



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년08월29일
(11) 등록번호 10-1300790
(24) 등록일자 2013년08월21일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 31/073 (2012.01) H01L 31/042 (2006.01)
H01L 31/18 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2012-0039301
(22) 출원일자 2012년04월16일
심사청구일자 2012년04월16일
(56) 선행기술조사문헌
US20120048327 A1
JP4621427 B2
JP05218475 A
KR101059072 B1

(73) 특허권자
고려대학교 산학협력단
서울 성북구 안암동5가 1
(72) 발명자
김지현
서울 강남구 역삼2동 역삼푸르지오 104동 604호
김동환
서울 서초구 반포4동 591-1 효성빌라 1-104
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
유미특허법인

전체 청구항 수 : 총 8 항

심사관 : 천대식

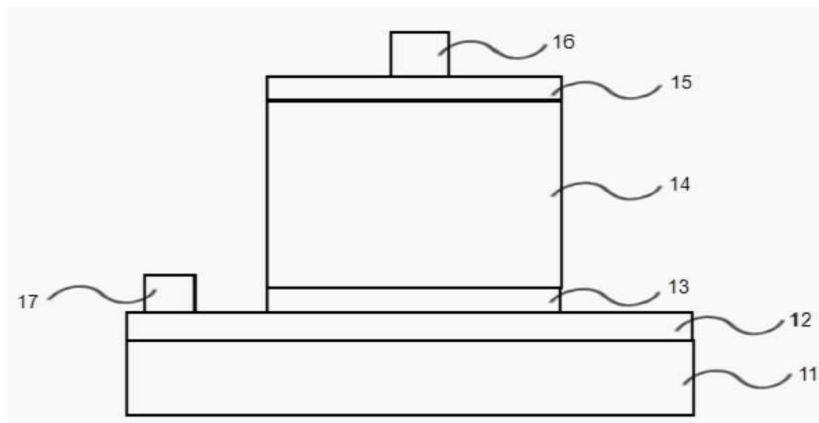
(54) 발명의 명칭 **확산방지층을 가지는 CdTe 박막 태양전지 및 이의 제조방법**

(57) 요약

본 발명은 후면전극 물질의 확산을 방지하는 확산방지층을 가지는 CdTe 박막 태양전지에 관한 것이다. 본 발명의 일 측면에 따르면, 기판 상에 증착된 투명전도 산화막; 상기 투명전도 산화막 상에 증착된 Cds 박막; 상기 Cds 박막 상에 증착된 CdTe 박막; 상기 CdTe 박막 상에 증착된 확산방지층; 및 상기 확산방지층 상에 형성된 후면전극을 포함하고, 상기 확산방지층은 그래핀 박막을 포함하는 CdTe 박막 태양전지가 제공된다.

본 발명에 따른 CdTe 박막 태양전지는, CdTe와 후면전극 사이에 형성된 그래핀 박막을 포함하는 확산방지층에 의해 후면전극 물질의 확산을 방지하여 태양전지의 성능 안정성이 향상될 수 있다. 그리고, 추가적인 CdTe 박막 태양전지의 공정 조건 변경 없이 저렴한 가격으로 우수한 성질의 그래핀 박막을 증착시킬 수 있기 때문에 비용 면에서 장점이 있다. 또한, 그래핀은 우수한 기계적 강도를 가지는 2차원의 탄소구조체이기 때문에, 그래핀 박막은 조도(roughness)가 큰 CdTe 박막 상에서도 끊어지지 않고 원래의 형태를 유지하여, 안정적인 후면전극을 형성할 수 있다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

정영훈

서울 성북구 안암동5가 101-82

천승주

서울 성북구 종암동 125-62

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 20093020010060-13-1-000

부처명 한국에너지기술평가원

연구사업명 신재생에너지기술개발사업

연구과제명 고효율 CdTe 태양전지의 신공정 개발

주관기관 고려대학교 산학협력단

연구기간 2011.04.01~2012.03.31

특허청구의 범위

청구항 1

기판 상에 증착된 투명전도 산화막;
상기 투명전도 산화막 상에 증착된 Cds 박막;
상기 Cds 박막 상에 증착된 CdTe 박막;
상기 CdTe 박막 상에 증착된 확산방지층; 및
상기 확산방지층 상에 형성된 후면전극;
을 포함하고, 상기 확산방지층은 그래핀 박막을 포함하는 CdTe 박막 태양전지.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 확산방지층은 1 내지 10 겹의 그래핀 박막을 포함하는 CdTe 박막 태양전지.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 그래핀 박막은 1겹의 두께가 0.2 내지 0.4nm인 CdTe 박막 태양전지.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 그래핀 박막은 화학 기상 성장법(CVD)에 의해 성장시킨 것인 CdTe 박막 태양전지.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 후면전극은 구리를 포함하여 형성되는 CdTe 박막 태양전지.

청구항 6

제5항에 있어서, 상기 후면전극은 Cu-Au로 형성되는 CdTe 박막 태양전지.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 Cds 박막은 화학적 용액성장법(chemical bath deposition, CBD), 상기 CdTe 박막은 근접 승화법(Close Spaced sublimation, CSS)을 사용하여 증착된 CdTe 박막 태양전지.

청구항 8

기판 상에 투명전도 산화막을 증착하는 단계;
상기 투명전도 산화막 상에 Cds 박막을 증착하는 단계;
상기 Cds 박막 상에 CdTe 박막을 증착하는 단계;
상기 CdTe 박막 상에 확산방지층을 증착하는 단계; 및
상기 확산방지층 상에 후면전극을 형성하는 단계;
를 포함하고, 상기 확산방지층은 그래핀 박막을 포함하는 CdTe 박막 태양전지의 제조방법.

명 세 서

기술분야

본 발명은 CdTe 박막 태양전지에 관한 것으로, 더욱 구체적으로는 후면전극 물질의 확산을 방지하는 확산방지층을 가지는 CdTe 박막 태양전지에 관한 것이다.

[0001]

배경 기술

- [0002] 태양전지는 반도체의 성질을 이용하여 빛 에너지를 전기 에너지로 변환시키는 원리를 이용하는 전지이다. 이러한 태양전지는 P(Positive)형 반도체와 N(Negative)형 반도체를 접합시킨 PN 접합 구조를 가지고 있으며, 태양전지에 태양광이 입사되면, 입사된 태양광이 가지고 있는 에너지에 의해 상기 반도체 내에서 정공과 전자가 발생하고, PN접합에서 발생한 전기장에 의해서 상기 정공(+)는 P형 반도체 쪽으로 이동하고 상기 전자(-)는 N형 반도체 쪽으로 이동하게 되어 전위가 발생하게 됨으로써 전력을 생산할 수 있게 된다.
- [0003] 한편, 태양전지는 박막형 태양전지와 기판형 태양전지로 구분될 수 있다. 박막형 태양전지는 유리 등과 같은 기판 상에 박막의 형태로 반도체를 형성하여 태양전지를 제조한 것이고, 기판형 태양전지는 실리콘과 같은 반도체 물질 자체를 기판으로 이용하여 태양전지를 제조한 것이다.
- [0004] 기판형 태양전지는 상기 박막형 태양전지에 비하여 효율이 다소 우수하기는 하지만, 공정상 두께를 최소화하는데 한계가 있고 고가의 반도체 기판을 사용하기 때문에 제조비용이 상승되는 단점이 있다. 반면, 박막형 태양전지는 상기 기판형 태양전지에 비하여 효율이 다소 떨어지기는 하나, 얇은 두께로 제조가 가능하고 저가의 재료를 이용할 수 있어 제조비용이 감소되어 태양전지의 대량생산에 적합하다는 장점이 있다.
- [0005] 상술한 박막형 태양전지 중 CdTe 박막 태양전지는 일반적으로 p+/p-CdTe/n-CdS/투명전도 산화막/유리기판 구조를 가지고 있다. 한편, CdTe 박막 태양전지에서 광흡수층으로 사용되는 CdTe는 높은 일함수에 의해서 ohmic contact을 얻기 어려운 단점이 있었고, 이러한 문제를 해결하기 위해서 후면전극 물질로 구리(Cu)를 포함하여 왔다. 그러나, 구리는 상온에서도 확산속도가 매우 빠르기 때문에 CdTe 박막으로 확산, 투과되어 태양전지 소자의 성능을 크게 저하시키게 되는 또 다른 문제점이 발생한다.
- [0006] 따라서, 이를 해결하기 위해 CdTe 박막을 성장시킨 다음 버퍼 층을 추가로 증착하는 방법이 사용되었으나, 이러한 버퍼층을 증착하기 위해서 진공장비 등의 설치가 필요하여 추가적으로 비용이 발생하며, 증착장비의 한계와 박막의 균질성을 위해 100nm 이상의 두께로 박막을 형성하여야 하는 문제점이 있었다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0007] 본 발명은 후면전극 물질의 확산을 막는 확산방지층을 가지는 CdTe 박막 태양전지를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0008] 본 발명의 일 측면에 따르면, 기판 상에 증착된 투명전도 산화막; 상기 투명전도 산화막 상에 증착된 CdS 박막; 상기 CdS 박막 상에 증착된 CdTe 박막; 상기 CdTe 박막 상에 증착된 확산방지층; 및 상기 확산방지층 상에 형성된 후면전극을 포함하고, 상기 확산방지층은 그래핀 박막을 포함하는 CdTe 박막 태양전지가 제공된다.
- [0009] 상기에서, 확산방지층은 1 내지 10 겹의 그래핀 박막을 포함할 수 있다.
- [0010] 여기서, 그래핀 박막은 1겹의 두께가 0.2 내지 0.4nm일 수 있다.
- [0011] 그리고, 상기 그래핀 박막은 화학 기상 성장법(CVD)에 의해 성장시킨 것일 수 있다.
- [0012] 또한, 상기 후면전극은 구리를 포함하여 형성될 수 있고, 여기에서 후면전극은 Cu-Au로 형성될 수 있다.
- [0013] 그리고, 상기 CdS 박막은 화학적 용액성장법(chemical bath deposition, CBD), 상기 CdTe 박막은 근접승화법(Close Spaced sublimation, CSS)을 사용하여 증착될 수 있다.
- [0014] 본 발명의 다른 측면에 따르면, 기판 상에 투명전도 산화막을 증착하는 단계; 상기 투명전도 산화막 상에 CdS 박막을 증착하는 단계; 상기 CdS 박막 상에 CdTe 박막을 증착하는 단계; 상기 CdTe 박막 상에 확산방지층을 증착하는 단계; 및 상기 확산방지층 상에 후면전극을 형성하는 단계를 포함하고, 상기 확산방지층은 그래핀 박막을 포함하는 CdTe 박막 태양전지의 제조방법이 제공된다.

발명의 효과

- [0015] 본 발명에 따른 CdTe 박막 태양전지는, CdTe와 후면전극 사이에 형성된 그래핀 박막을 포함하는 확산방지층에 의해 후면전극 물질의 확산을 방지하여 태양전지의 성능 안정성이 향상될 수 있다. 그리고, 추가적인 CdTe 박막

태양전지의 공정 조건 변경 없이 저렴한 가격으로 우수한 성질의 그래핀 박막을 증착시킬 수 있기 때문에 비용 면에서 장점이 있다. 또한, 그래핀은 우수한 기계적 강도를 가지는 2차원의 탄소구조체이기 때문에, 그래핀 박막은 조도(roughness)가 큰 CdTe 박막 상에서도 끊어지지 않고 원래의 형태를 유지하여, 안정적인 후면전극을 형성할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0016] 도 1은, 확산방지층이 형성된 CdTe 박막 태양전지의 개요도이다.

도 2는, Si 기판 위에 3겹의 그래핀을 형성한 후 Cu를 증착시킨 뒤, 600℃ 에서 1분간 열처리한 구조의 SEM 사진이다.

도 3은, Si 기판 위에 Cu를 증착 시킨 뒤, 600℃에서 1분간 열처리한 구조의 SEM 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0017] 본 발명은 다양한 변환을 가할 수 있고 여러 가지 실시예를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 상세한 설명에 상세하게 설명하고자 한다. 그러나, 이는 본 발명을 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변환, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다. 본 발명을 설명함에 있어서 관련된 공지 기술에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 흐릴 수 있다고 판단되는 경우 그 상세한 설명을 생략한다.

[0018] 본 발명의 일 측면에 따르면, 기판 상에 증착된 투명전도 산화막; 상기 투명전도 산화막 상에 증착된 CdS 박막; 상기 CdS 박막 상에 증착된 CdTe 박막; 상기 CdTe 박막 상에 증착된 확산방지층; 및 상기 확산방지층 상에 형성된 후면전극을 포함하고, 상기 확산방지층은 그래핀 박막을 포함하는 CdTe 박막 태양전지가 제공된다.

[0019] 이하, 본 발명의 구현예에 따른 CdTe 박막 태양전지 및 이의 제조방법에 대하여 상세히 설명한다.

[0020] 본 발명에 따른 CdTe 박막 태양전지는, 기판 상에 증착된 투명전도 산화막; 상기 투명전도 산화막 상에 증착된 CdS 박막; 상기 CdS 박막 상에 증착된 CdTe 박막; 상기 CdTe 박막 상에 증착된 확산방지층; 및 상기 확산방지층 상에 형성된 후면전극을 포함하고, 상기 확산방지층은 그래핀 박막을 포함한다.

[0021] 특별히 제한되지는 아니하나, 상기에서 기판으로는 투명기판으로 소다석회 유리(SLG), 퀴츠(Quartz) 기판 등이 사용될 수 있으며, ITO나 FTO 등의 투명전도 산화막의 증착에는 화학증착법(CVD), 스퍼터링(sputtering) 등의 통상적 방법들이 사용될 수 있다.

[0022] 또한, 상기 CdTe 박막은 근접승화법(Close Spaced sublimation, CSS), 프린트 스크린(Print screen), 또는 스퍼터링(sputtering) 방법 등을 사용하여 증착될 수 있고, 상기 Cds 박막은 화학적 용액성장법(chemical bath deposition, CBD), 스퍼터링(sputtering) 방법 등을 사용하여 증착될 수 있다.

[0023] 한편, 상기에서 확산방지층은, CdTe와 후면전극 사이에 형성된 그래핀 박막을 포함하기 때문에 태양전지에 있어 후면전극 물질이 CdTe 박막으로 확산되는 것을 막을 수 있다. 그래핀 박막은 태양전지에 있어 후면전극 물질이 CdTe 박막으로 확산되는 것을 방지함으로써, 광여기된 캐리어들의 손실을 최소화하여 태양전지의 효율을 향상시킬 수 있으며, 소자의 셉트(shunt)를 방지할 수 있다.

[0024] 여기에서, 확산방지층은 1 내지 10 겹의 그래핀 박막을 포함할 수 있고, 바람직하게는 3 내지 10겹의 그래핀 박막을 포함할 수 있다. 이는 그래핀 박막이 1 내지 10겹일 경우, 저항이 적당히 낮아져 확산방지 효과가 우수하고 그래핀 박막 형성 시간도 과도하지 아니한 정도이기 때문이다.

[0025] 또한, 상기 그래핀 박막은 1겹의 두께가 0.2 내지 0.4nm일 수 있다.

[0026] 상기과 같이, 수 겹의 그래핀 박막이 확산방지층으로 형성되는 경우에도 그 두께가 매우 얇기 때문에 태양전지 소자의 성능에 대한 영향을 최소화 할 수 있다.

[0027] 아울러, 상기 그래핀 박막은 화학 기상 성장법(CVD)에 의해 성장시킨 것일 수 있다. 즉, 대면적의 일정한 두께의 그래핀 박막을 CVD 법을 이용하여 얻을 수 있고, 성장된 대면적 그래핀 박막을 CdTe 박막 위로 옮길 수 있다. 우선, 금속 foil, 일반적으로 Cu 또는 Ni foil, 을 CVD에 넣고 메탄 가스, 수소 가스 등을 투입시키면서 열을 가해주면 그래핀을 성장시킬 수 있다. 상기과 같이 CVD 방법으로 Cu foil 또는 Ni foil 상에 성장시킨 1겹의 그래핀을 PMMA를 이용해 감싸준 후(PMMA/Graphene/금속 foil 구조), 상기 그래핀을 적당한 크기로 절단한다.

다음으로 절단된 그래핀을 암모니아 퍼서페이트(ammonia persulfate) 용액을 이용하여 금속 foil을 제거한다. 그 후, PMMA/Graphene 구조를 유리 기판 상에 올려놓은 뒤, 아세톤으로 PMMA를 제거하여 CdTe 박막 위에 그래핀 박막을 형성할 수 있다.

[0028] 또한, 상기 후면전극은 구리를 포함하여 형성될 수 있다. 후면전극은 금속들을 그 구성물질로 하는데, CdTe 박막 태양전지에서 광흡수층으로 사용되는 CdTe 박막은 높은 일함수에 의해서 ohmic contact을 얻기 어려운 단점이 있었고, 이 문제를 해결하기 위해서 후면전극 물질로 구리(Cu)를 포함하는 것이 일반적이다. 이러한 후면전극은 화학기상증착법 또는 열증착법 등을 사용하여 증착할 수 있다. 여기에서 후면전극은 Cu-Au 등으로 형성될 수 있다.

[0029] 도 1은, 본 발명의 일 실시예에 따른 확산방지층이 형성된 CdTe 박막 태양전지의 개요도이다. 도 1에서 볼 수 있듯이, 확산방지층이 형성된 CdTe 박막 태양전지는 p+/p-CdTe/n-CdS/투명전도 산화막/유리기판 구조를 가질 수 있다. 즉, 기판(11), 투명전도 산화막(12), CdS 박막(13), CdTe 박막(14), 확산방지층(15) 및 후면전극(16)이 순차적으로 형성되어 있는 구조, 및 기판(11)의 일측에 형성된 전면전극(17)으로 구성될 수 있다.

[0030] 본 발명의 다른 측면에 따르면, 기판 상에 투명전도 산화막을 증착하는 단계; 상기 투명전도 산화막 상에 CdS 박막을 증착하는 단계; 상기 CdS 박막 상에 CdTe 박막을 증착하는 단계; 상기 CdTe 박막 상에 확산방지층을 증착하는 단계; 및 상기 확산방지층 상에 후면전극을 형성하는 단계를 포함하고, 상기 확산방지층은 그래핀 박막을 포함하는 CdTe 박막 태양전지의 제조방법이 제공된다. 구체적인 제조공정은 하기와 같다.

[0031] 유리기판 상에 ITO, FTO 등을 CVD 또는 스퍼터링(sputtering) 방법을 이용해 증착하여 투명전도 산화막을 형성한다. 다음으로, 상기 투명전도 산화막 상에 광 투과층으로 사용되는 CdS 박막을 CBD(Chemical Bath Deposition) 또는 스퍼터링(sputtering) 방법을 이용하여 증착시킨다. 그 후, 상기 CdS 박막 상에 광 흡수층으로 사용되는 CdTe 박막을 근접승화법(CSS, Close Spaced Sublimation), 프린트 스크린(print-screen), 또는 스퍼터링(sputtering) 방법을 이용하여 증착한다. 상기과 같이 형성된 CdTe 박막을 CdCl₂처리, 및 열처리를 행한 후, NP Etching을 수행한다. 그 후, 그래핀 박막을 CdTe 박막 상에 올려주고, Cu/Au, 또는 Cu 도핑된 carbon paste를 이용하여 후면 전극을 형성하여 확산방지층을 가지는 CdTe 박막 태양전지를 제조할 수 있다.

[0032] 본 발명에 따른 CdTe 박막 태양전지는, CdTe와 후면전극 사이에 형성된 그래핀 박막을 포함하는 확산방지층에 의해 후면전극 물질의 확산을 방지하여 태양전지의 성능 안정성이 향상될 수 있고, 추가적인 CdTe 박막 태양전지의 공정 조건 변경 없이 저렴한 가격으로 우수한 성질의 그래핀 박막을 증착시킬 수 있기 때문에 비용 면에서 장점이 있다. 또한, 그래핀은 우수한 기계적 강도를 가지는 2차원의 탄소구조체이기 때문에, 그래핀 박막은 조도(roughness)가 큰 CdTe 박막 상에서도 끊어지지 않고 원래의 형태를 유지하여, 안정적인 후면전극을 형성할 수 있다.

[0033] 이하, 본 발명의 바람직한 실시예를 첨부도면을 참조하여 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이들 실시예는 오로지 본 발명을 예시하기 위한 것으로서, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되는 것으로 해석되지는 않는다 할 것이다

[0034] 실시예 : CdTe 박막 태양전지의 제조

[0035] 하기 공정을 통해 도 1과 같은 구조의 CdTe 박막 태양전지를 제조하였다.

[0036] 켈츠 글라스 상에 ITO를 CVD 방법을 이용해 증착하여 투명전도 산화막을 형성하였다. 다음으로, 상기 투명전도 산화막 상에 광 투과층으로 사용되는 CdS 박막을 CBD(Chemical Bath Deposition) 방법을 이용하여 증착시켰다. 그 후, 상기 CdS 박막 상에 광 흡수층으로 사용되는 CdTe 박막을 CSS 방법을 이용하여 증착시켰다. 상기과 같이 형성된 CdTe 박막을 CdCl₂ 처리, 및 열처리를 행한 후, NP Etching을 수행하였다.

[0037] 한편, 하기와 같이 그래핀 박막을 성장시켰다. 우선, Cu foil을 CVD에 넣고 메탄 가스와 수소 가스를 흘려주면서 열(~1000도)을 가해주면서 그래핀을 성장시켰다. 그 후, 상기 Cu foil 상에 형성된 그래핀을 PMMA를 이용하여 감싸 PMMA/Graphene/Cu foil 형태의 구조를 얻었다. 다음으로, 상기 PMMA/Graphene/Cu foil 구조를 원하는 크기로 절단한 후, 암모니아 퍼서페이트(ammonia persulfate) 용액을 이용하여 Cu foil을 제거하였다. 그 뒤, PMMA/Graphene 구조를 기판 상으로 옮긴 뒤 아세톤으로 PMMA를 제거하여 그래핀 박막을 형성한다. 상기 공정을

3번 반복하여 3 겹의 그래핀 박막을 얻을 수 있었다.

[0038] 상기 제조된 그래핀 박막을 상기 CdTe 박막 상에 올려주고, Cu/Au를 이용하여 후면 전극을 형성하여 확산방지층을 가지는 CdTe 박막 태양전지를 제조하였다.

[0039] 실험예

[0040] 본 발명에 따른 확산방지층의 확산방지 효과를 확인하기 위해서, Si 기판 위에 3겹의 그래핀 박막을 형성한 다음, Cu를 100nm 증착하였다. 다음으로, 상기 구조를 600℃에서 1분간 열처리를 한 후, 도 2와 같은 사진을 얻을 수 있었다.

[0041] 한편, 상기와 같은 그래핀 박막 형성 없이 Si 기판 위에 Cu를 100nm 증착한 후, 600℃에서 1분간 열처리를 한 경우는, 도 3과 같은 사진을 얻을 수 있었다.

[0042] 도 3에서 볼 수 있듯이, 그래핀 박막 형성이 없는 Si 기판의 경우는 Cu가 Si 기판으로 침투되어 없어진 것을 알 수 있었다. 반면, 도 2와 같이 그래핀 박막의 형성이 있는 경우에는 열처리 후에도 Cu가 Si쪽으로 확산되지 아니한 것을 관찰 할 수 있었다. 이를 통해 그래핀 박막이 금속의 확산방지 역할을 하는 것을 알 수 있었다.

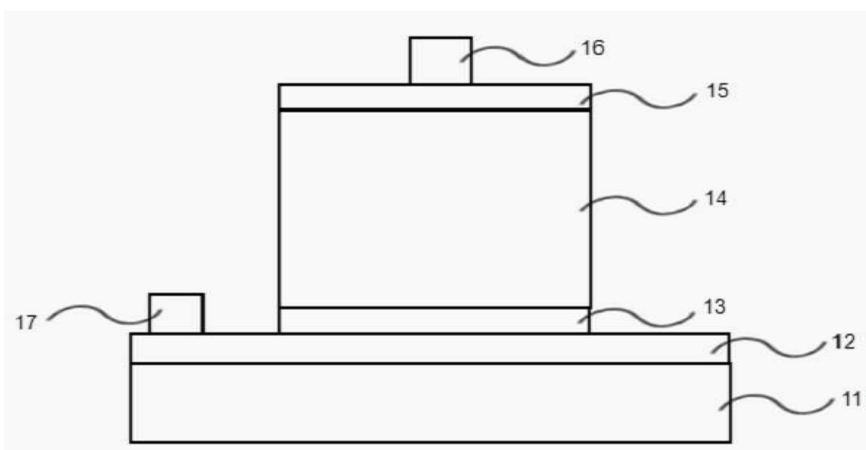
[0043] 이상으로 본 발명 내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서, 이러한 구체적 기술은 단지 바람직한 실시 양태일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다. 따라서 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항들과 그것들의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.

부호의 설명

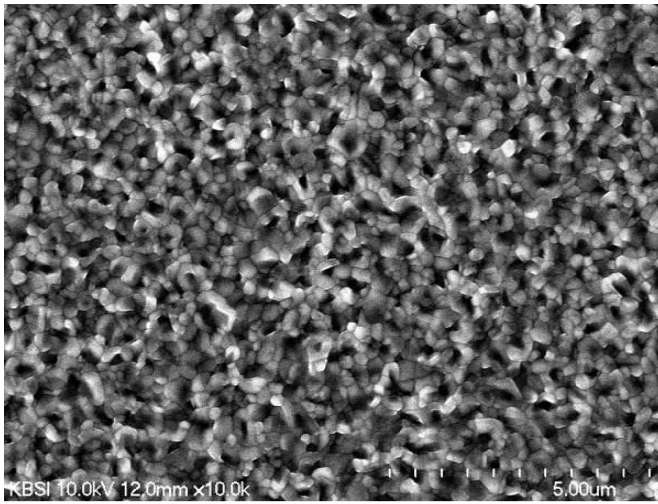
- [0044] 11: 기판
12: 투명전도 산화막
13: CdS 박막
14: CdTe 박막
15: 그래핀 박막
16: 후면전극
17: 전면전극

도면

도면1



도면2



도면3

