

 (19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2014-0104351 (43) 공개일자 2014년08월28일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) <i>H01L 31/04</i> (2014.01) <i>H01L 31/18</i> (2006.01) (21) 출원번호 10-2014-0016789 (22) 출원일자 2014년02월13일 심사청구일자 없음 (30) 우선권주장 13190373.4 2013년10월25일 유럽특허청(EPO)(EP) (뒷면에 계속)	(71) 출원인 삼성에스디아이 주식회사 경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20 (공세동) (72) 발명자 김정훈 경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20 (공세동) 안상혁 경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20 (공세동) (뒷면에 계속) (74) 대리인 리앤목특허법인

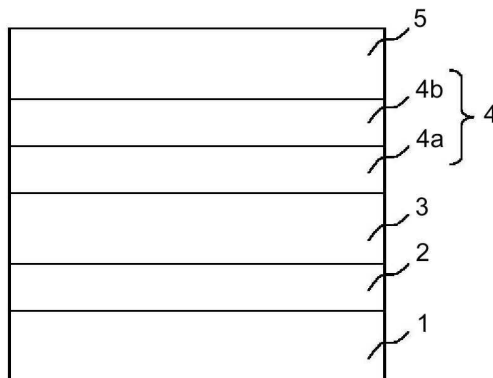
전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 발명의 명칭 태양전지 및 이의 제조방법

(57) 요약

p형 화합물 반도체를 포함하는 광흡수층; 상기 광흡수층 상에 배치되며 ZnS를 포함하는 버퍼층; 및 상기 버퍼층 상에 배치된 n형 금속산화물 반도체를 포함하는 윈도우층을 포함하며, 상기 버퍼층이 상기 광흡수층 상에 배치된 제 2 버퍼층 및 상기 제 2 버퍼층 상에 배치된 제 1 버퍼층을 포함하며, 상기 제 1 버퍼층의 ZnS 함량이 상기 제 2 버퍼층의 ZnS 함량보다 높은 태양전지 및 이의 제조방법이 제시된다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

김현철

경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20 (공세동)

차시영

경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20 (공세동)

백남석

경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20 (공세동)

(30) 우선권주장

14/058,161 2013년10월18일 미국(US)

61/766,585 2013년02월19일 미국(US)

특허청구의 범위

청구항 1

p형 화합물 반도체를 포함하는 광흡수층; 및

상기 광흡수층 상에 배치되며 제 1 버퍼층 및 제 2 버퍼층을 포함하는 버퍼층;을 포함하며, 상기 제 2 버퍼층이 상기 제 1 버퍼층과 광흡수층 사이에 배치되며, 상기 제 1 버퍼층의 ZnS 함량이 상기 제 2 버퍼층의 ZnS 함량보다 높은 태양전지.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 버퍼층의 ZnS 함량이 제 1 버퍼층에서 제 2 버퍼층 방향으로 감소하는 농도구배를 가지는 태양전지.

청구항 3

제 2 항에 있어서, 상기 버퍼층의 ZnS 함량이 제 1 버퍼층에서 제 2 버퍼층 방향으로 연속적으로 감소하는 태양전지.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 상기 제 1 버퍼층의 ZnS의 함량에 대한 Zn(S,O,OH) 함량의 비율인 $ZnS/Zn(S,O,OH)$ 가 0.25 내지 0.63인 태양전지.

청구항 5

제 1 항에 있어서, 상기 제 2 버퍼층의 ZnS의 함량에 대한 Zn(S,O,OH) 함량의 비율인 $ZnS/Zn(S,O,OH)$ 가 0.25 미만인 태양전지.

청구항 6

제 1 항에 있어서, 상기 제 1 버퍼층과 제 2 버퍼층의 두께의 비가 3:1 내지 1:3인 태양전지.

청구항 7

제 1 항에 있어서, 상기 제 1 버퍼층의 두께와 제 2 버퍼층의 두께가 실질적으로 동일한 태양전지.

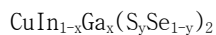
청구항 8

제 1 항에 있어서, 상기 버퍼층의 두께가 약 1nm 내지 약 2 μ m 인 태양전지.

청구항 9

제 1 항에 있어서, 상기 광흡수층이 하기 조성식 1을 가지는 p형 화합물 반도체를 포함하는 태양전지.

<조성식 1>



상기 식에서, $0 \leq x < 1$, $0 < y < 1$ 이다.

청구항 10

제 1 항에 있어서, 상기 제 1 버퍼층의 두께가 약 0.5nm 내지 약 1 μ m 인 태양전지.

청구항 11

제 1 항에 있어서, 상기 광흡수층 표면의 황(S) 농도가 0.5원자% 이상인 태양전지.

청구항 12

p형 화합물 반도체를 포함하는 광흡수층; 및

상기 광흡수층 상에 배치되는 버퍼층을 포함하며, 상기 버퍼층이 ZnS 농도구배를 가지며, 상기 버퍼층의 ZnS 농도가 상기 광흡수층을 접하는 버퍼층 표면에서 상기 광흡수층에서 이격된 버퍼층의 표면방향으로 증가하는 태양전지.

청구항 13

황산아연($ZnSO_4$), 티오우레아($SC(NH_2)_2$) 및 수산화암모늄(NH_4OH)을 포함하는 수용액을 준비하는 단계; 및

상기 수용액에 p형 화합물 반도체를 포함하는 광흡수층을 7분 이상 침지시켜 광흡수층 상에 버퍼층을 형성시키는 단계;를 포함하는 태양전지 제조방법.

청구항 14

제 13 항에 있어서, 상기 수용액에 광흡수층을 침지시키는 시간이 7분 내지 30분인 태양전지 제조방법.

청구항 15

제 13 항에 있어서, 상기 수용액의 온도가 55℃ 내지 70℃인 태양전지 제조방법.

청구항 16

제 13 항에 있어서, 상기 황산아연의 농도가 0.01M 내지 0.1M인 태양전지 제조방법.

청구항 17

제 13 항에 있어서, 상기 티오우레아의 농도가 0.2M 내지 1.3M인 태양전지 제조방법.

청구항 18

제 13 항에 있어서, 상기 수산화암모늄의 농도가 1M 내지 5M인 태양전지 제조방법.

청구항 19

제 13 항에 있어서, 상기 수용액의 pH가 10 내지 13인 태양전지 제조방법.

청구항 20

제 13 항에 있어서, 상기 버퍼층을 약 100℃ 내지 약 300℃의 온도에서 열처리하는 단계를 추가적으로 포함하는 태양전지 제조방법.

명 세 서

기술 분야

[0001] 태양전지 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 태양전지는 태양에너지를 전기에너지로 직접 전환시킬 수 있으며, 공해가 적고 반영구적이므로 대표적인 대체에너지이다.

[0003] 실리콘 태양전지는 벌크 상태의 단결정 실리콘 또는 다결정 실리콘, 비정질 실리콘 등을 포함할 수 있다. 실리콘 태양전지는 높은 효율을 제공하나 제조비용이 고가이다. 유기물 태양전지는 제조비용이 저렴하나 효율이 낮고 안정성이 떨어진다. 화합물 반도체 태양전지는 실리콘 태양전지에 비하여 제조비용이 저렴하면서도 효율 및 안정성이 높다.

[0004] 화합물 반도체 태양전지는 p형 화합물 반도체로 이루어진 광흡수층 상에 n형 버퍼층이 형성된 구조를 가질 수 있다. 상기 광흡수층으로 $Cu(In, Ga)Se_2$ 와 같은 CIGS 박막이 사용될 수 있으며, 상기 버퍼층으로서 CdS , ZnO , ZnS 등이 사용될 수 있다.

[0005] 그러나, 상기 버퍼층들만으로는 여전히 태양전지의 효율이 부진하였다.

[0006] 따라서, 상기 태양전지의 효율을 더욱 향상시킬 수 있는 버퍼층이 요구된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 한 측면은 새로운 구조의 버퍼층을 가지는 태양전지를 제공하는 것이다.

[0008] 다른 한 측면은 상기 태양전지의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0009] 한 측면에 따라,

[0010] p형 화합물 반도체를 포함하는 광흡수층;

[0011] 상기 광흡수층 상에 배치되며 ZnS를 포함하는 버퍼층; 및

[0012] 상기 버퍼층 상에 배치된 n형 금속산화물 반도체를 포함하는 윈도우층을 포함하며,

[0013] 상기 버퍼층이 상기 광흡수층 상에 배치된 제 2 버퍼층 및 상기 제 2 버퍼층 상에 배치된 제 1 버퍼층을 포함하며,

[0014] 상기 제 1 버퍼층의 ZnS 함량이 상기 제 2 버퍼층의 ZnS 함량보다 높은 태양전지가 제공된다.

[0015] 다른 한 측면에 따라,

[0016] 황산아연(ZnSO_4), 티오우레아($\text{SC}(\text{NH}_2)_2$) 및 수산화암모늄(NH_4OH)을 포함하는 수용액을 준비하는 단계; 및

[0017] 상기 수용액에 p형 화합물 반도체를 포함하는 광흡수층을 7분 이상 침지시키는 단계;를 포함하는 태양전지 제조 방법이 제공된다.

발명의 효과

[0018] 한 측면에 따르면 새로운 구조의 버퍼층을 포함함에 의하여 태양전지의 개방전압 및 변환효율이 향상될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0019] 도 1은 일구현예에 따른 박막태양전지의 모식도이다.

도 2는 제조예 1 내지 2 및 비교제조예 1에서 제조된 태양전지에 대한 AES(auger Electron Spectroscopy) 스펙트럼이다.

도 3은 실시예 1 내지 5, 참조예 1 및 비교예 1에서 제조된 태양전지에 대한 표면분석결과 및 변환효율을 나타내는 그래프이다.

<도면의 주요 부분에 대한 부호의 설명>

1: 유리기판 2: 금속 이면 전극층

3: 광흡수층 4: 버퍼층

4a: 제 2 버퍼층 4b: 제 1 버퍼층

5: 윈도우층

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0020] 이하에서 예시적인 구현예들에 따른 태양전지 및 이의 제조방법에 관하여 더욱 상세히 설명한다.

[0021] 일구현예에 따른 태양전지는 p형 화합물 반도체를 포함하는 광흡수층; 상기 광흡수층 상에 배치되며 ZnS를 포함하는 버퍼층; 및 상기 버퍼층 상에 배치된 n형 금속산화물 반도체를 포함하는 윈도우층을 포함하며, 상기 버퍼

층이 상기 광흡수층 상에 배치된 제 2 버퍼층 및 상기 제 2 버퍼층 상에 배치된 제 1 버퍼층을 포함하며, 상기 제 1 버퍼층의 ZnS 함량이 상기 제 2 버퍼층의 ZnS 함량보다 높다.

- [0022] 상기 제 1 버퍼층이 제 2 버퍼층에 비하여 더 높은 ZnS 함량을 가짐에 의하여 태양전지의 개방전압 및 변환효율이 향상될 수 있다. 예를 들어, 제 1 버퍼층이 제 2 버퍼층에 비하여 더 높은 ZnS 함량을 가짐에 의하여 밴드갭이 높으므로, 제 1 버퍼층의 두께를 조절함에 의하여 버퍼층과 광흡수층의 밴드갭을 정렬(alignment)하여 태양전지의 효율을 향상시킬 수 있다.
- [0023] 상기 태양전지에서 버퍼층의 ZnS 함량은 제 1 버퍼층에서 제 2 버퍼층 방향으로 감소하는 농도구배를 가질 수 있다. 예를 들어, 상기 버퍼층의 ZnS 함량이 제 1 버퍼층에서 제 2 버퍼층 방향으로 연속적으로 감소할 수 있다.
- [0024] 상기 농도구배는 당해 기술분야에서 표준적인 의미, 즉, 버퍼층을 통과하는 거리의 함수로서 ZnS의 농도기울기를 의미한다. 상기 농도는 제1버퍼층에서 더 높고 제2버퍼층 방향으로 감소한다. 연속적으로라는 것은 바람직하게는 예를 들어 AES(Auger Electron Spectroscopy)에 의하여 측정되는 정확도 수준에서 이 변수에 연속적인 감소가 있다는 것을 의미한다.
- [0025] 예를 들어, 상기 제 1 버퍼층의 AES(Auger Electron Spectroscopy) 스펙트럼에서 계산되는 ZnS의 함량에 대한 Zn(S,O,OH) 함량의 비율인 $ZnS/Zn(S,O,OH)$ 가 0.25 내지 0.63일 수 있다. 예를 들어, 상기 제 1 버퍼층의 AES(Auger Electron Spectroscopy) 스펙트럼에서 계산되는 ZnS의 함량에 대한 Zn(S,O,OH) 함량의 비율인 $ZnS/Zn(S,O,OH)$ 가 0.30 내지 0.60일 수 있다. 상기 제 1 버퍼층에서 $ZnS/Zn(S,O,OH)$ 가 0.25 미만이거나 0.63 초과이면 태양전지의 변환효율이 저하될 수 있다.
- [0026] 예를 들어, 상기 제 2 버퍼층의 AES(Auger Electron Spectroscopy) 스펙트럼에서 계산되는 ZnS의 함량에 대한 Zn(S,O,OH) 함량의 비율인 $ZnS/Zn(S,O,OH)$ 가 0.25 미만일 수 있다. 상기 제 2 버퍼층에서 $ZnS/Zn(S,O,OH)$ 가 0.25 이상이면 태양전지의 변환효율이 저하될 수 있다.
- [0027] 예를 들어, 상기 태양전지에서 제 1 버퍼층과 제 2 버퍼층의 두께의 비가 3:1 내지 1:3일 수 있다. 예를 들어, 상기 태양전지에서 제 1 버퍼층과 제 2 버퍼층의 두께의 비가 1.1:0.9 내지 0.9:1.1일 수 있다. 예를 들어, 상기 태양전지에서 제 1 버퍼층과 제 2 버퍼층이 실질적으로 동일한 두께를 가질 수 있다. 상기 제 1 버퍼층과 제 2 버퍼층이 이러한 범위의 두께비를 가짐에 의하여 태양전지의 변환효율이 향상될 수 있다.
- [0028] 상기 태양전지에서 제 1 버퍼층과 제 2 버퍼층이 일체형(monolithic)일 수 있다. 즉, 상기 제 1 버퍼층과 제 2 버퍼층이 별도의 계면이 없이 연속적으로 형성될 수 있다. 예를 들어, 하나의 제조방법으로 제조된 단일 버퍼층에서 버퍼층의 두께를 기준으로 상반부(upper half)를 제 1 버퍼층 및 하반부(lower half)를 제 2 버퍼층으로 구분할 수 있다. 또한, 상기 제 1 버퍼층과 제 2 버퍼층에 걸쳐 ZnS의 함량이 제 1 버퍼층에서 제 2 버퍼층 방향으로 연속적으로 감소하는 농도구배를 가질 수 있다.
- [0029] 상기 태양전지에서 버퍼층의 두께는 1nm 내지 2 μ m일 수 있다. 예를 들어, 상기 버퍼층의 두께는 1nm 내지 200nm일 수 있으나 반드시 이러한 범위로 한정되지 않으며 발명의 목적을 달성할 수 있는 범위 내에서 적절히 변경될 수 있다.
- [0030] 상기 버퍼층에서 제 1 버퍼층의 두께는 0.5nm 내지 1 μ m일 수 있다. 예를 들어, 상기 제 1 버퍼층의 두께는 0.5nm 내지 100nm일 수 있다. 또한, 상기 버퍼층에서 제 2 버퍼층의 두께는 0.5nm 내지 1 μ m일 수 있다. 예를 들어, 상기 제 2 버퍼층의 두께는 0.5nm 내지 100nm일 수 있다.
- [0031] 상기 태양전지에서 광흡수층은, p형의 도전성을 갖는 I-III-VI₂ 족 칼코파이라이트(Chalcopyrite; 황동석) 구조를 가질 수 있다. 예를 들어, 상기 광흡수층은 CuInSe₂, Cu(In,Ga)Se₂, Cu(In,Ga)(S,Se)₂ 등의 다원 화합물 반도체를 포함하는 박막일 수 있다.
- [0032] 예를 들어, 상기 태양전지에서 광흡수층이 하기 조성식 1을 가지는 화합물 반도체를 포함하는 박막일 수 있다.
- [0033] <조성식 1>
- [0034] $CuIn_{1-x}Ga_x(S_ySe_{1-y})_2$
- [0035] 상기 식에서, $0 < x < 1$, $0 < y < 1$ 이다.
- [0036] 또한, 상기 광흡수층은 셀렌화물계 CIS계 광흡수층, 황화물계 CIS계 광흡수층 및 셀렌화○황화물계 CIS계 광흡수층

수층일 수 있다. 상기 셀렌화물계 CIS계 광흡수층은, CuInSe_2 , Cu(In,Ga)Se_2 또는 CuGaSe_2 로 이루어지고, 상기 황화물계 CIS계 광 흡수층은, CuInS_2 , Cu(InGa)S_2 , CuGaS_2 로 이루어질 수 있고, 상기 셀렌화○황화물계 CIS계 광흡수층은, CuIn(S,Se)_2 , Cu(In,Ga)(S,Se)_2 , CuGa(S,Se)_2 로 이루어질 수 있다. 또한, 표면층을 갖는 것으로서, CuIn(S,Se)_2 을 표면층으로서 갖는 CuInSe_2 ; CuIn(S,Se)_2 을 표면층으로서 갖는 Cu(In,Ga)Se_2 ; CuIn(S,Se)_2 을 표면층으로서 갖는 Cu(In,Ga)(S,Se)_2 ; CuIn(S,Se)_2 을 표면층으로서 갖는 CuGaSe_2 , Cu(In,Ga)(S,Se)_2 을 표면층으로서 갖는 Cu(In,Ga)Se_2 ; Cu(In,Ga)(S,Se)_2 을 표면층으로서 갖는 CuGaSe_2 ; CuGa(S,Se)_2 을 표면층으로서 갖는 Cu(In,Ga)Se_2 ; 또는 CuGa(S,Se)_2 을 표면층으로서 갖는 CuGaSe_2 일 수 있다.

[0037] 상기 광흡수층은 예를 들어 셀렌화/황화법 또는 다원동시증착법으로 제조될 수 있다. 셀렌화/황화법에서는, 금속이면 전극층 상에, 구리(Cu), 인듐(In), 갈륨(Ga)을 포함한 적층구조 또는 혼합결정의 금속전구체(precursor)막(Cu/In , Cu/Ga , Cu-Ga 합금/ In , Cu-Ga-In 합금 등)을, 스퍼터법이나 증착법 등에 의해 막 형성한 후, 셀렌 및/ 또는 유황 함유 분위기속에서 열처리함으로써 광흡수층을 형성할 수 있다. 다원동시증착법에서는, 500℃ 정도 이상으로 가열한 이면전극층이 형성된 유리 기판 상에, 구리(Cu), 인듐(In), 갈륨(Ga), 셀렌(Se)를 포함한 원료를 적당한 조합으로 동시에 증착함으로써 광흡수층을 형성할 수 있다.

[0038] 상기 태양전지에서 광흡수층의 표면(대략 표면에서 100nm까지)에서 황(S) 농도가 0.5원자% 이상일 수 있다. 예를 들어, 상기 광흡수층 표면에서 황 농도가 3원자% 이상일 수 있다. 상기 광흡수층 표면에서 황 농도가 0.5원자% 이상을 가짐에 의하여 광입사면에서의 광학적 밴드갭(band gap)이 증가되어 입사광이 보다 효과적으로 흡수될 수 있다. 또한, 버퍼층과의 접합계면 특성이 향상될 수 있다.

[0039] 상기 광흡수층의 두께는 1 μm 내지 3 μm 일 수 있다. 예를 들어, 상기 광흡수층의 두께는 1.5 μm 내지 2 μm 일 수 있으나 반드시 이러한 범위로 한정되지 않으며 발명의 목적을 달성할 수 있는 범위 내에서 적절히 변경될 수 있다.

[0040] 상기 태양전지에서 윈도우층은, n형의 도전성을 갖는 밴드갭이 넓고, 투명하며 저저항막으로서 대표적으로는 산화 아연계 박막 또는 ITO 박막이다. 상기 n형 윈도우층은, 산화 아연계 박막의 경우, 주기율표 III족 원소, 예를 들면, 알루미늄(Al), 갈륨(Ga), 붕소(B) 중 어느 하나, 또는 이들을 조합시킨 도펀트(dopant)을 포함할 수 있다. 상기 윈도우층은 투명 도전성 막으로서 두께는 5nm 내지 2.5 μm 일 수 있다. 예를 들어, 상기 윈도우층의 두께는 50nm 내지 2 μm 일 수 있으나 반드시 이러한 범위로 한정되지 않으며 발명의 목적을 달성할 수 있는 범위 내에서 적절히 변경될 수 있다.

[0041] 상기 태양전지에서 상기 버퍼층이 제 2 버퍼층 상에 배치된 제 3 버퍼층을 추가적으로 포함할 수 있다. 상기 제 3 버퍼층은 진성(intrinsic) ZnO 로 이루어질 수 있다. 상기 제 3 버퍼층의 두께는 10nm 내지 2 μm 일 수 있다. 예를 들어, 상기 제 3 버퍼층의 두께는 15nm 내지 200nm일 수 있으나 반드시 이러한 범위로 한정되지 않으며 발명의 목적을 달성할 수 있는 범위 내에서 적절히 변경될 수 있다.

[0042] 상기 태양전지에서 광흡수층은 지지기판 상에 형성될 수 있다. 상기 지지기판은 유리기판, 플라스틱 기판, 금속기판일 수 있다. 상기 지지기판은 리지드하거나 플렉시블할 수 있다. 예를 들어, 상기 지지기판은 소다 라인 유리(soda lime glass) 기판일 수 있다. 상기 지지기판의 두께는 0.1 μm 내지 100 μm 일 수 있으나 반드시 이러한 범위로 한정되지 않으며 발명의 목적을 달성할 수 있는 범위 내에서 적절히 변경될 수 있다.

[0043] 상기 태양전지에서 지지기판과 광흡수층 사이에 하부전극 또는 이면전극이 형성된다. 상기 이면전극은 Mo, Cr, W 또는 이들의 조합이 사용될 수 있다. 예를 들어, 상기 이면전극은 Mo일 수 있다. 상기 이면전극의 두께는 200nm 내지 1000nm일 수 있으나, 반드시 이러한 범위로 한정되지 않으며 발명의 목적을 달성할 수 있는 범위 내에서 적절히 변경될 수 있다.

[0044] 예를 들어, 상기 태양전지는 도 1에 도시된 구조를 가질 수 있다. 도 1에 도시된 바와 같이 유리기판(1) 상에 금속 이면 전극층(2)이 배치되고, 상기 금속 이면 전극층(2) 상에 광흡수층(3)이 배치되며, 상기 광흡수층(3) 상에 버퍼층(4)이 배치되며, 상기 버퍼층(4)은 광흡수층 상에 배치된 제 2 버퍼층(4a) 및 상기 제 2 버퍼층(4a) 상에 배치된 제 1 버퍼층(4b)을 포함하며, 상기 버퍼층(4) 상에 윈도우층(5)이 배치될 수 있다. 상기 도 1에는 도시되지 않으나 상기 제 1 버퍼층(4b)과 윈도우층(5) 사이에 제 3 버퍼층이 추가적으로 배치될 수 있다.

[0045] 상기 태양전지에서 버퍼층은 예를 들어 CBD(Chemical Bath Deposition)법에 따라 수용액으로부터 화합물 반도체막을 성장시켜 광흡수층과 헤테로 접합을 형성시켜 제조할 수 있다.

- [0046] 다른 일구현예에 따른 태양전지 제조방법은 황산아연(ZnSO_4), 티오우레아($\text{SC}(\text{NH}_2)_2$) 및 수산화암모늄(NH_4OH)을 포함하는 수용액을 준비하는 단계; 및 상기 수용액에 p형 화합물 반도체를 포함하는 광흡수층을 15분 이상 침지시키는 단계;를 포함한다. 상기 제조방법에 의하여 높은 개방전압과 변환효율을 제공하는 태양전지가 제조될 수 있다.
- [0047] 상기 제조방법에서 침지 시간이 7분 이상 유지됨에 의하여 제 1 버퍼층이 제 2 버퍼층에 비하여 높은 ZnS 함량을 가질 수 있다. 상기 제조방법에서 침지 시간이 7분 미만이면 제 1 버퍼층과 제 2 버퍼층에서 ZnS 함량의 차이가 미미하여 변환효율이 저하될 수 있다.
- [0048] 예를 들어, 상기 제조방법에서 수용액에 광흡수층을 침지시키는 시간이 7분 내지 30분일 수 있다. 예를 들어, 상기 제조방법에서 수용액에 광흡수층을 침지시키는 시간이 15분 내지 30분일 수 있다. 상기 침지시간이 지나치게 길면 제 1 버퍼층이 지나치게 두꺼워짐에 의하여 버퍼층의 직렬저항이 증가하여 태양전지의 변환효율이 감소할 수 있다.
- [0049] 상기 제조방법에서 수용액의 온도가 55℃ 내지 70℃일 수 있다. 상기 온도범위에서 높은 개방전압과 변환효율을 제공하는 태양전지가 제조될 수 있다. 상기 수용액의 온도가 55℃ 미만이면 반응속도가 저하될 수 있으며, 상기 수용액의 온도가 70℃ 초과이면 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 의 함량이 지나치게 증가할 수 있다.
- [0050] 상기 제조방법에서 황산아연의 농도는 0.01M 내지 0.1M일 수 있다. 예를 들어, 아연 성분의 농도, 바람직하게 황산아연의 농도는 0.02M 내지 0.05M일 수 있다. 예를 들어, 아연 성분의 농도, 바람직하게 황산아연의 농도는 0.03M 내지 0.04M일 수 있다. 상기 황산아연 농도 범위에서 높은 개방전압과 변환효율을 제공하는 태양전지가 제조될 수 있다. 상기 황산아연의 농도가 0.01M 미만이면 반응속도가 저하될 수 있으며, 상기 황산아연의 농도가 0.1M 초과이면 반응속도에 별 차이가 없으며 비용이 증가할 수 있다.
- [0051] 상기 제조방법에서 티오우레아(thiourea)의 농도는 0.2M 내지 1.3M일 수 있다. 예를 들어, 티오우레아(thiourea) 또는 다른 화합물의 농도는 0.3M 내지 1M일 수 있다. 예를 들어, 티오우레아(thiourea) 또는 다른 화합물의 농도는 0.4M 내지 0.7M일 수 있다. 상기 티오우레아 농도 범위에서 높은 개방전압과 변환효율을 제공하는 태양전지가 제조될 수 있다. 상기 티오우레아의 농도가 0.2M 미만이면 반응속도가 저하될 수 있으며, 상기 티오우레아의 농도가 1.3M 초과이면 반응속도에 별 차이가 없으며 비용이 증가할 수 있다.
- [0052] 상기 제조방법에서 수산화암모늄의 농도는 1M 내지 5M일 수 있다. 예를 들어, 수산화암모늄 또는 다른 화합물의 농도는 1.5M 내지 4M일 수 있다. 예를 들어, 수산화암모늄 또는 다른 화합물의 농도는 2M 내지 3M일 수 있다. 상기 수산화암모늄 농도 범위에서 높은 개방전압과 변환효율을 제공하는 태양전지가 제조될 수 있다. 상기 수산화암모늄의 농도가 1M 미만이면 효율특성이 저하될 수 있으며, 상기 수산화암모늄의 농도가 5M 초과이면 효율특성이 저하될 수 있다.
- [0053] 본 발명의 바람직한 구현예에서 상기 3가지 성분들은 각각 약 0.02M 내지 0.03M, 약 0.3M 내지 1.0M 및 약 1.5M 내지 4M일 수 있다. 발명의 바람직한 구현예에서, 황산아연:티오우레아:수산화암모늄의 몰비는 수용액에서 1:7~30:30~120일 수 있다.
- [0054] 상기 제조방법에서 수용액의 pH가 10 내지 13 일 수 있다. 예를 들어, 상기 제조방법에서 수용액의 pH가 10 내지 12 일 수 있다. 상기 수용액의 pH 범위에서 높은 개방전압과 변환효율을 제공하는 태양전지가 제조될 수 있다. 상기 수용액의 pH가 10 미만이면 반응속도가 저하될 수 있으며, 상기 수용액의 pH가 13 초과이어도 반응속도가 저하될 수 있다.
- [0055] 상기 제조방법에서 버퍼층이 형성된 후 대기중에서 100 내지 300℃의 온도로 어닐링(annealing)하는 단계를 추가적으로 포함할 수 있다. 상기 어닐링 단계에 의하여 조밀하고 균일한 버퍼층이 형성될 수 있다.
- [0056] 상기 제조방법에서 광흡수층은 금속전극이 코팅된 절연기관 상에 형성될 수 있다. 상기 금속전극은 스퍼터링 등의 방법으로 형성될 수 있다.
- [0057] 상기 제조방법에서 상기 제 1 버퍼층 및 제 2 버퍼층을 포함하는 버퍼층 상에 제 3 버퍼층이 추가적으로 형성될 수 있다. 상기 제 3 버퍼층은 스퍼터링 등의 방법으로 형성될 수 있다. 제 3 버퍼층은 진성(intrinsic) ZnO 일 수 있다.
- [0058] 상기 제 3 버퍼층 상에 투명 도전층인 원도우층이 추가로 형성될 수 있다. 상기 원도우층은 스퍼터링 등의 방

법으로 형성될 수 있으며 Al 도핑된 ZnO일 수 있다. 또한, 상기 윈도우층 상에 그리드(grid) 전극이 스퍼터링 등에 의하여 추가적으로 형성될 수 있다. 그리드 전극은 Al 등일 수 있다. 그리드 전극의 두께는 특별히 한정되지 않으나 0.1 μ m 내지 3 μ m일 수 있다.

[0059] 이하의 실시예 및 비교예를 통하여 본 발명이 더욱 상세하게 설명된다. 단, 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것으로서 이들만으로 본 발명의 범위가 한정되는 것이 아니다.

[0060] (버퍼층의 제조)

[0061] 제조예 1: 15분 성막

[0062] 30mm×30mm크기의 탄산나트륨 라임 유리(soda lime glass, SLG) 기판 상에 스퍼터링(sputtering)에 의하여 Mo 하부 전극을 0.8 μ m 두께로 형성시켰다. 상기 Mo 하부 전극상에 다원동시증착법으로 Cu(In_{0.7}Ga_{0.3})Se₂ 광흡수층을 형성시켰다.

[0063] 증류수에 황산아연 0.038M, 티오우레아 0.55M, 수산화암모늄 2.5M을 포함하며 pH 10.5이며 온도 65℃인 수용액을 준비하였다.

[0064] 상기 수용액에서 광흡수층이 형성된 기판을 수직으로 15분 동안 침지시킨 후 꺼내어 실온에서 건조시켜 버퍼층을 형성시켰다. 상기 버퍼층의 두께는 3nm 이었다. 상기 버퍼층을 대기 중에서 200℃로 1시간 동안 어닐링(annealing) 처리하였다.

[0065] 제조예 2: 30분 성막

[0066] 침지시간을 30분으로 변경한 것을 제외하고는 제조예 1과 동일한 방법으로 버퍼층을 제조하였다.

[0067] 비교제조예 1: 6분 성막

[0068] 침지시간을 6분으로 변경한 것을 제외하고는 제조예 1과 동일한 방법으로 버퍼층을 제조하였다.

[0069] (태양전지의 제조)

[0070] 실시예 1

[0071] 30mm×30mm크기의 탄산나트륨 라임 유리(soda lime glass, SLG) 기판 상에 스퍼터링(sputtering)에 의하여 Mo 하부 전극을 0.8 μ m 두께로 형성시켰다. 상기 Mo 하부 전극상에 다원동시증착법으로 Cu(In_{0.7}Ga_{0.3})(S,Se)₂ 광흡수층을 형성시켰다. 상기 광흡수층에서 표면의 황(S) 함량은 약 20원자%이었다.

[0072] 증류수에 황산아연 0.038M, 티오우레아 0.55M, 수산화암모늄 2.5M을 포함하며 pH 10.5이며 온도 65℃인 수용액을 준비하였다.

[0073] 상기 수용액에서 광흡수층이 형성된 기판을 수직으로 30분 동안 침지시킨 후 꺼내어 실온에서 건조시켜 버퍼층을 형성시켰다. 상기 버퍼층의 두께는 5nm 이었다. 상기 버퍼층을 대기 중에서 200℃로 1시간 동안 어닐링(annealing) 처리하였다.

[0074] 이어서, 상기 버퍼층 상에 스퍼터링에 의하여 두께 50nm의 i-ZnO 제 3 버퍼층 및 두께 300nm의 Al 도핑된 ZnO(AZO) 윈도우층을 순차적으로 형성시켜 태양전지를 제조하였다.

[0075] 상기 태양전지에서 버퍼층의 두께의 절반을 기준으로 상반부는 제 1 버퍼층이며, 하반부는 제 2 버퍼층이다. 따라서, 제 1 버퍼층과 제 2 버퍼층의 두께의 비는 1:1 이다.

[0076] 실시예 2

[0077] 침지시간을 15분으로 변경한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 태양전지를 제조하였다. 상기 버퍼층의 두께는 3nm 이었다.

[0078] 실시예 3

[0079] 침지시간을 12분으로 변경한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 태양전지를 제조하였다. 상기 버퍼

층의 두께는 2.5nm 이었다.

[0080] 실시예 4

[0081] 침지시간을 10분으로 변경한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 태양전지를 제조하였다. 상기 버퍼층의 두께는 2.3nm 이었다.

[0082] 실시예 5

[0083] 침지시간을 7분으로 변경한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 태양전지를 제조하였다. 상기 버퍼층의 두께는 2nm 이었다.

[0084] 참조예 1

[0085] 침지시간을 60분으로 변경한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 태양전지를 제조하였다.

[0086] 비교예 1

[0087] 침지시간을 5분으로 변경한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 태양전지를 제조하였다.

[0088] 평가예 1: CIGSe 기판의 표면조성평가

[0089] 제조예 1 내지 2 및 비교제조예 1에서 제조된 버퍼층이 형성된 기판에 AES(Auger Electron Spectroscopy)를 측정하여 표면조성을 분석하였다.

[0090] 도 2에 AES 스펙트럼이 도시된다.

[0091] 도 2(a)는 비교제조예 1, 도 2(b)는 제조예 1 및 도 2(c)는 제조예 2에서 제조된 기판에 대한 측정 결과이다. 광흡수층 상에 형성된 버퍼층 전체 두께에서 버퍼층 두께의 절반을 기준으로 상반부를 제 1 버퍼층(4b), 하반부를 제 2 버퍼층(4a)으로 간주하였다.

[0092] 도 2(b) 및 2(c)에서 보여지는 바와 같이 제 1 버퍼층(4b)이 제 2 버퍼층(4a)에 비하여 황(S) 함량이 더 높게 나타나며, 황 함량이 제 1 버퍼층에서 제 2 버퍼층 방향으로 연속적으로 감소하는 농도구배를 가짐을 보여주었다.

[0093] 도 2(a)에서는 제 1 버퍼층과 제 2 버퍼층에서의 황 함량이 유사하였다.

[0094] 따라서, 본 발명의 태양전지에서 윈도우층에 인접한 제 1 버퍼층이 광흡수층에 인접한 제 2 버퍼층에 비하여 더 높은 ZnS 함량을 가짐이 확인되었다.

[0095] 평가예 2: CIGSSe 기판의 표면조성평가

[0096] 평가예 1과 동일한 방법으로 실시예 1 내지 5, 참조예 1 및 비교예 1의 태양전지 제조과정에서 얻어지는 버퍼층이 형성된 기판에 대하여 AES(Auger Electron Spectroscopy)를 측정하여 표면조성을 분석하였다.

[0097] 광흡수층 상에 형성된 버퍼층 전체 두께에서 버퍼층 두께의 절반을 기준으로 상반부를 제 1 버퍼층(4b), 하반부를 제 2 버퍼층(4a)으로 간주하였다.

[0098] 상기 표면조성 분석 결과로부터 제 1 버퍼층 및 제 2 버퍼층에 포함된 ZnS 함량, Zn(S,0,OH)함량 및 이들의 비인 ZnS/Zn(S,0,OH) 값을 각각 계산하였다.

[0099] 계산 결과의 일부를 하기 표 1 및 도 3에 나타내었다.

표 1

구분	제 1 버퍼층 ZnS/Zn(S,0,OH) [%]	제 2 버퍼층 ZnS/Zn(S,0,OH) [%]
실시예1	60	25
실시예 2	50	24
실시예 3	47	22

실시예 4	27	20
실시예 5	29	21
참조예 1	65	27
비교예 1	18	19

[0101] 상기 표 1에서 보여지는 바와 같이 실시예 1 내지 5의 기판에서는 제 1 버퍼층의 ZnS/Zn(S,O,OH) 함량이 제 2 버퍼층의 ZnS/Zn(S,O,OH) 함량보다 높았으나, 비교예 1에서는 반대이었다.

[0102] 평가예 2: 광전변환효율 평가

[0103] 상기 실시예 1 내지 5, 참조예 1 및 비교예 1에서 제조된 박막태양전지에 있어서, 1 sun, AM(air mass) 1.5의 빛을 조사한 조건과 빛을 조사하지 않은 다크(dark) 조건에서 전류-전압 특성을 측정하였다. 여기에서 "1 sun"은 태양 1개와 맞먹는 광원의 세기를 나타내고 "AM 1.5"는 태양광과 파장을 맞춰주는 필터를 나타낸다.

[0104] 상기 실시예 1~5, 참조예 1 및 비교예 1에 따른 박막태양전지에 대하여 광전류전압을 측정하고 측정된 광전류 곡선으로부터 개방전압, 전류밀도 및 충전계수를 계산하고 이로부터 태양전지의 효율을 평가하여 하기 표2에 나타내었다.

[0105] 여기에서 광원으로는 제논 램프를 사용하였고, 상기 제논 램프의 태양조건은 표준 태양전지(Frunhofer Institute Solare Engerieressysysteme, Certificate No. C-ISE369, Type ofmaterial: Mono-Si+KG 필터)를 사용하여 보정하였고, 전력밀도100mW/cm²에서 측정하였다.

[0106] 하기 표 2의 개방전압, 광전류밀도, 에너지 변환효율(energy conversion efficiency), 및 충전계수(fill factor)의 측정 조건은 다음과 같다.

[0107] (1) 개방전압(V) 및 광전류밀도(mA/cm²): 개방전압과 광전류 밀도는 Keithley SMU2400 을 이용하여 측정하였다.

[0108] (2) 에너지 변환효율(%) 및 충전계수(%): 에너지 변환효율의 측정은 1.5AM 100 mW/cm²의 솔라 시뮬레이터(Xe 램프[300W, Oriel], AM1.5 filter, 및 Keithley SMU2400으로 구성됨)를 이용하였고, 충전계수는 앞서 얻은 변환 효율 및 하기 계산식을 이용하여 계산하였다.

[0109] [계산식]

$$\text{충전계수}(\%) = \frac{(J \times V)_{\max}}{J_{sc} \times V_{oc}} \times 100$$

[0110]

[0111] 상기 계산식에서, J는 변환효율 곡선의 Y축값이고, V는 변환효율 곡선의 X축 값이며, Jsc 및 Voc는 각 축의 절편값이다.

[0112] 계산 결과의 일부를 하기 표 2 및 도 3에 나타내었다.

표 2

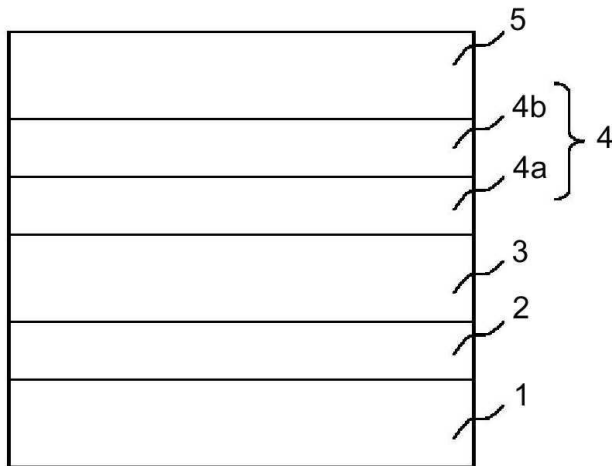
구분	전류밀도(J _{sc}) [mA/cm ²]	개방전압(V _{oc}) [V]	충전계수(FF) [%]	변환효율(η) [%] (괄호는 상대값)
실시예1	31.4	0.664	71.10	14.84 (0.98)
실시예 2	31.5	0.670	71.7	15.14 (1.00)
실시예 3	31.7	0.657	69.90	14.57 (0.96)
실시예 4	31.8	0.668	69.10	14.68 (0.97)
실시예 5	31.6	0.670	68.77	14.56 (0.96)
참조예 1	34	0.680	48.4	11.23 (0.74)
비교예 1	31.9	0.653	69.30	14.45 (0.95)

[0114] 상기 표 2및 도 3에서 보여지는 바와 같이, 실시예 1~5의 태양전지가 비교예 1의 태양전지에 비하여 개방전압

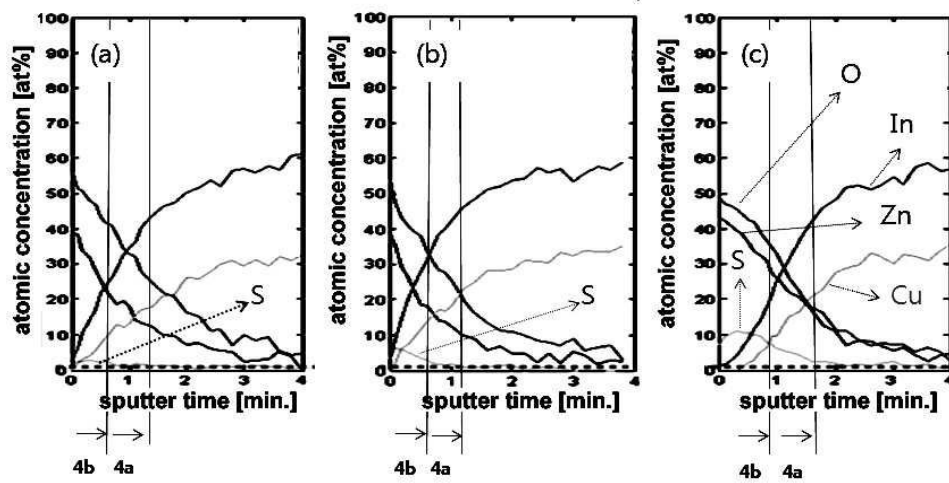
및 변환효율이 향상되었다.

도면

도면1



도면2



도면3

