(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2021-0122411
(43) 공개일자 2021년10월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 31/18 (2006.01) *H01L 31/20* (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01L 31/186 (2013.01)
H01L 31/1844 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2020-0039236
(22) 출원일자 2020년03월31일
심사청구일자 2020년03월31일
기술이전 희망 : 기술양도

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

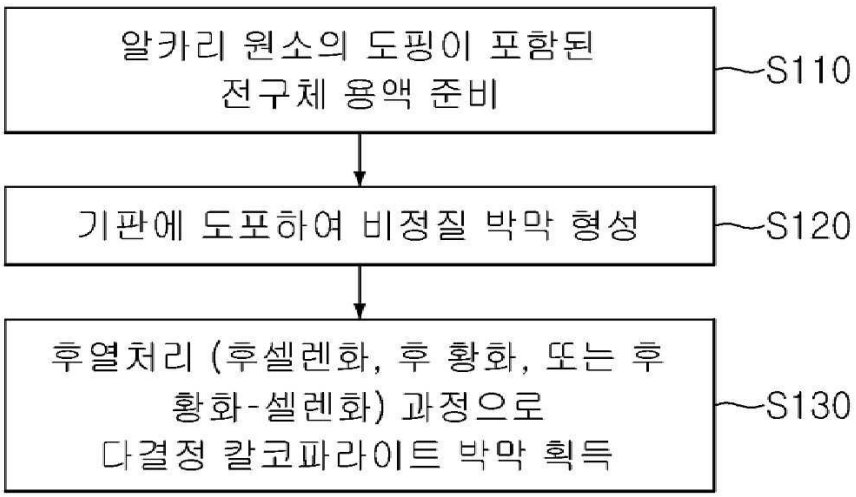
전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 **알카리 원소 합금에 의한 고품위 광흡수 박막의 제조 방법**

(57) 요 약

본 발명은 알카리 원소 합금에 의한 고품위 광흡수 박막의 제조 방법에 관한 것으로서, 본 발명의 광흡수 박막의 제조 방법은, 구리염, 인듐염, 갈륨염, Thiourea 및 알카리원소염을 용매에 녹인 전구체 용액을 준비하는 단계, 상기 전구체 용액을 기판 상에 도포하여 비정질 박막을 형성하는 단계, 및 상기 기판 상의 비정질 박막을 S 또는 Se 중 하나 이상이 증발되는 챔버의 베이퍼 분위기에서 열처리하여 알카리 원소 합금된 다결정 칼코파라이트 박막을 획득하는 단계를 포함한다.

대 표 도 - 도2



(52) CPC특허분류
H01L 31/206 (2013.01)

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 (≥17%) 화합물박막 광흡수층 제조용 대면적 (300x300㎟) 급속열처리 장치 개발
기 여 율 1/1
과제수행기관명 (주)AVACO
연구기간 2020.01.01 ~ 2020.09.30

명 세 서

청구범위

청구항 1

구리염, 인듐염, 갈륨염, Thiourea 및 알카리원소염을 용매에 녹인 전구체 용액을 준비하는 단계;

상기 전구체 용액을 기판 상에 도포하여 비정질 박막을 형성하는 단계; 및

상기 기판 상의 비정질 박막을 S 또는 Se 중 하나 이상이 증발되는 챔버의 베이퍼 분위기에서 열처리하여 알카리 원소 합금된 다결정 칼코파라이트 박막을 획득하는 단계

를 포함하는 광흡수 박막의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 전구체 용액을 이용하는 용액 기반의 공정으로 알카리원소 A가 포함된 상기 칼코파라이트 박막으로서,

상기 열처리에서의 후 셀렌화 (post-selenization) 과정에 의한 $Cu_{1-x}A_x(In,Ga)Se_2$,

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

상기 열처리에서의 후 황화-셀렌화 (post sulfo-selenization) 과정에 의한 $Cu_{1-x}A_x(In,Ga)(S,Se)_2$을 획득하기 위한 광흡수 박막의 제조 방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 용매는 물, 에탄올, 메탄올, DMSO(Dimethyl sulfoxide) 또는 DMF(Dimetylformamide) 중 하나를 포함하거나, 또는 이들 중 2이상의 혼합 용액을 포함하는 광흡수 박막의 제조 방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 알카리원소염은, chloride(Cl)계, acetate((CO2CH3)2)계, nitrate((NO3)2)계, Nitrate hydrate((NO3)2•x(H2O))계, 또는 Acetate hydrate((CO2CH3)2•x(H2O))계의 원소염을 포함하는 광흡수 박막의 제조 방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 알카리원소염은, Li, Na, K, Rb, Cs 중 하나 이상의 원소가 상기 전구체 용액에서 도핑되는 광흡수 박막의 제조 방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 구리염, 상기 인듐염, 상기 갈륨염은, 각각 CuCl2, InCl3, Ga(NO3)3•xH2O을 포함하는 광흡수 박막의 제조 방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 전구체 용액의 상기 도포는, Mo 코팅된 유리 또는 폴리이미드로 이루어진 상기 기판의 온도 300°C ~ 500°C에서 스핀 코팅, 스프레이 코팅, 잉크젯 코팅, 또는 블레이드 코팅 방식으로 이루어지는 광흡수 박막의 제조 방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 열처리 온도는 530°C ~ 600°C인 광흡수 박막의 제조 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 광흡수 박막의 제조 방법에 관한 것으로서, 특히, 태양전지 광흡수층 등으로 이용되는 알카리 원소 합금에 의한 고품위 칼코파라이트 박막을 포함하는 광흡수 박막을 제조하는 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 칼코파라이트 Cu(In,Ga)Se_2 (CIGSe)는 박막 태양전지의 광흡수층으로 사용된다. CIGSe 광흡수층을 제작하는 방법으로는 3-stage 진공 열증착법이 개발되어 태양전지 제조에 이용되고 있다. 이 방법은 Cu, In, Ga, Se을 동시에 순차적으로 열증착하여서 CIGSe 박막을 제조하는 방법이다 (K. Ramanathan et al, Properties of 19.2% efficiency ZnO/CdS/$CuInGaSe_2$ thin-film solar cells, Prog. Photovoltaics, 11 (2003), pp. 225-230). 3-stage 진공 열증착법으로 고품위 CIGSe 광흡수층을 제조할 수 있어서, 20% 이상의 고효율 박막 CIGSe 태양전지를 만들 수 있다.

[0003] CIGSe 광흡수층을 만드는 다른 방법으로는 Cu-In-Ga 전구체 박막을 스퍼터링 방법으로 만들고, 후셀렌화를 통해서 태양전지를 만드는 방법이 보고되었다. 후셀렌화 (post-selenization) 공정은 전구체 박막을 열처리 하는 과정으로서, 반응성 H_2Se 가스를 흘리면서 셀렌화를 진행하는 방법이다(T. Kato, Cu(In,Ga)$(Se,S)_2$ solar cell research in Solar Frontier: Progress and current status, Japanese Journal of Applied Physics, 56 (2017) 04CA02). 이 방법은 일본의 Solar frontier 사에서 CIGSe 태양전지를 생산하는데 사용되는 방법으로서, 셀 효율 23 % 이상의 고효율 CIGSe 태양전지를 생산할 수 있다.

[0004] 스퍼터링 기반 CIGSe 광흡수층을 제조하는 다른 방법이 있다. Cu-In-Ga 전구체 박막을 스퍼터링 방법으로 제조하고, 그 위에 Se 후막을 증착한 후에 열처리하는 방법으로 열처리 도중에 Se이 Cu-In-Ga 전구체 박막에 확산되어서 CIGSe 광흡수층이 제조된다, 이는 원래 Avancis에서 개발하여 CIGS 태양전지 생산에 이용되는 방법이다(V. Probst et al, Rapid CIS-process for high efficiency PV-modules: development towards large area processing, Thin Solid Films 387 2001 262-267).

[0005] 상기 방법은 진공 장비를 이용하여 박막을 제조하는 방법이다. 비진공 상태에서 용액기반 공정으로도 CIGSe 광흡수층을 만들 수 있는 방법들이 보고되었다. 예를 들면 Uhl 등은 dimethyl sulfoxide (DMSO)에 금속염화염(metal chloride), thiourea를 녹인 용액을 스핀코팅한후, 후 셀레니제이션(post-selenization)을 통해서 고품위 CIGSe 광흡수층을 얻었다. 그들은 이 광흡수층을 이용한 CIGSe 태양전지를 제조하여 14.7 % 의 광전변환효율을 얻었다 (A. R. Uhl, J. K. Katahara and H. W. Hillhouse, Molecular-ink route to 13.0% efficient low-bandgap CuIn(S,Se)2 and 14.7% efficient Cu(In,Ga)(S,Se)2 solar cells, Energy Environ. Sci., 2016, 9, 130-134). Jingjing Jiang 등은 dimethylformamide (DMF)에 CuCl, $InCl_3 \cdot 4H_2O$, $GaCl_3$,Thiourea 을 녹인용액을 스핀코팅 한 후에, 후 셀레니제이션(post-selenization)을 통해서 고품위 CIGSe 광흡수층을 얻었다. 그들은 이 광흡수층을 이용한 CIGSe 태양전지를 제조하여 15.2 % 의 광전변환효율을 얻었다 (Jingjing Jiang, Rajiv Giridharagopal, Erin Jedlicka, Kaiwen Sun, Shaotang Yu, Sanping Wu, Yuancai Gong, Weibo Yan, David S. Ginger, Martin A. Green, Xiaojing Hao, Wei Huang, Hao Xin, Highly efficient copper-rich chalcopyrite solar cells from DMF molecular solution,Nano Energy 69,2020,104438). Hossain 등은 증류수에 금속염과 Thiourea를 녹인 용액을 스프레이 한후 후 셀렌화 공정을 통해서 CIGSe 광흡수층을 제조하였다. 그들은 이 광흡수층을 이용한 Cu(In,Ga)(S,Se)2 (CIGSSe) 태양전지를 제조하여 10.5 % 의 광전변환효율을 얻었다 (Hossain, MdA.; Tianliang, Z.; Keat, L. K.; Xianglin, L.; Prabhakar, R. R.; Batabyal, S. K.; Mhaisalkar, S. G.;

Wong, L. H. Synthesis of Cu(In,Ga)(S,Se)2 Thin Films Using an Aqueous Spray-Pyrolysis Approach, and Their Solar Cell Efficiency of 10.5%. J. Mater. Chem. A 2015, 3, 4147-4154). SeongYeon Kim 등은 금속염화염, Thiourea를 녹인 용액을 스프레이 한후 후 황화-셀렌화 공정을 통해서 CuInG(S,Se)2 (CIGSSe) 광흡수층을 제조하였다. 그들은 이 광흡수층을 이용해서 CIGSSe 태양전지를 제조하여 10.89 % 의 광전변환 효율을 얻었다 (SeongYeon Kim, Md. Salahuddin Mina, Jiwon Lee and JunHo Kim, Sulfur-Alloying Effects on Cu(In,Ga)(S,Se)2 Solar Cell Fabricated Using Aqueous Spray Pyrolysis, ACS Appl. Mater. Interfaces 2019, 11, 49, 45702-45708.). 이와 같은 용액 공정은 DMF, DMSO, 증류수등의 용매에 금속염화염 (구리염화염, 인듐 염화염, 갈륨 염화염, 금속질산염), Thiourea를 녹인후 스핀코팅, 스프레이 방법등으로 박막을 증착한 후 셀렌화, 후 황화-셀렌화를 통해서 고품위 CIGSe, CIGSSe 광흡수층을 얻는 방법으로서, 추가로 다른 원소가 첨가되지 않았다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 기존의 기술은 구리염, 인듐염, 갈륨염과 Thiourea를 녹인 전구체 용액을 사용하여서 CIGSe 광흡수층을 제조하고 이를 통해서 CIGSe 태양전지를 제조하는 방법을 개시한다. 기존에 보고된 용액기반 CIGSe 광흡수층으로 태양전지 최고효율은 15% 이상의 고효율 태양전지를 제조하기가 어렵다. 본 발명은, 고효율 태양전지의 제조에 용이하게 활용할 수 있도록, 알카리 원소가 합금된 고품위 칼코파라이트 박막을포함하는 광흡수 박막을 용액기반 공정을 통해서 제조하는 방법을 제공한다.

과제의 해결 수단

[0007] 먼저, 본 발명의 특징을 요약하면, 상기의 목적을 달성하기 위한 본 발명의 일면에 따른 광흡수 박막의 제조 방법은, 구리염, 인듐염, 갈륨염, Thiourea 및 알카리원소염을 용매에 녹인 전구체 용액을 준비하는 단계; 상기 전구체 용액을 기판 상에 도포하여 비정질 박막을 형성하는 단계; 및 상기 기판 상의 비정질 박막을 S 또는 Se 중 하나 이상이 증발되는 챔버의 베이퍼 분위기에서 열처리(예, 상기 열처리 온도는 530°C ~ 600°C)하여 알카리원소 합금된 다결정 칼코파라이트 박막을 획득하는 단계를 포함한다.

[0008] 상기 전구체 용액을 이용하는 용액 기반의 공정으로 알카리원소 A가 포함된 상기 칼코파라이트 박막으로서, 상기 열처리에서의 후 셀렌화 (post-selenization) 과정에 의한 $Cu_{1-x}A_x(In,Ga)Se_2$, 상기 열처리에서의 후 황화 (post-sulfurization) 과정에 의한 $Cu_{1-x}A_x(In,Ga)S_2$, 또는 상기 열처리에서의 후 황화-셀렌화 (post sulfo-selenization) 과정에 의한 $Cu_{1-x}A_x(In,Ga)(S,Se)_2$을 획득할 수 있다.

[0009] 상기 용매는 물, 에탄올, 메탄올, DMSO(Dimethyl sulfoxide) 또는 DMF(Dimetylformamide) 중 하나를 포함하거나, 또는 이들 중 2이상의 혼합 용액을 포함할 수 있다.

[0010] 상기 알카리원소염은, chloride(Cl)계, acetate((CO2CH3)2)계, nitrate((NO3)2)계, Nitrate hydrate((NO3)2•x(H2O))계, 또는 Acetate hydrate((CO2CH3)2•x(H2O))계의 원소염을 포함할 수 있다.

[0011] 상기 알카리원소염은, Li, Na, K, Rb, Cs 중 하나 이상의 원소가 상기 전구체 용액에서 도핑된다.

[0012] 상기 구리염, 상기 인듐염, 상기 갈륨염은, 각각 CuCl2, InCl3, Ga(NO3)3•xH2O을 포함할 수 있다.

[0013] 상기 전구체 용액의 상기 도포는, Mo 코팅된 유리 또는 폴리이미드로 이루어진 상기 기판의 온도 300°C ~ 500°C에서 스핀 코팅, 스프레이 코팅, 잉크젯 코팅, 또는 블레이드 코팅 방식으로 이루어질 수 있다.

발명의 효과

[0014] 본 발명에 따른 광흡수 박막의 제조 방법은, 알카리 원소가 합금된 칼코파라이트 박막을 포함하는 광흡수 박막을 용액기반 공정을 통해서 고품질로 제조함으로써, 고효율 태양전지 제조에 용이하게 적용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0015] 본 발명에 관한 이해를 돕기 위해 상세한 설명의 일부로 포함되는 첨부도면은, 본 발명에 대한 실시예를 제공하

고 상세한 설명과 함께 본 발명의 기술적 사상을 설명한다.

도 1은 본 발명에 따른 알카리 원소(A)를 합금한 칼코파라이트 박막(50)을 포함하는 광흡수 박막의 제조 공정별 사용된 기구나 장치를 개략적으로 보여준다.

도 2는 본 발명에 따른 알카리 원소(A)를 합금한 칼코파라이트 박막(50)을 포함하는 광흡수 박막의 제조 방법을 구체적으로 설명하기 위한 흐름도이다.

도 3은 본 발명에 따라 제조된 K-alloyed CIGSe 박막의 FE-SEM 이미지이다.

도 4는 본 발명에 따라 제조된 K-alloyed CIGSe 박막의 XRD 패턴(a)과 K-alloying에 따른 CIGSe (112) peak의 위치(b) 변화이다.

도 5의 (a)는 본 발명에 따라 제조된 non-alloyed CIGSe와 K-alloyed CIGSe 광흡수 박막을 이용하여 제조한 태양전지의 전류밀도-전압 (J-V) 그래프이다.

도 5의 (b)는 본 발명에 따라 제조된 non-alloyed CIGSe(K/(K+Cu)=0)와 K-alloyed CIGSe(K/(K+Cu)=0.06) 광흡수 박막을 이용하여 제조한 태양전지의 External Quantum Efficiency (EQE) 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0016] 이하에서는 첨부된 도면들을 참조하여 본 발명에 대해서 자세히 설명한다. 이때, 각각의 도면에서 동일한 구성요소는 가능한 동일한 부호로 나타낸다. 또한, 이미 공지된 기능 및/또는 구성에 대한 상세한 설명은 생략한다. 이하에 개시된 내용은, 다양한 실시 예에 따른 동작을 이해하는데 필요한 부분을 중점적으로 설명하며, 그 설명의 요지를 흐릴 수 있는 요소들에 대한 설명은 생략한다. 또한 도면의 일부 구성요소는 과장되거나 생략되거나 또는 개략적으로 도시될 수 있다. 각 구성요소의 크기는 실제 크기를 전적으로 반영하는 것이 아니며, 따라서 각각의 도면에 그려진 구성요소들의 상대적인 크기나 간격에 의해 여기에 기재되는 내용들이 제한되는 것은 아니다.

[0017] 본 발명의 실시예들을 설명함에 있어서, 본 발명과 관련된 공지기술에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한 설명을 생략하기로 한다. 그리고, 후술되는 용어들은 본 발명에서의 기능을 고려하여 정의된 용어들로서 이는 사용자, 운용자의 의도 또는 관례 등에 따라 달라질 수 있다. 그러므로 그 정의는 본 명세서 전반에 걸친 내용을 토대로 내려져야 할 것이다. 상세한 설명에서 사용되는 용어는 단지 본 발명의 실시 예들을 기술하기 위한 것이며, 결코 제한적이어서는 안 된다. 명확하게 달리 사용되지 않는 한, 단수 형태의 표현은 복수 형태의 의미를 포함한다. 본 설명에서, "포함" 또는 "구비"와 같은 표현은 어떤 특성들, 숫자들, 단계들, 동작들, 요소들, 이들의 일부 또는 조합을 가리키기 위한 것이며, 기술된 것 이외에 하나 또는 그 이상의 다른 특성, 숫자, 단계, 동작, 요소, 이들의 일부 또는 조합의 존재 또는 가능성을 배제하도록 해석되어서는 안 된다.

[0018] 또한, 제1, 제2 등의 용어는 다양한 구성요소들을 설명하는데 사용될 수 있지만, 상기 구성요소들은 상기 용어들에 의해 한정되는 것은 아니며, 상기 용어들은 하나의 구성요소를 다른 구성요소로부터 구별하는 목적으로만 사용된다.

[0019] 도 1은 본 발명에 따른 알카리 원소(A)를 합금한 칼코파라이트 박막(50)을 포함하는 광흡수 박막의 제조 공정별 사용된 기구나 장치를 개략적으로 보여준다.

[0020] 도 1을 참조하면, 본 발명의 광흡수 박막의 제조 공정은, 비이커 등 적당한 용기(5)를 이용해 구리염(g1), 인듐염(g2), 갈륨염(g3), Thiourea(g4) 및 알카리원소염(g5)을 용매(F)에 녹여 알카리 원소(A)가 도핑된 전구체 용액(10)의 준비 과정, 코팅 장치(20)를 이용해 기판(40) 상에 전구체 용액(10)을 도포하는 비정질 박막(30)의 형성 과정, 챔버(90) 내에서 기판(40) 상의 비정질 박막(30)을 S 또는 Se 중 하나 이상(60)이 증발되는 베이퍼(vapor) 분위기에서 열처리하여 알카리 원소(A) 합금된 다결정 칼코파라이트 박막(50)을 획득하는 열처리 과정을 포함한다.

[0021] 상기 열처리 과정에서의 후 셀렌화 (post-selenization) 과정에 의해 $Cu_{1-x}A_x(In,Ga)Se_2$, 상기 열처리 과정에서의 후 황화 (post-sulfurization) 과정에 의해 $Cu_{1-x}A_x(In,Ga)S_2$, 또는 상기 열처리 과정에서의 후 황화-셀렌화 (post sulfo-selenization) 과정에 의해 $Cu_{1-x}A_x(In,Ga)(S,Se)_2$을 획득할 수 있게 된다.

[0022] 본 발명은, 이와 같이 알카리 원소(A)가 합금된 칼코파라이트 박막(50)을 전구체 용액(10)을 이용하는 용액기반

공정을 통해서 고품질로 제조함으로써, 알카리 원소(A)가 합금된 칼코파라이트 박막(50)을 포함하는 광흡수 박막이 고효율 태양전지 제조에 용이하게 적용될 수 있도록 하였다.

[0023] 도 2는 본 발명에 따른 알카리 원소(A)를 합금한 칼코파라이트 박막(50)을 포함하는 광흡수 박막의 제조 방법을 구체적으로 설명하기 위한 흐름도이다.

[0024] 도 2를 참조하면, 먼저, 도 1과 같이, 비이커 등 적당한 용기(5)를 이용해 구리염(g1), 인듐염(g2), 갈륨염(g3), Thiourea(g4) 및 알카리원소염(g5)을 용매(F)에 녹여 알카리 원소(A)가 도핑된 전구체 용액(10)을 준비한다. 예를 들어, 구리염(g1), 인듐염(g2), 갈륨염(g3)은 각각 CuCl2, InCl3, Ga(NO3)3•xH2O을 포함할 수 있다.

[0025] 전구체 용액(10)의 제조를 위하여, 용매(F)는, 물, 에탄올, 메탄올, DMSO(Dimethyl sulfoxide) 또는 DMF(Dimetylformamide) 중 하나를 포함하거나, 또는 이들 중 2이상의 혼합 용액을 포함할 수 있다.

[0026] 알카리원소염(g5)은, chloride(Cl)계, acetate((CO2CH3)2)계, nitrate((NO3)2)계, Nitrate hydrate((NO3)2•x(H2O))계, 또는 Acetate hydrate((CO2CH3)2•x(H2O))계의 원소염 등을 포함한다. ACl, A(CO2CH3)2, A(NO3)2 등의 알카리원소염(g5)은, Li, Na, K, Rb, Cs 중 하나 이상의 알카리 원소(A)가 전구체 용액(10)에서 도핑되는 형태가 된다. 여기서, 알카리 원소(A)가 도핑되는 형태는 Li, Na, K, Rb, Cs 등 단일 원소 형태로 도핑될 수도 있고, (Li, Na), (K, Rb), (K, Cs) 등 이중 원소로 도핑될 수도 있으며, (Na, K, Rb), (Na, K, Cs) 등 삼중, 또는 (Na, K, Rb, Cs)와 같이 사중으로 도핑되는 형태가 될 수도 있다.

[0027] 다음에, 전구체 용액(10)이 준비되면, 도 1과 같이, 코팅 장치(20)를 이용해 기판(40) 상에 전구체 용액(10)을 도포하는 비정질 박막(30)을 형성한다(S120).

[0028] 여기서, 코팅 장치(20)를 이용한 코팅 또는 도포 방식은, 스핀 코팅, 스프레이 코팅, 잉크젯 코팅, 또는 블레이드 코팅 방식 등을 포함할 수 있다.

[0029] 코팅 장치(20)는 기판(40)을 가열하기 위한 히터를 포함할 수 있으며, 히터를 작동하여, 기판(40)의 온도 300°C ~ 500°C에서, 코팅 장치(20)의 노즐을 통해, 기판(40) 상에 전구체 용액(10)을 뿌려 도포할 수 있다.

[0030] 기판(40)은 Mo 코팅된 유리 또는 Mo 코팅된 폴리이미드일 수 있으며, 설계 목적에 따라 실리콘, 수지계 등 다양한 다른 기판이 이용될 수도 있다.

[0031] 다음에, 비정질 박막(30)을 형성한 후, 챔버(90) 내에서 기판(40) 상의 비정질 박막(30)을 S 또는 Se 중 하나 이상(60)이 증발되는 베이퍼(vapor) 분위기에서 열처리하여 알카리 원소(A) 합금된 다결정 칼코파라이트 박막(50)을 획득하는 열처리 과정을 수행한다(S130).

[0032] 여기서 열처리 온도는 530°C ~ 600°C인 것이 바람직하다. 챔버(90)는 그래파이트 박스 형태일 수 있고, 챔버(90) 내에 기판(40) 장착부 주위로 소정의 용기에 S 또는 Se 파우더 또는 펠릿(pellet)을 담아 놓고 챔버(90) 내의 히터를 가동하면서, 이와 같은 열처리 과정을 수행할 수 있다.

[0033] 이와 같은 열처리 과정에서의 후 셀렌화 (post-selenization) 과정(Se 베이퍼 분위기)에 의해 $Cu_{1-x}A_x(In,Ga)Se_2$ 중, 예를 들어, 알카리 원소로서 K가 합금된 다결정 칼코파라이트 박막(50) $Cu_{1-x}K_x(In,Ga)Se_2$ 을 획득할 수 있다.

[0034] 또한, 열처리 과정에서의 후 황화 (post-sulfurization) 과정(S 베이퍼 분위기)에 의해 $Cu_{1-x}A_x(In,Ga)S_2$ 중, 예를 들어, 알카리 원소로서 K가 합금된 다결정 칼코파라이트 박막(50) $Cu_{1-x}K_x(In,Ga)S_2$ 을 획득할 수 있다.

[0035] 또한, 열처리 과정에서의 후 황화-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, 알카리 원소로서 K가 합금된 다결정 칼코파라이트 박막(50) $Cu_{1-x}K_x(In,Ga)(S,Se)_2$ 을 획득할 수 있다.

[0036] 도 3은 본 발명에 따라 제조된 K-alloyed CIGSe($Cu_{1-x}K_x(In,Ga)Se_2$) 박막의 FE-SEM(Field Emission Scanning Electron Microscope) 이미지이다.

[0037] 도 3에서, S120에서의 도포된 비정질 박막(30)의 예(a)와 S130에서의 후셀렌화 한 후의 K-alloyed CIGSe 박막의

예(b)의 FE-SEM 표면 이미지를 보여준다. 스프레이 코팅 방식 등에 의한 박막(30)은 비정질 상태에 가까와서 FE-SEM 표면 사진에 별다른 특징이 없으나, 후 셀렌화를 한 K-alloyed CIGSe 박막은 후 결정화가 진행되어서 결정 그레인이 성장된 FE-SEM 표면 이미지를 보여준다.

[0038] 도 4는 본 발명에 따라 제조된 K-alloyed CIGSe($Cu_{1-x}K_x(In,Ga)Se_2$) 박막의 XRD 패턴(a)과 K-alloying에 따른 CIGSe (112) peak의 위치(b) 변화이다. 여기서 K-alloyed 된 량은 K/(K+Cu)=0,0.02,0.04,0.06,0.08,0.1로 바꾸면서 제조하였다.

[0039] 도 4(a)에서 K의 합금량이 많을수록, XRD(X Ray Diffraction)의 Bragg angle ((112), (220)/(204), (312)/(116))위치가 작은 각도로 이동함을 알 수 있다. 구체적으로 도 4(b)는 K/(Cu+K) 에 따른 (112) peak 위치가 작은 각도로 이동하는 것을 잘 보여준다. 이는 원자 반경이 큰 K이 합금됨에 따라서 결정 격자 (crystal lattice)가 커지는 것을 의미한다. 즉, (112) peak 위치가 작은 각도로 이동하는 것은 K이 Cu 자리에 합금이(alloying) 잘 되었음을 의미한다.

[0040] 도 5의 (a)는 본 발명에 따라 제조된 non-alloyed CIGSe(K/(K+Cu)=0)와 K-alloyed CIGSe(K/(K+Cu)=0.06) 광흡수 박막을 이용하여 제조한 태양전지의 전류밀도-전압 (J-V) 그래프이다.

[0041] Non-alloyed CIGSe 광흡수층을 사용하여 만든 태양전지는 개방 전압(open circuit voltage, Voc)=0.638 V, 단락전류(short circuit current, Jsc)=27.41 mA/cm^2, 충진률(fill factor, FF)=55.12 %, 광전변환효율(power conversion efficiency, PCE)=9.64 % 를 보였다.

[0042] 또한, K-alloyed CIGSe(K=0.06) 광흡수층을 이용하여 제조한 태양전지는 Voc=0.617 V, 단락전류 Jsc=37.33 mA/cm^2, FF=66.81 %, PCE=15.38 % 를 보였다.

[0043] K-alloyed CIGSe 광흡수층을 사용한 태양전지의 경우 Jsc와 FF 값이 향상이 되어서 K이 합금 안된 태양전지에 비해 태양전지의 효율이 15.38 % 로 증가되었다.

[0044] 도 5의 (b)는 본 발명에 따라 제조된 non-alloyed CIGSe(K/(K+Cu)=0)와 K-alloyed CIGSe(K/(K+Cu)=0.06) 광흡수 박막을 이용하여 제조한 태양전지의 External Quantum Efficiency (EQE) 그래프이다. K-alloyed CIGSe(K/(K+Cu)=0.06) 태양전지의 경우 ~530 nm 이상의 파장영역에서 EQE 값이 증가됨을 보여준다. 이는 K가 합금됨에 따라 CIGSe 광흡수층의 결함 밀도가 작아지고, 태양전지의 광전특성이 개선되어졌음을 의미한다.

[0045] 이와 같이, 본 발명의 알카리 원소(A) 합금된 칼코파라이트 박막(50)은, 고효율 태양전지의 흡수층으로 적용될 수 있다. Li, Na, K, Rb, Cs 등의 알카리 원소(A)가 합금된 광흡수층 칼코파라이트 박막(50)은 도핑되지 않은 칼코파라이트 박막에 비해서 태양전지 제조 시에 높은 효율을 보인다. 전구체 용액(10)을 만드는데 있어서 구리염, 인듐 염, 갈륨 염과 Thiourea를 용매에 녹여서 용액을 만드는데 있어서, 기존의 방법과는 달리 본 발명에 있어서는 알카리염(g5)을 용매에 추가로 넣어서 전구체 용액(10)을 만드는 것이 이전 방법과 다르다. 본 발명과 같이 알카리염(g5)이 추가로 혼합된 전구체 용액(10)을 사용할 경우 알카리 원소(A)가 합금된 고효율 광흡수층으로서 $Cu_{1-x}A_x(In,Ga)Se_2$,$Cu_{1-x}A_x(In,Ga)S_2$, $Cu_{1-x}A_x(In,Ga)(S,Se)_2$ 등의 칼코파라이트 박막(50)의 제조가 가능하다.

[0046] 상술한 바와 같이, 본 발명에 따른 광흡수 박막의 제조 방법은, 알카리 원소(A)가 합금된 칼코파라이트 박막(50)을 포함하는 광흡수 박막을 용액기반 공정을 통해서 고품질로 제조함으로써, 고효율 태양전지 제조에 용이하게 적용할 수 있다.

[0047] 이상과 같이 본 발명에서는 구체적인 구성 요소 등과 같은 특정 사항들과 한정된 실시예 및 도면에 의해 설명되었으나 이는 본 발명의 보다 전반적인 이해를 돕기 위해서 제공된 것일 뿐, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 분야에서 통상적인 지식을 가진 자라면 본 발명의 본질적인 특성에서 벗어나지 않는 범위에서 다양한 수정 및 변형이 가능할 것이다. 따라서, 본 발명의 사상은 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니 되며, 후술하는 특허청구범위뿐 아니라 이 특허청구범위와 균등하거나 등가적 변형이 있는 모든 기술 사상은 본 발명의 권리범위에 포함되는 것으로 해석되어야 할 것이다.

부호의 설명

[0048] 전구체 용액(10)

코팅 장치(20)

비정질 박막(30)

기판(40)

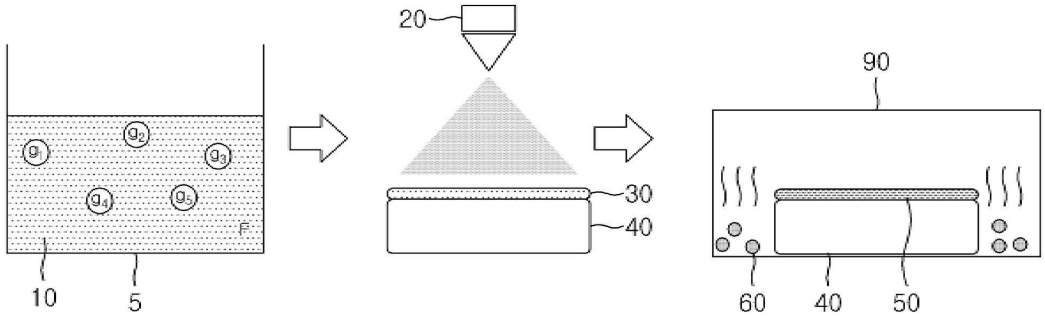
칼코파라이트 박막(50)

챔버(90)

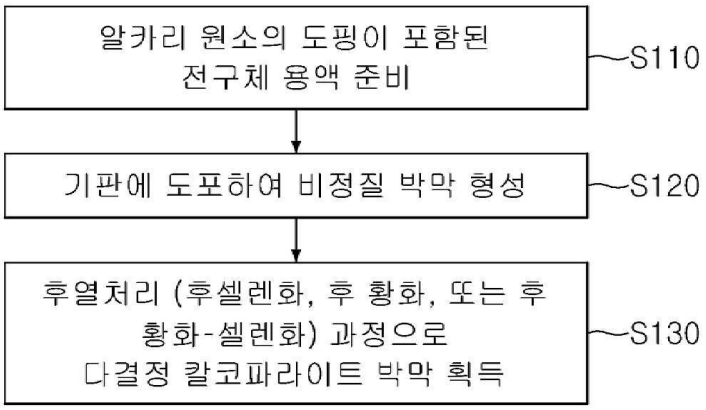
알카리 원소(A)

도면

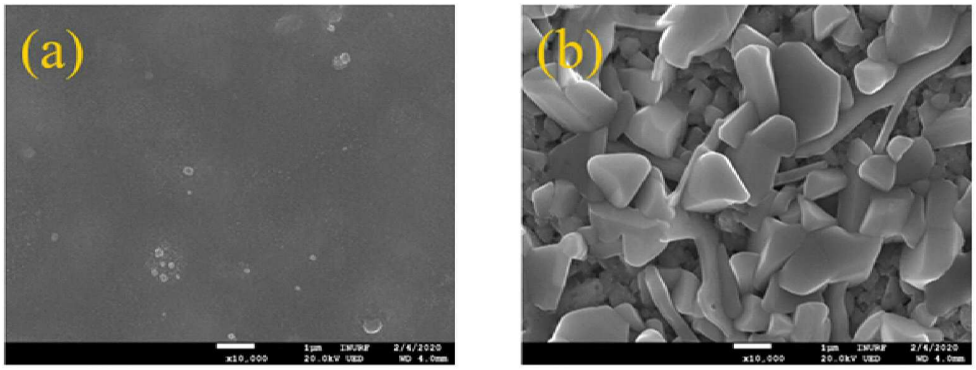
도면1



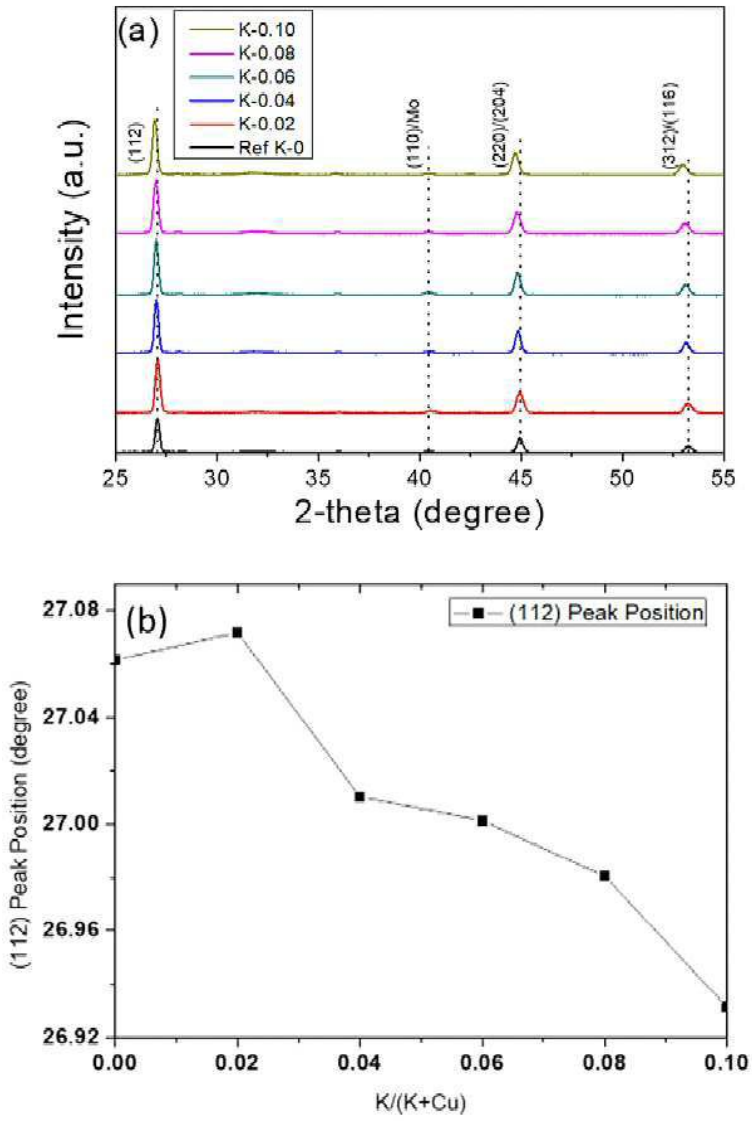
도면2



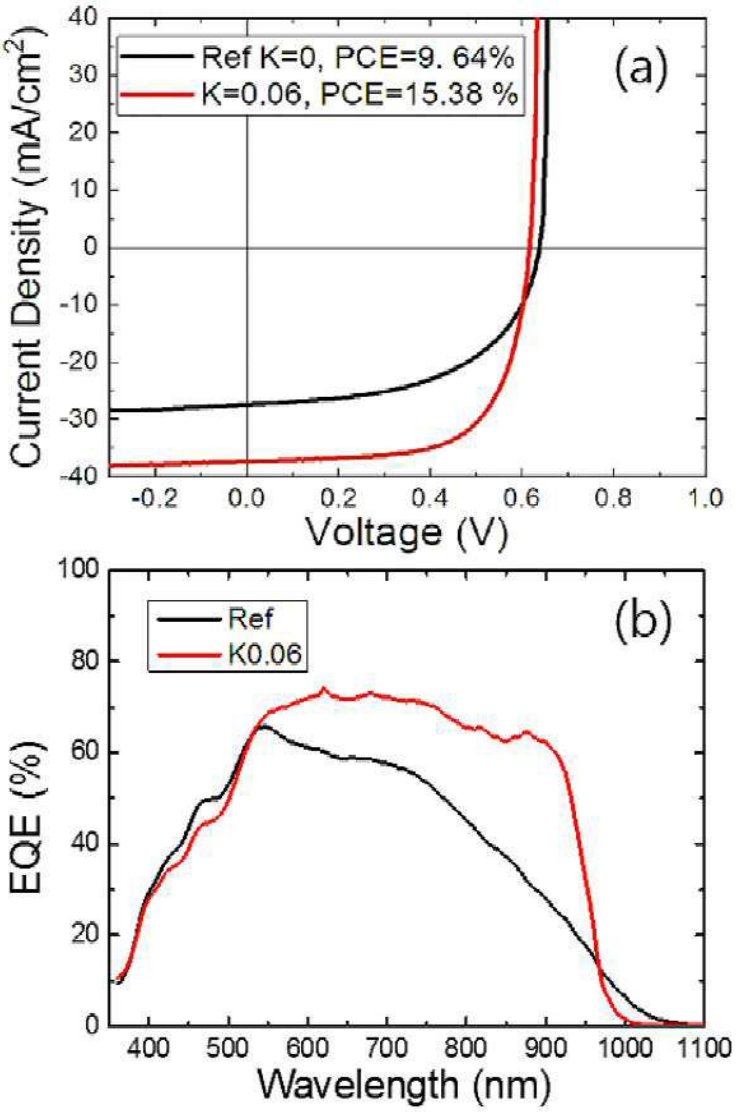
도면3



도면4


(a)
K-0.10
K-0.08
K-0.06
K-0.04
K-0.02
Ref K-0
(112)
(110)/Mo
(220)/(204)
(312)/(116)
Intensity (a.u.)
25
30
35
40
45
50
55
2-theta (degree)
(b)
(112) Peak Position
27.08
27.04
27.00
26.96
26.92
(112) Peak Position (degree)
0.00
0.02
0.04
0.06
0.08
0.10
K/(K+Cu)

도면5


Ref K=0, PCE=9. 64%
K=0.06, PCE=15.38 %
(a)
Current Density (mA/cm^2)
Voltage (V)
Ref
K0.06
(b)
EQE (%)
Wavelength (nm)