



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0028381
(43) 공개일자 2022년03월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 31/0749 (2012.01) H01L 31/20 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01L 31/0749 (2013.01)
H01L 31/208 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2020-0109304
(22) 출원일자 2020년08월28일
심사청구일자 2020년08월28일
기술이전 희망 : 기술양도

(71) 출원인
인천대학교 산학협력단
인천광역시 연수구 아카데미로 119 (송도동)
(72) 발명자
김준호
인천광역시 연수구 원인재로 88, 120동 1204호(동
춘동, 대우삼환아파트)
살라후딘 미나
방글라데시, 제소르, 바게르파라-7470, 돌그램,
다슈파키아
(74) 대리인
특허법인충정

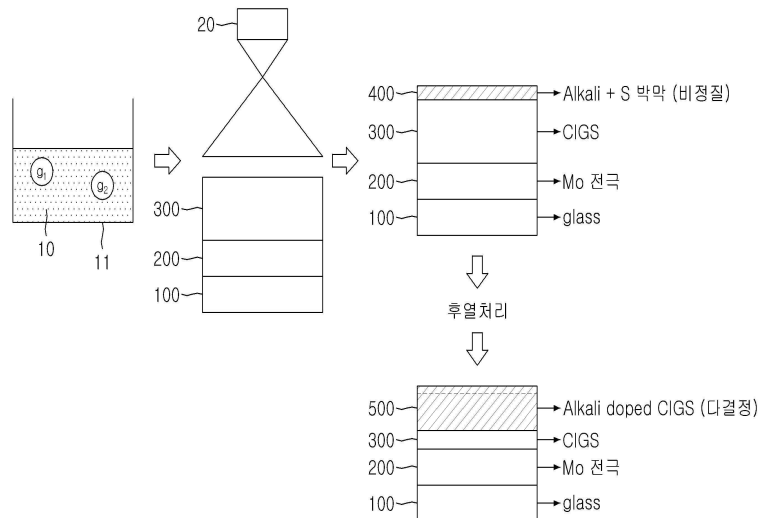
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 박막 태양전지 및 광흡수층에 대한 용액 기반 알카리 원소 후증착 처리 방법

(57) 요약

박막 태양전지 및 광흡수층에 대한 용액 기반 알카리 원소 후증착 처리 방법은 기제조된 CIGS 광흡수층 표면에 알카리 원소(A)가 포함된 용액을 코팅하고, 이어서 열처리를 하여서 알카리 원소(A)가 표면 처리된 다결정 칼코 파라이트 박막을 획득한다. 상기 방법은 알카리 원소 표면 처리된 칼코파라이트 박막을 비진공 용액 기반 공정을 통해서 제조함으로써 고효율 태양전지 제조에 용이하게 적용할 수 있는 잇점이 있다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
Y02E 10/541 (2020.08)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1415166558
과제번호	20183020010970
부처명	산업통상자원부
과제관리(전문)기관명	한국에너지기술평가원
연구사업명	한국에너지기술평가원(신재생에너지핵심기술)
연구과제명	노즐 프리 셀레늄 샤워 모듈을 이용한 고효율 ($\geq 17\%$) 화합물박막 광흡수층 제조용
대면적 (300x300mm ²) 급속열처리 장치 개발	
기 여 율	1/1
과제수행기관명	(주)AVACO
연구기간	2020.01.01 ~ 2020.09.30

명세서

청구범위

청구항 1

알카리원소염을 용매에 녹인 알카리 원소가 도핑된 전구체 용액을 준비하는 단계;

상기 전구체 용액을 상기 기판 상에 기형성된 광흡수층의 표면에 도포하여 알카리 원소가 함유된 비정질 박막을 형성하는 단계; 및

챔버 내에서 상기 기판 상의 비정질 박막을 S 또는 Se의 물질이 증발되는 베이퍼(Vapor) 분위기에서 열처리하여 알카리 원소(A)가 표면 처리된 다결정 칼코파라이트 박막을 획득하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 광흡수층에 대한 용액 기반 알카리 원소 후증착 처리 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 다결정 칼코파라이트 박막을 획득하는 단계는,

열처리하게 되면, 상기 알카리 원소가 열확산에 의해서 CIGS(Copper Indium Galium Selenide) 박막의 광흡수층 안으로 이동하게 되어 상기 CIGS 박막의 표면이 Alkali Doped CIGS(다결정) 또는 Alkali Alloyed CIGS(다결정)로 변하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 광흡수층에 대한 용액 기반 알카리 원소 후증착 처리 방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 다결정 칼코파라이트 박막을 획득하는 단계는,

열확산 공정을 강하게 수행하면, 상기 CIGS 박막의 전체가 Alkali Doped CIGS(다결정) 또는 Alkali Alloyed CIGS(다결정)로 변하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 광흡수층에 대한 용액 기반 알카리 원소 후증착 처리 방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 다결정 칼코파라이트 박막을 획득하는 단계는,

상기 열처리에서의 후셀렌화(post-selenization) 과정에 의해 $Cu_{1-x}A_x(In,Ga)Se_2$,

상기 열처리에서의 후황화(post-sulfurization) 과정에 의해 $Cu_{1-x}A_x(In,Ga)S_2$, 또는

상기 열처리에서의 후황화-셀렌화(post sulfo-selenization) 과정에 의해 $Cu_{1-x}A_x(In,Ga)(S,Se)_2$ 을 표면에 형성한 광흡수층을 형성하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 광흡수층에 대한 용액 기반 알카리 원소 후증착 처리 방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 용매는 물, 에탄올, 메탄올, DMSO(Dimethyl Sulfoxide) 또는 DMF(Dimethylformamide) 중 하나를 포함하거나, 또는 이들 중 2이상의 혼합 용액을 포함하는 것을 특징으로 하는 광흡수층에 대한 용액 기반 알카리 원소 후증착 처리 방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 알칼리원소염은 chloride(Cl)계, acetate($(\text{CO}_2\text{CH}_3)_2$)계, nitrate($(\text{NO}_3)_2$)계, Nitrate Hydrate($(\text{NO}_3)_2 \cdot x(\text{H}_2\text{O})$)계 또는 Acetate hydrate($(\text{CO}_2\text{CH}_3)_2 \cdot x(\text{H}_2\text{O})$)계의 원소염을 포함하는 것을 특징으로 하는 광흡수층에 대한 용액 기반 알칼리 원소 후증착 처리 방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 알칼리원소염은 Li, Na, K, Rb, Cs 중 하나 이상의 알칼리 원소(A)가 상기 전구체 용액에 용해되어 있는 것을 특징으로 하는 광흡수층에 대한 용액 기반 알칼리 원소 후증착 처리 방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 광흡수층의 표면에 도포하여 비정질 박막을 형성하는 단계는,

상기 기판의 온도 100℃ 내지 500℃에서 코팅 장치의 노즐을 통해 코팅 또는 도포 방식을 스핀 코팅, 스프레이 코팅, 잉크젯 코팅, 또는 블레이드 코팅 방식으로 이루어지는 것을 특징으로 하는 광흡수층에 대한 용액 기반 알칼리 원소 후증착 처리 방법.

청구항 9

기판;

상기 기판의 일면에 증착된 몰리브데늄의 전극층;

상기 전극층 상에 형성하여 진공기반 또는 비진공기반으로 제조된 CIGS(Copper Indium Gallium Selenide) 박막이 광흡수층으로 형성된 층; 및

상기 광흡수층의 표면에 알칼리 원소(A)가 표면 처리된 다결정 칼코파라이트(Chalcopyrite) 박막을 포함하는 것을 특징으로 하는 박막 태양전지.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 CIGS 박막의 표면에 알칼리 원소(A)가 표면 처리된 Alkali Doped CIGS(다결정) 또는 Alkali Alloyed CIGS(다결정)를 형성하는 것을 특징으로 하는 박막 태양전지.

청구항 11

제9항에 있어서,

상기 다결정 칼코파라이트 박막은 알칼리 원소로 K가 표면 처리된 $\text{Cu}_{1-x}\text{A}_x(\text{In,Ga})\text{Se}_2$, $\text{Cu}_{1-x}\text{A}_x(\text{In,Ga})\text{S}_2$, 또는 $\text{Cu}_{1-x}\text{A}_x(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$ 의 표면을 가진 것을 특징으로 하는 박막 태양전지.

발명의 설명

기술 분야

본 발명은 알칼리 원소 후증착 처리 방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 기제조된 CIGS 광흡수층 대해서 알칼리 원소가 포함된 용액을 후코팅 및 후열처리하여 알칼리 원소(A)가 표면 처리된 다결정 CIGS 박막을 획득하는 박막 태양전지 및 광흡수층에 대한 용액 기반 알칼리 원소 후증착 처리 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0001]

- [0002] 칼코파라이트 Cu(In,Ga)Se_2 (CIGS)는 박막 태양전지의 광흡수층으로 사용된다. 현재의 CIGS 태양전지 최고효율은 23.35%를 보이는데, 이는 박막 태양전지 중 페로브스카이트 태양전지 다음으로 최고효율에 해당한다.
- [0003] CIGS 태양전지 효율을 23%에 이르게 한 중요한 공정 중 하나는 알칼리 원소 PDT(Post-Deposition Treatment)이다. CIGS 챔피온 셀의 광전변환 효율 23.35 % 달성에는 CsF -PDT 방법이 이용되어졌다.
- [0004] Alkali PDT 방법은 2013년 Tiwari 박사팀에서 처음으로 보고하였다. Alkali PDT 방법은 CIGS 광흡수층 제조 후에, 350도로 기판 온도를 유지하고, Se 분위기 속에서 NaF , KF 를 증착하여 광흡수층을 열처리하는 방법을 말한다. 즉, 알칼리 원소를 CIGS 광흡수층 표면에 증착해서 광흡수층 내부로 열확산시키는 방법을 이른다.
- [0005] Tiwari 박사팀은 이렇게 추가로 열처리하여 얻어진 광흡수층을 이용하여 CIGS 태양전지를 제작한 결과 광전변환 효율이 18.7%에서 20.4%로 증가됨을 보고했다. 이후에, Alkali PDT에 대한 연구가 전세계적으로 이루어지고 있고, 광흡수층 Alkali PDT에 의해 CIGS 태양전지 효율이 증가됨이 여러 곳에서 보고되고 있다.
- [0006] Alkali PDT의 효과는 CIGS 광흡수층 내의 결함 감소 효과, 광흡수층 그레인 바운더리 결함 감소 효과, 광흡수층 표면의 전자구조 변형 효과, 버퍼층 성장에 미치는 영향 등이 보고 되었다.
- [0007] 상기에 기술된 다양한 이유에 의해서 Alkali PDT한 CIGS 광흡수층을 이용할 경우 태양전지의 광전변환 효율이 증가됨이 보고되고 있다. 이는 Alkali PDT한 CIGS 광흡수층을 이용할 경우 태양전지 효율이 재현성 있게 증가됨을 보여줌을 의미한다.
- [0008] 하지만, 현재까지 연구 내용을 보면, 모두 진공 기반 PDT 방법으로 시행됨을 알 수 있다. 이는 Se 분위기에서 $\text{XF}(X=\text{K, Rb, Cs})$ 를 CIGS 광흡수층 표면에 증착하고 열처리하는 방법이다. 수용액 기반의 Alkali PDT 방법이 보고된 경우는 많지 않다.
- [0009] 진공 기반의 Alkali PDT를 하기 위해서는 특별히 PDT 전용의 진공 챔버가 필요하고, Alkali 원소 증착용 effusion cell 등 고가의 진공 장비가 필요하다. 이러한 진공 기반의 Alkali PDT는 공정 비용이 많이 드는 단점이 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0010] (특허문헌 0001) 한국 등록특허번호 제10-1521450호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0011] 이와 같은 문제점을 해결하기 위하여, 본 발명은 기제조된 CIGS 광흡수층 표면에 알칼리 원소를 포함한 용액을 코팅하고, 이어서 후열처리를 통해서 알칼리 원소(A)가 표면 처리된 다결정 칼코파라이트 박막을 획득하는 박막 태양전지 및 광흡수층에 대한 용액 기반 알칼리 원소 후증착 처리 방법을 제공하는데 그 목적이 있다.
- [0012] 본 발명은 알칼리 표면 처리된 CIGS 광흡수층을 제조하는 방법을 제공하는데 그 목적이 있다.
- [0013] 본 발명은 알칼리 원소로 표면 처리된 칼코파라이트 박막을 비진공 용액 코팅과 후열처리로 제조하는 방법을 제공하는데 그 목적이 있다.

과제의 해결 수단

- [0014] 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명의 특징에 따른 광흡수층에 대한 용액 기반 알칼리 원소 후증착 처리 방법은,
- [0015] 알칼리원소염을 용매에 녹인 알칼리 원소가 도핑된 전구체 용액을 준비하는 단계;
- [0016] 상기 전구체 용액을 상기 기판 상에 기형성된 광흡수층의 표면에 도포하여 알칼리 원소가 함유된 비정질 박막을 형성하는 단계; 및
- [0017] 챔버 내에서 상기 기판 상의 비정질 박막을 S 또는 Se의 물질이 증발되는 베이퍼(Vapor) 분위기에서 열처리하여

알카리 원소(A)가 표면 처리된 다결정 칼코파라이트 박막을 획득하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.

- [0019] 본 발명의 특징에 따른 박막 태양전지는,
- [0020] 기판;
- [0021] 상기 기판의 일면에 증착된 몰리브덴의 전극층;
- [0022] 상기 전극층 상에 형성하여 진공기반 또는 비진공기반으로 제조된 CIGS(Copper Indium Gallium Selenide) 박막이 광흡수층으로 형성된 층; 및
- [0023] 상기 광흡수층의 표면에 알카리 원소(A)가 표면 처리된 다결정 칼코파라이트(Chalcopyrite) 박막을 포함하는 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

- [0024] 진술한 구성에 의하여, 본 발명은 알카리 원소 표면 처리된 칼코파라이트 박막을 용액 기반 공정을 통해서 제조함으로써 고효율 태양전지 제조에 용이하게 적용할 수 있는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

- [0025] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 칼코파라이트 박막을 알카리 원소로 표면 처리하는 공정별 사용된 기구나 장치를 개략적으로 나타낸 도면이다.
- 도 2는 본 발명의 실시예에 따른 CIGS 광흡수층에 대한 용액 기반 알카리 원소 후증착 처리 방법을 나타낸 도면이다.
- 도 3은 본 발명의 실시예에 따른 알카리 원소로 표면 처리하여 제조된 CIGS 박막의 FE-SEM(Field Emission-Scanning Electron Microscope) 이미지를 나타낸 도면이다.
- 도 4는 본 발명의 실시예에 따른 알카리 원소로 표면 처리하여 제조된 CIGS 박막의 XRD 패턴을 나타낸 도면이다.
- 도 5는 본 발명의 실시예에 따라 알카리 원소로 표면 처리하여 제조된 CIGS 박막과 K 표면 처리된 CIGS 박막의 PL 과 TRPL 측정 결과를 나타낸 도면이다.
- 도 6은 본 발명의 실시예에 따른 순수 CIGS 박막과 알카리 원소로 표면 처리하여 제조된 CIGS 박막을 이용하여 제조된 태양전지의 전류밀도-전압(J-V) 그래프와 EQE 측정 결과를 나타낸 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0026] 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.
- [0027] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 칼코파라이트 박막을 알카리 원소로 표면 처리하는 공정별 사용된 기구나 장치를 개략적으로 나타낸 도면이다.
- [0028] 도 1을 참조하면, 본 발명의 광흡수 박막의 알카리 원소(A)로 표면 처리하는 제조 방법은 비이커 등 적당한 용기(11)를 이용하여 알카리원소염(g1), Thiourea(g2), 용매에 녹여 알카리 원소가 도핑된 전구체 용액(10)의 준비하는 단계(S100)와, 코팅 장치(20)를 이용하여 기판(100), 전극층(200), 광흡수층(300) 상에 전구체 용액(10)을 도포하는 단계(S110)와, 챔버(30) 내에서 기판(100) 상의 비정질 박막(400)을 S 또는 Se의 물질(110)이 증발되는 베이퍼(Vapor) 분위기에서 열처리하여 알카리 원소(A)가 표면 처리된 다결정 칼코파라이트(Chalcopyrite) 박막(500)을 획득하는 열처리 단계(S120)를 포함한다.
- [0029] 열처리 단계(S120)는 후셀렌화(post-selenization) 과정에 의해 $Cu_{1-x}A_x(In,Ga)Se_2$, 열처리 과정에서의 후황화(post-sulfurization) 과정에 의해 $Cu_{1-x}A_x(In,Ga)S_2$, 또는 열처리 과정에서의 후황화-셀렌화(post sulfoselenization) 과정에 의해 $Cu_{1-x}A_x(In,Ga)(S,Se)_2$ 을 표면에 형성한 광흡수층(300)을 획득할 수 있다.
- [0030] 이와 같이, 본 발명은 알카리 원소(A)가 표면 처리된 칼코파라이트 박막(500)을 전구체 용액(10)을 이용하는 용

액 기반 공정을 통해서 고품질로 제조하여 알카리 원소(A)가 표면 처리된 칼코파라이트 박막(500)이 고효율 태양전지 제조에 용이하게 적용될 수 있다.

- [0032] 본 발명의 실시예의 박막 태양전지는 기판(100), 전극층(200), CIGS 광흡수층(300) 및 다결정 칼코파라이트(Chalcopyrite) 박막(500)을 포함한다.
- [0033] 기판(100)은 Mo 코팅된 유리 또는 Mo 코팅된 폴리이미드일 수 있으며, 설계 목적에 따라 실리콘, 수지계 등 다양한 다른 기판이 이용될 수도 있다.
- [0034] 기판(100)의 일면에 몰리브덴(Mo)의 전극층(200)이 증착된다. 전극층(200)은 몰리브덴(Mo) 등과 같은 금속 물질을 기판(100)의 일면에 스퍼터링 증착법을 이용하여 증착시킨다.
- [0035] 광흡수층(300)은 CIGS(Copper Indium Galium Selenide) 박막으로 전극층(200)의 위에 기형성되어 있다.
- [0036] 박막 태양전지는 광흡수층(300)의 표면에 알카리 원소(A)가 표면 처리된 다결정 칼코파라이트(Chalcopyrite) 박막(500)을 형성한다.
- [0038] 도 2는 본 발명의 실시예에 따른 CIGS 광흡수층에 대한 용액 기반 알카리 원소 후증착 처리 방법을 나타낸 도면이다.
- [0039] 도 2를 참조하면, 알카리 원소(A)가 용해된 수용액을 준비하는 단계(S100)는 비이커 등 적당한 용기(11)를 이용하여 알카리원소염(g1), Thiourea(g2)을 용매에 녹여 알카리 원소(A)가 포함된 전구체 용액(10)을 준비한다(S100).
- [0040] 예를 들어, 알카리원소염(g1)은 $ACl(A=Li, Na, K, Rb, Cs)$ 을 이용할 수 있고, 용매는 물, 에탄올, 메탄올, DMSO(Dimethyl sulfoxide) 또는 DMF(Dimethylformamide) 중 하나를 포함하거나, 또는 이들 중 2 이상의 혼합 용액을 포함할 수 있다.
- [0041] 또한, 알카리원소염(g1)은 chloride(Cl)계, acetate($(CO_2CH_3)_2$)계, nitrate($(NO_3)_2$)계, Nitrate Hydrate($(NO_3)_2 \cdot x(H_2O)$)계 또는 Acetate hydrate($(CO_2CH_3)_2 \cdot x(H_2O)$)계의 원소염 등을 포함한다.
- [0042] ACl , $A(CO_2CH_3)_2$, $A(NO_3)_2$ 등의 알카리원소염(g1)은 Li, Na, K, Rb, Cs 중 하나 이상의 알카리 원소(A)가 전구체 용액(10)에 용해되어 있는 형태가 된다.
- [0043] 여기서, 알카리 원소(A)가 용해되어 있는 형태는 Li, Na, K, Rb, Cs 등 단일 원소 형태로 용해될 수도 있고, (Li, Na), (K, Rb), (K, Cs) 등 이중 원소로 용해될 수도 있으며, (Na, K, Rb), (Na, K, Cs) 등 삼중, 또는 (Na, K, Rb, Cs)와 같이 사중으로 용해되는 형태가 될 수도 있다.
- [0044] 다음으로, 전구체 용액(10)이 준비되면, 도 1과 같이, 코팅 장치(20)를 이용하여 CIGS 광흡수층(300) 상에 전구체 용액(10)을 도포하여 알카리 원소가 함유된 비정질 박막(400)을 형성한다(S110).
- [0045] 여기서, 기형성된 CIGS 박막(광흡수층)(300)은 진공기반 또는 비진공기반의 제조 방법에 의해 임의로 제조될 수 있다.
- [0046] 여기서, 코팅 장치(20)를 이용한 코팅 또는 도포 방식은, 스핀 코팅, 스프레이 코팅, 잉크젯 코팅, 또는 블레이드 코팅 방식 등을 포함할 수 있다.
- [0047] 코팅 장치(20)는 기판(100)을 가열하기 위한 히터를 포함할 수 있으며, 히터를 작동하여, 기판(100)의 온도 100℃ 내지 500℃에서 코팅 장치(20)의 노즐을 통해 광흡수층(300) 상에 전구체 용액(10)을 뿌려 도포할 수 있다.
- [0049] 다음에, S110 단계에서 CIGS 광흡수층(300)의 표면에 비정질 박막(400)을 형성한 후, 챔버(30) 내에서 광흡수층(300)의 표면에 형성된 비정질 박막(400)을 S 또는 Se의 물질(110)이 증발되는 베이퍼(vapor) 분위기에서 열처리하여 알카리 원소(A)가 표면 처리된 다결정 칼코파라이트 박막(500)을 획득하는 열처리 과정을 수행한다(S120).
- [0050] 다시 말해, S120 단계는 후열 처리 과정을 수행하면, 알카리 원소가 열확산에 의해서 광흡수층(300) 안으로 이

동하게 되어 CIGS 박막(광흡수층)(300)의 표면이 Alkali Doped CIGS(다결정) 또는 Alkali Alloyed CIGS(다결정)로 변하게 된다.

- [0051] 본 발명은 광흡수층(300)의 표면만 Alkali Doped CIGS(다결정) 또는 Alkali Alloyed CIGS(다결정)로 될 수 있다고 설명하고 있지만, 열확산 공정을 강하게 수행하면, CIGS 박막(300)의 전체가 Alkali Doped CIGS(다결정) 또는 Alkali Alloyed CIGS(다결정)로 될 수도 있다.
- [0052] 즉, 본 발명은 열확산 정도에 따라 CIGS 박막(300)의 표면 또는 박막 전체를 Alkali Doped CIGS(다결정) 또는 Alkali Alloyed CIGS(다결정)으로 변하게 할 수 있다.
- [0053] 여기서, 열처리 온도는 530℃ 내지 600℃인 것이 바람직하다. 챔버(30)는 그래파이트 박스 형태일 수 있고, 챔버(30) 내에 기관(100) 장착부 주위로 소정의 용기에 S 또는 Se 파우더 또는 펠릿(pellet)을 담아 놓고 챔버(30) 내의 히터를 가동하면서 열처리 과정을 수행할 수 있다.
- [0054] 이와 같은 열처리 과정에서의 후셀렌화(post-selenization) 과정(Se 베이퍼 분위기)에 의해 $Cu_{1-x}A_x(In,Ga)Se_2$ 중, 예를 들어, 알칼리 원소로서 K가 표면 처리된 $Cu_{1-x}K_x(In,Ga)S_2$ 표면을 가진 다결정 칼코파라이트 박막(500)을 획득할 수 있다.
- [0055] 또한, 열처리 과정에서의 후황화(post-sulfurization) 과정(S 베이퍼 분위기)에 의해 $Cu_{1-x}A_x(In,Ga)S_2$ 중, 예를 들어, 알칼리 원소로서 K가 표면 처리된 $Cu_{1-x}K_x(In,Ga)S_2$ 표면을 가진 다결정 칼코파라이트 박막(500)을 획득할 수 있다.
- [0056] 또한, 열처리 과정에서의 후황화-셀렌화(post sulfo-selenization) 과정(Se 와 S 혼합 베이퍼 분위기)에 의해 $Cu_{1-x}A_x(In,Ga)(S,Se)_2$ 중, 예를 들어, 알칼리 원소로서 K가 표면 처리된 $Cu_{1-x}K_x(In,Ga)(S,se)_2$ 표면을 가진 다결정 칼코파라이트 박막(500)을 획득할 수 있다.
- [0057] 본 발명은 알칼리염을 녹인 용액을 기형성된 CIGS 광흡수층 표면에 용액 코팅하고, 열처리해서 CIGS 표면이 Alkali Doped 또는 Alloyed된 CIGS(다결정)을 얻는 방법이다.
- [0059] 도 3은 본 발명의 실시예에 따른 알칼리 원소로 표면 처리하여 제조된 CIGS 박막의 FE-SEM(Field Emission-Scanning Electron Microscope) 이미지를 나타낸 도면이다.
- [0060] 도 3은 본 발명에서 제조된 CIGS(Copper Indium Galium Selenide) 박막(a)과 K 표면 처리된 CIGS 박막(b)의 FE-SEM 표면 이미지 측정 결과이다. K 표면 처리된 CIGS 박막의 경우, K 표면 처리되지 않은 CIGS 박막에 비해 결정 그레인들이 더 크게 성장한 것을 볼 수 있다. 이는 K 표면 처리가 CIGS 결정 성장을 크게 유도하는 것으로 해석된다.
- [0062] 도 4는 본 발명의 실시예에 따른 알칼리 원소로 표면 처리하여 제조된 CIGS 박막의 XRD 패턴을 나타낸 도면이다.
- [0063] 도 4는 본 발명에서 제조된 CIGS(구리(Cu)-인듐(In)-갈륨(Ga)-셀레늄(Se)) 박막과 K 표면 처리된 CIGS 박막의 XRD 측정 결과이다. K 표면 처리된 CIGS 박막의 Bragg angle 위치가 다소 왼쪽에 위치하는데, 이는 K 표면 처리를 통해서 CIGS 박막의 Lattice Parameter가 증가된 것을 의미한다.
- [0065] 도 5는 본 발명의 실시예에 따라 알칼리 원소로 표면 처리하여 제조된 CIGS 박막과 K 표면 처리된 CIGS 박막의 PL 과 TRPL 측정 결과를 나타낸 도면이다.
- [0066] 도 5의 (a)는 알칼리 원소로 표면 처리하여 제조된 CIGS 박막의 PL(Photoluminescence) 측정 결과이다.
- [0067] 도 5의 (b)는 알칼리 원소로 표면 처리하여 제조된 CIGS 박막의 TRPL(Time Resolved Photoluminescence) 측정 결과이다.
- [0068] 도 5는 본 발명에 따라 제조된 CIGS 박막과 K 표면 처리된 CIGS 박막의 PL 과 TRPL 측정 결과를 보여준다. K 표면 처리한 CIGS의 경우 PL Intensity가 크고, TRPL Life Time이 길게 측정되었다. 이는 K 표면 처리를 통해서

광흡수층의 전하 재결합 결함이 줄어들고, 이에 따라 PL Intensity가 증가하고, TRPL Life Time이 길게 측정된 것으로 해석된다.

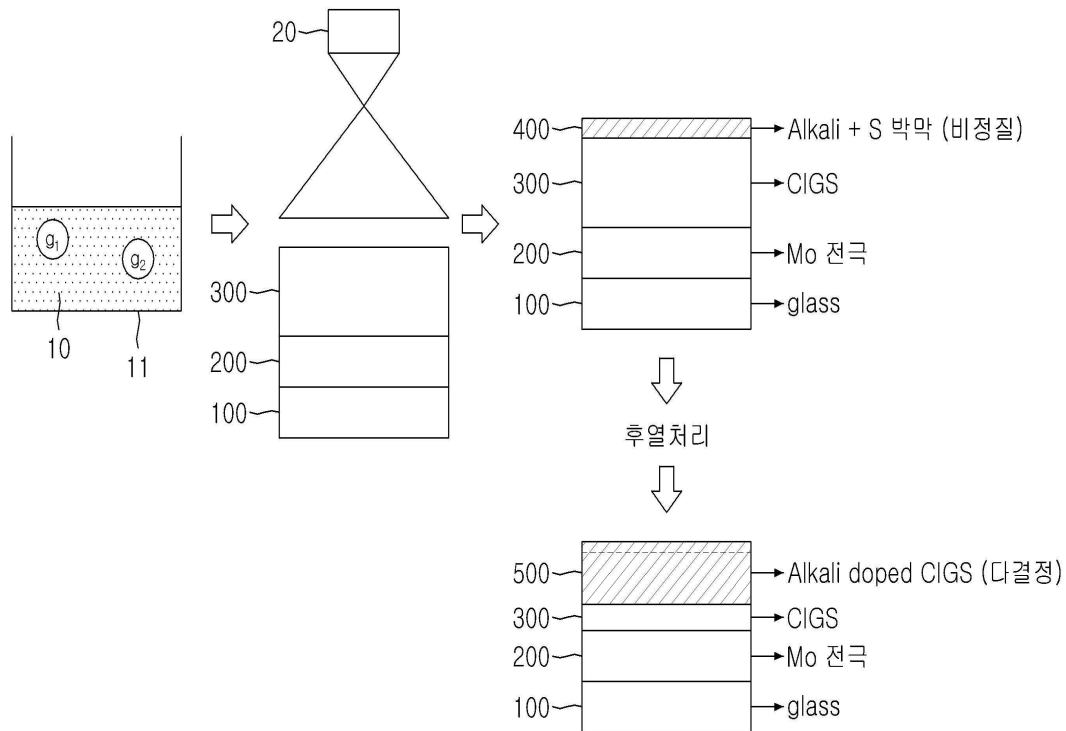
- [0070] 도 6은 본 발명의 실시예에 따른 순수 CIGS 박막과 알칼리 원소로 표면 처리하여 제조된 CIGS 박막을 이용하여 제조된 태양전지의 전류밀도-전압(J-V) 그래프와 EQE 측정 결과를 나타낸 도면이다.
- [0071] 도 6의 (a)는 본 발명에 따라 제조된 CIGS 박막과 K 표면 처리된 CIGS 박막을 이용해서 제작한 태양전지의 전류 밀도-전압(J-V) 그래프이다. K 표면 처리된 CIGS 광흡수층을 사용하여 만든 태양전지는 개방 전압(open circuit voltage, V_{oc})=0.633V, 단락전류(short circuit current, J_{sc})=29.83 mA/cm², 충전률(fill factor, FF)=65.75%, 광전변환효율(power conversion efficiency, PCE)=12.41 % 를 보였다. 반면, 순수한 CIGS 광흡수층을 사용하여 만든 태양전지는 개방 전압(open circuit voltage, V_{oc})=0.5548 V, 단락전류(short circuit current, J_{sc})=26.76mA/cm², 충전률(fill factor, FF)=62.195%, 광전변환효율(power conversion efficiency, PCE)=9.233%를 보였다. 이는 K 표면 처리된 CIGS 광흡수층을 사용할 경우, 태양전지 효율이 증가될 수 있음을 직접적으로 보여주는 결과이다.
- [0072] 도 6의 (b)는 본 발명에 따라 제조된 CIGS 박막과 K 표면 처리된 CIGS 박막을 이용해서 제조한 태양전지의 EQE(External Quantum Efficiency) 측정 결과이다.
- [0073] 구체적으로는 도 6의 (a)의 J-V 그래프 측정에 이용된 태양전지에 대한 EQE 측정 결과인데, K 표면 처리된 CIGS 박막을 이용해서 제작한 태양전지의 경우 530nm 이상 파장 영역에서 EQE 값이 더 크게 측정된다.
- [0074] 이는 K 표면 처리에 따라 CIGS 박막 내에서 전하 재결합을 일으키는 결함이 크게 감소되고, 이에 따라 530nm 이상의 장파장 스펙트럼 영역에서 EQE 값이 증가한 것으로 이해된다.
- [0076] 이상에서 본 발명의 실시예에 대하여 상세하게 설명하였지만 본 발명의 권리범위는 이에 한정되는 것은 아니고 다음의 청구범위에서 정의하고 있는 본 발명의 기본 개념을 이용한 당업자의 여러 변형 및 개량 형태 또한 본 발명의 권리범위에 속하는 것이다.

부호의 설명

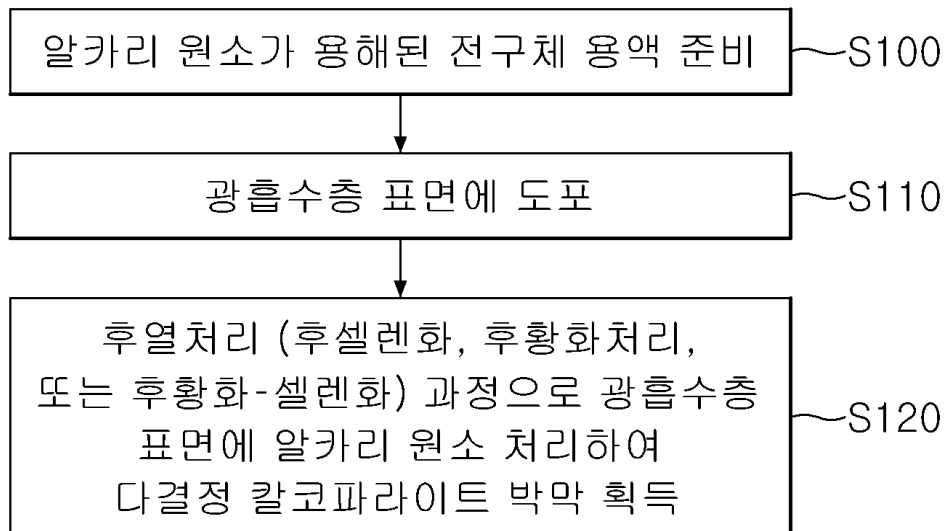
- [0077] 10: 전구체 용액
11: 용기
20: 코팅 장치
30: 챔버
100: 기판
200: 전극층
300: 광흡수층, CIGS 박막
400: 비정질 박막
500: 다결정 칼코파라이트 박막

도면

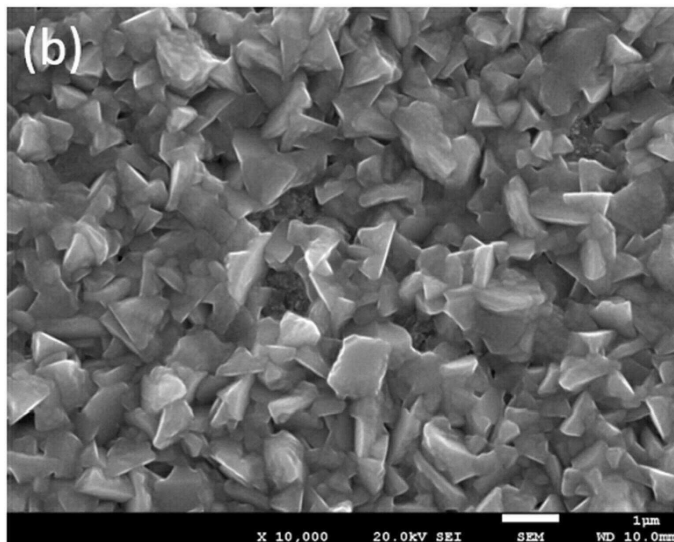
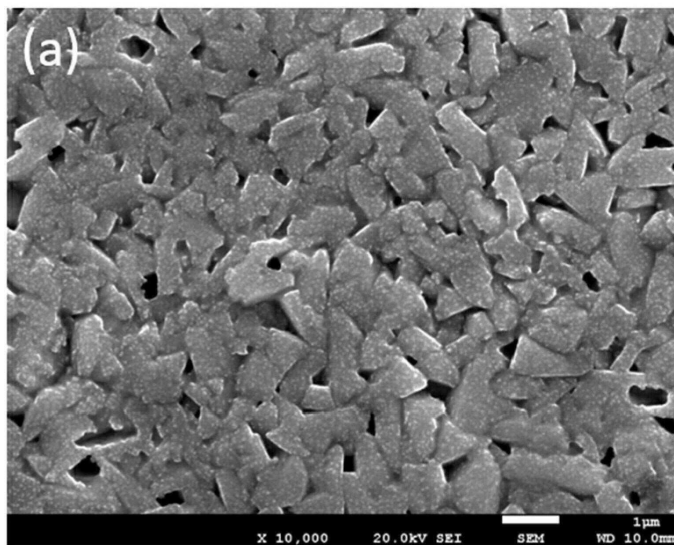
도면1



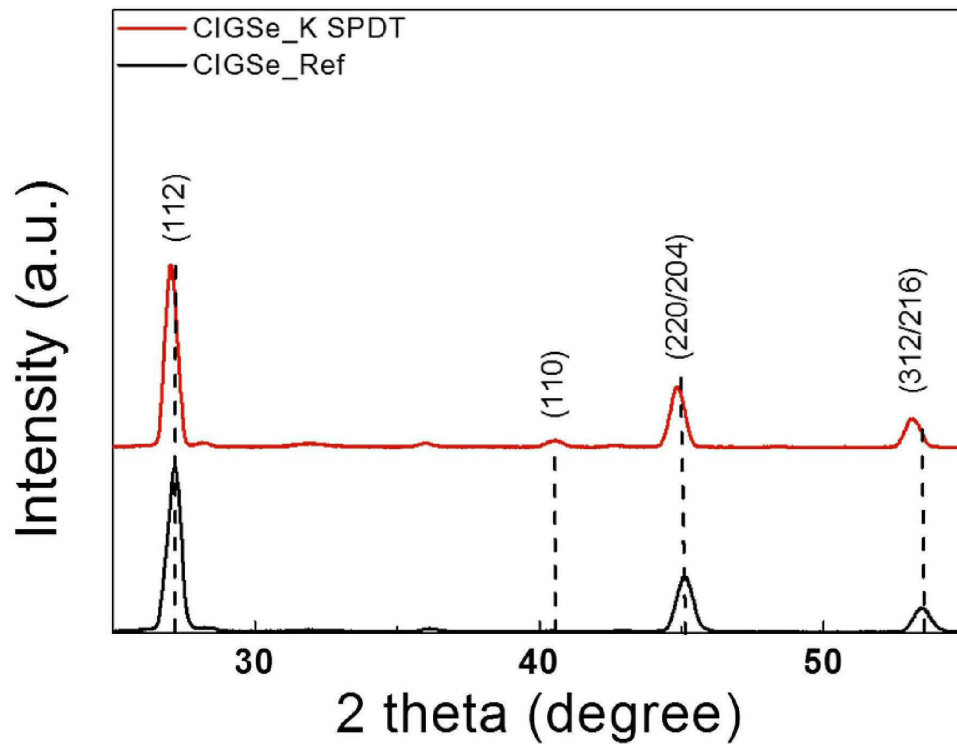
도면2



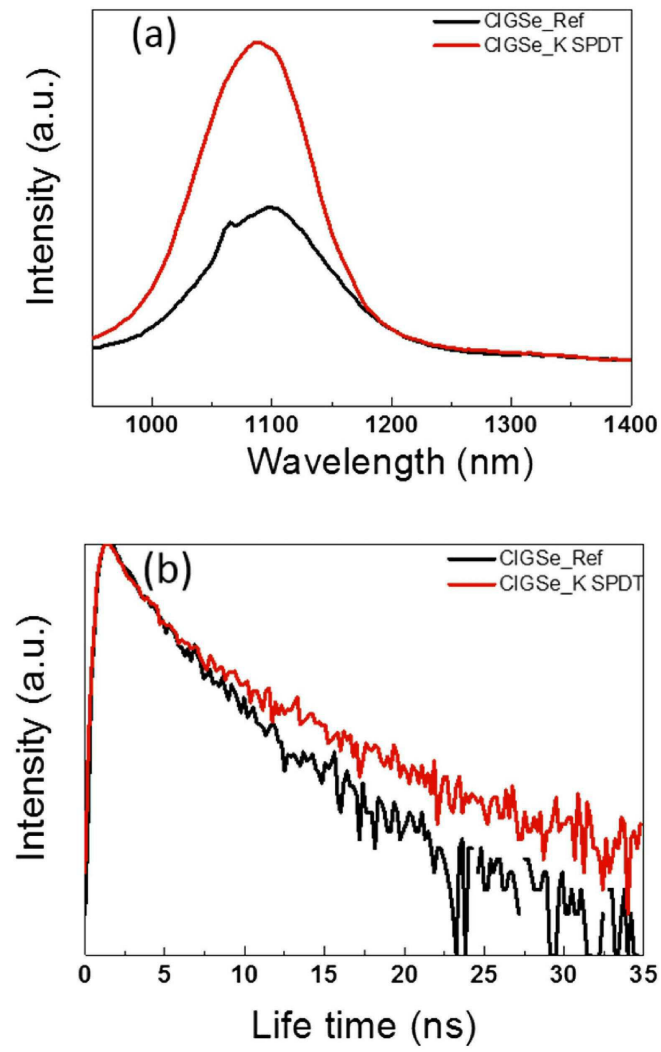
도면3



도면4



도면5



도면6

