(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2014 년 3 월 20 일 (20.03.2014)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호
WO 2014/042319 A1

(51) 국제특허분류:
H01L 31/0749 (2012.01) *H01L 31/0216* (2006.01)
H01L 31/042 (2006.01) *H01L 31/18* (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2012/011452

(22) 국제출원일: 2012 년 12 월 26 일 (26.12.2012)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2012-0102728 2012 년 9 월 17 일 (17.09.2012) KR
10-2012-0103120 2012 년 9 월 18 일 (18.09.2012) KR
10-2012-0107171 2012 년 9 월 26 일 (26.09.2012) KR

(71) 출원인: **한국생산기술연구원 (KOREA INSTITUTE OF INDUSTRIAL TECHNOLOGY)** [KR/KR]; 331-822 충청남도 천안시 서북구 입장면 양대기로 길 89, Chungcheongnam-do (KR).

(72) 발명자: **김태원 (KIM, Tae Won)**; 506-720 광주시 광산구 산월동 첨단 6 차부영아파트 1206 동 1301 호, Gwangju (KR). **박재철 (PARK, Jae Cheol)**; 515-804 전라남도 장성군 장성읍 장안리 251-3, Jeollanam-do (KR). **김호성 (KIM, Ho Sung)**; 506-738 광주시 광산구 장덕로 137 번길 39, 110 동 1803 호 (수완동, 광주수완코오롱하늘채아파트), Gwangju (KR). **오익현 (OH, Ik Hyun)**; 500-749 광주시 북구 일곡동 819-1 번지 현대아파트 302 동 1505 호, Gwangju (KR). **이전량 (LEE, Jeon Ryang)**; 502-815 광주시 서구 쌍촌동 299-6 세광빌라 302 호, Gwangju (KR). **구보라 (KOO, Bo Ra)**; 501-150 광주시 동구 지산동 712-39, Gwangju (KR). **이승현 (LEE, Seung Hyoun)**; 503-837 광주시 남구 주월 2 동 974-213 번지, Gwangju (KR).

(74) 대리인: **조의제 (JO, Eui Je)**; 135-792 서울시 강남구 강남대로 354 혜천빌딩 1405 호, Seoul (KR).

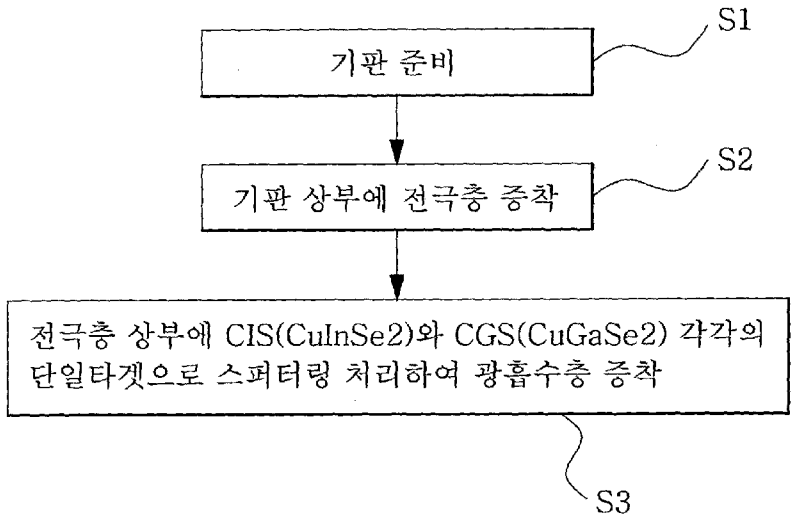
(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, 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**: CIS/CGS/CIGS THIN FILM MANUFACTURING METHOD AND SOLAR CELL MANUFACTURED BY USING SAME

(54) **발명의 명칭** : C I S/C G S/C I G S 박막 제조방법 및 이를 이용하여 제조된 태양전지



S1 ... Prepare substrate
S2 ... Deposit electrode layer on upper part of substrate
S3 ... Deposit light-absorbing layer on upper part of electrode layer by implementing sputtering process using each single target of CIS($CuInSe_2$) and CGS($CuGaSe_2$)

(57) **Abstract**: The present invention relates to a CIS/CGS/CIGS thin film manufacturing method and a solar cell manufactured by using the same. The present invention manufactures a CIS thin film, a CGS thin film, and a CIGS thin film by depositing an electrode layer on an upper part of a substrate, depositing a light-absorbing layer on an upper part of the electrode layer by implementing a sputtering process using a CIS single target containing Cu, In and Se and a CGS single target containing Cu, Ga and Se, and is capable of manufacturing a solar cell having excellent structural, optical, and electrical properties by using the same. Thus, the present invention can simplify a manufacturing process, can manufacture a thin film having various properties according to a control for an (In, Ga) combination ratio, and has the advantage of being economical and by depositing CIG, CGS, and CIGS light-absorbing layers through only one sputtering process using each single target of CIS($CuInSe_2$) and CGS($CuGaSe_2$) to manufacture the thin film.

(57) 요약서:

[다음 쪽 계속]

WO 2014/042319 A1

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

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

본 발명은 CIS/CGS/CIGS 박막 제조방법 및 이를 이용하여 제조된 태양전지에 관한 것이다. 본 발명은 기판 상부에 전극층을 증착하고, 전극층의 상부에 구리(Cu), 인듐(In) 및 셀렌(Se)을 포함하는 CIS 단일타겟과 구리(Cu), 갈륨(Ga) 및 셀렌(Se)을 포함하는 CGS 단일타겟을 스퍼터링 처리하여 광흡수층을 증착하여 CIS 박막, CGS 박막, CIGS 박막을 제조하며, 이를 이용하여 구조적, 광학적, 전기적으로 특성이 우수한 태양전지를 제조하도록 구성된다. 따라서, 본 발명은 CIS($CuInSe_2$)와 CGS($CuGaSe_2$) 각각의 단일타겟을 이용한 단 한번의 스퍼터링 공정으로 CIG 나 CGS, CIGS 광흡수층을 증착하여 박막을 제조할 수 있어 공정의 간소화뿐 아니라 (In, Ga)의 조성비 조절에 따라 다양한 특성의 박막 제조가 가능하며, 경제성 및 효율성 측면에서 매우 유리한 효과를 제공한다.

명세서

발명의 명칭: C I S/C G S/C I G S 박막 제조방법 및 이를 이용하여 제조된 태양전지

기술분야

[1] 본 발명은 CIS/CGS/CIGS 박막 제조방법 및 이를 이용하여 제조된 태양전지에 관한 것으로, 보다 상세하게는, 서로 다른 광학적 흡수계수를 가지는 CIS($CuInSe_2$)와 CGS($CuGaSe_2$)로 조성되는 각각의 단일타겟을 스퍼터링 처리하여 광흡수층을 증착함으로써, 한번의 공정으로 우수한 광학적 특성 및 결정학적으로 매우 안정적인 CIS 박막, CGS 박막, CIGS 박막 등을 제조할 수 있는 CIS/CGS/CIGS 박막 제조방법 및 이를 이용하여 제조된 태양전지에 관한 것이다.

배경기술

[2] 최근 에너지의 수요가 증가함에 따라서, 태양광 에너지를 전기에너지로 변환시키는 태양전지(solar cell)에 대한 개발이 진행되고 있다.

[3] 특히, CIGS계 박막형 태양전지는 제조단가가 낮고 태양광의 흡수에 가장 이상적인 1.04eV 정도의 에너지 밴드갭(Eg: Band-gap Energy)을 가지므로 변환효율이 높은 이점이 있어 박막형 태양전지로써 많은 연구 및 개발이 이루어지고 있다.

[4] 일반적인 CIGS계 박막 태양전지는 도 1에 도시된 바와 같은 기본 구조를 가지며, 유리, 플라스틱, 스테인리스 스틸 등으로 이루어진 기판(11), 그 위에 후면전극층(Back Contact)(12), p형 CIGS($CuInGaSe_2$)계 광흡수층(absorber layer)(13), n형 버퍼층(14), 윈도우층(15), 반사방지막층(16), 후면전극에 대한 상대전극(17)의 순서로 박막층이 순차 적층된 구조의 디바이스이다.

[5] CIGS계 박막 태양전지에 있어서, 광흡수층(13)은 빛을 흡수하여 전기 에너지를 발생시키는 부분으로 동시증발법(co-evaporation) 또는 금속전구체의 셀렌화법(two-stage process) 등의 제조방식이 가장 널리 이용된다.

[6] 동시증발법의 경우 단위 원소인 구리(Cu), 인듐(In), 갈륨(Ga) 및 셀렌(Se)을 열증발원을 이용하여 동시에 증발시켜서 전극층이 형성된 고온의 기판에 광흡수층을 형성하게 된다.

[7] 금속전구체의 셀렌화법은 2단계 공정법으로 불리기도 하는데, 전구체 증착공정 및 열처리를 하는 셀렌화(selenization) 공정을 포함하는 2단계 공정으로 이루어지며, 전극층이 형성된 기판에 스퍼터링 처리를 통해 구리(Cu), 인듐(In) 및 갈륨(Ga)으로 이루어진 전구체를 순차적으로 진공 증착한 후 고온에서 셀렌화 공정을 실시하여 상기 광흡수층을 형성하게 된다.

[8] 동시증발법은 구리, 인듐, 갈륨 및 셀렌의 재료소비가 많아 각 단위 원소들의 이용효율이 낮고, 대면적 기판에는 적용하기 어려운 문제점이 있었다.

[9] 금속전구체의 셀렌화법의 경우에는 셀렌화 공정에서 유독 기체인 셀렌화수소(H_2Se)를 사용해야 하는 점과, 셀렌(Se)의 농도가 불균일한 점 및 CIGS 박막의 조성비를 제어하기 어려운 문제점이 있었다.

[10] 또한, 금속전구체의 셀렌화법은 상기 전극층과 상기 광흡수층 간의 계면에서 구리(Cu), 인듐(In), 갈륨(Ga) 및 셀렌(Se)과 상기 전극층을 이루는 단위 원소 간의 상호확산(counter diffusion)이 발생하면서 전도띠의 배열이 달라지는 문제점이 있었고, 또한 전구체 형성과정에서 구리(Cu), 인듐(In), 갈륨(Ga)만을 사용하기 때문에 후속 셀렌화 과정을 거치면서 부피 팽창으로 인한 CIGS 막질의 하락을 가져오는 문제점이 있었다.

[11] 이처럼, 종래의 CIGS계 박막형 태양전지는 CIGS계 화합물이 4원계 화합물로서, 이를 이용하여 광흡수층을 제조 시, 그 조성 및 공정 제어에 많은 어려움이 따랐다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[12] 본 발명자들은 셀렌화 후공정을 실시하지 않고 스퍼터링 공정만을 이용하는 단일 공정으로 광흡수층을 증착하되, 4원계 화합물인 CIGS 대신 CIS($CuInSe_2$) 및 CGS($CuGaSe_2$)로 각각 조성된 3원계 화합물로 형성할 수 있게 하고자 연구 노력한 결과, CIS 박막, CGS 박막, 그리고 CIGS 박막 제조방법 및 이를 이용하여 제조된 태양전지의 기술적 구성을 개발하게 되어 본 발명을 완성하게 되었다.

[13] 따라서, 본 발명의 목적은 서로 다른 광학적 흡수계수를 가지는 CIS($CuInSe_2$)와 CGS($CuGaSe_2$) 각각의 단일타겟을 이용하여 셀렌화 후공정을 실시하지 않고 스퍼터링 공정만을 이용하는 단일 공정으로 광흡수층을 형성하게 하여 조성 및 공정 제어가 보다 간단하고 용이하며 높은 효율을 가지는 CIS/CGS/CIGS 박막 제조방법 및 이를 이용하여 제조된 태양전지를 제공하는 데 있다.

[14] 본 발명의 목적들은 이상에서 언급한 목적들로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 목적들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제 해결 수단

[15] 이와 같은 목적을 달성하기 위하여 본 발명은 (1) 기판을 준비하는 단계와, (2) 상기 기판 상부에 전극층을 증착하는 단계, 및 (3) 상기 전극층의 상부에 CIS($CuInSe_2$)와 CGS($CuGaSe_2$) 각각의 단일타겟을 스퍼터링 처리하여, 광흡수층을 증착하는 단계를 포함하는 CIS/CGS/CIGS 박막 제조방법 및 이를 이용하여 제조된 태양전지를 제공한다.

발명의 효과

[16] 본 발명의 CIS/CGS/CIGS 박막 제조방법 및 이를 이용하여 제조된 태양전지는, CIS($CuInSe_2$)와 CGS($CuGaSe_2$) 각각의 단일타겟을 이용하여 스퍼터링 처리를 통해 광흡수층을 증착하므로, 간단한 공정을 통해 신속하고 효율적으로 CIS

박막, CGS 박막, CIGS 박막 등을 제조할 수 있다. 이로 인하여, 공정의 경제성 및 효율성 면에서 일반적인 셀렌화 공정의 흡수층 제조와 비교하여 매우 유리한 효과를 갖는다.

[17] 또한, CIS($CuInSe_2$)와 CGS($CuGaSe_2$) 각각의 단일타겟을 동시에 스퍼터링 처리하여 증착된 CIGS 박막의 광학적 밴드갭이 인듐(In) 및 갈륨(Ga) 함량비에 따라서 일정한 비율로 변화되게 되므로, CIGS 박막의 조성비를 쉽게 제어할 수 있다. 이로 인하여, 구조적 특성, 조성적 특성 및 광학적 특성이 우수한 CIGS 박막을 제조할 수 있는 효과를 갖는다.

[18] 이렇게 제조된 CIS 박막, CGS 박막, CIGS 박막 등으로 태양전지를 제조함으로써, 태양전지의 높은 효율성과 아울러 대량생산 및 단가절감 등 가격 경쟁력을 높일 수 있을 것으로 기대된다.

도면의 간단한 설명

[19] 도 1은 일반적인 박막형 태양전지의 구조를 나타낸 단면도;

[20] 도 2는 본 발명에 따른 CIS/CGS/CIGS 박막 제조방법을 나타내는 공정도;

[21] 도 3은 본 발명에 따른 CIS/CGS/CIGS 박막의 광흡수층을 증착하는 스퍼터링 장치의 개념도;

[22] 도 4는 본 발명에 따른 CIS 박막 제조방법으로 제조된 CIS 박막 샘플을 나타내는 도면;

[23] 도 5 및 도 6은 본 발명에 따른 방법으로 제조된 CIS 박막의 표면 및 단면 구조를 나타내는 SEM 도면;

[24] 도 7 내지 도 9는 본 발명에 따른 방법으로 제조된 CIS 박막의 두께에 따른 광학적 특성을 나타내는 그래프;

[25] 도 10은 본 발명에 따른 방법으로 제조된 CIS 박막의 XRD 분석결과를 나타내는 그래프;

[26] 도 11은 본 발명에 따른 CGS 박막 제조방법으로 제조된 CGS 박막 샘플을 나타내는 도면;

[27] 도 12는 본 발명에 따른 CGS 박막 제조방법으로 제조된 CGS 박막의 EDS 분석결과를 나타내는 그래프;

[28] 도 13 및 도 14는 본 발명에 따른 방법으로 제조된 CGS 박막의 단면 및 표면 구조를 나타내는 SEM 도면;

[29] 도 15 내지 도 17은 본 발명에 따른 방법으로 제조된 CGS 박막의 두께에 따른 광학적 특성을 나타내는 그래프;

[30] 도 18은 본 발명에 따른 방법으로 제조된 CGS 박막의 XRD 분석결과를 나타내는 그래프;

[31] 도 19는 본 발명에 따른 CIGS 박막 제조방법으로 제조된 CIGS 박막 샘플을 나타내는 도면;

[32] 도 20은 본 발명에 따른 CIGS 박막 제조방법으로 제조된 CIGS 박막에 대한

조성비의 XRF 분석결과를 나타내는 그래프;

[33] 도 21 및 도 22는 본 발명의 일실시예에 따른 CIGS 박막 제조방법으로 제조된 CIGS 박막의 단면 및 표면구조를 나타내는 SEM 도면;

[34] 도 23은 본 발명의 일실시예에 따른 CIGS 박막 제조방법으로 제조된 CIGS 박막의 (In, Ga)의 조성비에 따른 투과특성을 나타내는 그래프;

[35] 도 24는 본 발명의 일실시예에 따른 CIGS 박막 제조방법으로 제조된 CIGS 박막의 (In, Ga)의 조성비에 따른 밴드갭 특성을 나타내는 그래프;

[36] 도 25는 본 발명의 일실시예에 따른 CIGS 박막 제조방법으로 제조된 CIGS 박막의 (In, Ga)의 조성비에 따른 라만(Raman) 특성을 나타내는 그래프; 및

[37] 도 26은 본 발명의 일실시예에 따른 CIGS 박막 제조방법으로 제조된 CIGS 박막의 (In, Ga)의 조성비에 따른 XRD 특성을 나타내는 그래프.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[38] 본 발명의 실시를 위한 최선의 형태는, (1) 기판을 준비하는 단계와, (2) 상기 기판 상부에 전극층을 증착하는 단계, 및 (3) 상기 전극층의 상부에 CIS($CuInSe_2$)와 CGS($CuGaSe_2$) 각각의 단일타겟을 스퍼터링 처리하여, 광흡수층을 증착하는 단계를 포함하는 CIS/CGS/CIGS 박막 제조방법 및 이를 이용하여 제조된 태양전지를 제공한다.

[39] 바람직한 실시예에 있어서, 상기 단계 (3)은 구리(Cu), 인듐(In) 및 셀렌(Se)을 포함하는 CIS 단일타겟을 이용하여 RF 스퍼터링 또는 DC 스퍼터링 처리하여, CIS 광흡수층을 증착한다.

[40] 바람직한 실시예에 있어서, 상기 단계 (3)은 구리(Cu), 갈륨(Ga) 및 셀렌(Se)을 포함하는 CGS 단일타겟을 이용하여 RF 스퍼터링 또는 DC 스퍼터링 처리하여, CGS 광흡수층을 증착한다.

[41] 바람직한 실시예에 있어서, 상기 단계 (3)은 CIS($CuInSe_2$)와 CGS($CuGaSe_2$) 각각의 단일타겟을 동시에 스퍼터링하여 CIGS 광흡수층을 증착한다.

[42] 바람직한 실시예에 있어서, 상기 스퍼터링 처리는 파워 100W(1.23W/㎠) 내지 300W(3.70W/㎠), 압력 0.1 내지 0.5Pa, 시간 0.5 내지 2hr, 온도 상온 내지 550℃의 공정조건 하에서 이루어진다.

[43] 바람직한 실시예에 있어서, 상기 CIS($CuInSe_2$) 단일타겟은 구리(Cu)의 조성비를 0.8 내지 1.0으로, 이에 따른 셀렌(Se)의 조성비는 Se_{2+x}(x=0 내지 0.2)으로 구비된다.

[44] 바람직한 실시예에 있어서, 상기 CGS($CuGaSe_2$) 단일타겟은 구리(Cu)의 조성비를 0.8 내지 1.0으로, 이에 따른 셀렌(Se)의 조성비는 Se_{2+x}(x=0.2 내지 0)으로 구비된다.

[45] 바람직한 실시예에 있어서, 상기 단일타겟은 기판과의 거리가 100㎜ 내지 150㎜이다.

[46] 바람직한 실시예에 있어서, 상기 광흡수층은 광학 및 구조적 특성에 따라 박막

두께가 조절되되, CIS 광흡수층의 박막 두께는 0.1㎛ 내지 2.0㎛이고, CGS 광흡수층의 박막 두께는 0.3㎛ 내지 2.2㎛이다.

[47] 바람직한 실시예에 있어서, 상기 CIGS 광흡수층의 박막은 갈륨(Ga) 함량비에 따라 일정한 비율의 흡수 파장을 가지며, 700 내지 1200 파장 내에의 흡수피크 분포를 나타낸다.

[48] 바람직한 실시예에 있어서, 상기 CIGS 광흡수층의 박막은 인듐(In)과 갈륨(Ga)의 함량비에 따라 일정한 광학적 밴드갭을 가지며, 조성비 조절에 따라 위상이 일정하게 변화된다.

발명의 실시를 위한 형태

[49] 이하, 첨부된 도면들을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시예를 상세히 기술하기로 한다.

[50] 도 2는 본 발명에 따른 CIS/CGS/CIGS 박막 제조방법을 나타내는 공정도이며, 도 3은 본 발명에 따른 CIS/CGS/CIGS 박막의 광흡수층을 증착하는 스퍼터링 장치의 개념도이다.

[51] 도 2 및 도 3을 참조하면, 본 발명에 따른 CIS/CGS/CIGS 박막 제조방법은, 먼저, 기판(110)을 준비한다(S1).

[52] 기판(110)은 유리, 특히 실리카, 석회 및 소다회를 주성분으로 이루어지고 비용이 저렴하고 효율이 우수한 소다석회 유리(sodalime glass; SLG)를 사용할 수 있으며, 이외에도 스테인리스 스틸, 금속 기판, 폴리이미드(polyimide; PI) 등 다양한 재질이 사용가능하다.

[53] 기판(110)을 준비한 후, 기판(110) 상부에 전극층(120)을 증착한다(S2).

[54] 전극층(120)은 높은 전기전도도를 가지고, 광흡수층(130)에의 오믹(ohmic) 접합이 우수한 물질로 이루어질 수 있다. 상기 전극층(120)은, 예를 들어, 몰리브덴(Mo)으로 이루어질 수 있다.

[55] 상기 몰리브덴(Mo)으로 이루어진 박막은 전극으로서 비저항이 낮아야 하고, 또한 열팽창 계수의 차이로 인하여 박리현상이 일어나지 않도록 상기 기판(110)에의 점착성이 뛰어나야 한다.

[56] 상기 전극층(120)은 스퍼터링(sputtering)법, 예를 들어 통상의 직류 스퍼터링(DC sputtering)법을 사용하여 형성될 수 있다.

[57] 상기 전극층(120) 상에 광흡수층(130)을 증착하게 되는데, 상기 광흡수층(130)은 CIS($CuInSe_2$)계, CGS($CuGaSe_2$)계, CIGS($CuInGaSe_2$)계 중 하나로 이루어지고 스퍼터링 처리를 통해 증착할 수 있다.

[58] 또한, 상기 광흡수층(130)을 단시간에 효율적으로 증착할 수 있도록 구리(Cu), 인듐(In) 및 셀렌(Se)을 포함하는 CIS 단일타겟(140a)과, 구리(Cu), 갈륨(Ga) 및 셀렌(Se)을 포함하는 CGS 단일타겟(140b)으로 스퍼터링 처리하며, 상기 스퍼터링 처리는 RF 스퍼터링(RF sputtering) 또는 DC 스퍼터링(DC sputtering)을 이용하여 상기 광흡수층(130)을 증착할 수 있다(S3).

[59] 또한, 상기 CIS 단일타겟(140a)은 99.9%의 $CuInSe_2$ 화합물로, 구리(Cu)의 조성비를 0.8, 0.9, 1.0으로 이에 따른 셀렌(Se)의 조성비는 Se_{2+x}(x=0.1, 0.2, 0.3)으로 구비하는 것이 바람직하다.

[60] CGS 단일타겟(140b)은 99.9%의 $CuGaSe_2$ 화합물로, 구리(Cu)의 조성비를 0.8, 0.9, 1.0으로 이에 따른 셀렌(Se)의 조성비는 Se_{2+x}(x=0.2, 0.1, 0)으로 구비하는 것이 바람직하다.

[61] 또한, 본 발명의 일실시예에서 공정조건으로는 공정파워 100W(1.23W/㎠) 내지 300W(3.70W/㎠), 공정압력 0.1~1.0Pa, 공정시간 0.5~2hr, 기판(110)과 타겟(140a,140b) 사이의 거리(DTS) 100~150mm, 기판온도 상온(R.T)~550℃로 하였다.

[62] 상기 공정조건 하에서, RF 스퍼터링 처리시 CIS 단일타겟(140a)과 CGS 단일타겟(140b)을 진공챔버(100) 내부의 캐소드(cathode)에 장착하고, 상기 전극층(120)이 증착된 기판(110)을 상기 CIS 및 CGS 단일타겟(140a,140b)과 소정거리 즉, 100~150mm 정도 이격하여 상기 진공챔버(100)의 내부의 애노드(anode)에 장착하게 된다.

[63] 다음, 상기 RF 스퍼터링 처리는 가스주입부(400)를 통해 헬륨(He) 또는 아르곤(Ar)과 같은 불활성기체를 상기 진공챔버(100) 내부로 주입시킨 후 상기 진공챔버(100)의 내부 압력을 0.1 내지 1.0Pa 상태로 유지시킨다. 즉, 10^{-6}Pa의 고진공상태인 진공챔버(100) 내에 불활성가스를 주입시킨 후 공정압력을 0.1 내지 1.0Pa로 유지시킨다.

[64] 다음, 상기 RF 스퍼터링 처리는 전원부(200)를 통해 100W(1.23W/㎠) 내지 300W(3.70W/㎠)의 전원을 인가하여 상기 진공챔버(100) 내부에 플라즈마를 발생시키게 되고, 상기 CIS 단일타겟(140a)과 CGS 단일타겟(140b)의 원소들은 방출되면서 상기 전극층(120)의 상부에 증착되어 광흡수층(130)을 이루게 된다.

[65] 상기 광흡수층(130)은 CIS 단일타겟(140a)의 원소들이 방출될 경우 CIS 광흡수층 박막을 이루게 되며, CGS 단일타겟(140b)의 원소들이 방출될 경우 CGS 광흡수층 박막을 이루게 되고, CIS 단일타겟(140a)과 CGS 단일타겟(140b)의 원소들이 동시에 방출된 경우 CIGS 광흡수층 박막을 이루게 된다.

[66] 즉, 구리(Cu), 인듐(In) 및 셀렌(Se)과, 구리(Cu), 갈륨(Ga) 및 셀렌(Se)을 각각 단일타겟(140a,140b)에 구비하고 상기 RF 스퍼터링 처리를 통한 단일공정으로 상기 광흡수층(130)을 증착할 수 있으므로, 별도의 셀렌화 후공정을 실시하지 않아도 되고 간단하고 신속하게 상기 광흡수층(130)을 증착할 수 있게 된다.

[67] 한편, 광흡수층(130)은 DC 스퍼터링 처리를 통해 증착할 수도 있는데, DC 스퍼터링 처리는 전술한 RF 스퍼터링 처리와 같이 상기 단일타겟(140a,140b)을 구비하여 단일 공정으로 상기 광흡수층(130)을 증착하는 것이다. 다만, 상기 단일타겟(140a,140b)에 가해지는 전원이 직류 전원인 점에서 차이가 있으나 별도의 셀렌화 후공정을 실시하지 않고도 간단하고 신속하게 상기 광흡수층(130)을 증착할 수 있는 점은 동일하다.

[68] 상기 CuInSe2로 조성된 단일타겟(140a)을 이용한 스퍼터링 처리의 단일 공정으로 제조된 본 발명에 의한 CIS 박막의 샘플을 도 4에 도시하였다.

[69] 도 4에 도시된 바와 같이, 본 발명에 따른 CIS 박막 제조방법으로 제조된 CIS 박막은 박막 경사에 따라 일정한 두께를 가짐을 알 수 있다. 여기서, (a) 샘플 쪽으로 갈수록 기판과 타겟 사이의 거리가 가깝게 되어 박막의 두께가 두껍게 된다. 이들 각각의 박막을 비교 분석함으로써 최적의 흡수층 조건을 확인할 수 있다.

[70] 도 5 및 도 6은 본 발명에 따른 CIS 박막 제조방법으로 제조된 CIS 박막의 두께에 따른 표면 및 단면 구조를 나타내는 SEM 도면이다. 여기서, 박막의 두께는 a(4.2㎛), b(2.5㎛), c(1.5㎛), d(1.2㎛), e(0.7㎛), f(0.5㎛)로 하였다.

[71] 도 5를 참조하면, 본 발명에 따른 CIS 박막 제조방법으로 제조된 CIS 박막은, 표면에서 결정구조가 명확한 결정립계를 관찰할 수 있고, 결정립 크기는 박막의 두께가 커질수록 증가하는 것을 알 수 있다.

[72] 도 6을 참조하면, 본 발명에 따른 CIS 박막 제조방법으로 제조된 CIS 박막은, 단면에서 기판(110)과의 뛰어난 점착(adhesion) 특성을 볼 수 있다. 즉, CIS 박막의 두께가 2㎛ 이하인 (c) 내지 (f) 경우에서의 특성으로, 두께가 2㎛ 이상인 (a)와 (b) 경우에서는 결정립 크기는 커지나 거친 표면특성과 밀하지 않는 박막특성을 나타낸다는 것을 알 수 있다.

[73] 도 7 내지 도 9는 본 발명에 따른 CIS 박막 제조방법으로 제조된 CIS 박막의 두께에 따른 광학적 특성을 나타내는 그래프로, 각각 투과특성, 밴드갭, 결정성을 나타낸다.

[74] 도 7의 CIS 박막의 두께에 따른 광학적 특성 그래프를 보면, 가로는 파장(wavelength), 세로는 투과율(transmittance)을 나타낸다.

[75] 도 7을 참조하면, 본 발명에 따른 CIS 박막 제조방법으로 제조된 CIS 박막은 2.5㎛ 이상의 두께를 제외하고 약 1200~1300㎚의 파장영역에서 최초의 흡수 피크(peak)가 나타나는 것을 알 수 있다. 이는 광학적 밴드갭 에너지로 환산했을 때 약 0.97~1.04eV 값으로 셀렌화 공정을 실시한 박막과 유사한 특성을 가지며, 단일타겟(140a)만을 가지고 실시한 공정과 비교했을 때 매우 우수한 특성을 가지는 것임을 알 수 있다.

[76] 2.5㎛ 이상의 두께를 가지는 박막에 대해서는 투과특성의 변화를 관찰하기 어렵고, 박막공정의 경제성과 광흡수층(130)의 효율을 동시에 고려할 때 박막의 두께 조절은 필수 요건임을 알 수 있다.

[77] 상기 도 7 그래프에 나타낸 투과특성을 이용하여 hv에 따른 $(ahv)_2$값을 플로팅(plotting)하면, 도 8과 같은 광학적 밴드갭 특성 그래프로 나타낼 수 있다.

[78] 도 8을 보면, 2.5㎛ 이하의 두께를 가지는 CIS 박막에서는 0.96~1.05eV 값을 가지는 광학적 밴드갭을 확인할 수 있다. 2.5㎛와 4.2㎛ 두께의 CIS 박막은 도 6에서 보듯이 기판에 대한 투과도가 너무 낮아 흡수 혹은 투과되는 변곡점이 나타나지 않았기 때문에 밴드갭을 확인할 수 없지만, 2㎛ 이하의 두께를 가지는

CIS 박막들은 셀렌화 공정없이 광학적 밴드갭이 크게 변화하지 않는 안정된 특성을 보여주는 것을 알 수 있다.

[79] CIS 박막의 광학적 밴드갭(a=[ln(1/T)]/t; T=투과도, t=박막두께)은 박막의 두께 요인과 구리(Cu), 인듐(In) 및 셀렌(Se)의 조성비에 따라 변화할 수 있다.

[80] 따라서, 단일 스퍼터링 타겟만을 사용하여 광흡수층의 최적의 박막 두께 조절과 화학양론적으로 안정된 조성비 특성을 만족하는 안정적인 광학적 특성을 가지는 CIS 박막을 제조할 수 있다.

[81] 도 9는 CIS 박막 라만스펙트럼의 분석 그래프로, 라만 PL을 통하여 서로 다른 두께로 제작된 CIS 박막의 단결정성, 다결정성, 혹은 secondary phases를 확인하면, 일반적으로 단결정 특성을 가지는 CIS 박막의 경우 173㎝$^{-1}$에서 라만피크가 관찰되며, 약 9~10㎝$^{-1}$의 반가폭(FWHM) 값을 가진다. 0.5㎛~4.2㎛ 박막 두께의 CIS 박막의 경우 라만시프트(Roman shift)는 173~174㎝$^{-1}$의 값을 보여주었으며, 반가폭은 8~11㎝$^{-1}$값을 나타내었다. 이는 단일 CIS 스퍼터링 타겟만을 사용하여 제작된 광흡수층 박막의 우수한 단결정성 특성임을 보여주며, 종래의 금속전구체의 셀렌화법으로 제조된 흡수층 박막과 비교하여 결정학적으로 저하되지 않고 우수한 특성을 가지는 것을 알 수 있다.

[82] 2㎛ 이상의 박막 두께는 가지는 CIS 박막의 경우, 단결정 특성을 보여줌과 동시에 화학량론적으로 불안정한 조성을 지니는 특성피크(OVC phase : 184㎝$^{-1}$, CuxSe:260㎝$^{-1}$)가 관찰되었다.

[83] 도 10은 본 발명에 따른 CIS 박막의 XRD 분석결과를 나타내는 그래프이다.

[84] 도 10을 참조하면, 본 발명에 따른 CIS 박막은, 황동광(chalcopyrite) 구조를 나타내는 (103), (211) 특성피크가 0.5㎛~4.2㎛ 박막 두께 모두에서 확인되었다. 구리(Cu)-셀륨(Se)이나 인듐(In)-셀륨(Se)과 같은 2성분계(binary) 상과 관련된 피크는 발견되지 않았으며, 이는 라만(Roman) 데이터와 비교 분석할 때 CIS 박막 이외의 다른 상이 발견되지 않은 점과 일맥상통함을 알 수 있다.

[85] 또한, 2 theta(θ) 범위(20~80deg.)에서 확인된 모든 회절피크{(112),(220),(312),(400),(332)}는 오직 황동광(chalcopyrite) 구조만을 가지는 특성피크이며, 2성분계로 이루어진 위상(phase)이나 섬아연광(sphalerite) 구조를 가지는 피크포지션은 발견되지 않았다.

[86] 따라서, 본 발명은 단일 스퍼터링 타겟만을 이용하여 최초 1회 공정으로 CIS 박막을 제조함으로써, 셀렌화 공정을 요하는 기존 스퍼터링 공법에 비해 공정의 경제성 및 효율성 측면에서 매우 유리할 수 있으며, CIS 박막의 두께를 조절하여 우수한 구조적, 광학적 특성을 갖게 할 수 있음을 알 수 있다.

[87] 다음으로, 상기 $CuGaSe_2$로 조성된 단일타겟(140b)을 이용한 스퍼터링 처리의 단일 공정으로 제조된 본 발명에 의한 CGS 박막의 샘플을 도 11에 도시하였다.

[88] 도 11에 도시된 바와 같이, 본 발명에 따른 CGS 박막 제조방법으로 제조된 CGS 박막은 박막두께 경사를 가지도록 제조되었으며, (f) 샘플 쪽으로 갈수록 타겟과의 거리가 멀고, (a) 샘플 쪽으로 갈수록 타겟과의 거리가 가깝도록

구성되어 다양한 박막 두께를 가지도록 제조되었다. 이들 각각의 박막에 대한 구조적, 광학적, 전기적 특성을 비교 분석한 결과는 도 12 내지 도 18에 나타내었다.

[89] 도 12는 본 발명의 일실시예에 따라 증착된 CGS 광흡수층(130)의 박막 두께에 따른 구리(Cu), 갈륨(Ga) 및 셀렌(Se)의 조성을 EDS(Energy Dispersive Spectroscopy)를 통하여 분석한 결과를 나타내는 그래프이다.

[90] 도 12의 그래프를 참조하면, 구리(Cu), 갈륨(Ga) 및 셀렌(Se) 원자가 $K_{\alpha 1}$ shell로 천이될 때 각각 8.047, 9.254 및 11.222 keV의 에너지 값을 갖는 것을 확인하였다. 이는 스퍼터링 처리를 통한 단일공정으로도 단일타겟(140b)의 조성이 효과적으로 증착됨을 의미한다.

[91] 도 13 및 도 14는 본 발명에 따른 CGS 박막 제조방법으로 제조된 CGS 박막의 두께에 따른 단면 및 표면구조를 나타내는 SEM 도면이다. 여기서, 박막의 두께는 a(2.2㎛), b(1.7㎛), c(1.2㎛), d(0.8㎛), e(0.6㎛), f(0.3㎛)로 하였다.

[92] 본 발명에 따른 CGS 박막 제조방법으로 제조된 CGS 박막은, 박막의 두께에 따라 도 13의 (a) 내지 (f)에 나타낸 바와 같이, 기판과 매우 뛰어난 접촉력과 충진된 박막 특성을 보임을 알 수 있다.

[93] 또한, 박막의 두께에 따라 도 14의 (a) 내지 (f)에 나타낸 바와 같은 표면 특성을 보임을 알 수 있다. 박막의 표면 거칠기는 공정 파워, 공정 압력, 공정 시간, 타겟과 기판과의 거리, 공정가스, 기판 온도 등에 따라 변화되며 최적의 공정조건에서 제조된 본 발명에 의한 CGS 박막은 도 14의 (a)에서 (f)까지의 특성을 가진다.

[94] 화학량론의 조성비($CuGaSe_2$)를 가지는 CGS 스퍼터링 타겟을 이용하여 기판 상에 CGS 박막을 제조시, CGS 박막의 결정립 크기와 박막 표면의 충진밀도는 샘플의 두께가 커질수록 증가하는 경향을 나타내었다.

[95] 도 15는 본 발명에 따른 CGS 박막 제조방법으로 제조된 CGS 박막의 두께에 따른 투과 특성을 나타내는 그래프로, 가로는 파장(wavelength)을, 세로는 투과율(transmittance)을 각각 나타낸다.

[96] 도 15에 나타낸 CGS 박막의 투과 특성을 보면, 약 0.3㎛ 내지 2.2㎛의 두께경사를 가진 (a) 내지 (f)의 CGS 박막은 전체 샘플에 대해서 약 700~800㎚의 파장대에서 최초의 흡수피크(peak)를 가짐을 알 수 있다. 이는 광학적 밴드갭 에너지로 환산했을 때 약 1.55~1.77eV이며, 일반적으로 단결정 성장된 CGS 박막의 광학적 밴드갭 에너지가 1.6eV임을 비교했을 때 매우 근사한 수치를 보여줌을 알 수 있다.

[97] 단일타겟(140b)만을 가지고 복잡한 공정 절차 없이 제작된 CGS 박막의 광학적 특성은 매우 안정된 특성을 보여주며, 셀렌화 공정으로 인한 고비용, 고위험 물질을 사용하지 않고 우수한 CGS 박막을 제조할 수 있음을 알 수 있다.

[98] 도 16은 본 발명에 따른 CGS 박막 제조방법으로 제조된 CGS 박막의 광학적 밴드갭 특성을 나타내는 그래프이다.

[99] 도 16에 나타낸 그래프는 도 15에 나타낸 CGS 박막의 투과 특성을 이용하여 hv에 따른 $(ahv)^2$값을 플로팅(plotting)한 것이며, 0.3㎛의 박막 두께를 가지는 샘플을 제외한 모든 샘플에 대하여 1.6eV 값을 가지는 광학적 밴드갭을 확인할 수 있다. RF 스퍼터링 공법을 이용하여 단일 스퍼터링 타겟으로만 증착된 CGS 박막의 광학적 특성은 기존에 상용화된 셀렌화 공정을 거치는 박막과 비교하여 뛰어난 특성을 나타냄을 알 수 있다.

[100] 또한, CGS 단일타겟을 이용한 스퍼터링 공법은 공정시간의 감소, 공정절차의 간편화, 유독성 물질의 미사용을 장점으로 갖는다.

[101] 도 17은 본 발명에 따른 CGS 박막 제조방법으로 제조된 CGS 박막의 라만특성을 나타낸 그래프이다.

[102] 도 17에 나타낸 그래프를 보면, 라만 PL을 통하여 두께 경사를 가지는 CGS 박막의 단결정성, 다결정서 혹은 secondary phases를 확인하였다. 일반적으로, 단결정 특성을 가지는 CGS 박막의 경우 A_1모드(186㎝$^{-1}$), B_2모드(273㎝$^{-1}$)에서의 라만 피크(peak)를 가진다. CGS 단일타겟을 이용하여 0.3㎛~2.2㎛ 박막 두께로 제조된 CGS 박막의 경우 모든 샘플에 대해 A_1,B_2모드에서 정확한 라만시프트(Raman shift)값을 가지며, 이는 단일 CGS 스퍼터링 타겟만을 사용하여 제조된 광흡수광 박막의 우수한 단결정성 특징을 나타낸다.

[103] 또한, 기판(110) 위에 성장된 CGS 박막은 화학양론적으로 일치하는 CGS 상(phase)만 확인되었으며, 2성분계 상(Cu-Se, In-Ga, Ga-Se) 혹은 조성적으로 불안정한 Cu-Ga-Se 상은 나타나지 않았다.

[104] 도 18은 본 발명에 따른 CGS 박막의 XRD 분석결과를 나타내는 그래프이다.

[105] 도 18을 참조하면, 본 발명에 따른 CGS 박막은 황동광(chalcopyrite) 특성을 나타내는 회절피크(peak)만 {(112), (220), (204), (312), (116), (400), (332), (316)} 확인되었으며, Cu-Se, In-Se, Ga-Se와 같은 2성분계(binary) 상과 관련된 피크(peak)는 발견되지 않았다. 이는 단일타겟만을 사용하여 제조된 CGS 박막의 뛰어난 결정 특성을 보여주며, 안정적인 광학적 특성과 더불어 한번의 공정만으로도 고품질의 태양전지 흡수층을 제조할 수 있음을 알 수 있다.

[106] 다음으로, 상기의 공정을 통해 제조된 본 발명에 의한 CIGS 박막의 샘플을 도 19에 도시하였다.

[107] 도 19에 도시된 바와 같이, 본 발명에 따른 CIGS 박막 제조방법으로 제조된 CIGS 박막은 (In, Ga)의 조성비를 다양하게 가지도록 제조되었으며, (a) 샘플 쪽으로 갈수록 CGS가 우세한(rich) 영역이고, (f) 샘플 쪽으로 갈수록 CIS가 우세한 영역을 나타낸다. 여기서, 샘플 (a) 내지 (f)에 따라서 도 19에 나타낸 바와 같이 (In, Ga) 조성비가 다양하게 분포하도록 CIGS 박막을 제작하였다.

[108] 도 19를 보면, 가로는 (a) 내지 (f) 샘플을 나타내고, 세로는 조성비(at.%)를 나타낸다. (a) 샘플 쪽으로 갈수록 인듐(In)의 함유량은 줄고 갈륨(Ga)의 함유량이 증가하는 경향을 나타내고, 반대로 (f) 샘플 쪽으로 갈수록 인듐(In)의 함유량은 증가하고 갈륨(Ga)의 함유량이 줄어드는 경량을 나타내는 것을 알 수 있다. 즉,

(a) 내지 (f) 샘플 각각에 따라 조성비(composition ratio)가 다양하게 분포됨을 알 수 있다.

[109] 도 20 및 도 21은 본 발명의 일실시예에 따른 CIGS 박막 제조방법으로 제조된 CIGS 박막의 단면 및 표면구조를 나타내는 SEM 도면이다.

[110] 도 20을 참조하면, 본 발명의 일실시예에 따른 CIGS 박막 제조방법으로 제조된 CIGS 박막은, 화학량론의 조성비를 가지는 CIS(CuInSe2), CGS(CuGaSe2) 각각의 단일타겟(140a,140b)을 이용하여 서로 다른 조성비를 가지는 CIGS 박막(130)으로, 기판(110)과의 뛰어난 접합(adhesion) 특성을 보여주는 것을 알 수 있다. 이때, 박막의 두께는 약 2~4㎛ 정도의 두께 경사를 가지며, 박막 밀도는 CGS가 우세한 (a) 샘플 쪽으로 갈수록 높아지며, 결정립크기(grain size)는 CIS가 우세한 (f) 샘플 쪽으로 갈수록 커지는 특성을 보여주는 것을 알 수 있다.

[111] 도 21을 참조하면, 본 발명의 일실시예에 따른 CIGS 박막 제조방법으로 제조된 CIGS 박막은, 표면에서 결정구조가 명확한 결정립계를 관찰할 수 있고, 결정립 크기는 약 100㎚~1㎛까지의 분포를 나타낸다는 것을 알 수 있다.

[112] 즉, CIS 영역(f)으로 갈수록 결정립 크기는 증가하며 박막 충진밀도는 CGS 영역(a)으로 갈수록 높아지는 경향을 보여주는 것을 알 수 있다. CIS-CGS 단일타겟(140a,140b)을 이용하여 1회 공정만으로 제작된 CIGS 박막의 큰 결정립 크기와 높은 충진밀도는 공정의 경제성 및 효율성 면에서 일반적인 셀렌화 공정의 흡수층 제작과 비교하여 매우 유리한 입장을 가지고 있음을 알 수 있다.

[113] 도 22는 본 발명의 일실시에 따른 CIGS 박막 제조방법으로 제조된 CIGS 박막의 투과특성을 나타내는 그래프로, 특히 인듐(In)과 갈륨(Ga)의 조성비에 따라 제작된 CIGS 박막의 투과특성을 나타낸다.

[114] 도 22를 참조하면, (a)~(f)까지 CIGS 박막 내 (In, Ga)의 조성비에 따라 박막의 투과도 특성을 평가하였으며, CIGS 박막의 투과 특성을 갈륨(Ga) 함량에 따라 비교 분석하였다. 여기서, (a)는 Ga/(In+Ga)의 조성비가 0.87at.%이고, (b)는 0.78at.%, (c)는 0.66at.%, (d)는 0.51at.%, (e)는 0.36at.% 그리고 (f)는 0.24at.%를 갖는다.

[115] 비교 분석한 결과, 그래프에서 나타난 바와 같이 샘플번호 (e), (f)는 박막의 두께가 약 4㎛ 정도로 매우 두껍게 증착이 되었기 때문에 최초 흡수 파장을 확인하기 어려운 것을 알 수 있다. 샘플번호 (e), (f)를 제외한 (a)~(d)까지의 투과특성은 갈륨(Ga) 함량비에 따라 일정한 비율을 갖는 흡수 파장을 보여주었으며, 약 700~1200 파장내에의 흡수피크(peak) 분포를 나타낸다는 것을 알 수 있다.

[116] 도 23은 본 발명의 일실시에에 따른 CIGS 박막 제조방법으로 제조된 CIGS 박막의 (In, Ga)의 조성비에 따른 밴드갭 특성을 나타내는 그래프로, CIS-CGS 단일타겟(140a,140b)을 이용하여 병합(combinatorial) 증착된 CIGS 박막의 광학적 특성을 나타내며, (In, Ga) 함량비에 따라서 일정한 비율로 광학적 밴드갭이 변화하는 특성을 보여준다.

[117] 도 23을 참조하면, CIS 및 CGS 단일 박막으로 제작된 광학적 밴드갭은 각각 0.98eV, 1.60eV이며, 두 타겟을 이용하여 병합 증착된 CIGS 박막의 광학적 밴드갭은 Ga/(In+Ga) 함량비가 0.51~0.87로 증가함에 따라 광학적 밴드갭은 1.24~1.52eV로 일정하게 증가하는 현상을 확인할 수 있다. 이는 서로 다른 두 단일타겟만을 이용하여 스퍼터링 공법으로 제작된 CIGS 박막의 (In, Ga) 조성비를 쉽게 제어할 수 있음을 의미한다고 할 것이다. 또한, 서로 다른 조성을 가지는 CIGS 박막은 (In, Ga)의 함량비에 따라 일정한 광학적 밴드갭을 갖도록 제작 가능하다는 것을 의미한다.

[118] 그래프에서 나타난 바와 같이, 샘플 번호 (e), (f) 박막은 CIS 우세영역(Ga의 함량=0.24, 0.36)이며, 증착된 박막의 두께가 4㎛ 이상의 두께를 가지기 때문에 투과도 특성이 낮아 밴드갭 특성을 확인할 수 없다.

[119] 도 24는 본 발명의 일실시예에 따른 CIGS 박막 제조방법으로 제조된 CIGS 박막의 (In, Ga)의 조성비에 따른 라만(Raman) 특성을 나타내는 그래프이다.

[120] 도 24를 참조하면, 라만(Raman) PL을 통하여 CIGS 박막의 단결정성, 다결정성, secondary phase 존재 유무를 확인하였으며, (In, Ga)의 함량비에 따라 일정하게 변화하는 위상천이(phase shift) 또한 관찰하였다. CIS, CGS 단일 박막으로만 제작된 샘플의 라만 시프트(Raman shift)값은 각각 174㎝$^{-1}$, 183㎝$^{-1}$이며, 두가지 타겟으로 콤비 증착된 CIGS 박막의 라만시프트값은 (In, Ga)의 함량비가 갈륨(Ga) 우세 영역으로 갈수록 CGS 위상피크(phase peak) 위치와 가까워졌으며, 인듐(In) 우세 영역으로 갈수록 CIS 위상피크와 가까워지는 현상을 보여주었다. 라만 PL 특성에서 살펴본 결과, (In, Ga)의 조성비 조절에 따라 CIGS 위상이 일정하게 변화하고 있음을 확인할 수 있었으며, 원하는 조성비를 가지는 CIGS 박막을 단일공정(one-step)의 스퍼터링 공법만으로 우수한 광학적 특성을 가지도록 제작할 수 있음을 증명하였다.

[121] (In, Ga) 함량비에 따라 A1 모드 피크(mode peak) 이동이 관찰되었으며, 이는 모두 CIGS 내 (In, Ga) 조성의 변화에 따라 현상으로 확인되었다. 또한, 2성분계 위상 및 조성적으로 불안정한 제3의 위상은 확인되지 않는 매우 안정적인 CIGS 박막을 제작하였다.

[122] 도 25는 본 발명의 일실시예에 따른 CIGS 박막 제조방법으로 제조된 CIGS 박막의 (In, Ga)의 조성비에 따른 XRD 특성을 나타내는 그래프로, 특히 (In, Ga) 함량비에 제작된 CIGS 박막과 CIS, CGS 단일박막의 XRD 특성을 비교 분석한 것이다.

[123] 도 25를 참조하면, CIS 박막에 대하여 황동광(chalcopyrite) 구조를 나타내는 회절피크는 α(112), α(220), α(312)이며, CGS 박막의 황동광 구조를 나타내는 회절피크로는 β(112), β(220), β(204), β(312), β(116)이 확인되었다. 조성비를 갈륨(Ga)의 함량으로 표기하면 α 샘플은 0, β 샘플은 1의 값을 가지며, Ga/In+Ga의 함량비에 따라 제작된 샘플은 (a)~(f)까지 각각 0.24~0.87의 조성비를 가지게 된다.

[124] 도 25의 그래프에서 보면 알 수 있듯이, CIGS 박막 샘플 내에 Ga/In+Ga의 함량비가 증가하면 CGS구조를 가지는 회절피크와 가까워지며, 반대인 경우에는 CIS 구조를 가지는 회절피크로 시프트됨을 알 수 있다. 두가지 단일타겟(CIS,CGS)을 이용하여 제작된 CIGS 박막의 (In, Ga)의 함량비를 제어하여 제작할 수 있으며, 특정 조성비를 가지는 CIGS 박막은 오직 황동광 구조만을 가지는 회절피크만 확인되었으며, binary phase 혹은 섬아연광(sphalerite) 구조와 같이 흡수층의 효율을 저하시키는 제 2의 위상을 나타내는 회절피크는 관찰되지 않았다. 본 실험을 통하여, 단일공정 스퍼터링 공법만으로 결정학적으로 매우 안정적이며, (In, Ga)의 조성비에 따라 일정하게 시프트되도록 제어할 수 있는 CIGS 박막을 제작하였다.

[125] 이상에서 살펴본 바와 같이 본 발명은 바람직한 실시예를 들어 도시하고 설명하였으나, 상기한 실시예에 한정되지 아니하며 본 발명의 정신을 벗어나지 않는 범위 내에서 당해 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 다양한 변경과 수정이 가능할 것이다.

산업상 이용가능성

[126] 전술한 바와 같이, 본 발명에 따른 CIS/CGS/CIGS 박막 제조방법 및 이를 이용하여 제조된 태양전지는 CIS계, CGS계 혹은 CIGS계 박막형 태양전지 개발 및 적용 산업에 활용될 수 있다.

청구범위

[청구항 1] (1) 기판을 준비하는 단계;
(2) 상기 기판 상부에 전극층을 증착하는 단계; 및
(3) 상기 전극층의 상부에 CIS($CuInSe_2$)와 CGS($CuGaSe_2$) 각각의 단일타겟을 스퍼터링 처리하여, 광흡수층을 증착하는 단계를 포함하는 CIS/CGS/CIGS 박막 제조방법.

[청구항 2] 제 1항에 있어서, 상기 단계 (3)은 구리(Cu), 인듐(In) 및 셀렌(Se)을 포함하는 CIS 단일타겟을 이용하여 RF 스퍼터링 또는 DC 스퍼터링 처리하여, CIS 광흡수층을 증착하는 것을 특징으로 하는 CIS/CGS/CIGS 박막 제조방법.

[청구항 3] 제 1항에 있어서, 상기 단계 (3)은 구리(Cu), 갈륨(Ga) 및 셀렌(Se)을 포함하는 CGS 단일타겟을 이용하여 RF 스퍼터링 또는 DC 스퍼터링 처리하여, CGS 광흡수층을 증착하는 것을 특징으로 하는 CIS/CGS/CIGS 박막 제조방법.

[청구항 4] 제 1항에 있어서, 상기 단계 (3)은 CIS($CuInSe_2$)와 CGS($CuGaSe_2$) 각각의 단일타겟을 동시에 스퍼터링하여 CIGS 광흡수층을 증착하는 것을 특징으로 하는 CIS/CGS/CIGS 박막 제조방법.

[청구항 5] 제 2항 내지 제 4항 중 어느 한항에 있어서, 상기 스퍼터링 처리는 파워 100W(1.23W/㎠) 내지 300W(3.70W/㎠), 공정압력 0.1 내지 1.0Pa, 시간 0.5 내지 2hr, 온도 상온 내지 550℃의 공정조건 하에서 이루어지는 것을 특징으로 하는 CIS/CGS/CIGS 박막 제조방법.

[청구항 6] 제 1항에 있어서, 상기 CIS($CuInSe_2$) 단일타겟은 구리(Cu)의 조성비를 0.8 내지 1.0으로, 이에 따른 셀렌(Se)의 조성비는 Se_{2+x} (x=0 내지 0.2)으로 구비된 것을 특징으로 하는 CIS/CGS/CIGS 박막 제조방법.

[청구항 7] 제 1항에 있어서, 상기 CGS($CuGaSe_2$) 단일타겟은 구리(Cu)의 조성비를 0.8 내지 1.0으로, 이에 따른 셀렌(Se)의 조성비는 Se_{2+x} (x=0.2 내지 0)으로 구비된 것을 특징으로 하는 CIS/CGS/CIGS 박막 제조방법.

[청구항 8] 제 6항 또는 제 7항에 있어서, 상기 단일타겟은 상기 기판과의 거리가 100 내지 150㎜인 것을 특징으로 하는 CIS/CGS/CIGS 박막 제조방법.

[청구항 9] 제 2항 또는 제 3항에 있어서, 상기 광흡수층은 광학 및 구조적 특성에 따라 박막 두께가 조절됨을 특징으로 하는 CIS/CGS/CIGS 박막 제조방법.

[청구항 10] 제 9항에 있어서, 상기 CIS 광흡수층의 박막 두께는 0.1㎛ 내지 2.0㎛인 것을 특징으로 하는 CIS/CGS/CIGS 박막 제조방법.

[청구항 11] 제 9항에 있어서, 상기 CGS 광흡수층의 박막 두께는 0.3㎛ 내지 2.2㎛인 것을 특징으로 하는 CIS/CGS/CIGS 박막 제조방법.

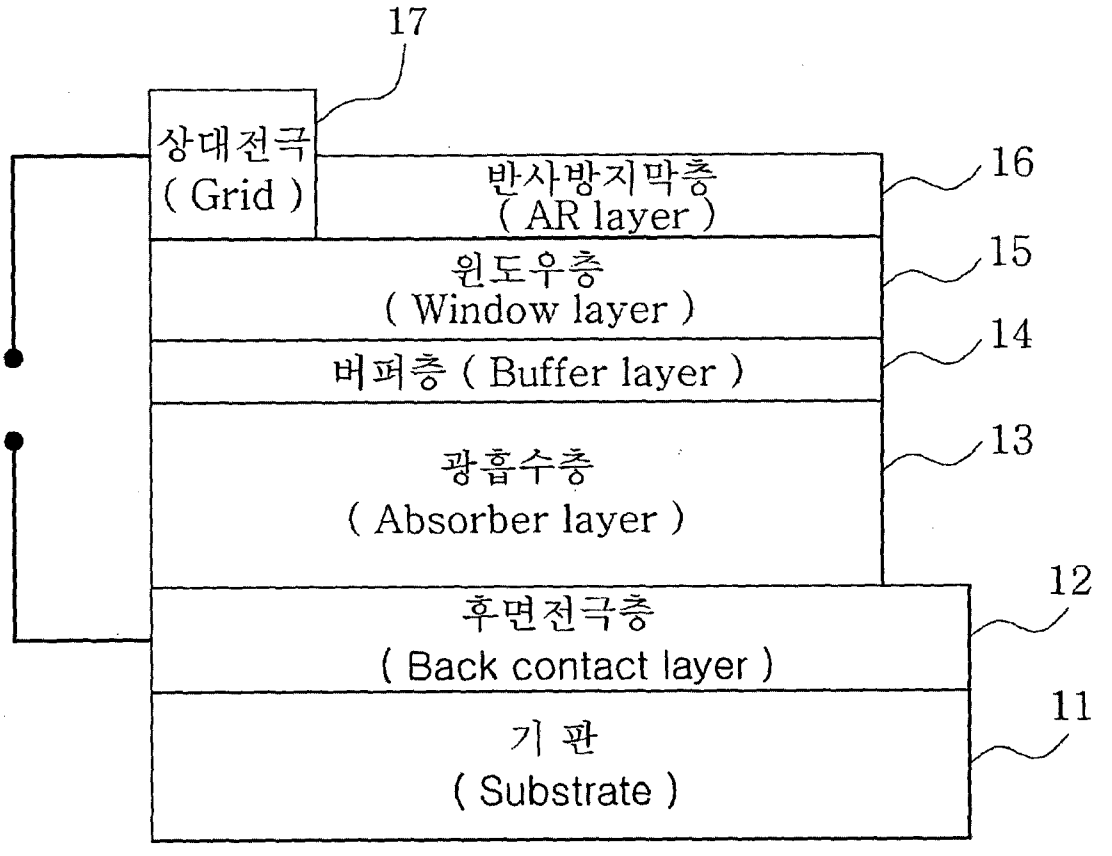
[청구항 12] 제 4항에 있어서, 상기 CIGS 광흡수층의 박막은 갈륨(Ga) 함량비에 따라 일정한 비율의 흡수 파장을 가지며, 700 내지 1200 파장 내에의 흡수피크 분포를 나타냄을 특징으로 하는 CIS/CGS/CIGS 박막 제조방법.

[청구항 13] 제 4항에 있어서, 상기 CIGS 광흡수층의 박막은 인듐(In)과 갈륨(Ga)의 함량비에 따라 일정한 광학적 밴드갭을 가짐을 특징으로 CIS/CGS/CIGS 박막 제조방법.

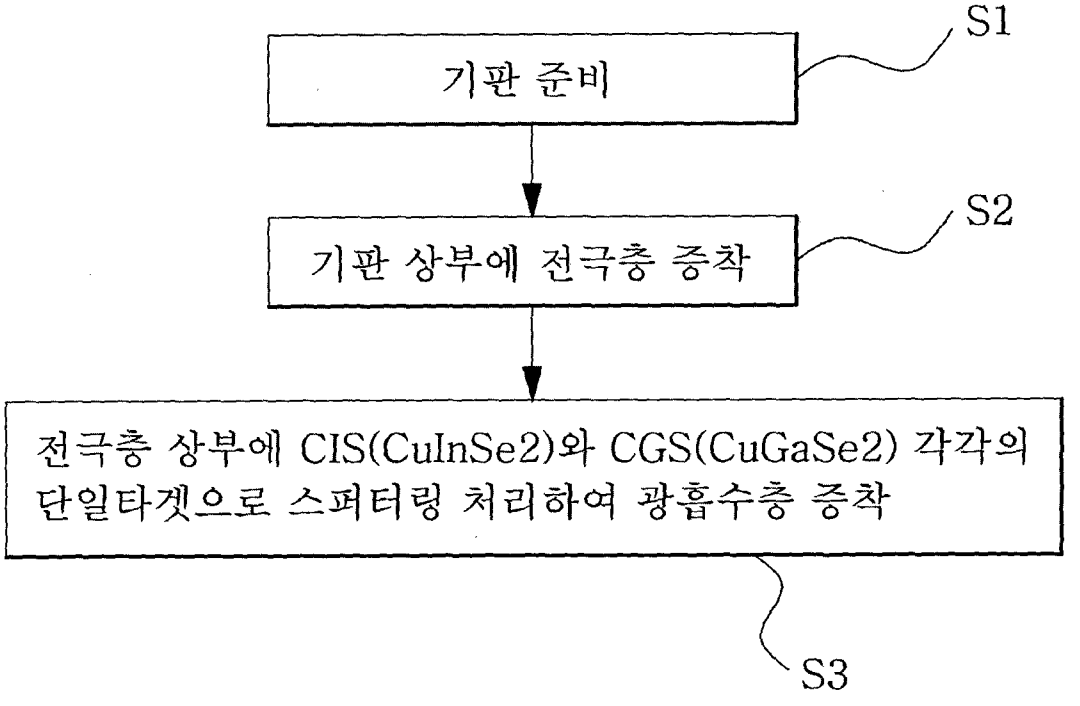
[청구항 14] 제 4항에 있어서, 상기 CIGS 광흡수층의 박막은 인듐(In)과 갈륨(Ga)의 조성비 조절에 따라 위상이 일정하게 변화됨을 특징으로 하는 CIS/CGS/CIGS 박막 제조방법.

[청구항 15] 제 1항 내지 제 14항 중 어느 한항의 제조방법으로 제조된 태양전지.

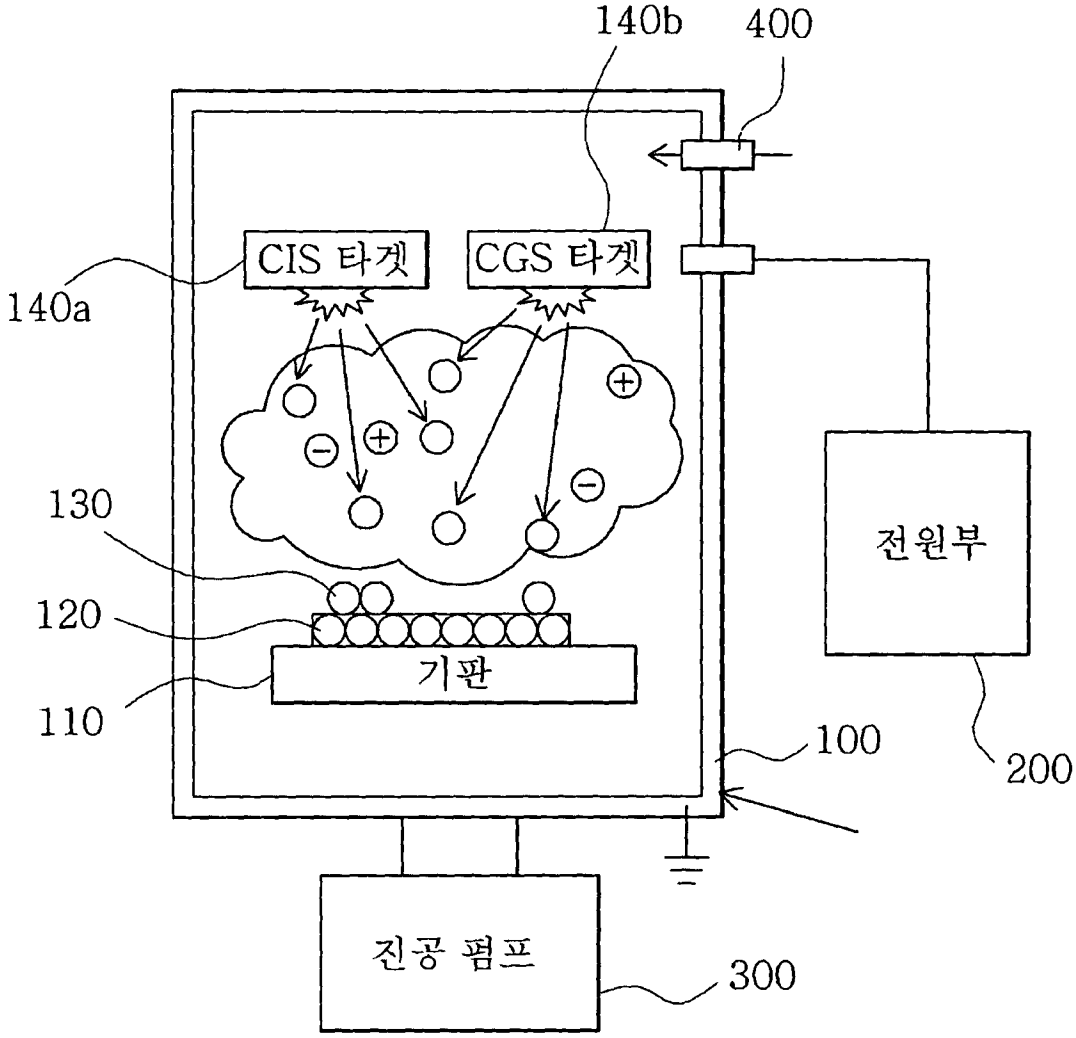
[Fig.1]


17
상대전극
(Grid)
반사방지막층
(AR layer)
16
윈도우층
(Window layer)
15
버퍼층 (Buffer layer)
14
광흡수층
(Absorber layer)
13
후면전극층
(Back contact layer)
12
기 판
(Substrate)
11

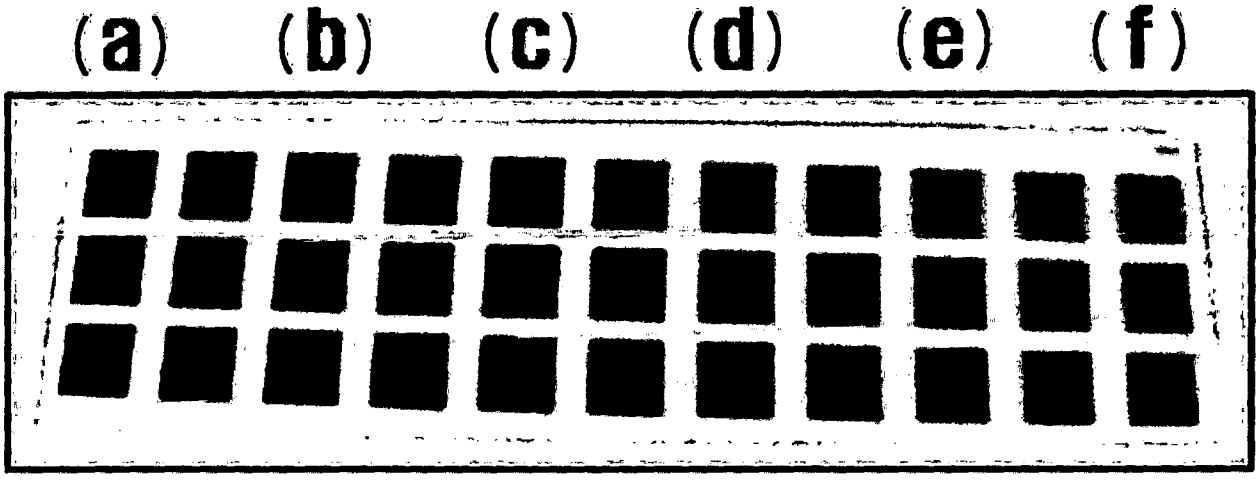
[Fig.2]


S1
기판 준비
S2
기판 상부에 전극층 증착
전극층 상부에 CIS(CuInSe2)와 CGS(CuGaSe2) 각각의 단일타겟으로 스퍼터링 처리하여 광흡수층 증착
S3

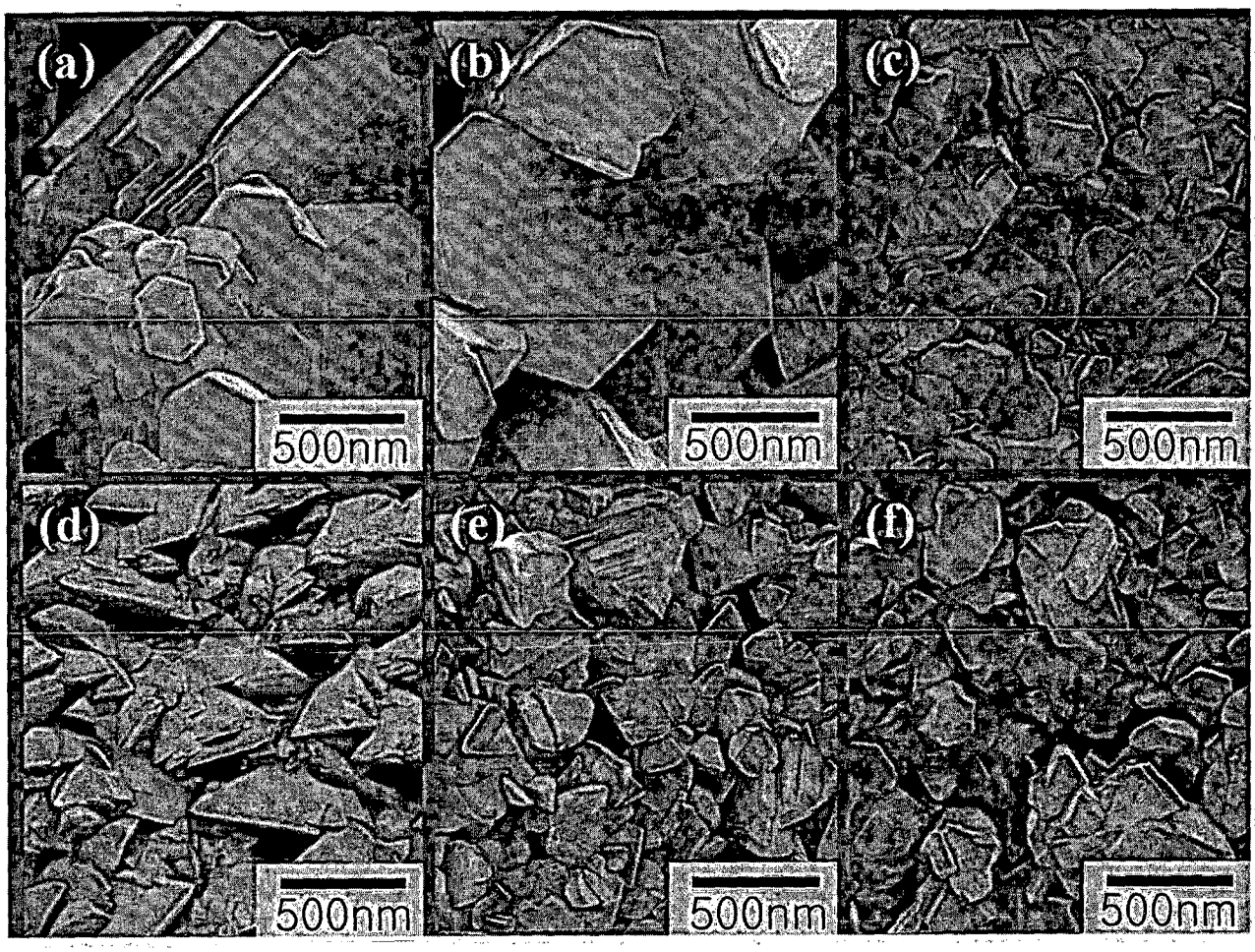
[Fig.3]


140b
400
CIS 타겟
CGS 타겟
140a
130
120
기판
110
전원부
100
200
진공 펌프
300

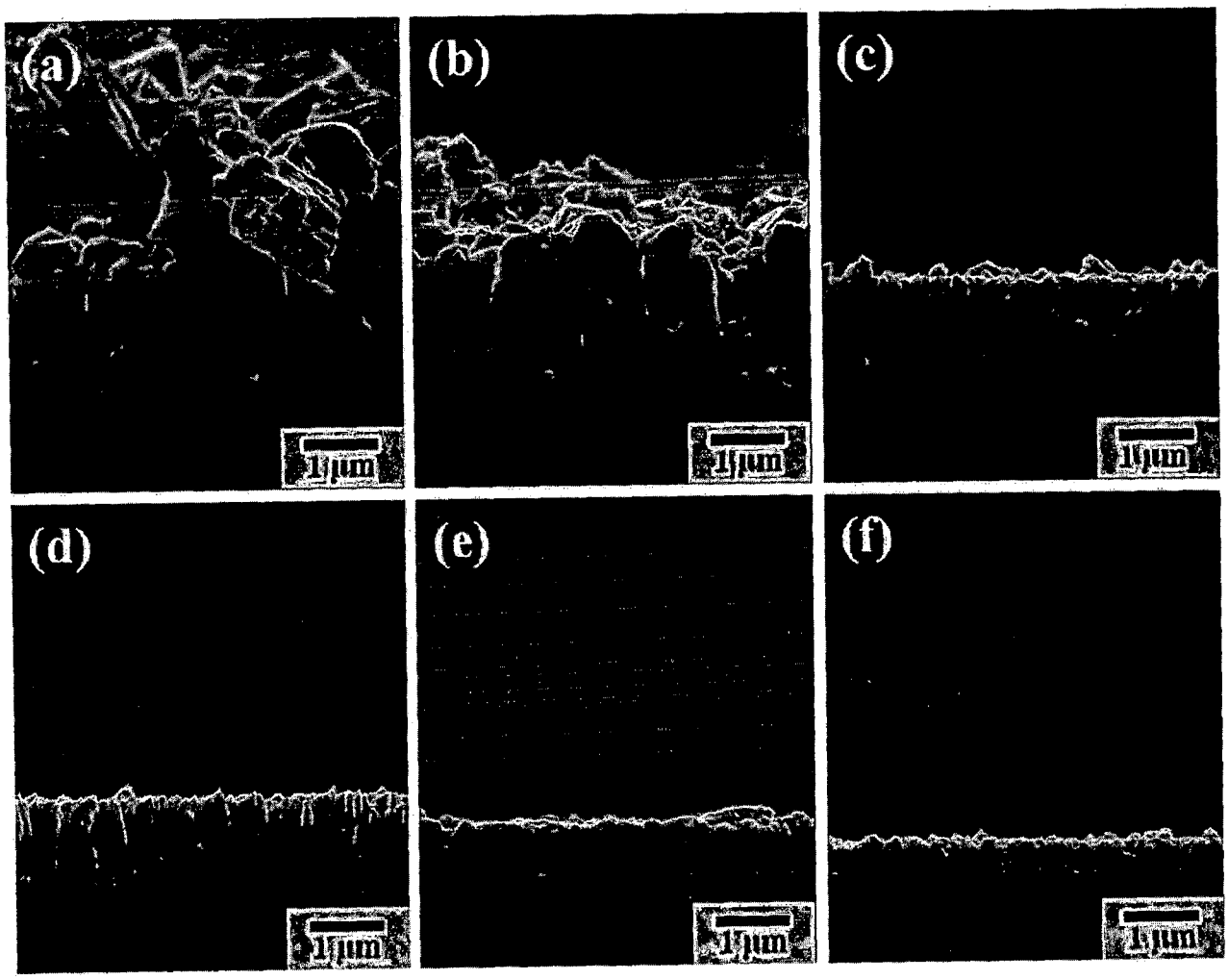
[Fig.4]


(a)
(b)
(c)
(d)
(e)
(f)

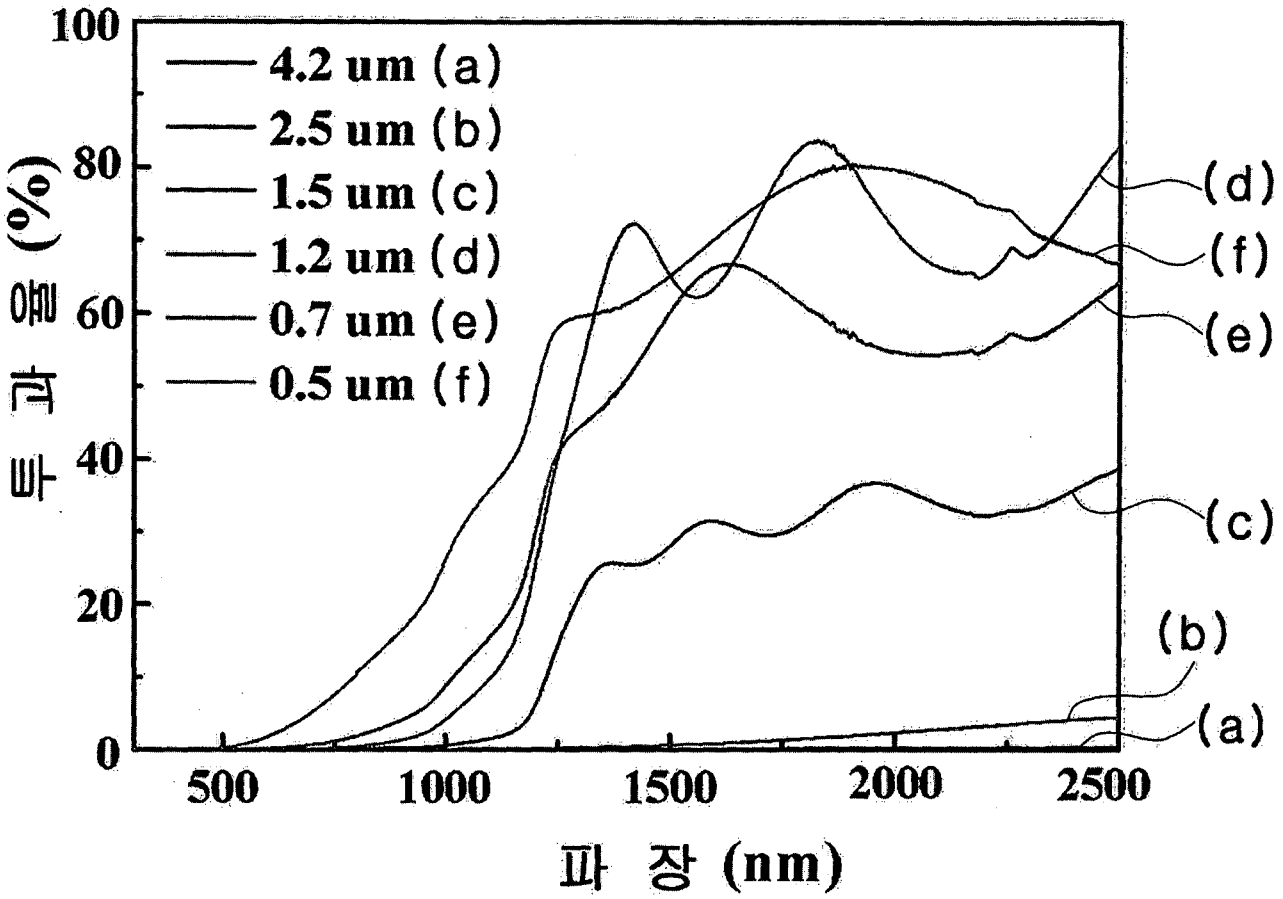
[Fig.5]



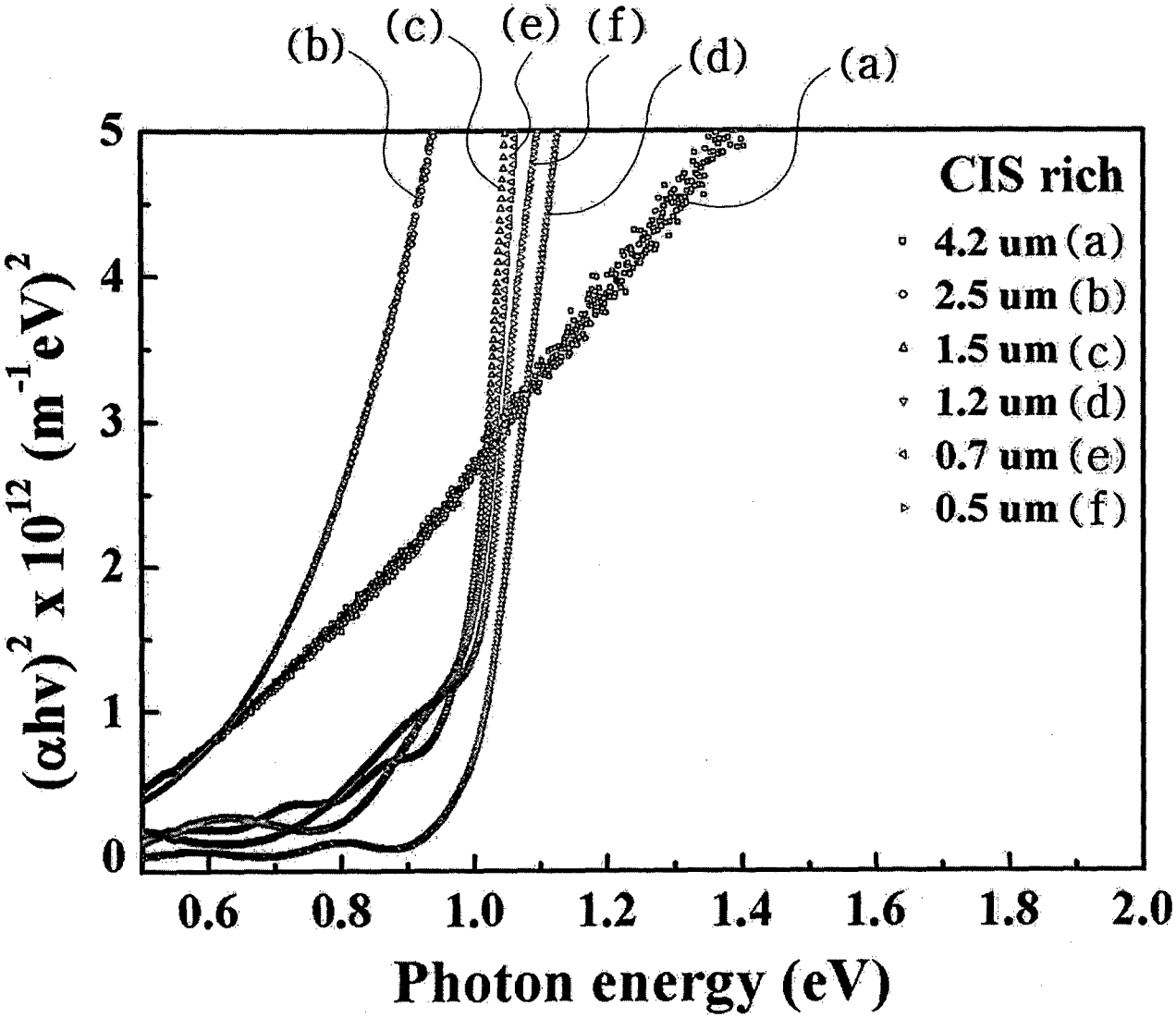
[Fig.6]



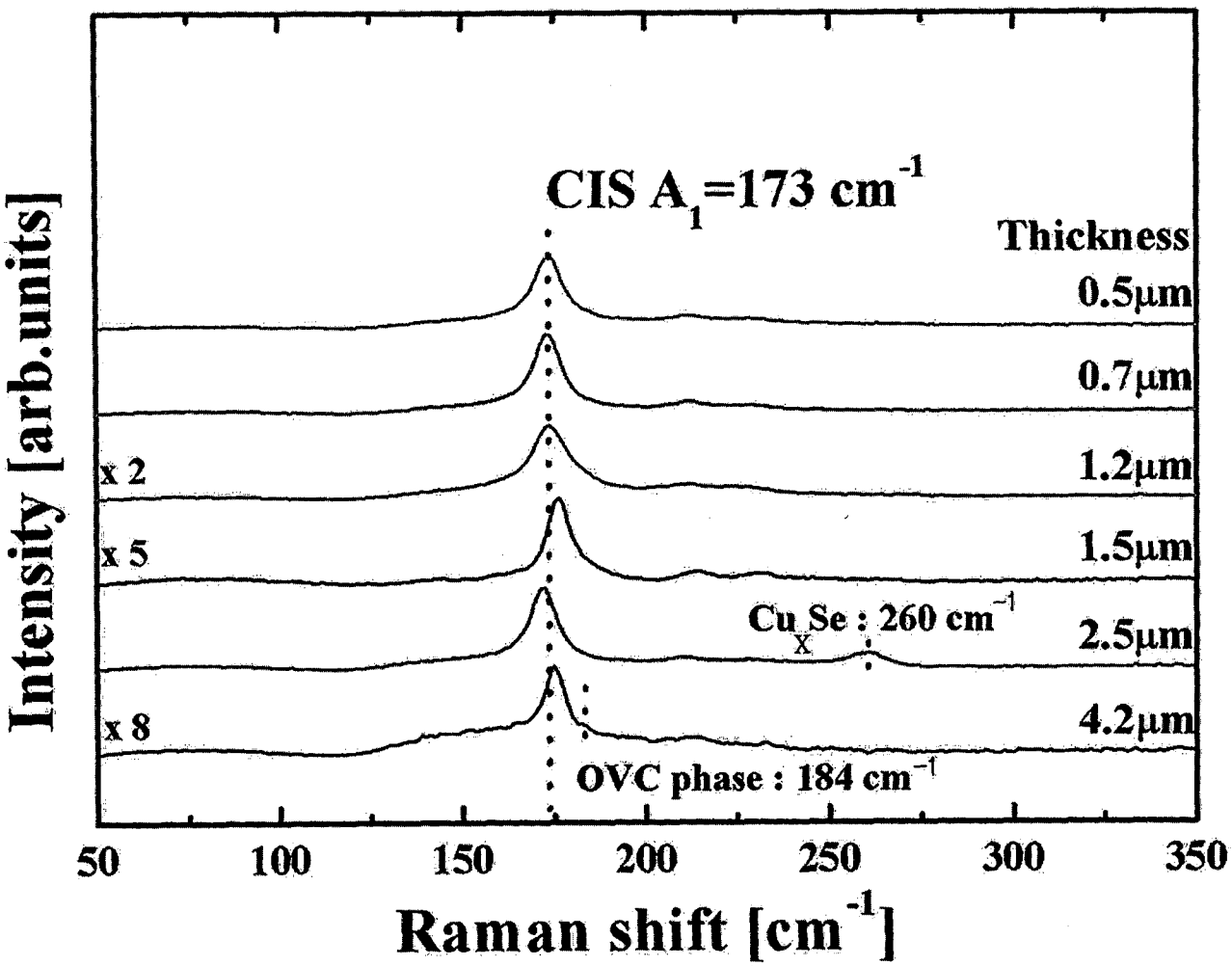
[Fig.7]


100
80
60
40
20
0
투과율 (%)
4.2 um (a)
2.5 um (b)
1.5 um (c)
1.2 um (d)
0.7 um (e)
0.5 um (f)
(d)
(f)
(e)
(c)
(b)
(a)
500
1000
1500
2000
2500
파 장 (nm)

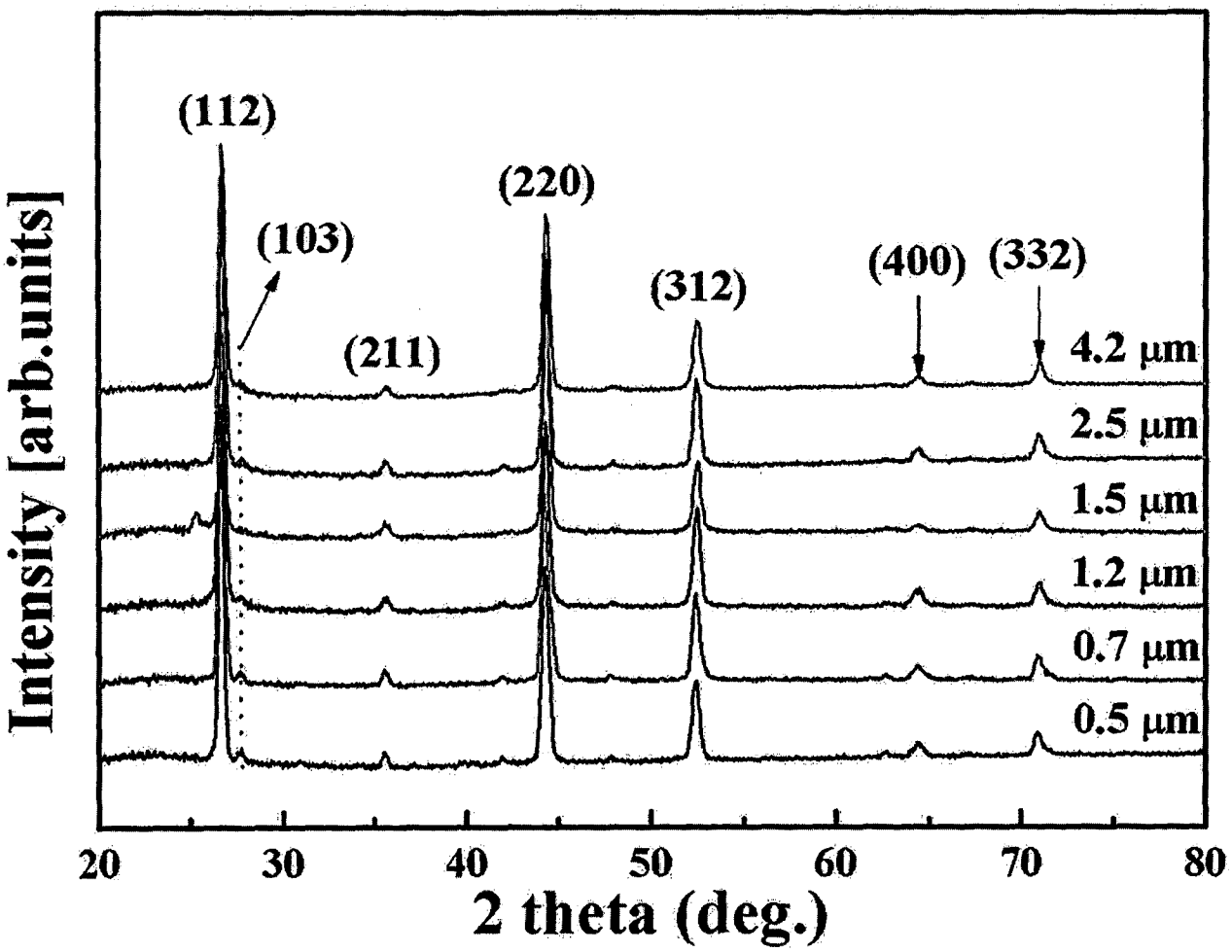
[Fig.8]


(b)
(c)
(e)
(f)
(d)
(a)
CIS rich
4.2 um (a)
2.5 um (b)
1.5 um (c)
1.2 um (d)
0.7 um (e)
0.5 um (f)
$(\alpha hv)^2 \times 10^{12}$ ($m^{-1}eV)^2$
Photon energy (eV)
0
1
2
3
4
5
0.6
0.8
1.0
1.2
1.4
1.6
1.8
2.0

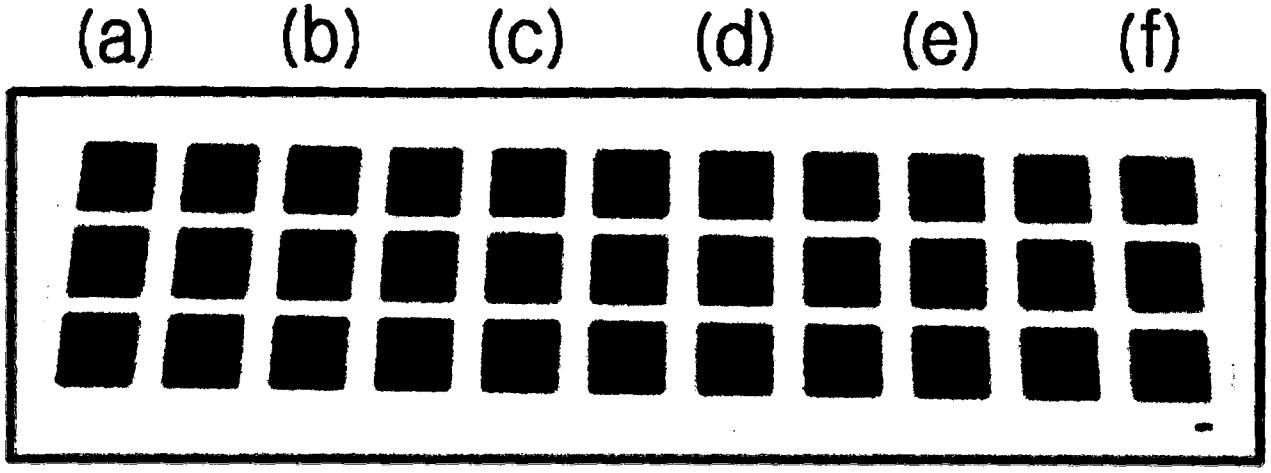
[Fig.9]


CIS A1=173 cm-1
Thickness
0.5μm
0.7μm
1.2μm
1.5μm
2.5μm
4.2μm
x 2
x 5
x 8
CuxSe : 260 cm-1
OVC phase : 184 cm-1
Intensity [arb.units]
50
100
150
200
250
300
350
Raman shift [cm-1]

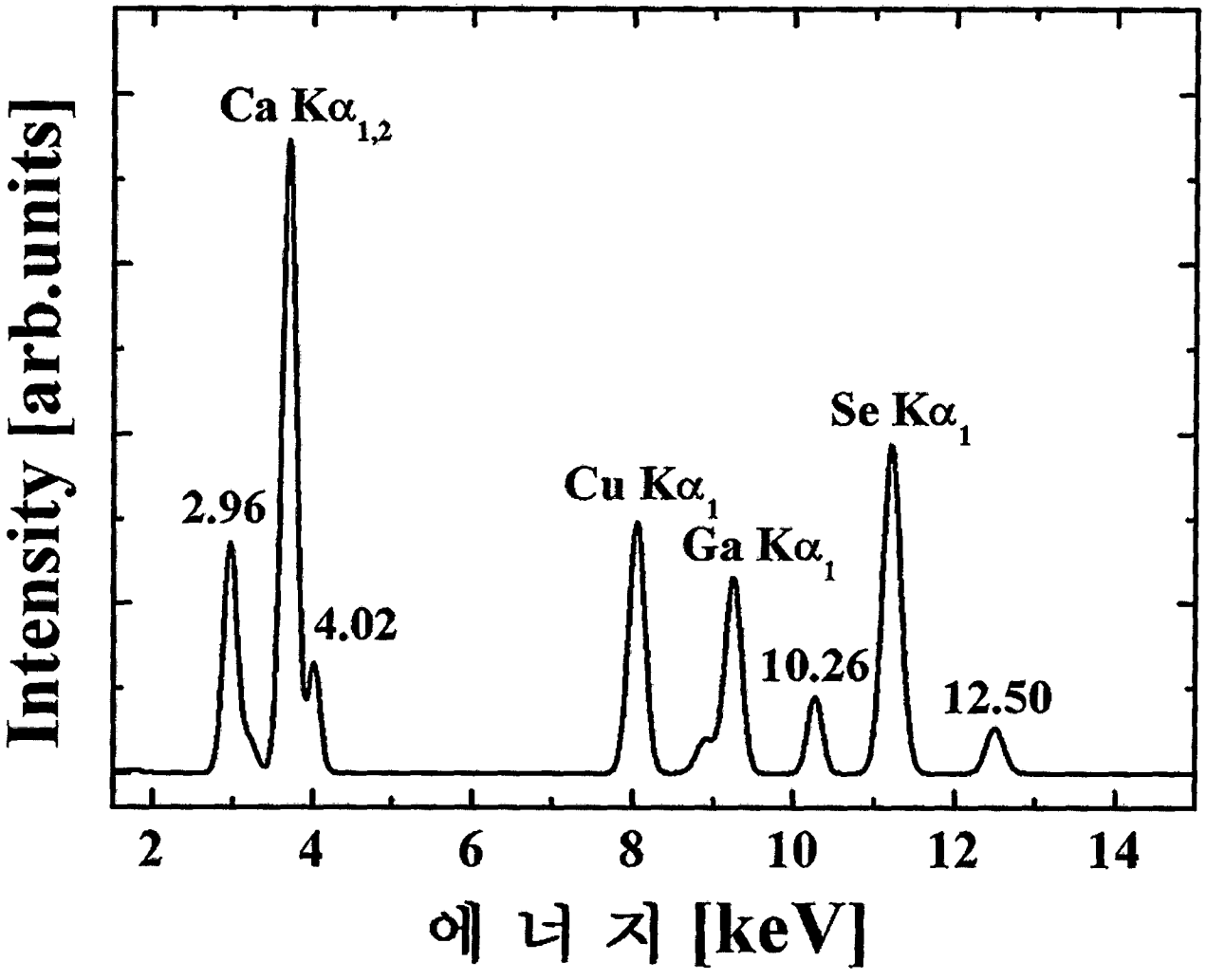
[Fig.10]


(112)
(103)
(211)
(220)
(312)
(400)
(332)
4.2 μm
2.5 μm
1.5 μm
1.2 μm
0.7 μm
0.5 μm
Intensity [arb.units]
20
30
40
50
60
70
80
2 theta (deg.)

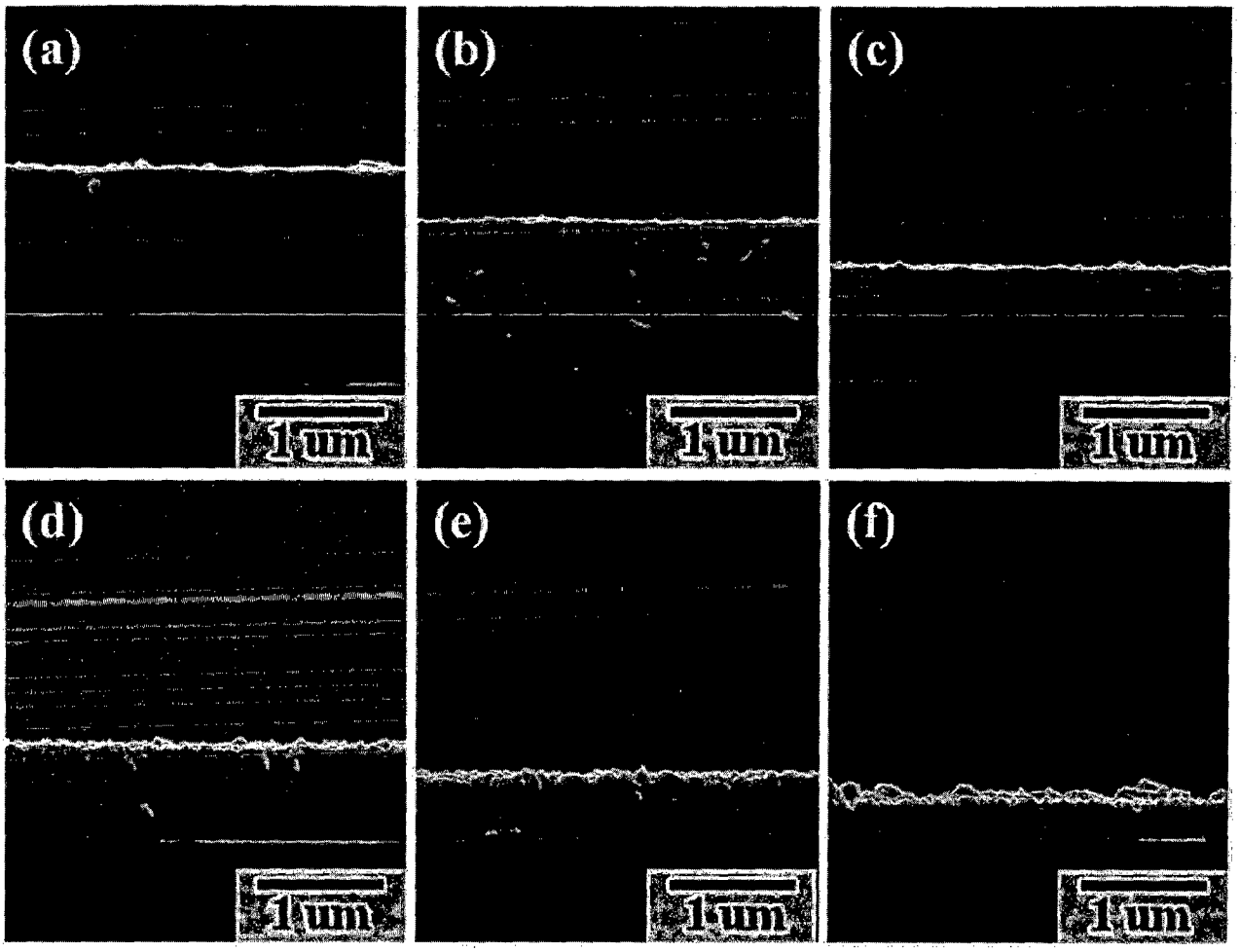
[Fig.11]


(a)
(b)
(c)
(d)
(e)
(f)

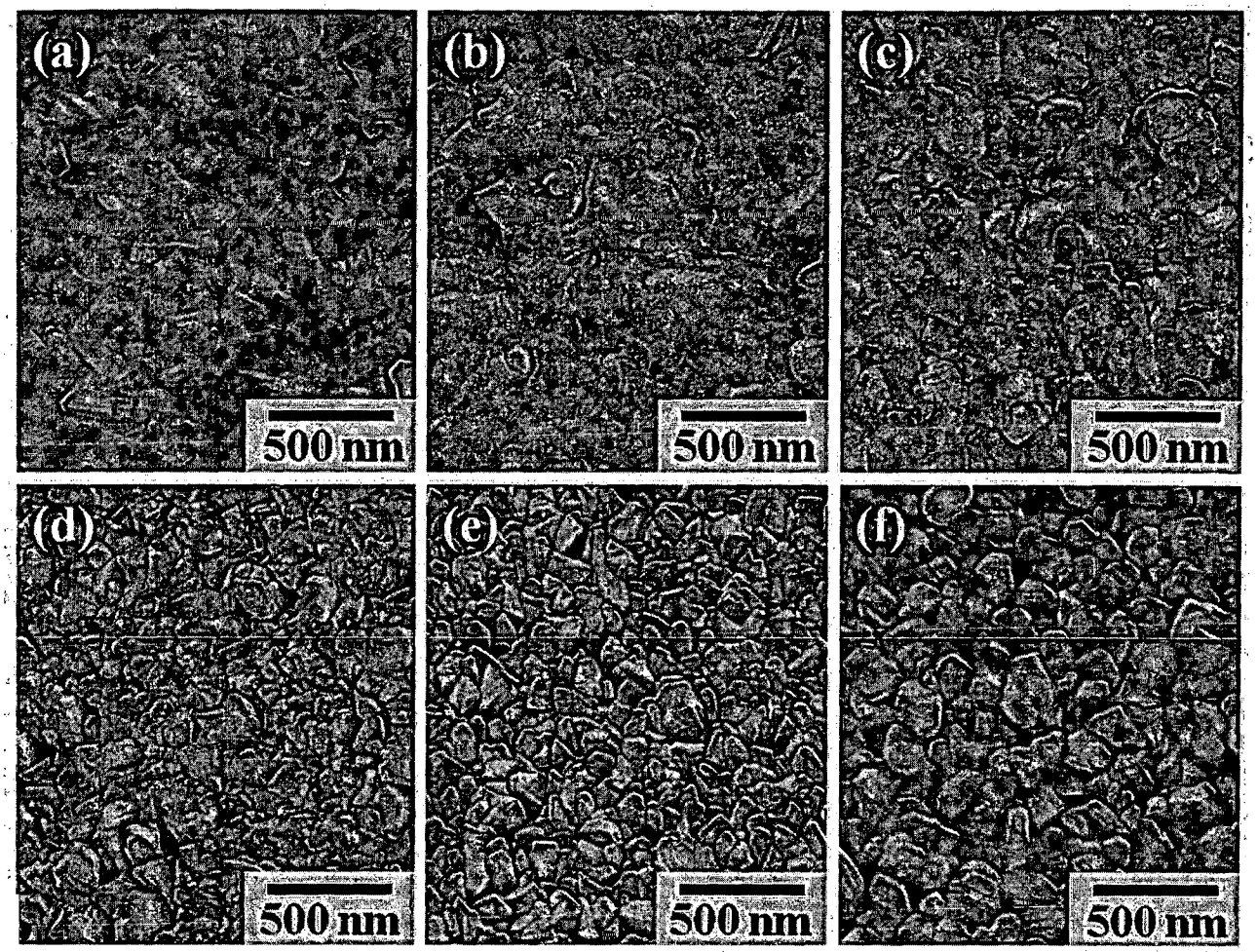
[Fig.12]


Intensity [arb.units]
Ca Kα1,2
2.96
4.02
Cu Kα1
Ga Kα1
10.26
Se Kα1
12.50
2
4
6
8
10
12
14
에 너 지 [keV]

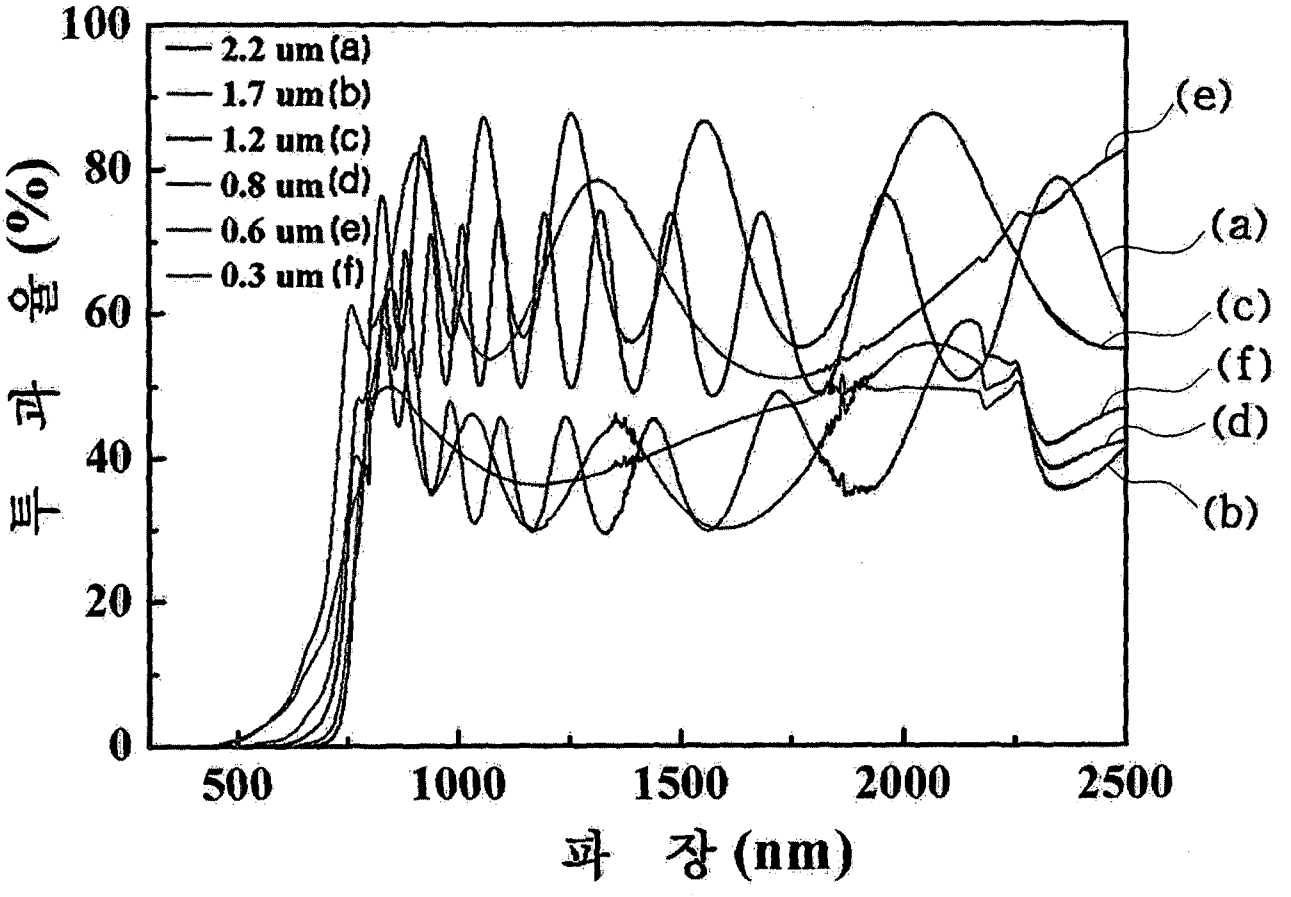
[Fig.13]



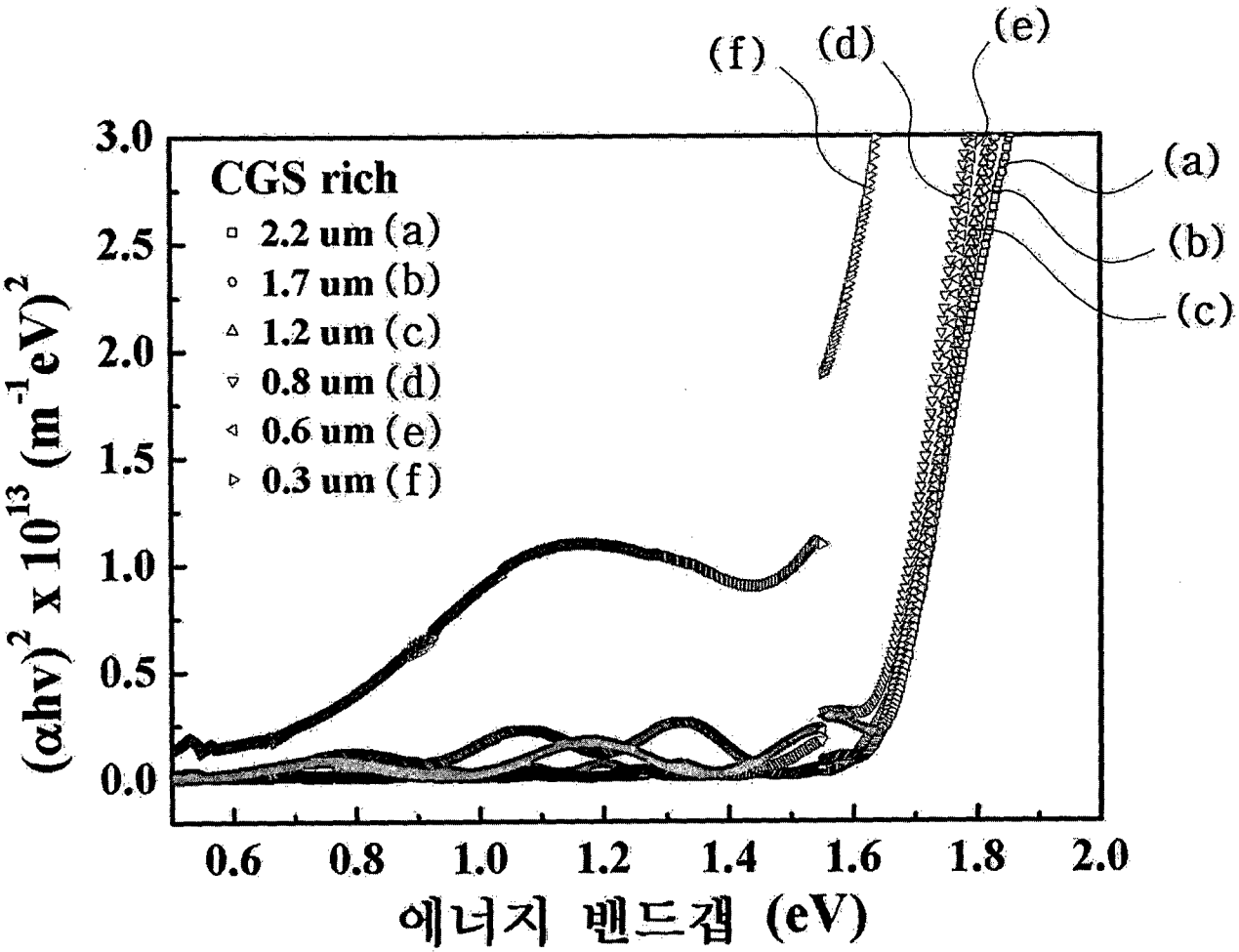
[Fig.14]



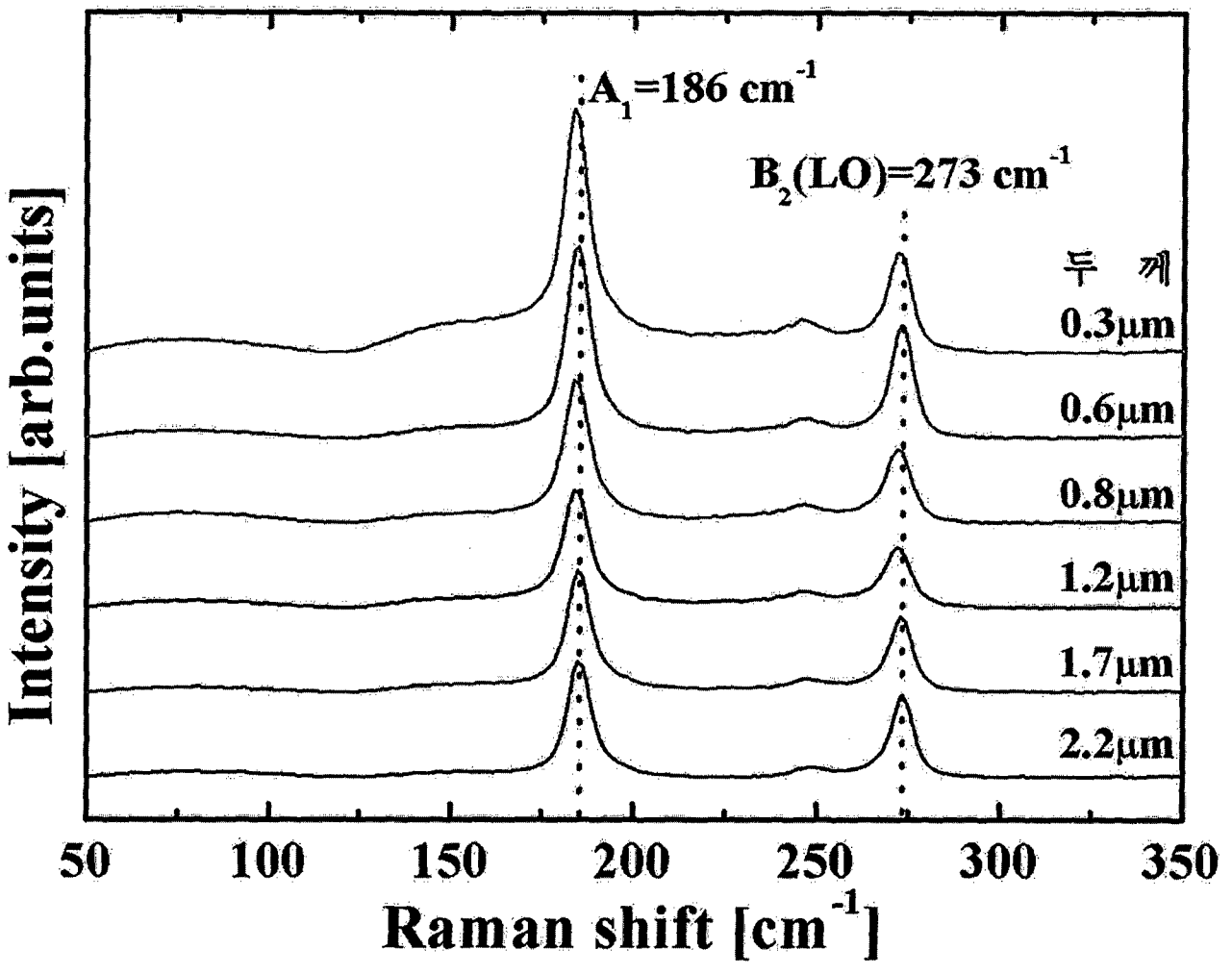
[Fig.15]


100
80
60
40
20
0
투 과 율 (%)
2.2 um (a)
1.7 um (b)
1.2 um (c)
0.8 um (d)
0.6 um (e)
0.3 um (f)
(e)
(a)
(c)
(f)
(d)
(b)
500
1000
1500
2000
2500
파 장 (nm)

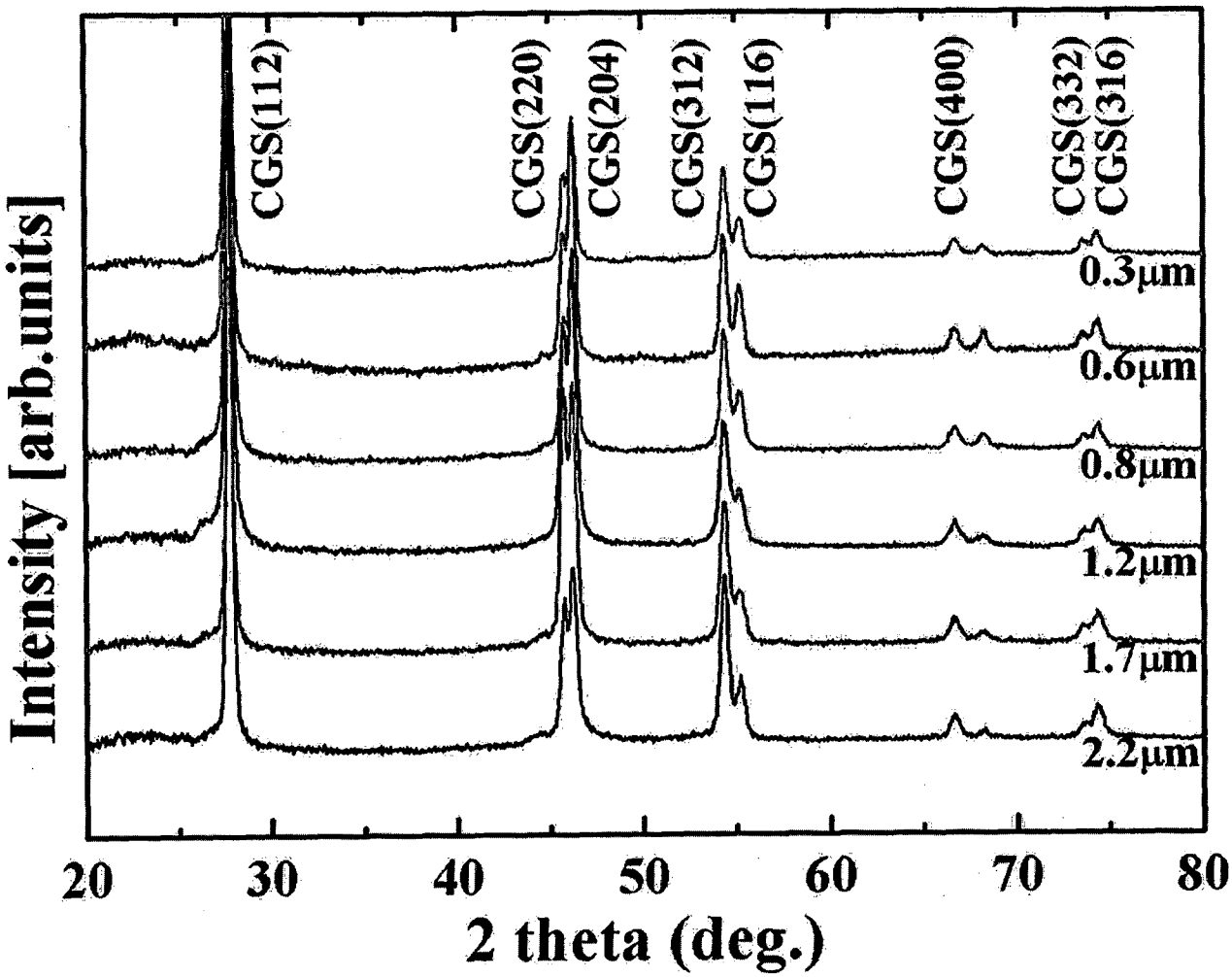
[Fig.16]


(f)
(d)
(e)
(a)
(b)
(c)
CGS rich
2.2 um (a)
1.7 um (b)
1.2 um (c)
0.8 um (d)
0.6 um (e)
0.3 um (f)
$(\alpha hv)^2 \times 10^{13}$ ($m^{-1}eV)^2$
3.0
2.5
2.0
1.5
1.0
0.5
0.0
0.6
0.8
1.0
1.2
1.4
1.6
1.8
2.0
에너지 밴드갭 (eV)

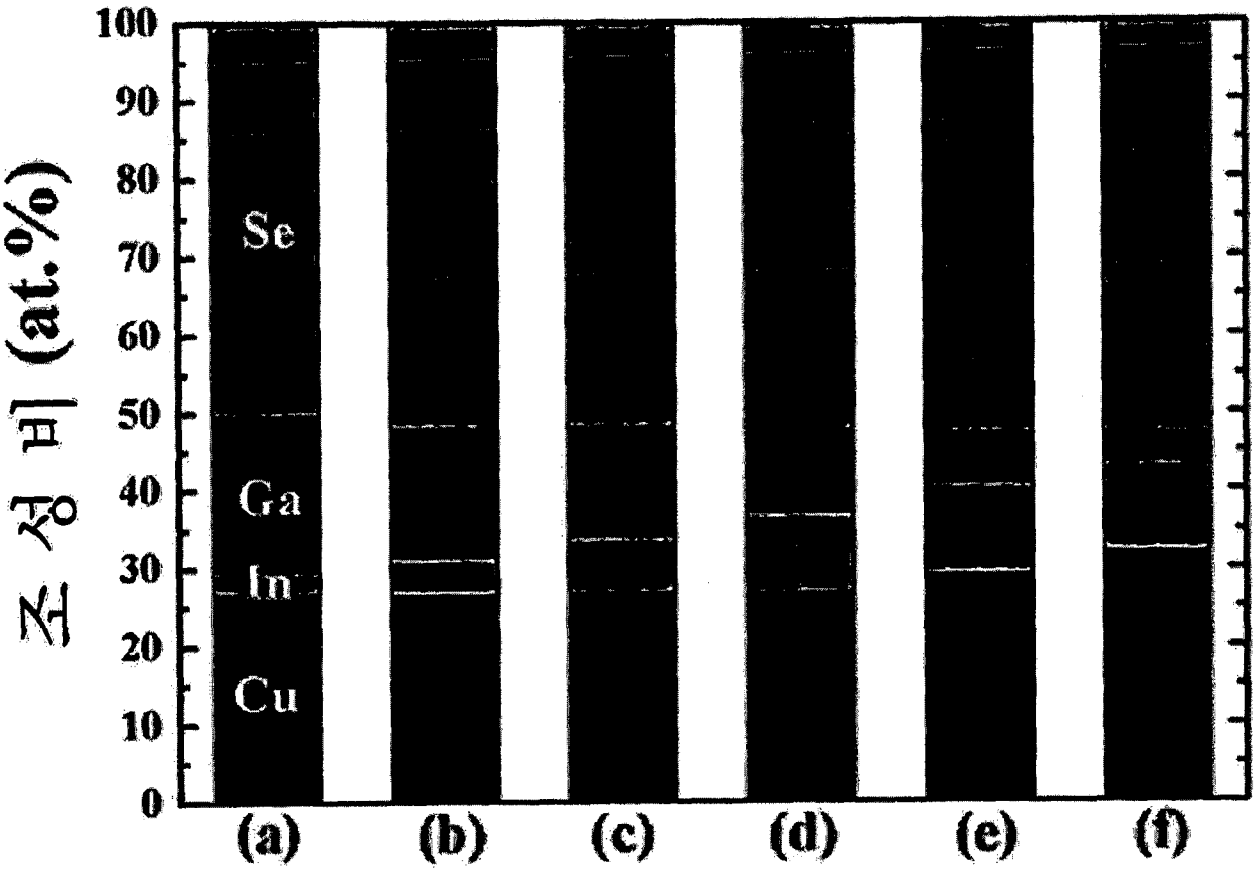
[Fig.17]


A1=186 cm-1
B2(LO)=273 cm-1
두 께
0.3μm
0.6μm
0.8μm
1.2μm
1.7μm
2.2μm
Intensity [arb.units]
50
100
150
200
250
300
350
Raman shift [cm-1]

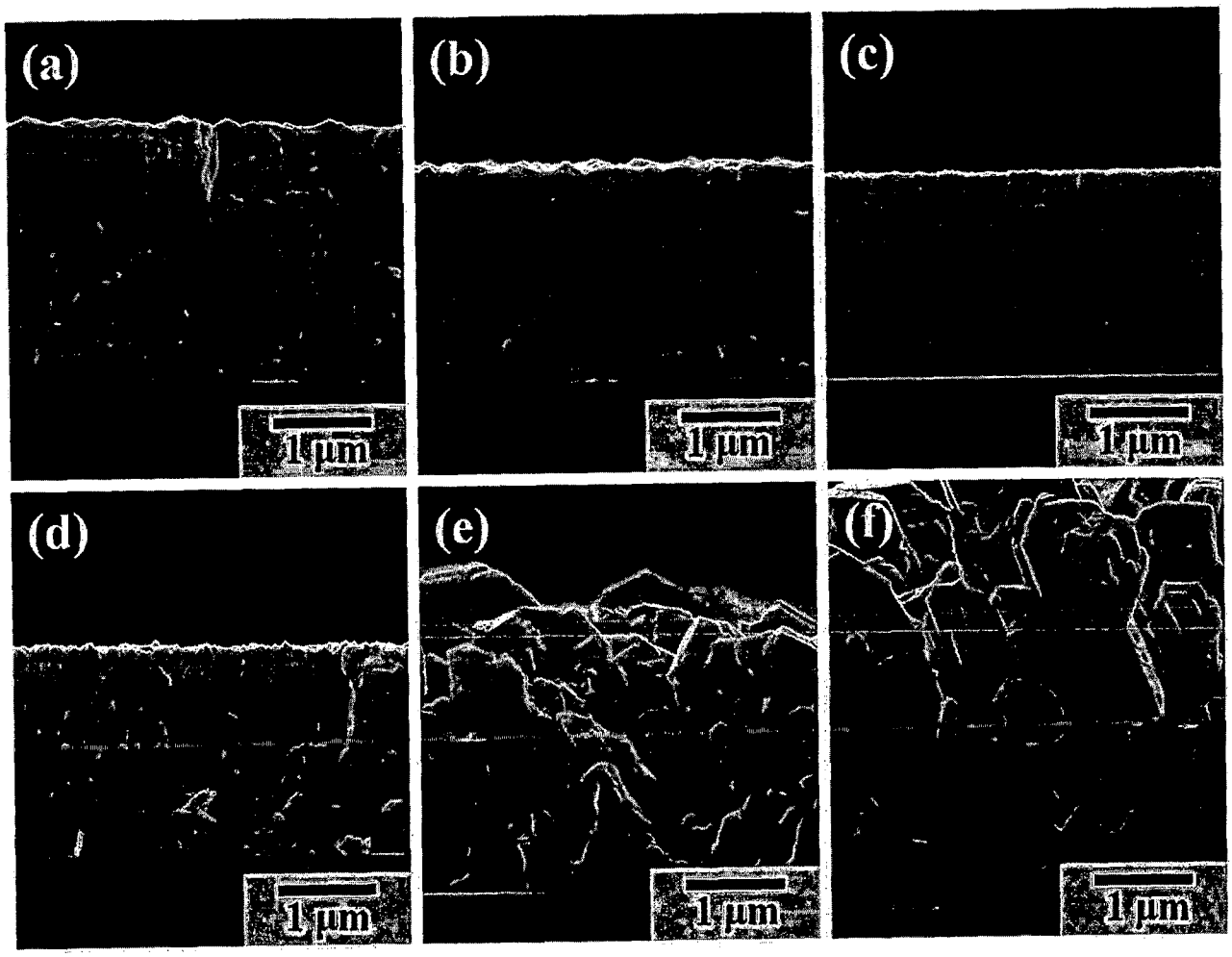
[Fig.18]


CGS(112)
CGS(220)
CGS(204)
CGS(312)
CGS(116)
CGS(400)
CGS(332)
CGS(316)
0.3μm
0.6μm
0.8μm
1.2μm
1.7μm
2.2μm
Intensity [arb.units]
20
30
40
50
60
70
80
2 theta (deg.)

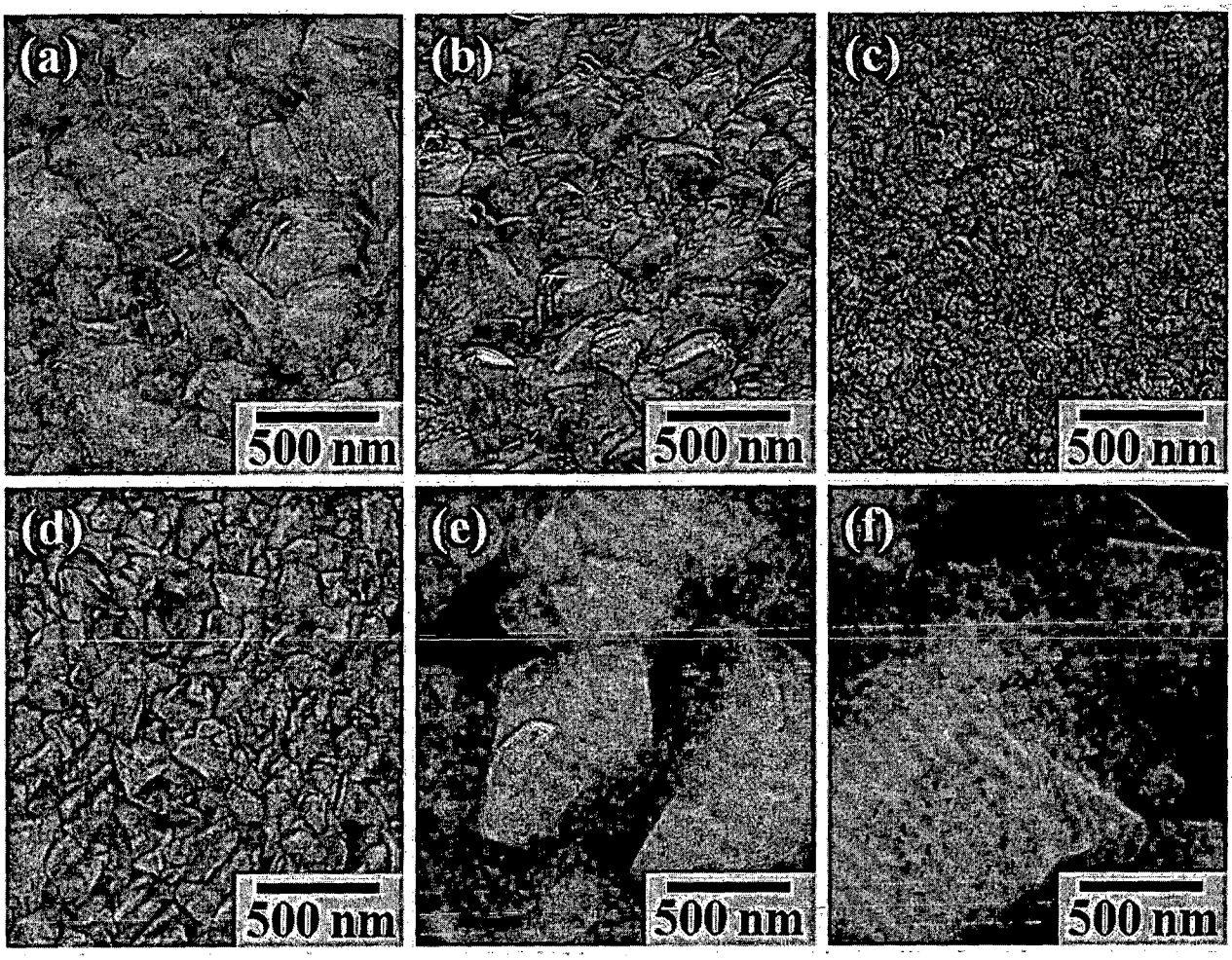
[Fig.19]



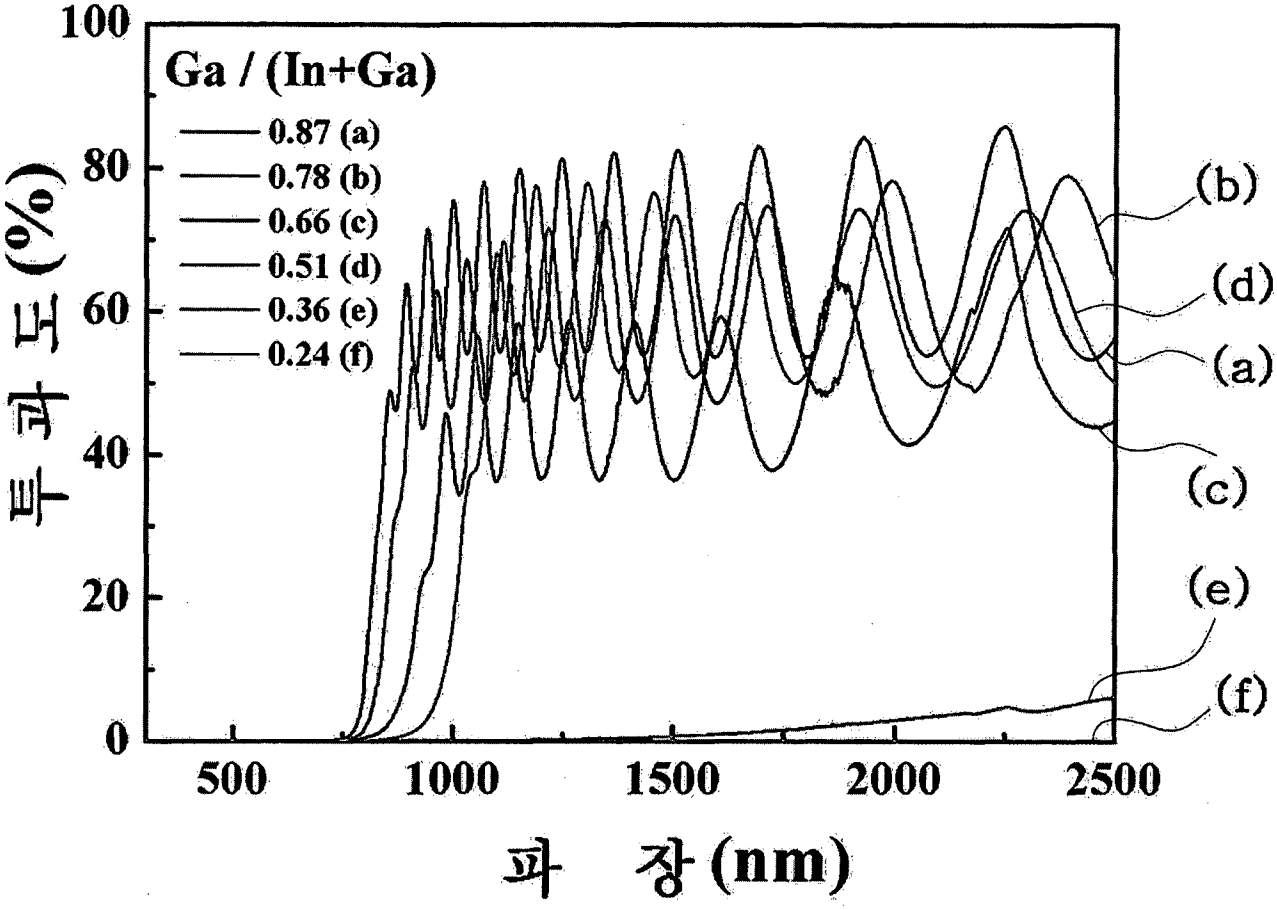
[Fig.20]



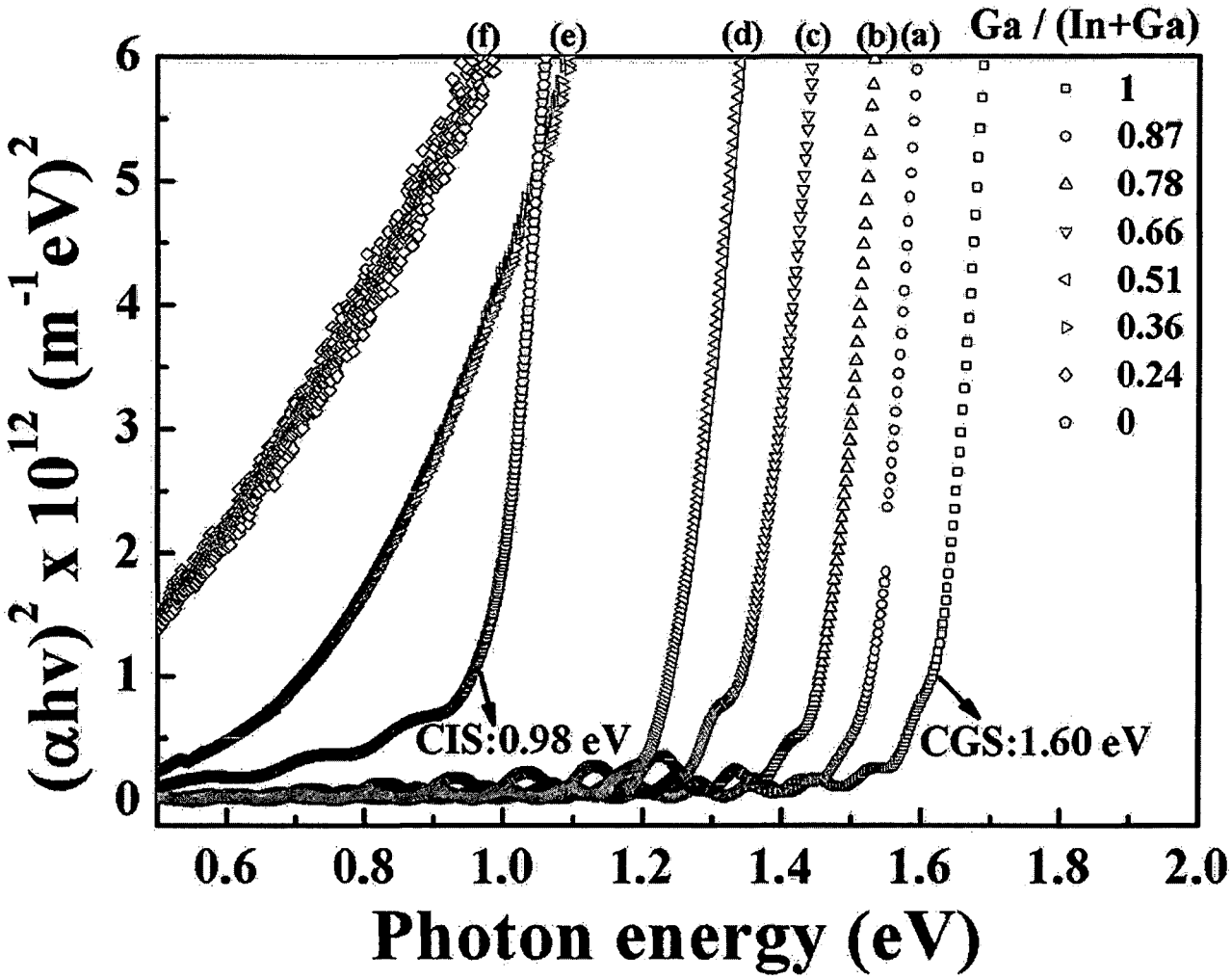
[Fig.21]



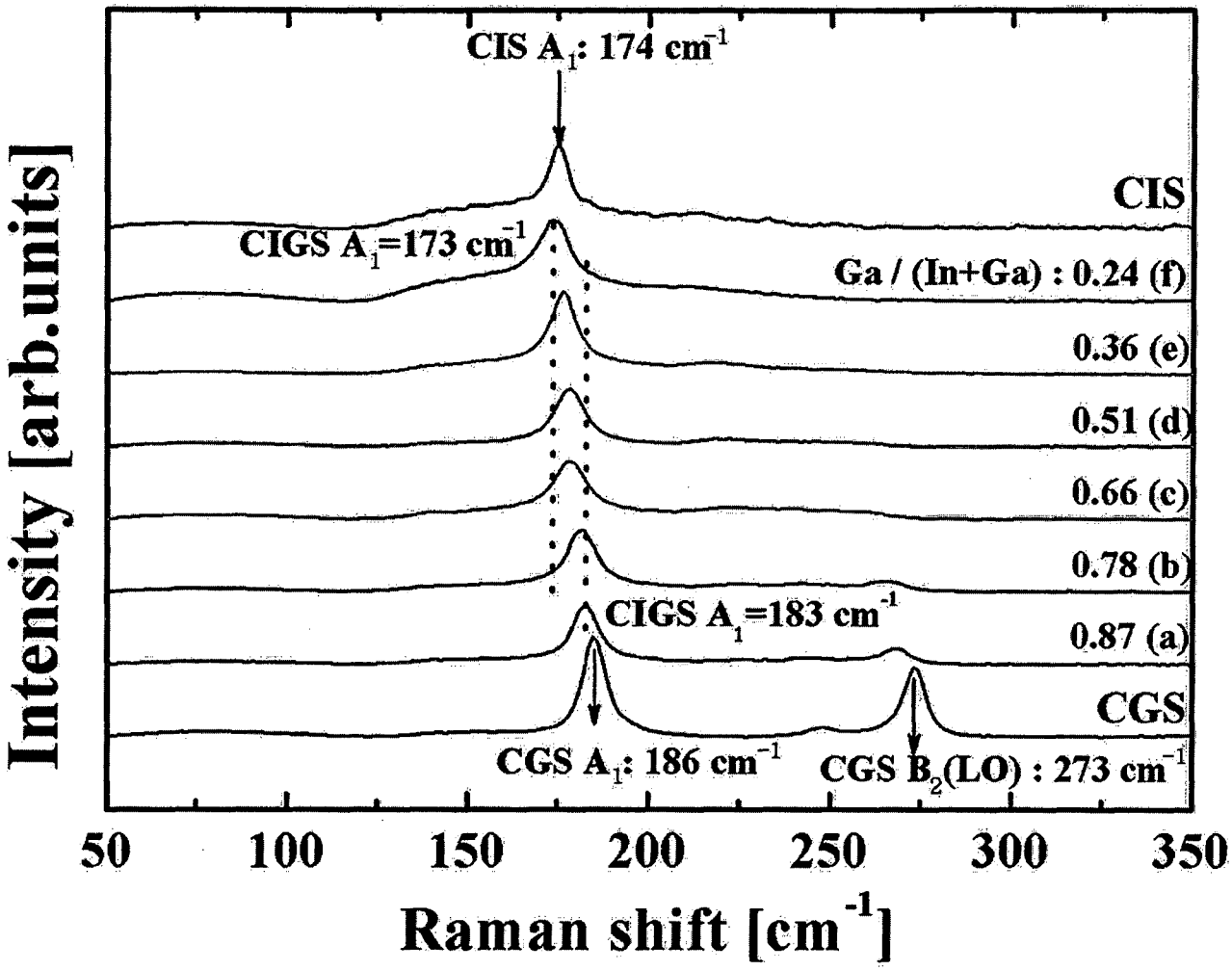
[Fig.22]


Ga / (In+Ga)
0.87 (a)
0.78 (b)
0.66 (c)
0.51 (d)
0.36 (e)
0.24 (f)
투과도 (%)
100
80
60
40
20
0
500
1000
1500
2000
2500
파 장 (nm)
(b)
(d)
(a)
(c)
(e)
(f)

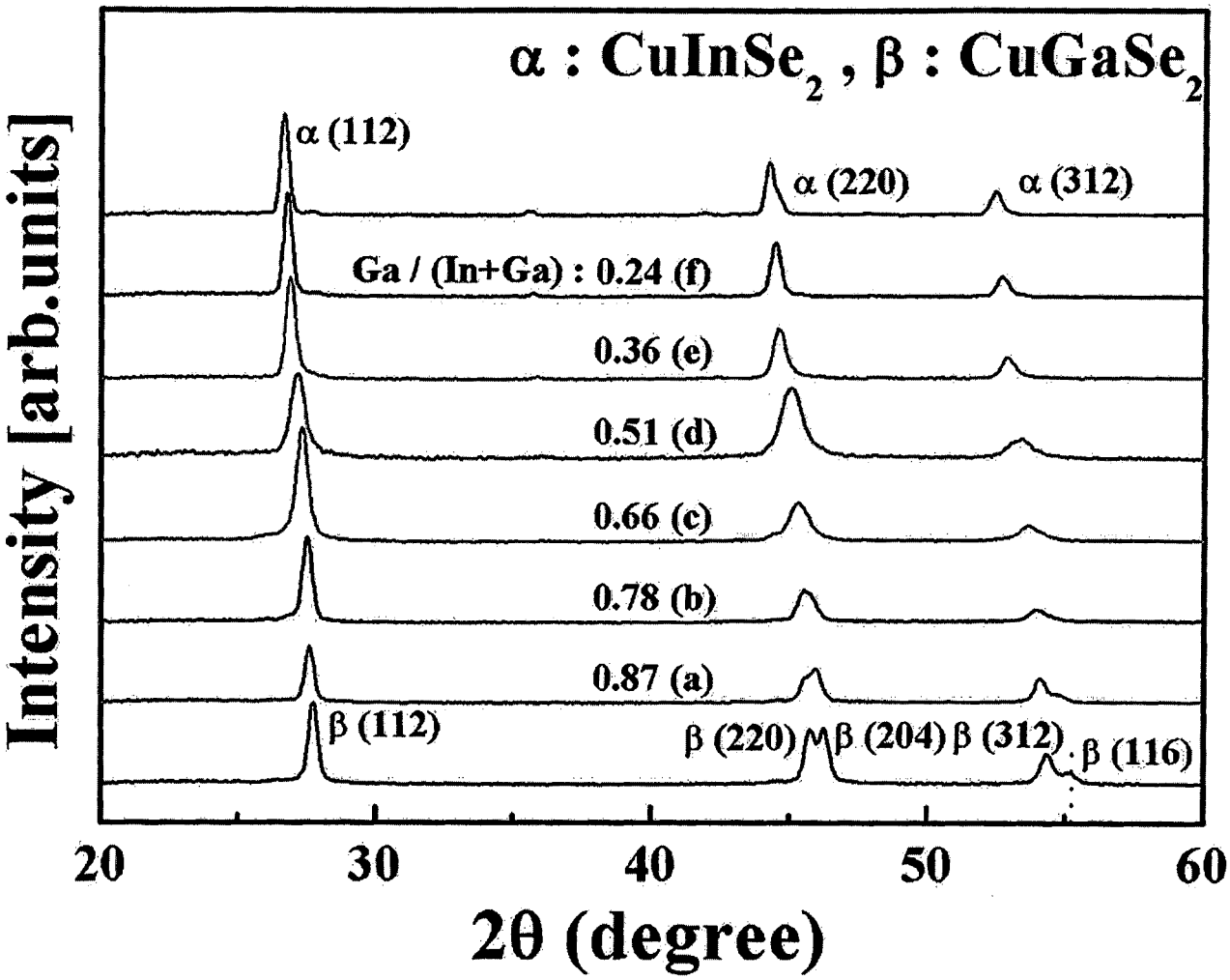
[Fig.23]


(f)
(e)
(d)
(c)
(b)
(a)
Ga / (In+Ga)
1
0.87
0.78
0.66
0.51
0.36
0.24
0
CIS:0.98 eV
CGS:1.60 eV
$(\alpha hv)^2 \times 10^{12}\ (m^{-1}eV)^2$
Photon energy (eV)
0
1
2
3
4
5
6
0.6
0.8
1.0
1.2
1.4
1.6
1.8
2.0

[Fig.24]


CIS A1: 174 cm-1
CIS
CIGS A1=173 cm-1
Ga / (In+Ga) : 0.24 (f)
0.36 (e)
0.51 (d)
0.66 (c)
0.78 (b)
CIGS A1=183 cm-1
0.87 (a)
CGS
CGS A1: 186 cm-1
CGS B2(LO) : 273 cm-1
Intensity [arb.units]
50
100
150
200
250
300
350
Raman shift [cm-1]

[Fig.25]


α : CuInSe2 , β : CuGaSe2
α (112)
α (220)
α (312)
Ga / (In+Ga) : 0.24 (f)
0.36 (e)
0.51 (d)
0.66 (c)
0.78 (b)
0.87 (a)
β (112)
β (220)
β (204)
β (312)
β (116)
Intensity [arb.units]
20
30
40
50
60
2θ (degree)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2012/0011452

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L 31/0749(2012.01)i, H01L 31/042(2006.01)i, H01L 31/0216(2006.01)i, H01L 31/18(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01L 31/0749; H01L 21/203; H01L 21/363; C23C 14/06; C30B 23/08; H01L 31/042

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above
Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: solar cell, thin film, optical absorption layer, single target, sputtering.

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-2011-0012954 A (SAMSUNG DISPLAY CO., LTD.) 09 February 2011 See abstract; paragraphs [0019], [0027]-[0028]; and figures 2, 3.	1-15
Y	JP 2002-064108 A (HONDA MOTOR CO., LTD.) 28 February 2002 See abstract; paragraphs [0009]-[0010], [0012], [0017], [0021]-[0022] and [0025]-[0026]; and figures 1, 2.	1-15
A	JP 2000-269238 A (MATSUSHITA ELECTRIC IND. CO., LTD.) 29 September 2000 See abstract; paragraphs [0020]-[0024]; and figure 1.	1-15
A	KR 10-0922890 B1 (KOREA ADVANCED INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 22 October 2009 See abstract; paragraphs [0024]-[0026]; and figure 1.	1-15
A	KR 10-2010-0058751 A (KOREA PHOTONICS TECHNOLOGY INSTITUTE) 04 June 2010 See abstract; paragraph [0010]; and figure 2.	1-15

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
04 JUNE 2013 (04.06.2013)	**12 JUNE 2013 (12.06.2013)**
Name and mailing address of the ISA/KR Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701, Republic of Korea Facsimile No. 82-42-472-7140	Authorized officer Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 2009)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/KR2012/0011452

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2011-0012954 A	09.02.2011	NONE	
JP 2002-064108 A	28.02.2002	JP 04288641 B2	01.07.2009
JP 2000-269238 A	29.09.2000	JP 03639453 B2	20.04.2005
KR 10-0922890 B1	22.10.2009	KR 10-2009-0043245 A	06.05.2009
KR 10-2010-0058751 A	04.06.2010	KR 10-1060180 B1	29.08.2011

국 제 조 사 보 고 서

국제출원번호
PCT/KR2012/011452

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

H01L 31/0749(2012.01)i, H01L 31/042(2006.01)i, H01L 31/0216(2006.01)i, H01L 31/18(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)
H01L 31/0749; H01L 21/203; H01L 21/363; C23C 14/06; C30B 23/08; H01L 31/042

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌
한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC
일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))
eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 태양전지, 박막, 광흡수층, 단일타겟, 스퍼터링.

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	KR 10-2011-0012954 A (삼성전자주식회사) 2011.02.09 요약; 단락 [0019], [0027]-[0028]; 및 도면 2, 3 참조.	1-15
Y	JP 2002-064108 A (HONDA MOTOR CO., LTD.) 2002.02.28 요약; 단락 [0009]-[0010], [0012], [0017], [0021]-[0022], [0025]-[0026]; 및 도면 1, 2 참조.	1-15
A	JP 2000-269238 A (MATSUSHITA ELECTRIC IND. CO., LTD.) 2000.09.29 요약; 단락 [0020]-[0024]; 및 도면 1 참조.	1-15
A	KR 10-0922890 B1 (한국과학기술원) 2009.10.22 요약; 단락 [0024]-[0026]; 및 도면 1 참조.	1-15
A	KR 10-2010-0058751 A (한국광기술원) 2010.06.04 요약; 단락 [0010]; 및 도면 2 참조.	1-15

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

"A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

"E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

"L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

"O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

"P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

"T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

"X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

"Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

"&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일	국제조사보고서 발송일
2013년 06월 04일 (04.06.2013)	2013년 06월 12일 (12.06.2013)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소
대한민국 특허청
(302-701) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)
팩스 번호 82-42-472-7140

심사관
김도원
전화번호 82-42-481-5560

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2012/011452

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2011-0012954 A	2011.02.09	없음	
JP 2002-064108 A	2002.02.28	JP 04288641 B2	2009.07.01
JP 2000-269238 A	2000.09.29	JP 03639453 B2	2005.04.20
KR 10-0922890 B1	2009.10.22	KR 10-2009-0043245 A	2009.05.06
KR 10-2010-0058751 A	2010.06.04	KR 10-1060180 B1	2011.08.29