



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2011-0055923
(43) 공개일자 2011년05월26일

(51) Int. Cl.

C23C 16/511 (2006.01) C23C 16/448 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2009-0112548

(22) 출원일자 2009년11월20일

심사청구일자 2009년11월20일

(71) 출원인

인천대학교 산학협력단

인천광역시 연수구 송도동 12-1, 11, 12번지

(72) 발명자

김준호

인천광역시 남구 속골길 인천대학교 167

이동엽

인천광역시 남구 관교동 496-3 103호

류혜선

인천광역시 남동구 만수6동 한국아파트 101동 1309호

(74) 대리인

김정현

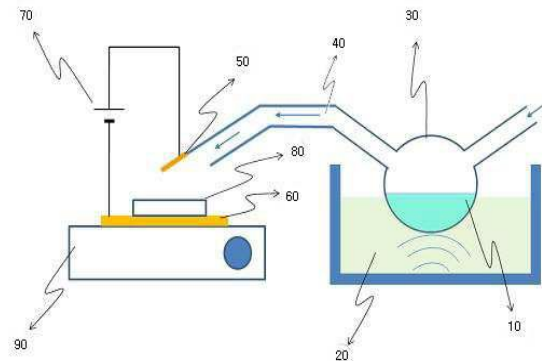
전체 청구항 수 : 총 22 항

(54) 고전기장 도움 초음파 스프레이 증착장치 및 방법

(57) 요약

본 발명은 기관에 초음파를 이용하여 I-III-VI₂, II-VI, III₂-VI₃, I₂-VI, I₂SnZnVI₄, III-VI 계열 화합물, 산화물, 황화물, 셀레늄 화합물 등의 박막을 형성하도록 구성된 스프레이 증착장치에 관한 것으로서, 내부에 물이 채워지고 초음파가 인가되는 경우 채워져 있는 물을 통해서 초음파가 전달되도록 구성된 초음파 용기, 상기 초음파 용기와 접하고 내부에 용액 전구체를 포함함으로써 전달된 초음파에 의해 에어로졸을 생성하도록 구성된 용액 전구체 용기, 상기 용액 전구체 용기로부터 생성된 에어로졸을 수송가스를 통해 이동시키는 이동통로, 상기 이동통로를 통해 운반된 에어로졸이 증착된 기관을 가열하도록 기관에 인접하게 배치되는 핫플레이트를 포함하는 것을 특징으로 한다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

기관에 초음파를 이용하여 I-III-VI₂, II-VI, III₂-VI₃, I₂-VI, I₂SnZnVI₄, III-VI 계열 화합물, 산화물, 황화물, 셀레늄 화합물 등의 박막을 형성하도록 구성된 스프레이 증착장치에 있어서,

내부에 물이 채워지고 초음파가 인가되는 경우 채워져 있는 물을 통해서 초음파가 전달되도록 구성된 초음파 용기,

상기 초음파 용기와 접하고 내부에 용액 전구체를 포함함으로써 전달된 초음파에 의해 에어로졸을 생성하도록 구성된 용액 전구체 용기,

상기 용액 전구체 용기로부터 생성된 에어로졸을 수송가스를 통해 이동시키는 이동통로,

상기 이동통로를 통해 운반된 에어로졸이 증착된 기관을 가열하도록 기관에 인접하게 배치되는 핫플레이트를 포함하는 것을 특징으로 하는 초음파 스프레이 증착장치.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 이동통로에 의해 운반된 에어로졸에 고 정전기장(high electrostatic field)을 인가하도록 상기 이동통로의 단부 및 기관에 한 쌍의 금속판이 배치되는 것을 특징으로 하는 초음파 스프레이 증착장치.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 고 정전기장은 1~100 kV 인 특징으로 하는 초음파 스프레이 증착장치.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 초음파의 주파수는 1~ 10 MHz 인 특징으로 하는 초음파 스프레이 증착장치.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 이동통로를 통해 이동하는 수송가스는 Ar, N₂, O₂, H₂S, H₂Se, 공기, 이들가스의 조합가능한 혼합가스 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 초음파 스프레이 증착장치.

청구항 6

기관에 초음파를 이용하여 I-III-VI₂, II-VI, III₂-VI₃, I₂-VI, I₂SnZnVI₄, III-VI 계열 화합물, 산화물, 황화물, 셀레늄 화합물 등의 박막을 형성하도록 구성된 스프레이 증착방법에 있어서,

박막을 형성하고자 하는 화합물이 포함된 용액 전구체를 준비하는 단계,

물을 준비하고 초음파를 인가하는 단계,

전달된 초음파에 의해 화합물이 포함된 용액 전구체로부터 에어로졸을 생성하는 단계,

에어로졸을 기관에 증착하는 단계,
기관을 가열하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 초음파 스프레이 증착방법.

청구항 7

제6항에 있어서,
용액 전구체로부터 에어로졸을 생성한 후 고 정전기장을 인가하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 초음파 스프레이 증착방법.

청구항 8

제6항에 있어서,
상기 기관을 가열하는 단계에 있어서 가열온도는 200 °C~650 °C 인 것을 특징으로 하는 초음파 스프레이 증착방법.

청구항 9

제6항에 있어서,
상기 I, II, III계열 원소는 Chloride, Acetate, Nitrate 등의 화합물 중 어느 하나로 형성되어 있고, 생성하고자 하는 전구체 용액에 녹아 있는 것을 특징으로 하는 초음파 스프레이 증착방법.

청구항 10

제6항에 있어서,
상기 I, II, III계열 염(salt)을 녹이는 용매는 증류수, 에탄올, 메탄올, 아세톤, 이들 용액의 조합 가능한 혼합용액 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 초음파 스프레이 증착방법.

청구항 11

제6항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 I-III-VI₂ 계열 화합물은, I 원소는 Cu, Ag, Au 중 어느 하나이고 III 원소는 Al, Ga, In 중 어느 하나이고, VI 원소는 O, S, Se, Te 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 초음파 스프레이 증착방법.

청구항 12

제6항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 II-VI 계열 화합물에서 II 원소는 Zn, Cd 중 어느 하나이고, VI 원소는 O, S, Se, Te 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 초음파 스프레이 증착방법.

청구항 13

제12항에 있어서,
상기 II-VI 계열 화합물은 II(S,OH), II(S,O), II(S,O,OH), II(Se,OH), II(Se,O), II(Se,O,OH) 중 어느 하나를

포함하고, II 원소는 Zn, Cd, 그 혼합물 중 하나인 것을 특징으로 하는 초음파 스프레이 증착방법.

청구항 14

제12항에 있어서,

상기 II-VI 계열 화합물은 (Zn,In)S, (Cd,Zn)S, (Cd,In)S, (Zn,In)(S,Se), (Cd,Zn)(S,Se), (Cd,In)(S,Se) 중 어느 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는 초음파 스프레이 증착방법.

청구항 15

제14항에 있어서,

상기 II-VI 계열 화합물은 O, (OH,O) 중 어느 하나와 결합된 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 초음파 스프레이 증착방법.

청구항 16

제12항에 있어서,

상기 II-VI 계열 화합물은 Mg이 도핑된 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 초음파 스프레이 증착방법.

청구항 17

제6항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 III₂-VI₃ 계열 화합물에서 III 원소는 Al, Ga, In 중 어느 하나이고, VI 원소는 O, S, Se, Te 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 초음파 스프레이 증착방법.

청구항 18

제6항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 I₂-VI 계열 화합물에서 I 원소는 Cu, Ag, Au 중 어느 하나이고, VI 원소는 O, S, Se, Te 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 초음파 스프레이 증착방법.

청구항 19

제6항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 화합물은 X₂SnZnY₄ 이고 X는 Ag,Cu,Au 중 어느 하나이고 Y는 O,S,Se,Te 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 초음파 스프레이 증착방법.

청구항 20

제6항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 III-VI 계열 화합물에서 III은 Al,In,Ga 및 그 혼합물 중 어느 하나이고, VI는 O,S,Se,Te 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 초음파 스프레이 증착방법.

청구항 21

제20항에 있어서,

상기 III-VI 계열 화합물은 III (OH,VI), III (O,VI) III (O,OH,VI) 중 어느 하나를 포함하고, III은 Al,In, Ga, 및 그 혼합물 중 어느 하나이고, VI은 S,Se,Te 및 그 혼합물 중의 어느 하나인 것을 특징으로 하는 초음파 스프레이 증착방법.

청구항 22

제6항에 있어서,

XY,XY₂ 화합물을 포함하며, X는 Sn,Fe 중 어느 하나이고 Y는 O,S,Se 및 이들의 가능한 혼합물 중의 어느 하나인 것을 특징으로 하는 초음파 스프레이 증착방법

명세서

발명의 상세한 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 비진공 환경 하에서 액상기반으로 박막을 증착하는 장치 및 방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 비진공 하에서 종래의 초음파 스프레이 방법을 개선하여 화합물 박막 증착을 가능하게 하거나 또는 박막 증착율을 향상시킬 수 있는 고전기장 도움 초음파 스프레이 증착장치 및 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 일반적으로 산화물이나 유전체의 박막은 스프레이 열분해법으로 제작되어 왔다.(Growth and recrystallization of CuInS₂ films in spray pyrolytic process, Malle Krunk et. al., Applied Surface Science, Vol. 142, Issues 1-4, April 1999, Pages 356-361)

[0003] 스프레이 열분해법의 경우, 스프레이 노즐로 용액 전구체를 미세한 분무 형태로 만들고, 만들어진 분무형태의 에어로졸이 가열되는 기관 위에 도달하게 되면 열에너지에 의해 전구체 물질 사이의 화학결합이 일어나면서 박막이 형성된다.

[0004] 이때, 스프레이 노즐이 작을수록 분사되는 에어로졸의 크기가 작아지는데, 스프레이 노즐의 크기를 직경 1mm 이하로 제조하기가 힘들어서 에어로졸 크기를 줄이는데 한계가 있다는 문제점이 있었다.

[0005] 또한, 스프레이 노즐을 통해서 직경이 큰 에어로졸이 분사되는 경우가 있는데, 이때에는 큰 에어로졸이 만들어져서 기관에 떨어지게 되면서 그 충격으로 성장하는 박막에 분화구와 같은 웅덩이가 만들어지기 때문에 표면이 거친 박막이 형성되는 문제점이 있었다.

[0006] 예를 들어, 태양전지의 광 흡수층으로 주로 이용되는 CuInS₂ 박막도 스프레이 열분해 방법으로 제조되는 경우에는 위와 같은 문제점을 안고 있다.

[0007] 한편, 초음파 스프레이 방법으로 ZnO 등의 산화물 박막이 성공적으로 제조될 수 있다. (Enhancement of electron mobility in ZnO layers with applying ultrasonic spray-assisted MOVPE and buffer layers,Yudai Kamada et. al., Journal of Crystal Growth Vol. 310, Issue 23, 15 November 2008, Pages 5016-5019)

[0008] 그러나, CuInS₂, CuInSe₂ 등의 3원계 화합물 박막에 대한 제조는 용이하지 못한 문제점이 있었다. 왜냐하면 통상의 초음파 스프레이 방법으로는 Cu, In, S 를 포함한 전구체의 에어로졸이 기관에 부착되지 못하고 흘러가기 때문이다.

[0009] 이와 같은 문제점을 개선하기 위해서, 독일의 Hahn-Meitner 연구소에서는 Spray “ion layer gas

reaction"(ILGAR) 방법을 발명하였다. (논문: Properties of Spray ILGAR CuInS₂ thin films, C. Camus et. al., Thin Solid Films, Vol. 516, Issue 20, 30 August 2008, Pages 7026-7030, 특허: Method of producing Thin, poorly soluble coatings, PCT/WO 00/60135 A3)

[0010] 이와 같은 Spray ILGAR 방법에서는 In 전구체 용액과 Cu 전구체 용액을 각기 준비한다. 특히, Cu 전구체 용액은 Cu의 기관 부착율을 높이기 위해서 특별한 용액으로 제조하였다. 초음파 스프레이 방법으로 In 전구체 용액의 에어로졸을 형성한 후 수송가스를 통해 기관위에 In 전구체 에어로졸을 이동시킨 후에 부착시킨다. 이때, 기관이 가열되기 때문에 In 만 남고 전구체 중에서 유기 화합물은 분해되어서 증발된다. 이후 H₂S 가스를 흘리면 In₂S₃ 화합물이 형성된다.

[0011] 그 다음, 초음파 스프레이 방법으로 Cu 전구체 용액의 에어로졸을 형성한 후 수송가스를 통해 이동시켜서 기관 위에 부착시킨다. 이때, 마찬가지로 기관이 가열되기 때문에 Cu 만 남고 전구체 중에서 유기 화합물은 열분해되어서 증발된다. 이후 H₂S 가스를 흘리면 Cu₂S 화합물이 형성된다. 기관은 가열되기 때문에 이미 형성된 In₂S₃ 화합물과 Cu₂S 화합물이 반응하여서 CuInS₂ 박막이 형성될 수 있다. 두꺼운 박막의 형성은 상기 시퀀스 과정의 반복을 통해서 가능하다.

[0012] 이처럼, spray ILGAR 방법은 기본적으로 Atomic Layer Deposition (ALD)와 같은 layer-by-layer deposition 방법이기 때문에 증착율에 한계가 있다는 문제점이 있었다.

[0013] 예를 들어, CuInS₂ 혹은 CuInSe₂ 기반의 태양전지에서 광흡수 층인 CuInS₂ 혹은 CuInSe₂ 박막의 두께가 2 μ m 인 점을 고려하면 증착율이 낮은 종래의 방법을 적용하는 것은 현실적으로 한계가 있다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

[0014] 본 발명은 이와 같은 문제점을 해결하기 위한 것으로서, 비진공 환경하에서 미세한 에어로졸을 형성하여 화합물 박막을 빠르게 제조하는 장치 및 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0015] 또한, 본 발명은 전구체 용액에 초음파를 인가하여 미세한 에어로졸을 형성하는 과정에서 초음파의 주파수 조절을 통해서 에어로졸 크기를 조정하는 것이 가능한 초음파 스프레이 증착장치 및 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0016] 또한, 본 발명은 하나의 용액에 Cu, In, S의 모든 성분이 녹아 있는 단일 용액 전구체를 이용함으로써 빠른 시간에 박막을 제조하는 것이 가능한 초음파 스프레이 증착장치 및 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0017] 아울러, 본 발명은 Spray ILGAR 방법과는 달리, 용이하게 구입할 수 있는 상용의 화합물을 스프레이 용액 전구체로 사용함으로써 더욱 효율적인 초음파 스프레이 증착방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제 해결수단

[0018] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 본 발명은 기관에 초음파를 이용하여 I-III-VI₂, II-VI, III₂-VI₃, I₂-VI, I₂SnZnVI₄, III-VI 계열 화합물, 산화물, 황화물, 셀레늄 화합물 등의 박막을 형성하도록 구성된 스프레이 증착 장치에 있어서, 내부에 물이 채워지고 초음파가 인가되는 경우 채워져 있는 물을 통해서 초음파가 전달되도록 구성된 초음파 용기, 상기 초음파 용기와 접하고 내부에 용액 전구체를 포함함으로써 전달된 초음파에 의해 에어로졸을 생성하도록 구성된 용액 전구체 용기, 상기 용액 전구체 용기로부터 생성된 에어로졸을 수송가스를 통해 이동시키는 이동통로, 상기 이동통로를 통해 운반된 에어로졸이 증착된 기관을 가열하도록 기관에 인접하게 배치되는 핫플레이트를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0019] 또한, 본 발명은 상기 이동통로에 의해 운반된 에어로졸에 고 정전기장(high electrostatic field)을 인가하도록 상기 이동통로의 단부 및 기관에 한 쌍의 금속판이 배치되는 것이 바람직하다.

[0020] 이때, 상기 고 정전기장은 1~100 kV 인가되는 것이 바람직하다.

[0021] 아울러, 상기 초음파의 주파수는 1~ 10 MHz 인 것이 바람직하다.

- [0022] 이때, 상기 이동통로를 통해 이동하는 수송가스는 Ar, N₂, O₂, H₂S, H₂Se, 공기, 이들가스의 조합가능한 혼합가스 중 어느 하나일 수 있다.
- [0023] 한편, 본 발명은 기관에 초음파를 이용하여 I-III-VI₂, II-VI, III₂-VI₃, I₂-VI, I₂SnZnVI₄, III-VI 계열 화합물, 산화물, 황화물, 셀레늄 화합물 등의 박막을 형성하도록 구성된 스프레이 증착방법에 있어서, 박막을 형성하고자 하는 화합물이 포함된 용액 전구체를 준비하는 단계, 물을 준비하고 초음파를 인가하는 단계, 전달된 초음파에 의해 화합물이 포함된 용액 전구체로부터 에어로졸을 생성하는 단계, 에어로졸을 기관에 증착하는 단계, 기관을 가열하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0024] 또한, 본 발명은 용액 전구체로부터 에어로졸을 생성한 후 고 정전기장을 인가하는 단계를 더 포함하는 것이 바람직하다.
- [0025] 이때, 상기 기관을 가열하는 단계에 있어서 가열온도는 200 ℃~650 ℃ 인 것이 바람직하다.
- [0026] 이때, 상기 I, II, III계열 원소는 Chloride, Acetate, Nitrate 등의 화합물 중 어느 하나로 형성되어 있고, 생성하고자 하는 전구체 용액에 녹아 있는 것이 증착에 효율적이다.
- [0027] 이때, 상기 I, II, III계열 염(salt)을 녹이는 용매는 증류수, 에탄올, 메탄올, 아세톤, 이들 용액의 조합 가능한 혼합용액 중 어느 하나일 수 있다.
- [0028] 한편, 상기 I-III-VI₂ 계열 화합물은, I 원소는 Cu, Ag, Au 중 어느 하나이고 III 원소는 Al, Ga, In 중 어느 하나이고, VI 원소는 O, S, Se, Te 중 어느 하나일 수 있다.
- [0029] 한편, 상기 II-VI 계열 화합물에서 II 원소는 Zn, Cd 중 어느 하나이고, VI 원소는 O, S, Se, Te 중 어느 하나일 수 있다.
- [0030] 한편, 상기 II-VI 계열 화합물은 II(S,OH), II(S,O), II(S,O,OH), II(Se,OH), II(Se,O), II(Se,O,OH) 중 어느 하나를 포함하고, II 원소는 Zn, Cd, 그 혼합물 중 하나일 수 있다.
- [0031] 또한, 상기 II-VI 계열 화합물은 (Zn,In)S, (Cd,Zn)S, (Cd,In)S, (Zn,In)(S,Se), (Cd,Zn)(S,Se), (Cd,In)(S,Se) 중 어느 하나일 수 있다.
- [0032] 또한, 상기 II-VI 계열 화합물은 O, (OH,O) 중 어느 하나와 결합된 화합물을 포함할 수 있다.
- [0033] 아울러, 상기 II-VI 계열 화합물은 Mg이 도핑된 화합물을 포함할 수 있다.
- [0034] 한편, 상기 III₂-VI₃ 계열 화합물에서 III 원소는 Al, Ga, In 중 어느 하나이고, VI 원소는 O, S, Se, Te 중 어느 하나일 수 있다.
- [0035] 한편, 상기 I₂-VI 계열 화합물에서 I 원소는 Cu, Ag, Au 중 어느 하나이고, VI 원소는 O, S, Se, Te 중 어느 하나일 수 있다.
- [0036] 아울러, 상기 화합물은 X₂SnZnY₄ 이고 X는 Ag,Cu,Au 중 어느 하나이고 Y는 O,S,Se,Te 중 어느 하나일 수 있다.
- [0037] 또한, 상기 III-VI 계열 화합물에서 III은 Al,In,Ga 및 그 혼합물 중 어느 하나이고, VI는 O,S,Se,Te 중 어느 하나일 수 있다.
- [0038] 또한, 상기 III-VI 계열 화합물은 III (OH,VI), III (O,VI) III (O,OH,VI) 중 어느 하나를 포함하고, III은 Al,In, Ga, 및 그 혼합물 중 어느 하나이고, VI은 S,Se,Te 및 그 혼합물 중의 어느 하나일 수 있다.
- [0039] 본 발명은 또한 XY,XY₂ 화합물을 포함하며, X는 Sn,Fe 중 어느 하나이고 Y는 O,S,Se 및 이들의 가능한 혼합물 중의 어느 하나일 수 있다.

효 과

- [0040] 본 발명의 의하면 비진공 환경하에서 미세한 에어로졸을 형성하여 화합물 박막을 빠르게 제조하는 것이 가능하게 된다.
- [0041] 또한, 본 발명에 의하면 전구체 용액에 초음파를 인가하여 미세한 에어로졸을 형성하는 과정에서 초음파의 주파

수 조절을 통해서 에어로졸 크기를 다양하게 조정 가능하다.

[0042] 또한, 본 발명에 의하면 하나의 용액에 Cu, In, S의 모든 성분이 녹아 있는 단일 용액 전구체를 이용함으로써 빠른 시간에 박막을 제조하는 것이 가능하게 된다.

[0043] 아울러, Spray ILGAR 방법과는 달리, 용이하게 구입할 수 있는 상용의 화합물을 스프레이 용액 전구체로 사용함으로써 더욱 효율적으로 증착하는 것이 가능하게 된다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

[0044] 이하에서는, 본 발명의 바람직한 실시예를 첨부한 도 1 내지 도 7을 참조하여 상세하게 설명하기로 한다.

[0045] 본 실시예는 당해 발명에 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 본 발명을 용이하게 실시할 수 있을 정도로 상세하게 설명하기 위한 것이지, 이로써 본 발명의 사상 및 범주가 한정되는 것을 의미하지는 않는다.

[0046] 도 1은 본 발명에 따른 고 정전기장을 인가한 초음파 스프레이 증착장치를 도시한 도면, 도 2a 및 도 2b는 본 발명에 따른 (a)고 정전기장이 인가되지 않을 경우와 (b)고 정전기장이 인가될 경우의 기관 근처의 에어로졸 흐름을 도시한 도면, 도 3은 본 발명에 따라 유리기관 위에 제조된 CuInS_2 의 X-선 회절 패턴을 도시한 도면, 도 4a 및 도 4b는 본 발명에 따라 제조된 CuInS_2 의 박막의 scanning electron microscope 이미지를 도시한 도면, 도 5는 본 발명에 따라 제조된 CuInS_2 박막의 Raman 스펙트럼 측정 결과를 도시한 도면, 도 6a 및 도 6b는 본 발명에 따라 제조된 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 박막의 (a)X-ray 회절 패턴과 (b)Raman spectrum 측정결과를 도시한 도면, 도 7은 본 발명에 따라 제조된 CuInS_2 박막의 scanning electron microscope 단면 이미지를 도시한 도면이다.

[0047] 도 1을 참조하면, 본 발명에 따른 초음파 증착장치는 기관에 초음파를 이용하여 I-III-VI₂, II-VI, III₂-VI₃, I₂-VI, I₂SnZnVI₄, III-VI 계열 화합물, 산화물, 황화물, 셀레늄 화합물 등의 박막을 형성하도록 구성된다.

[0048] 본 발명에 따른 구성을 살펴보면, 초음파 증착장치는 초음파 용기(20), 용액 전구체 용기(30), 이동통로(40), 핫플레이트(90)를 포함한다. 또한, 본 발명에 따른 증착장치는 고 정전기장(high electrostatic field)을 인가하는 정전압발생기(70) 및 한 쌍의 금속판(50, 60)을 더 포함할 수 있다.

[0049] 초음파 용기(20)에는 용기 내에 일반적으로 물이 채워지고 초음파가 인가되면 채워져 있는 물을 통해서 용액 전구체 용기(30) 내의 용액 전구체(10)에 초음파가 전달된다. 이와 달리, 초음파 용기(20)에 전구체 용액(10)을 직접 넣어서 초음파를 직접 전달하는 것도 가능하다.

[0050] 이와 같이 용액 전구체(10)에 초음파가 전달되면 초음파로 용액 전구체(10)를 진동시켜서 에어로졸을 형성하게 된다.

[0051] 화합물 중 I, II, III계열 원소는 Chloride, Acetate, Nitrate 등의 화합물 중 어느 하나로 형성되어 있고, 생성하고자 하는 전구체 용액(10)에 녹아 있다.

[0052] 구체적으로 용액 전구체(10)에는 Cu, In, S 등이 녹아 있으며, 용매로는 증류수, 에탄올, 메탄올, 아세톤, 이들 용액의 조합 가능한 혼합용액 등이 사용 가능하다.

[0053] 도 1에 도시된 바와 같이, 용액전구체 용기(30)에 에어로졸이 형성되면, 수송가스, 예를 들어 Ar, N₂, O₂, H₂S, H₂Se, 공기, 이들가스의 조합가능한 혼합가스 등을 통해서 에어로졸이 이동통로(40)를 거쳐 기관(80) 쪽으로 운반된다.

[0054] 이동통로(40)를 통해 운반된 에어로졸은 기관(80)에 부착되는데, 부착율을 높이기 위해서 고압 정전기장을(high electrostatic field)을 이용한다. 즉, 정전압 발생기(70)를 통해 두 개의 금속판(50, 60) 사이에 고전압을 인가하게 된다.

[0055] 예를 들어, 이동통로(40)의 단부에 배치된 제1 금속판(50)과 기관(80)의 하부에 배치된 제2 금속판(60) 사이에 고압, 예를 들어 1~100 kV의 전압이 인가된다. 정전압 발생기(70)는 Van de Graaf나 Wimshurst 같은 것이 이용된다.

- [0056] 발생된 정전기장을 통해 이동한 에어로졸이 휘게 되면서 기관에 더욱 효율적으로 부착될 수 있다.
- [0057] 도 2a 및 도 2b는 CuInS_2 박막 제조시에 고 정전기장(high electrostatic field) 인가하지 않을 때의 에어로졸 흐름과 고 정전기장(high electrostatic field) 인가할 때의 에어로졸 흐름을 도시한다.
- [0058] 고 정전기장이 인가되지 않을 경우(도 2a)는 에어로졸 흐름이 기관에 닿지 않고 그냥 흘러가 버리는 반면, 고 정전기가 인가될 경우(도 2b)에는 에어로졸 흐름이 기관 쪽으로 휘게 되면서 기관에 부딪히게 되고 결과적으로 박막이 형성되게 된다.
- [0059] 에어로졸은 극성(polarity) 가지는데 큰 정전기장이 인가될 경우 에어로졸 흐름이 휘어지게 된다. 이때, 기관에 부착되는 에어로졸은 초음파를 통해서 만들어졌기 때문에 그 입자가 미세하다. 이와 같이, 미세한 에어로졸 형성은 전구체 용액(10)에 초음파를 인가함으로써 가능하게 된다. 인가되는 초음파의 주파수 조절을 통해서 에어로졸의 크기 조절이 가능하다. 예를 들어 초음파의 주파수는 1~ 10 MHz 로 할 수 있다.
- [0060] 에어로졸이 부착된 기관(80)은 핫 플레이트(90)를 통해서 가열되는데 기관 위에 부착된 전구체의 에어로졸의 열 분해 및 상호결합을 통해서 박막이 형성될 수 있다. 구체적으로 기관을 가열하는 온도는 200 °C~650 °C 사이로 조절 가능하다.
- [0061] 본 명세서에서는 본 구성에 따른 장치를 이하 High Electrostatic Field Assisted Ultrasonic Spray (HEFAUS) 라고 명명한다.
- [0062] 본 발명에 따른 장치(HEFAUS)에 의하면 빠른 박막제조가 가능한데, 이는 하나의 용액에 Cu, In, S의 모든 성분이 녹아 있는 단일 용액 전구체를 이용하여서 한번에 I-III-VI₂ (예: CuInS_2) 화합물 박막을 형성하기 때문이다. 이때 고 정전기를 에어로졸 배출부와 기관 아래 부분에 인가하여 박막 증착율을 높힘으로써 단시간에 두꺼운 박막을 제조하는 것이 가능하게 된다.
- [0063] 이와 같은 장치 및 방법을 이용함으로써 다양한 화합물의 증착이 가능하게 된다. 특히 본 발명에 따른 장치 및 방법은 I-III-VI₂, II-VI, III₂-VI₃, I₂-VI, I₂SnZnVI₄, III-VI 계열 화합물, 산화물, 황화물, 셀레늄 화합물 등의 박막 형성에 효율적이며, 특히 CuInS_2 박막과 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 박막 제작에 효율적이다. 이외에도 여러 산화물 박막제작에도 효율적으로 적용 가능하다.
- [0064] 예를 들어, I-III-VI₂ 계열 화합물은, I 원소는 Cu, Ag, Au 중 어느 하나이고 III 원소는 Al, Ga, In 중 어느 하나이고, VI 원소는 O, S, Se, Te 중 어느 하나일 수 있다.
- [0065] 또한, II-VI 계열 화합물에서 II 원소는 Zn, Cd 중 어느 하나이고, VI 원소는 O, S, Se, Te 중 어느 하나일 수 있다.
- [0066] 또한, 상기 II-VI 계열 화합물은 II(S,OH), II(S,O), II(S,O,OH), II(Se,OH), II(Se,O), II(Se,O,OH) 중 어느 하나를 포함하고, II 원소는 Zn, Cd, 그 혼합물 중 하나일 수 있다.
- [0067] 또한, 상기 II-VI 계열 화합물은 (Zn,In)S, (Cd,Zn)S, (Cd,In)S, (Zn,In)(S,Se), (Cd,Zn)(S,Se), (Cd,In)(S,Se) 중 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [0068] 또한, 상기 II-VI 계열 화합물은 O, (OH,O) 중 어느 하나와 결합된 화합물을 포함할 수 있다.
- [0069] 또한, 상기 II-VI 계열 화합물은 Mg이 도핑된 화합물을 포함할 수 있다.
- [0070] 또한, III₂-VI₃ 계열 화합물에서 III 원소는 Al, Ga, In 중 어느 하나이고, VI 원소는 O, S, Se, Te 중 어느 하나일 수 있다.
- [0071] 또한, I₂-VI 계열 화합물에서 I 원소는 Cu, Ag, Au 중 어느 하나이고, VI 원소는 O, S, Se, Te 중 어느 하나일 수 있다.
- [0072] 더욱 구체적으로는 상기 화합물은 X_2SnZnY_4 이고 X는 Ag,Cu,Au 중 어느 하나이고 Y는 O,S,Se,Te 중 어느 하나일 수 있다.

- [0073] 또한, 상기 III-VI 계열 화합물에서 III은 Al, In, Ga 및 그 혼합물 중 어느 하나이고, VI는 O, S, Se, Te 중 어느 하나일 수 있다.
- [0074] 또한, 상기 III-VI 계열 화합물은 III (OH, VI), III (O, VI) III (O, OH, VI) 중 어느 하나를 포함하고, III은 Al, In, Ga, 및 그 혼합물 중 어느 하나이고, VI은 S, Se, Te 및 그 혼합물 중의 어느 하나일 수 있다.
- [0075] 또한, XY, XY₂ 화합물을 포함하며, X는 Sn, Fe 중 어느 하나이고 Y는 O, S, Se 및 이들의 가능한 혼합물 중의 어느 하나일 수 있다.
- [0076] 이와 같이 HEFAUS를 통해 유리기관 위에 형성된 CuInS₂ 박막의 X-선 회절 패턴이 도 3에 도시되어 있다. 도 3에 도시된 바와 같이, CuInS₂ (112), (200), (220), (312), (224) 피크가 뚜렷하게 관찰된다. X-선 회절 패턴 결과는 형성된 CuInS₂ 박막이 다결정으로 잘 성장했음을 보여준다.
- [0077] 한편, HEFAUS를 통해 유리기관 위에 형성된 CuInS₂ 박막의 주사형 전자 현미경 (Scanning Electron Microscope) 이미지가 도 4a 및 도 4b에 도시되어 있다. 도 4a 및 도 4b에 도시된 바와 같이, 일반적인 스프레이 방법으로 CuInS₂ 박막을 제조할 때, 큰 에어로졸이 성장하는 박막에 떨어지는 경우 거친 박막표면이 형성되거나 (도 4a), 본 발명의 HEFAUS를 통해 제조된 CuInS₂의 박막은 비교적 매끈한 표면을 형성한다(도 4b).
- [0078] 한편, 도 5는 HEFAUS를 통해서 제조된 CuInS₂ 박막의 Raman 스펙트럼 결과이다. 측정된 박막은 CuInS₂ Chalcopyrite 배열과 Cu-Au 배열이 보인다. chalcopyrite 배열은 B_{2TO}²:~240 cm⁻¹, E_{TO}³:~244 cm⁻¹, A₁:~294 cm⁻¹, E_{TO}¹:~326 cm⁻¹, B_{2TO}¹:~326 cm⁻¹,에 나타난다. Cu-Au 배열은 A₁:~305 cm⁻¹, E₂²:~236 cm⁻¹ 위치에 나타난다. 측정된 Raman 스펙트럼은 상기의 피크(peak) 만을 포함하고 있어서 CuInS₂ 단일상으로 잘 형성되었음을 알 수 있다.
- [0079] 도 6a 및 도 6b는 HEFAUS를 통해 제조된 Cu₂SnZnS₄ (CZTS) 박막의 X-ray 회절 패턴(도 6a)과 Raman 스펙트럼 결과(도 6b)이다. X-ray 회절 패턴에서는 CZTS (112), (200), (204)/(220), (312) 피크(peak)가 뚜렷히 관찰되고, Raman spectrum 결과에서는 CZTS 251, 288, 338, 373 cm⁻¹에서의 피크가 뚜렷히 관찰된다.
- [0080] 즉, 측정된 X-ray 회절 패턴과 Raman 스펙트럼은 제작된 박막이 CZTS 단일상으로 잘 형성되었음을 보여 준다.
- [0081] 마지막으로 도 7은 본 발명에 따라 제조된 CuInS₂ 박막의 scanning electron microscope 단면 이미지를 도시한 도면이다. 도 7에 도시된 바와 같이, CuInS₂ 박막을 10분 동안 증착한 것으로 증착율이 ~ 200 nm/min. 로 아주 높음을 보여준다는 것을 알 수 있다.
- [0082] 이와 같이 본 발명에 따른 초음파 증착장치 및 방법에 의하면 비진공 환경하에서 미세한 에어로졸을 형성하여 화합물 박막을 빠르게 제조하는 것이 가능하게 된다.
- [0083] 또한, 본 발명에 의하면 전구체 용액에 초음파를 인가하여 미세한 에어로졸을 형성하는 과정에서 초음파의 주파수 조절을 통해서 에어로졸 크기를 다양하게 조정하는 것도 가능하며 박막의 품질도 향상시킬 수 있다.
- 도면의 간단한 설명**
- [0084] 도 1은 본 발명에 따른 고 정전기장을 인가한 초음파 스프레이 증착장치를 도시한 도면.
- [0085] 도 2a 및 도 2b는 본 발명에 따른 (a)고 정전기장이 인가되지 않을 경우와 (b)고 정전기장이 인가될 경우의 기

관 근처의 에어로졸 흐름을 도시한 도면.

[0086] 도 3은 본 발명에 따라 유리기관 위에 제조된 CuInS_2 의 X-선 회절 패턴을 도시한 도면.

[0087] 도 4a 및 도 4b는 본 발명에 따라 제조된 CuInS_2 의 박막의 scanning electron microscope 이미지를 도시한 도면.

[0088] 도 5는 본 발명에 따라 제조된 CuInS_2 박막의 Raman 스펙트럼 측정 결과를 도시한 도면.

[0089] 도 6a 및 도 6b는 본 발명에 따라 제조된 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 박막의 (a)X-ray 회절 패턴과 (b)Raman spectrum 측정 결과를 도시한 도면.

[0090] 도 7은 본 발명에 따라 제조된 CuInS_2 박막의 scanning electron microscope 단면 이미지를 도시한 도면.

[0091] <도면의 주요부분에 대한 부호의 설명>

[0092] 10: 전구체 용액

[0093] 20: 초음파 용기

[0094] 30: 전구체 용액 용기

[0095] 40: 수송 통로

[0096] 50: 제1 금속판

[0097] 60: 제2 금속판

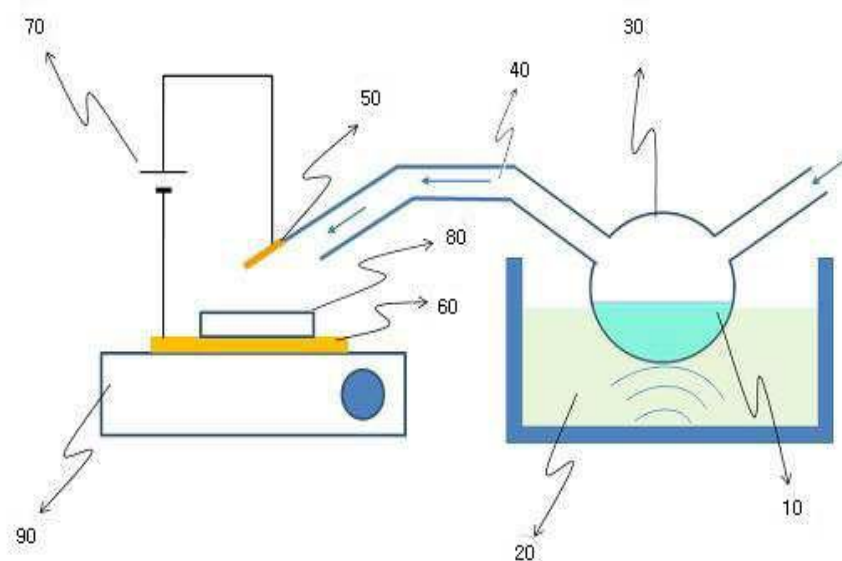
[0098] 70: 정전압발생기

[0099] 80: 기관

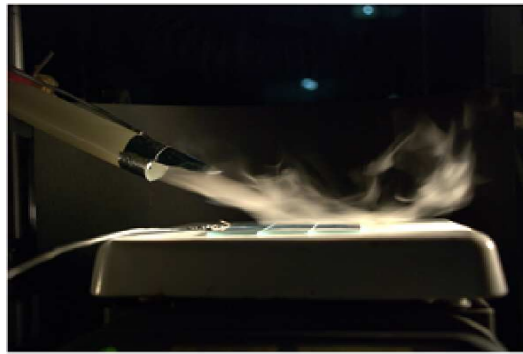
[0100] 90: 핫 플레이트

도면

도면1



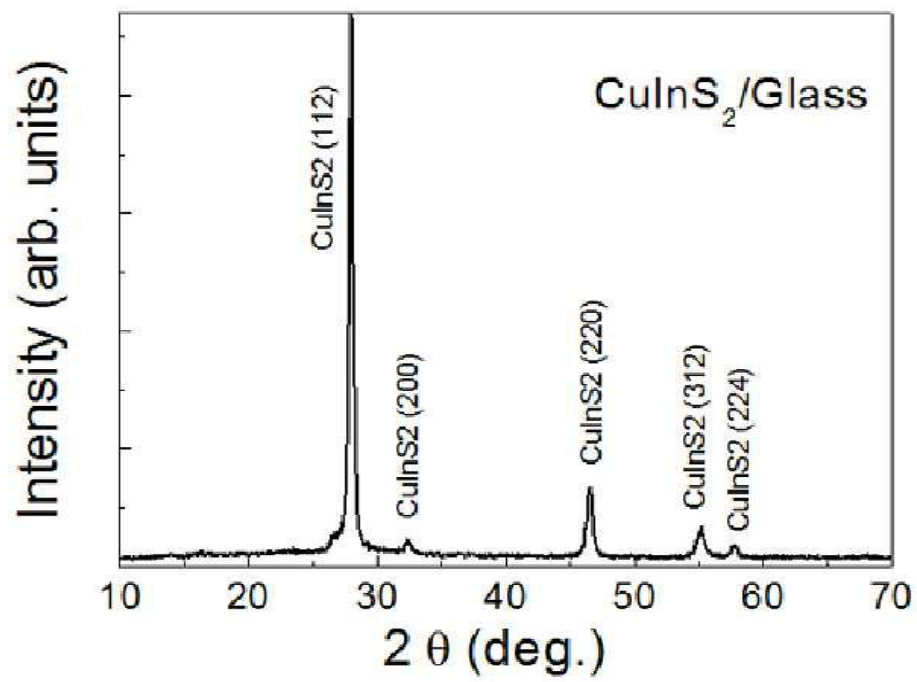
도면2a



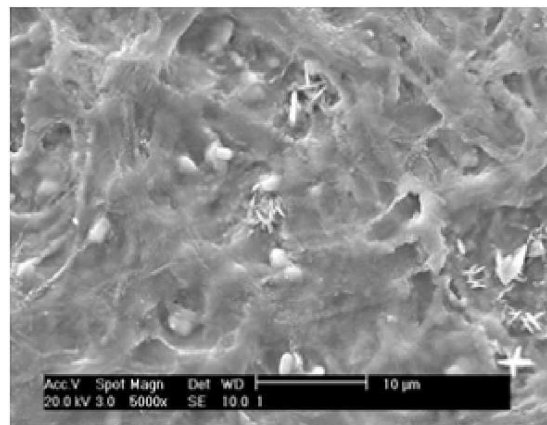
도면2b



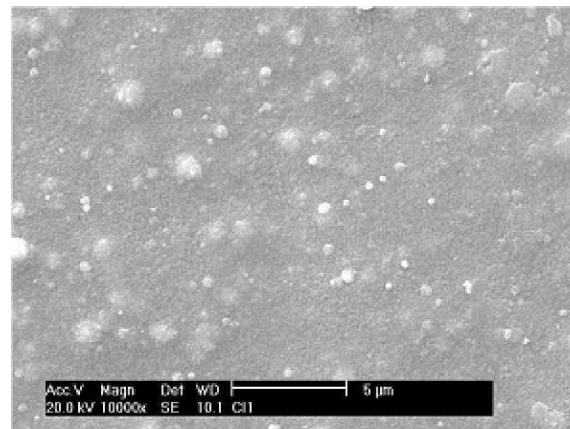
도면3



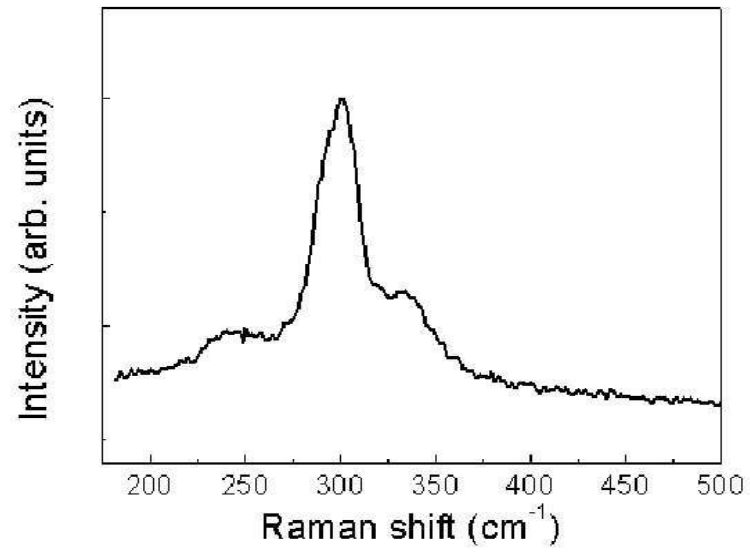
도면4a



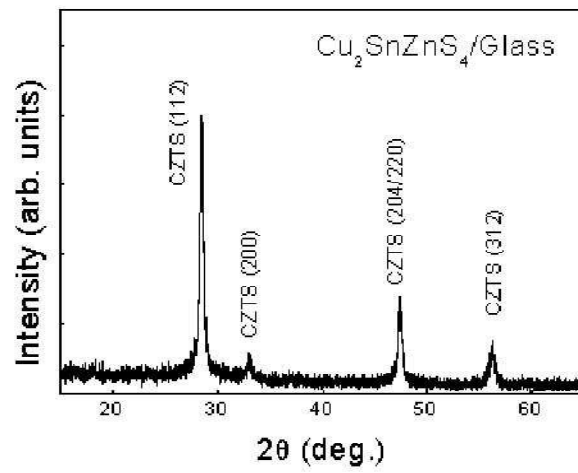
도면4b



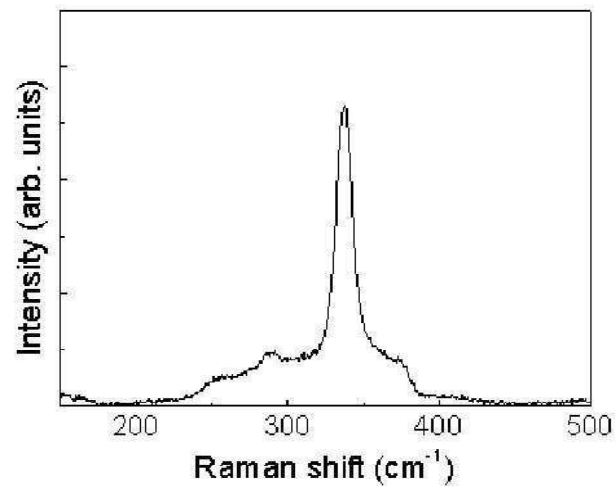
도면5



도면6a



도면6b



도면7

