

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2012년 8월 2일 (02.08.2012)



(10) 국제공개번호
WO 2012/102481 A2

- (51) 국제특허분류:
H01L 31/042 (2006.01) H01L 31/18 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2011/009644
- (22) 국제출원일: 2011년 12월 15일 (15.12.2011)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2011-0007118 2011년 1월 25일 (25.01.2011) KR
- (71) 출원인 (US 을(를) 제외한 모든 지정국에 대하여): 연세대학교 산학협력단 (INDUSTRY-ACADEMIC CO-OPERATION FOUNDATION, YONSEI UNIVERSITY) [KR/KR]; 서울 서대문구 신촌동 134 연세대학교, 120-749 Seoul (KR).
- (72) 발명자: 겸
- (75) 발명자/출원인 (US 에 한하여): 명재민 (MYOUNG, Jae Min) [KR/KR]; 경기도 고양시 일신동구 마두동 783 강촌 한신 아파트 207-1202, 410-350 Gyeonggi-do (KR). 신범기 (SHIN, Beom Ki) [KR/KR]; 서울시 서대문구 신촌동 134 연세대학교 공과대학 제 2 공학관 B131, 120-749 Seoul (KR). 이태일 (LEE, Tae Il) [KR/KR]; 서울시 영등포구 신길 5 동 403-8 호 2 층, 150-850 Seoul (KR).

(74) 대리인: 이채형 (LEE Chae-Hyung); 서울시 강남구 논현 2 동 115-22 번지 성암빌딩 501 호 Neo 국제특허법률사무소, 135-733 Seoul (KR).

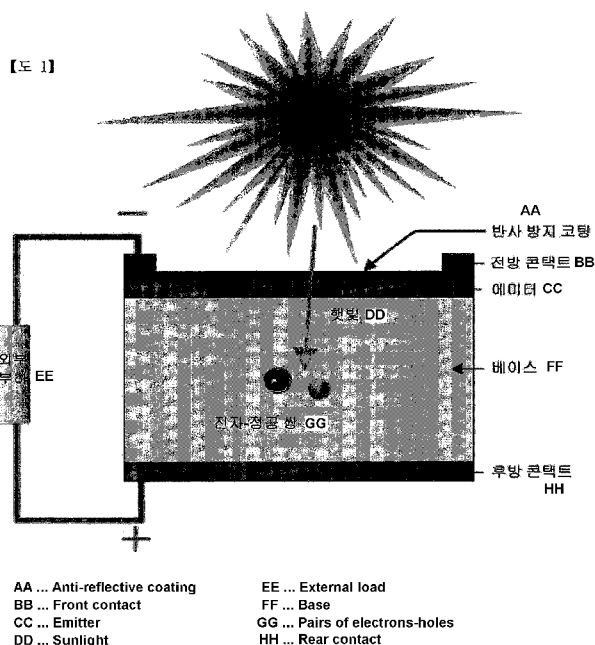
(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[다음 쪽 계속]

(54) Title: METHOD FOR MANUFACTURING ANTI-REFLECTIVE COATING FOR SOLAR CELL HAVING MOTH-EYE STRUCTURE AND SOLAR CELL INCLUDING SAME

(54) 발명의 명칭: 나방눈 구조를 갖는 태양전지용 반사방지 코팅 제조 방법 및 그 코팅을 포함 하는 태양전지



(57) Abstract: Provided is a method for forming an anti-reflective coating for a CIS-based solar cell including: a substrate; a lower electrode layer formed on the substrate; a photo-reacting layer which is formed on the lower electrode layer and is formed with CIS-based materials; a buffer layer formed on the photo-reacting layer; a ZnO layer which is formed on the buffer layer to perform a role of a window; and an upper electrode layer formed on the ZnO layer. The method for forming the anti-reflective coating for the CIS-based solar cell includes the steps of: vertically dipping the solar cell inside a reaction chamber containing a reactive compound which reacts with the upper electrode layer; sealing and heating the reaction chamber to cause a hydrothermal reaction; and forming the anti-reflective coating by growing a nano-rod of a moth-eye structure on the upper electrode layer in a bottom-up manner.

(57) 요약서: 본 발명에 따라서 기판과, 상기 기판 상에 형성된 하부 전극층과, 상기 하부 전극층 상에 형성된 CIS 계 재료로 이루어진 광반응층과, 상기 광반응층 상에 형성된 버퍼층과, 상기 버퍼층 상에 형성되어 윈도우 역할을 하는 ZnO 층과, 상기 ZnO 층상에 형성된 상부 전극층을 포함하는 CIS 계 태양전지용 반사 방지 코팅을 형성하는 방법이 제공된다. 상기 방법은 상기 상부 전극층과 반응하는 반응 화합물을 담고 있는 반응 챔버 내에 상기 태양전지를 수직 방향으로 침지시킨 후, 상기 반응

챔버를 밀봉하고 가열하여 하이드로써멀 반응을 일으켜, 상기 상부 전극층 상에 바텀-업 (bottom-up) 방식으로 나방눈 구조의 나노로드를 성장시켜 반사 방지 코팅을 형성하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.



공개:

- 국제조사보고서 없이 공개하며 보고서 접수 후 이를 별도 공개함 (규칙 48.2(g))

【명세서】

【발명의 명칭】

나방눈 구조를 갖는 태양전지용 반사방지 코팅 제조 방법 및 그 코팅을 포함하는 태양전지

【기술분야】

본 발명은 태양전지용 반사방지(antireflective; AR) 코팅 제조 방법에 관한 것으로서, 보다 구체적으로는 표면 반사를 방지할 수 있는 나방눈(moth-eye) 구조를 갖는 태양전지용 반사방지 코팅 제조 방법 및 그 코팅을 포함하는 태양전지에 관한 것이다.

【배경기술】

태양전지는 태양으로부터 얻어지는 광자를 흡수함으로써 전기 에너지를 생성하는 소자이다. 도 1에 공지의 태양전지의 구조가 개략적으로 도시되어 있다. 전형적인 태양전지 토폴로지(topology)인 p-n 다이오드 또는 Schottky 다이오드와 같은 2단자 접합 소자에 있어서, 전력은 다음과 같이 생성된다. 즉 광자가 전자-정공쌍(excitons)을 생성하는데, 이들은 소자의 양 끝을 향해 자발적으로 분리되어야 한다. 상기 엑시톤을 생성하기 전에, 광자는 늘 공기(굴절률 $n=1$)와 소자의 윈도우층(window layer)($n>1$) 사이의 계면에서 차단되는데, 왜냐하면 상기 두 층 사이의 굴절률 차이 때문이다. 표면 반사라 불리는 광자의 차단 현상은 태양광 수집시 잘 알려진 광 손실 인자 중 하나이다.

이러한 표면 반사를 줄이기 위하여, 도 1에 도시한 바와 같이, 반사 방지 코팅을 형성하고 있다. 한편, 중간 굴절률의 박막 증착, 마이크로 텍스처링, 금속 나노입자에 의한 표면 플라즈모닉 산란(surface plasmonic scattering) 유도 등, 태양 전지 표면에서의 광 반사를 감소시키기 위한 여러 전략들이 제안되었다. 1967년에, Bernard는 원뿔형 융기(conical protuberances)를 균일하게 배열한 나방 각막(moth cornea)을 발견하였는데, 이 구조는 전체 태양 복사 스펙트럼에 대하여 표면 반사를 방지하는 궁극적인 해결책인 것으로 제안되었다. 각막 니플 구조(corneal nipple)의 광학적 작용은 패시(facet) 렌즈 표면의 반사율을 감소시킬 뿐만 아니라, 광 민감도를 증대시킨다. 니플 구조의 높이는 니플 폭의 역할보다 더 본질적인 요인이라는 것이 입증되었고, 니플 구조의 상단 폭은 반사율을 감소시킬 때 바닥 폭보다 더 효과적이라는 것이 입증되었다.

최근, 태양 전지 상에 대면적의 나방눈 구조를 갖는 반사방지 구조를 실현하기 위한 방법으로, 포토리소그래피, 나노임프린팅 리소그래피, 나노레이저-간섭 리소그래피와 같은 탑-다운(top-down) 기법 기반의 프로세스가 보고되었다. 그러나, 이들 탑-다운 프로세스 중 그 어느 것도, 기재의 표면을 평탄화하지 않는다면, 성공적이지 못한데, 왜냐하면 광반응층(photoreactive layer)과 같은 리소그래피 매질을 평탄화하지 않은 표면에 코팅하는 것은 어렵기 때문이다. 박막 태양전지용으로 잠재적인 재료로서 CuInGaSe_2 (CIGS), α -Si, CdTe가 있다. 이들 중, CIGS 태양전지가 그 우수한 광 흡수율 때문에 가장 높은 변환 효율(최대 약 20%)을 달성하였다. CIGS 태양전지의 높은 효율을 달성하고자 할 때 CIGS 층(광활성층)의 그레인 크기의 확대가 중요한데, 왜냐하면 입계 면적을 감소시키면 전자와 정공의 입계 재결합(recombination)을 감소시키기 때문이다. 그러나, 불행하게도, CIGS 층의 그레인 크기가 증가함에 따라, 그 표면 거칠기 조건은 탑-다운 프로세스를 수행하는 것을 악화시킨다. 따라서, 나방눈의 반사 방지 코팅 구조를 CIGS 태양전지에 적용한 보고가 없다.

【발명의 상세한 설명】

【기술적 과제】

본 발명은 상기한 종래 기술에서 나타나는 문제점을 해결하기 위한 것으로서, 그 한 가지 목적은 탑-다운 방식이 아니라 바텀-업(bottom-up) 방식을 이용하여 태양전지에 나방눈 구조의 반사 방지 코팅을 형성하는 방법 및 그 반사 방지 코팅을 포함하는 태양전지를 제공하는 것이다.

본 발명의 다른 목적은 본질적으로 평탄화하지 않은 표면에 대해 탑-다운 방식으로 나방눈 반사 방지 코팅 구조를 형성할 수 없는 종래 기술 대신에, 표면 형상에 구애받는 일 없이 높은 투과도 및 낮은 반사도를 갖는 나방눈 구조의 반사 방지 코팅을 태양전지에 형성하는 방법 및 그 코팅을 포함하는 태양전지, 구체적으로 CIGS 태양전지를 제공하는 것이다.

본 발명의 또 다른 목적은 대면적 증착이 가능하고 또 저온 공정을 이용하여 저렴하게 나방눈 구조의 반사 방지 코팅을 태양전지에 형성하는 방법 및 그 코팅을 포함하는 CIGS 태양전지를 제공하는 것이다.

【기술적 해결방법】

상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명에 따라서 기판과, 상기 기판 상에 형성된 하부 전극층과, 상기 하부 전극층 상에 형성된 CIS계 재료로 이루어진 광반응

층과, 상기 광반응층 상에 형성된 버퍼층과, 상기 버퍼층 상에 형성되어 윈도우 역할을 하는 ZnO 층과, 상기 ZnO 층 상에 형성된 상부 전극층을 포함하는 CIS계 태양 전지용 반사 방지 코팅을 형성하는 방법이 제공된다. 상기 방법은 상기 상부 전극층과 반응하는 반응 화합물을 담고 있는 반응 챔버 내에 상기 태양전지를 수직 방향으로 침지시킨 후, 상기 반응 챔버를 밀봉하고 가열하여 하이드로써멀 반응을 일으켜, 상기 상부 전극층 상에 바텀-업(bottom-up) 방식으로 나방눈 구조의 나노로드를 성장시켜 반사 방지 코팅을 형성하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.

한 가지 실시예에 있어서, 상기 상부전극층은 상기 나노로드의 시드층(seed layer) 역할을 할 수 있다.

한 가지 실시예에 있어서, 상기 상부 전극층은 알루미늄이 도핑된 ZnO(AZO)으로 이루어지고, 상기 반응 화합물은 징크 니트레이트 헥사하이드레이트($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)와 헥사메틸렌테트라민($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$)을 수용액 중에서 혼합하여 제조할 수 있다.

한 가지 실시예에 있어서, 상기 하이드로써멀 반응 중에 수용액에서 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 의 침전물이 형성되고, 이 침전물로부터 생성되는 ZnO 나노입자들이 상기 시드층 상에 쌓이면서 확산하여 ZnO 나노로드가 성장할 수 있다.

한 가지 실시예에 있어서, 상기 하이드로써멀 반응 수행시 반응 시간을 조절하여, 상기 나방눈 구조의 나노로드의 침단부 형태를 조절할 수 있다.

한 가지 실시예에 있어서, 상기 하이드로써멀 반응의 시간을 대략 1.5시간으로 제어하여, 침단부가 원뿔형인 나노로드를 성장시킬 수 있다.

한 가지 실시예에 있어서, 상기 하이드로써멀 반응의 시간을 대략 3시간으로 제어하여, 침단부가 평탄한 나노로드를 성장시킬 수 있다.

본 발명의 다른 양태에 따라서, CIS계 태양전지가 제공되는데, 상기 태양전지는 기판과, 상기 기판 상에 형성된 하부 전극층과, 상기 하부 전극층 상에 형성된 CIS계 재료로 이루어진 광반응층과, 상기 광반응층 상에 형성된 버퍼층과, 상기 버

퍼층 상에 형성되어 윈도우 역할을 하는 ZnO 층과, 상기 ZnO 층 상에 형성된 상부 전극층과, 상기 상부 전극층의 표면으로부터 바텀-업(bottom-up) 형태로 성장되어 나방눈 구조를 갖는 나노로드에 의해 이루어지는 반사 방지 코팅을 포함하는 것을 특징으로 한다.

한 가지 실시예에 있어서, 상기 상부 전극층의 표면은 평탄하지 않은 표면 형태를 갖고 있다.

한 가지 실시예에 있어서, 상기 상부 전극층은 알루미늄이 도핑된 징크 옥사이드(AZO)로 이루어져 있을 수 있다.

한 가지 실시예에 있어서, 상기 나방눈 구조의 나노로드는 원뿔형의 첨단부를 갖고 있을 수 있다.

한 가지 실시예에 있어서, 상기 나방눈 구조의 나노로드는 평탄한 첨단부를 갖고 있을 수 있다.

【유리한 효과】

본 발명에 따르면, 종래 기술과 달리 바텀-업 방식을 이용하여 태양전지의 상부 전극층에 그 표면 형태에 상관 없이 나방눈 구조의 반사방지 코팅층을 형성할 수 있어, 반사율을 크게 감소시킬 수 있다.

【도면의 간단한 설명】

도 1은 종래의 일반적인 태양전지의 구조를 개략적으로 보여주는 도면이다.

도 2는 본 발명의 한 가지 실시예에 따른 CIGS 태양전지의 단면 구조를 보여주는 현미경 사진과, 상부 전극층의 표면 형태 및 그 표면에 본 발명에 따라 나방눈 구조의 ZnO 나노로드를 바텀-업 방식으로 성장시킨 것을 모식적으로 보여준다.

도 3은 본 발명의 한 가지 실시예에 따라 CIGS 태양전지의 상부 전극층에 하이드로써멀 반응을 이용하여 ZnO 나노로드를 성장시키는 것을 모식적으로 보여주는 도면이다.

도 4는 CIGS 태양전지의 AZO 표면 형태 및 본 발명의 한 가지 실시예에 따라 그 표면에 ZnO 나노로드를 성장시킨 현미경 사진으로서, 반응 시간을 조절하여 나노로드의 첨단부의 형태를 제어할 수 있음을 보여준다.

도 5는 순수 CIGS 태양전지 및 본 발명의 실시예에 따라 평탄형 및 원뿔형

ZnO 나노로드 구조의 반사방지 코팅층이 형성된 CIGS 태양전지의 반사율을 보여주는 그래프이다.

도 6은 순수 CIGS 태양전지와 본 발명의 실시예에 따라 평탄형 및 원뿔형 ZnO 나노로드 구조의 반사방지 코팅층이 형성된 CIGS 태양전지의 굴절률 프로파일을 보여주는 그래프이다.

도 7은 순수 CIGS 태양전지와 본 발명의 실시예에 따라 평탄형 및 원뿔형 ZnO 나노로드 구조의 반사방지 코팅층이 형성된 CIGS 태양전지의 J-V 곡선이다.

【발명을 실시하기 위한 최선의 형태】

이하에서는 첨부 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시예를 설명한다. 이하의 설명에 있어서, 당업계에 이미 널리 알려진 기술적 구성, 용어 등의 설명은 생략한다. 특히 CIGS 태양전지의 일반적인 구조, 그 동작 등은 이미 널리 알려져 있으므로, 그 설명을 생략한다. 이러한 설명을 생략하더라도, 당업자라면 이하의 설명을 통해 본 발명의 특징적 구성을 쉽게 이해할 수 있을 것이다.

도 2(a)에 도시한 바와 같이, 본 발명의 한 가지 실시예에 따른 CIGS 태양전지는 소다-라임 유리 기판 상에 Al 도핑된 ZnO(AZO)/i-ZnO/CdS/CIGS/Mo의 다층 구조를 갖고 있다. 이중층으로 된(40 nm/460 nm) Mo 전극(하부 전극층)은 직류 마그네트론 스퍼터링 시스템에 의해 증착하였다. CIGS 층은 하향 동시증발 기법(downward co-evaporation technique)을 이용하여 형성하였다. 즉 Cu, Ga, In, Se 가스를 하향 분사하여 CIGS 결정질 박막을 형성하였고, 그 증착 프로세스 중에 유리를 550℃에서 유지하였다. 증발 소스는 선형 타입의 소스이기 때문에, 유리를 직선 이동시켜 CIGS 층을 형성하였다. CIGS 층의 두께는 1700 nm이었고, Cu:In:Ga:Se의 조성비는 X-선 형광 분석에 의해 24:17:7:52(%)인 것으로 측정되었다. CdS 층(버퍼층)은 화학적 표면 증착 기법을 이용하여 증착하였다. 즉 CdS 습식 프로세스를 두 번 수행하여, 80 nm의 두께를 얻었고, 유리를 그 프로세스 중에 70℃로 가열하였다. i-ZnO 층은 RF 마그네트론 스퍼터를 이용하여 증착하였고, 그 두께는 100 nm이었다. AZO 층(상부 전극층)은 DC 마그네트론 스퍼터를 이용하여 증착하였으며, 그 두께는 800 nm 이었다.

도 2에 도시한 바와 같이, CIGS 태양전지의 외곽층인 AZO 층의 미세구조는 그 표면이 평탄한 것이 아니라 거칠게 되어 있다. 따라서, 종래 기술에서 설명한

바와 같이, 리소그래피 공정 등을 이용하는 탑-다운 방식으로는 AZO 층에 반사 방지 효과가 우수한 나방 눈 구조의 반사 방지 코팅을 형성할 수가 없다.

이와 관련하여, 본 발명자는 상기와 같은 CIGS 태양전지의 상단 표면에 나방 눈 구조를 달성하기 위하여, 이하에서 상세하게 설명하는 바와 같이 하이드로써멀 방법(hydrothermal method)을 이용하여 ZnO 나노로드를 성장시켰다. ZnO 나노로드의 나방 눈 모방 형태는 원뿔형 구조이기는 하였지만, AR의 명확한 특징을 원뿔형 ZnO 나노로드와 구별하기 위하여 평탄한 나노로드도 제조하였다(상세한 것은 후술한다). CIGS 층의 마이크로 크기의 그레인에 의해 유도된 거친 AZO 필름 상의 개략적인 ZnO 나노로드 단면을 도 2(b)에 나타내었다.

일반적으로, 회절 및 산란 손실 없이, 최대의 투과율 및 최소의 반사율을 위한 효과적인 반사 방지(AR) 구조를 달성하기 위하여, 다음의 조건들이 충족되어야 한다.

(1) ZnO 나노로드의 원뿔형 영역은 가장 긴 동작 파장(λ)의 적어도 40%에 해당하는 높이(h)를 가져야 한다($h \geq 0.4\lambda$).

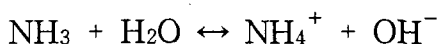
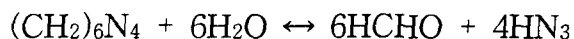
(2) ZnO 나노로드의 중심-대-중심 간격(Λ)은 가장 짧은 동작 파장을 재료의 굴절률(n)로 나눈 것보다 작아야 한다($\Lambda < \lambda/n$).

(3) 원뿔형 용기를 갖고 있는 굴절률이 큰 재료를 사용하는 경우, 비선형적으로 증대하는 굴절률을 나타내야 한다. 반대로, 굴절률이 작은 재료를 사용하는 경우, 굴절률은 선형으로 증가하여야 한다.

CIGS 태양전지의 AR 코팅을 위한 ZnO 나노로드의 형태를 설계하기 위해, 상기 범주를 고려하였다. 본 발명자는 먼저 도 3에 개략적으로 나타낸 바와 같이, 순수 CIGS 태양전지 상단층, 즉 AZO 막을 시드층으로 사용하여 0.01M 징크 니트레이트 헥사하이드레이트($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Aldrich)와 0.01M 헥사메틸렌테트라민($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$, HMT, Aldrich)을 수용액 중에서 혼합함으로써 제조하였다. 이어서, 상기 제조한 것과 같은 순수 CIGS 태양전지를 이 용액에 수직으로 침지하였고, 밀봉된 반응 병을 95°C까지 가열하였다(하이드로써멀 반응). 성장을 종료한 후에, 모든 샘플을 탈이온수로 반복 세정하여, 잔류 솔트(salt)를 제거하였고, 이어서 실온에서 후드 시스템에서 서서히 건조하여, 최종적으로 ZnO 나노로드를 형성하였다.

상기한 하이드로써멀 방법에 의한 ZnO의 성장 과정은 핵 생성과 결정 성장으로 구분할 수 있으며, 이는 외부 환경에 의해 복합적으로 영향을 받는다. 실제 핵의 생성은 결정 프랙탈 집단과 연속적인 확산에 의해 이루어진다. 결정 성장 초기 단계에서는 표면 형상보다 전반적인 결정 집단의 크기에 영향을 미치며, 성장이 실제로 이루어지는 단계에서는 반응물의 농도가 감소하면서 확산 추이가 전반적인 크기와 표면 형상을 좌우하게 된다. 즉, 반응 시간과 반응물의 농도가 ZnO 나노로드의 크기와 표면 형상에 중요한 인자가 된다.

한편, 하이드로써멀 방식에서는 성장 환경에 따라 2가지의 특징을 관찰할 수 있다. 첫째, 내부의 균질한 물질상태에서는 homogeneous한 핵성장이 이루어진다. 그러므로 수용액 상에서 핵의 직경과 분산도는 자유롭게 결정되며, 생성된 핵의 밀도와 크기가 성장과 형상을 결정하게 되므로 다양한 형상의 ZnO 나노구조가 형성될 수 있다. 둘째, 시드층이 존재할 경우, ZnO의 나노 입자들이 시드층에 쌓이며 nuclei로 작용하여 시드에서 ZnO가 연속적으로 확산한다. 또한 시드의 결정학적 특성에 영향을 받으면서 성장한다는 특징이 있다. 수용액 상에서의 성장은 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 의 흰색 침전물이 생성되면서 시작되며, 다음의 화학 반응식에 따라 반응이 이루어진다



상기와 같은 하이드로써멀 프로세스에서, HMT는 ZnO의 핵생성을 위한 template, 계면 활성제 및 부동태층, 암모늄-하이드록사이드 소스 및 응축제(condensation agent) 역할을 한다. 한편, Zn^{2+} 및 OH^- 의 농도는 ZnO 나노로드의 크기에 영향을 미치며, 성장 시간은 나노로드의 형태를 제어하는 주요 인자이다. 이와 관련하여, ZnO 나노로드의 형태를 제어하기 위하여, 성장 시간은 고정된 농도에서 실험 변수로서 1.5 시간에서 3시간까지 변화시켰다.

상기한 하이드로써멀 방식으로 AZO 층에 형성한 ZnO 나노로드의 기하 형태를 FESEM(JSM-7001F, JEOL)로 관찰하였다. ZnO 나노로드의 직경과 길이는 그래픽 측정 도구(graphical measurement tool)를 이용하여 상기 FESEM 이미지로부터 추정하였다. CIGS 태양전지 상의 AR 코팅의 성능을 특징지우기 위하여, 적분

구(integrating sphere)를 구비한 절대 반구 반사율 측정(absolute hemispherical reflectance measurement)(Cary 500 UV-VIS-NIR 스펙트로미터, Varian)을 UV-가시광선 범위(200~800 nm)에서 수행하였다. CIGS 태양전지의 성능은 고정된 하나의 태양 조건(full spectrum solar simulator, 91160A, Oriel Newport 및 reference solar cell SRC-1000-TC-QZ-N, VLSI, standards incorporated, Oriel Newport)에서 모의된 햇빛을 이용하여 측정하였다.

순수 CIGS 태양전지의 표면 기하형태를 도 4(a)에 나타내었다. AZO 상단층은 CIGS의 큰 그레인 성장으로 인해, 마이크로 크기의 거칠기를 갖는 범피(bumpy) 구조를 나타내었다. 상기한 하이드로써멀 프로세스를 순수 CIGS 태양전지에 대해 수행한 후에, 상기 범피 AZO 필름 상에 두 종류의 수직으로 성장된 ZnO 나노구조가 관찰되었다(도 4(b), 4(c) 참조). 두 나노로드 기하 형태는 침단부의 형태에 있어서 차이가 있었다. 1.5 시간 동안의 성장은 원뿔형 나노로드를 야기하였는데, 균일하고 예리한 침단부를 갖고 있으며, 원뿔의 높이는 약 250 nm이었다(도 4(b)). 다른 한편으로, 3시간의 성장의 경우에, 나노로드의 침단부의 형태는 완전히 평탄하였다(도 4(c)). 두 구조는 약 400 nm의 유사한 평균 높이와 약 200 nm의 직경을 나타내었다. 그러나, 나노로드의 직경은 범피 구조에서 밸리(valley)와 힐록(hillock) 사이의 공간적 차이를 나타내었다. 이러한 현상의 이유로서 두 메커니즘을 생각하였다. 첫 번째는 표면의 굴곡 극성(inflexion polarity)으로 인한 AZO 박막의 그레인 크기의 차이이고, 두 번째는 나노로드의 성장 중에 밸리 영역과 힐록 영역에 걸친 불균일한 전구물질 분포이다.

상기 형성한 AR 코팅의 성능을 평가하기 위하여, 상기 절대 반구 반사율 측정 시스템을 이용하여 UV-가시광선 영역(200~800 nm)에서 반사율 측정을 수행하였다. 도 5에 도시한 바와 같이, UV-가시광선 영역에서의 순수 CIGS 태양전지의 평균 반사율은 6.14%이었다. 그 AR 성능은 습식 에칭시킨 ZnO 박막에 의해 유도된 크레이터 기하 형태(crater morphology)와 유사한 값을 가졌다. 다른 한편으로, 평탄형 및 원뿔형 ZnO 나노로드가 코팅된 CIGS 태양전지의 평균 반사율은 2.58%, 1.46%이었다. 주목할만하게도, 청색 파장 영역에서의 CIGS 태양전지의 반사율은 거의 8%이었었는데, 이는 적색 파장 영역과 비교하여, 이 청색 파장 영역에서 상대적으로 더 높은 굴절률 때문이다. 그러나, 본 발명에 따라 ZnO 나노로드 코팅 후에,

반사율은 모든 파장에서 감소하였다. 이는 ZnO 나노로드가 코팅된 CIGS 태양전지가 입사각에 무관한 반사 특성을 가지기 때문인 것으로 생각된다. 순수 CIGS 태양전지의 반사율 스펙트럼은 1% 강도(intensity)의 간섭 프린지(interference fringes)를 나타내었다. 대조적으로, ZnO 나노로드가 코팅된 태양전지의 스펙트럼에서는, 간섭 프린지가 관찰되지 않았다. 본 발명에 따라 형성한 상기 ZnO 나노로드의 길이는 CIGS 태양전지의 AR에 대해 적절한 값이라는 것을 확인하였다. 나방 눈 특징처럼, 원뿔형 ZnO 나노로드가 코팅된 CIGS 태양전지 역시 전방향성의 AR 특성을 갖는 것으로 예상된다. 도 5의 삽입 이미지는 각 CIGS 태양전지의 사진 색상을 나타낸다. 순수 CIGS 태양전지는 회색이다. 그 CIGS 태양 전지에 상기한 것과 같이 ZnO 나노로드를 형성한 후에, 그 표면 색은 검은 색으로 변화되었다. 원뿔형 ZnO 나노로드의 경우, 표면 색상은 1.46%의 가장 낮은 총 반사율로 인해 완전히 검게 되었다.

상기 각 케이스에 대한 굴절률 프로파일을 도 6에 나타내었다. 각 구조의 크기는 도 3의 SEM 이미지로부터 개략적으로 추정하였다. 공기($n=1$)에서 AZO($n=1.9$)까지의 단일 계단형의 굴절률 프로파일은 순수 CIGS 태양전지의 경우에 대해서 결정하였다. 그러나, 평탄형 및 원뿔형 ZnO 나노로드 AR 코팅에 대한 굴절률 프로파일에서, 두 개의 명확한 경향, 즉 계단형 및 곡선형의 경향이 있는데 왜냐하면 기울어진 ZnO 나노로드로 이루어지는 다공성 공간에서의 굴절률은 일정한 것이 아니고, 광 입사축을 따라 점진적으로 변화하기 때문이다. 이러한 굴절률 변화의 시작 값은 평탄형 및 원뿔형 AR 코팅에 대하여 1.56, 1.3인 것으로 추정되었다(도 6 참조). 도 6에 도시한 나노로드가 적용된 경우의 굴절률 프로파일로부터, 연속적으로 굴절률의 변화를 보이는 영역의 반사율은 0에 수렴하고, 굴절률이 급격하게 불연속적으로 변화하는 두 계면에서는 유한한 반사율을 가진다.

한편, 광전지 J-V 곡선을 도 7에 나타내었다. 파라미터는 다음의 표 1에 요약하였다.

【표 1】

순수 CIGS 태양전지와 비교한 평탄형 그리고 원뿔형 ZnO 나노로드 AR 코팅된 CIGS 태양전지의 광전지 파라미터

Samples	reflectance(%)	Jsc (mA/cm ²)	Voc (V)	FF	η (%)
Bare CIGS	6.14	-30.1	0.56	0.59	10
Flat ZnO NR AR coating	2.58	-33.7	0.56	0.58	10.9
Conical ZnO NR AR coating	1.46	-35	0.56	0.58	11.5

순수 CIGS 태양전지는 개방 회로 전압(V_{oc}) 0.56V, 쇼트-회로 전류 밀도 (J_{sc}) 30.1 mA/cm², 충전 팩터(FF) 59%에서, 10%의 변환 효율(η)을 나타내었다. 평탄형 및 원뿔형 ZnO 나노로드 AR 코팅된 CIGS 태양전지는 V_{oc} 0.56V, J_{sc} 33.7 mA/cm² 및 35 mA/cm², FF 58%에서 10.9%, 11.5%의 변환 효율을 나타내었다. J-V 곡선의 특징으로부터, 반사율 감소와 관련된 J_{sc} 의 증가는 순수 CIGS와 비교하여, ZnO 나노로드 AR 코팅된 CIGS 태양전지의 광전지 효율의 증대를 통해 나타내어진 것으로 생각된다. 따라서, AR 효과로 인한 광전류의 추가 이득은 다음의 식으로 주어진다.

$$G_p = \frac{\Delta J_{sc}}{J_{sc}} = \frac{J_{sc}(\text{with ARC}) - J_{sc}(\text{without ARC})}{J_{sc}(\text{without ARC})}$$

여기서, CIGS 태양전지에서 ZnO 나노로드의 수정된 형태의 비교 가능한 이점은 반사율 감소로 인한, 평탄형 및 원뿔형 나노로드에 대한 광전류 G_p 의 추가 이득(12% 및 16.3%)에 의해 나타내어진다. 결국, 평탄형 ZnO 나노로드 AR 코팅을 갖는 태양전지의 변환 효율(η)은 10%에서 10.9%로 증가하였다. 더욱이, 첨단부가 제어된 원뿔형 나방눈 구조의 ZnO 나노로드 AR 코팅은 J_{sc} 의 증가로 인한 변환 효율(η)을 11.5%로 증대시켰다.

상기한 바와 같이, 자기 조직된 ZnO 나노로드에 의해 하이드로써멀 방식으로 성장시킨 바텀-업 나방눈 구조를 도입하였고, 그 형태는 거친 표면의 대면적 CIGS 태양전지에 대해 더 나은 AR 효과를 얻기 위해 이론적인 계산에 의해 최적화하였다. 성장 시간을 증대시킴으로써, ZnO 나노로드의 기하 형태는 AZO 층 상에서 테이퍼형 원뿔로부터 평탄한 형태로 바뀌었다. 가시 광선 영역에서 순수 CIGS 태양전지의 6.14%의 평균 반사율과 비교하여, 평탄형 및 원뿔형 ZnO 나노로드 AR 코팅된 태양전지의 반사율은 2.58%, 1.46%이었다. 전체 반사율의 감소로 인해, 태

양전지 표면의 명시적 색상이 회색에서 흑색으로 변화되었다. 광전지 성능의 결과로부터, 평탄형 및 원뿔형 ZnO 나노로드 AR 코팅의 경우, 효율은 순수 태양전지와 비교하여, 10%에서 10.9%, 11.5%로 증가하였다. CIGS 태양전지에서 ZnO 나노로드의 수정된 형태의 비교 가능한 이점은 반사율의 감소로 인한 12% 및 16.3%의 평탄형 및 원뿔형 나노로드의 Gp 레벨로 나타내었다.

이상 본 발명을 바람직한 실시예를 참조하여 설명하였지만, 본 발명은 상기한 실시예에 제한되지 않는다는 것을 이해하여야 한다. 예컨대, 상기 실시예에서 광반응층의 예로서, CIGS를 설명하였지만, CIS로 광반응층을 형성할 수도 있으며, 이 역시 본 발명의 범위 내에 속하며, 포괄적으로 CIS계 광반응층으로 지칭할 수 있다. 즉 본 발명은 후술하는 특허청구범위 내에서 다양하게 변형 및 수정할 수 있으며, 이들은 모두 본 발명의 범위 내에 속한다. 따라서 본 발명은 특허청구범위 및 그 균등물에 의해서만 제한된다.

【청구의 범위】

【청구항 1】

기판과, 상기 기판 상에 형성된 하부 전극층과, 상기 하부 전극층 상에 형성된 CIS계 재료로 이루어진 광반응층과, 상기 광반응층 상에 형성된 버퍼층과, 상기 버퍼층 상에 형성되어 윈도우 역할을 하는 ZnO 층과, 상기 ZnO 층 상에 형성된 상부 전극층을 포함하는 CIS계 태양전지용 반사 방지 코팅을 형성하는 방법으로서,

상기 상부 전극층과 반응하는 반응 화합물을 담고 있는 반응 챔버 내에 상기 태양전지를 수직 방향으로 침지시킨 후, 상기 반응 챔버를 밀봉하고 가열하여 하이드로써멀 반응을 일으켜, 상기 상부 전극층 상에 바텀-업(bottom-up) 방식으로 나방는 구조의 나노로드를 성장시켜 반사 방지 코팅을 형성하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 CIS계 태양전지용 반사 방지 코팅 형성 방법.

【청구항 2】

청구항 1에 있어서, 상기 상부전극층은 상기 나노로드의 시드층(seed layer) 역할을 하는 것을 특징으로 하는 CIS계 태양전지용 반사 방지 코팅 형성 방법.

【청구항 3】

청구항 2에 있어서, 상기 상부 전극층은 알루미늄이 도핑된 ZnO(AZO)으로 이루어지고, 상기 반응 화합물은 징크 니트레이트 헥사하이드레이트($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)와 헥사메틸렌테트라민($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$)을 수용액 중에서 혼합하여 제조하는 것을 특징으로 하는 CIS계 태양전지용 반사 방지 코팅 형성 방법.

【청구항 4】

청구항 3에 있어서, 상기 하이드로써멀 반응 중에 수용액에서 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 의 침전물이 형성되고, 이 침전물로부터 생성되는 ZnO 나노입자들이 상기 시드층 상에 쌓이면서 확산하여 ZnO 나노로드가 성장하는 것을 특징으로 하는 CIS계 태양전지용 반사 방지 코팅 형성 방법.

【청구항 5】

청구항 1 내지 청구항 4 중 어느 한 항에 있어서, 상기 하이드로써멀 반응 수행시 반응 시간을 조절하여, 상기 나방는 구조의 나노로드의 침단부 형태를 조절하는 것을 특징으로 하는 CIS계 태양전지용 반사 방지 코팅 형성 방법.

【청구항 6】

청구항 5에 있어서, 상기 하이드로써멀 반응의 시간을 대략 1.5시간으로 제어하여, 침단부가 원뿔형인 나노로드를 성장시키는 것을 특징으로 하는 CIS계 태양전

지용 반사 방지 코팅 형성 방법.

【청구항 7】

청구항 5에 있어서, 상기 하이드로써멀 반응의 시간을 대략 3시간으로 제어하여, 침단부가 평탄한 나노로드를 성장시키는 것을 특징으로 하는 CIS계 태양전지용 반사 방지 코팅 형성 방법.

【청구항 8】

기판과,

상기 기판 상에 형성된 하부 전극층과,

상기 하부 전극층 상에 형성된 CIS계 재료로 이루어진 광반응층과,

상기 광반응층 상에 형성된 버퍼층과,

상기 버퍼층 상에 형성되어 윈도우 역할을 하는 ZnO 층과, 상기 ZnO 층 상에 형성된 상부 전극층과,

상기 상부 전극층의 표면으로부터 바텀-업(bottom-up) 형태로 성장되어 나방 구조를 갖는 나노로드에 의해 이루어지는 반사 방지 코팅

을 포함하는 것을 특징으로 하는 CIS계 태양전지.

【청구항 9】

청구항 8에 있어서, 상기 상부 전극층의 표면은 평탄하지 않은 표면 형태를 갖고 있는 것을 특징으로 하는 CIS계 태양전지.

【청구항 10】

청구항 9에 있어서, 상기 상부 전극층은 알루미늄이 도핑된 징크 옥사이드(AZO)로 이루어져 있는 것을 특징으로 하는 CIS계 태양전지.

【청구항 11】

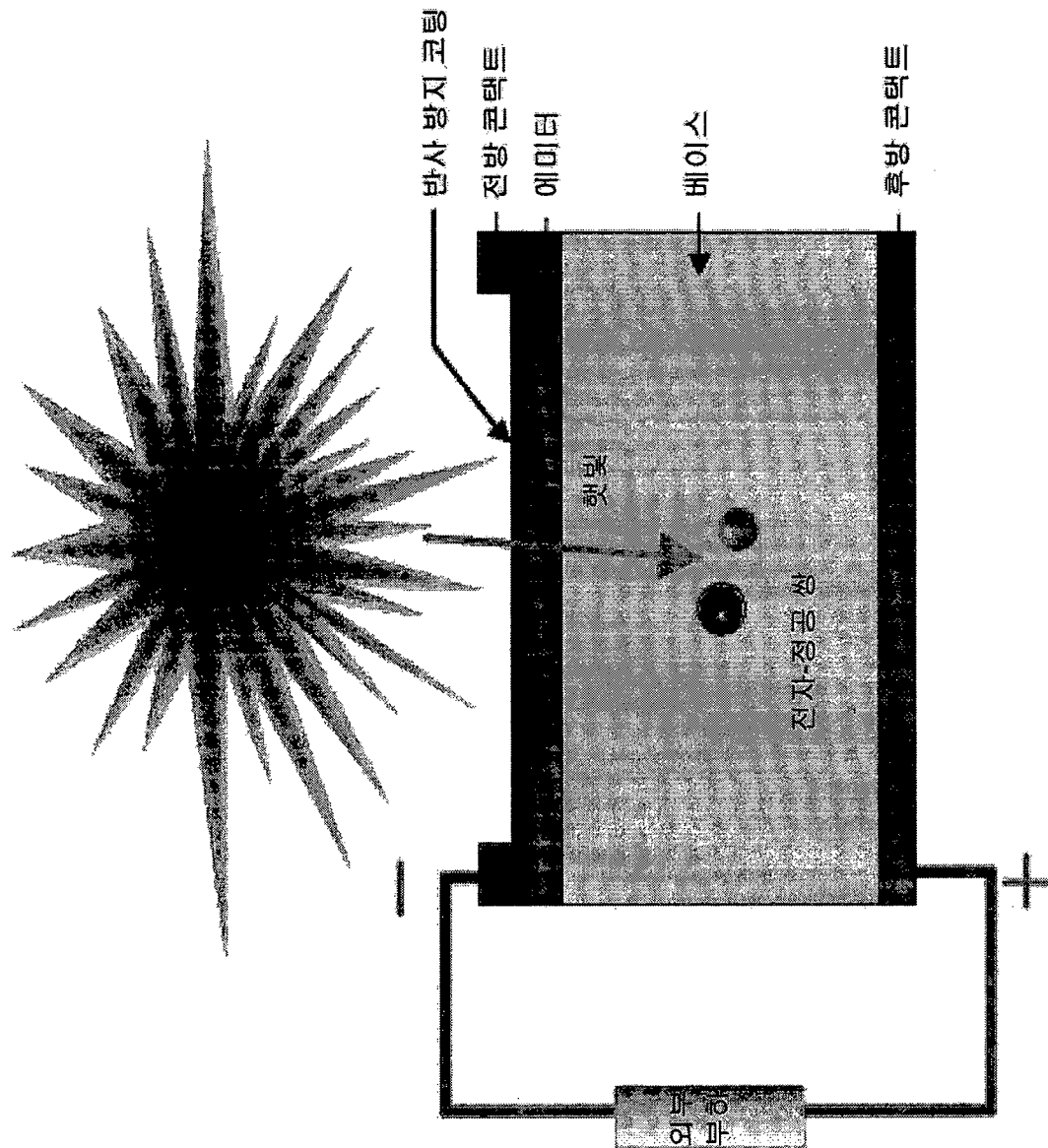
청구항 8 내지 청구항 10 중 어느 한 항에 있어서, 상기 나방 구조의 나노로드는 원뿔형의 침단부를 갖고 있는 것을 특징으로 하는 CIS계 태양전지.

【청구항 12】

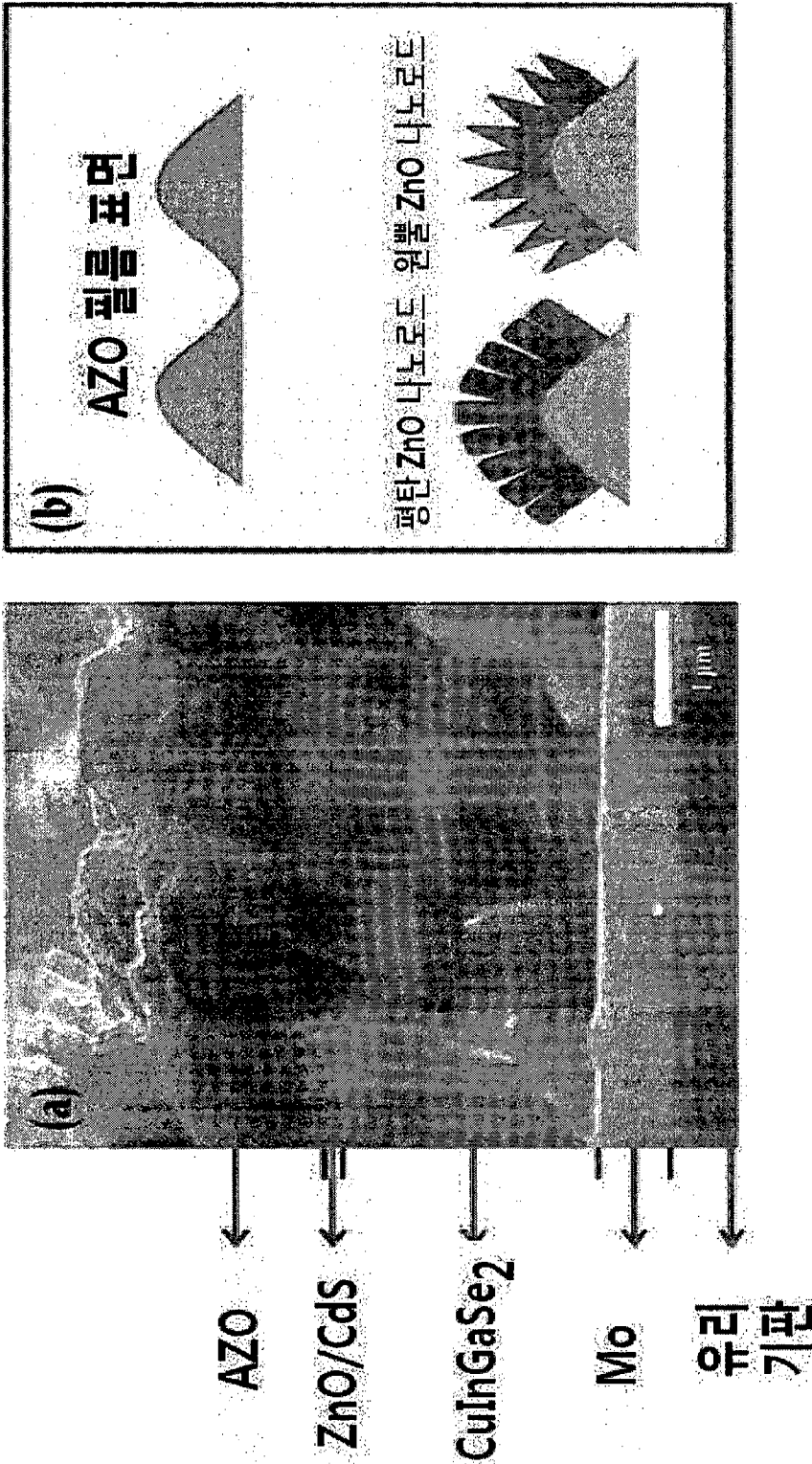
청구항 8 내지 청구항 10 중 어느 한 항에 있어서, 상기 나방 구조의 나노로드는 평탄한 침단부를 갖고 있는 것을 특징으로 하는 CIS계 태양전지.

【도면】

【도 1】

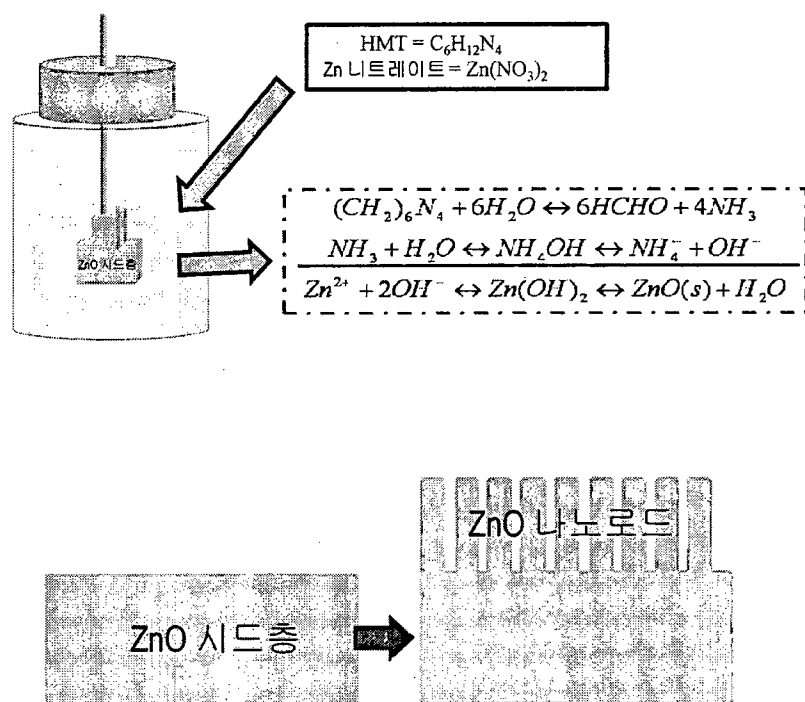


【도 2】

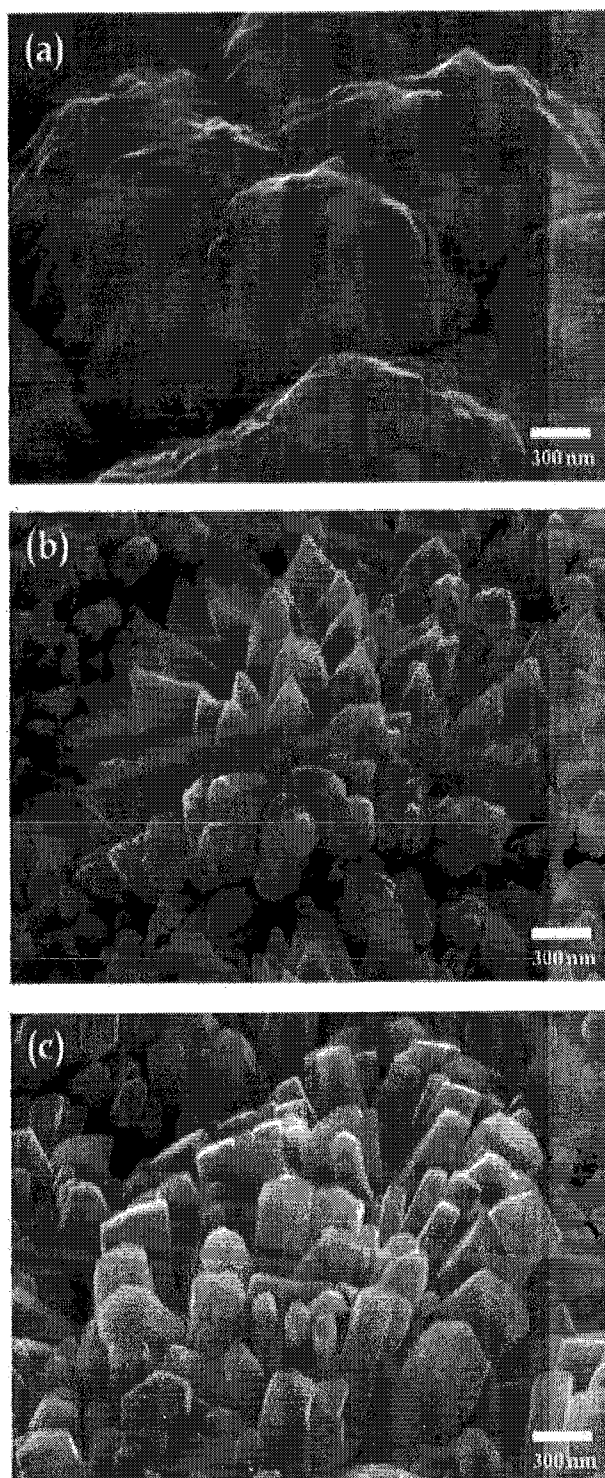


【도 3】

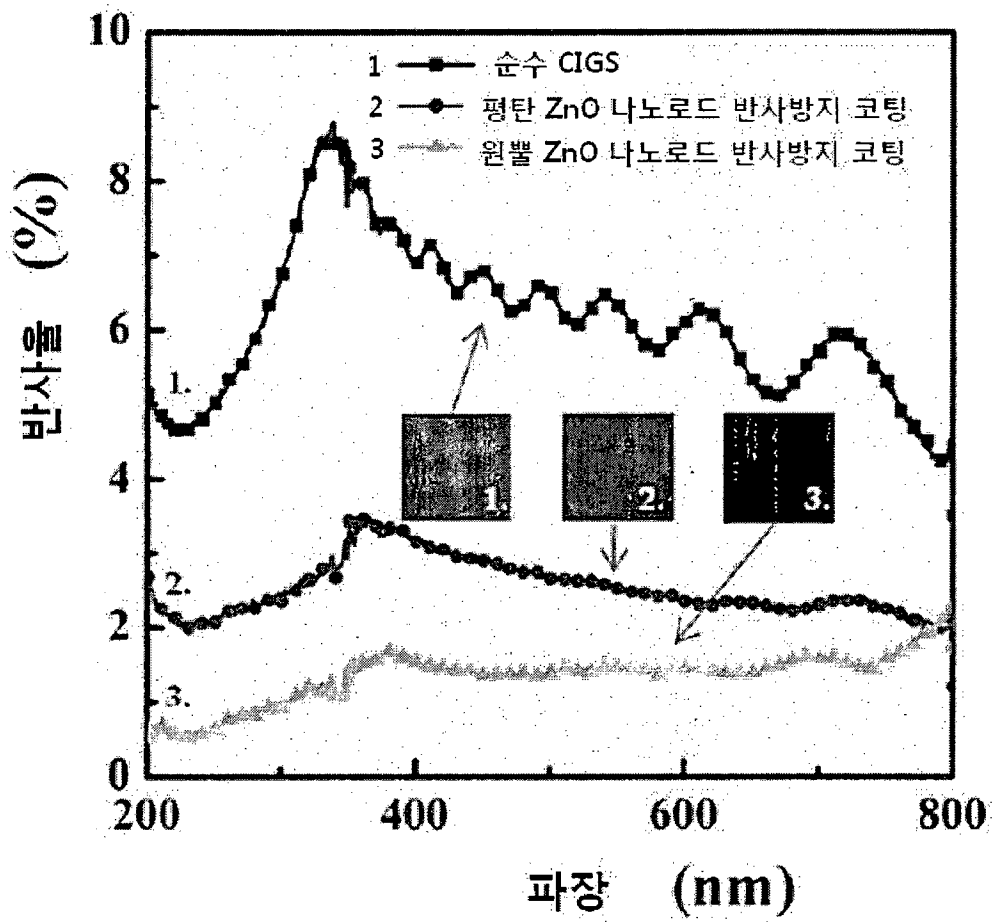
■ ZnO 나노로드의 제조



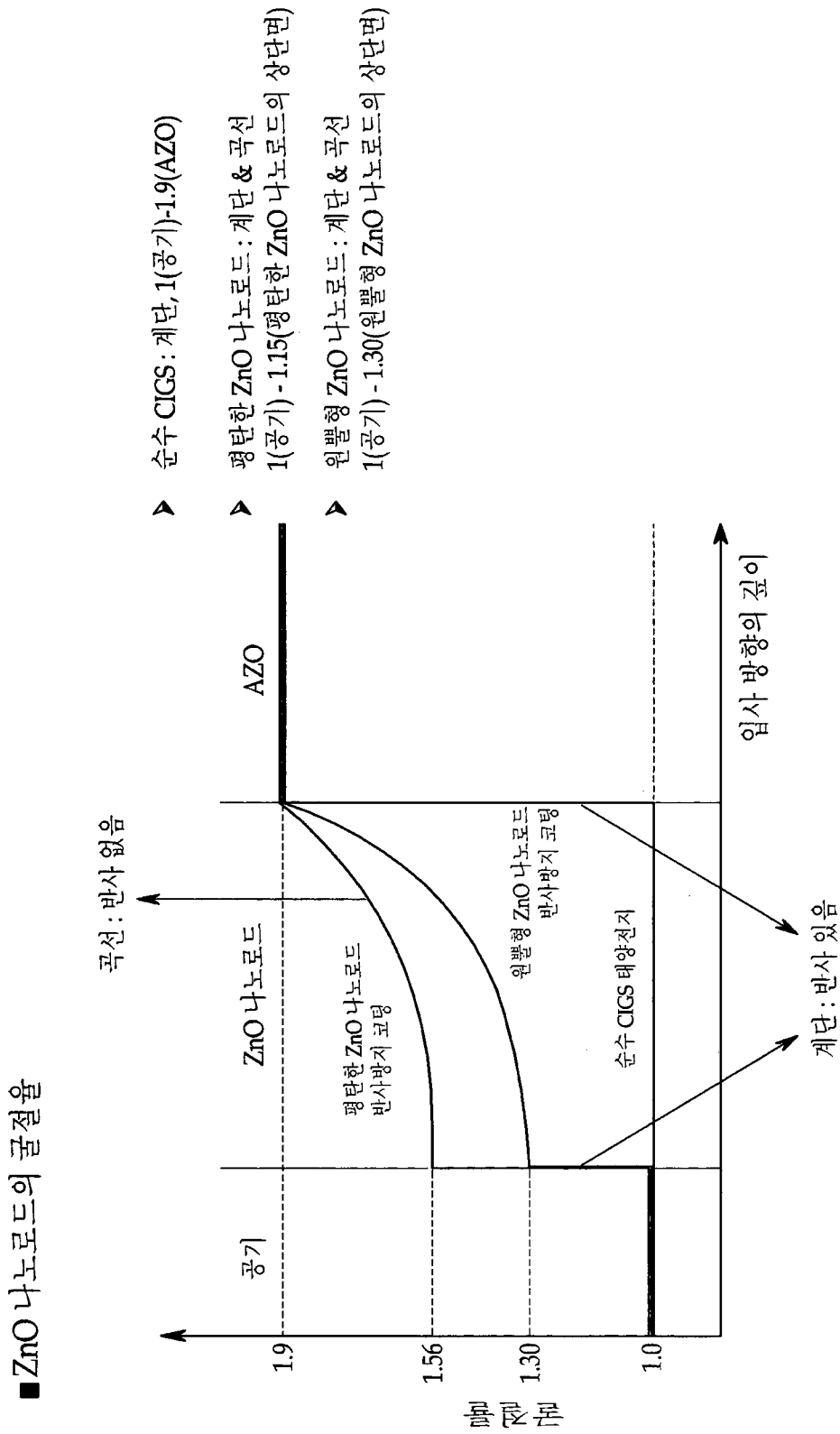
【도 4】



【도 5】



【도 6】



【도 7】

