



- (51) 국제특허분류:
H01L 31/0749 (2012.01) H01L 31/18 (2006.01)
H01L 31/054 (2014.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2014/012549
- (22) 국제출원일: 2014년 12월 18일 (18.12.2014)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2014-0044484 2014년 4월 14일 (14.04.2014) KR
- (71) 출원인: 한국에너지기술연구원 (KOREA INSTITUTE OF ENERGY RESEARCH) [KR/KR]; 305-343 대전시 유성구 가정로 152, Daejeon (KR).
- (72) 발명자: 조아라 (CHO, Ara); 305-707 대전시 유성구 가정로 43, 108-305, Daejeon (KR). 윤경훈 (YOON, Kyung Hoon); 305-340 대전시 유성구 대덕대로 541 번길 68, 101-202, Daejeon (KR). 안세진 (AHN, Se Jin); 305-768 대전시 유성구 왕가봉로 23, 1101-1206, Daejeon (KR). 윤재호 (YUN, Jae Ho); 301-781 대전시 중구 태평로 35, 210-704, Daejeon (KR). 박지혜 (GWAK, Ji-hye); 302-828 대전시 서구 청사로 160, 710, Daejeon (KR). 신기식 (SHIN, Kee Shik); 305-761 대전시 유성구

엑스포로 448, 505-801, Daejeon (KR). 어영주 (EO, Young Joo); 305-509 대전시 유성구 테크노 1로 12-22, 디티비안 A-620, Daejeon (KR). 안승규 (AHN, Seoung Kyu); 305-807 대전시 유성구 어은로 48 번길 25, 202, Daejeon (KR). 조준식 (CHO, Jun Sik); 305-768 대전시 유성구 은구비남로 56, 903-1202, Daejeon (KR). 유진수 (YOU, Jin Su); 139-957 서울시 노원구 석계로 49, 103-2004, Seoul (KR). 박주형 (PARK, Joo Hyung); 305-330 대전시 유성구 지족로 364 번길 91, 401, Daejeon (KR). 김기환 (KIM, Kihwan); 302-827 대전시 서구 청사로 281, 208-2004, Daejeon (KR).

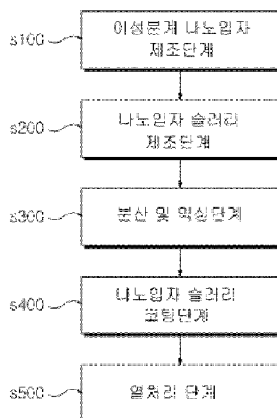
(74) 대리인: 한상수 (HAN, Sang Soo); 137-888 서울시 서초구 바우피로 179, 2층, Seoul (KR).

(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, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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, SA, 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.

[다음 쪽 계속]

(54) Title: METHOD FOR PREPARING LIGHT ABSORBING LAYER OF THIN-FILM SOLAR CELL, AND THIN-FILM SOLAR CELL USING SAME

(54) 발명의 명칭 : 박막 태양전지의 광흡수층의 제조방법 및 이를 이용한 박막 태양전지



s100 ... Binary nanoparticles preparation step
s200 ... Nanoparticle slurry preparation step
s300 ... Dispersion and mixing step
s400 ... Nanoparticle slurry coating step
s500 ... Heat treatment step

(57) Abstract: The present invention provides, in a method for preparing a transparent electrode for a solar cell, a method for preparing a light absorbing layer of a thin-film solar cell, comprising the steps of: (s100) preparing binary nanoparticles of a Group IB element-a Group VIA element; (s200) preparing a binary nanoparticle slurry of a Group IB element-a Group VIA element by adding a solution precursor, comprising a solvent, a binder and a Group VA element, to the binary nanoparticles of a Group IB element-a Group VIA element; (s300) dispersing and mixing the binary nanoparticle slurry of a Group IB element-a Group VIA element; (s400) coating the binary nanoparticle slurry of a Group IB element-a Group VIA element on a backside electrode layer (200); and (s500) heat treating the coated nanoparticle slurry while supplying a Group VIA element.

(57) 요약서: 본 발명은 태양전지 투명전극의 제조방법에 있어서, Ib족 원소-VIa족 원소 이성분계 나노입자 제조단계(s100); 상기 Ib족 원소-VIa족 원소 이성분계 나노입자에 용매와 바인더 및 Va족 원소를 포함하는 용액전구체를 첨가하여 Ib족 원소-VIa족 원소의 이성분계 나노입자 슬러리를 제조하는 단계(s200); 상기 Ib족 원소-VIa족 원소의 이성분계 나노입자 슬러리의 분산 및 믹싱단계(s300); 상기 후면전극층(200) 위에 상기 Ib족 원소-VIa족 원소의 이성분계 나노입자 슬러리를 코팅하는 단계(s400); 상기 코팅된 나노입자 슬러리를 VIa족 원소를 공급하면서 열처리하는 단계(s500); 를 포함하는 박막 태양전지의 광흡수층의 제조방법을 제공한다.



(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, ST, 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, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,

SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

명세서

발명의 명칭: 박막 태양전지의 광흡수층의 제조방법 및 이를 이용한 박막 태양전지

기술분야

- [1] 본 발명은 박막 태양전지에 관한 것으로서 특히, Ib족원소, VIa족원소 및 Va족원소를 포함하는 광흡수층을 갖는 박막의 제조방법 및 이를 이용한 박막 태양전지에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 태양전지 및 발전시스템은 태양에너지를 직접 전기에너지로 변환시키는 기술로 반도체, 염료, 고분자 등의 물질로 이루어진 태양전지를 이용하여 태양 빛을 받아 바로 전기를 생성한다. 이와 비교되는 기술로는 태양의 복사에너지를 흡수하여 열에너지로 변환하여 이용하는 태양열발전이 있다.
- [3]
- [4] 태양광발전(PV, Photovoltaic)은 무한정, 무공해의 태양에너지를 직접 전기에너지로 변환하는 발전방식으로 태양전지(모듈), PCS, 축전장치 등의 요소로 구성된다. 가장 일반적인 실리콘 태양전지의 기본 구조로서, 태양전지는 p형 반도체와 n형 반도체를 접합시키고 (p-n 접합) 양단에 투명전도막 및 금속전극을 코팅하여 제작한다. 태양 빛이 입사되어 반도체 내부에서 흡수되면 전자와 정공이 발생하여 p-n 접합에 의한 전기장에 끌려 전자는 n측으로 정공은 p측으로 이동하여 외부회로에 전류가 흐르게 된다. 태양광 시스템은 빛을 받아서 전기로 전환시켜 주는 부분(모듈)과 생산된 전기를 수요에 맞도록 교류로 변환시키고 계통에 연결시켜 주는 부분(PCS)으로 구성된다.
- [5] 태양광발전 시스템의 구성 요소 기기 중 핵심부품은 태양전지이다. 태양전지는 기본적으로 반도체 소자 기술로서 태양 빛을 전기에너지로 변환하는 기능을 수행하는데, 이는 전기를 빛으로 변환시키는 레이저나 발광다이오드(Light Emitting Diode) 등 정보 표시 소자와 작동 방향이 반대일 뿐 기본 구조나 재료특성이 동일하다.
- [6] 태양전지의 최소단위를 셀이라고 하며 보통 셀 1개로부터 나오는 전압이 약 0.5V로 매우 작으므로 다수의 태양전지를 직병렬로 연결하여 사용범위에 따라 실용적인 범위의 전압과 출력을 얻을 수 있도록 1매로 패키징하여 제작된 발전장치를 태양전지 모듈(PV Module)이라고 한다.
- [7] 태양전지 모듈은 외부 환경으로부터 태양전지를 보호하기 위해서 유리, 완충재 및 표면재 등을 사용하여 패널 형태로 제작하며 내구성 및 내후성을 가진 출력을 인출하기 위한 외부단자를 포함한다. 복수 개의 태양전지 모듈에 태양빛이 많이 입사할 수 있도록 경사각, 방위각 등의 설치조건을 고려, 가대 및 지지대를 이용하여 전기적인 직병렬로 연결하여 사용범위에 맞게 구성한 발전장치를

태양전지 어레이(PV Array)라고 한다.

- [8] 태양광발전용 PCS(Power Conditioning System)는 태양전지 어레이에서 발전된 직류전력을 교류전력으로 변환하기 위한 인버터 장치를 말한다. PCS는 태양전지 어레이에서 발전한 직류전원을 상용계통과 같은 전압과 주파수의 교류전력으로 변환하는 장치가 인버터이기 때문에 PCS를 인버터라고도 한다. PCS는 인버터, 전력제어장치 및 보호 장치로 구성되어 있다. 태양전지 본체를 제외한 주변장치 중에서 가장 큰 비중을 차지하는 요소이다.
- [9]
- [10] 박막 태양전지는 결정질 실리콘 태양전지에 비하여 원료사용량이 매우 적고 대면적화 및 대량생산이 가능하여 태양전지 제조단가를 낮출 수 있으며, 광흡수층 소재의 두께가 수 μm 로 원소재 소비가 매우 적으며 5세대급의 대면적 모듈 제조가 가능하고 태양전지 및 모듈제조가 함께 이루어져 가치사슬(Value chain)이 단순하다. 또한, 도 1에 도시된 바와 같이, 실리콘 박막과 CI(G)S 및 CdTe 등의 화합물 박막을 이용한 박막 태양전지(모듈)이 상용화되고 있다.
- [11]
- [12] CIS 박막 또는 CIGS 박막은 I-III-VI 화합물 반도체 중의 하나이며, 실험실적으로 만든 박막 태양전지 중에서 가장 높은 변환효율(20.3%)을 기록하고 있다. 특히 10 마이크론 이하의 두께로 제작이 가능하고, 장시간 사용 시에도 안정적인 특성이 있어, 실리콘을 대체해 나아가고 있다.
- [13] 특히, CIS 박막은 직접 천이형 반도체로서 박막화가 가능하고 밴드갭이 1.04 eV로 비교적 광변환에 적합하며, 광흡수 계수가 알려진 태양전지 재료 중 큰 값을 나타내는 재료이다. CIGS 박막은 CIS 박막의 낮은 개방전압을 개선하기 위하여 In의 일부를 Ga으로 대체하거나 S를 Se로 대체하여 개발된 재료이다.
- [14] CIGS계 태양전지는 수 마이크론 두께의 박막으로 태양전지를 만드는데, 그 제조방법으로는 크게 진공에서의 증착을 이용하는 방법과, 비진공에서 전구체 물질을 도포한 후에 이를 열처리하는 방법이 있다. 그 중, 진공 증착에 의한 방법은 고효율의 흡수층을 제조할 수 있는 장점이 있는 반면에, 대면적의 흡수층 제조 시에 균일성이 떨어지고 고가의 장비를 이용하여야 하며 사용되는 재료의 20~50%의 손실로 인하여 제조단가가 높다는 단점이 있다. 반면에, 전구체 물질을 도포한 후 고온 열처리하는 방법은 공정 단가를 낮출 수 있으며 대면적을 균일하게 제조할 수 있으나, 흡수층 효율이 비교적 낮은 문제점이 있다.
- [15] 비진공에서 전구체 물질을 도포하여 형성된 CIGS 박막은 기공이 많고 치밀화되지 못한 특성을 나타내기 때문에 셀렌화 열처리를 수행한다. 기존의 셀렌화 열처리 공정에서는 유독 기체인 셀렌화수소(H_2Se)를 사용함에 따라 안정성의 문제에 의해 안전설비를 갖추기 위해 엄청난 양의 시설비가 전제되어야 하고 장시간 열처리하여야 하기 때문에 CIGS 박막의 제조비용이 높다. 또한, CIGS 박막은 녹는점이 1000°C 이상으로 매우 높기 때문에, 수십 나노 사이즈의 CIGS 화합물 나노입자라 하더라도 후열처리에 의해 입자 성장 및

치밀화가 용이하지 않은 문제점이 있었다.

- [16] 상기와 같은 문제점에 따라, CIGS 이외의 광흡수층의 재질의 필요성이 대두되었다.

- [17] 일본 공개번호 JP 2009-004773는 M_xSbySz 의 형태($M=Ag$ 또는 Cu)를 포함하는 고체 광기전장치를 기재하고 있다. JP 2009-004773는 낮은 비용으로, 충분한 광발전 성능을 유지하는 세 개의 전고체 무기 성분(두 개의 투명 n형 반도체 및 투명 p형 반도체, 그리고 하나의 흡수체)을 베이스로 하는 상호 침투 구조의 고체광발전 장치를 기술하고 있다. 상기 고체광발전 장치는, 투명 n형 반도체 화합물과 투명 p형 반도체 화합물과 서로 접촉하지 않는 투명 n형 반도체 화합물 및 투명 p형 반도체 화합물의 사이의 연속층으로서 존재하는 적어도 하나의 흡수체 화합물의 조성과를 포함한 3개의 무기 고체 재료를 구비하고 투명 n형 반도체 화합물 또는 p형 반도체 화합물의 한편은 복수의 구멍을 구비한 다공성 기판으로서 존재해, 복수의 구멍의 내면은 흡수체 화합물의 얇은 연속인 흡수층에 의해 전체가 커버 되고 있어 복수의 구멍은 적어도 10%보다 큰 체적비로 투명 p형 반도체 화합물 또는 투명 n형 반도체 화합물의 한편으로 만든 커버층으로 채워져 있다. 흡수층은 적어도 안티몬 및 은의 황화물을 베이스로 하는 하나의 화합물 또는 안티몬 및 동의 황화물을 베이스로 하는 하나의 화합물을 포함한다. 그러나 JP 2009-004773는 연료감응방식의 구조를 가지는 것으로 후술할 본 발명의 박막 태양전지와는 상이하다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [18] 박막형 태양전지의 광흡수층에 적용되는 CIGS는 재질상의 단가가 높을 뿐 아니라, 셀렌화(Selenization) 공정시 유독 기체인 셀렌화수소(H_2Se)를 사용함에 따라 안정성의 문제에 의해 안전설비를 갖추기 위해 많은 비용의 시설비가 전제되어야 하고 장시간 열처리하여야 하기 때문에 CIGS 박막의 제조비용이 상승하는 문제가 있었다. 또한 상기와 같은 이유로 비진공하에서의 공정이 용이하지 아니하였다.
- [19] 또한, CIGS 박막은 녹는점이 $1000^{\circ}C$ 이상으로 매우 높기 때문에, 수집 나노 사이즈의 CIGS 화합물 나노입자라 하더라도 후열처리에 의해 입자 성장 및 치밀화가 용이하지 않은 문제점이 있었다. 특히 비결정성장을 할 경우 박막이 쇼트가 나는 문제가 있었다.

과제 해결 수단

- [20] 이에, 본 발명은 상기 과제를 해결하기 위해서, 태양전지 투명전극의 제조방법에 있어서, 기판(100)과, 상기 기판 위에 형성되는 후면전극층(200)과, 상기 후면전극층(200) 위에 형성되는 광흡수층(300)과, 상기 광흡수층 위에 형성되는 버퍼층(400)과, 상기 버퍼층(400)위에 형성되는 투명전극층(500)을 포함하는 박막 태양전지의 광흡수층의 제조방법에 있어서, Ib족원소-VIa족원소

이성분계 나노입자 제조단계(s100); 상기 Ib족원소-VIa족원소 이성분계 나노입자에 용매와 바인더 및 Va족원소를 포함하는 용액전구체를 첨가하여 Ib족원소-VIa족원소의 이성분계 나노입자 슬러리를 제조하는 단계(s200); 상기 Ib족원소-VIa족원소의 이성분계 나노입자 슬러리의 분산 및 믹싱단계(s300); 상기 후면전극층(200)위에 상기 Ib족원소-VIa족원소의 이성분계 나노입자 슬러리를 코팅하는 단계(s400); 상기 코팅된 나노입자 슬러리를 VIa족 원소를 공급하면서 열처리하는 단계(s500); 를 포함하는 박막 태양전지의 광흡수층의 제조방법을 제공하여 상기와 같은 문제를 해결하고자 한다.

발명의 효과

- [21] 본 발명의 Ib족원소, VIa족원소 및 Va족 원소를 포함하는 광흡수층을 갖는 박막태양전지는 CIGS를 광흡수층으로 하는 태양전지에 비하여 제조단가가 저렴한 장점이 있으며, Va족 원소로 황을 적용할 경우 열처리공정시 셀렌화수소(H_2Se)를 사용하지 않고 S 파우더를 사용함으로써 공정상의 안전성을 확보할 수 있다.
- [22] 본 발명은 이성분계 나노입자를 선제조한뒤 용액전구체를 추가하여 슬러리를 제조하는 하이브리드방식의 전구체를 제공한다. 이성분계 나노입자 슬러리는 이성분계 나노입자 슬러리를 후면전극층에 도포하기 전에 Ib족원소-VIa족원소와 용액전구체상의 Va족원소의 혼합비를 용이하게 변경시킬 수 있으며, 상기 Ib족원소-VIa족원소와 Va족원소를 차후 열처리 공정에서 반응시킴으로써 원하는 비율의 Ib족원소-VIa족원소-Va족원소의 화합물을 보다 용이하게 도포할 수 있는 장점이 있다. 특히 상기와 같은 이성분계 나노입자 슬러리는 Ib족원소-VIa족원소-Va족원소의 화합물을 한번에 합성할 수 없는 경우에도 적용이 가능하다.
- [23] 또한, 본 발명의 Ib족원소, VIa족원소 및 Va족 원소의 바람직한 실시예로서 $CuSbS_2$ 의 경우 최하 1.4의 밴드갭을 가진다. 상기의 밴드갭은 CIGS의 밴드갭보다 크기 때문에 탠덤태양전지(tandem sola-cell)로의 적용에 유리한 장점이 있다.
- [24] 또한, 특히 비결정성장을 할 경우 박막이 쇼트가 나는 CIGS의 경우와는 달리, $CuSbS_2$ 를 적용한 경우에는 비결정 성장에 의한 쇼트 없이 치밀도가 향상된 박막을 얻을 수 있는 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

- [25] 도 1은 종래의 박막 태양전지의 요부발체 단면도이다.
- [26] 도 2는 본 발명의 박막 태양전지의 광흡수층의 제조방법의 순서도이다.
- [27] 도 3은 본 발명의 박막 태양전지의 제조방법의 순서도이다.
- [28] 도 4는 본 발명의 박막 태양전지의 요부 사시도이다.
- [29] 도 5는 Cu-S 나노입자+Sb전구체하이브리드 잉크 4회 반복 코팅 후 박막의 SEM 사진이다.

- [30] 도 6은 온도 500°C에서 S과우더를 공급하며 황화 열처리한 박막의 SEM 사진이다.

발명의 실시를 위한 형태

- [31] 본 발명은 박막 태양전지에 관한 것으로서 특히, Ib족원소, VIa족원소 및 Va족원소를 포함하는 광흡수층을 갖는 박막의 제조방법 및 이를 이용한 박막 태양전지에 관한 것이다. 이하에서 첨부된 도면을 참조하여 본 발명을 상세히 설명하도록 한다. 도 2는 본 발명의 박막 태양전지의 광흡수층의 제조방법의 순서도이다.
- [32] 본 발명은 기판(100)과, 상기 기판 위에 형성되는 후면전극층(200)과, 상기 후면전극층(200) 위에 형성되는 광흡수층(300)과, 상기 광흡수층 위에 형성되는 버퍼층(400)과, 상기 버퍼층(400)위에 형성되는 투명전극층(500)을 포함하는 박막 태양전지의 광흡수층의 제조방법에 있어서, Ib족원소-VIa족원소 이성분계 나노입자 제조단계(s100); 상기 Ib족원소-VIa족원소 이성분계 나노입자에 용매와 바인더 및 Va족원소를 포함하는 용액전구체를 첨가하여 Ib족원소-VIa족원소의 이성분계 나노입자 슬러리를 제조하는 단계(s200); 상기 Ib족원소-VIa족원소의 이성분계 나노입자 슬러리의 분산 및 믹싱단계(s300); 상기 후면전극층(200)위에 상기 Ib족원소-VIa족원소의 이성분계 나노입자 슬러리를 코팅하는 단계(s400); 상기 코팅된 나노입자 슬러리를 VIa족 원소를 공급하면서 열처리하는 단계(s500)를 포함하는 박막 태양전지의 광흡수층의 제조방법을 제공한다.
- [33]
- [34] 상기 Ib족원소-VIa족원소 이성분계 나노입자 제조단계(s100)의 Ib족원소는 구리(Cu)또는 은(Ag)이고, 상기 VIa족원소는 황(S), 셀레늄(Se), 텔루륨(Te) 중 선택될 수 있으나, 황(S)을 적용하는 것이 바람직하다. 상술한 바와 같이 셀레늄(Se)을 선택할 경우, 차후 열처리공정에 의한 셀렌화(Selenization) 공정시 유독 기체인 셀렌화수소(H_2Se)를 사용함에 따른 안정성의 문제에 대하여 안전설비를 갖추기 위해 다대한 시설비가 전제되어야 하고, 장시간의 열처리가 소요되기 때문에 CIGS 박막의 제조비용이 크게 상승하는 문제가 있다. 황(S)을 사용할 경우 차후 열처리공정에서 황 과우더를 적용하며 가열함으로써 별도의 안전시설 없이도 열처리공정에서 황화(sulfurization)를 진행할 수 있는 장점이 있다.
- [35] 상기 Ib족원소-VIa족원소 이성분계 나노입자 제조단계(s100)에서, 상기 Ib족원소-VIa족원소 이성분계 나노입자는 저온콜로이달 방법, 솔벤트서말(solvothermal) 방법, 마이크로웨이브법, 초음파 합성법 중 선택되는 하나 이상의 방법으로 제조될 수 있다.
- [36] 상기 Ib족원소-VIa족원소 이성분계 나노입자에 용매와 바인더 및 Va족원소를 포함하는 용액전구체를 첨가하여 Ib족원소-VIa족원소의 이성분계 나노입자

슬러리를 제조하는 단계(s200)에서, 상기 용매는 에탄올, 메톡시에탄올, 에탄올, 메탄올, 펜탄올, 프로판올 및 부탄올로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나인 것이 바람직하다. 상기의 용매는 다양한 알코올을 사용할 수 있으며 가장 바람직한 실시예는 메탄올이다.

- [37] 또한, 상기 Ib족원소-VIa족원소 이성분계 나노입자에 용매와 바인더 및 Va족원소 포함하는 용액전구체를 첨가하여 Ib족원소-VIa족원소의 이성분계 나노입자 슬러리를 제조하는 단계(s200)에서, 상기 Va족원소는 안티몬(Sb), 인(P), 비소(As) 중 선택될 수 있으나 안티몬(Sb)을 적용하는 것이 바람직하다.
- [38] 상기 용액전구체가 안티몬(Sb)을 포함하는 경우, 상기 안티몬(Sb)은 안티모니아세테이트(antimony acetate), 안티모니클로라이드(antimony chloride) 또는 이들의 혼합물 중 선택되는 하나를 적용하는 것이 바람직하다.
- [39] 상기 Ib족원소-VIa족원소 이성분계 나노입자에 용매와 바인더 및 Va족원소 포함하는 용액전구체를 첨가하여 Ib족원소-VIa족원소의 이성분계 나노입자 슬러리를 제조하는 단계(s200)에서, 상기 바인더는 킬레이트제(chelating agent)인 것이 바람직하며, 상기 킬레이트제(chelating agent)는 모노에탄올아민(MEA; monoethanolamine), 디에탄올아민(DEA; diethanolamine), 트리에탄올아민(TEA; triethanolamine), 에틸렌디아민(Ethylenediamine), EDTA, NTA, HEDTA, GEDTA, TTHA, HIDA 및 DHEG로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나인 중에서 선택되는 것이 바람직하다.
- [40] 상기 Ib족원소-VIa족원소 이성분계 나노입자에 용매와 바인더 및 Va족원소 포함하는 용액전구체를 첨가하여 Ib족원소-VIa족원소의 이성분계 나노입자 슬러리를 제조하는 단계(s200)에서, Ib족원소-VIa족원소의 이성분계 나노입자 : 용매 : 용액전구체 및 바인더의 혼합비율은 중량비로 나노입자 1 : 용매 2~6 : 용액전구체 및 바인더 1~2 이며, 특히 나노입자 3 : 용매 12 : 용액전구체 및 바인더 4의 혼합비가 가장 바람직하다.
- [41] 상기 Ib족원소-VIa족원소의 이성분계 나노입자 슬러리의 분산 및 믹싱단계(s300)는 초음파를 30-120분간 조사하는 초음파 믹싱법을 적용하는 것이 바람직하다.
- [42] 상기와 같은 이성분계 나노입자 슬러리는 상기 이성분계 나노입자 슬러리를 후면전극층(200)에 도포하기 전에 Ib족원소-VIa족원소와 용액전구체상의 Va족원소의 혼합비를 용이하게 변경시킬 수 있으며, 상기 Ib족원소-VIa족원소와 Va족원소를 차후 열처리 공정에서 반응시킴으로써 원하는 비율의 Ib족원소-VIa족원소-Va족원소의 화합물을 보다 용이하게 도포할 수 있는 장점이 있다.
- [43] 상기 후면전극층(200)위에 상기 Ib족원소-VIa족원소의 이성분계 나노입자 슬러리를 코팅하는 단계(s400)는 비진공상태에서 코팅이 이루어지는 비진공코팅인 것이 바람직하다. 상기 비진공코팅은 닥터블레이트코팅, 스펀코팅, 스프레이 코팅, 초음파 스프레이법, 스크린인쇄법, 잉크젯 프린팅법,

- 딥코팅법(dip coatings) 중 선택되는 하나 이상을 적용할 수 있다.
- [44] 상기의 방법 중 닥터블레이드코팅을 적용할 경우, 박막의 균일성 및 두께를 고려할 때 기관과 블레이드 높이를 20-150 μm 로 설정하여 코팅하는 것이 바람직하다.
- [45] 상기 후면전극층(200)위에 상기 Ib족원소-VIa족원소의 이성분계 나노입자 슬러리를 코팅하는 단계(s400)는 코팅 후 건조단계(s410)을 포함하는 것이 바람직하다. 상기의 코팅하는 단계(s400)와 코팅 후 건조단계(s410)는 원하는 박막의 두께를 얻기 위해서 수회 반복될 수 있다.
- [46] 상기 코팅된 나노입자 슬러리를 VIa족 원소를 공급하면서 열처리하는 단계(s500)에서 상기 VIa족 원소는 황(S) 또는 셀레늄(Se)을 적용할 수 있으나 보다 높은 밴드갭을 확보하고 독성이 심한 셀렌화수소(H_2Se)를 사용하지 아니하기 위하여 황(S)을 적용하는 것이 바람직하다.
- [47] 상기의 열처리하는 단계(s500)에서 Ib족원소-VIa족원소 이성분계 나노입자와 용액전구체에 포함된 Va족원소가 서로 반응하여 Ib족원소-VIa족원소-Va족원소의 화합물을 형성하게 된다.
- [48]
- [49] 본 발명은 이에 나아가, 도 4 및 도 5에 도시된 바와 같이, 기관(100)과, 상기 기관 위에 형성되는 후면전극층(200)과, 상기 후면전극층(200) 위에 형성되는 광흡수층(300)과, 상기 광흡수층 위에 형성되는 버퍼층(400)과, 상기 버퍼층(400)위에 형성되는 투명전극층(500)을 포함하는 박막 태양전지의 제조방법에 있어서, 기관(100)을 준비하는 단계(s1000); 기관 위에 후면전극층(200)을 형성하는 단계(s2000); 후면전극층(200) 위에 광흡수층(300)을 형성하는 단계(s3000); 광흡수층(300) 위에 버퍼층(400)을 형성하는 단계(s4000); 버퍼층(400) 위에 산화아연, 산화갈륨, 산화알루미늄, 산화인듐, 산화납, 산화구리, 산화티탄, 산화주석, 산화철, 이산화주석, 인듐주석산화물 중에서 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 투명전극층(500)을 형성하는 단계(s5000)를 포함하며, 상기 후면전극층(200) 위에 광흡수층(300)을 형성하는 단계(s3000)는, 상술한 본 발명의 박막 태양전지의 광흡수층의 제조방법에 의해 이루어지는 박막 태양전지의 제조방법을 제공한다.
- [50] 상기 기관 위에 후면전극층(200)을 형성하는 단계(s2000)에서, 상기 후면전극(200)은 몰리브덴(Mo), 크롬(Cr), 텅스텐(W) 중 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하여 구성될 수 있다.
- [51] 또한, 상기 광흡수층(300) 위에 버퍼층(400)을 형성시키는 단계(s4000)에서, 상기 버퍼층(400)은 CdS , CdZnS , ZnS , Zn(S,O) , Zn(OH,S) , ZnS(O,OH) , ZnSe , ZnInS , ZnInSe , ZnMgO , Zn(Se,OH) , ZnSnO , ZnO , InSe , InOH , In(OH,S) , In(OOH,S) , In(S,O) 중에서 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하여 구성될 수 있다. 아연을 이용한 버퍼층은 효율이 높지는 않으나 비용이 비싸고 독성이 있는 카드뮴계의

버퍼층보다 경제성 및 안전성에서 장점을 갖는다.

[52] 상기 상기 버퍼층(400)은 용액성장법(CBD), 전착법(Electrodeposition), 동시증착법(CoeVaporation), 스퍼터링법(Sputtering), 원자층성장법(Atomic Layer Epitaxy), 원자층증착법(Atomic Layer Deposition), 화학기상증착법(CVD), 유기금속화학기상증착법(MOCVD), 분자선성장법(MBE), 분무열분해법(Spray pyrolysis), ILGAR(Ion Layer Gas Reaction), 레이저증착법(Pulsed Laser Deposition) 중에서 선택되는 적어도 어느 하나의 방법으로 형성될 수 있다.

[53] 한편, 상기 버퍼층(400)위에 투명전극층(500)을 형성시키는 단계(s5000)에서, 상기 투명전극(500)은 산화아연(ZnO), ITO(Indium Tin Oxide), 백금, 금, 산화아연, 산화갈륨, 산화알루미늄, 산화납, 산화구리, 산화티탄, 산화주석, 산화철, 이산화주석 중 선택된 적어도 어느 하나 이상의 재질로 구성되는 박막을 적용할 수 있다. 상기 투명전극(500)은 버퍼층(400) 위에 RF 마그네트론 스퍼터링, DC 마그네트론 스퍼터링, MF 마그네트론 스퍼터링, 열증발법, 전자빔증발법, 열분무법 중 하나의 방법을 선택하여 증착된다.

[54]

[55] 이하, 본 발명의 바람직한 실시예를 들어 상세히 설명한다.

[56]

[57] <실시예>

[58] Ib족원소-VIa족원소 이성분계 나노입자의 제조에 있어서, Ib족원소로서 구리(Cu)를 적용하였으며, VIa족원소로서 S를 적용하였으며 저온 콜로이드 방법에 의해 나노입자를 제조하였다. 글로브 박스 내에서 CuI를 증류된 피리딘 용매 30 ml와 혼합하고, 이를 증류된 메탄올 20 ml 안에 녹아있는 Na₂S와 혼합시켰다 이는 원자비로 Cu:S = 2:1에 해당한다. 메탄올/피리딘 혼합물을 0°C 아이스 베스 안에서 기계적으로 교반하면서 7분 동안 반응시켜 Cu-S 나노입자를 포함하는 콜로이드를 합성하였다. 상기 콜로이드를 10000 rpm으로 약 10분간 원심분리 후 60분간 초음파 처리를 하고 증류된 메탄올로 세척하였다. 이러한 과정을 반복하여 생산물 안의 부산물 및 피리딘을 완전히 제거하여 고순도의 Cu-S 이성분계 나노입자를 합성하였다. 이때, 이성분계 나노입자와 용매(메탄올)의 비는 1:4를 적용하였다.

[59] 다음으로, 상기 Cu-S 나노입자 0.2543g, 용액전구체인 안티모니아세테이트(antimony acetate) 0.5508g, 킬레이트제로서, 모노에탄올아민 0.3406g 및 용매인 메탄올 1.4008g을 혼합한 후, 초음파 처리를 60분간 수행하여 CuSbS₂ 하이브리드형 슬러리를 제조하였다. 이때, 원자비로 Cu-S 이성분계 나노입자 : 안티모니아세테이트 = 2 : 1을 유지하였고, 안티모니아세테이트 : 킬레이트제 = 1 : 6을 유지하였다. 메탄올은 점도에 맞게 조절하여 첨가하였다. 이후, 제조된 하이브리드형 슬러리를 7일 동안 숙성하였다. 숙성된 하이브리드형 슬러리를 Mo 박막이 증착된 소다라임 유리기판상에 닥터블레이드 코팅법을 사용하여 코팅하였다. 이때, 기판과 블레이드의 높이를

50 μ m로 설정하였다. 코팅 후, 핫플레이트 상에서 3 단계에 걸친 건조를 수행하였다. 이때, 1 단계 건조는 80°C에서 5분, 2 단계는 120°C에서 5분, 3 단계는 200°C에서 5분 동안 건조하였다. 이와 같은 코팅 및 건조 공정을 3회 반복수행하여 소정의 두께를 갖는 전구체 박막을 형성하였다. 마지막으로, 기판 온도 500°C에서 황(S) 파우더를 공급하면서 30분간 황화(sulfurization) 열처리하여 CuSbS₂ 박막을 제조하였다.

[60]

[61] 상기의 실시예에서 도 5에 도시된 바와 같은 박막의 SEM사진을 얻을 수 있었으며, 도 6에서 도시된 바와 같이 500°C에서 S 파우더를 공급하며 황화 열처리한 경우 비결정 성장에 의한 쇼트 없이 치밀도가 향상된 박막을 얻을 수 있다. 상기의 CuSbS₂에 의한 광전변화 효율은 약 2.5%를 나타내었다.

[62]

[63] 즉, 상기와 같은 본 발명의 Ib족원소, VIa족원소 및 Va족 원소를 포함하는 광흡수층을 갖는 박막태양전지는 CIGS를 광흡수층으로 하는 태양전지에 비하여 제조단가가 저렴한 장점이 있으며, Va족 원소로 황을 적용할 경우 열처리공정시 셀렌화수소(H₂Se)를 사용하지 않고 S 파우더를 사용함으로써 공정상의 안전성을 확보할 수 있다. 또한, Ib족원소, VIa족원소 및 Va족 원소를 적용한 것으로서 CuSbS₂의 경우 최하 1.4의 밴드갭을 가짐으로써 CIGS보다 밴드갭이 큰 장점이 있어 탠덤태양전지(tandem sola-cell)로의 적용에 유리한 장점이 있다.

[64]

[65] 본 발명을 첨부된 도면과 함께 설명하였으나, 이는 본 발명의 요지를 포함하는 다양한 실시 형태 중의 하나의 실시 예에 불과하며, 당업계에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 하는 데에 그 목적이 있는 것으로, 본 발명은 상기 설명된 실시 예에만 국한되는 것이 아님은 명확하다. 따라서, 본 발명의 보호범위는 하기의 청구범위에 의해 해석되어야 하며, 본 발명의 요지를 벗어나지 않는 범위 내에서의 변경, 치환, 대체 등에 의해 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 기술 사상은 본 발명의 권리범위에 포함될 것이다. 또한, 도면의 일부 구성은 구성을 보다 명확하게 설명하기 위한 것으로 실제보다 과장되거나 축소되어 제공된 것임을 명확히 한다.

청구범위

[청구항 1]

기관(100)과, 상기 기관 위에 형성되는 후면전극층(200)과, 상기 후면전극층(200) 위에 형성되는 광흡수층(300)과, 상기 광흡수층 위에 형성되는 버퍼층(400)과, 상기 버퍼층(400)위에 형성되는 투명전극층(500)을 포함하는 박막 태양전지의 광흡수층의 제조방법에 있어서,

- i) Ib족원소-VIa족원소 이성분계 나노입자 제조단계(s100);
 - ii) 상기 Ib족원소-VIa족원소 이성분계 나노입자에 용매와 바인더 및 Va족원소를 포함하는 용액전구체를 첨가하여 Ib족원소-VIa족원소의 이성분계 나노입자 슬러리를 제조하는 단계(s200);
 - iii) 상기 Ib족원소-VIa족원소의 이성분계 나노입자 슬러리의 분산 및 믹싱단계(s300);
 - iv) 상기 후면전극층(200)위에 상기 Ib족원소-VIa족원소의 이성분계 나노입자 슬러리를 코팅하는 단계(s400);
 - v) 상기 코팅된 나노입자 슬러리를 VIa족 원소를 공급하면서 열처리하는 단계(s500);
- 를 포함하는 것을 특징으로 하는 박막 태양전지의 광흡수층의 제조방법.

[청구항 2]

제 1항에 있어서,
상기 Ib족원소-VIa족원소 이성분계 나노입자 제조단계(s100)의 Ib족원소는 구리(Cu)또는 은(Ag)이고, 상기 VIa족원소는 황(S), 셀레늄(Se), 텔루륨(Te) 중 선택되는 하나 이상인 것을 특징으로 하는 박막 태양전지의 광흡수층의 제조방법.

[청구항 3]

제 1항에 있어서,
상기 Ib족원소-VIa족원소 이성분계 나노입자 제조단계(s100)에서, 상기 Ib족원소-VIa족원소 이성분계 나노입자는 저온콜로이달 방법, 솔벤트서말(solvothermal) 방법, 마이크로웨이브법, 초음파 합성법 중 선택되는 하나 이상의 방법으로 제조되는 것을 특징으로 하는 박막 태양전지의 광흡수층의 제조방법.

[청구항 4]

제 1항에 있어서,
상기 Ib족원소-VIa족원소 이성분계 나노입자에 용매와 바인더 및 Va족원소를 포함하는 용액전구체를 첨가하여 Ib족원소-VIa족원소의 이성분계 나노입자 슬러리를 제조하는 단계(s200)에서,
상기 용매는 에탄올, 메톡시에탄올, 에탄올, 메탄올, 펜탄올, 프로판올 및 부탄올로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나인

[청구항 5]

것을 특징으로 하는 박막 태양전지의 광흡수층의 제조방법.
제 1항에 있어서,
상기 Ib족원소-VIa족원소 이성분계 나노입자에 용매와 바인더 및 Va족원소 포함하는 용액전구체를 첨가하여
Ib족원소-VIa족원소의 이성분계 나노입자 슬러리를 제조하는 단계(s200)에서,
상기 Va족원소는 안티몬(Sb), 인(P), 비소(As) 중 선택되는 하나 이상인 것을 특징으로 하는 박막 태양전지의 광흡수층의 제조방법.

[청구항 6]

제 1항에 있어서,
상기 용액전구체가 안티몬(Sb)을 포함하는 경우, 상기 안티몬(Sb)은 안티모니아세테이트(antimony acetate), 안티모니클로라이드(antimony chloride) 또는 이들의 혼합물 중 선택되는 하나를 적용하는 것을 특징으로 하는 박막 태양전지의 광흡수층의 제조방법.

[청구항 7]

제 5항에 있어서,
상기 Ib족원소-VIa족원소 이성분계 나노입자에 용매와 바인더 및 Va족원소 포함하는 용액전구체를 첨가하여
Ib족원소-VIa족원소의 이성분계 나노입자 슬러리를 제조하는 단계(s200)에서,
상기 바인더는 킬레이트제(chelating agent)인 것을 특징으로 하는 박막 태양전지의 광흡수층의 제조방법.

[청구항 8]

제 7항에 있어서,
상기 킬레이트제(chelating agent)는 모노에탄올아민(MEA; monoethanolamine), 디에탄올아민(DEA; diethanolamine), 트리에탄올아민(TEA; triethanolamine), 에틸렌디아민(Ethylenediamine), EDTA, NTA, HEDTA, GEDTA, TTHA, HIDA 및 DHEG로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나인 중에서 선택되는 것을 특징으로 하는 박막 태양전지의 광흡수층의 제조방법.

[청구항 9]

제 1항에 있어서,
상기 Ib족원소-VIa족원소 이성분계 나노입자에 용매와 바인더 및 Va족원소 포함하는 용액전구체를 첨가하여
Ib족원소-VIa족원소의 이성분계 나노입자 슬러리를 제조하는 단계(s200)에서,
Ib족원소-VIa족원소의 이성분계 나노입자 : 용매 : 용액전구체 및 바인더의 혼합비율은 중량비로 나노입자 1 : 용매 2~6 : 용액전구체 및 바인더 1~2 인 것을 특징으로 하는 박막

- 태양전지의 광흡수층의 제조방법.
- [청구항 10] 제 1항에 있어서,
상기 Ib족원소-VIa족원소의 이성분계 나노입자 슬러리의 분산 및 믹싱단계(s300)는 초음파를 30-120분간 조사하는 초음파 믹싱법을 적용하는 것을 특징으로 하는 박막 태양전지의 광흡수층의 제조방법.
- [청구항 11] 제 1항에 있어서,
상기 후면전극층(200)위에 상기 Ib족원소-VIa족원소의 이성분계 나노입자 슬러리를 코팅하는 단계(s400)는 비진공상태에서 코팅이 이루어지는 비진공코팅인 것을 특징으로 하는 박막 태양전지의 광흡수층의 제조방법.
- [청구항 12] 제 11항에 있어서,
상기 비진공코팅은 닥터블레이드코팅, 스펀코팅, 스프레이 코팅, 초음파 스프레이법, 스크린인쇄법, 잉크젯 프린팅법, 딥코팅법(dip coatings) 중 선택되는 하나 이상을 적용하는 것을 특징으로 하는 박막 태양전지의 광흡수층의 제조방법.
- [청구항 13] 제 12항에 있어서,
상기 닥터블레이드코팅은, 기판과 블레이드 높이를 20-150 μ m로 설정하여 코팅하는 것을 특징으로 하는 박막 태양전지의 광흡수층의 제조방법.
- [청구항 14] 제 1항에 있어서,
상기 후면전극층(200)위에 상기 Ib족원소-VIa족원소의 이성분계 나노입자 슬러리를 코팅하는 단계(s400)는 코팅 후 건조단계(s410)을 포함하는 것을 특징으로 하는 박막 태양전지의 광흡수층의 제조방법.
- [청구항 15] 제 1항에 있어서,
상기 상기 코팅된 나노입자 슬러리를 VIa족 원소를 공급하면서 열처리하는 단계(s500)에서 상기 VIa족 원소는 황(S) 또는 셀레늄(Se)인 것을 특징으로 하는 박막 태양전지의 광흡수층의 제조방법.
- [청구항 16] 박막 태양전지에 설치되며, Ib족원소, VIa족원소 및 Va족 원소를 포함하는 광흡수층에 있어서,
상기 광흡수층은 제 1항 내지 제 15항 중 어느 한 항의 제조방법으로 제조된 것임을 특징으로 하는 박막 태양전지의 광흡수층.
- [청구항 17] 기판(100)과, 상기 기판 위에 형성되는 후면전극층(200)과, 상기 후면전극층(200) 위에 형성되는 광흡수층(300)과, 상기 광흡수층 위에 형성되는 버퍼층(400)과, 상기 버퍼층(400)위에 형성되는

투명전극층(500)을 포함하는 박막 태양전지의 제조방법에 있어서,
 (i) 기판(100)을 준비하는 단계(s1000);
 (ii) 기판 위에 후면전극층(200)을 형성하는 단계(s2000);
 (iii) 후면전극층(200) 위에 광흡수층(300)을 형성하는 단계(s3000);
 (iv) 광흡수층(300) 위에 버퍼층(400)을 형성하는 단계(s4000);
 (v) 버퍼층(400) 위에 산화아연, 산화갈륨, 산화알루미늄,
 산화인듐, 산화납, 산화구리, 산화티탄, 산화주석, 산화철,
 이산화주석, 인듐주석산화물 중에서 선택되는 적어도 어느 하나를
 포함하는 투명전극층(500)을 형성하는 단계(s5000);
 를 포함하며,
 상기 후면전극층(200) 위에 광흡수층(300)을 형성하는
 단계(s3000)는,
 제 1항 내지 제 15항 중 어느 한 항의 박막 태양전지의 광흡수층의
 제조방법에 의해 이루어지는 것을 특징으로 하는 박막 태양전지의
 제조방법.

[청구항 18]

제 17항에 있어서,
 상기 기판 위에 후면전극층(200)을 형성하는 단계(s2000)에서,
 상기 후면전극(200)은 몰리브덴(Mo), 크롬(Cr), 텅스텐(W) 중
 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하여 구성되는 것을 특징으로
 하는 박막 태양전지의 제조방법.

[청구항 19]

제 17항에 있어서,
 상기 광흡수층(300) 위에 버퍼층(400)을 형성시키는
 단계(s4000)에서,
 상기 버퍼층(400)은 CdS, CdZnS, ZnS, Zn(S,O), Zn(OH,S),
 ZnS(O,OH), ZnSe, ZnInS, ZnInSe, ZnMgO, Zn(Se,OH), ZnSnO, ZnO,
 InSe, InOH, In(OH,S), In(OOH,S), In(S,O) 중에서 선택되는 적어도
 어느 하나를 포함하여 구성되는 것을 특징으로 하는 박막
 태양전지의 제조방법.

[청구항 20]

제 17항에 있어서,
 상기 광흡수층(300) 위에 버퍼층(400)을 형성시키는
 단계(s4000)에서,
 상기 버퍼층(400)은 용액성장법(CBD), 전착법(Electrodeposition),
 동시증착법(CoeVaporation), 스퍼터링법(Sputtering),
 원자층성장법(Atomic Layer Epitaxy), 원자층증착법(Atomic Layer
 Deposition), 화학기상증착법(CVD),
 유기금속화학기상증착법(MOCVD), 분자선성장법(MBE),
 분무열분해법(Spray pyrolysis), ILGAR(Ion Layer Gas Reaction),
 레이저증착법(Pulsed Laser Deposition) 중에서 선택되는 적어도

어느 하나의 방법으로 형성되는 것을 특징으로 하는 박막 태양전지의 제조방법.

[청구항 21]

제 17항에 있어서,

상기 버퍼층(400)위에 투명전극층(500)을 형성시키는 단계(s5000)에서,

상기 투명전극(500)은 산화아연(ZnO), ITO(Indium Tin Oxide), 백금, 금, 산화아연, 산화갈륨, 산화알루미늄, 산화납, 산화구리, 산화티탄, 산화주석, 산화철, 이산화주석 중 선택된 적어도 어느 하나 이상의 재질로 구성되는 박막인 것을 특징으로 하는 박막 태양전지의 제조방법.

[청구항 22]

제 17항에 있어서,

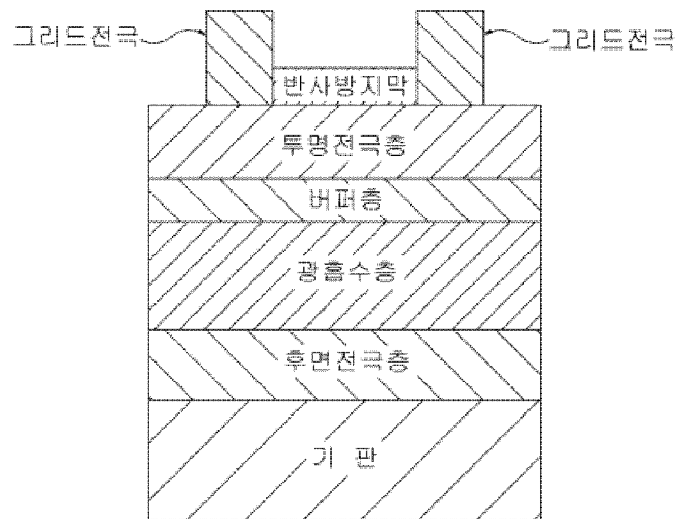
상기 버퍼층(400)위에 투명전극층(500)을 형성시키는 단계(s5000)에서,

상기 투명전극(500)은 버퍼층(400) 위에 RF 마그네트론 스퍼터링, DC 마그네트론 스퍼터링, MF 마그네트론 스퍼터링, 열증발법, 전자빔증발법, 열분무법 중 하나의 방법을 선택하여 증착되는 것을 특징으로 하는 박막 태양전지의 제조방법.

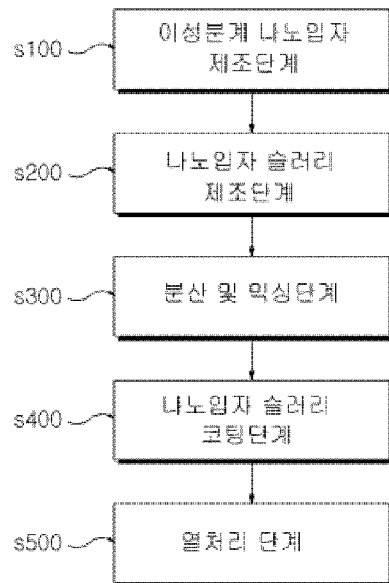
[청구항 23]

기판(100)과, 상기 기판 위에 형성되는 후면전극층(200)과, 상기 후면전극층(200) 위에 형성되는 광흡수층(300)과, 상기 광흡수층 위에 형성되는 버퍼층(400)과, 상기 버퍼층(400)위에 형성되는 투명전극층(500)을 포함하는 박막 태양전지에 있어서, 상기 광흡수층은 제 1항 내지 제 15항 중 어느 한 항의 제조방법으로 제조된 것임을 특징으로 하는 박막 태양전지.

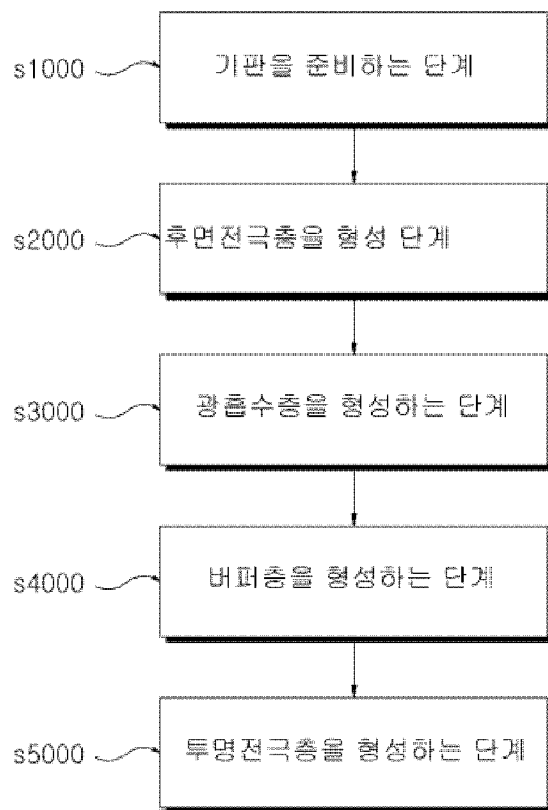
[Fig. 1]



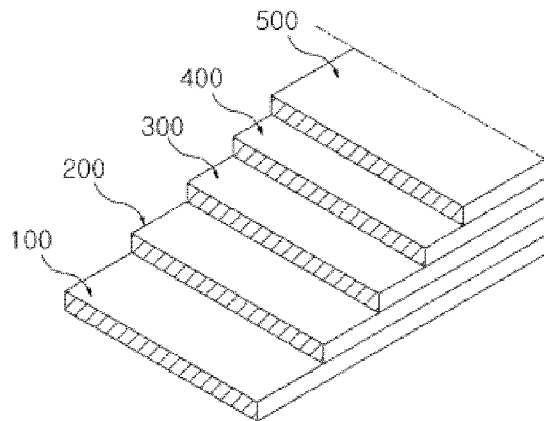
[Fig. 2]



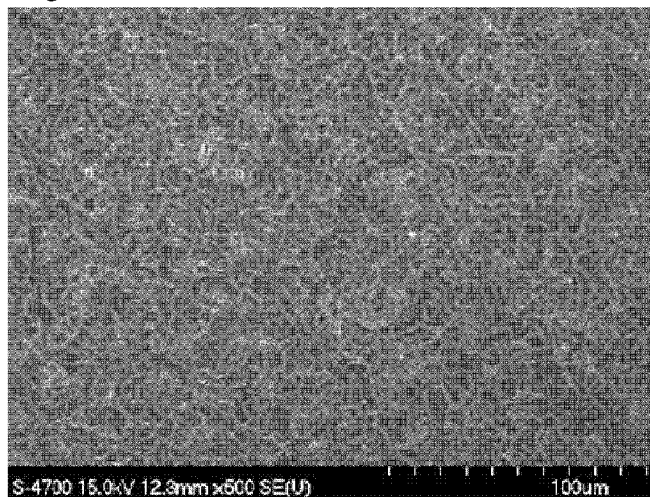
[Fig. 3]



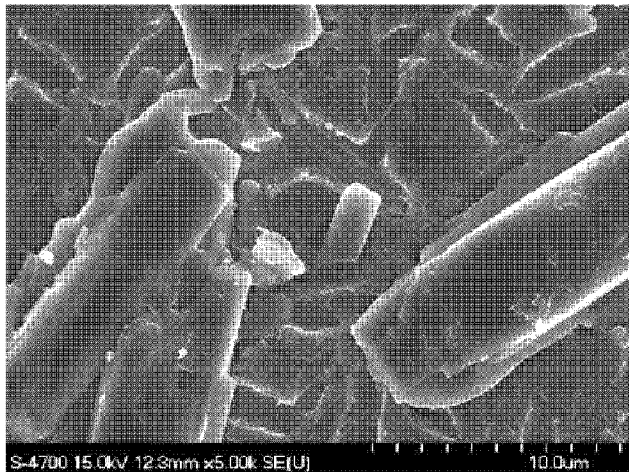
[Fig. 4]



[Fig. 5]



[Fig. 6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2014/012549**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER****H01L 31/0749(2012.01)i, H01L 31/054(2014.01)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; C23C 14/06; H01L 31/0368; H01L 31/18; H01L 31/054

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: sola-cell, optical absorption layer, CuSbS2

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	SEPTINA, Wilman et al., Thin Solid Films, November 2013, Vol. 550, pages 700-704, 20 November 2013 Thin film solar cell based on CuSbS2 absorber fabricated from an electrochemically deposited metal stack Pages 700-701, introduction & experimental	1-23
A	DUFTON, Jesse T. R. et al., Phys. Chem. Chem. Phys., 2012, Vol. 14, pages 7229-7233, 18 April 2012 Structural and electronic properties of CuSbS2 and CuBiS2: potential absorber materials for thin-film solar cells Page 7229, introduction	1-23
A	EMBDEN, Joel Van et al., J. Am. Chem. Soc., 2013, Vol. 135, pages 11562-11571, 23 July 2013 Near-Infrared Absorbing Cu12Sb4S13 and Cu3SbS4 Nanocrystals: Synthesis, Characterization, and Photoelectrochemistry Page 11569, experimental section	1-23
A	US 2011-0000541 A1 (BRENDDEL, Uwe et al.) 06 January 2011 Paragraphs [0008]-[0026]; and claims 1-3	1-23



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

06 MARCH 2015 (06.03.2015)

Date of mailing of the international search report

06 MARCH 2015 (06.03.2015)

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.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2014/012549

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2014-0147961 A1 (MITZI, David B. et al.) 29 May 2014 Paragraphs [0164]-[0174]	1-23

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2014/012549

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
US 2011-0000541 A1	06/01/2011	AU 2009-224841 A1	17/09/2009
		AU 2009-224841 B2	24/10/2013
		CN101983254 A	02/03/2011
		EP 2255022 A2	01/12/2010
		JP 2011-513595 T	28/04/2011
		JP 2011-513595A	28/04/2011
		KR 10-2010-0126504 A	01/12/2010
		KR20100126504A	01/12/2010
		TW 1397601B	01/06/2013
		TW200940732 A	01/10/2009
		WO 2009-112388 A2	17/09/2009
		WO 2009-112388 A3	30/12/2009
US 2014-0147961 A1	29/05/2014	TW200937644 A	01/09/2009
		US 2009-145482 A1	11/06/2009
		US 2014-137943 A1	22/05/2014
		US 2014-144508 A1	29/05/2014
		US 2014-147960 A1	29/05/2014
		US 8613973 B2	24/12/2013

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

H01L 31/0749(2012.01)i, H01L 31/054(2014.01)i, H01L 31/18(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

H01L 31/0749; C23C 14/06; H01L 31/0368; H01L 31/18; H01L 31/054

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, 광흡수층, CuSbS2

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	WILMAN SEPTINA et al., Thin Solid Films, November 2013, Vol.550, pages 700-704, 2013.11.20 Thin film solar cell based on CuSbS2 absorber fabricated from an electrochemically deposited metal stack 페이지 700 - 701, INTRODUCTION & EXPERIMENTAL	1-23
A	JESSE T. R. DUFTON et al., Phys. Chem. Chem. Phys., 2012, Vol.14, pages 7229-7233, 2012.04.18 Structural and electronic properties of CuSbS2 and CuBiS2: potential absorber materials for thin-film solar cells 페이지 7229, INTRODUCTION	1-23
A	JOEL VAN EMBDEN et al., J. Am. Chem. Soc., 2013, Vol.135, pages 11562-11571, 2013.07.23 Near-Infrared Absorbing Cu12Sb4S13 and Cu3SbS4 Nanocrystals: Synthesis, Characterization, and Photoelectrochemistry 페이지 11569, EXPERIMENTAL SECTION	1-23
A	US 2011-0000541 A1 (BRENDLE UWE 외 5명) 2011.01.06 단락 [0008]-[0026]; 및 청구항 1-3	1-23

☒ 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

2015년 03월 06일 (06.03.2015)

국제조사보고서 발송일

2015년 03월 06일 (06.03.2015)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



대한민국 특허청

(302-701) 대전광역시 서구 청사로 189,

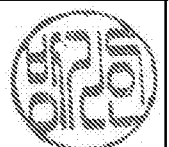
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 ++82 42 472 7140

심사관

방기인

전화번호 +82-42-481-5617



C(계속). 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	US 2014-0147961 A1 (DAVID B. MITZI 외 2명) 2014.05.29 단락 [0164]-[0174]	1-23

국제조사보고서에서
인용된 특허문헌

공개일

대응특허문헌

공개일

US 2011-0000541 A1

2011/01/06

AU 2009-224841 A1

2009/09/17

AU 2009-224841 B2

2013/10/24

CN101983254 A

2011/03/02

EP 2255022 A2

2010/12/01

JP 2011-513595 T

2011/04/28

JP 2011-513595A

2011/04/28

KR 10-2010-0126504 A

2010/12/01

KR20100126504A

2010/12/01

TW I397601B

2013/06/01

TW200940732 A

2009/10/01

WO 2009-112388 A2

2009/09/17

WO 2009-112388 A3

2009/12/30

US 2014-0147961 A1

2014/05/29

TW200937644 A

2009/09/01

US 2009-145482 A1

2009/06/11

US 2014-137943 A1

2014/05/22

US 2014-144508 A1

2014/05/29

US 2014-147960 A1

2014/05/29

US 8613973 B2

2013/12/24