

(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)

(51) 。 Int. Cl. ⁷
H01L 31/0256

(11) 공개번호 특2002 - 0007777
(43) 공개일자 2002년01월29일

(21) 출원번호 10 - 2000 - 0041222
(22) 출원일자 2000년07월19일

(71) 출원인 한국에너지기술연구원
손재익
대전 유성구 장동 71 - 2

(72) 발명자 윤경훈
대전광역시유성구도룡동431 - 6번지현대아파트101 - 202
송진수
대전광역시유성구도룡동397 - 42번지
안병태
대전광역시유성구어은동88번지한빛아파트101 - 1501호
이두열
대전광역시유성구구성동373 - 1한국과학기술원재료공학과

(74) 대리인 최영규
김경식

심사청구 : 있음

(54) 이원화합물의 진공증발 증착에 의한 CuInSe₂ 박막의 제조방법

요약

본 발명은 이원화합물의 진공증발 증착에 의한 박막의 제조방법에 관한 것으로, 그 목적은 금속 원소인 Cu, In, Se 보다 낮은 온도에서 진공증발이 가능한 Se계 이원화합물(Cu₂Se, In₂Se₃)과 Se을 진공에서 동시에 증발증착하여 저가 고효율의 CuInSe₂ 박막을 제조하는 것을 목적으로 한다.

본 발명의 구성은 CuInSe₂ (CIS) 화합물반도체를 광흡수층으로 하는 태양전지의 CIS 화합물반도체 박막을 제조하는 방법에 있어서,

금속원소가 아닌 Se계 이원화합물(Cu₂Se, In₂Se₃)과 Se을 동시증발물질로 사용하여 진공증발증착실에서 기판의 온도에 변화를 주면서 순차적으로 증발증착하여 CuInSe₂ 계 박막을 제조하는 것을 요지로 한다.

대표도

도 3

색인어

CuInSe₂, 박막, 광흡수층, 이원화합물, 태양전지

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명의 박막을 광흡수층으로 하는 태양전지의 단면구조도,

도 2는 본 발명의 CuInSe₂ 박막 제조장치인 이원화합물 진공증발 증착장치의 개념도,

도 3은 도 1의 장치도를 이용한 CuInSe₂ 박막 진공증발 증착과정의 모식도,

도 4는 이원화합물 In₂Se₃와 Cu₂Se를 도 3의 방법으로 제조한 CuInSe₂ 박막의 X - 선 회절패턴도,

도 5는 이원화합물 In₂Se₃와 Cu₂Se를 도 3의 방법으로 제조한 CuInSe₂ 박막의깊이에 따른 조성분포도,

도 6은 본 발명의 CuInSe₂ 박막을 광흡수층으로 이용하여 제작한 Ag/ZnO/CdS/CuInSe₂/Mo/soda - lime glass 구조 태양전지의 전류 - 전압 곡선이다.

< 도면의 주요부분에 대한 부호의 설명 >

(1) : 기판 (유리) (2) : 이면전극 (Mo 박막)

(3) : p형 반도체 (CuInSe₂ 계 박막) (4) : n형 반도체 (CdS, In_xSe_y 박막)

(5) : 창층 (ZnO, ITO 박막) (6) : p측 전극

(7) : n측 전극 (8) : 진공증발 증착실

(9) : 기판회전용 모터 (10) : 박막두께 센서

(11) : 기판가열용 할로겐램프 (12) : 기판홀더

(13) : 기판 (14) : 창 (View port)

(15, 16, 17, 18) : W - boat or effusion cell

(19) : In₂Se₃ (20) : Cu₂Se

(21) : Se (22) : In₂Se₃ + Se

(23) : Cu₂Se + Se

(T₁) : 250 ~ 350 °C (T₂) : 550 ~ 650 °C

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 이원화합물의 진공증발 증착에 의한 박막의 제조방법에 관한 것으로, 상세하게는 금속 원소인 Cu, In, Se 보다 낮은 온도에서 진공증발이 가능한 인듐 셀레나이드(indium selenide)와 카파 셀레나이드(copper selenide) 등의 이원화합물을 진공하에서 증발증착하는 CuInSe₂ 박막의 제조방법에 관한 것이다.

일반적으로 화합물반도체 CuInSe₂ (CIS)를 광흡수층으로 이용한 박막태양전지는 소다석회유리를 기판으로 금속전극(Al, Ni, Ag)/ZnO/CdS/CuInSe₂/Mo/soda - lime glass 구조로 4개 이상의 단위박막을 순차적으로 쌓아올려 제조한다.

CIS계 박막 태양전지는 기존의 결정질실리콘(두께 : 수백 마이크로) 태양전지와는 달리 그 두께가 10 마이크로 이하로 제작이 가능하고, 장기적으로 안정성이 매우 뛰어난 특징을 지니고 있다.

또한 실험실적으로 최고변환효율이 18.8%로 여타 박막 태양전지에 비해 월등히 높아 기존 결정질실리콘을 대체할 수 있는 저가 고효율의 태양전지로 그 상업화 가능성이 매우 높다.

이러한 구조의 태양전지에서 가장 중요한 것은 CIS 박막으로 저가, 고효율, 대면적 공정이 필수적으로 요구되는 조건이다.

CIS를 제외한 각 단위박막의 제조법으로 Mo는 D.C. 스퍼터링, CdS는 CBD(Chemical Bath Deposition), ZnO는 R.F. 스퍼터링, 금속전극은 전자선 증발증착이 이용되고 있다.

가장 핵심층인 CIS계 박막의 제조에 관한 선행기술은 크게 2가지로 나누어지는데,

그 첫 번째는 진공하에서 금속원소를 동시에 증발증착하는 삼단공정(three stage process)(미국 특허 4,523,051, 1985. 6. 11)으로 현재까지 가장 높은 변환효율의 태양전지는 이 방법을 이용한 것이다.

두 번째 방법은 Cu - In 전구체(precursors)를 먼저 제조한 후 이를 H₂Se 분위기에서 셀렌화(selenization) 하는 방법으로 제조하고 있다.

두 번째 방법에서 Cu - In 합금은 증발증착, 스퍼터링(미국 특허 4,798,660, 1989. 1. 17) 또는 전착법(미국 특허 5,730,852, 1998. 3. 24, 국내특허 특1999 - 0071500, 공개일 1999. 9. 27) 등으로 제조한다.

하지만 금속원소의 증발증착을 이용한 삼단공정(Three stage process)의 경우 금속원소의 증발기구로 비록 그 가치는 인정받고 있지만 값이 비싼 이류전 셀(effusion cell)을 사용하기 때문에 필요로 하는 박막이 대면적으로 갈수록 비경제적이라는 단점이 있다.

또한 셀렌화(selenization)법은 삼단공정(three stage process)과 마찬가지로 효율은 확보된 상태지만, 공정면에서 Cu - In 전구체를 증착하는 과정과 Se를 추가로 공급하는 과정이 분리되어 있어 비효율적이며, 증착시간이 매우 길기 때문에 대량생산에 적합하지 않다는 단점이 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

상기와 같은 문제점을 해결하기 위한 본 발명의 목적은 금속 원소인 Cu, In, Se 보다 낮은 온도에서 진공증발이 가능한 Se계 이원화합물(Cu₂Se, In₂Se₃)과 Se를 진공에서 동시에 증발증착하여 저가 고효율의 CuInSe₂ 박막을 제조하는 것을 목적으로 한다.

발명의 구성 및 작용

본 발명의 구성은 CuInSe₂ (CIS) 화합물반도체를 광흡수층으로 하는 태양전지의 CIS계 화합물반도체 박막을 제조하는 방법에 있어서,

금속원소가 아닌 Se계 이원화합물(Cu_2Se , In_2Se_3)과 Se를 동시증발물질로 사용하여 진공증발증착실에서 기판의 온도에 변화를 주면서 순차적으로 증발증착하여 CuInSe_2 계 박막을 제조한다.

상기 진공증발증착실에서 순차적으로 증발증착하여 박막을 제조하는 방법은 기판온도를 T_1 으로 하여 인듐 셀레나이드(In_2Se_3)가 장착된 증발기구를 가열하고, 연속적으로 카파 셀레나이드(Cu_2Se) 증발기구를 가열하여 진공증발시키는 단계와, 기판온도를 T_2 로 상승시켜 Se만을 진공증발 증착하여 기판 온도를 유지한 후, 다시 인듐 셀레나이드(In_2Se_3)와 Se이 들어있는 두 개의 증발기구를 가열하여 진공증발 증착시키는 단계를 거친 후 냉각하여 제조한다.

상기 진공증발증착실에서 순차적으로 증발증착하여 박막을 제조하는 방법은 기판온도를 T_1 으로 하여 인듐 셀레나이드(In_2Se_3)가 장착된 증발기구를 가열하고, 연속적으로 카파 셀레나이드(Cu_2Se) 증발기구를 가열하여 진공증발시키는 단계를 거친 후, Se분위기를 가진 다른 장치에서 열처리하는 단계를 거쳐 제조된다.

상기 진공증발증착실에서 순차적으로 증발증착하여 박막을 제조하는 방법은 기판온도를 T_1 으로 하여 인듐 셀레나이드(In_2Se_3)와 Se이 들어있는 두 개의 증발기구를 가열하여 진공증발시키는 단계와, 기판을 T_2 로 승온시킨 후 카파 셀레나이드(Cu_2Se)와 Se이 들어있는 두 개의 증발기구를 가열하여 증발증착시키고, 기판의 온도를 유지한 채 다시 인듐 셀레나이드(In_2Se_3)와 Se이 들어있는 두 개의 증발기구를 가열하여 증발증착시키는 단계를 거친 후 냉각하여 제조한다.

상기에서 기판온도 T_1 은 $250 \sim 350^\circ\text{C}$ 이고, 기판온도 T_2 는 $550 \sim 650^\circ\text{C}$ 로 한다.

상기에서 진공증발증착실의 증발기구로는 텅스텐 보트(boat)나 이퓨전 셀(effusion cell)중에서 선택하여 사용한다.

이하 본 발명의 실시예인 구성과 그 작용을 첨부도면에 연계시켜 상세히 설명하면 다음과 같다.

도 1은 본 발명의 CuInSe_2 계 박막을 광흡수층으로 하는 태양전지의 단면구조도인데 하부층으로부터 기판(1), 이면전극(Mo 전극, 2), p형 반도체(CuInSe_2 계 박막, 3), n형 반도체(Cds , In_xSe_y , 4), 창층(ZnO , ITO 박막, 5)의 순서대로 적층되어 있다. 그리고 이면전극(2)위에 p측 전극(6)이 형성되어 있고, 창층(5)위에는 n측 전극이 형성되어 태양광에 노출시 발생한 전기가 외부로 흐르게 된다.

도 2는 본 발명의 CuInSe_2 계 박막 제조장치인 이원화합물 진공증발 증착장치의 개념도인데, 그 구성을 보면 내부가 진공을 유지하는 진공증발 증착실(8)의 내부 하부쪽에 텅스텐 보트 또는 이퓨전 셀(effusion cell)(15, 16, 17, 18)이 장치되어 있다.

진공증발 증착실(8)의 상부면에는 기판회전용 모터(9)가 장착되어 있고, 이와 연동하는 기판가열용 할로겐램프(11)와 기판홀더(12)와 기판(13), 박막두께센서(10)가 진공증발 증착실(8)의 내부에 장치되어 있다.

그리고 내부의 상황을 검사할 수 있는 창(14)이 진공증발 증착실(8)의 일측면부를 관통하여 설치되어 있는 모습을 보인다.

이원화합물의 증발기구는 텅스텐 보트 또는 이퓨전 셀(effusion cell)이며, CuInSe_2 박막의 제조과정은 도 1의 장치도를 이용한 CuInSe_2 계 박막 진공증발 증착과정의 모식도를 도시한 도 3의 I 과 II로 나타내었다.

증착과정을 간략히 설명하면 세 개의 텅스텐 보트(boat) 또는 이퓨전 셀(effusion cell)에 인듐 셀레나이드(indium selenide), 카파 셀레나이드(copper selenide), Se를 채우고 증착실의 진공도를 1×10^{-6} torr로 유지한다.

기판으로는 소다 - 회 유리(soda - lime glass)와 molybdenum(Mo)이 증착된 소다 - 회 유리(soda - lime glass)의 두 종류를 사용한다.

도 3의 I 의 텅스텐 보트를 이용한 공정은 다음과 같다.

기관온도를 T_1 으로 하고 인듐 셀레나이드(indium selenide)가 장착된 보트를 가열하여 인듐 셀레나이드를 증발시킨 후 연속적으로 카파 셀레나이드(copper selenide)가 장착된 보트를 가열하여 카파 셀레나이드를 증발시키고, 그 후 기관온도를 T_2 로 승온하고 Se만의 진공증발과정을 통하여 CuInSe_2 박막을 제조한다.

이 후 동일한 기관온도를 유지하고, 인듐 셀레나이드(indium selenide)와 Se이 들어있는 두 개의 보트를 동시에 가열하여 진공증발시켜 제조된 박막표면에 인듐과잉(In - rich) CuInSe_2 물질을 형성시킨다.

도 3의 II는 삼단공정(three stage process)과 동일한 공정이나 3단계에 걸쳐 이원화합물과 Se을 동시에 증발증착하는 방법이다.

이하 본 발명의 바람직한 한 실시예이다.

< 실시예 1 >

도 2에 나타낸 진공증발 증착장치를 이용하며, 박막제조공정은 다음과 같은 과정으로 수행된다.

장치내의 텅스텐 보트 또는 이퓨전 셀(effusion cell)에 Se계 이원화합물 (Cu_2Se , In_2Se_3)과 Se을 각각 정량하여 장착하고 진공하에서 도 3의 I 또는 II의 과정으로 원료물질의 진공증발 증착을 수행한다.

본 실시예에서 제조된 물질이 CuInSe_2 박막인지를 확인하기 위해 X - ray 특성 검사를 한 결과를 도 4에 나타내었다.

도 4는 이원화합물 In_2Se_3 와 Cu_2Se 를 도 3의 방법으로 제조한 CuInSe_2 박막의 X - 선 회절패턴도인데, 이로부터 CuInSe_2 상이 형성된 것을 알 수 있다.

태양전지는 다층막으로 제조되므로 CuInSe_2 박막의 표면특성은 계면특성에 매우 중요한 영향을 줄 것으로 판단된다.

표면특성을 조사한 결과 평탄하고 균일한 표면특성을 관찰할 수 있었으며, 제조된 CuInSe_2 박막의 조성분포를 알아보기 위하여 오제전자분광(Auger electron spectroscopy : AES) 분석한 결과를 도 5에 나타내었다.

도 5는 이원화합물 In_2Se_3 와 Cu_2Se 를 도 3의 방법으로 제조한 CuInSe_2 박막의 깊이에 따른 화학조성을 나타낸 것이다.

박막내부는 구리(copper)의 함량이 인듐의 함량보다 약간 많은 상태이며, 표면근처는 인듐(indium)과 Se의 함량이 내부에 비하여 많은 상태로 이는 태양전지특성을 좌우하는 양질의 광흡수층으로서의 CuInSe_2 막의 조성분포를 보여주는 것이다.

도 6은 본 발명의 CuInSe_2 계 박막을 광흡수층으로 이용하여 제작한 $\text{Ag/ZnO/CdS/CuInSe}_2/\text{Mo/soda-lime glass}$ 구조 태양전지의 전류 - 전압 곡선을 도시하고 있는데, CuInSe_2 박막을 이용하여 $\text{Ag/ZnO/CdS/CuInSe}_2/\text{Mo/soda-lime glass}$ 구조의 태양전지를 제조한 결과 증발기구를 텅스텐 보트를 이용한 경우에 5.4%(도 6의 a), effusion cell을 이용한 경우에는 9.59%(도 6의 b)의 태양전지 변화효율을 얻었다.

본 발명은 상술한 특성의 바람직한 실시예에 한정되지 아니하며, 청구범위에서 청구하는 본 발명의 요지를 벗어남이 없이 당해 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 누구든지 다양한 변형실시가 가능한 것은 물론이고, 그와 같은 변경은 청구범위 기재의 범위 내에 있게 된다.

발명의 효과

본 발명의 제조방법에서 제시하고 있는 Se계 이원화합물(Cu_2Se , In_2Se_3)과 Se의 진공증발 증착법을 이용할 경우에 기존에 보고되고 있는 금속 원소를 이용하는 삼단공정(three stage process)법과 셀렌화법에서 얻을 수 있는 고효율 태양전지용 CuInSe_2 단일막을 제조할 수 있다.

그리고 이원화합물을 증발물질로 사용할 경우 Cu, In 등의 원소에 비해 증발이 용이하여 저가의 텅스텐 보트를 증발기구를 이용할 수 있고, 이퓨전 셀(effusion cell)을 진공증발기구로 이용시에는 증발에 소요되는 전력량을 절감할 수 있다.

즉, 금속 원소인 Cu, In, Se 보다 낮은 온도에서 진공증발이 가능한 인듐 셀레나이드(indium selenide)와 카파 셀레나이드(copper selenide) 등 이원화합물을 진공하에서 증발증착하여 CuInSe_2 박막 및 태양전지를 제조하는 본 발명은 일정온도에서 이원화합물의 증기압이 금속원소의 증기압보다 높기 때문에 공정 온도를 그 만큼 낮출 수 있어 경제적이고, 다른 한편으로는 박막 증착에 소요되는 공정 시간을 줄일 수 있어서 제조공정의 저가화를 이룰 수 있다는 등의 장점이 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

CuInSe_2 (CIS) 화합물반도체를 광흡수층으로 하는 태양전지의 CIS계 화합물반도체 박막을 제조하는 방법에 있어서,

금속원소가 아닌 Se계 이원화합물(Cu_2Se , In_2Se_3)과 Se을 동시증발물질로 사용하여 진공증발증착실에서 진공상태로 기판의 온도에 변화를 주면서 순차적으로 증발증착하여 CuInSe_2 계 박막을 제조하는 것을 특징으로 하는 이원화합물의 진공증발 증착에 의한 박막의 제조방법.

청구항 2.

제 1항에 있어서,

상기 진공증발증착실에서 순차적으로 증발증착하여 박막을 제조하는 방법은 기판온도를 T_1 으로 하여 인듐 셀레나이드(In_2Se_3)가 장착된 증발기구를 가열하고, 연속적으로 카파 셀레나이드(Cu_2Se) 증발기구를 가열하여 진공증발시키는 단계와, 기판온도를 T_2 로 상승시켜 Se만을 진공증발 증착하여 기판 온도를 유지한 후, 다시 인듐 셀레나이드(In_2Se_3)와 Se이 들어있는 두 개의 증발기구를 가열하여 진공증발 증착시키는 단계를 거친 후 냉각하여 제조하는 것을 특징으로 하는 이원화합물의 진공증발 증착에 의한 박막의 제조방법.

청구항 3.

제 1항에 있어서,

상기 진공증발증착실에서 순차적으로 증발증착하여 박막을 제조하는 방법은 기판온도를 T_1 으로 하여 인듐 셀레나이드(In_2Se_3)가 장착된 증발기구를 가열하고, 연속적으로 카파 셀레나이드(Cu_2Se) 증발기구를 가열하여 진공증발시키는 단계를 거친 후, Se분위기를 가진 다른 장치에서 열처리하는 단계를 거쳐 제조되는 것을 특징으로 하는 이원화합물의 진공증발 증착에 의한 박막의 제조방법.

청구항 4.

제 1항에 있어서,

상기 진공증발증착실에서 순차적으로 증발증착하여 박막을 제조하는 방법은 기판온도를 T_1 으로 하여 인듐 셀레나이드(In_2Se_3)와 Se이 들어있는 두 개의 증발기구를 가열하여 진공증발시키는 단계와, 기판을 T_2 로 승온시킨 후 카파 셀레나이드(Cu_2Se)와 Se이 들어있는 두 개의 증발기구를 가열하여 증발증착시키고, 기판의 온도를 유지한 채 다시 인듐 셀레나이드(In_2Se_3)와 Se이 들어있는 두 개의 증발기구를 가열하여 증발증착시키는 단계를 거친 후 냉각하여 제조하는 것을 특징으로 하는 이원화합물의 진공증발 증착에 의한 박막의 제조방법.

청구항 5.

제 2항 내지 제 4항의 어느 한 항에 있어서,

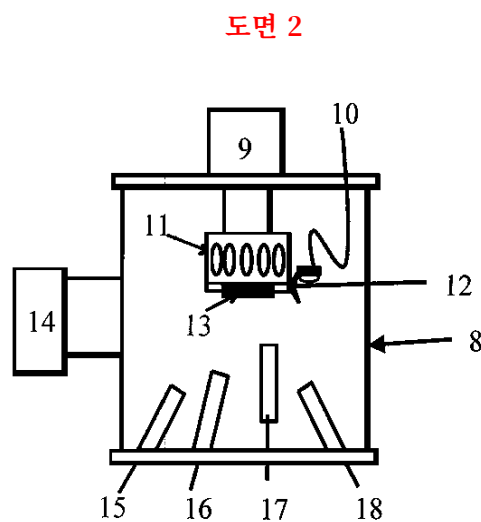
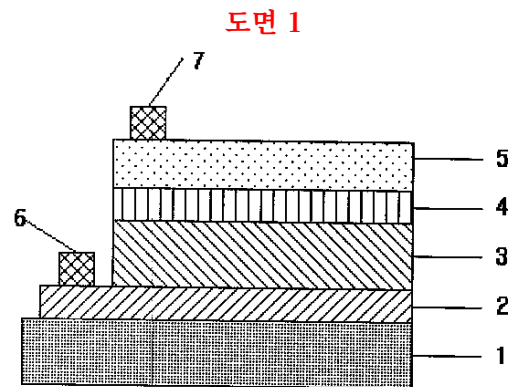
상기 기판온도 T_1 은 250 ~ 350°C이고, 기판온도 T_2 는 550 ~ 650°C인 것을 특징으로 하는 이원화합물의 진공증발 증착에 의한 박막의 제조방법.

청구항 6.

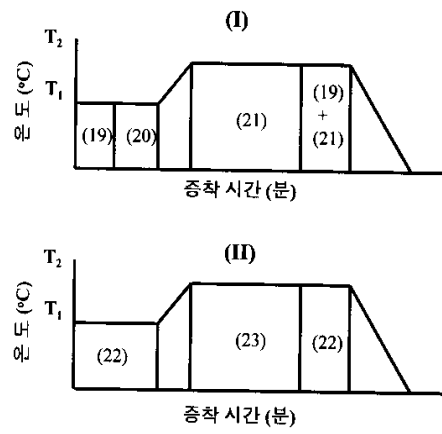
제 1내지 제 4항의 어느 한 항에 있어서,

진공증발증착실의 증발기구로는 텅스텐 보트(boat)나 이퓨전 셀(effusion cell)중에서 선택하여 사용하는 것을 특징으로 하는 이원화합물의 진공증발 증착에 의한 박막의 제조방법.

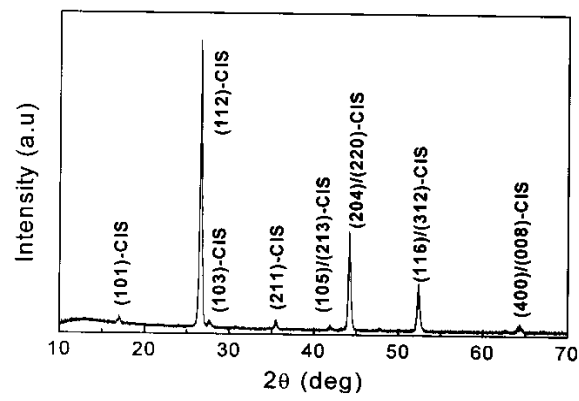
도면



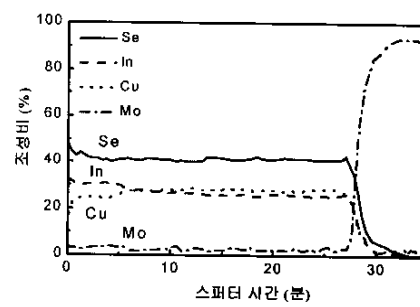
도면 3



도면 4



도면 5



도면 6

