

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2010년 8월 19일 (19.08.2010)



(10) 국제공개번호
WO 2010/093076 A1

- (51) 국제특허분류:
H01L 31/042 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2009/000722
- (22) 국제출원일: 2009년 2월 13일 (13.02.2009)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2009-0011710 2009년 2월 13일 (13.02.2009) KR
- (71) 출원인 (US 을(를) 제외한 모든 지정국에 대하여): **충남대학교 산학협력단 (THE INDUSTRY & ACADEMIC COOPERATION IN CHUNGNAM NATIONAL UNIVERSITY (IAC))** [KR/KR]; 대전 유성구 궁동 220, 305-764 Daejeon (KR).
- (72) 발명자: **김**
- (75) 발명자/출원인 (US 에 한하여): **김의태 (KIM, Eui-Tae)** [KR/KR]; 대전시 중구 태평 2동 410-18, 301-152 Daejeon (KR).
- (74) 대리인: **김원준 (KIM, Wonjoon)**; 대전시 서구 만년동 386 골드벤처타워 205 호, 302-823 Daejeon (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, 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, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 유럽 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

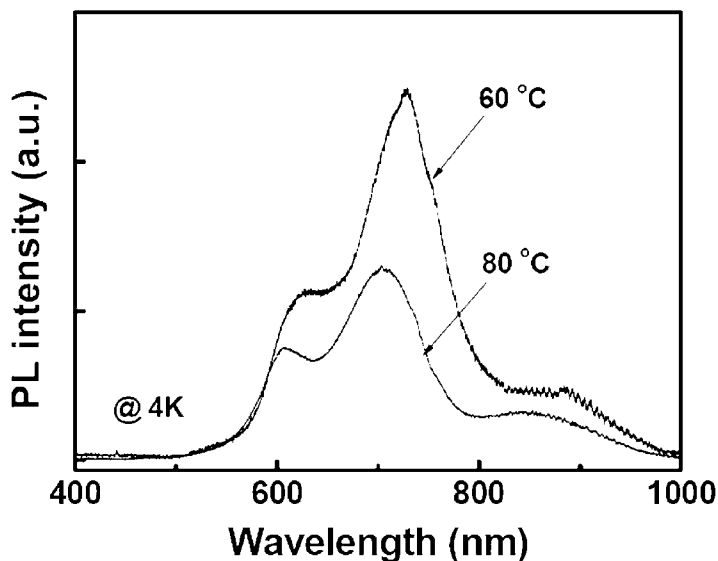
공개:

- 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))
- 청구범위 보정서 및 설명서와 함께 (조약 제 19 조(1))

(54) Title: PRODUCTION METHOD FOR A CDS THIN FILM HAVING AN ELEMENTAL SULPHUR VACANCY DEFECT BY THE CHEMICAL SOLUTION GROWTH METHOD, AND A SOLAR CELL EMPLOYING THE THIN FILM

(54) 발명의 명칭 : 화학 용액 성장법에 의한 황원소 공공 결함을 갖는 CdS 박막의 제조방법 및 상기 박막이 적용된 태양전지

[Fig. 5]



(57) Abstract: The present invention relates to a method for producing a CdS thin film having an elemental sulphur vacancy defect, and, more specifically, it relates to a method for producing a CdS thin film having an elemental sulphur vacancy defect produced using a solution in which the molar ratio of a Cd ion source/S ion source is greater than 1 and smaller than 5 by means of the chemical solution growth method (chemical bath deposition). The present invention makes it possible to produce, in a straightforward process and in an economic fashion, high-quality CdS thin films having outstanding light sensitivity characteristics across the entire wavelength region of visible light by inducing elemental sulphur vacancy defects within the thin film.

(57) 요약서: 본 발명은 황원소 공공 결함을 갖는 CdS 박막을 제조하는 방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 화학적 용액 성장법 (Chemical Bath Deposition)에 의해 Cd 이온 소스 / S 이온 소스의 몰 비가 1 보다 크고 5 보다 작은 용액을 사용하여 제조하는 황원소 공공 결함을 갖는 CdS 박막을 제조하는 방법에 관한 것이다. 본 발명에

의하면 박막 내 황원소 공공 결함을 유발하여 가시광선 전 파장 영역에서 광감도 특성이 우수한 고품질의 CdS 박막을 간단한 공정에 의해 경제적으로 제조할 수 있다.

명세서

화학 용액 성장법에 의한 황원소 공공 결함을 갖는 CdS 박막의 제조방법 및 상기 박막이 적용된 태양전지

기술분야

- [1] 본 발명은 화학적 용액 성장법(Chemical Bath Deposition)에 의해 CdS 박막을 제조하는 방법에 관한 것으로서, 박막 내 공공 결함을 유발하여 가시광선 전 파장 영역에서 광감도 특성이 우수한 CdS 박막의 제조 방법에 관한 것이다. 또한 본 발명은 가시광선 감응 흡광제로서 TiO₂ 투명 전극에 CdS 박막을 상기 방법에 의해 코팅시킨 태양전지 극판과, 상기 극판을 적용한 Gratzel 구조의 태양전지에 관한 것이다.

[2]

배경기술

- [3] 태양전지는 광전기 효과에 의해 태양 빛 또는 인공 빛을 전기로 변환시키는 장치로, 구성물질에 따라 실리콘이나 화합물반도체 같은 무기소재로 이루어진 태양전지, 나노 결정 산화물 입자 표면에 염료가 흡착된 염료감응형 태양전지 및 전자 주게 및 전자받게 특성을 갖는 유기물질들로 이루어진 태양전지로 나눌 수 있다. 이 중에서 1991년 스위스의 그라첼(Gratzel) 그룹에서 보고한 유기염료감응 태양전지(또는 Gratzel 태양전지)는 태양광 변환효율이 비정질실리콘 태양전지에 버금가면서도 매우 저렴한 제조단가로 인하여 연구계 및 산업계의 비상한 관심을 모으고 있다.¹⁾
- [4] 도 1은 Gratzel 염료감응 태양전지의 기본 구조를 보여 주는 것으로, 전극에는 Sn-doped In₂O₃(ITO)나 F-doped SnO₂(FTO)와 같은 투명 전도성 기관 상에 TiO₂와 같은 띠틈격 에너지가 큰 반도체 산화물 나노입자가 코팅되어 있다. 상기 반도체 산화물의 표면에는 태양광을 흡수할 수 있는 염료분자가 흡착되어 있어, 태양광에 의해 전자-홀 쌍을 생성하며 전자는 반도체 산화물의 전도띠로 주입된다. 반도체 산화물 전극으로 주입된 전자는 나노입자간 계면을 통해 투명 전도성 기관으로 전달되어 전류를 발생시키며, 염료분자에 생성된 홀은 전해질로부터 전자를 받아 다시 환원되어 염료감응 태양전지 작동 과정이 완성된다.
- [5] 그러나 Gratzel 태양전지의 효율은 10% 이하로 보다 효율이 향상된 태양전지를 제조하기 위해서는 상기 각 과정이 효과적으로 진행될 수 있는 소재를 개발하는 것이 필수적이다. 이 중 유기염료는 광전자 발생에 직접 참여하는 소재로서 이를 대체할 수 있는 물질에 대해 많은 연구가 진행되고 있다. 유기염료를 대체할 수 있는 물질은 우선 빛과 열 뿐 아니라 전기적으로 안정하여야 한다. 또한, 가시광선의 전영역에 걸쳐 흡수가 일어나고 흡광계수가 클수록 유리하며, LUMO(lowest unoccupied molecular orbital)는 반도체 산화물의 전도대

에너지보다 높게 설계되어야 한다.

- [6] 이러한 요구조건을 만족시키는 대체 물질 중에서 CdS는 가시광선 파장에 해당하는 에너지 밴드 갭을 가지면서 매우 큰 가시광선 흡수계수를 가질 뿐만 아니라 오믹(Ohmic) 금속접합을 형성하기에 매우 유리하여 크게 각광받고 있는 물질이다. 그러나 CdS는 에너지 밴드갭이 ~2.45-2.5eV이기 때문에 녹색파장 이하만을 흡수하므로 태양광을 보다 효율적으로 이용하기 위해서는 전 가시광선 영역의 빛을 흡수할 수 있어야 한다.

[7]

- [8] 통상 반도체에서 CdS 박막은 높은 광투과도를 가지기 위해 두께가 얇으면서도 누설전류가 발생하지 않을 정도의 치밀함을 가져야 한다. CdS 박막을 제조하는 방법으로는 기상에피택시법이나²⁾ 스퍼터링법³⁾ 및 화학 용액 성장법이 있다. 기상에피택시법이나 스퍼터링법과 같은 기상증착법은 미세기공을 형성하고 있는 TiO₂ 분말이나 나노선의 태양전지 전극의 표면에 고르게 증착시키기에는 한계가 있을 뿐만 아니라 제조비용 단가가 비싼 단점이 있다. 이에 비해 화학 용액 성장법에 의한 CdS 박막 형성 방법은 낮은 온도에서 박막의 제조가 가능하고, 제조방법이 간단하며, 제조비용이 저렴하다는 장점이 있다.

- [9] 종래의 화학 용액 성장법으로 CdS 박막을 제조할 경우, 그 간의 연구에서는 통상 용액 중 S 이온은 Cd 이온의 몰 수에 대해 과량으로 사용하여 제조한 화학양론적인 CdS를 제조하였으며 S 이온을 Cd 이온의 몰 수보다 적게 하여 의도적으로 박막 내 결함을 유도하여 광전도 특성을 개선시킨 예는 이제껏 없었다.

[10]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [11] 본 발명의 목적은 박막 내 공공 결함을 유발하여 가시광선 전 파장 영역에서 광감도 특성이 우수한 CdS 박막을 경제적으로 제조하는 방법을 제공하는 것이다.

- [12] 또한 본 발명은 상기 Gratzel 태양전지구조에서 가시광선 감응 흡광제로서 기존 유기염료분자보다 광학적, 전기적 특성이 우수하고 열적, 화학적으로 안정한 화합물반도체인 CdS로 대체하면서, 박막 내 공공 결함이 유발된 CdS 박막을 형성하는 것에 의해 가시광선 전 영역에서 광반응을 일으키게 하여 태양광 변환효율을 향상시킨 태양전지용 극판 및 이 극판을 이용한 태양전지를 제공하는 것을 또 다른 목적으로 한다.

[13]

기술적 해결방법

- [14] 전술한 과제를 해결하기 위한 본 발명은, 화학 용액 성장법에 의한 CdS 박막의 제조 방법에 있어서, 용액 중 Cd 이온 소스 / S 이온 소스의 몰 비가 1보다 크고

5보다 작은 것을 특징으로 하는 황원소 공공 결함을 갖는 CdS 박막의 제조 방법에 관한 것이다.

- [15] 상기 Cd 이온 소스와 S 이온 소스로는 기존 화학 용액 성장법에 의한 CdS 박막의 제조에 사용되던 것이라면 어떤 것이라도 사용할 수 있다. 즉, Cd 이온의 소스로는 cadmiumacetate, cadmium chloride, cadmium carbonate, cadmium nitrate 또는 cadmium sulphate 등을 사용할 수 있으며, S 이온의 소스로는 thiourea를 사용할 수 있다. 상기 Cd 이온 / S 이온의 몰 비가 1보다 작아 S 이온이 Cd 이온에 비해 과량으로 존재하게 되면, 생성되는 박막에서 S 원소의 공공 결함의 발생이 저해된다. 또한, S 이온/Cd 이온의 몰비가 너무 커지면 제조된 막에 pinhole 들이 존재하게 되어 광특성이 크게 저해된다. CdS 박막 내에 존재하는 황 원소 공공결함의 양을 Cd 이온/S이온의 몰 비에 따라 용이하게 조절할 수 있음은 당연하다.
- [16] 본 발명에 의한 황원소 공공 결함을 갖는 CdS 박막의 제조 시 용액의 온도는 40~80°C인 것이 바람직하다. 상기 범위보다 낮은 온도에서 제조하는 경우 화학반응이 억제되어 고품질의 CdS 코팅이 미흡하며, 높은 온도에서 제조하는 경우 CdS 박막을 형성하기 위한 전구체인 cadmium hydroxide 형성이 억제되고 S 이온이 효과적으로 화학반응에 기여하지 못하기 때문에 상기 CdS막의 광감도 특성이 현저하게 감소하게 된다.
- [17] 본 발명의 제조 방법에 의해 형성된 CdS 박막은 박막 내에 황원소 공공 결함이 유발되어 가시광선 전 파장영역에서 광감도 특성을 향상된 것을 특징으로 한다. 본 발명의 제조 방법에 의해 형성된 CdS 박막은 S 공공 결함의 에너지 준위에서의 천이로 알려진 550~800nm 영역에서 강한 발광 스펙트럼을 나타내어 박막 내 S 공공 결함이 존재하고 이들이 광감응에 기여함을 확인할 수 있다. 공공 결함이 존재하지 않는 CdS 박막에서는 밴드갭 에너지(~2.45eV)에 해당하는 ~500nm에서만 피크가 관찰될 것이다.
- [18]
- [19] 또한 본 발명은 투명 전도성 기판 상에 형성된 반도체 산화물 박막으로 이루어진 태양전지의 극판에, 상기 본 발명의 방법에 의해 상기 반도체 산화물 박막 상에 CdS 박막을 광감응 흡광제로 형성시킨 태양전지 극판에 관한 것이다.
- [20] 상기 투명 전도성 기판으로는 Sn-doped In₂O₃(ITO)나 T-doped SnO₂(FTO) 등의 투명 전도막이 형성된 유리나 유연성 플라스틱 기판을 사용할 수 있다. 이중 열적 안정성이 우수한 FTO 기판을 사용하는 것이 보다 바람직하나, 이들에 한정되는 것은 아니며 본 발명은 광감응 흡광제로 황원소 공공 결함이 포함된 CdS 박막 적용하는 것에 중점을 둔 것이므로 종래 기술 또는 추후 개발되는 어떠한 전도성 기판을 사용하여도 좋다.
- [21] 상기 반도체 산화물로는 에너지 밴드갭이 큰 TiO₂, SnO₂, ZnO, Nb₂O₅ 등이 바람직하나, 상기 전도성 기판과 마찬가지로 이에 한정되는 것은 아니며 종래 기술 또는 추후 개발되는 어떠한 반도체 산화물을 사용하여도 좋다. 현재 상기

물질 가운데 지금까지 가장 좋은 효율을 보이는 물질은 TiO_2 로, 하기 실시예에서는 TiO_2/FTO 기판만을 예로 들었으나 이에 한정되는 것은 아니다.

[22]

[23] 본 발명은 또한 상기 극판이 적용된 그라첼(Gratzel) 태양전지에 관한 것이다. 본 발명의 극판을 적용한 그라첼 태양전지는 상용화된 그라첼 유기염료감응형 태양전지의 염료로 상용화된 N-719를 광광응 흡광제로 사용한 태양전지에 비해 약 6배정도 우수한 특성을 나타내었다.

[24]

[25] 본 발명의 화학 용액 성장법에 의한 황원소 공공결함을 갖는 CdS 박막의 제조방법은 가시광선 감응 흡광제로서 CdSe나 PbS와 같이 종래 알려져 있거나 추후 개발될 유사한 특성을 가진 반도체물질의 박막 제조 시에도 적용할 수 있을 것이다.

[26]

유리한 효과

[27] 본 발명에 의하면 박막 내 황원소 공공 결함을 유발하여 가시광선 전 파장 영역에서 광감도 특성이 우수한 고품질의 CdS 박막을 간단한 공정에 의해 경제적으로 제조할 수 있다.

[28]

본 발명의 황원소 공공 결함이 유도된 CdS 박막을 가시광선 감응 흡광제로 사용하여 제조한 Gratzel 태양전지는 염료감응 태양전지에 비해 현저하게 우수한 효율을 나타내어 대체에너지로서 태양에너지를 효율적으로 사용할 수 있다.

[29]

도면의 간단한 설명

[30] 도 1은 Gratzel 염료감응 태양전지의 기본 구조를 보여주는 개념도.

[31] 도 2는 CBD 반응액의 Cd/S 비율에 따른 CdS 막의 표면향상을 보여주는 주사전자현미경 사진.

[32] 도 3은 CBD 반응액의 Cd/S 비율에 따른 CdS 막의 광전도도 특성을 보여주는 그래프.

[33] 도 4는 CBD 온도에 따른 CdS 막의 광전도도 특성을 보여주는 그래프.

[34] 도 5는 본 발명의 일실시예에 의한 CdS 막의 광발광 특성을 보여주는 도표.

[35] 도 6은 본 발명에 의한 CdS 태양전지 제작공정의 예시적 구조도.

[36] 도 7은 유기염료감응 태양전지(a)와 본 발명의 일 실시예에 의한 태양전지(b)의 전류-전압 효율특성을 보여주는 그래프.

[37]

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[38] 이하 첨부된 도면과 실시예를 참조하여 본 발명을 보다 상세히 설명한다. 그러나 이러한 도면과 실시예는 본 발명의 기술적 사상의 내용과 범위를 쉽게 설명하기 위한 예시일 뿐, 이에 의해 본 발명의 기술적 범위가 한정되거나

변경되는 것은 아니다. 또한 이러한 예시에 기초하여 본 발명의 기술적 사상의 범위 안에서 다양한 변형과 변경이 가능함은 당업자에게는 당연할 것이다.

[39]

[40] 실시예

[41] 실시예 1 : 공공 결합이 유도된 CdS 박막의 제조 및 특성 평가

[42] 1) CdS 박막의 제조

[43] Cd source로서 5ml의 cadmium acetate dehydrate 수용액과 Cd 이온의 complexing agent로서 5ml TEA, 그리고 5ml의 30% NH₄OH 수용액을 혼합하여 비이커에 준비하였다. 상기 혼합액에 Sulfur source로 thiourea 용액 5ml를 주입하여 혼합하고 총 용액의 양이 40ml가 되도록 순수를 첨가하였다. 이때, 사용한 cadmium acetate dehydrate 수용액 및 thiourea의 농도는 1M/5M, 1M/2M, 1M/1M, 2M/1M 또는 5M/1M로 Cd이온과 S이온의 비율이 0.2, 0.5, 1, 2 또는 5가 되도록 하였다. 반응액의 온도를 40, 60, 80 또는 100°C로 가열한 후 반응온도에 도달하면 SiO₂/Si 기판을 반응액에 침지시키고 상기 온도에서 2시간 동안 정치하여 화학 용액 성장법에 의해 CdS 박막을 제조하였다. 이후 순수에서 초음파처리하여 제조된 CdS 박막의 표면에 약하게 붙어있는 입자들을 제거하였다.

[44]

[45] 2) CdS 박막의 표면형상 분석

[46] 1)에서 제조된 CdS 박막에 대해 주사전자현미경을 사용하여 표면형상을 조사하였다. 도 2는 Cd/S 비율에 따라 60°C에서 2시간 동안 SiO₂/Si 기판에 제조된 CdS 박막의 주사전자현미경 사진이다. S 이온이 과량인 경우 반응이 빨라 용액 내에서 CdS가 석출되어 기판에서 CdS 형성에 기여하는 균일반응이 우세하게 된다. 이때 형성되는 CdS 박막은 용액상에서 석출된 입자와 입자 사이를 채워주는 불균일반응이 동시에 일어나게 되어 성장속도도 빠르고 균일한 표면 형상을 나타내었다 (도 2의 Cd/S 0.2). Cd 이온이 과량인 경우에는 도 2의 Cd/S 2와 5의 경우처럼 S 이온이 과량인 경우에 비해 표면형상이 다소 거칠었다.

[47]

[48] 3) CdS 박막의 광전도 특성 분석

[49] 1)에서 제조된 CdS 박막에 대해 Keithley 2400 source meter를 사용하여 광전도도 특성을 평가하였다. 광원은 100W의 quartz 램프를 사용하였으며 6V 전압을 인가하였다. CdS막의 광감도는 $(R_d - R_{ph}) / R_{ph}$ 로 정의된다. 이때 R_d 와 R_{ph} 는 각각 dark sheet resistance와 photo sheet resistance이다.

[50]

도 3은 Cd 이온의 농도와 S 이온의 몰 비율(Cd/S)에 따라 80°C에서 제조된 CdS 박막의 photo sheet resistance(□-)와 광감도(photosensitivity)(●-)를 보여주는 그래프로, CBD 반응용액 중 Cd/S 비율이 0.2로 S 이온의 양이 많았을 때는 광감도가 약 28정도이었고, Cd/S 비율이 0.5~1인 경우 광감도는 약 400 정도로 증가하였다. S 이온의 양을 Cd 이온의 1/2배로 줄였을 때 광감도는 현격히 증가하여 10⁵ 정도의 광감도 특성을 보였다. 그러나 S 이온의 양을 Cd 이온의

1/5배로 줄인 경우에는 오히려 광감도가 현저히 저하되는 것을 볼 수 있었다.

- [51] Cd/S 비율이 2인 경우에 가장 큰 광감도 특성을 보인 이유는 S 이온이 부족한 상태에서 제조된 CdS의 경우 CdS 내부에 존재하는 S vacancy 또는 Cd interstitial 결함들이 광전도에 기여하는 sensitization center로 작용하기 때문인 것으로 판단된다. 그러나 Cd/s 비율이 5로 S 이온의 양이 너무 부족한 경우에는 화학반응이 원활히 일어나지 못하여 제조된 막에 pinhole 들이 존재하게 되어 광특성이 크게 저하된 것으로 보인다.

- [52] 도 4는 Cd/S 비율이 2인 조건에서 CBD 반응온도에 따른 CdS 박막의 photo sheet resistance($\square$ -)와 광감도(photosensitivity)($\bullet$ -)를 보여주는 그래프이다. 증착 온도가 40°C에서 60°C로 높아진 경우 생성된 CdS 박막의 광감도는 10^4 에서 10^5 으로 증가하였으며, 80°C에서는 다시 감소하여 10^4 정도의 값을 보였다. 100°C에서 증착된 CdS 박막의 감광도는 10^2 정도로 크게 저하됨을 볼 수 있었다.

- [53] 이는 온도가 100°C 이상인 경우 용액에서 NH₃ 휘발로 인해 cadmium hydroxide 형성이 억제되고 S 이온이 효과적으로 화학반응에 기여하지 못하게 된다는 기존의 연구 결과와 일치한다⁴⁾.

[54]

[55] 4) CdS 박막의 광학적 특성 분석

- [56] 1)에서 제조한 CdS 박막의 광발광(photoluminescence: PL) 특성을 4K에서 325nm의 helium-cadmium 레이저를 사용하여 평가하고 그 스펙트럼을 도 5에 도시하였다.

- [57] 도 5는 Cd/S 비율이 2, 반응 온도 60°C 및 80°C에서 각각 제조한 CdS 박막의 광발광 스펙트럼이다. 도 5에서 보는 것과 같이 CBD 반응액에서 Cd/S 비율이 2로 S 이온이 부족한 상태에서 제조된 CdS의 경우 CdS의 밴드갭 에너지에 해당하는 ~500nm에서의 광발광 보다는 S vacancy나 Cd interstitial 결함 등에 의한 ~550-800nm 가시광선 영역에서의 광발광이 우세하여 CdS 박막 내 황원소 공공 결함이 존재하며 이들이 광감응에 기여함을 확인할 수 있다.

[58]

[59] 실시예 2 : CdS 태양전지 제작 및 특성 분석

[60] 1) CdS 태양전지의 제작

- [61] 상기 CdS를 가시광선 감응 흡광제로 사용하여 도 6의 구조도에 따라 태양전지를 제조하였다. 보다 구체적으로,

- [62] (1) 먼저, FTO 기판 위에 스퍼터링법에 의해 50 nm 두께의 TiO₂ 층을 형성하여 가시광선에 투명한 하부전극을 형성하였다.

- [63] (2) (1)에서 제조된 TiO₂/FTO 하부전극의 TiO₂층 위에 CBD법에 의해 CdS 박막을 코팅하였다. CdS 박막 제조를 위한 반응액은 10ml의 증류수에 2.5ml의 1mol cadmium acetate dehydrate와 0.5ml의 1mol thiourea, 5ml의 25% NH₄OH, 1.51g의 TEA를 첨가하여 준비하였다. 이후 반응액을 물중탕을 사용하여 80°C까지 가열하고 TiO₂/FTO 하부전극을 상기 용액에 침지한 후 용액의 온도를

유지하여 CdS 박막을 코팅하였다.

- [64] (3) 또 다른 FTO 기판 위에 5-10nm 두께의 Pt가 코팅된 상부 투명전극을 준비하여 지름이 0.5mm인 두 개의 구멍을 뚫었다.
- [65] (4) 상기 준비된 하부전극과 상부전극을 두께 60 μ m 실링필름을 사용하여 서로 접착시켰다. 이때 완벽한 실링을 위해 약 120-130°C에서 15-20분 정도 열처리하였다.
- [66] (5) 이어 주사기를 사용하여 구멍을 통해 전해질을 주입하고 실링필름을 이용하여 실링하였다. 사용한 전해질은 3-methoxypropionitrile 용매에 0.5M lithium iodide과 0.05M iodine, 0.5M 4-tert-butyl pyridine을 용해시킨 것이었다.
- [67] 또한, 비교를 위하여 상기 (2)과정에서 CdS 박막을 형성하는 대신 TiO₂/FTO 하부전극을 상용화된 유기염료분자인 N-719를 에탄올에 0.3mM 농도로 용해시킨 염료 용액에 40°C에서 24시간침지한 것을 제외하고는 동일한 방법에 의해 유기염료감응 태양전지를 제작하여 그 특성을 평가하였다.

[68]

[69] 2) CdS 태양전지의 특성

- [70] 1)에서 제작된 태양전지의 전류-전압 효율특성을 Agilent사의 HP4145B를 사용하여 분석하고 그 결과를 도 7에 나타내었다. 광원은 100W의 quartz 램프를 사용하였다.
- [71] 도 6의 a와 b는 가시광선 감응 흡광제로서 유기염료 N-719와 상기 CdS 막을 사용하여 제조한 태양전지의 전류-전압 효율특성을 각각 나타낸 것이다. 유기염료 태양전지의 경우 0V에서 광원이 있을 때와 없을 때의 전류차이가 약 30 μ A인 반면, CdS 태양전지의 경우 약 180 μ A로 약 6배 정도로 현저히 높은 효율을 보였다.

[72]

[73] <참고문헌>

- [74] 1. B. O'Regan and M. Gratzel, Nature **353**, 737 (1991).
- [75] 2. D. Barreca, A. Gasparotto, C. Maragno, and E. Tondello, J. Electrochem. Soc. **151**, G428 (2004).
- [76] 3. S. G. Hur, E. T. Kim, J. H. Lee, G. H. Kim, and S. G. Yoon, Electrochem. Solid-State Lett. **11**, H176 (2008).
- [77] 4. H. El Maliki, J. C. Bernede, S. Marsillac, J. Pinel, X. Castel, and J. Pouzet, Appl. Surf. Sci. **205**, 65 (2003).

[78]

산업상 이용가능성

- [79] 본 발명에 의하면 가시광선 전 파장 영역에서 광감도 특성이 우수한 고품질의 CdS 박막을 간단한 공정에 의해 경제적으로 제조할 수 있다.
- [80] 또한 본 발명의 황원소 공공 결함이 유도된 CdS 박막을 가시광선 감응

흡광제로 사용하여 제조한 Gratzel 태양전지는 염료감응 태양전지에 비해 6배 정도 우수한 효율을 나타내어 보다 광범위한 분야에 태양전지를 이용할 수 있도록 할 수있다.

청구범위

- [1] 화학 용액 성장법에 의한 CdS 박막의 제조 방법에 있어서,
용액 중 Cd 이온 소스 / S 이온 소스의 몰 비가 1보다 크고 5보다 작은 것을
특징으로 하는 황원소 공공 결함을 갖는 CdS 박막의 제조 방법.
- [2] 제 1 항에 있어서,
상기 박막 제조 시의 온도가 40~80°C인 것을 특징으로 하는 황원소 공공
결함을 갖는 CdS 박막의 제조 방법.
- [3] 투명 전도성 기판 상에 형성된 반도체 산화물 박막으로 이루어진
태양전지의 극판에,
제 1 항 또는 제 2 항의 방법에 의해 상기 반도체 산화물 박막 상에 CdS
박막을 광감응 흡광제로 형성시킨 태양전지 극판.
- [4] 제 3 항에 있어서,
상기 투명 전도성 기판은 ITO 또는 FTO 전도막이 형성된 유리나 유연성
플라스틱 기판인 것을 특징으로 하는 태양전지 극판.
- [5] 제 3 항에 있어서,
상기 반도체 산화물은 TiO₂인 것을 특징으로 하는 태양전지 극판.
- [6] 제 3 항에 의한 극판이 적용된 그라첼(Gratzel) 태양전지.

청구범위 보정서

국제사무국 접수일: 2010 년 3 월 21 일 (21.03.2010)

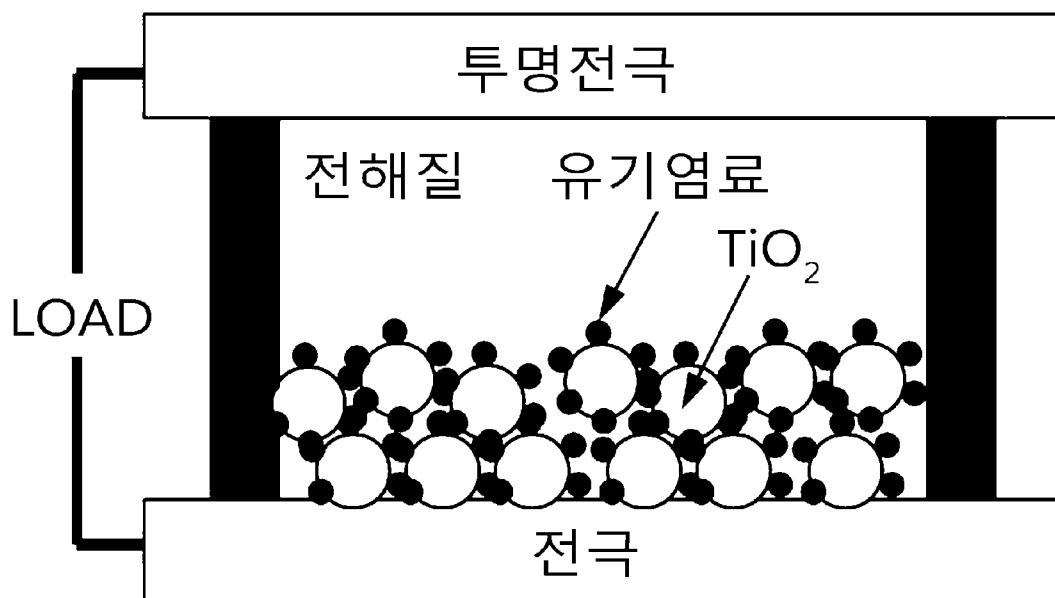
- [1] (정정) 투명 전도성 기판 상에 형성된 반도체 산화물 박막 상에,
Cd 이온 소스 / S 이온 소스의 물 비가 1보다 크고 5보다 작은 용액을
사용하여 화학 용액 성장법에 의해 황원소 공공 결함을 갖는 CdS 박막을
형성시킨 것을 특징으로 하는 태양전지 극판.
- [2] (정정) 제 1 항에 있어서,
상기 CdS 박막 제조 시의 온도가 40~80℃인 것을 특징으로 하는 태양전지
극판.
- [3] (삭제)
- [4] (정정) 제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,
상기 투명 전도성 기판은 ITO 또는 FTO 전도막이 형성된 유리나 유연성
플라스틱 기판인 것을 특징으로 하는 태양전지 극판.
- [5] (정정) 제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,
상기 반도체 산화물은 TiO_2 인 것을 특징으로 하는 태양전지 극판.
- [6] (정정) 제 1 항 또는 제 2 항에 의한 극판이 적용된 그라첼(Gratzel)
태양전지.

조약 제19조(1)의 규정에 의한 설명서

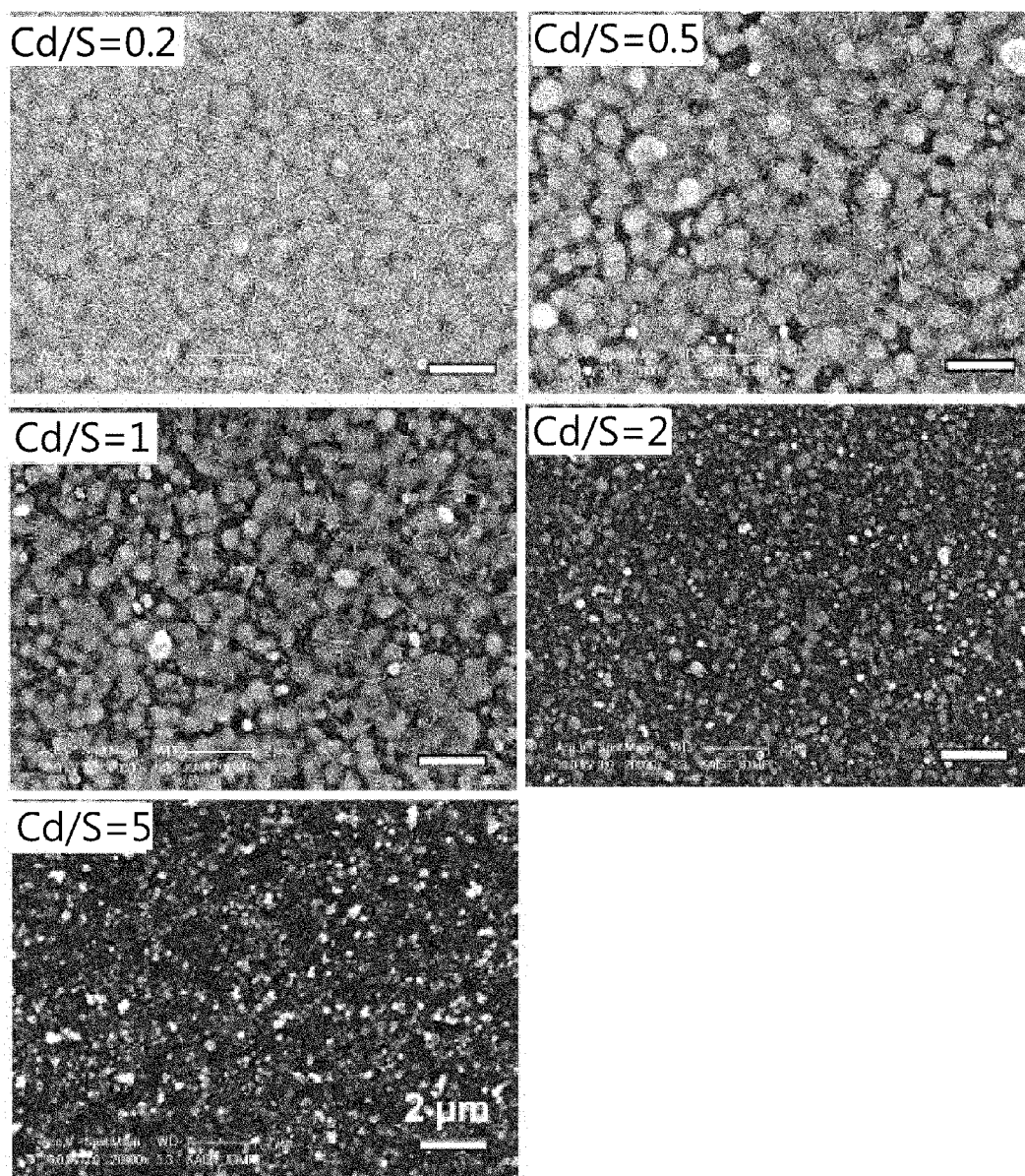
청구항 1과 청구항 3을 결합하여 청구항 1을 정정하였으며, 이에 따라 청구항 3을 삭제하였습니다. 또한 청구항 2와 4~6에 대해서는 상기 보정에 따라 인용관계를 정리하였습니다.

이는 실질적으로는 청구항 1과 2의 박막제조방법을 삭제하고, 청구항 3~6의 태양전지극판과 태양전지에 관해서만 청구하도록 한 것입니다. 상기 보정은 발명의 상세한 설명 및 도면에 영향을 미치지 않습니다.

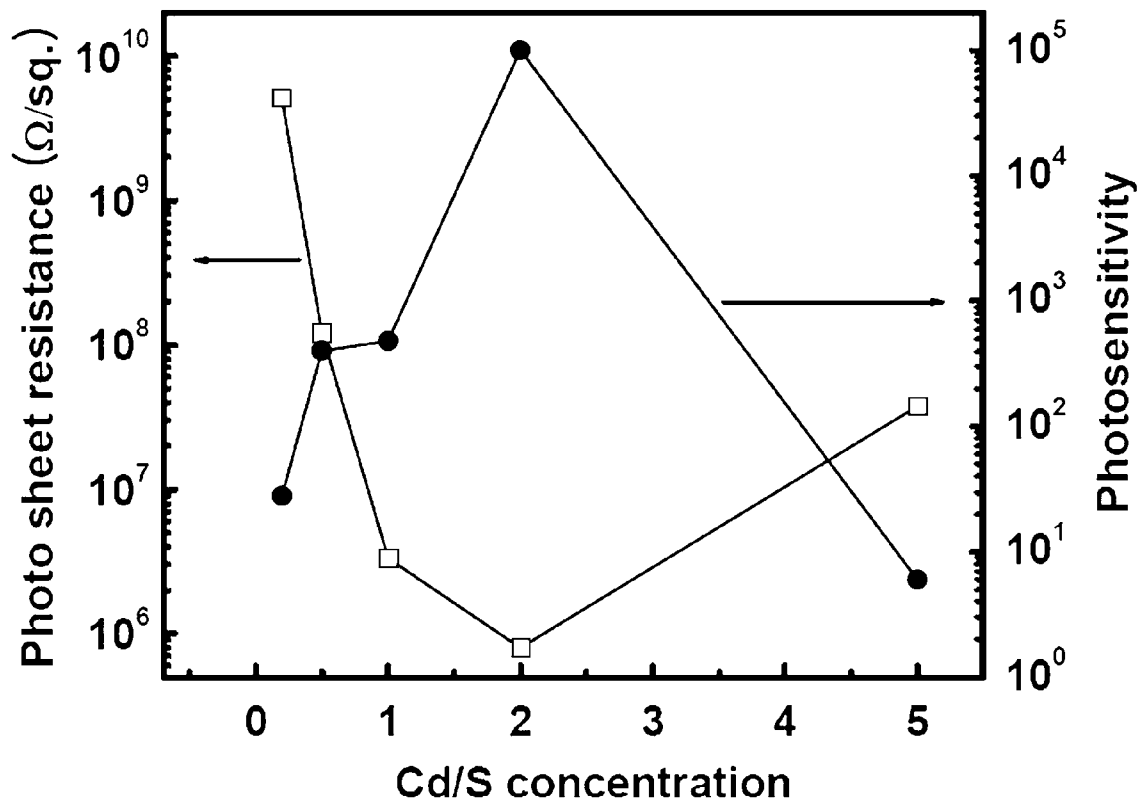
[Fig. 1]



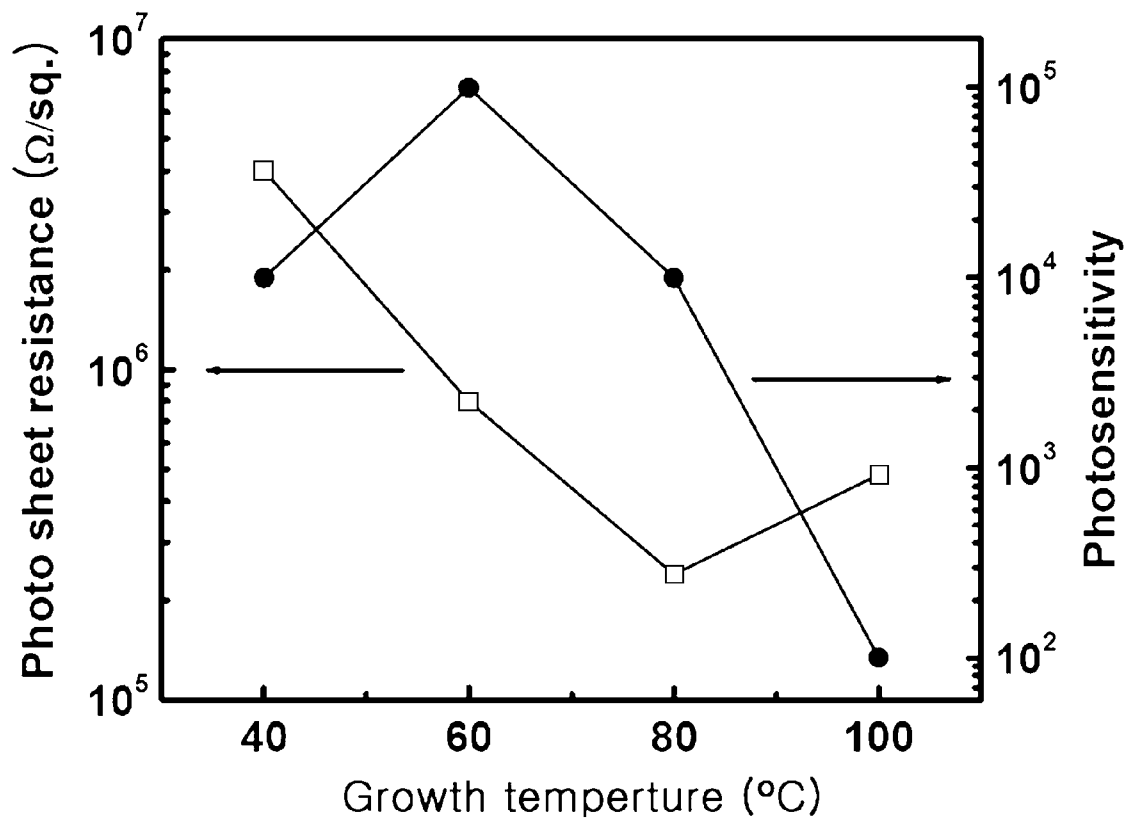
[Fig. 2]



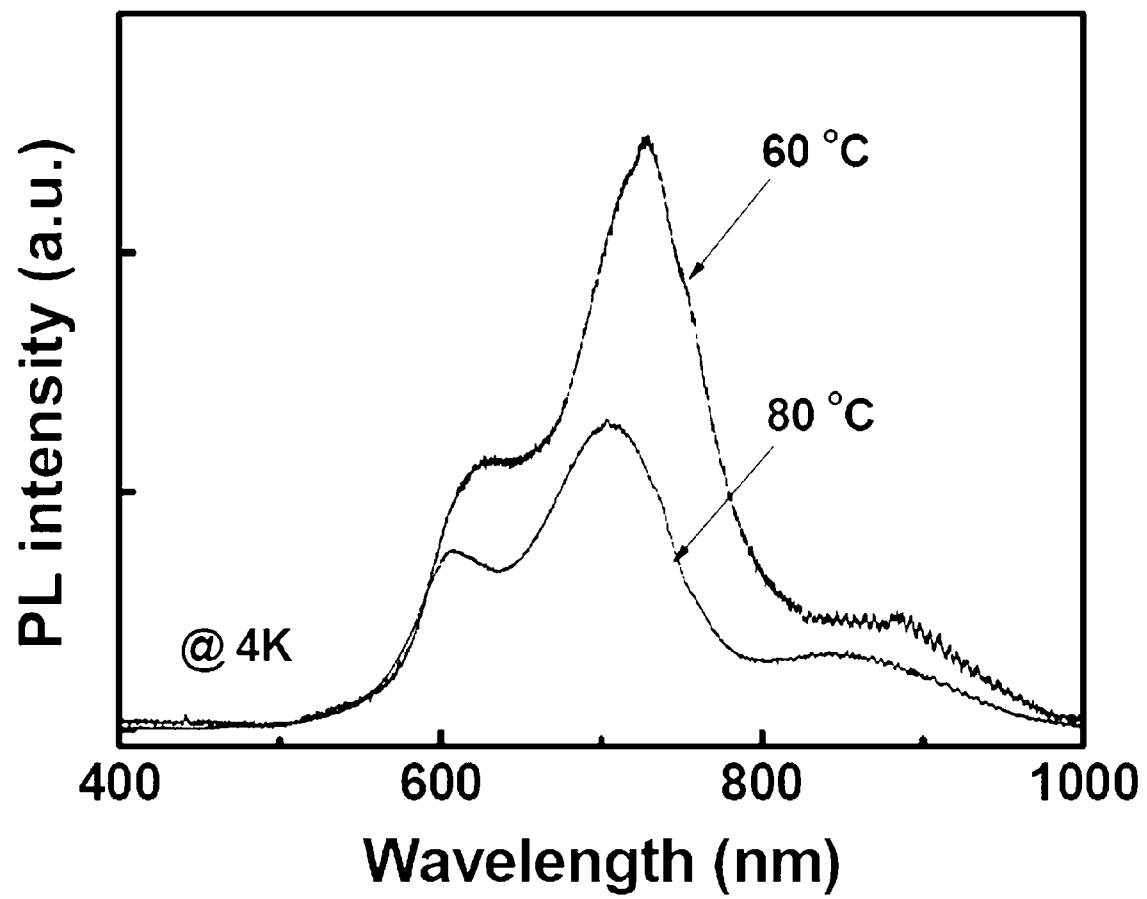
[Fig. 3]



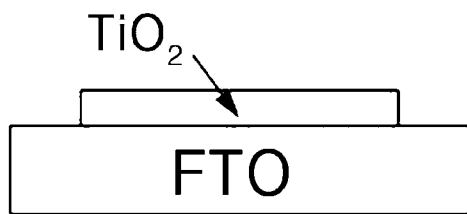
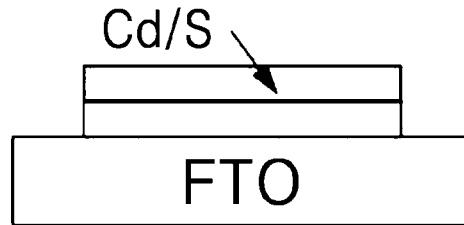
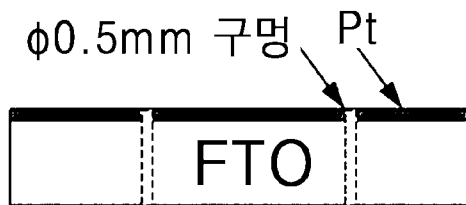
[Fig. 4]



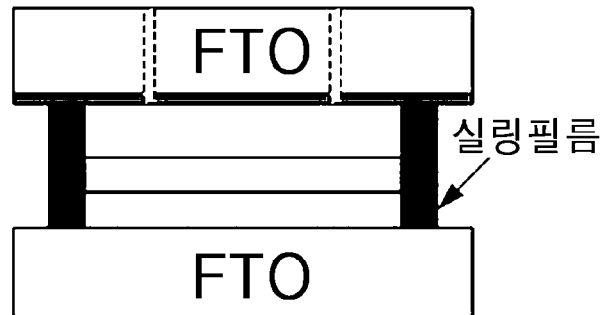
[Fig. 5]



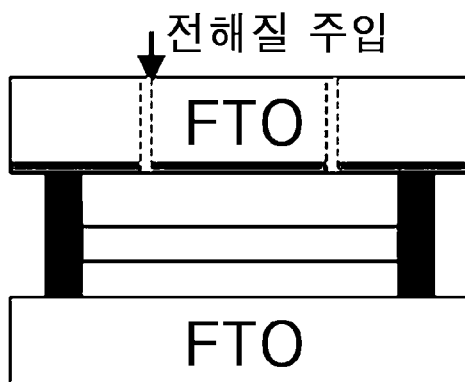
[Fig. 6]

(A) FTO하부전극 위에 TiO_2 층 형성(B) FTO/ TiO_2 하부전극 위에 CBD법으로 Cd/S 코팅

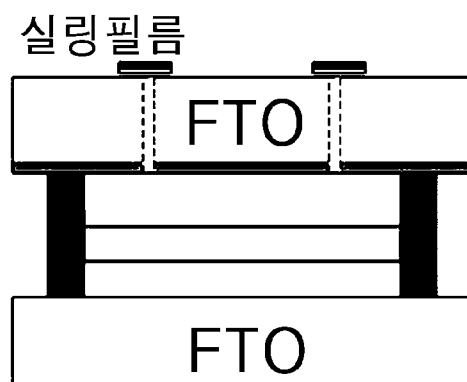
(C) 지름 0.5mm인 구멍이 뚫린 두께 5~10nm Pt가 코팅된 FTO 상부전극 준비



(D) 상부와 하부전극을 실링필름을 이용 접착

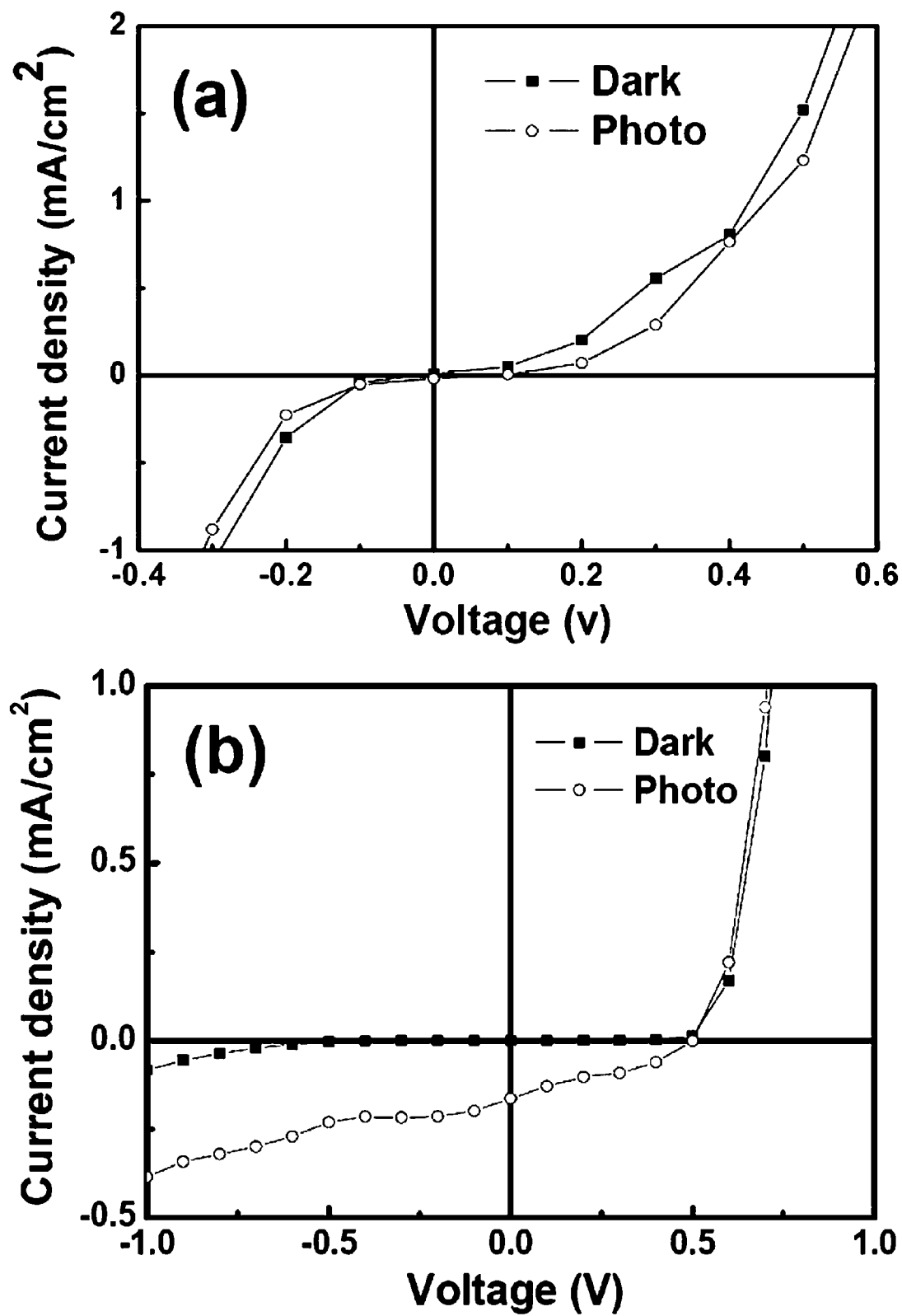


(E) 주사기를 사용하여 전해질 주입



(F) 실링필름을 사용하여 구멍 실링

[Fig. 7]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2009/000722**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER****H01L 31/042(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 31/042; B05D 7/00; H01G 9/20; H01L 31/04; H05H 1/26

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, cds

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	Journal of the Korean institute of surface engineering Vol. 41, No. 1, pp. 28-32, 2008 (Song Woochang)	1, 2
A	See figures 1-5, pages 30-31 See the entire document	3-6
X	J. Phys. Chem. C. 111, pp. 17527-17534, 2007 (NINGZHONG BAO et al.) See page 17528	1, 2
A	See the entire document	3-6
A	US 2005-0271827 A1 (MALLE KRUNKS et al.) 08 December 2005 See paragraph 37, claim 11	1-6
A	EP 1542249 A2 (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 15 June 2005 See the figures	1-6
A	JP 07-263735 A (NAKADA TOKIO et al.) 13 October 1995 See paragraphs 17-23, 29	1-6



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

01 FEBRUARY 2010 (01.02.2010)

Date of mailing of the international search report

02 FEBRUARY 2010 (02.02.2010)

Name and mailing address of the ISA/


 Korean Intellectual Property Office
 Government Complex-Daejeon, 139 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
 Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2009/000722

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2005-0271827 A1	08.12.2005	NONE	
EP 1542249 A2	15.06.2005	EP 1542249 A3 JP 2005-174934 A KR 10-0578798 B1 KR20050058692A US 2005-0150545 A1	29.03.2006 30.06.2005 11.05.2006 17.06.2005 14.07.2005
JP 07-263735 A	13.10.1995	NONE	

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

H01L 31/042(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

H01L 31/042; B05D 7/00; H01G 9/20; H01L 31/04; H05H 1/26

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: solar cell, cds

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	한국표면공학회지 Vol.41, No.1, pp. 28-32, 2008 (송우창, Song Woochang)	1,2
A	도면 1-5, 페이지 30-31 참고 전문 참고	3-6
X	J.Phys, Chem. C. 111, pp.17527-17534, 2007 (NINGZHONG BAO 외 6명)	1,2
A	페이지 17528 참고 전문 참고	3-6
A	US 2005-0271827 A1 (MALLE KRUNKS 외 2명) 2005.12.08 단락 37, 청구항 11항 참고	1-6
A	EP 1542249 A2 (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 2005.06.15 첨부도면 참고	1-6
A	JP 07-263735 A (NAKADA TOKIO 외 2명) 1995.10.13 단락 17-23, 29 참고	1-6

☐ 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

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

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

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

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

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

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

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2010년 02월 01일 (01.02.2010)

국제조사보고서 발송일

2010년 02월 02일 (02.02.2010)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

 대한민국 특허청
(302-701) 대전광역시 서구 선사로 139,
정부대전청사
팩스 번호 82-42-472-7140

심사관

김정민

전화번호 82-42-481-8358



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
US 2005-0271827 A1	2005. 12. 08	없음	
EP 1542249 A2	2005. 06. 15	EP 1542249 A3 JP 2005-174934 A KR 10-0578798 B1 KR20050058692A US 2005-0150545 A1	2006. 03. 29 2005. 06. 30 2006. 05. 11 2005. 06. 17 2005. 07. 14
JP 07-263735 A	1995. 10. 13	없음	