

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2012-0114978 (43) 공개일자 2012년10월17일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) H01L 31/042 (2006.01) H01L 31/18 (2006.01) (21) 출원번호 10-2011-0032852 (22) 출원일자 2011년04월08일 심사청구일자 2011년04월08일	(71) 출원인 고려대학교 산학협력단 서울 성북구 안암동5가 1 (72) 발명자 성윤모 경기도 성남시 분당구 내정로 24, 한진6단지아파트 604동 2501호 (정자동, 정든마을) 곽우철 서울특별시 성동구 금호동2가 301번지 101호 (74) 대리인 한양특허법인	

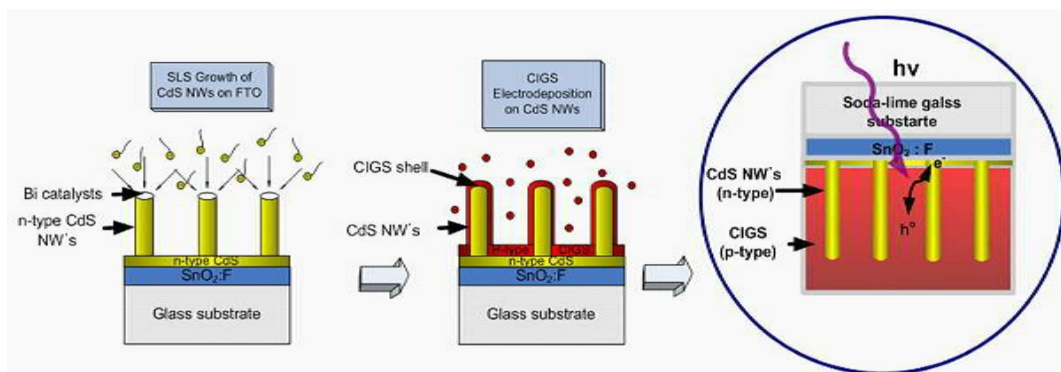
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 나노 구조 태양전지 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 나노구조 태양전지 및 그 제조방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 기판 위에, 기판의 상방 방향으로 돌출되어 형성되어 있는 황화카드뮴 나노선(CdS nanowire), 및 상기 황화카드뮴 나노선 및 기판 위에 형성되는 CIGS($\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$) 층을 포함하는 태양 전지 및 그 제조방법에 관한 것이다. 본 발명에 따르면 높은 광변환 효율을 가지는 태양전지를 제공할 수 있으며, 생산원가를 절감할 수 있다.

대표도 - 도2



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	한중010
부처명	한국산업기술진흥원
연구사업명	한중양아시아 부품소재 국제협력사업
연구과제명	나노구조 ITO 투명전극 개발
주관기관	고려대학교 산학협력단
연구기간	2009.11.01 ~ 2010.10.31

특허청구의 범위

청구항 1

a) 플로린이 도핑된 틴옥사이드($\text{SnO}_2:\text{F}$)가 코팅되어 있는 기판 위에, 기판의 상방 방향으로 돌출되어 형성되어 있는 황화카드뮴 나노선 및 b) 상기 황화카드뮴 나노선 및 기판 위에 형성되는 CIGS($\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$) 층을 포함하는 태양 전지.

청구항 2

청구항 1에 있어서, 상기 황화카드뮴 나노선은 기판 위에 수직 성장하여 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 태양전지.

청구항 3

청구항 1에 있어서, 상기 황화카드뮴 나노선은 용액-액체-고체 합성법(solution-liquid-solid)을 이용하여 기판 위에 형성되는 것을 특징으로 하는 태양전지.

청구항 4

청구항 1에 있어서, 상기 CIGS($\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$) 층은 전착법(electrodeposition)을 이용하여 형성되는 것을 특징으로 하는 태양전지.

청구항 5

청구항 1에 있어서, 상기 기판은 소다석회 유리인 것을 특징으로 하는 태양전지.

청구항 6

a) 플로린이 도핑된 틴옥사이드($\text{SnO}_2:\text{F}$)가 코팅되어 있는 기판 위에, 기판의 상방 방향으로 돌출되도록 황화카드뮴 나노선을 형성하는 단계; 및
b) 상기 황화카드뮴 나노선이 형성되어 있는 기판 및 황화카드뮴 나노선 위에 CIGS($\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$) 층을 형성하는 단계를 포함하는 태양전지의 제조방법.

청구항 7

청구항 6에 있어서, c) 상기 b)에서 형성된 CIGS($\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$)을 열처리하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 태양전지의 제조방법.

청구항 8

청구항 6에 있어서, 상기 a)단계에서 용액-액체-고체 합성법(solution-liquid-solid)을 이용하여 황화카드뮴 나노선을 형성하는 것을 특징으로 하는 태양전지의 제조방법.

청구항 9

청구항 6에 있어서, 상기 b)단계에서 전착법(electrodeposition)을 이용하여 CIGS($\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$) 층을 형성하는 것을 특징으로 하는 태양전지의 제조방법.

청구항 10

청구항 6 내지 9 중 어느 하나의 항에 따른 제조방법으로 제조된 태양전지.

명세서

기술 분야

[0001] 본 발명은 광변환 효율을 향상시킬 수 있는 나노 구조 태양전지 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 근래 지구 온난화 문제에 대하여 각 방면의 관심이 높아지고 있고, 이산화탄소의 배출 억제를 위해 여러 가지 노력이 계속되고 있다. 화석 연료의 소비량의 증대는 대기 중의 이산화탄소의 증가를 가져오고, 이로 인한 온실 효과에 의하여 지구의 기온이 상승하며, 지구 환경에 중대한 영향을 미치게 된다. 이러한 문제를 해결하기 위하여, 다양한 검토가 이루어지고 있는데, 특히 태양광 발전에 있어서는 그 클린(clean)성, 무공해성 등의 특징으로 인하여 기대가 높아지고 있다.

[0003] 최근 태양전지에 관한 관심이 높아지면서 당 기술분야에서는 보다 광변환 효율이 우수한 태양전지의 개발에 관하여 많은 연구가 진행되고 있으며, 여러 가지 물질 및 구조를 도입하려는 시도가 있어 왔다.

[0004] 그에 따라, p형 반도체와 n형 반도체가 접합되어 있는 구조의 태양전지에 관하여도 연구가 진행되어 왔다. 그 중 하나로서, CIGS($\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$)를 광흡수층으로 포함하는 태양전지에 관한 연구도 진행되어 왔다(도 1). 종래의 CIGS($\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$) 태양전지의 경우, p형 반도체인 $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ 박막과 n형 반도체인 ZnO 박막이 p-n접합을 형성하는 것이 일반적이며, 두 물질은 격자상수와 에너지 밴드 갭의 차이가 크기 때문에 양호한 접합을 형성하기 위하여 밴드 갭이 두 물질 사이에 위치하는 버퍼층으로서 황화카드뮴(CdS)을 사용하였다. 일반적으로 황화카드뮴(CdS) 박막은 CBD(chemical bath deposition) 방법을 사용하여 두께 약 500 Å 박막으로 하여 사용되었다.

[0005] 황화카드뮴(CdS)은 약 2.5eV의 에너지 띵 간격(energy bandgap)을 가지는 n-형 반도체 물질로서, 약 500nm 부근에서 발광(emission) 및 흡광(absorption) 현상을 보이는 물질로 알려져 있다. 이러한 광학적 및 전기적 특성에 기인하여 황화카드뮴(CdS)은 CIGS($\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$) 태양전지의 n-형 물질로서 적합한 에너지밴드 구조를 가진다는 것을 알 수 있다.

[0006] 또한, CIGS($\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$)는 일반적으로 스퍼터(Sputter) 또는 전자빔 증착기(e-beam evaporator)를 이용하여 제조될 수 있고, 조성 균일화를 위해서는 높은 공정온도를 필요로 한다. CIGS($\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$)를 광흡수층으로 사용하는 태양전지는 장시간이 지난 후에도 광변환 효율에 큰 변화가 없는 장점을 가진다.

[0007] 종래기술에 따른 박막형 태양전지의 경우, 박막공정의 특성상 p-n 접합면이 기관의 평면과 항상 평행하게 형성되므로, 접합면의 면적은 기관의 면적보다 커질 수 없어 접합면 이상의 광변환 효율을 얻을 수 없는 문제점이 있는 바, 이를 해결하려는 연구가 진행되어 왔다.

[0008] 한편, 반도체 나노선(semiconductor nanowire)은 그 사이즈를 변화시킴에 따라 소위 양자구속효과(quantum confinement effect)로 불리는 현상에 기인하여 에너지 띵 간격이 변화하고, 이에 따른 독특한 전기적, 광학적 성질을 가지는 특징이 있어 최근 이에 관하여 많은 연구가 진행되어 왔다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명의 하나의 목적은 기관 위에 형성된 황화카드뮴 나노선(CdS nanowire) 및 그 위에 형성된 CIGS($\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$) 층을 포함하며, 우수한 광변환 효율을 가지는 태양전지를 제공하는 것이다.

[0010] 또한, 본 발명의 다른 목적은 상기 태양전지의 제조 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0011] 상기의 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 a) 플로린이 도핑된 틴옥사이드($\text{SnO}_2:\text{F}$)가 코팅되어 있는 기관 위에, 기관의 상방 방향으로 돌출되어 형성되어 있는 황화카드뮴 나노선 및 b) 상기 황화카드뮴 나노선 및 기관 위에 형성되는 CIGS($\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$) 층을 포함하는 태양 전지를 제공한다.

[0012] 또한, 본 발명은 a) 플로린이 도핑된 틴옥사이드($\text{SnO}_2:\text{F}$)가 코팅되어 있는 기관 위에, 기관의 상방 방향으로 돌

출되도록 황화카드뮴 나노선을 형성하는 단계; 및 b) 상기 황화카드뮴 나노선이 형성되어 있는 기판 상에 CIGS($\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$) 층을 형성하는 단계를 포함하는 태양전지의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

[0013] 본 발명에 따른 태양전지는 기존의 박막형 태양전지에 비하여 p-n 접합면적을 증가시킬 수 있고, 흡광층인 p-type CIGS($\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$) 물질 내에 황화카드뮴(CdS) 나노선이 존재하여 캐리어(Carrier)의 이동거리가 짧아지므로 높은 광변환 효율을 나타낼 수 있다. 또한, 본 발명에 따라 황화카드뮴 나노선(CdS nanowire) 상에 전착법을 이용하여 CIGS($\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$) 층을 형성하게 되면, 저온에서 대면적 기판 위에 제조할 수 있고, 생산원가를 절감할 수 있으며, 나노 구조를 이용하여 효율 향상이 가능하므로 태양전지에의 응용가능성이 높다고 할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0014] 도 1의 (a)는 CIGS($\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$)를 광흡수층으로 하는 종래의 박막 형태의 태양전지를 나타낸 도면이며, (b)는 본 발명의 일 실시예에 따른 황화카드뮴(CdS) 나노선(nanowire)을 포함하는 태양전지의 구조를 나타낸 것이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 태양전지의 제조방법을 설명하기 위한 공정흐름도이다.

도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른, FTO($\text{SnO}_2:\text{F}$)가 코팅된 소다석회 유리 기판에서 수용액 합성법을 통해 제조된 황화카드뮴 나노선(CdS nanowire)과 CIGS($\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$) 층에 대한 SEM 사진을 나타낸다.

도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 황화카드뮴 나노선(CdS nanowire)에 CIGS($\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$) 층이 전착되는 순서를 나타낸 SEM 사진이다.

도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 황화카드뮴 나노선(CdS nanowire)에 CIGS($\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$) 층이 전착되는 순서를 나타낸 투과전자현미경(TEM) 사진이다.

도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 CIGS 태양전지의 효율측정 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0015] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 태양전지 및 그 제조방법을 상세하게 설명하기로 한다.

[0016] 도 1의 (a)는 CIGS($\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$)를 광흡수층으로 하는 종래의 태양전지를 나타낸 단면도이다. 도 1에 도시된 바와 같이, CIGS($\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$)를 광흡수층으로 하는 종래의 태양전지의 구조는 일반적으로 유리를 기판(10)으로 하고, 배면전극(20), 광흡수층(30), 버퍼층(40), 투명전극(50), 반사방지막(60)의 5개의 단위 박막을 순차적으로 형성시키고, 그 위에 그리드 전극(70)이 형성되어 있는 구조이다.

[0017] 반면, 본 발명의 태양전지는 a) 플로린이 도핑된 틴옥사이드($\text{SnO}_2:\text{F}$)가 코팅되어 있는 기판 위에, 기판의 상방 방향으로 돌출되어 형성되어 있는 황화카드뮴 나노선 및 b) 상기 황화카드뮴 나노선 및 기판 위에 형성되는 CIGS($\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$) 층을 포함하는 것을 특징으로 한다 (도 1의 (b)).

[0018] 본 발명은 종래의 박막형 태양전지와 달리 황화카드뮴(CdS)을 박막 형태로 사용하지 않고, 나노선(nanowire)의 형태, 보다 구체적으로는 헥사고날(HCP) 위자이트(wurtzite) 구조로 사용하는 것으로서, 플로린이 도핑된 틴옥사이드($\text{SnO}_2:\text{F}$)가 코팅되어 있는 기판 위에 수직으로 성장시켜 사용한다.

[0019] 본 발명의 태양전지는 n-type 물질로서 상기 a)의 황화카드뮴 나노선을 사용하는 것으로서, 기존의 태양전지와 달리 황화카드뮴(CdS)을 박막형태로 사용하는 것이 아니라 나노선(nanowire)로 사용한다는데 특징이 있다. 박막 형태가 아닌 나노선(nanowire)의 형태, 보다 구체적으로는 헥사고날(HCP) 위자이트(wurtzite) 구조로 사용하면 p-n접합 면적을 향상시킬 수 있어 캐리어(carrier)의 수집효율이 증가될 수 있으므로 태양전지의 효율을 높일 수 있는 효과가 있다.

[0020] 황화카드뮴 나노선을 기판 위에, 기판의 상방 방향으로 돌출되도록 성장시키는 방법으로는 용액-액체-고체 합성

법(solution-liquid-solid)을 사용할 수 있으나, 반드시 이에 한정되지는 않는다.

- [0021] 용액-액체-고체 합성법(solution-liquid-solid)은 금속의 액체 방울을 촉매로 이용하여 나노선을 성장시키는 방법의 일종으로서, 반응에 관여하는 물질의 상(phase)은 용액(solution), 액체(liquid) 및 고체(solid)이다. 1차원의 단결정 나노선으로 성장시키기 위하여 금속 촉매를 이용하는 방법은 나노선을 합성하는 방법으로 좋은 수단이 된다. 이 방법은 고분자 물질의 합성에서 단량체(monomer)를 첨가하여 폴리머 사슬로 성장시키는 것과 같은 개념으로서, 나노 클러스터(nano cluster) 또는 나노 규모의 방울로 이루어진 촉매 물질에 반응 물질을 흡착시켜 1차원으로 성장시키는 것으로서, 이 때 1차원으로 성장하는 나노선의 직경은 촉매 방울의 크기에 따라 결정된다. 이러한 개념은 사용되는 촉매 물질의 종류와 촉매 방울의 크기에 따라서 합성되는 나노선이 성장되는 상태를 예측할 수 있다는 점이 가장 큰 장점이다. 즉, 상평형도표(equilibrium phase diagram)를 이용해서 촉매 물질과 반응물이 합금용액을 이루는 조건들을 미리 예측해서 최적의 촉매 물질을 선정하고, 반응 조건을 설정할 수가 있다.
- [0022] 본 발명에서 사용하는 용액-액체-고체 합성법(solution-liquid-solid)에서 사용하는 금속으로는 바람직하게는 Bi를 사용할 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.
- [0023] 상기 a)의 기판의 재질로는 일반적으로 유리가 사용되고 있으나, 반드시 이에 한정되지 않으며 알루미늄과 같은 세라믹 기판 스테인레스 스틸과 같은 금속기판 등도 사용 가능하다. 유리 기판으로는 비교적 값이 저렴한 소다 석회 유리(sodalime glass)가 있다. 소다석회 유리(sodalime glass)를 기판으로 사용하는 경우에는 유리로부터 Na 이온이 CIGS($\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$) 층으로 확산되는 현상이 일어날 수 있는데, Na 이온이 확산됨으로써 결정립의 성장과 표면 형상이 개선되고 정공의 밀도가 높아져 충전율과 개방 전압이 높아지는 효과가 나타나 결과적으로 태양전지의 특성이 향상될 수 있다.
- [0024] 또한, 상기 b)의 CIGS($\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$) 층은 전착법(electrodeposition)을 이용하여 상기 a)의 기판 및 황화카드뮴 나노선 상에 형성될 수 있으나, 반드시 전착법에 한정되지는 않는다. 전착법(electrodeposition)을 이용한 나노구조 CIGS($\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$)태양전지는 기존의 박막형 태양전지에 비해 p-n접합면적이 증가하게 되어 높은 광변환 효율을 기대할 수 있다.
- [0025] 본 발명에 따른 황화카드뮴(CdS)과 CIGS($\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$) 이중접합 태양전지는 기존의 박막형 태양전지와 달리, p-n접합 면적의 향상을 통해 캐리어(carrier)의 수집효율이 증가될 뿐만 아니라, 흡광층인 p-type CIGS($\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$) 물질 내에 황화카드뮴(CdS) 나노선이 존재하여 캐리어(Carrier)의 이동거리가 짧아지므로 재결합율이 감소하게 되어 광변환 효율이 증가하게 되는 우수한 효과가 가진다.
- [0026] 상기 태양전지는 본 발명에 따른 상기 구조를 포함하는 것을 제외하고는 당 기술분야에서 알려진 구조를 따른다.
- [0027] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 나노구조 CIGS태양전지의 제조 공정을 나타낸 것이다.
- [0028] 본 발명에 따른 태양전지의 제조방법은 a) 플로린이 도핑된 틴옥사이드 ($\text{SnO}_2:\text{F}$)가 코팅되어 있는 기판 위에, 기판의 상방 방향으로 돌출되도록 황화카드뮴 나노선을 형성하는 단계; 및 b) 상기 황화카드뮴 나노선이 형성되어 있는 기판 및 황화카드뮴 나노선 위에 CIGS($\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$) 층을 형성하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0029] 상기 a)단계에서 황화카드뮴 나노선을 기판 위에, 기판의 상방 방향으로 돌출되도록 성장시키는 방법으로는 용액-액체-고체 합성법(solution-liquid-solid)을 사용할 수 있으나, 반드시 이에 한정되지는 않는다.
- [0030] 용액-액체-고체 합성법(solution-liquid-solid)은 금속의 액체 방울을 촉매로 이용하여 나노선을 성장시키는 방법의 일종으로서, 반응에 관여하는 물질의 상(phase)은 용액(solution), 액체(liquid) 및 고체(solid)이다. 1차원의 단결정 나노선으로 성장시키기 위하여 금속 촉매를 이용하는 방법은 나노선을 합성하는 방법으로 좋은 수단이 된다. 이 방법은 고분자 물질의 합성에서 단량체(monomer)를 첨가하여 폴리머 사슬로 성장시키는 것과 같은 개념으로서, 나노 클러스터(nano cluster) 또는 나노 규모의 방울로 이루어진 촉매 물질에 반응 물질을 흡착시켜 1차원으로 성장시키는 것으로서, 이 때 1차원으로 성장하는 나노선의 직경은 촉매 방울의 크기에 따라 결정된다. 이러한 개념은 사용되는 촉매 물질의 종류와 촉매 방울의 크기에 따라서 합성되는 나노선이 성장되는

상태를 예측할 수 있다는 점이 가장 큰 장점이다. 즉, 상평형도표(equilibrium phase diagram)를 이용해서 촉매 물질과 반응물이 합금용액을 이루는 조건들을 미리 예측해서 최적의 촉매 물질을 선정하고, 반응 조건을 설정할 수가 있다.

- [0031] 본 발명에서 사용하는 용액-액체-고체 합성법(solution-liquid-solid)에서 사용하는 금속으로는 바람직하게는 Bi를 사용할 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.
- [0032] 상기 b)단계에서 CIGS($\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$) 층은 전착법(electrodeposition)을 이용하여 형성할 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다. 전착법을 이용하여 CIGS($\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$) 층을 제조하는 방법은 저온에서 대면적 기판상에 제조가 가능하고, 생산원가를 절감할 수 있고, 나노 구조를 이용한 효율 향상이 가능하므로 태양전지로의 응용가능성이 높다고 할 수 있다.
- [0033] 상기 전착법으로는 b1) 구리, 인듐, 갈륨, 셀레늄 및 증류수를 포함하는 전해질 용액에 상기 황화카드뮴 나노선을 담근 후, 전착시키는 단계; b2) 상기 b1)단계 이후, 다시 전착을 하여 인듐 및 갈륨의 함량을 증가시키는 단계; 및 b3) 상기 b2)단계 이후, 다시 전착을 하여 인듐 및 갈륨의 함량을 증가시키는 단계를 포함하는 전착법을 사용할 수 있다.
- [0034] 상기 b1)단계에서 전해질 용액은 구리 소스, 인듐 소스, 갈륨 소스, 셀레늄 소스, 증류수를 포함하며, 계면활성제, 산(acid)도 첨가할 수 있다. 상기 구리 소스, 인듐 소스, 갈륨 소스, 셀레늄 소스들을 증류수에 녹이게 되면 투명한 전해질이 형성된다. 상기 산(acid)은 각 소스의 용해도와 코팅능력을 향상시켜 주기 위하여 사용되며, 상기 계면활성제는 코팅능력을 향상시켜 주기 위하여 사용된다.
- [0035] 상기 구리 소스로서 바람직하게는 CuCl_2 를 사용할 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다. 상기 인듐 소스로서 바람직하게는 InCl_3 을 사용할 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다. 상기 갈륨 소스로서 바람직하게는 GaCl_3 을 사용할 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다. 상기 셀레늄 소스로서 바람직하게는 H_2SeO_3 를 사용할 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다. 상기 계면활성제로서 바람직하게는 Na-citrate를 사용할 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.
- [0036] 또한, 상기 전해질 용액의 구리 소스, 인듐 소스, 갈륨 소스, 셀레늄 소스의 용해도 및 코팅 능력을 향상시키기 위하여 산(acid), 바람직하게는 HCl을 이용하여 pH를 1 내지 3으로 조절할 수 있다. 보다 바람직하게는 pH를 1.5 내지 2.0, 보다 더 바람직하게는 pH 1.5 로 할 수 있다.
- [0037] 본 발명에서 사용되는 전해질 용액은 각 소스의 함량과 농도를 조절함으로써 준비될 수 있다. 본 발명의 일 실시예에 따라 구체적으로 설명하면, 구리 소스인 CuCl_2 과 증류수의 물비는 1:10~1:100 인 것이 바람직하나, 반드시 이에 한정되지는 않는다. 또한, 인듐 소스인 InCl_3 과 증류수의 물비는 1:10~1:100 인 것이 바람직하나, 반드시 이에 한정되지는 않는다. 갈륨 소스인 GaCl_3 과 증류수의 물비는 1:50~1:100 인 것이 바람직하나, 반드시 이에 한정되지는 않는다. 셀레늄 소스인 H_2SeO_3 과 증류수의 물비는 1:50~1:100 인 것이 바람직하나, 반드시 이에 한정되지는 않는다.
- [0038] 상기 계면활성제와 증류수의 물비는 1:5~1:100 인 것이 바람직하나, 반드시 이에 한정되지는 않는다.
- [0039] 상기 전해질 용액을 3단계에 걸친 전착법(electrodeposition)을 통하여 CIGS($\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$) 층을 형성하게 되는 데, 각 단계에서 전압 및 전착 시간을 조절한다.
- [0040] 이렇게 전압 및 전착 시간을 조절하여 3단계에 걸친 전착법을 실시하는 것은, 낮은 전압에서 전착이 미세한 입자를 갖고 느린 속도로 진행되는 점을 이용하기 위함이다.
- [0041] 상기 b1)단계의 전압은 -0.3V인 것이 바람직하나, 이에 한정되지는 않는다. 특히, 전압이 -0.3 V인 경우에는 10 내지 30 nm 크기의 입자가 황화카드뮴 나노선의 사이 공간을 효과적으로 채워줄 수 있는 효과가 있다. 그러나 이 경우 증착상의 조성이 Cu_2Se 가 주성분이 되므로 상기 b2)단계 및 b3)단계를 거침으로써 인듐(In) 및 갈륨(Ga)을 공급해 주게 된다.
- [0042] 상기 b2)단계의 전압은 -0.5V인 것이 바람직하나, 이에 한정되지는 않는다. 또한, 상기 b3)단계의 전압은 -0.7V인 것이 바람직하나, 이에 한정되지는 않는다.

- [0043] 상기 b1)단계의 전착 시간은 20분인 것이 바람직하나, 이에 한정되지는 않는다. 상기 b2)단계의 전착 시간은 20분인 것이 바람직하나, 이에 한정되지는 않는다. 상기 b3)단계의 전착 시간은 20분인 것이 바람직하나, 이에 한정되지는 않는다.
- [0044] 본 발명에 따른 CIGS($\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$) 층에 있어서, 조성의 균일화를 위하여 셀레늄 분위기 가스 내에서 셀렌화(Selenization)라고 알려져 있는 열처리 단계를 통하여 균일한 코팅 층을 얻게 되는데, 이는 바람직하게는 350℃의 온도에서, 바람직하게는 약 30분간 열처리를 통해서 수행될 수 있다.
- [0045] 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 황화카드뮴 나노선의 표면에 CIGS($\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$) 층의 전착과정을 나타낸 SEM 분석도를 나타낸 것이다. 도 3의 (a)는 -0.3 V의 전압 하에서 1분, (b)는 -0.3 V의 전압 하에서 10분, (c)는 -0.3 V의 전압 하에서 20분, (d)는 -0.5 V의 전압 하에서 20분, (e)는 -0.7 V의 전압 하에서 20분을 전착하는 과정을 각각 나타낸 것이다. 또한, 도 3의 (f)는 셀렌화(Selenization)라고 알려진 열처리 단계를 거친 후에 제조된 CIGS($\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$) 층이 전착되어 있는 샘플의 파단면 사진으로서, 이를 살펴보면 기판에 약 3 μm 두께의 CIGS($\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$) 막이 치밀하게 형성되었음을 나타낼 수 있다.
- [0046] 도 4는 도 3을 통하여 제조된 황화카드뮴 나노선의 표면을 TEM을 이용하여 보여주는 그림으로서, 황화카드뮴 나노선 표면에 CIGS($\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$) 입자가 코팅되는 과정을 상세하게 보여주는 그림이다. 구체적으로는, 도 4의 (a)는 플로린이 도핑된 틴옥사이드($\text{SnO}_2:\text{F}$)가 코팅되어 있는 기판 상에 성장한 황화카드뮴 나노선을 나타내고, (b)는 -0.3 V의 전압 하에서 1분 동안 CIGS($\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$) 입자가 전착된 황화카드뮴 나노선을 나타내고, (c)는 상기 (b)를 확대한 HRTEM사진이며, (d)는 -0.3 V의 전압 하에서 10분 동안 CIGS($\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$) 가 전착된 황화카드뮴 나노선을 나타낸다.
- [0047] 도 5는 본 발명에 따른 코팅된 CIGS($\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$)의 결정상이 잘 제조되었는지 확인하기 위한 XRD분석 결과를 나타낸 것으로서, 도 5를 살펴보면 (112), (204/220) 픽의 위치를 통해서 CIGS($\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$) 결정상이 형성되었음을 확인할 수 있다.
- [0048] 도 6은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 황화카드뮴(CdS)/ CIGS($\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$) 나노 구조 태양전지의 효율특성을 측정한 결과를 나타낸 것이다. 도 6에서 나타난 선 중 ● 으로 표시된 선은 본 발명의 태양구조의 효율특성 측정 결과이며, ○ 으로 표시된 선은 황화카드뮴(CdS)/ CIGS($\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$) 박막 형태의 태양 구조의 결과를 나타낸 것이다. 또한, 본원 발명에 따른 CIGS/CdS 나노 구조 태양전지와 박막구조의 태양전지의 효율을 비교하여, 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

종류	조성	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm^2)	ff	E_{ff} (%)
CIGS/CdS 박막구조	$\text{Cu}_{1.23}\text{In}_{0.65}\text{Ga}_{0.35}\text{Se}_2$	0.41	26.05	0.45	4.80
CIGS/CdS 나노구조	$\text{Cu}_{1.12}\text{In}_{0.61}\text{Ga}_{0.39}\text{Se}_2$	0.43	30.06	0.47	6.18

- [0050] 도 6 및 표 1을 살펴보면, 본 발명에 따른 나노 구조의 태양전지의 전력변환효율(E_{ff} , power conversion efficiency)은 6.18%이나, 동일 과정을 통해 제조된 박막 형태의 CIGS/CdS 필름의 경우에는 4.8%의 전력변환효율(E_{ff} , power conversion efficiency)을 나타내는 것을 알 수 있다. 즉, 본 발명에 따른 태양전지의 효율이 더 우수하다는 것을 확인할 수 있다.

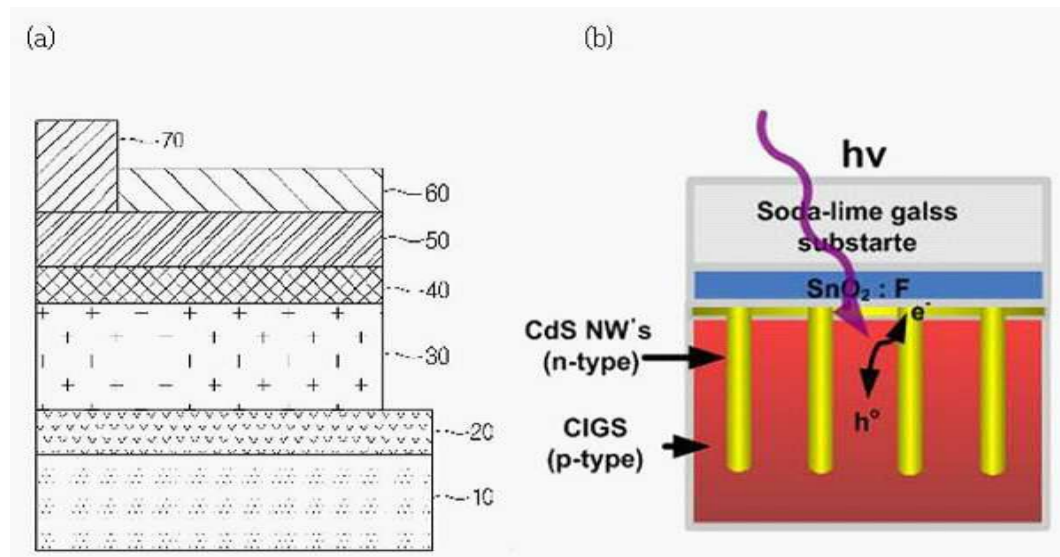
- [0051] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시하나, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 본 발명의 범위가 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

- [0052] [실시예]

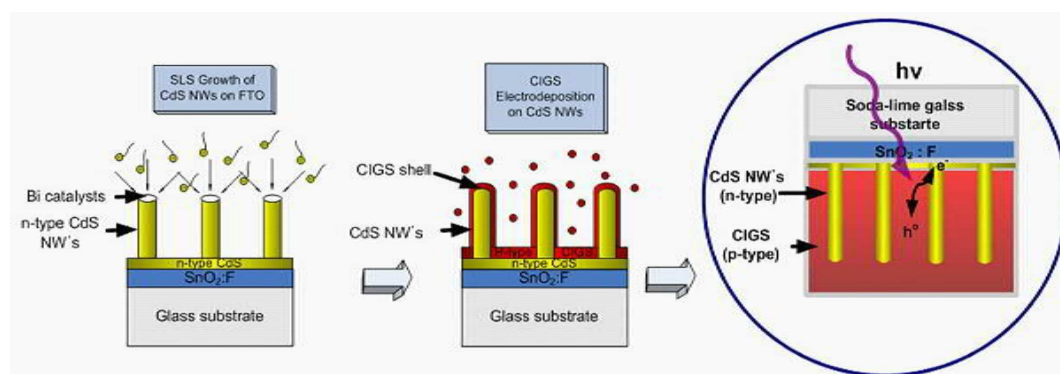
- [0053] 실시예 1
- [0054] 하기와 같은 제조 방법에 의하여 본 발명의 태양전지를 제조하였다.
- [0055] 1) 기판 상에 황화카드뮴 나노선을 형성하는 단계
- [0056] 용액-액체-고체 합성법(solution-liquid-solid)을 이용하여 FTO($\text{SnO}_2:\text{F}$)가 코팅되어 있는 기판 위에, 기판의 상방 방향으로 돌출되어 형성되어 있는 황화카드뮴 나노선 (CdS nanowire)을 형성하였다. 그 과정에 관하여 도 3의 (a) 내지 (f)에 나타내었다.
- [0057] 2) 전착법(electrodeposition)을 이용하여 CIGS($\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$) 층을 형성하는 단계
- [0058] a) 전해질 용액의 제조
- [0059] 100ml의 증류수에 구리 소스로서 CuCl_2 를 2.5 mM, 인듐 소스로서 InCl_3 를 2.5 mM, 갈륨 소스로서 GaCl_3 를 5.7 mM, 셀레늄 소스로서 H_2SeO_3 를 4.5mM첨가하고, HCl용액을 사용하여 pH를 1.5로 조절한다. 여기에 계면활성제로 Na-citrate를 5 mM 첨가하여 전해질 용액을 제조한다.
- [0060] b)3단계의 전착 단계
- [0061] 상기 제조된 전해질 용액에 상기 1)에서 제조된 황화카드뮴 나노선을 담근 후, -0.3V에서 20분 동안 전착(electrodeposition)을 한다. 그 다음에, 다시 -0.5V에서 20분 동안 전착을 하고, 마지막으로 -0.7V에서 20분 동안 전착을 한다. 상기 전착 과정은 도 3의 (a) 내지 (e)에 나타내었다.
- [0062] c) CIGS($\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$) 층에 열처리하는 단계 셀렌화(Selenization)
- [0063] 상기에서 제조된 GIGS층의 조성을 균일화하기 위하여 셀레늄(Se) 분위기 가스 내에서 350℃의 온도에서 30분 동안 열처리를 한다(Selenization). 상기 열처리 과정은 도 3의 (f)에 나타내었다.
- [0064] 3) 효율 측정
- [0065] 상기에서 제조된 본 발명의 황화카드뮴(CdS)/ CIGS($\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$) 나노구조 태양전지의 효율특성을 측정한 결과를 하기 도 6에 나타내었다. 도 6을 살펴보면, 본 발명에 따른 나노 구조의 태양전지의 경우 6.18%의 효율을 나타내는 것을 알 수 있다 (도 6에서 나타난 선 중 ● 으로 표시된 선).
- [0066] 비교예 1
- [0067] 본 발명과 달리, 박막형태를 가지는 태양전지의 효율 측정 결과를 하기 도 6에 나타내었으며(도 6에서 나타난 선 중 ○으로 표시된 선), 이를 살펴보면 본 발명에 따른 나노 구조의 태양전지에 비하여 그 효율이 낮음을 알 수 있다.

도면

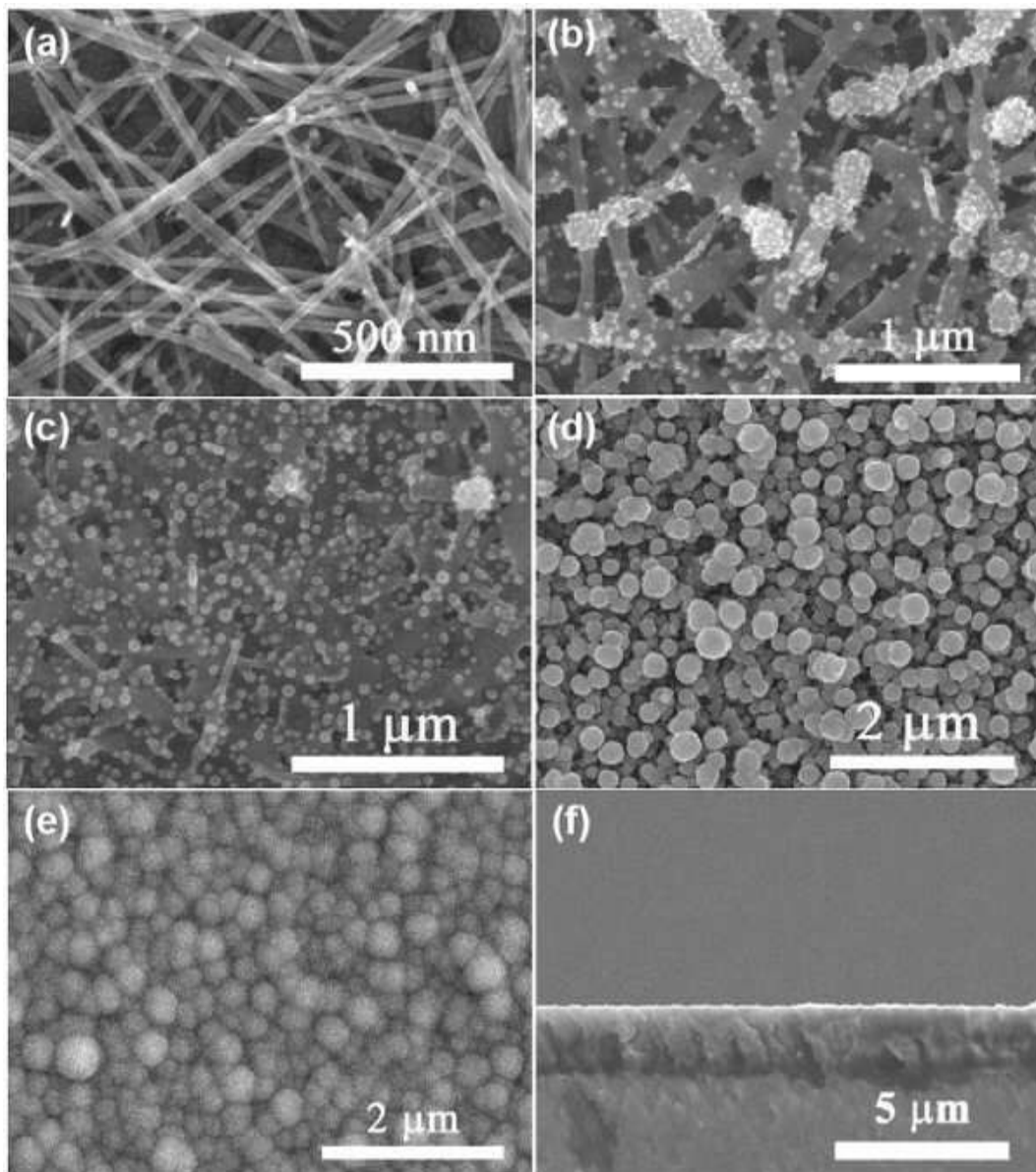
도면1



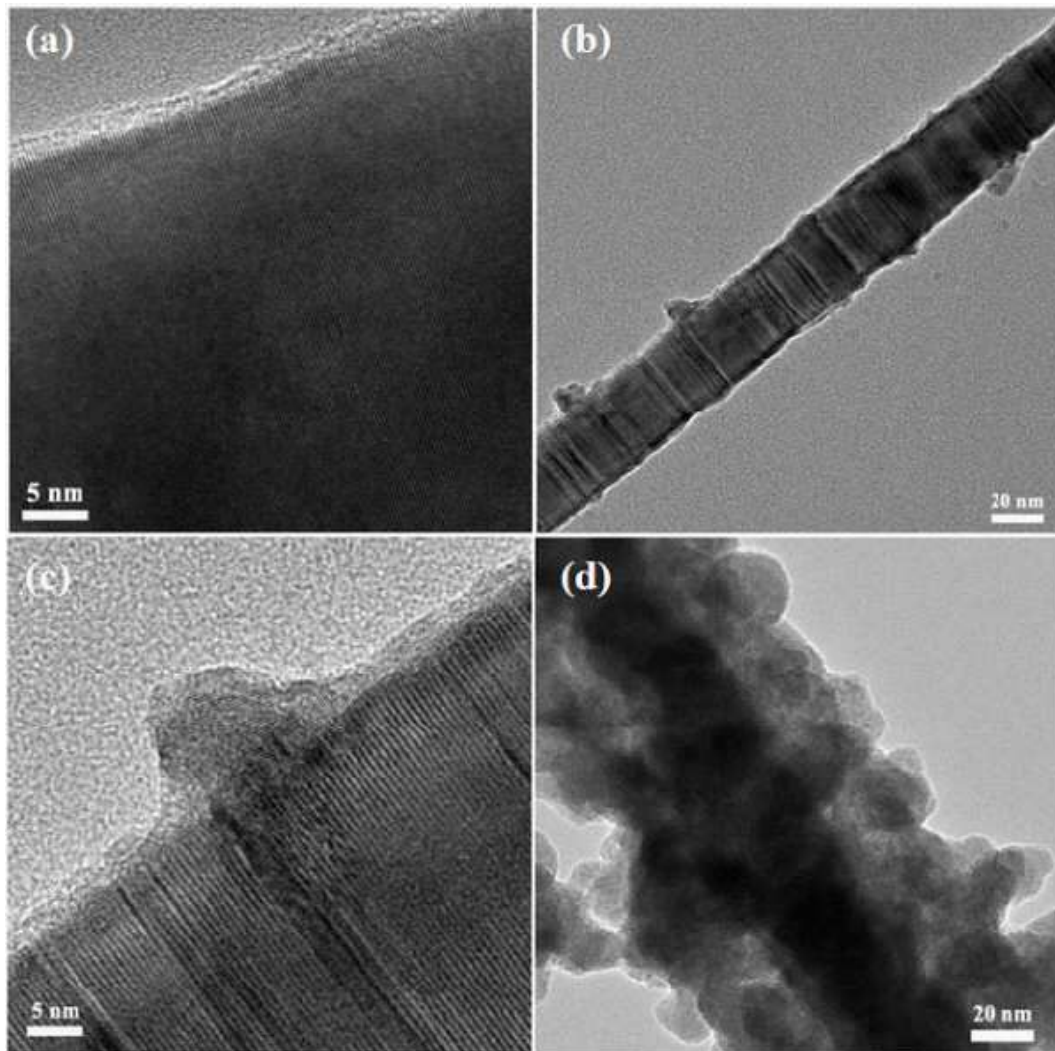
도면2



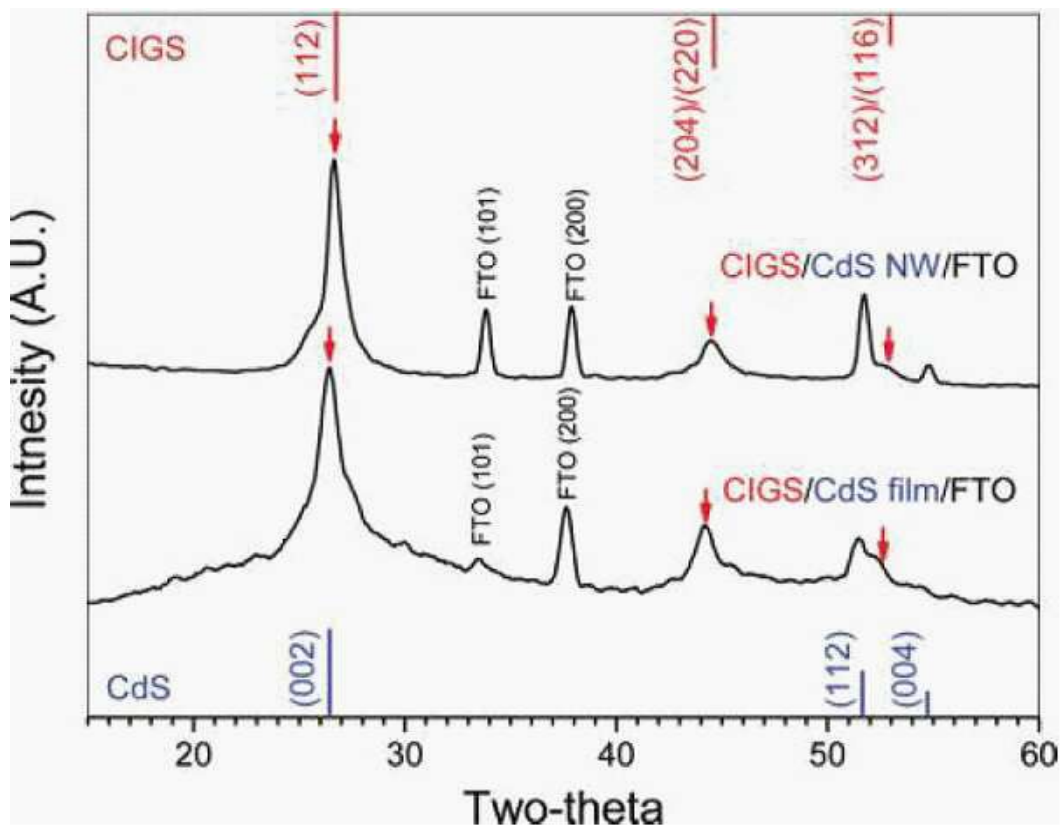
도면3



도면4



도면5



도면6

