



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2012-0004352
(43) 공개일자 2012년01월12일

(51) Int. Cl.
H01L 31/042 (2006.01) *H01L 31/18* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2011-0066863
(22) 출원일자 2011년07월06일
심사청구일자 2011년07월06일
(30) 우선권주장 1020100065066 2010년07월06일 대한민국(KR)

(71) 출원인
고려대학교 산학협력단
서울특별시 성북구 종암로 1 (안암동5가, 고려대역)
(72) 발명자
이치우
서울특별시 서초구 서초4동 롯데캐슬클래식 113-204
이상민
경기도 평택시 방혜동길 38-5 (가재동)
(74) 대리인
한양특허법인

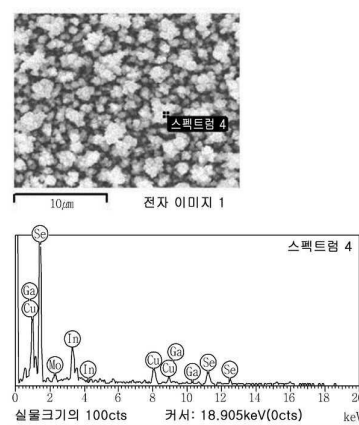
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) CIGS 박막의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 전극을 포함하는 기판을 Na_2SO_4 , 구리(Cu) 수용성 전구체, 인듐(In) 수용성 전구체, 갈륨(Ga) 수용성 전구체 및 셀레늄(Se) 수용성 전구체를 포함하는 전해질 용액에 침지하는 단계; 상기 전해질 용액을 상온, 상압에서 DC로 -0.95V 내지 -0.85V로 전압을 인가하여 10~120분 동안 전착을 수행하여 예비 CIGS 박막을 형성하는 단계; 및 상기 예비 CIGS 박막을 230~270℃에서 열처리하여 CIGS 박막을 형성하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 CIGS 박막의 제조방법에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

홍석인

경기도 양평군 양서면 대심상십길133번길 10-8

최익호

대전광역시 유성구 어은로 57, 122동 803호 (어은동, 한빛아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 20100029164

부처명 한국연구재단

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 중견연구자지원_도약연구(전략)

연구과제명 [1차년도] 전기화학적 반도체 가공/제조 기술을 활용한 차세대 태양전지 및 태양에너지 저장 변환재료 기술

기여율 60/100

주관기관 고려대학교

연구기간 2010.09.09 ~ 2011.08.31이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2009-H-1-A-YO-C-132

부처명 지식경제부

연구관리전문기관 한국산업기술진흥원

연구사업명 광역경제권선도산업육성사업

연구과제명 [1차년도]One-step전착법에 의한 CIGS태양전지의 개발 및 흡수층의 성능개선

기여율 40/100

주관기관 (주)다쓰테크

연구기간 2009.10.01 ~ 2010.04.30

특허청구의 범위

청구항 1

전극을 포함하는 기판을 Na_2SO_4 , 구리(Cu) 수용성 전구체, 인듐(In) 수용성 전구체, 갈륨(Ga) 수용성 전구체 및 셀레늄(Se) 수용성 전구체를 포함하는 전해질 용액에 침지하는 단계;

상기 전해질 용액을 상온, 상압에서 DC로 -0.95V 내지 -0.85V 로 전압을 인가하여 10~120분 동안 전착을 수행하여 예비 CIGS 박막을 형성하는 단계; 및

상기 예비 CIGS 박막을 $230\sim 270^\circ\text{C}$ 에서 열처리하여 CIGS 박막을 형성하는 단계

를 포함하는 것을 특징으로 하는 CIGS 박막의 제조방법.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 전극을 포함하는 기판은 폴리브덴 전극 또는 실리콘 전극을 포함하는 기판인 것을 특징으로 하는 CIGS 박막의 제조방법.

청구항 3

청구항 1에 있어서,

상기 전해질 용액은 구리(Cu) 수용성 전구체, 인듐(In) 수용성 전구체, 갈륨(Ga) 수용성 전구체 및 셀레늄(Se) 수용성 전구체를 각각 $0.1\sim 10\text{mM}$ 로 포함하는 것을 특징으로 하는 CIGS 박막의 제조방법.

청구항 4

청구항 1에 있어서,

상기 구리(Cu) 수용성 전구체는 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, CuSO_4 및 이들의 수화물 중에서 선택되는 하나 이상인 것을 특징으로 하는 CIGS 박막의 제조방법.

청구항 5

청구항 1에 있어서,

상기 인듐(In) 수용성 전구체는 $\text{In}(\text{NO}_3)_3$, $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ 및 이들의 수화물로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상인 것을 특징으로 하는 CIGS 박막의 제조방법.

청구항 6

청구항 1에 있어서,

상기 갈륨(Ga) 수용성 전구체는 $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3$ 및 이들의 수화물로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상인 것을 특징으로 하는 CIGS 박막의 제조방법.

청구항 7

청구항 1에 있어서,

상기 셀레늄(Se) 수용성 전구체는 SeO_2 , H_2SeO_3 및 이들의 수화물로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상인 것을 특징으로 하는 CIGS 박막의 제조방법.

청구항 8

청구항 1에 있어서,

상기 전해질 용액의 pH는 2~3인 것을 특징으로 하는 CIGS 박막의 제조방법.

청구항 9

청구항 1에 있어서,

상기 전해질 용액 중 구리(Cu)와 인듐(In)과 갈륨(Ga)과 셀레늄(Se)의 원자비는 0.8~1.2:1.6~2.4:3.2~4.8:2.4~3.6인 것을 특징으로 하는 CIGS 박막의 제조방법.

청구항 10

청구항 9에 있어서,

상기 전해질 용액 중 구리(Cu)와 인듐(In)과 갈륨(Ga)과 셀레늄(Se)의 원자비는 1:2:4:3인 것을 특징으로 하는 CIGS 박막의 제조방법.

청구항 11

청구항 1에 있어서,

상기 CIGS 박막에 있어서, 원자비인 Ga/(In+Ga)는 0.2~0.4인 것을 특징으로 하는 CIGS 박막의 제조방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 CIGS 박막의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 최근 몇 년 사이에 CuInSe₂로 대표되는 I-III-VI족 반도체 화합물이 현재 사용되고 있는 결정질 실리콘 태양전지를 대체할 수 있는 새로운 고효율의 태양전지 소재로 부각되고 있다. 여기서, CuInSe₂인 반도체 화합물을 포함하는 박막 태양전지를 CuInSe₂ 박막 태양전지라 한다. 그리고, CuInSe₂는 칼코파이라이트(Chalcopyrite) 구조를 갖는다.

[0003] 한편, CuInSe₂ 박막 태양전지는 밴드갭이 1.04 eV로, 태양광의 흡수에 이상적인 밴드갭인 1.4 eV보다 작다. CuInSe₂ 박막 태양전지의 밴드갭을 넓히기 위해, CuInSe₂에 들어있는 In의 일부를 Ga으로, Se의 일부를 S로 치환하기도 한다. 이와 같이, 구성요소의 일부가 치환된 오원화합물을 CIGSS {Cu(In_xGa_{1-x})(Se_yS_{1-y})₂}로 표기하며, 사원화합물 Cu(In_xGa_{1-x})Se₂과 함께 포괄적으로 CIGS 재료라고 표현한다.

[0004] CIGS 재료는 직접 천이형 에너지 밴드갭을 가지고 있기 때문에 흡광계수가 $1 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ 로 반도체 중에서 아주 큰 편이다. 태양전지 광흡수층 물질의 흡광도가 높다는 것은 두께 1~2μm의 박막으로도 고효율의 태양전지 제조가 가능하다는 것을 의미한다. CIGS 재료를 박막 태양전지의 구성요소로 활용할 경우, 매우 경제적인 이점이 있다.

[0005] 현재까지 보고된 문헌에 따르면 CIGS 박막 태양전지는 실험실 단위뿐만 아니라 모듈에서도 다른 여타 박막소재의 태양전지보다 그 효율이 월등하다. 그리고, 결정질 실리콘 태양전지에도 비견되는 위치에 있다. 실험실 단위의 경우 미국 국립재생에너지연구소(National Renewable Energy Laboratory)에서 19.9%의 효율을 보고하였다[PROGRESS IN PHOTOVOLTAICS: RESEARCH AND APPLICATIONS, Prog. Photovolt: Res. Appl. 2008; 16:235-239, Published online 14 February 2008 in Wiley InterScience (www.interscience.wiley.com) DOI: 10.1002/pip.822, 19.9%-efficient ZnO/CdS/ CuInGaSe₂ Solar Cell with 81.2% Fill Factorz]. 이러한 효율은 비정질 실리콘이나 CdTe와 같은 일부 실용화되어 있는 여타 박막태양전지에 비해서 우월하게 높다. 뿐만 아니라, 기존의 다결정 실리콘 태양전지의 최고효율인 20.3%에 근접하는 것이다. 독일 ZSW연구소에서는 20.3%의 CIGS 태양전지를 제조하였다고 발표한 바 있다.

[0006] 그리고 대한민국 공개특허 2009-0043245호에서는 구리인듐(CuIn), 구리 갈륨(CuGa) 및 셀레나이드 화합물을 기

판의 상부에 증착하여 전구체를 형성하는 단계를 포함하고, 상기 전구체를 열처리하는 단계를 포함하는, CIGS 광흡수층 제조방법 및 CIGS 광흡수층을 포함하는 태양전지가 공지되어 있다. 또한 대한민국 공개특허 2011-0065596호에서는 구리, 인듐 및 갈륨 혼합 소스와 폴리-프로필렌카보네이트를 바인더로 첨가한 잉크를 기관에 도포하여 열처리함으로써 구리-인듐-갈륨 박막층을 형성하고, 여기에 셀레늄 또는 셀레늄화합물을 에틸렌디아민을 포함하는 혼합용매에 용해한 셀레늄 용액을 코팅 및 열처리함으로써 셀렌화(selenization)하여 CIGS($\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$; $0 < x < 1$) 광흡수층을 제조하는 방법이 공지되어 있다. 하지만, 상기 특허에서의 열처리 단계는 300℃ 이상의 고온에서 수행되므로, 셀레늄이 증발하여 없어지는 현상이 발생하고, 셀레늄의 보충을 위한 별도의 공정이 필요하고, 에너지 소비가 큰 단점이 있다.

[0007] 한편, CIGS 박막은 다원화합물이기 때문에 제조 공정이 매우 까다롭다. 물리적인 박막 제조 방법으로 동시증착법 (Coevaporation), 스퍼터링법 (Sputtering) 등이 있다. 전기화학적 방법으로 전착법 (Electrodeposition) 등이 있다. 이 중에서 동시증착법과 스퍼터링법은 이미 상용화되어 있다. 동시증착법은 진공 챔버 내부에 각 원소를 넣고, 시료를 저항 가열하여 기관에 진공 증착시켜 CIGS박막을 제조하는 기술이다. 동시증착법은 장치 구조가 간단하여 오래 전부터 실험실에서 폭넓게 사용되어 오던 방법이다. 하지만, 동시증착법은 대면적화가 어렵고, 진공장치 내부오염이 심각하여 양질의 박막 제작이 용이하지 않은 단점이 있다. 현재 19.9%의 에너지 변환 효율을 보인 NREL 시료의 경우, 동시증착법에 의해 광 흡수층을 제작했기 때문에 CIGS 기반 태양전지 효율은 기술적으로 진보할 여지가 있다고 보여진다. 한편, 스퍼터링법은 비교적 장치가 간단하며 손쉽게 금속 또는 절연체를 증착할 수 있어 연구 용도뿐만 아니라 생산용으로 폭넓게 활용되고 있는 기술이다. 특히 스퍼터링법은 아르곤과 다른 혼합가스를 사용함으로써 반응이 수반되는 화합물의 증착이 가능하여 산화물 박막이나 질화물 박막 등의 제작에 유용하게 사용되고 있다. 스퍼터링법은 넓은 면적의 박막을 제작할 수 있어 CIGS 태양전지 상용화에 적합한 기술로 평가되고 있다. 스퍼터링법은 상대적으로 대면적화가 용이하다는 장점은 있다. 그러나, 스퍼터링법은 양질의 박막 제작이 어려워 실제 얻어지는 에너지 변환효율의 최대값은 동시증착법에 미치지 못하고 있다.

[0008] 따라서, 동시증착법과 스퍼터링의 장점을 모두 채용한 CIGS 박막의 제조방법이 요구되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0009] (특허문헌 0001) KR 2009-0043245 A(한국과학기술원)
(특허문헌 0002) KR 2011-0065596 A(에스케이이노베이션 주식회사)

비특허문헌

[0010] (비특허문헌 0001) 논문제목: 19.9%-efficient ZnO/CdS/ CuInGaSe2 Solar Cell with 81.2% Fill Factorz, 공개일: 2008.02.14, 간행물: Progress in Photovoltaics: Research and Applications Volume 16, Issue 3, pages 235-239, May 2008

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 본 발명의 목적은 진공챔버 없이 대면적화가 가능한 CIGS 박막의 제조방법을 제공하는 것이다.
[0012] 또한, 본 발명의 목적은 간단하고 저렴하면서 높은 광효율을 갖는 CIGS 박막의 제조방법을 제공하는 것이다.
[0013] 또한, 본 발명의 목적은 CIGS 박막의 결정성을 향상시킬 수 있는 CIGS 박막의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0014] 본 발명은 기관을 Na_2SO_4 , 구리(Cu) 수용성 전구체, 인듐(In) 수용성 전구체, 갈륨(Ga) 수용성 전구체 및 셀레늄(Se) 수용성 전구체를 포함하는 전해질 용액에 침지하는 단계; 상기 전해질 용액을 상온, 상압에서 DC로 -0.95V

내지 -0.85V로 전압을 인가하여 10~120분 동안 전착을 수행하여 예비 CIGS 박막을 형성하는 단계; 및 상기 예비 CIGS 박막을 230~270℃에서 열처리하여 CIGS 박막을 형성하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 CIGS 박막의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

[0015] 본 발명에 따른 CIGS 박막의 제조방법은 진공챔버 없이 CIGS 박막의 대면적화가 가능하다. 또한, 본 발명에 따른 CIGS 박막의 제조방법은 간단하고 저렴하면서 높은 광효율을 갖는 CIGS 박막을 제조할 수 있다. 또한, 본 발명에 따른 CIGS 박막의 제조방법은 CIGS 박막의 결정성을 향상시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0016] 도 1은 실시예1의 예비 CIGS 박막의 표면을 나타낸 SEM과 EDS 데이터이다.
 도 2는 실시예1의 예비 CIGS 박막(a)과 CIGS 박막(b)에 대한 XRD 분석 데이터를 나타낸 그래프이다.
 도 3은 실시예1의 CIGS 박막에 대한 SEM을 나타낸 것이다.
 도 4는 실시예1의 CIGS 박막의 EDS 데이터를 나타낸 그래프이다.
 도 5는 비교예1의 CIGS 박막의 표면을 나타낸 SEM과 EDS 데이터이다.
 도 6은 비교예2의 CIGS 박막의 표면을 나타낸 SEM과 EDS 데이터이다.
 도 7은 비교예5의 CIGS 박막의 표면을 나타낸 SEM과 EDS 데이터이다.
 도 8은 비교예6의 CIGS 박막의 표면을 나타낸 SEM과 EDS 데이터이다.
 도 9는 비교예7의 CIGS 박막의 표면을 나타낸 SEM과 EDS 데이터이다.
 도 10은 비교예8의 CIGS 박막의 표면을 나타낸 SEM과 EDS 데이터이다.
 도 11은 비교예9의 CIGS 박막의 표면을 나타낸 SEM과 EDS 데이터이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0017] 이하, 본 발명에 대하여 상세히 설명한다.

[0018] 본 발명에 따른 CIGS 박막의 제조방법은 전극을 포함하는 기판을 Na_2SO_4 , 구리(Cu) 수용성 전구체, 인듐(In) 수용성 전구체, 갈륨(Ga) 수용성 전구체 및 셀레늄(Se) 수용성 전구체를 포함하는 전해질 용액에 침지하는 단계를 포함한다. 여기서, Na_2SO_4 는 전해질이다.

[0019] 상기 기판은 태양전지용으로 이용되는 기판이라면 특별히 한정하지 않는다. 그러나, 몰리브덴 전극을 포함하는 기판 또는 실리콘 전극을 포함하는 기판을 이용할 수 있다. 상기 몰리브덴 전극을 포함하는 기판이 바람직하다. 상기 몰리브덴 전극을 포함하는 기판이 바람직한 이유는, 몰리브덴이 전기전도도가 높고, CIGS 층과의 저항접촉(ohmic contact)이 우수하기 때문이다. 몰리브덴이 고온의 셀레늄(Se) 분위기 중에서 안정하다. 몰리브덴을 배면전극으로 사용한 CIGS 태양전지를 장시간 운전했을 때 에너지 변환효율의 감소가 없다. 그리고, 몰리브덴이 상대적으로 저가이기 때문에 태양전지의 대량생산 시 보다 경제적이다.

[0020] 여기서, 상기 실리콘 전극을 포함하는 기판은 반도체 공정에서 이용되는 실리콘 웨이퍼일 수 있다.

[0021] 상기 전해질 용액은 구리(Cu) 수용성 전구체, 인듐(In) 수용성 전구체, 갈륨(Ga) 수용성 전구체 및 셀레늄(Se) 수용성 전구체를 각각 0.1~10mM로 포함하는 것이 바람직하다. 상술한 범위로 각각의 수용성 전구체가 포함되면, 목표로 하는 조성의 CIGS 박막을 위한 예비 CIGS 박막의 전착이 용이한 이점이 있다.

[0022] 상기 전해질 용액은 별도의 첨가제와 완충용액을 이용하지 않는다. 따라서 본 발명의 전착방법이 보다 간단하고 보다 경제적이다.

[0023] 상기 구리(Cu) 수용성 전구체는 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, CuSO_4 및 이들의 수화물로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상인 것이 바람직하다. 상기 인듐(In) 수용성 전구체는 $\text{In}(\text{NO}_3)_3$, $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ 및 이들의 수화물로 이루어진 군에서 선택되

는 하나 이상인 것이 바람직하다. 상기 갈륨(Ga) 수용성 전구체는 $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3$ 및 이들의 수화물로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상인 것이 바람직하다. 상기 셀레늄(Se) 수용성 전구체는 SeO_2 , H_2SeO_3 및 이들의 수화물로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상인 것이 바람직하다. 본 발명의 수용성 전구체들은 Cl을 포함하지 않으므로 친환경적이다.

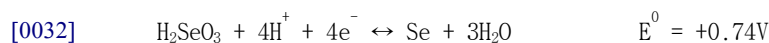
[0024] 생성된 예비 CIGS 박막 내 구리, 인듐, 갈륨, 셀레늄의 원자비는 전해질 수용액의 pH, 전극의 표면상태, 온도, 각 화학종의 농도비, 첨가제의 유무 및 종류, 전착전위, 그리고 전착시간 등에 따라 다양한 값을 나타낼 수 있다. 본 발명의 제조방법에서 사용하는 전해질 용액 내의 구리, 인듐, 갈륨, 셀레늄의 원자비는 0.8~1.2:1.6~2.4:3.2~4.8:2.4~3.6인 것이 바람직하고, 1:2:4:3인 것이 보다 바람직하다. 상술한 범위를 만족하면, CIGS 박막의 밴드갭이 상승하여, 양질의 CIGS 박막을 형성할 수 있다.

[0025] 또한, 상기 전해질 용액의 pH는 2~3인 것이 바람직하다. 상술한 범위를 만족해야만, CIGS 박막이 형성되기 용이해진다.

[0026] 본 발명에 따른 CIGS 박막의 제조방법은 상기 전해질 용액을 상온, 상압에서 DC로 -0.95V 내지 -0.85V로 전압을 인가하여 10~120분 동안 전착을 수행하여 예비 CIGS 박막을 형성하는 단계를 포함한다.

[0027] 상기 상온은 15 내지 30℃의 온도인 것이 바람직하나, 이에 한정되지 않는다. 상기 상압은 0.9 내지 1.1기압인 것이 바람직하나, 이에 한정되지 않는다.

[0028] 상기 전해질 용액에 상술한 조건에서 전압을 인가하였을 때, CIGS 박막의 4금속 입자의 동시 성장은, 배면전극으로부터 전해질 용액 내 수용성 전구체 중 금속 이온으로의 전자이동에 의한 환원반응으로 설명할 수 있다. 각 금속 이온의 표준환원전위는 다음과 같다(vs. NHE<Normal Hydrogen Electrode>, Se의 경우 산성수용액).



[0033] 한편, CIGS를 태양전지 소재로 활용함에 있어서 광흡수층의 태양광 흡수를 극대화하기 위하여 밴드갭이 1.04eV인 CuInSe_2 상(phase)과 1.7eV인 CuGaSe_2 상(Phase)을 적당한 비율로 섞는 것이 태양전지 효율을 높이는데 크게 유효한 것으로 알려져 있다. 이 때 두 상(phase)의 원자비는 $\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga})=0.2\sim0.4$ 인 것이 바람직하고, 0.3인 것이 가장 바람직한 것으로 알려져 있다. 상술한 범위를 만족하면, 밴드갭이 상승하여 이상적인 밴드갭에 가까워지며, 이로 인해 태양광 흡수량이 우수해진다. In과 Ga의 상관비를 맞추기 위한 최적의 전착전위를 살펴보니, 상술한 DC로 -0.95V 내지 -0.85V가 가장 적합하다는 것을 본 발명의 발명자들이 밝혀낸 것이다. 또한, CIGS 박막의 전착은 유리 위에 증착된 폴리브덴 전극의 면저항 조건에서부터, 다양한 실험 변수에 의존하고 그에 따라 전착되는 층의 특성은 엄밀하게 정의되는 경향은 보이지 않는다.

[0034] 본 발명에 따른 CIGS 박막의 제조방법은 상기 예비 CIGS 박막을 대기 중에서 230~270℃로 열처리하여 CIGS 박막을 형성하는 단계를 포함한다.

[0035] 상기 열처리를 상술한 범위에서 수행하면, CIGS 박막의 결정성이 높아지고, 열처리 온도가 상대적으로 낮아 에너지 사용량이 많지 않기 때문에 경제적이다. 그리고, CIGS 박막의 셀레늄이 증발되어 없어지는 현상이 발생하지 않는다. 따라서, 셀레늄의 보충을 위한 별도의 공정이 필요하지 않다. 각 원소의 녹는점은 1,083 (Cu), 156 (In), 29.78 (Ga), 217 (Se)℃이지만 전착으로 생성된 예비 CIGS 박막 내에 각 원소가 독립적으로 존재하기 보다는 화합물 형태로 존재한다. 이 때문에 상기 예비 CIGS 박막은 저온 열처리 시에 비교적 안정하다. 상기 예비 CIGS 박막을 열처리함에 따라 이종간, 삼종간 및 사종간에 다양한 상의 화합물이 생성될 수 있다. 본 발명은 전착된 예비 CIGS 박막을 사용하여 대기 중에서 저온의 열처리 공정으로 바람직한 조성의 CIGS박막이 생성되는 조

건과 방법을 제공하는 것이다.

[0036] 본 발명에 따른 CIGS 박막의 제조방법은 진공챔버 없이 CIGS 박막의 대면적화가 가능하다. 또한, 본 발명에 따른 CIGS 박막의 제조방법은 간단하고 저렴하면서 높은 광효율을 갖는 CIGS 박막을 제조할 수 있다. 또한, 본 발명에 따른 CIGS 박막의 제조방법은 CIGS 박막의 결정성을 향상시킬 수 있다.

[0037] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 예시하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되는 것으로 해석되지 않는 것은 당업계에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 자명할 것이다.

[0038] 실시예1, 비교예1 내지 비교예9: CIGS 박막의 제조

[0039] 소다 유리(Soda-lime glass) 상에 몰리브덴(Mo)을 DC 스퍼터링법으로 약 1 μ m 정도 2층 구조로 증착한 기판을 제공하였다. 몰리브덴의 비저항은 약 15 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ 이었다. 생성된 몰리브덴 표면은 균일한 거울면이었다.

[0040] 한편, 0.5M Na₂SO₄ 전해질 수용액(용매는 증류수인 Milli-Q)에 하기 표 1에 기재된 함량대로 수용성 전구체, 완충액 및 첨가제를 넣어 전해질 용액을 제조하였다. 이때, 염산 2mM을 사용하여 용액의 pH를 조절하였고 pH는 약 2.7이었다. 여기서, 각 수용성 전구체, 완충용액, 첨가제의 함량은 전해질 용액 내의 함량을 의미한다.

표 1

[0041]

	CuSO ₄ (mM)	In ₂ (SO ₄) ₃ (mM)	Ga ₂ (SO ₄) ₃ (mM)	H ₂ SeO ₃ (mM)	완충용액(ppm)		첨가제(mM)	
실시예1	1	1	2	3	-	-	-	-
비교예1	1	2	2	5	A-1	1	B-1	2
비교예2	1	1	2	3	A-1	1	B-1	2
비교예3	1	1	2	3	A-1	1	B-1	2
비교예4	1	1	2	3	A-1	1	B-1	2
비교예5	1	2	2	5	A-1	1	B-1	2
비교예6	1	2	2	5	-	-	-	-
비교예7	1	2	2	5	A-1	1	B-1	2
비교예8	1	2	2	5	A-1	1	-	-
비교예9	1	2	2	5	-	-	B-1	2

[0042] CuSO₄ (제조사: 알드리치, 순도: 99.999%)

[0043] In₂(SO₄)₃ (제조사: 알드리치, 순도: 99.99%)

[0044] Ga₂(SO₄)₃ (제조사: 알드리치, 순도: 99.995%)

[0045] H₂SeO₃ 제조사: 알드리치, 순도: 98%)

[0046] A-1: Hydrion pH 3 buffer

[0047] B-1: SDS(Sodium Dodecyl Sulfate)

[0048] 이어서, 상기 기판을 전해질 용액에 침지하였다. 그리고, 상온, 상압에서 상기 전해질 용액에 하기 표 2에 기재된 전해석출시간 동안 전위를 인가하여 예비 CIGS 박막을 제조하였다. 여기서, 정전압기(Potentiostat)는 EG&G사의 정전압/정전류 장치 모델 M270(Potentiostat/Galvanostat Model M270)을, 기준전극은 Ag/AgCl을, 상대전극은 Pt 와이어를 사용하였다.

[0049] 이어서, 상기 예비 CIGS 박막에 하기 표 2에 기재된 온도 및 시간으로 열처리하여, CIGS 박막을 완성하였다.

표 2

	적용전위(V)	전해석출시간(분)	열처리온도(℃)	열처리시간(분)
실시예1	-0.92	60	250	60
비교예1	-0.90	60	550	30
비교예2	-0.91	60	300	60
비교예3	-0.91	60	200	60
비교예4	-0.91	60	100	60
비교예5	-0.91	60	-	-
비교예6	-0.91	60	-	-
비교예7	-0.90	30	-	-
비교예8	-0.90	30	-	-
비교예9	-0.90	30	-	-

시험예: CIGS 박막의 특성 평가

도 1은 실시예1의 예비 CIGS 박막의 표면을 나타낸 SEM과 EDS(Energy Dispersive Spectrometer) 데이터이다. 또한 하기 표 3에는 예비 CIGS 박막의 EDS 데이터를 수치로 나타내었다. 여기서, 예비 CIGS 박막은 전착은 수행하였으나, 열처리는 하지 않은 CIGS 박막을 의미한다.

표 3

	Approximate Concentration	Intensity Correlation	Weight %	Weight % Sigma	Atomic %
Se	0.55	0.5118	47.10	0.05	48.75
Cu	0.37	1.0589	14.90	0.04	19.16
In	0.42	0.8662	21.02	0.04	14.97
Ga	0.21	1.0730	8.30	0.06	9.73
Mo	0.12	0.5956	8.68	0.03	7.40
Totals			100.00		

도 1 및 표 3를 참조하면, 4개의 성분인 Cu, In, Ga 그리고 Se가 동시에 존재하는 것을 볼 수 있다. 표 3에 제시된 정량분석표의 각 성분에 대한 비, 원자비를 보면 Cu:In:Ga:Se=1.00:0.78:0.50:2.54로 주어진 실험조건에서 비교적 최적치에 근접하는 조성비를 나타냄을 알 수 있다. 여기서, 전극인 몰리브덴도 동시에 측정됨을 알 수 있다. 기질 물질인 Mo이 7.40%로 나타난다는 것은 합성한 시료가 박막인데 프로브를 사용한 X-ray 빔이 투과할 정도이므로 막이 균일하지 않거나 전반적으로 얇다는 것 또는 불균일 한 얇은 막이라는 것을 보여준다.

도 2는 실시예1의 예비 CIGS 박막(a)과 CIGS 박막(b)에 대한 XRD 분석 데이터를 나타낸 그래프이다. 여기서, 예비 CIGS 박막은 전착은 수행하였으나, 열처리는 하지 않은 CIGS 박막을 의미한다. CIGS 박막은 열처리까지 완료된 CIGS 박막을 의미한다.

도 2를 참조하면, 실시예1의 예비 CIGS 박막의 2θ값이 40.1, 72.3, 그리고 88.6도에서 각각 Mo(110), (211), 그리고 (220)의 피크가 나타났고, 동시에 2θ값이 28도를 중심으로 한 폭이 넓고 약한 CIS의 (112) 피크가 관찰되었다. 따라서, 전착에 의해서도 입자 크기가 수 나노의 미세한 CIS 결정이 생성되는 것을 알 수 있다.

실시예1의 CIGS 박막에서는 CIS 칼코파이라이트의 (112), (220) 면의 회절피크, 그리고 2θ값 45도 부근에서 CIS의 흔적이 관찰되었다. CIS(112)의 경우 XRD 패턴이 매우 샤프하고 세기(intensity)가 커진 것을 보면, 250℃의 열처리에 의해서 칼코파이라이트의 결정이 커지면서 결정화가 상당히 진행되는 것을 알 수 있다.

즉, 본 발명에 따르면, 상온, 상압의 전착법만으로도 미세한 CIS 박막이 생성되기 때문에, 전착에 의한 방법으로 제조된 CIGS 박막의 경우, 일반적으로 스퍼터링법에서 요구되는 500℃ 이상의 열처리 온도보다 더 낮은 온도에서 결정화를 이룰 수 있다는 것을 예측할 수 있다.

도 3은 실시예1의 CIGS 박막에 대한 SEM을 나타낸 것이다. 표 4는 실시예1의 CIGS 박막에 대한 EDS 데이터이다. 도 4는 실시예1의 CIGS 박막의 EDS 데이터를 나타낸 그래프이다.

표 4

[0060]

	Atomic %
Se	46.37
In	28.36
Cu	13.0
Ga	12.27
Totals	100

[0061]

도 4 및 표 4에서는 원자비인 Ga/(In+Ga)가 0.3에 도달하였음을 보여준다. 따라서 도 3, 도 4 및 표 4를 통하여 결정성과 조성비가 바람직한 CIGS 박막이 생성 되었음을 알 수 있다.

[0062]

도 5는 비교예1의 CIGS 박막의 표면을 나타낸 SEM과 EDS 데이터이다. 여기서, 비교예1에서는 실리콘 웨이퍼를 기관전극으로 사용하였다. 비교예1의 CIGS 박막의 열처리 전후의 원자량을 하기 표 5에 나타내었다.

표 5

[0063]

	열처리 전	열처리 후
	원자량(at%)	원자량(at%)
Si	47.062	66.112
Se	32.038	0
Cu	7.872	1.526
O	6.782	29.362
In	5.858	1.942
Ga	0.282	0.572
S	0.136	0.402

[0064]

표 5를 참조하면, 열처리 후에 CIGS 박막에 Se가 잔존하지 않는다는 것을 알 수 있다. 따라서, 비교예1의 경우 본 발명과 달리 Se 보충을 위한 별도의 공정이 필요함을 알 수 있다.

[0065]

도 6은 비교예2의 CIGS 박막의 표면을 나타낸 SEM과 EDS 데이터이다. 표 6은 비교예2의 CIGS 박막의 한 위치 “스펙트럼 4”에 대한 EDS 데이터를 수치로 나타내었다. 그리고, 비교예2의 CIGS 박막에 대한 평균 EDS 데이터의 수치 값은 표 7에 나타내었다.

표 6

[0066]

	Approximate Concentration	Intensity Correlation	Weight %	Weight % Sigma	Atomic %
Se	1.35	0.5028	48.03	0.08	50.80
In	1.63	0.9190	31.65	0.07	23.02
Cu	0.93	1.0496	15.82	0.07	20.79
Ga	0.27	1.0730	4.50	0.09	5.38
Totals			100.00		

[0067]

표 7은 원자비가 Ga/(Ga+In) = 0.27로 바람직한 조성을 보여 준다. 그러나 비교예2는 buffer와 SDS를 포함하므로 실시예1에 비하여 상대적으로 비경제적이다.

[0068]

표 7은 비교예2, 3, 4의 CIGS 박막의 열처리 전후의 조성변화를 나타낸 표이다. 표 7에서 각 원자의 단위는 atomic percent이다.

표 7

[0069]

	비교예2		비교예3		비교예4	
	열처리 전	열처리 후	열처리 전	열처리 후	열처리 전	열처리 후

Se	59	48	59	52	58	58
In	21	24	23	24	21	21
Cu	13	19	12	16	14	15
Ga	7	9	6	8	7	6
총합	100	100	100	100	100	100

[0070] 도 7은 비교예5의 CIGS 박막의 표면을 나타낸 SEM과 EDS 데이터이다. 표 8은 비교예5의 CIGS 박막의 위치 “스펙트럼 3”에 대한 EDS 데이터를 수치로 나타내었다.

표 8

[0071]

	Approximate Concentration	Intensity Correlation	Weight %	Weight % Sigma	Atomic %
S	0.14	0.7190	0.19	0.01	30.87
Se	0.20	0.4653	0.43	0.02	28.13
Ga	0.23	1.0410	0.22	0.04	16.71
In	0.30	0.8684	0.35	0.03	15.60
Cu	0.11	1.0382	0.11	0.03	8.69
Totals			1.29		

[0072] 도 7 및 표 8은 비교예5가 buffer와 SDS가 첨가된 용액이지만, 용액 중의 Cu:In:Ga:Se의 조성이 1:2:2:5인 경우 Ga/(Ga+In)= 0.5인 박막이 생성됨을 보여준다. 따라서, 바람직한 원자비의 CIGS 박막을 전착법으로 생성하기 위해서 buffer 나 SDS의 첨가보다 전해질 용액 중 각 이온의 조성비가 보다 중요함을 보여주었다. 밴드갭이 우수하지 못하여, 태양전지의 광흡수층으로 사용하기에는 무리가 있다.

[0073] 도 8은 비교예6의 CIGS 박막의 표면을 나타낸 SEM과 EDS 데이터이다. 표 9는 비교예6의 CIGS 박막의 EDS 데이터를 수치로 나타내었다.

표 9

[0074]

	Approximate Concentration	Intensity Correlation	Weight %	Weight % Sigma	Atomic %
Se	0.98	0.4755	2.07	0.04	43.00
In	0.98	0.8881	1.10	0.05	15.77
Ga	0.70	1.0615	0.66	0.08	15.52
Cu	0.58	1.0577	0.55	0.04	14.22
S	0.15	0.6746	0.22	0.02	11.50
Totals			4.61		

[0075] 도 8 및 표 9는 비교예6에 대한 SEM과 EDS 데이터로 buffer와 SDS가 첨가되지 아니한 용액에 대한 결과이며 용액 중의 Cu:In:Ga:Se의 조성이 1:2:2:5인 경우이다. 표 9는 Ga/(Ga+In)= 0.5인 박막이 생성됨을 보여주어 Ga 비가 비교예5의 결과와 유사하였다. 표 8과 표 9를 비교하면, 표 8에 S가 더 많이 발견되어 비교예5 즉 SDS가 첨가된 경우 황이 많이 함유된 예비 CIGS 박막이 형성됨을 보여 준다. 따라서 첨가제를 넣는 것이 바람직하지 않다.

[0076] 또한, 표 3과 표 9를 비교하면, Ga의 비율이 용액 중의 Cu:In:Ga:Se의 조성비에 민감하게 변화함을 보여준다. 실시예1보다 비교예6이 용액중 Ga의 원자비는 상대적으로 작지만 생성된 예비 CIGS 박막의 조성은 실시예1보다 비교예6이 Ga의 원자비가 더 크다. 이는 CIGS계처럼 다성분계의 경우 나타나는 전극반응 속도론적 특성에 기인하는 것으로 보여진다.

[0077] 표 10는 비교예5 및 비교예6의 CIGS 박막의 조성을 비교한 것이다.

표 10

[0078]

	Cu	In	Ga	Se	S
비교예5	10.86	14.31	11.79	26.16	36.88
비교예6	15.2	15.88	14.92	44.36	9.64

[0079]

도 9는 비교예7의 CIGS 박막의 표면을 나타낸 SEM과 EDS 데이터이다. 표 11은 비교예7의 CIGS 박막의 EDS 데이터를 수치로 나타내었다.

표 11

[0080]

	Approximate Concentration	Intensity Correlation	Weight %	Weight % Sigma	Atomic %
O	3.72	0.3947	20.63	0.28	58.96
Mo	12.71	0.7445	37.32	0.33	17.79
Se	5.37	0.5464	21.46	0.22	12.43
In	3.95	0.7671	11.26	0.24	4.48
Ga	2.66	1.0082	5.77	0.38	3.78
Cu	1.60	0.9816	3.55	0.22	2.56
Totals			100.00		

[0081]

표 11을 보면, 산소가 다량 발견된다. 용액 조성이 동일한 비교예5와 비교예7에 대한 EDS 데이터인 표 8과 표 11을 비교하면 표 8에서는 상당한 양의 S가 발견되는 데 반하여 표 11에서는 다량의 O가 발견된다. 이는 비교예5와 비교예7에서 적용한 전위가 -0.91과 -0.90 V로 다른 것에 기인하는 것으로 해석된다. 그리고, 용액 조성보다 인가하는 전위가 Mo 전극 표면에 생성되는 예비 CIGS박막의 조성에 더 큰 영향을 주는 실험 인자임을 알려준다. 비교예5와 다르게 비교예7의 경우 생성된 예비 CIGS 박막에서 S가 전혀 발견되지 않는 사실 역시 용액 중 SDS 존재와 무관하게 인가하는 전위의 조절에 따라 생성되는 박막의 조성이 변할 수 있음을 보여준다고 할 수 있다.

[0082]

도 10은 비교예8의 CIGS 박막의 표면을 나타낸 SEM과 EDS 데이터이다. 표 12는 비교예8의 CIGS 박막의 EDS 데이터를 수치로 나타내었다.

표 12

[0083]

	Approximate Concentration	Intensity Correlation	Weight %	Weight % Sigma	Atomic %
O	4.06	0.4039	15.23	0.34	49.31
Se	12.85	0.5746	33.84	0.33	22.19
Mo	12.82	0.6862	28.28	0.37	15.26
In	7.04	0.7924	13.45	0.30	6.06
Cu	3.10	0.9992	4.69	0.27	3.82
Ga	3.06	1.0287	4.51	0.40	3.35
Totals			100.00		

[0084]

표 12는 표 11의 경우처럼 산소가 다량 발견되었다. 이는 인가하는 전위가 두 경우 동일하다는 사실에 기인하는 것으로 해석된다. O는 산소분자의 환원이나 수산화 이온의 환원으로 인하여 예비 CIGS 박막의 생성시에 Cu 또는 In 또는 Ga 또는 Se의 산화물이 생성된 것으로 보여진다. 따라서, 바람직하지 않다.

[0085]

도 11은 비교예9의 CIGS 박막의 표면을 나타낸 SEM과 EDS 데이터이다. 표 13은 비교예9의 CIGS 박막의 EDS 데이터를 수치로 나타내었다.

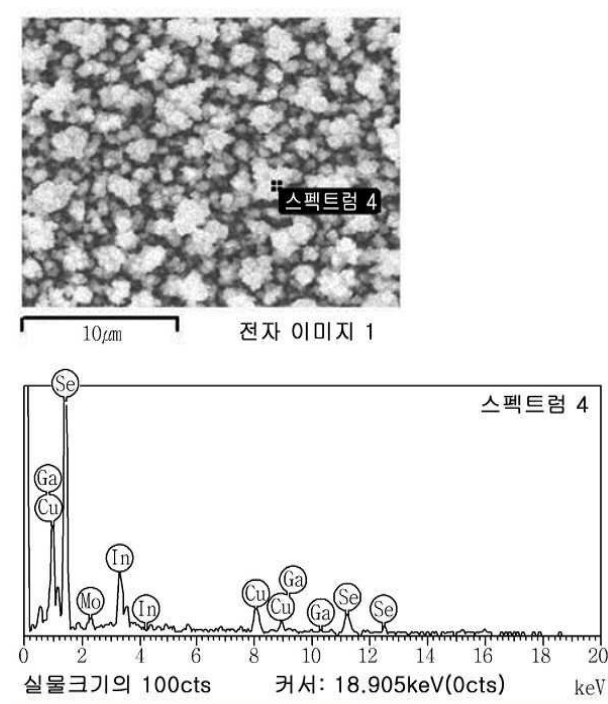
표 13

	Approximate	Intensity	Weight %	Weight %	Atomic %
	Concentration	Correlation		Sigma	
Se	7.29	0.5912	35.95	0.26	39.88
Mo	9.54	0.6989	39.82	0.30	36.35
In	3.90	0.7638	14.89	0.25	11.36
Cu	1.98	1.0503	5.49	0.24	7.57
Ga	1.44	1.0903	3.85	0.35	4.84
Totals			100.00		

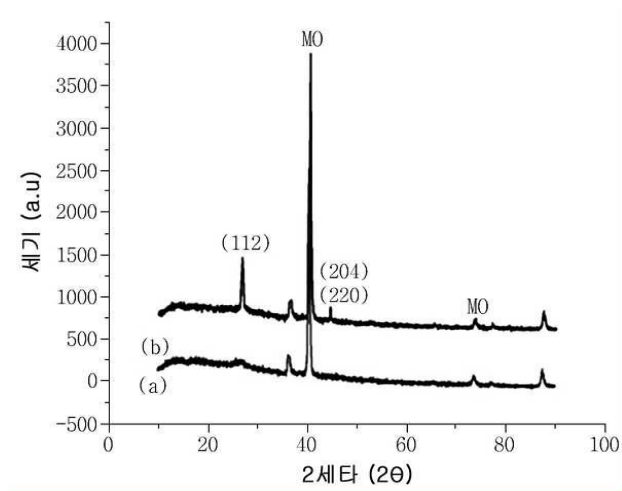
표 13은 산소나 황 원소가 발견되지 아니함을 보여준다. 다른 비교예와 크게 다른 것은 기관 전극인 Mo원소가 다량 발견되었다는 것이다. 이는 첨가제가 예비 CIGS 박막 형성에 큰 영향을 주지 못함을 보여주는 증거로 해석된다. 비교예7과 다르게 비교예9에서는 -0.90 V를 인가하였음에도 불구하고 0가 발견되지 않았다. 이는 buffer가 단순히 용액의 pH 조절 역할만 하는 것이 아니고 전극반응 속도에 영향을 주는 등 다른 역할을 할 수 있음을 보여주는 증거로 해석된다.

도면

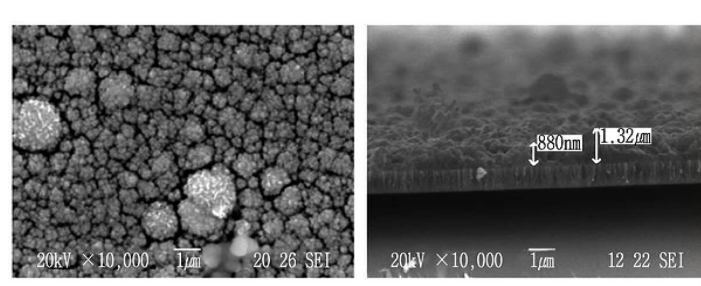
도면1



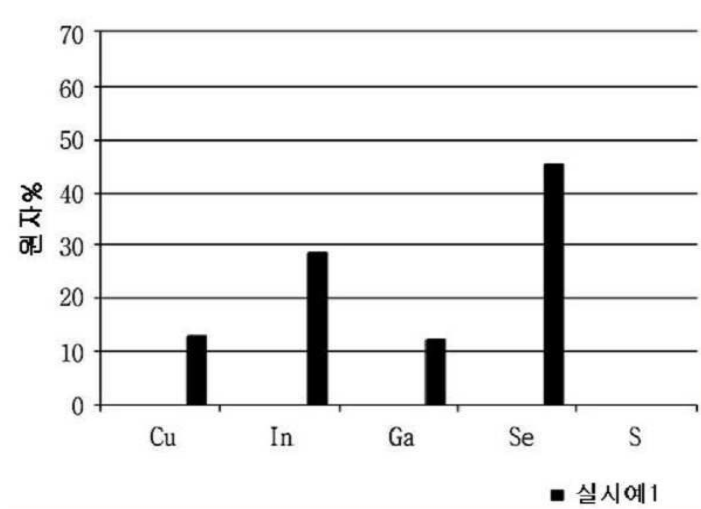
도면2



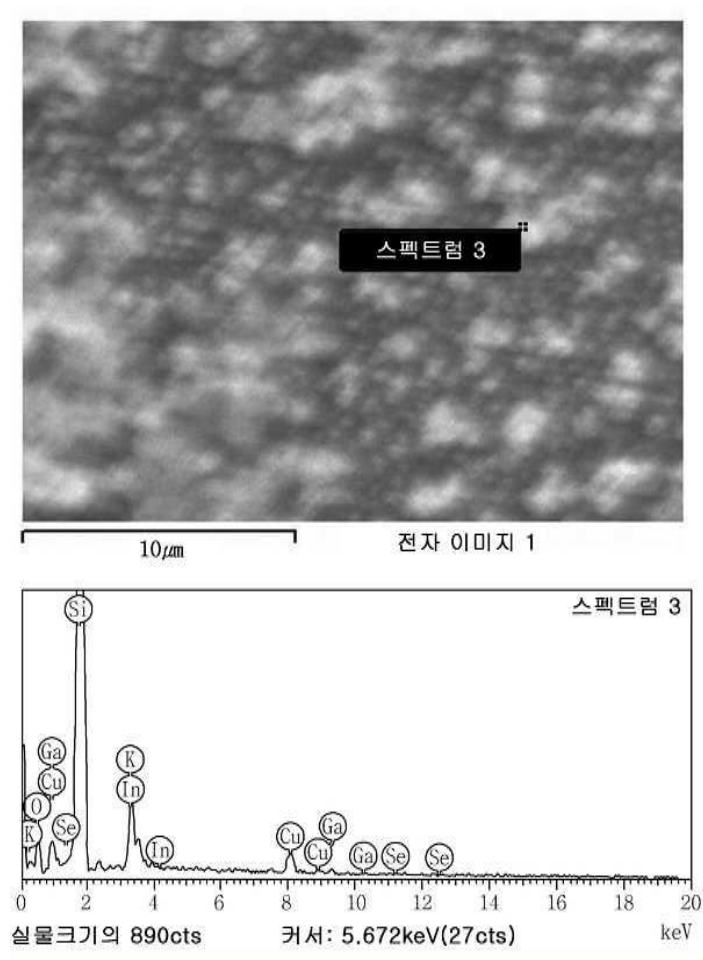
도면3



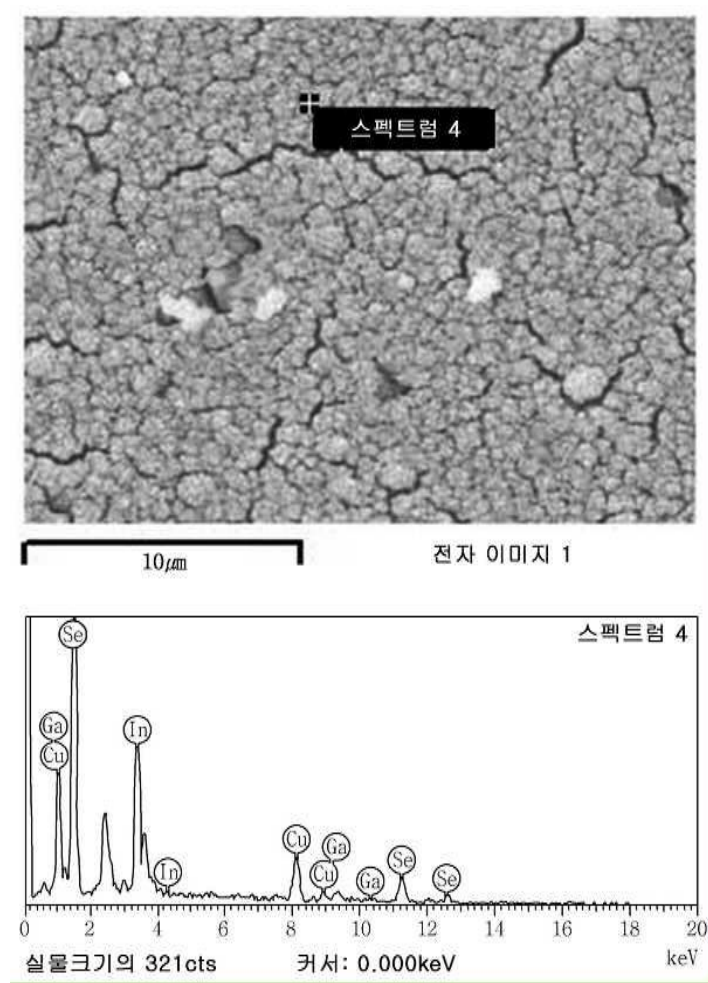
도면4



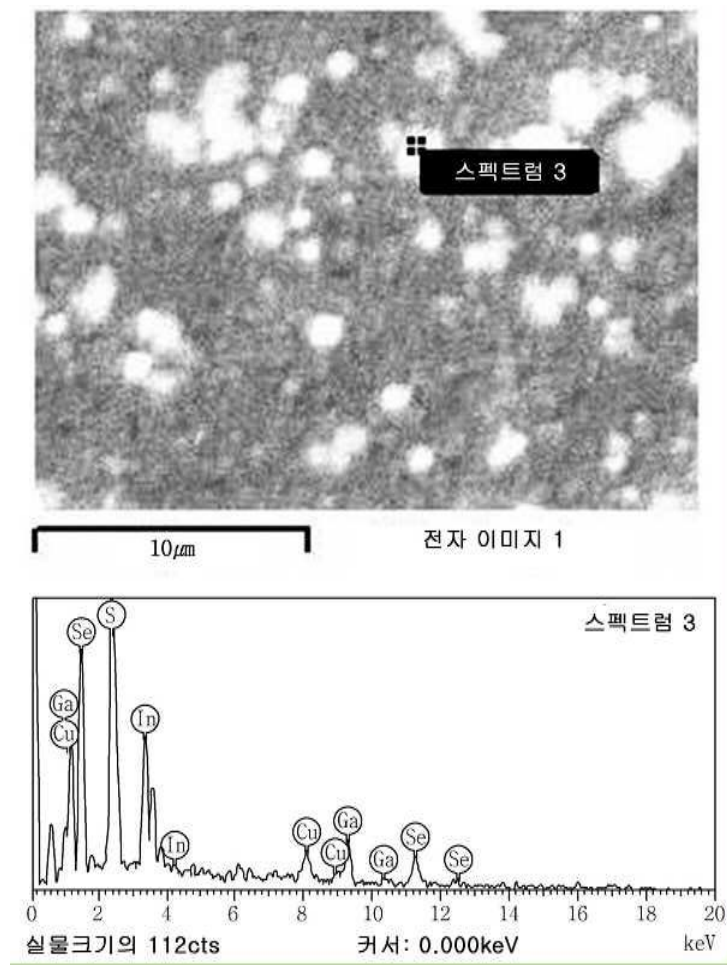
도면5



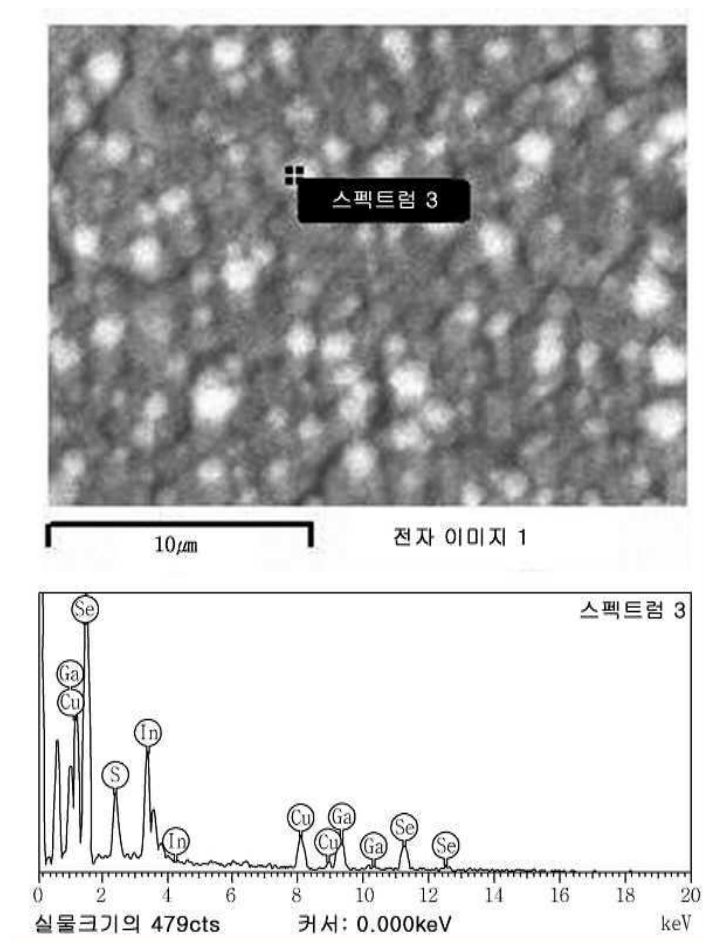
도면6



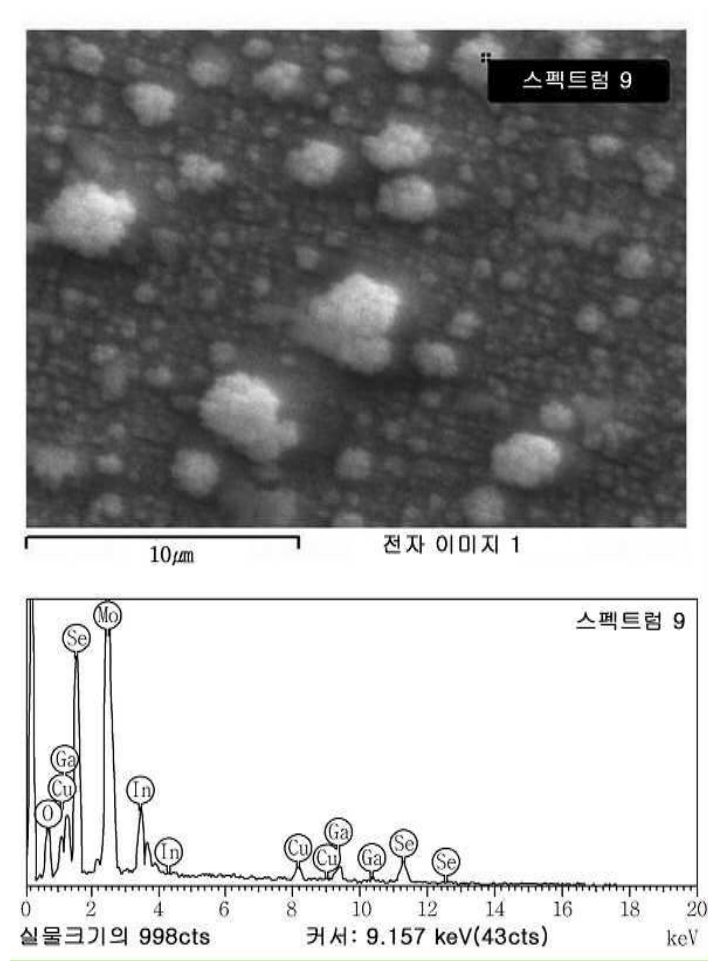
도면7



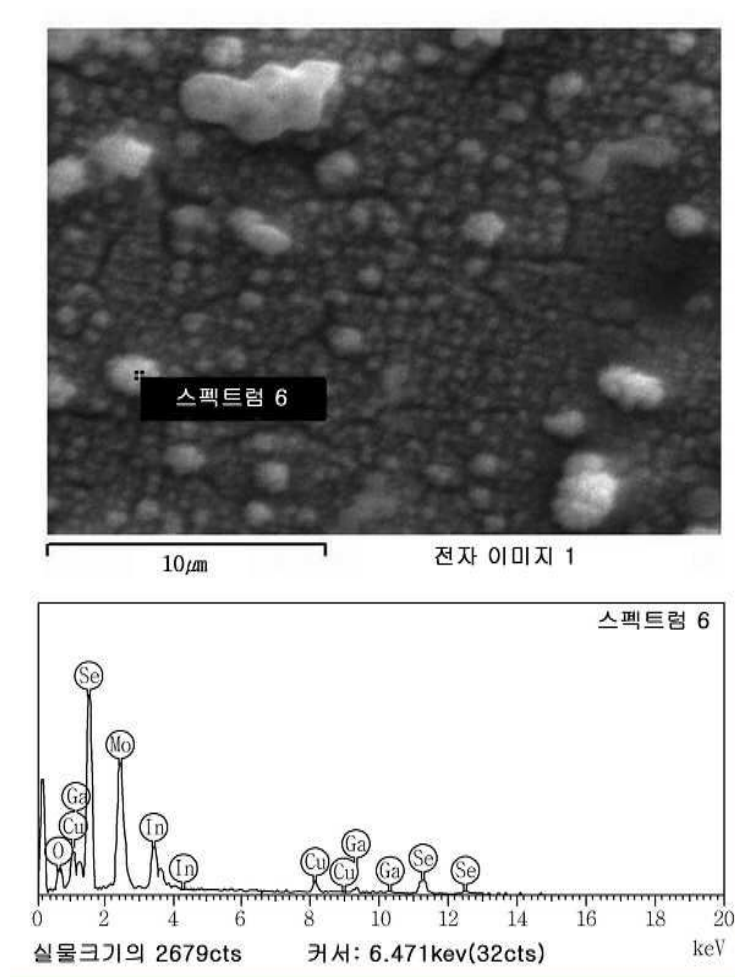
도면8



도면9



도면10



도면11

