(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2012-0106236
(43) 공개일자 2012년09월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 31/18 (2006.01) *H01L 31/042* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2011-0024218
(22) 출원일자 2011년03월18일
심사청구일자 2011년03월18일

(71) 출원인
인하대학교 산학협력단
인천광역시 남구 인하로 100, 인하대학교 (용현동)
(72) 발명자
정지원
서울특별시 마포구 마포대로7길 22, 303동 1202호 (공덕동, 래미안 공덕3차)
김동찬
인천광역시 남구 한나루로463번길 89, 네오빌 302호 (용현동)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
이원희

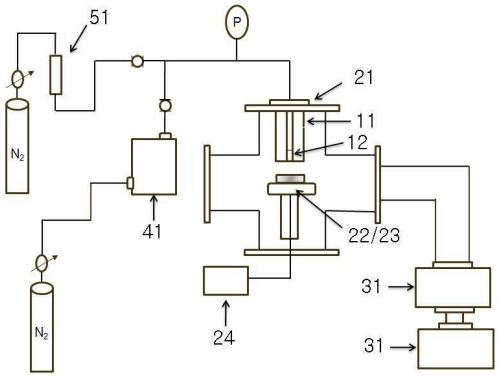
전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 발명의 명칭 **에어로졸 젯 증착장치 및 이를 이용한 광흡수층의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 에어로졸 젯 증착장치 및 이를 이용한 $CuInS_2$ 박막의 제조방법에 관한 것으로, 상세하게는 미세액적을 에어로졸 젯(aerosol-jet)화시키는 노즐을 포함하는 노즐 어셈블리(nozzle assembly)와, 상기 노즐 어셈블리 하부에 구비되어 기판이 구비되는 기판 지지대와, 상기 기판 지지대에 구비되어 기판을 가열하는 기판 가열기를 포함하는 진공챔버; 상기 진공챔버와 연결되어 진공챔버 내 진공형성 및 진공유지를 수행하는 펌프; 상기 노즐 어셈블리와 연결되어 전구체 용액을 미세액적으로 형성하는 분무기(nebulizer); 및 상기 분무기에서 생성된 미세액적의 유량을 조절하기 위하여 바이패스(by-pass)형태로 운반가스를 공급하는 운반가스 공급부를 포함하는 에어로졸 젯 증착장치를 제공한다. 본 발명에 따른 에어로졸 젯 증착장치 및 이를 이용한 $CuInS_2$ 박막의 제조방법은 박막들은 종래의 증착방법들에 비하여 초저비용 및 단순공정으로 박막을 증착할 수 있다. 또한 우수한 박막특성을 보이는 $CuInS_2$ 박막을 제조할 수 있어 I-III-VI_2 화합물 박막태양전지의 핵심 광흡수층으로 적용할 수 있다.

대 표 도 - 도1



(72) 발명자

공선미

인천광역시 계양구 아나지로183번길 3 (효성동)

번영

인천광역시 남구 인하로 100, 인하대학교 생명화학공학부 (용현동)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 41338-1

부처명 교육과학기술부

연구사업명 지역대학우수과학자지원

연구과제명 에어로졸 젯 증착법을 이용한 Cu(In,Ga)(Se,S)2 박막증착 공정개발을 통한 저비용 고효율 차세대 박막 태양전지 개발

주관기관 인하대학교 산학협력단

연구기간 2010.05.01 ~ 2011.04.30

특허청구의 범위

청구항 1

미세액적(droplet)을 에어로졸 젯(aerosol-jet)화시키는 노즐을 포함하는 노즐 어셈블리(nozzle assembly)와, 상기 노즐 어셈블리 하부에 구비되어 기판이 구비되는 기판 지지대와, 상기 기판 지지대에 구비되어 기판을 가열하는 기판 가열기를 포함하는 진공챔버;

상기 진공챔버와 연결되어 진공챔버 내 진공을 형성하고 유지하는 펌프;

상기 노즐 어셈블리와 연결되어 전구체 용액을 미세액적으로 형성하는 분무기(nebulizer); 및

상기 노즐 어셈블리와 연결되어 상기 분무기에서 생성된 미세액적의 유량을 조절하기 위해 바이패스(by-pass)형태로 운반가스를 공급하는 운반가스 공급부를 포함하는 에어로졸 젯 증착장치.

청구항 2

증기(vapor)를 에어로졸 젯(aerosol-jet)화 시키는 노즐을 포함하는 노즐 어셈블리(nozzle assembly)와, 상기 노즐 어셈블리 하부에 구비되고 기판이 위치하는 기판 지지대와, 상기 기판 지지대 일면에 구비되어 기판을 가열하는 기판 가열기를 포함하는 진공챔버;

상기 진공챔버와 연결되어 진공챔버 내 진공을 형성하고 유지하는 펌프;

상기 노즐 어셈블리와 연결되어 전구체 용액을 증기로 형성하는 버블러(bubbler);

상기 노즐 어셈블리와 연결되어 상기 버블러에서 형성된 증기의 유량을 조절하기 위해 바이패스(by-pass)형태로 운반가스를 공급하는 운반가스 공급부; 및

상기 버블러에서 생성된 증기가 액화되는 것을 방지하기 위하여 상기 버블러와 노즐 어셈블리 사이에 위치하는 가열 테이프(heating tape)를 포함하는 에어로졸 젯 증착장치.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 노즐 어셈블리(nozzle assembly)의 노즐은 다수의 구멍이 구비된 천공형태 또는 슬릿(slit) 형태인 것을 특징으로 하는 에어로졸 젯 증착장치.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 기판 가열기는 기판을 50 내지 600 ℃의 온도로 가열하는 것을 특징으로 하는 에어로졸 젯 증착장치.

청구항 5

염화구리($CuCl_2$), 염화인듐($InCl_3$) 및 티오우레아($CS(NH_2)_2$) 용액을 혼합하여 전구체 용액을 제조하는 단계(단계 1); 및

상기 단계 1에서 제조된 전구체 용액을 분무기 또는 버블러를 이용하여 미세액적 또는 증기로 형성시킨 후 노즐을 통해 에어로졸 젯 생성하여 이를 기판 상부로 분사하는 단계(단계 2)를 포함하는 광흡수층의 제조방법.

청구항 6

제5항에 있어서, 상기 단계 1의 염화구리($CuCl_2$), 염화인듐($InCl_3$) 및 티오우레아($CS(NH_2)_2$)는 0.8 ~ 1.4 : 1

: 3의 부피비율로 혼합되는 것을 특징으로 하는 광흡수층의 제조방법.

청구항 7

제5항에 있어서, 상기 단계 2의 기판 온도는 300 내지 400 ℃인 것을 특징으로 하는 광흡수층의 제조방법.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 에어로졸 젯 증착장치 및 이를 이용한 광흡수층의 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 현재까지 연구되고 있는 태양전지로는 실리콘 태양전지, 화합물 태양전지, 유기 태양전지 등이 있고, 이 중 실리콘 태양전지는 가장 먼저 개발되어 실용화 단계에 있으며 전기에너지로의 에너지 전환효율이 약 15 ~ 24%로 나타나지만, 제조단가가 높은 문제가 있다. 한편, 박막 실리콘 태양전지는 실리콘 태양전지에 비하여 제조단가가 낮지만 에너지 전환효율이 10 ~ 17%로 낮은 단점이 있다. 유기분자 태양전지(Organic D-A solar cell)와 염료감응 태양전지(Dye-sensitized solar cell) 등을 포함하는 유기 태양전지(organic solar cell)는 제조단가가 낮지만, 에너지 전환효율이 3 ~ 10%로 낮아 실용화까지 많은 연구가 수행되어야 하는 실정이다. 반면, 화합물 태양전지는 약 10 ~ 19%의 에너지 전환효율을 나타내고 있으나, 제조 단가가 높고, 제조 공정이 복잡한 문제가 있다.

[0003] 실리콘 및 실리콘 박막 태양전지는 높은 에너지 변환효율 때문에 많은 연구가 진행되고 있으며, 높은 제조단가로 인해 비용절감에 따른 여러 방안들이 연구되고 있으나, 이를 극복하기엔 많은 문제가 있다. 반면, 화합물 박막태양전지는 비교적 높은 에너지 변환효율을 나타내고, 비용절감의 가능성이 많기 때문에 많은 주목을 받고 있으며 활발한 연구가 국내외적으로 진행되고 있다. 특히 I-III-VI $Cu(In,Ga)(Se,S)_2$ 박막 태양전지는 현재 10 ~ 19%의 에너지 전환효율을 나타내고 있고, 제조공정이 다소 복잡하며 고비용인 단점이 있으나, 박막 증착공정을 단순화하여 비용절감할 수 있다면 실리콘 태양전지를 대체할 차세대 태양전지가 될 것으로 기대된다.

[0004] $Cu(In,Ga)(Se,S)_2$ 박막태양전지의 기본구조는 하부전극, 광흡수층(p-type), 버퍼층(n-type) 및 상부 투명전극으로 구성된다. 이 중 상기 광흡수층, 버퍼층 및 상부 투명전극의 제조공정 및 특성은 매우 중요하며 궁극적으로 태양전지의 에너지변환효율에 큰 영향을 미친다. 이때, 태양전지의 광흡수층인 $Cu(In,Ga)(Se,S)_2$ 박막의 제조는 동시증발법(co-evaporation), 스퍼터링(sputtering), 화학기상증착법(chemical vapor deposition, CVD), 전기도금(electroplating), 화학 분사 열 분해법(chemical spray pyrolysis) 등을 통해 수행될 수 있다.

[0005] 이때, 상기 동시증발법은 에너지 전환효율이 가장 우수한 태양전지를 제조할 수 있는 박막증착 방법이지만 대량생산에 적합하지 않은 증착방법이고, 스퍼터링과 화학기상증착법은 양산성이 우수하지만, 비용이 고가이며 제조공정이 복잡한 단점이 있다. 또한, 전기도금법은 양산성이 부족하고, 제조되는 태양전지의 에너지 전환효율이 매우 낮은 문제가 있고, 화학 분사 열 분해법(chemical spray pyrolysis) 및 스핀코팅법은 저비용의 단순공정으로 대면적으로 양산하기에 적합한 증착방법이지만 제조되는 태양전지의 에너지 전환효율이 낮은 단점이 있다. 따라서 저비용의 단순공정, 우수한 양산성 및 태양전지의 높은 에너지 전환효율을 달성할 수 있는 새로운 박막 제조방법의 개발이 시급한 상황이며, 이를 통하여 실리콘 태양전지를 대체할 저비용 고효율의 차세대 박막태양전지를 제조할 수 있을 것으로 전망된다.

[0006] 이에 본 발명자들은 화합물 태양전지의 광흡수층인 $Cu(In,Ga)(Se,S)_2$ 박막을 제조할 수 있는 방법을 연구하던 중 분무기를 이용하여 미세액적(droplet)을 형성하고, 이를 노즐을 통해 분사하여 에어로졸 젯 형태로 박막을

증착할 수 있는 증착장치를 개발하고, 본 발명을 완성하였다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명의 목적은 에어로졸 젯 증착장치 및 이를 이용한 광흡수층의 제조방법을 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

[0008] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 미세액적을 에어로졸 젯(aerosol-jet)화시키는 노즐을 포함하는 노즐 어셈블리(nozzle assembly)와, 상기 노즐 어셈블리 하부에 구비되어 기판이 구비되는 기판 지지대와, 상기 기판 지지대에 구비되어 기판을 가열하는 기판 가열기를 포함하는 진공챔버; 상기 진공챔버와 연결되어 진공챔버 내 진공을 형성하고 유지하는 펌프; 상기 노즐 어셈블리와 연결되어 전구체 용액을 미세액적으로 형성하는 분무기(nebulizer); 및 상기 노즐 어셈블리와 연결되어 상기 분무기에서 생성된 미세액적의 유량을 조절하기 위해 바이패스(by-pass)형태로 운반가스를 공급하는 운반가스 공급부를 포함하는 에어로졸 젯 증착장치를 제공한다.

발명의 효과

[0009] 본 발명에 따른 에어로졸 젯 증착장치 및 이를 이용한 광흡수층의 제조방법은 종래의 증착방법들에 비하여 초저비용 및 단순공정으로 박막을 증착할 수 있다. 또한 우수한 박막특성을 보이는 $CuInS_2$ 박막을 제조할 수 있어 I-III-VI_2 화합물 박막태양전지의 핵심 광흡수층으로 적용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0010] 도 1은 본 발명에 따른 에어로졸 젯 증착장치의 일실시예를 나타낸 모식도이고;

도 2는 본 발명에 따른 에어로졸 젯 증착장치의 또 다른 실시예를 나타낸 모식도이고;

도 3은 본 발명에 따른 에어로졸 젯 증착장치의 구성요소인 분무기를 나타낸 모식도이고;

도 4는 본 발명에 따른 에어로졸 젯 증착장치의 구성요소인 버블러를 나타낸 모식도이고;

도 5는 본 발명에 따른 에어로졸 젯 증착장치로 증착이 수행되는 흐름도이고;

도 6은 에어로졸 젯 증착 메커니즘을 나타낸 모식도이고;

도 7 및 도 8은 온도변화에 따른 $CuInS_2$ 박막의 증착속도를 분석한 그래프이고;

도 9 내지 도 12는 $CuInS_2$ 박막을 X-선 회절 분석한 그래프이고;

도 13은 $CuInS_2$ 박막의 주사전자현미경 사진이고;

도 14는 실시예 6의 $CuInS_2$ 박막의 밴드갭을 분석한 그래프이고;

도 15는 실시예 8의 $CuInS_2$ 박막의 밴드갭을 분석한 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0011] 이하, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 본 발명의 기술적 사상을 용이하게 실시할 수 있을 정도로 상세히 설명하기 위하여, 본 발명의 가장 바람직한 실시예를 첨부 도면을 참조하여 설명하기로 한다. 우선 각 도면의 구성요소들에 참조부호를 부가함에 있어서, 동일한 구성요소들에 대해서는 비록 다른 도면상에 표시되더라도 가능한 한 동일한 부호를 가지도록 하고 있음에 유의해야 한다. 또한, 본 발명을 설명

함에 있어, 관련된 공지 구성 또는 기능에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한 설명은 생략한다.

[0012] 본 발명은 미세액적(droplet)을 에어로졸 젯(aerosol-jet)화시키는 노즐을 포함하는 노즐 어셈블리(nozzle assembly)와, 상기 노즐 어셈블리 하부에 구비되어 기판이 구비되는 기판 지지대와, 상기 기판 지지대에 구비되어 기판을 가열하는 기판 가열기를 포함하는 진공챔버;

[0013] 상기 진공챔버와 연결되어 진공챔버 내 진공을 형성하고 유지하는 펌프;

[0014] 상기 노즐 어셈블리와 연결되어 전구체 용액을 미세액적으로 형성하는 분무기(nebulizer); 및

[0015] 상기 노즐 어셈블리와 연결되어 상기 분무기에서 생성된 미세액적의 유량을 조절하기 위해 바이패스(by-pass)형태로 운반가스를 공급하는 운반가스 공급부를 포함하는 에어로졸 젯 증착장치를 제공한다.

[0016] 또한, 본 발명은 전구체용액을 포함하는 증기(vapor)를 에어로졸 젯(aerosol-jet)화 시키는 노즐을 포함하는 노즐 어셈블리(nozzle assembly)와, 상기 노즐 어셈블리 하부에 구비되고 기판이 위치하는 기판 지지대와, 상기 기판 지지대 일면에 구비되어 기판을 가열하는 기판 가열기를 포함하는 진공챔버;

[0017] 상기 진공챔버와 연결되어 진공챔버 내 진공을 형성하고 유지하는 펌프;

[0018] 상기 노즐 어셈블리와 연결되어 전구체 용액을 증기로 형성하는 버블러(bubbler);

[0019] 상기 노즐 어셈블리와 연결되어 상기 버블러에서 형성된 증기의 유량을 조절하기 위해 바이패스(by-pass)형태로 운반가스를 공급하는 운반가스 공급부; 및

[0020] 상기 버블러에서 생성된 증기가 액화되는 것을 방지하기 위하여 상기 버블러와 노즐 어셈블리 사이에 위치하는 가열 테이프(heating tape)를 포함하는 에어로졸 젯 증착장치를 제공한다.

[0021] 본 발명에 따른 상기 에어로졸 젯 증착장치들을 하기 도 1 및 도 2의 모식도를 통해 개략적으로 나타내었다.

[0022] 도 1은 본 발명에 따른 에어로졸 젯 증착장치의 모식도이고, 더욱 구체적으로 진공챔버(21), 펌프(31), 분무기(41) 및 운반가스 공급부(51)를 포함한다.

[0023] 또한, 도 2는 본 발명에 따른 에어로졸 젯 증착장치의 또 다른 모식도이고, 더욱 구체적으로 진공챔버(21), 펌프(31),버블러(42), 운반가스 공급부(51) 및 가열테이프(61)를 포함하는 에어로졸 젯 증착장치를 제공한다.

[0024] 도 1을 참조하면, 본 발명에 따른 에어로졸 젯 증착장치는 진공챔버(21)를 포함하고, 상기 진공챔버(21)는 미세액적(droplet)을 에어로졸 젯(aerosol-jet)화 시키는 노즐(12)을 포함하는 노즐 어셈블리(nozzle assembly, 11)와, 상기 노즐 어셈블리(11) 하부에 구비되어 기판이 구비되는 기판 지지대(22)와, 상기 기판 지지대(22)에 구비되어 기판을 가열하는 기판 가열기(23)를 포함한다. 상기 노즐(12)은 미세액적을 에어로졸 젯화 시키고, 이를 기판으로 분사하는 역할을 수행한다. 상기 기판 지지대(22)에는 박막을 증착시킬 기판이 구비될 수 있고, 기판을 회전시켜 두께가 균일한 박막이 증착되도록 한다. 상기 기판 가열기(23)는 기판 지지대에 구비된 기판을 가열하여 결정질 박막이 증착되도록 하고, 상기 기판 가열기(23)는 기판을 50 내지 600 ℃의 온도로 가열할 수 있다..

[0025] 이때, 상기 노즐은 분사구멍의 수를 조절하여 증착면의 크기를 조절할 수 있고, 다수의 구멍이 구비된 천공형태인 노즐을 이용하여 대면적 박막을 방향성 및 고에너지의 에어로졸 젯을 이용하여 기판으로 증착시킬 수 있다. 또한, 슬릿(slit) 형태 노즐을 이용하는 경우 기판을 직선운동시켜 균일한 대면적 박막을 증착시킬 수 있다.

[0026] 상기 진공챔버(21) 내부의 진공형성 및 유지를 위하여 펌프(31)가 진공챔버와 연결되어 설치된다. 상기 펌프(31)는 부스터 펌프(booster pump), 메커니컬 펌프(mechanical mump) 등이 사용될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0027] 상기 운반가스 공급부(51)는 운반가스를 공급하여 유량을 조절하는 역할을 수행하고, 상기 운반가스로는 아르곤, 헬륨, 질소 또는 이들 혼합가스가 사용될 수 있으며, 질소가스를 사용하는 것이 바람직하다.

[0028] 도 1에 나타낸 에어로졸 젯 증착장치에 있어서, 원료액을 혼합하여 전구체용액을 제조하고, 전구체 용액과 운반가스를 분무기(41)에 주입하며, 상기 분무기(41)를 통해 전구체용액이 미세액적으로 형성되고, 상기 미세액적은 노즐 어셈블리(nozzle assembly, 11)로 공급되며, 노즐(12)을 통해 분사되어 에어로졸 젯화된 상태로 기판에 분사된다. 도 3은 상기 분무기(41)를 나타낸 모식도이다.

[0029] 도 2를 참조하면, 에어로졸 젯 증착을 위해 원료액을 전구체 형태로 제조한 후 운반가스와 상기 원료액을 버블러(42)에 주입하고, 상기 버블러(42)에서는 원료액이 증기(vapor)로 형성되고, 상기 증기는 노즐 어셈블리(nozzle assembly, 11)로 공급되어, 노즐(12)을 통해 미세액적 및 에어로졸 젯화 되어 기판으로 분사된다. 상기 버블러(42)의 모식도를 도 4에 나타내었다.

[0030] 이때, 도 2에 나타낸 에어로졸 젯 증착장치는 버블러에서 형성된 증기가 액화되는 것을 방지하기 위하여 히팅 테이프(heating tape)를 포함한다.

[0031] 본 발명에 따른 에어로졸 젯 증착장치로 증착이 수행되는 흐름도를 도 5에 나타내었다.

[0032] 또한, 본 발명은 염화구리($CuCl_2$), 염화인듐($InCl_3$) 및 티오우레아($CS(NH_2)_2$) 용액을 혼합하여 전구체 용액을 제조하는 단계(단계 1); 및

[0033] 상기 단계 1에서 제조된 전구체 용액을 분무기 또는 버블러를 이용하여 미세액적 또는 증기로 형성시킨 후 노즐을 통해 에어로졸 젯 생성하여 이를 기판 상부로 분사하는 단계(단계 2)를 포함하는 광흡수층의 제조방법을 제공한다.

[0034] 본 발명에 따른 광흡수층의 제조방법에 있어서, 상기 단계 1은 염화구리($CuCl_2$), 염화인듐($InCl_3$) 및 티오우레아($CS(NH_2)_2$) 용액을 혼합하여 전구체 용액을 제조하는 단계이다.

[0035] $CuInS_2$ 광흡수층 제조 시 일반적으로 제조단가 낮고 공정이 단순한 용액공정으로 수행되는 것이 바람직하다. 따라서, 상기 단계 1에서는 $CuInS_2$ 광흡수층으로 제조될 수 있는 전구체 용액을 제조하며, 구리(Cu)의 소스(source)로 염화구리($CuCl_2$)를, 인듐(In)의 소스로 염화인듐($InCl_3$)을, 황(S)의 소스로 티오우레아($CS(NH_2)_2$)를 탈이온수와 혼합하여 전구체 용액을 제조한다.

[0036] 이때, 상기 염화구리($CuCl_2$), 염화인듐($InCl_3$) 및 티오우레아($CS(NH_2)_2$)는 0.8 ~ 1.4 : 1 : 3의 부피비율로 혼합되는 것이 바람직하다. 염화구리($CuCl_2$)의 비율이 증가할수록 제조되는 $CuInS_2$ 박막의 결정성이 향상되고, 결정성 박막을 제조할 수 있는 온도가 낮아진다. 그러나, 상기 범위를 벗어나는 비율로 염화구리($CuCl_2$), 염화인듐($InCl_3$) 및 티오우레아($CS(NH_2)_2$)가 혼합되는 경우, 제조되는 박막의 양론(stoichiometry)이 맞지 않아 2차상을 갖는 Cu_2S. In_2S_3 등의 물질들이 박막에 포함되어 박막의 특성이 열화되는 문제가 있다.

[0037] 본 발명에 따른 광흡수층의 제조방법에 있어서, 상기 단계 2는 상기 단계 1에서 제조된 전구체 용액을 분무기 또는 버블러를 이용하여 미세액적 또는 증기로 형성시킨 후 노즐을 통해 에어로졸 젯 생성하여 이를 기판 상부로 분사하는 단계이다. 상기 단계 1에서 제조된 전구체 용액은 분무기 또는 버블러에 주입되어 미세액적 또는 증기(vapor)로 형성되고, 상기 미세액적 또는 증기는 노즐을 통하여 에어로졸 젯화되어 기판 상부로 증착된다. 이러한 에어로졸 젯은 노즐 팽창에 의하여 팽창되어 유체의 온도가 감소함에 따라 생성되고, 방향성 및 높은 운동성을 가져 기판상부로 고속 충돌하며, 이에 따라 박막의 증착이 수행된다. 에어로졸 젯 증착 메커니즘을 도 6의 모식도를 통해 나타내었다.

[0038] 상기 단계 2의 기판은 300 내지 400 ℃의 온도로 가열되는 것이 바람직하다. 상기 기판이 가열됨으로써, 증착된 박막이 결정형 박막으로 제조될 수 있다. 그러나 기판의 온도가 상기 범위를 벗어나는 경우에는 오히려 결정성이 저하되는 문제가 있다.

[0039] 본 발명에 따른 제조방법으로 제조된 $CuInS_2$ 광흡수층은 높은 결정성을 가지며, 이에 따라 막의 조밀도가 증가되어 치밀한 구조를 나타낸다. 이에 따라, 상기 $CuInS_2$ 광흡수층은 화합물 태양전지의 광흡수층으로 이용

되어, 태양전지의 에너지 변화효율을 향상시킬 수 있다.

[0040] 이하, 본 발명을 실시예를 통해 보다 구체적으로 설명한다. 그러나, 하기 실시예는 본 발명을 설명하기 위한 것일 뿐, 하기 실시예에 의하여 본 발명의 권리범위가 한정되는 것은 아니다.

[0041] <실시예 1> $CuInS_2$ 박막의 제조 1

[0042] 단계 1 : 염화구리($CuCl_2$)용액과 염화인듐($InCl_3$)용액을 약 1 시간 동안 상온에서 교반한 후 티오우레아($CS(NH_2)_2$) 용액을 서서히 주입하여 0.8 : 1 : 3의 부피비율로 혼합하고 전구체 용액을 제조하였다. 이때, 상기 염화구리($CuCl_2$)용액, 염화인듐($InCl_3$)용액 및 티오우레아($CS(NH_2)_2$) 용액의 농도는 각각 0.018M 이다.

[0043] 단계 2 : 상기 단계 1에서 제조된 전구체 용액을 도 1에 나타낸 증착장치의 분무기에 공급하고, 노즐을 통해 분사하였으며, 이에 따라 에어로졸 젯을 통한 $CuInS_2$ 박막을 제조하였다. 이때, 증착이 수행된 조건은 정체압력(stagnation pressure, Ps)이 0.5 atm, 정체점 온도(stagnation temperature, Ts)는 30 ℃, 노즐과 기판 사이의 거리는 12.5 mm였으며, 기판의 온도는 300 ℃를 유지하였다. 증착 후 질소분위기에서 400 ℃의 온도로 2 시간 동안 가열하여 박막을 소결하였다.

[0044] <실시예 2> $CuInS_2$ 박막의 제조 2

[0045] 상기 실시예 1의 단계 2에서 기판을 350 ℃의 온도로 유지하여 증착을 수행한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 $CuInS_2$ 박막을 제조하였다.

[0046] <실시예 3> $CuInS_2$ 박막의 제조 3

[0047] 상기 실시예 1의 단계 2에서 기판을 375 ℃의 온도로 유지하여 증착을 수행한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 $CuInS_2$ 박막을 제조하였다.

[0048] <실시예 4> $CuInS_2$ 박막의 제조 4

[0049] 상기 실시예 1의 단계 2에서 기판을 400 ℃의 온도로 유지하여 증착을 수행한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 $CuInS_2$ 박막을 제조하였다.

[0050] <실시예 5> $CuInS_2$ 박막의 제조 5

[0051] 상기 실시예 1의 단계 1에서 전구체 용액이 염화구리($CuCl_2$)용액, 염화인듐($InCl_3$)용액 및 티오우레아($CS(NH_2)_2$) 용액이 1 : 1 : 3의 비율로 혼합되어 제조된 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 $CuInS_2$ 박막을 제조하였다.

[0052] <실시예 6> $CuInS_2$ 박막의 제조 6

[0053] 상기 실시예 5의 단계 2에서 기판을 350 ℃의 온도로 유지하여 증착을 수행한 것을 제외하고는 상기 실시예 5와 동일하게 수행하여 $CuInS_2$ 박막을 제조하였다.

[0054] <실시예 7> $CuInS_2$ 박막의 제조 7

[0055] 상기 실시예 5의 단계 2에서 기판을 375 ℃의 온도로 유지하여 증착을 수행한 것을 제외하고는 상기 실시예 5와 동일하게 수행하여 $CuInS_2$ 박막을 제조하였다.

[0056] <실시예 8> $CuInS_2$ 박막의 제조 8

[0057] 상기 실시예 5의 단계 2에서 기판을 400 ℃의 온도로 유지하여 증착을 수행한 것을 제외하고는 상기 실시예 5와 동일하게 수행하여 $CuInS_2$ 박막을 제조하였다.

[0058] <실시예 9> $CuInS_2$ 박막의 제조 9

[0059] 상기 실시예 1의 단계 1에서 전구체 용액이 염화구리($CuCl_2$)용액, 염화인듐($InCl_3$)용액 및 티오우레아($CS(NH_2)_2$) 용액이 1.2 : 1 : 3의 비율로 혼합되어 제조된 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 $CuInS_2$ 박막을 제조하였다.

[0060] <실시예 10> $CuInS_2$ 박막의 제조 10

[0061] 상기 실시예 9의 단계 2에서 기판을 350 ℃의 온도로 유지하여 증착을 수행한 것을 제외하고는 상기 실시예 9와 동일하게 수행하여 $CuInS_2$ 박막을 제조하였다.

[0062] <실시예 11> $CuInS_2$ 박막의 제조 11

[0063] 상기 실시예 9의 단계 2에서 기판을 375 ℃의 온도로 유지하여 증착을 수행한 것을 제외하고는 상기 실시예 9와 동일하게 수행하여 $CuInS_2$ 박막을 제조하였다.

[0064] <실시예 12> $CuInS_2$ 박막의 제조 12

[0065] 상기 실시예 9의 단계 2에서 기판을 400 ℃의 온도로 유지하여 증착을 수행한 것을 제외하고는 상기 실시예 9와 동일하게 수행하여 $CuInS_2$ 박막을 제조하였다.

[0066] <실시예 13> $CuInS_2$ 박막의 제조 13

[0067] 상기 실시예 1의 단계 1에서 전구체 용액이 염화구리($CuCl_2$)용액, 염화인듐($InCl_3$)용액 및 티오우레아($CS(NH_2)_2$) 용액이 1.4 : 1 : 3의 비율로 혼합되어 제조된 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 $CuInS_2$ 박막을 제조하였다.

[0068] <실시예 14> $CuInS_2$ 박막의 제조 14

[0069] 상기 실시예 13의 단계 2에서 기판을 350 ℃의 온도로 유지하여 증착을 수행한 것을 제외하고는 상기 실시예 13과 동일하게 수행하여 $CuInS_2$ 박막을 제조하였다.

[0070] <실시예 15> $CuInS_2$ 박막의 제조 15

[0071] 상기 실시예 13의 단계 2에서 기판을 375 ℃의 온도로 유지하여 증착을 수행한 것을 제외하고는 상기 실시예 13과 동일하게 수행하여 $CuInS_2$ 박막을 제조하였다.

[0072] <실시예 16> $CuInS_2$ 박막의 제조 16

[0073] 상기 실시예 13의 단계 2에서 기판을 400 ℃의 온도로 유지하여 증착을 수행한 것을 제외하고는 상기 실시예 13과 동일하게 수행하여 $CuInS_2$ 박막을 제조하였다.

[0074] <실험예 1> 온도에 따른 증착속도 분석

[0075] 본 발명에 따른 실시예 1 내지 16의 $CuInS_2$ 박막의 온도변화에 따른 증착속도를 분석하였고, 그 결과를 도 7 및 도 8에 나타내었다.

[0076] 도 7 및 도 8에 나타낸 바와 같이, 350 ~ 400 ℃ 사이의 온도에서 가장 증착속도가 빠른 것을 알 수 있으며, 350~375 ℃를 초과하는 온도에서는 증착속도가 일부 감소하는 것을 알 수 있다. 이를 통하여, 에어로졸 젯을 이용하여 박막을 증착할 때 온도에 따라 증착속도가 변하는 것을 확인하였고, 최적의 증착속도를 나타내는 온도범위를 찾아내어 박막의 증착을 빠르게 수행할 수 있음을 알 수 있다.

[0077] <실험예 2> X-선 회절 분석

[0078] 본 발명에 따른 실시예 1 내지 16의 $CuInS_2$ 박막을 X-선 회절 분석하였고, 그 결과를 도 9 ~ 도 12에 나타내었다.

[0079] 도 9 ~ 도 12에 나타낸 바와 같이, $CuInS_2$ 박막의 결정성은 소결 온도가 증가함에 따라 향상되는 것을 알 수 있다. 또한, 과량의 구리가 첨가된 실시예 4, 8, 12 및 16의 $CuInS_2$ 박막은 동일한 혼합비인 전구체로 제조된 박막보다 더 낮은 온도에서 높은 결정성 박막으로 제조된 것을 알 수 있다. 이에 따라, 본 발명에 따른 제조방법으로 결정형 $CuInS_2$ 박막을 제조할 수 있음을 확인하였다.

[0080] <실험예 3> 주사전자현미경/에너지 분산 X-선 분광분석(SEM/EDS)

[0081] 본 발명에 따른 실시예 5 내지 8의 $CuInS_2$ 박막을 주사전자현미경/에너지 분산 X-선 분광분석하였고, 그 결과를 표 1 및 도 13에 나타내었다.

표 1

[0082]

	원소비율		
	구리(Cu)	인듐(In)	황(S)
실시예 5	1.95	1	2.25
실시예 6	1.19	1	1.79
실시예 7	1.29	1	2.14
실시예 8	1.39	1	2.31

[0083] 표 1 및 도 13에 나타낸 바와 같이, 실시예 5 내지 8의 $CuInS_2$ 박막은 구리, 인듐, 황으로 이루어진 박막인 것을 알 수 있으며, 증착온도가 상승함에 따라 결정도가 향상되어 치밀한 구조인 박막으로 제조된 것을 알 수 있다. 이를 통하여, 본 발명에 따른 제조방법으로 결정형 $CuInS_2$ 박막을 제조할 수 있음을 확인하였다.

[0084] <실험예 4> 밴드갭(band-gap) 분석

[0085] 본 발명에 따른 실시예 6 및 8의 $CuInS_2$ 박막의 밴드갭(band-gap) 분석을 수행하였고, 그 결과를 도 14 및 도

15에 나타내었다.

[0086] 도 14 및 도 15에 나타낸 바와 같이, 증착온도가 350 ℃인 실시예 6의 $CuInS_2$ 박막은 밴드갭이 1.84 eV인 것을 알 수 있고, 증착온도가 400 ℃인 실시예 8의 $CuInS_2$ 박막은 밴드갭이 2.20 eV인 것을 알 수 있다. 이를 통하여, 증착온도에 따라 제조된 $CuInS_2$ 박막의 밴드갭이 변화하는 것을 알 수 있고, 특히 증착온도가 높아짐에 $CuInS_2$ 박막의 밴드갭이 커지는 것을 알 수 있다.

[0087] 이상에서 본 발명에 따른 바람직한 실시예에 대해 설명하였으나, 다양한 형태로 변형이 가능하며, 본 기술분야에서 통상의 지식을 가진자라면 본 발명의 특허청구범위를 벗어남이 없이 다양한 변형예 및 수정예를 실시할 수 있을 것으로 이해된다.

부호의 설명

[0088] 11 : 노즐 어셈블리(nozzle assembly)

12 : 노즐

21 : 진공챔버

22 : 기판 지지대

23 : 기판 가열기

24 : 온도제어장치

31 : 펌프

41 : 분무기

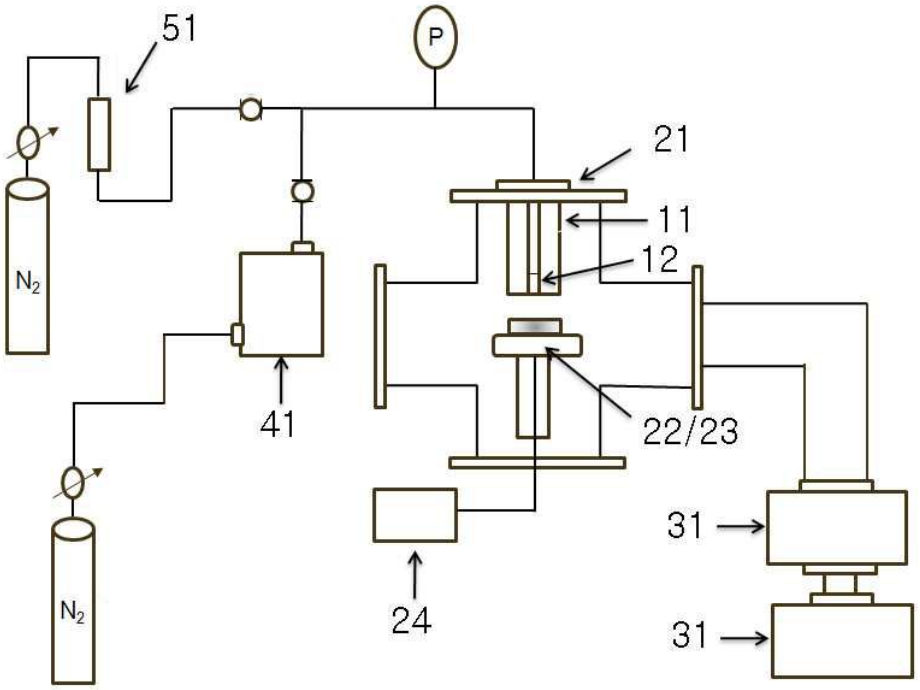
42 : 버블러

51 : 운반가스 공급부

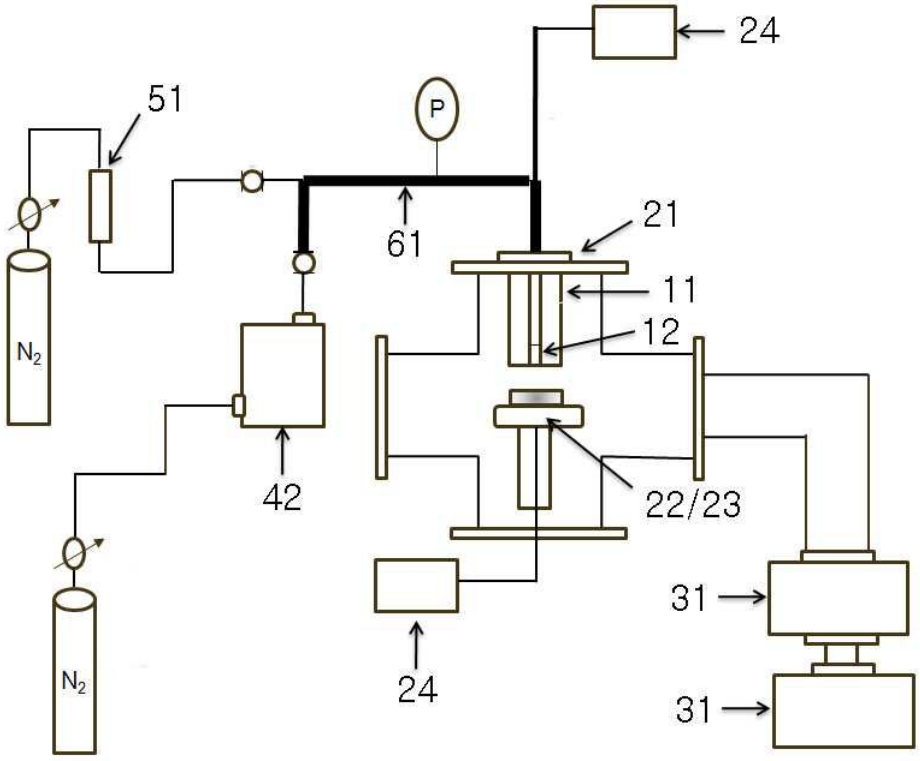
61 : 히팅 테이프(heating tape)

도면

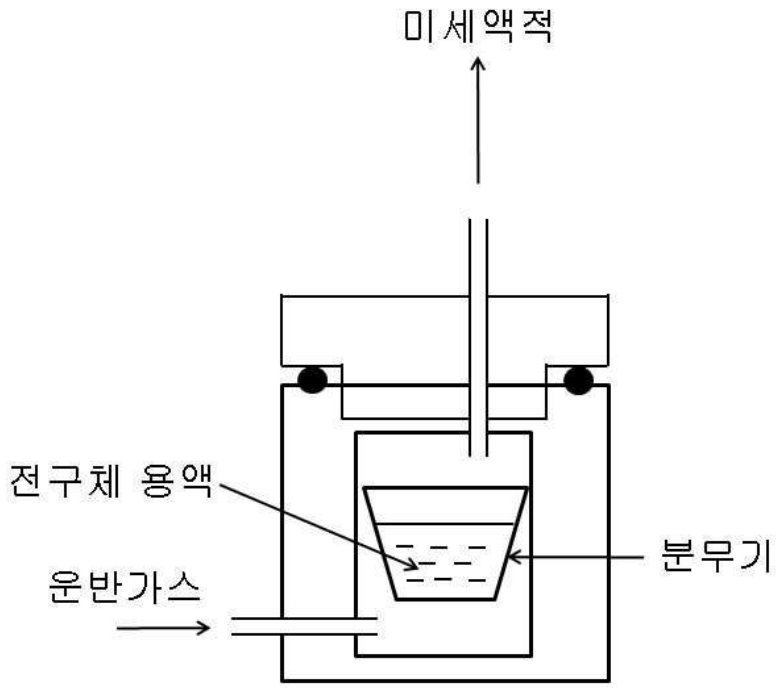
도면1


51
P
21
11
12
N_2
41
22/23
31
N_2
24
31

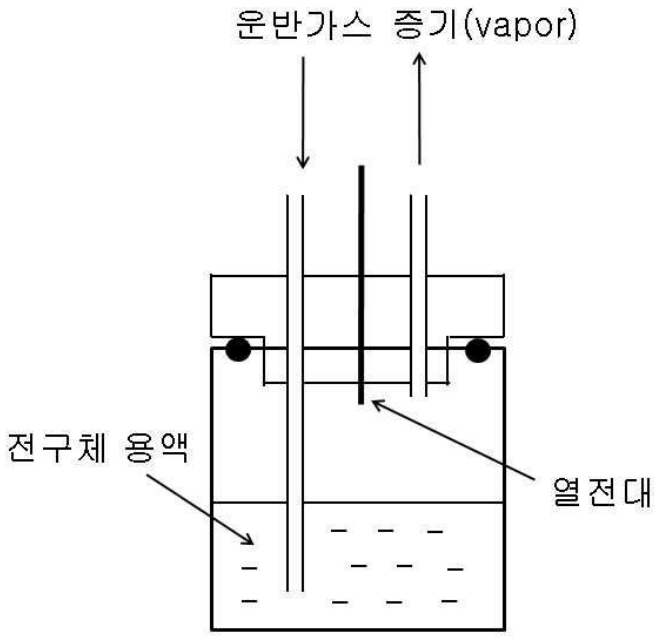
도면2


24
51
P
61
21
11
12
N_2
42
22/23
31
N_2
24
31

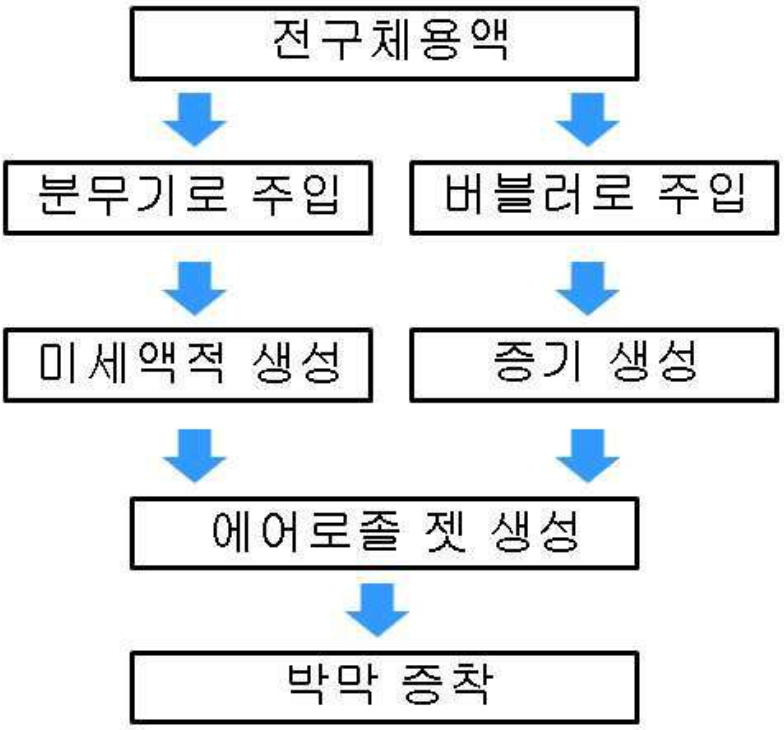
도면3



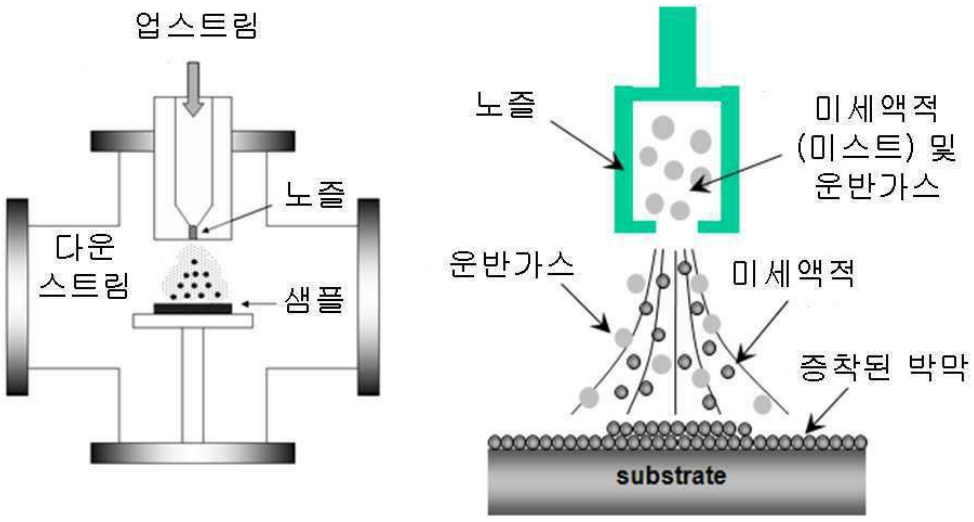
도면4



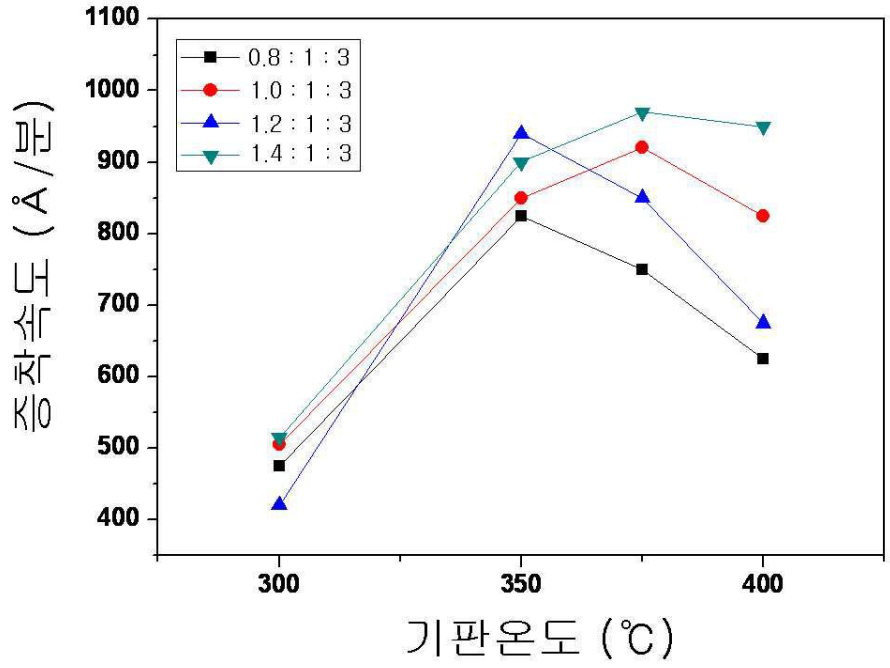
도면5


전구체용액
분무기로 주입
버블러로 주입
미세액적 생성
증기 생성
에어로졸 젯 생성
박막 증착

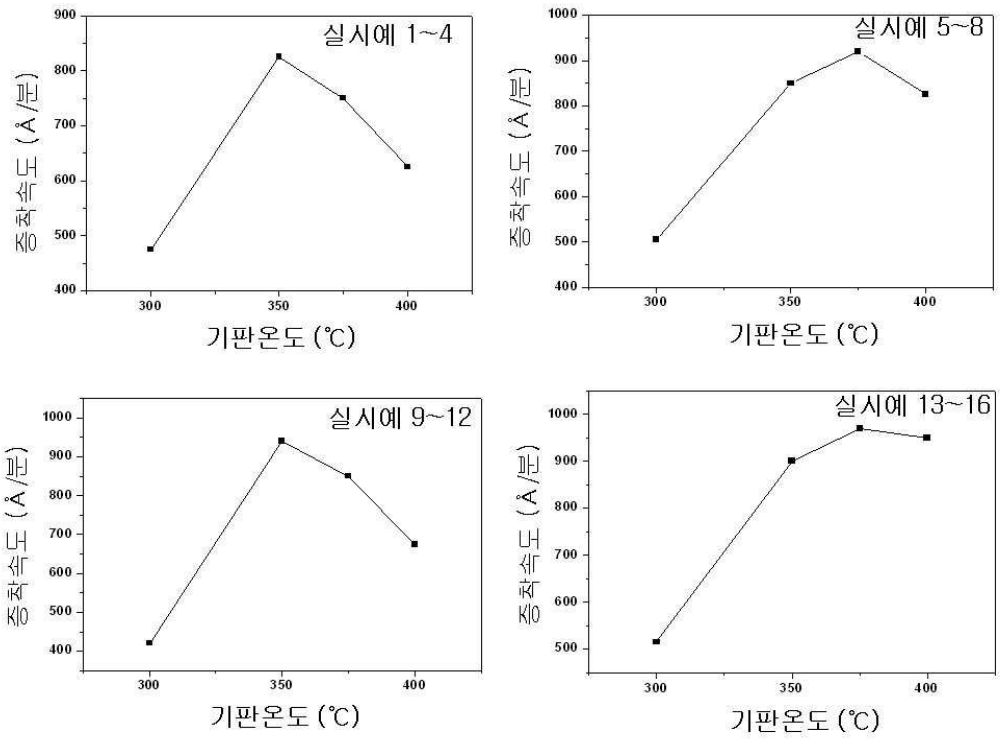
도면6


업스트림
노즐
다운
스트림
샘플
노즐
미세액적
(미스트) 및
운반가스
운반가스
미세액적
증착된 박막
substrate

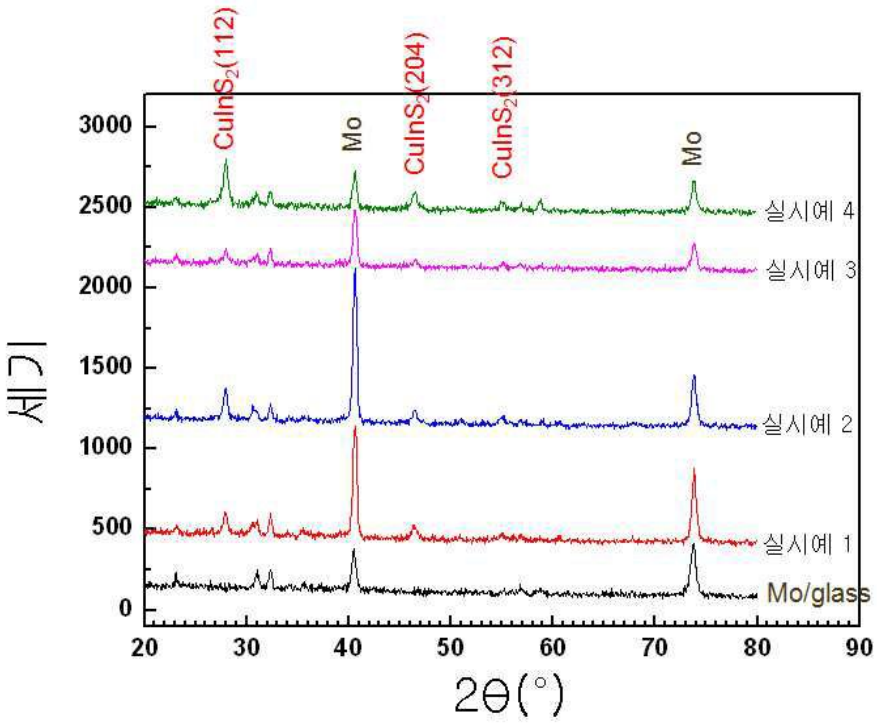
도면7


0.8 : 1 : 3
1.0 : 1 : 3
1.2 : 1 : 3
1.4 : 1 : 3
증착속도 (Å/분)
기판온도 (℃)

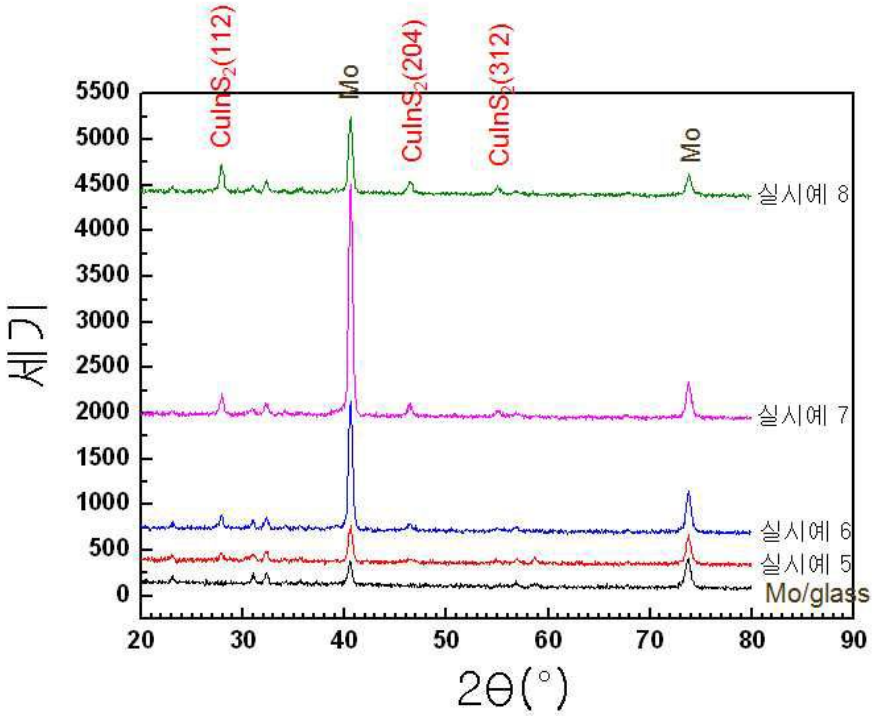
도면8


실시예 1~4
실시예 5~8
실시예 9~12
실시예 13~16
증착속도 (Å/분)
기판온도 (℃)

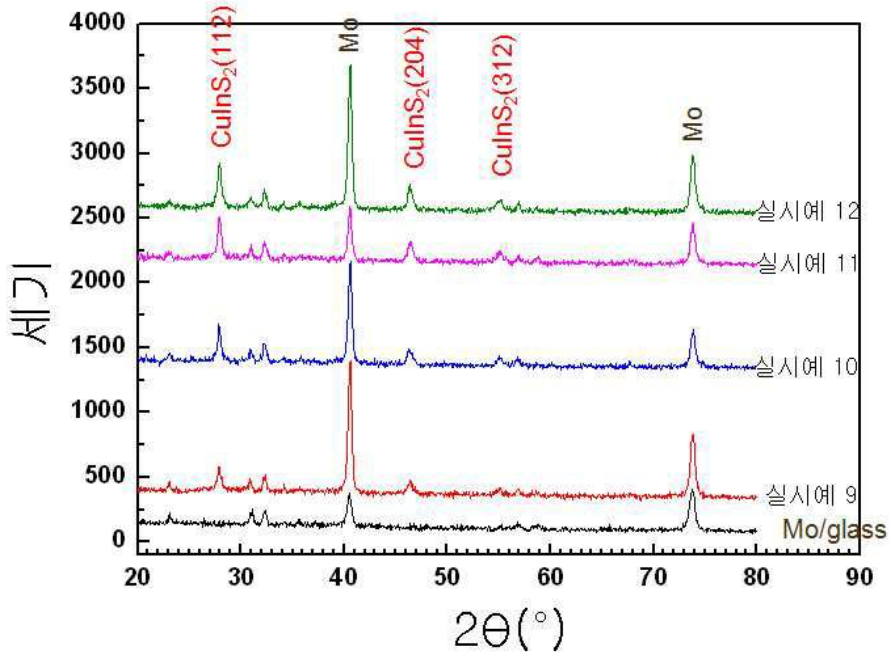
도면9


CuInS2(112)
Mo
CuInS2(204)
CuInS2(312)
Mo
실시예 4
실시예 3
실시예 2
실시예 1
Mo/glass
세기
2θ(°)

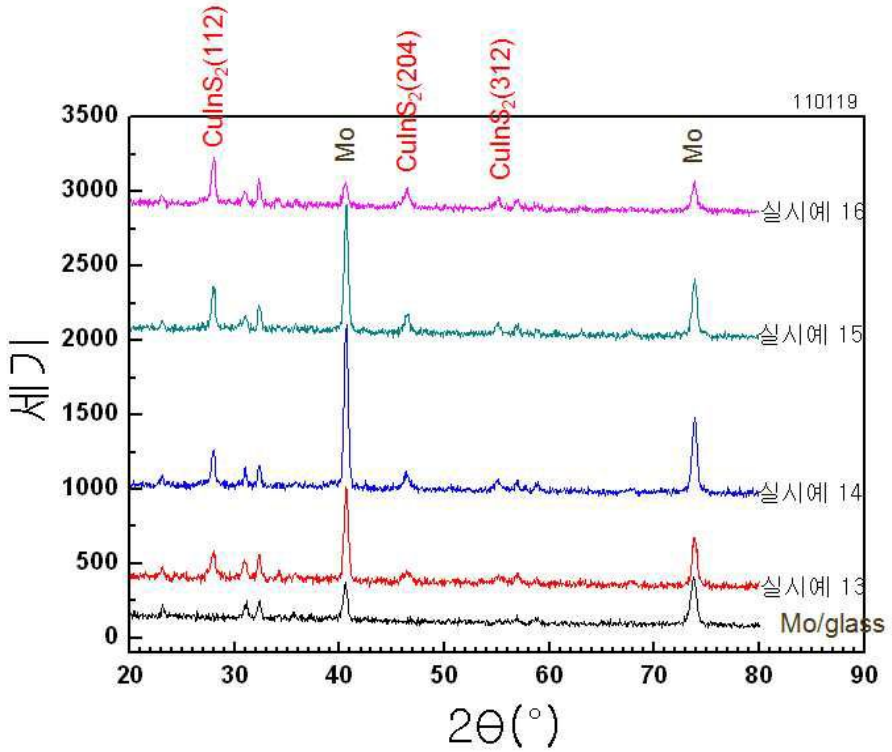
도면10


CuInS2(112)
Mo
CuInS2(204)
CuInS2(312)
Mo
실시예 8
실시예 7
실시예 6
실시예 5
Mo/glass
세기
2θ(°)

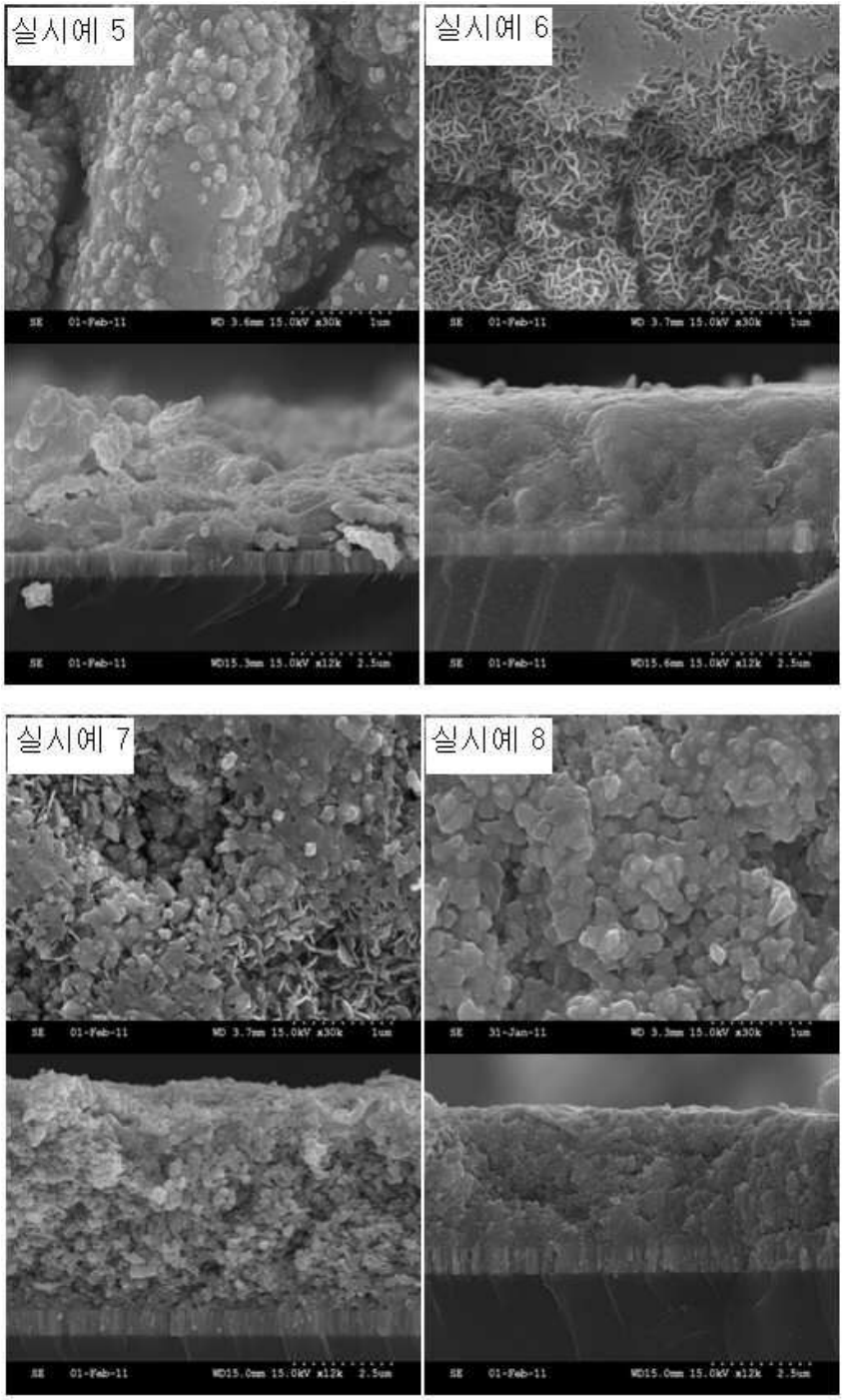
도면11


CuInS2(112)
Mo
CuInS2(204)
CuInS2(312)
Mo
실시예 12
실시예 11
실시예 10
실시예 9
Mo/glass
세기
2θ(°)

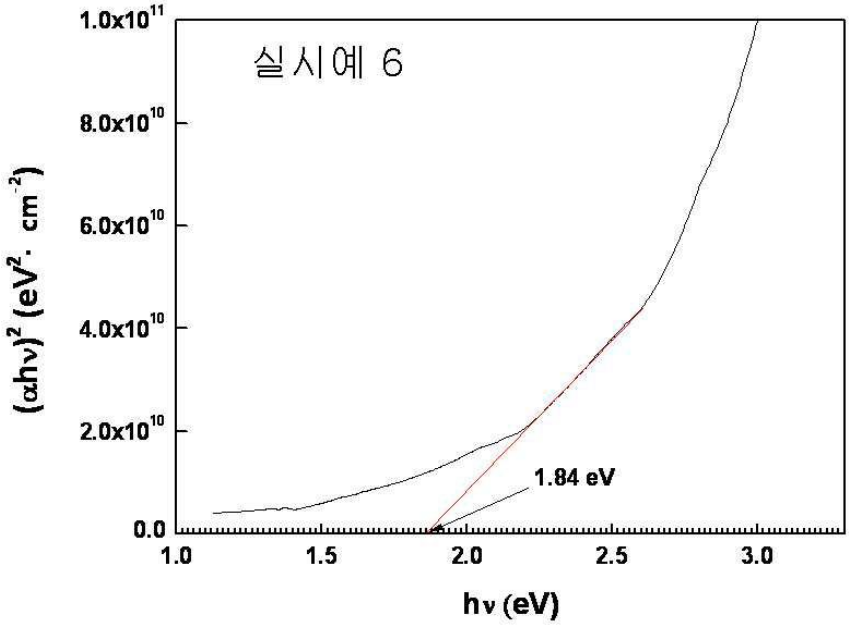
도면12


CuInS2(112)
Mo
CuInS2(204)
CuInS2(312)
Mo
110119
실시예 16
실시예 15
실시예 14
실시예 13
Mo/glass
세기
2θ(°)

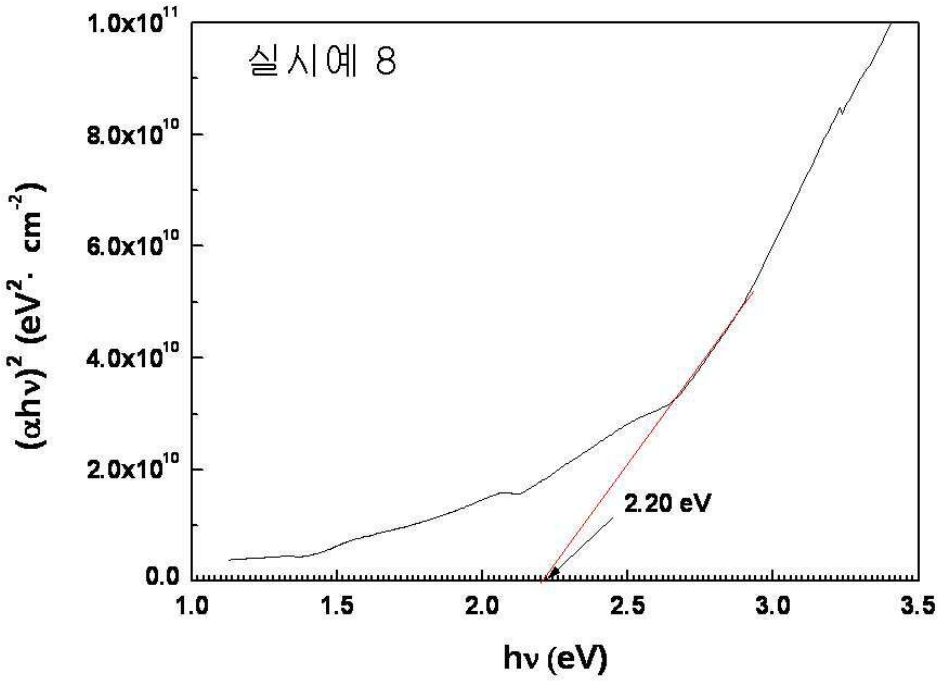
도면13



도면14


실시예 6
1.84 eV
1.0x10^11
8.0x10^10
6.0x10^10
4.0x10^10
2.0x10^10
0.0
1.0
1.5
2.0
2.5
3.0
(αhν)^2 (eV^2. cm^-2)
hν (eV)

도면15


실시예 8
2.20 eV
1.0x10^11
8.0x10^10
6.0x10^10
4.0x10^10
2.0x10^10
0.0
1.0
1.5
2.0
2.5
3.0
3.5
(αhν)^2 (eV^2. cm^-2)
hν (eV)