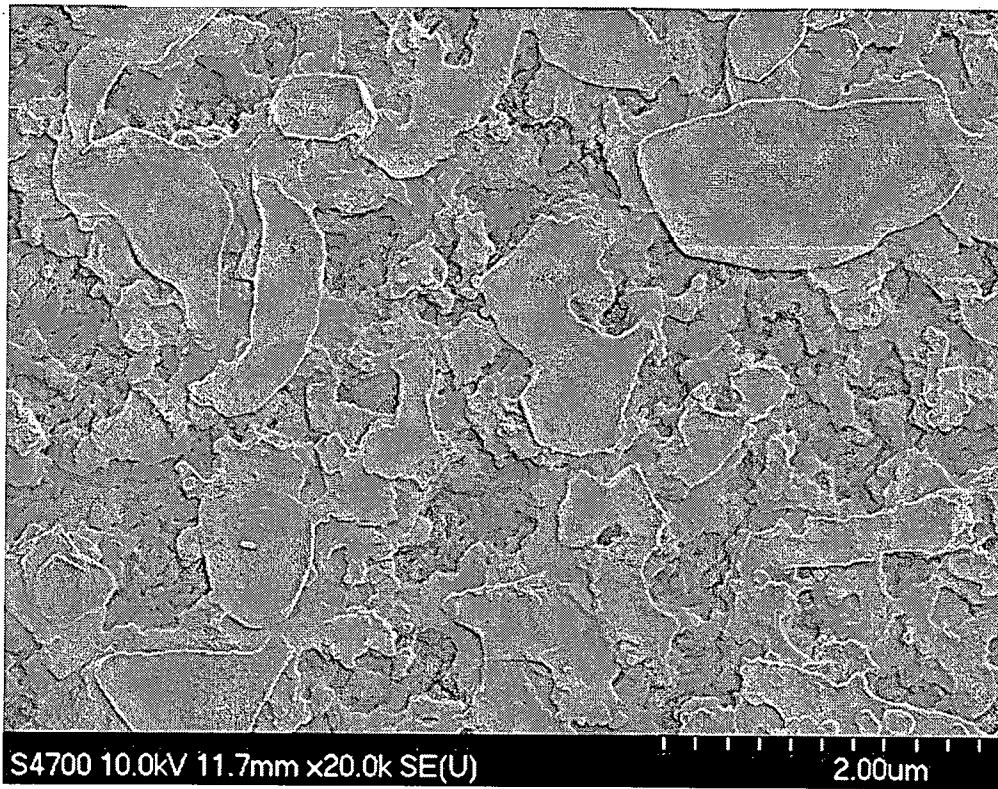


(a)

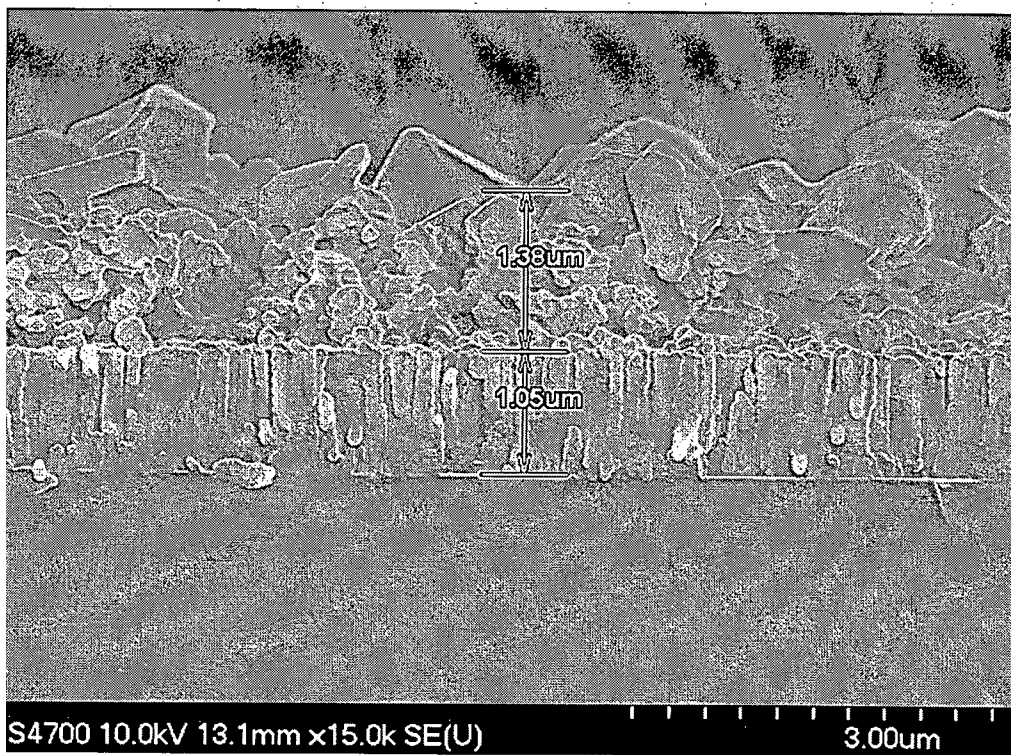


(b)

【도 6】

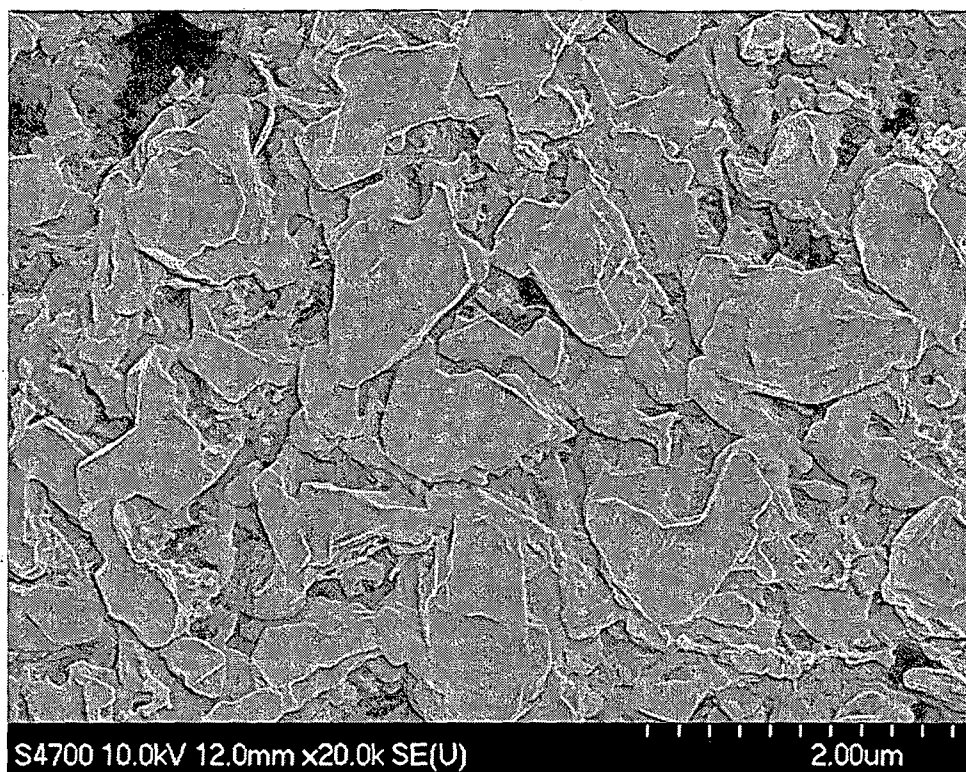


(a)

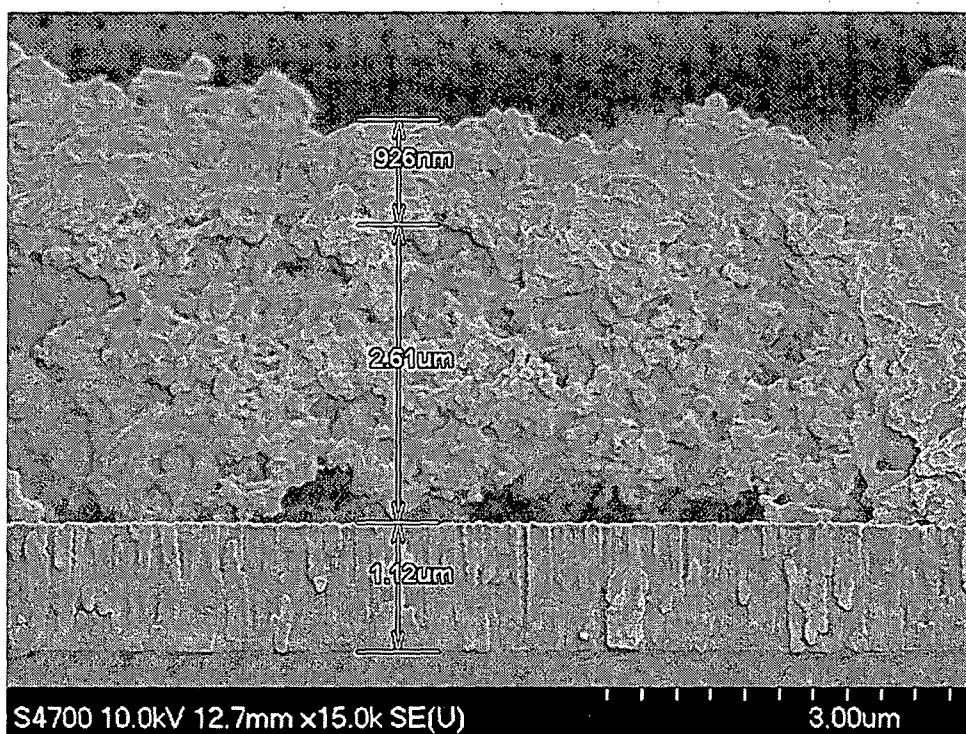


(b)

【도 7】

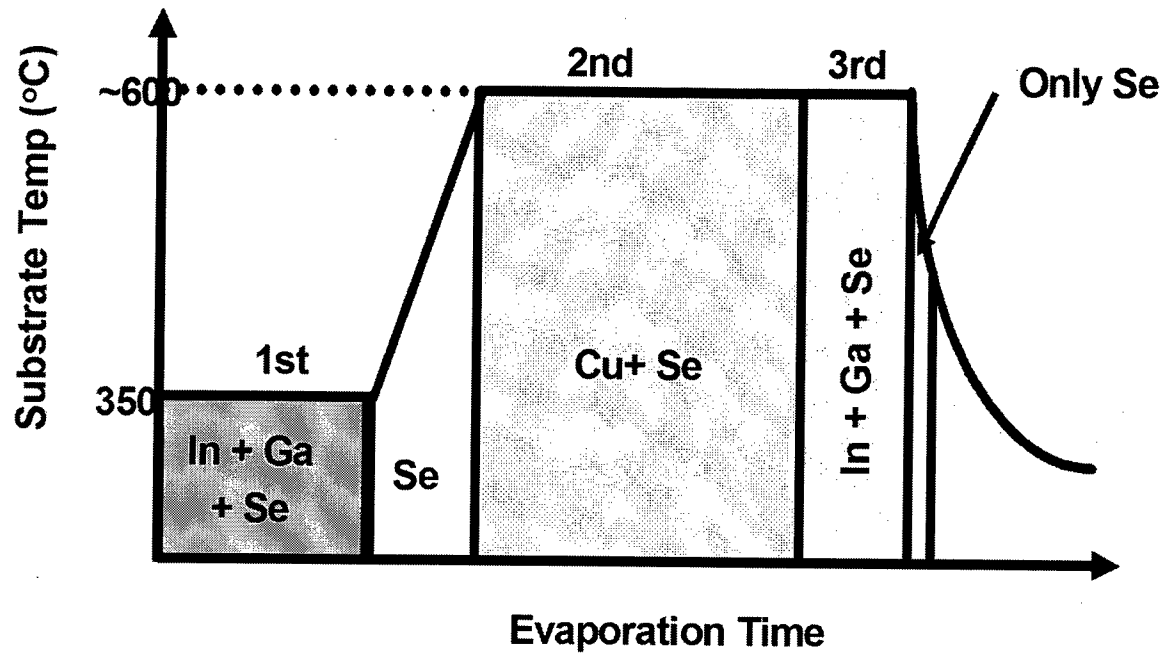


(a)



(b)

【도 8】



【도 9】

