



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0140187
 (43) 공개일자 2014년12월09일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C23C 14/34 (2006.01) **C04B 35/453** (2006.01)
H01L 31/04 (2014.01)
 (21) 출원번호 10-2013-0060477
 (22) 출원일자 2013년05월28일
 심사청구일자 2013년05월28일

(71) 출원인
삼성코닝어드밴스드글라스 유한회사
 충청남도 아산시 탕정면 탕정로 212 (삼성코닝어드밴스드글라스유한회사)
 (72) 발명자
이윤규
 충남 아산시 탕정면 탕정로 212, 삼성코닝정밀소재
고황용
 충남 아산시 탕정면 탕정로 212, 삼성코닝정밀소재
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
김선민

전체 청구항 수 : 총 11 항

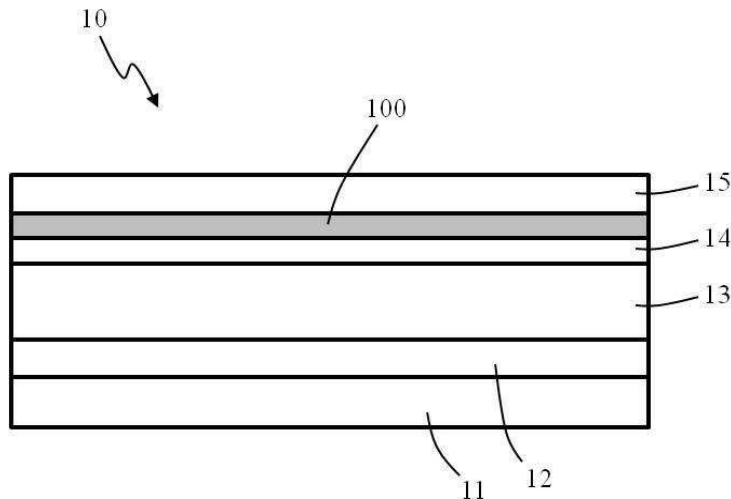
(54) 발명의 명칭 **산화아연계 스퍼터링 타겟 및 이를 통해 증착된 보호층을 갖는 광전지**

(57) 요약

본 발명은 산화아연계 스퍼터링 타겟 및 이를 통해 증착된 보호층을 갖는 광전지에 관한 것으로서 더욱 상세하게는 DC 스퍼터링이 가능하고, 광 흡수층의 조성 변화에 의한 효율 저하를 방지할 수 있는 보호층 증착이 가능한 산화아연계 스퍼터링 타겟 및 이를 통해 증착된 보호층을 갖는 광전지에 관한 것이다.

이를 위해, 본 발명은, 산화갈륨이 10~60wt% 도핑되어 있는 산화아연으로 이루어진 소결체; 및 상기 소결체의 후면에 접합되어 상기 소결체를 지지하는 백킹 플레이트를 포함하는 것을 특징으로 하는 산화아연계 스퍼터링 타겟 및 이를 통해 증착된 보호층을 갖는 광전지를 제공한다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

박주욱

충남 아산시 탕정면 탕정로 212, 삼성코닝정밀소재

서수영

충남 아산시 탕정면 탕정로 212, 삼성코닝정밀소재

특허청구의 범위

청구항 1

산화갈륨이 10~60wt% 도핑되어 있는 산화아연으로 이루어진 소결체; 및
상기 소결체의 후면에 접합되어 상기 소결체를 지지하는 백킹 플레이트;
를 포함하는 것을 특징으로 하는 산화아연계 스퍼터링 타겟.

청구항 2

제1항에 있어서,
상기 소결체는, 비저항이 $100\Omega \cdot \text{cm}$ 이하인 것을 특징으로 하는 산화아연계 스퍼터링 타겟.

청구항 3

제2항에 있어서,
DC 스퍼터링이 가능한 타겟인 것을 특징으로 하는 산화아연계 스퍼터링 타겟.

청구항 4

제1항에 있어서,
상기 소결체는 50MPa 이상의 굽힘 강도를 갖는 것을 특징으로 하는 산화아연계 스퍼터링 타겟.

청구항 5

제1항에 있어서,
상기 소결체 내에 직경이 $1\mu\text{m}$ 이상인 상기 산화갈륨의 응집체는 상기 소결체의 부피 대비 5% 미만으로 분포되어
있는 것을 특징으로 하는 산화아연계 스퍼터링 타겟.

청구항 6

산화갈륨이 10~60wt% 포함된 산화아연계 박막을 보호층으로 구비하는 것을 특징으로 하는 광전지.

청구항 7

제6항에 있어서,
CIGS(copper indium gallium selenide) 화합물로 이루어진 광 흡수층을 포함하는 것을 특징으로 하는 광전지.

청구항 8

제6항에 있어서,

상기 보호층을 이루는 결정립의 크기는 10nm 이상인 것을 특징으로 하는 광전지.

청구항 9

제6항에 있어서,

상기 보호층은 100nm 미만의 두께로 형성되는 것을 특징으로 하는 광전지.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 보호층은 50nm 미만의 두께로 형성되는 것을 특징으로 하는 광전지.

청구항 11

제6항에 있어서,

상기 보호층은 10Ω·cm 이하의 비저항을 갖는 것을 특징으로 하는 광전지.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 산화아연계 스퍼터링 타겟 및 이를 통해 증착된 보호층을 갖는 광전지에 관한 것으로서 더욱 상세하게는 DC 스퍼터링이 가능하고, 광 흡수층의 조성 변화에 의한 효율 저하를 방지할 수 있는 보호층 증착이 가능한 산화아연계 스퍼터링 타겟 및 이를 통해 증착된 보호층을 갖는 광전지에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 최근, 에너지 자원 부족과 환경오염의 대책으로 고효율 광전지 모듈(photovoltaic module)의 개발이 대규모로 이루어지고 있다. 상기 광전지 모듈은 광 에너지 예컨대, 태양 에너지를 직접 전기로 변환시키는 광 발전의 핵심소자이다. 이러한 광전지 모듈은 그 수요가 폭발적으로 증가하고 있는 가운데, 대면적화에 대한 필요성도 증가하고 있는 실정이다.

[0003] 한편, 이러한 광전지 모듈은 커버유리/완충부재/전지 셀/완충부재/후면 시트의 적층 구조로 이루어질 수 있다. 이때, 전지 셀은 기관/공통 전극/광 흡수층/버퍼층/보호층/투명 전극을 포함하여 형성될 수 있다. 여기서, 기관은 유리나 스틸(steel)로 이루어질 수 있다. 또한, 공통 전극은 기관 상에 Mo를 증착시켜 형성할 수 있고, 광 흡수층은 공통 전극 상에 스퍼터, MBE, 이베퍼레이션(Evaporation) 법을 통해, 예컨대, CIGS(copper indium gallium selenide) 화합물을 증착시켜 형성할 수 있으며, 버퍼층은 광 흡수층 상에 CBD나 ALD 법을 통해 CdS 혹은 ZnS를 증착시켜 형성할 수 있다. 그리고 보호층은 버퍼층 상에 i-ZnO를 증착시켜 형성할 수 있다.

[0004] 여기서, 전지 셀의 보호층으로 사용되는 i-ZnO는 부도체로, 예컨대, 산화아연계 박막으로 이루어지는 투명 전극과 전기적인 특성이 상충된다.

[0005] 또한, CIGS 화합물로 이루어지는 광 흡수층은 갈륨의 계면 확산 현상이 발생하는 등 조성적으로 불안정한 구조인데, 이와 같이, 광 흡수층의 조성이 변질되면, 결국, 광전지의 효율이 저하될 수 밖에 없다. 따라서, 광 흡수층의 조성 변질을 방지할 수 있는 대책이 절실히 요구되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 일본 등록특허공보 제4670877호(2011.01.28.)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명은 상술한 바와 같은 종래기술의 문제점을 해결하기 위해 안출된 것으로서, 본 발명의 목적은 DC 스퍼터링이 가능하고, 광 흡수층의 조성 변화에 의한 효율 저하를 방지할 수 있는 보호층 증착이 가능한 산화아연계 스퍼터링 타겟 및 이를 통해 증착된 보호층을 갖는 광전지를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0008] 이를 위해, 본 발명은, 산화갈륨이 10~60wt% 도핑되어 있는 산화아연으로 이루어진 소결체; 및 상기 소결체의 후면에 접합되어 상기 소결체를 지지하는 백킹 플레이트를 포함하는 것을 특징으로 하는 산화아연계 스퍼터링 타겟을 제공한다.

[0009] 여기서, 상기 소결체는, 비저항이 $100\Omega \cdot \text{cm}$ 이하일 수 있다.

[0010] 또한, 상기 산화아연계 스퍼터링 타겟은, DC 스퍼터링이 가능한 타겟일 수 있다.

[0011] 그리고 상기 소결체는 50MPa 이상의 굽힘 강도를 가질 수 있다.

[0012] 게다가, 상기 소결체 내에 직경이 $1\mu\text{m}$ 이상인 상기 산화갈륨의 응집체는 상기 소결체의 부피 대비 5% 미만으로 분포되어 있을 수 있다.

[0013] 한편, 본 발명은, 산화갈륨이 10~60wt% 포함된 산화아연계 박막을 보호층으로 구비하는 것을 특징으로 하는 광전지를 제공한다.

[0014] 여기서, 상기 광전지는 CIGS(copper indium gallium selenide) 화합물로 이루어진 광 흡수층을 포함할 수 있다.

[0015] 또한, 상기 보호층을 이루는 결정립의 크기는 10nm 이상일 수 있다.

[0016] 그리고 상기 보호층은 100nm 미만의 두께로 형성될 수 있다.

[0017] 이때, 상기 보호층은 50nm 미만의 두께로 형성될 수 있다.

[0018] 아울러, 상기 보호층은 $10\Omega \cdot \text{cm}$ 이하의 비저항을 가질 수 있다.

발명의 효과

[0019] 본 발명에 따르면, 산화아연에 산화갈륨을 10~60wt% 도핑시킴으로써, 안정적인 DC 스퍼터링이 가능할 수 있다.

[0020] 또한, 본 발명에 따르면, 산화아연계 스퍼터링 타겟을 통해, 보호층으로 산화아연계 박막을 증착함으로써, 불안정한 광 흡수층의 조성 변질을 보호층 내부에 함유된 높은 농도의 갈륨을 통해 방지할 수 있고, 이를 통해, 광전지의 효율 저하를 방지할 수 있다.

[0021] 또한, 본 발명에 따르면, 산화아연계 스퍼터링 타겟을 통해 증착되는 보호층의 조성 균질도가 높아져, 대면적의 광전지 제조가 가능해진다.

[0022] 또한, 본 발명에 따르면, 스퍼터링 타겟을 통해, 보호층으로 산화갈륨이 도핑된 산화아연계 박막을 증착함으로써, 전도성의 보호층 상에 투명 전극으로 산화아연계 박막을 증착하는 경우, 투명 전극의 저항을 낮출 수 있고, 이를 통해, 광전지의 광변환 효율을 향상시킬 수 있다.

[0023] 또한, 본 발명에 따르면, 산화갈륨이 다량 첨가된 산화아연계 박막을 보호층으로 사용함으로써, CIGS 화합물로 이루어진 광 흡수층에 있는 갈륨의 계면 확산을 억제하고, 보호층의 갈륨이 광 흡수층으로 확산되어, 광전지 효율을 향상시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0024] 도 1은 본 발명의 실시 예에 따른 산화아연계 스퍼터링 타겟을 통해 증착된 보호층을 갖는 광전지를 개략적으로 나타낸 단면 모식도.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0025] 이하에서는 첨부된 도면들을 참조하여 본 발명의 실시 예에 따른 산화아연계 스퍼터링 타겟 및 이를 통해 증착된 보호층을 갖는 광전지에 대해 상세히 설명한다.

[0026] 아울러, 본 발명을 설명함에 있어서, 관련된 공지 기능 혹은 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단된 경우 그 상세한 설명은 생략한다.

[0027] 도 1에 도시한 바와 같이, 본 발명의 실시 예에 따른 산화아연계 스퍼터링 타겟은 차례로 적층된 기판(11), 공통 전극(12), 광 흡수층(13), 버퍼층(14), 보호층(100) 및 투명 전극(15)을 포함하는 광전지(10)에서, 산화갈륨이 10~60wt% 포함된 산화아연계 박막으로 이루어진 보호층(100)을 증착시키기 위한 타겟이다. 여기서, 기판(11)은 유리나 스틸로 이루어질 수 있다. 또한, 공통 전극(12)은 기판(11) 상에 예컨대, Mo 증착을 통해 형성될 수 있다. 그리고 광 흡수층(13)은 공통 전극(12) 상에 스퍼터, MBE, 이베퍼레이션(Evaporation) 법으로 CIGS(copper indium gallium selenide) 화합물 증착을 통해 형성될 수 있고, 버퍼층(14)은 광 흡수층(13) 상에 CBD나 ALD 법으로 예컨대, CdS나 ZnS 증착을 통해 형성될 수 있으며, 투명 전극(15)은 본 발명의 실시 예에 따른 산화아연계 스퍼터링 타겟을 통해 증착되는 보호층(100) 상에 증착 형성될 수 있는데, 보호층(100)과 마찬가지로 산화아연계 박막으로 이루어질 수 있다.

[0028] 이와 같이, 광전지(10)의 보호층(100) 증착에 사용되는 본 발명의 실시 예에 따른 산화아연계 스퍼터링 타겟은 소결체 및 백킹 플레이트(backing plate)를 포함하여 형성된다.

[0029] 소결체는 산화갈륨이 10~60wt% 도핑되어 있는 산화아연으로 이루어진다. 이는, 산화아연에 산화갈륨이 도핑되면, 산화갈륨의 갈륨이 산화아연의 구조에서 아연을 치환 고용하여 n 타입 반도체를 형성시켜 전기 전도도를 부여하게 되는데, 열역학적으로 평형을 이루는 상태에서 갈륨이 산화아연에 고용되는 함량에는 한계가 있으므로, 그 첨가량을 제어하여 산화아연으로 이루어지는 소결체가 전기 전도도를 띄게 함으로써 DC 스퍼터링이 가능해지도록 하기 위함이다. 여기서, 산화갈륨의 첨가량은 10wt% 이상이 될수록 CIGS 광 흡수층(13)의 효율을 향상시키는데 유리하다. 하지만, 산화갈륨의 첨가량이 60wt%를 넘게 되면, 소결체의 비저항이 급격히 증가되므로, 산화갈륨의 첨가량이 60wt%를 넘지 않도록 제어하는 것이 바람직하다. 이에 반해, 산화갈륨의 첨가량이 10wt%를 넘지 않으면, 산화아연 소결체의 비저항이 낮아져 안정적인 방전이 가능하나, CIGS 광 흡수층(13) 효율 향상에 대한 기여도는 낮아지게 된다. 즉, 조성적으로 불안정한 광 흡수층(13)의 조성 변질을 막을 수 없게 된다.

[0030] 이와 같이, 산화갈륨이 10~60wt% 도핑되어 있는 산화아연으로 이루어진 소결체를 구비한 스퍼터링 타겟을 통해, 산화갈륨이 10~60wt% 포함된 산화아연계 박막을 광전지(10)의 보호층(100)으로 증착시킬 수 있다.

[0031] 한편, 상기와 같이 산화갈륨의 첨가량이 제어된 산화아연 소결체는 스퍼터링 시 인가되는 높은 파워로 인해 크랙 등이 발생하는 위험에서 안정되도록 50MPa 이상의 굽힘 강도를 갖고, 소결체 내에 직경이 1 μ m 이상인 산화갈륨의 응집체가 소결체의 부피 대비 5% 미만으로 분포되어 있도록 제어하는 것이 바람직하다.

[0032] 백킹 플레이트는 소결체를 지지하는 역할을 하는 부재로, 도전성 및 열전도성이 우수한 구리, 바람직하게는 무산소 구리, 티탄, 스테인리스 강으로 이루어질 수 있다. 이러한 백킹 플레이트는 예컨대, 인듐으로 이루어진 본딩재를 매개로 소결체의 후면에 접합되어 산화아연계 스퍼터링 타겟을 구성하게 된다.

[0033] 이와 같이, 소결체와 백킹 플레이트로 이루어지는 산화아연계 스퍼터링 타겟은 높은 증착 속도를 갖는다. 또한, 소결체는 100 $\Omega \cdot$ cm 이하의 비저항을 갖는데, 이를 통해, 스퍼터링 시 인가되는 높은 파워에서도 이상 방전 없이 안정적인 방전이 가능하고, 이에 따라, 증착되는 보호층(100)의 조성 균질도가 높아져, 대면적의 광전지(10)

제조가 가능해진다.

- [0034] 한편, 본 발명의 실시 예에 따른 산화아연계 스퍼터링 타겟을 통해 증착된 광전지(10)의 보호층(100)은 10Ω·cm 이하의 비저항을 가질 수 있다. 이와 같이, 보호층(100)의 저항 특성이 우수하면, 이의 상부에 형성되는 투명 전극(15)의 저항 또한 낮추게 되어, 종래 대면적 패널 적용 시 투명 전극의 높은 저항에 의해 CIGS 층의 효율이 감소되던 현상을 방지할 수 있게 된다.
- [0035] 이러한 보호층(100)은 100nm 미만의 두께, 바람직하게는 50nm 미만의 두께로 형성될 수 있다. 이는, 보호층(100)이 버퍼층(14)과 함께 빛을 투과시키는 역할을 하는데, 두께가 얇을수록 투과율 향상에 유리하기 때문이다.
- [0036] 이와 같이, 산화아연계 스퍼터링 타겟을 통해 증착되는 산화아연계 박막으로 이루어진 보호층(100)은 갈륨의 함유량에 관계 없이 산화아연의 육방정 결정 구조를 유지하고, 주로 c-축으로 결정 성장을 한다. 이때, 이러한 보호층(100)을 이루는 결정립의 크기는 10nm 이상일 수 있다.
- [0037] 여기서, 본 발명의 실시 예에 따른 산화아연계 스퍼터링 타겟을 통해 증착된 보호층(100)은 산화아연 기반의 결정 구조를 이루고 있다. 이때, 이러한 보호층(100) 상에 증착되는 투명 전극(15)은 보호층(100)과 마찬가지로 산화아연계 박막으로 이루어질 수 있다. 이에 따라, 투명 전극(15)의 증착 초기부터 결정 배향이 형성된 보호층(100) 상에 투명 전극(15)이 증착됨으로써, 투명 전극(15)의 성능은 극대화될 수 있고, 이를 통해, 광전지(10)의 광변환 효율은 더욱 향상될 수 있다.
- [0038] 또한, 본 발명의 실시 예에 따른 산화아연계 스퍼터링 타겟을 통해 증착된 보호층(100)은 내부에 함유된 높은 농도의 갈륨으로 인해 조성적으로 불안한 CIGS 화합물로 이루어진 광 흡수층(13)의 조성 변질을 방지할 수 있다. 즉, CIGS 화합물로 이루어진 광 흡수층(13)의 보호층(100)으로 산화갈륨이 다량 첨가된 산화아연계 박막이 형성되면, 광 흡수층(13)에 있는 갈륨의 계면 확산을 억제할 수 있고, 보호층(100)의 갈륨이 광 흡수층(13)으로 확산되어, 광전지(10)의 효율을 향상시킬 수 있게 된다.

[0039] **실시 예1**

[0040] CIGS 화합물로 이루어진 광 흡수층 상에 CdS를 증착하여 버퍼층을 형성하였고 버퍼층 상에 산화갈륨이 도핑된 산화아연 타겟(GZO 타겟)을 통한 DC 스퍼터링으로 보호층을 형성하였으며, 보호층 상에 GAZO(Ga-Al-Zn-O) 타겟을 통한 DC 스퍼터링으로 투명 전극(TCO)을 형성한 후 이에 대한 특성을 평가하였다.

[0041] **비교 예1**

[0042] CIGS 화합물로 이루어진 광 흡수층 상에 CdS를 증착하여 버퍼층을 형성하였고 버퍼층 상에 i-ZnO(intrinsic ZnO) 타겟을 통한 RF 스퍼터링으로 보호층을 형성하였으며, 보호층 상에 AZO(Al-Zn-O) 타겟을 통한 RF 스퍼터링으로 투명 전극(TCO)을 형성한 후 이에 대한 특성을 평가하였다.

[0043] **비교 예2**

[0044] CIGS 화합물로 이루어진 광 흡수층 상에 CdS를 증착하여 버퍼층을 형성하였고 버퍼층 상에 i-ZnO(intrinsic ZnO) 타겟을 통한 RF 스퍼터링으로 보호층을 형성하였으며, 보호층 상에 GAZO(Ga-Al-Zn-O) 타겟을 통한 RF 스퍼터링으로 투명 전극(TCO)을 형성한 후 이에 대한 특성을 평가하였다.

표 1

[0045]

	TCO 파워밀도 (W/cm ²)	TCO 두께 (Å)	버퍼층 종류	i-ZnO		GZO	
				증착법	두께(Å)	증착법	두께(Å)

AZO	4.4	5000	CdS	RF	800	-	-
GAZO	4.4	5000	CdS	RF	800	DC	800

표 2

	비교 예1	비교 예2	실시 예1
V_{oc} (V)	0.52	0.57	0.65
J_{sc} (mA/cm ²)	34.31	33.01	33.66
FF(%)	64.32	66.89	70.81
Efficiency(%)	11.56	12.52	15.24

[0046]

상기 표 1은 증착 조건을 나타낸 것이고, 상기 표 2는 이에 따른 특성 평가 결과를 나타낸 것이다.

[0047]

표 2를 보면, 투명 전극이 GAZO로 이루어진 비교 예2는 AZO로 투명 전극이 형성된 비교 예1보다 개방 전압(V_{oc}) 및 FF(fill factor) 값이 모두 높게 측정되었고, 단락 전류(J_{sc}) 값은 낮게 측정되었으며, 이에 따라 비교 예2의 효율(Efficiency)이 비교 예1의 효율보다 약 1% 정도 향상되는 것으로 확인되었다. 즉, 투명 전극을 GAZO로 형성하는 것이 AZO로 형성하는 것보다 광전지의 효율 향상에 보다 바람직한 것으로 확인되었다.

[0048]

[0049]

또한, 비교 예2와 마찬가지로 투명 전극으로 GAZO를 증착하되, 보호층으로 GZO를 증착한 실시 예1은 보호층으로 i-ZnO를 증착한 비교 예2보다 개방 전압(V_{oc}) 및 FF(fill factor) 값이 모두 높게 측정되었고, 단락 전류(J_{sc}) 값은 거의 유사하게 측정되었으며, 이에 따라 실시 예1의 효율이 비교 예2의 효율보다 약 2.7% 정도 향상되는 것으로 확인되었다. 또한, 실시 예1에 따른 광전지는 현재 상용되는 비교 예1 구조인 AZO/i-ZnO 구조로 이루어진 광전지 대비 약 3.75%의 효율 향상 효과를 얻을 수 있는 것으로 확인되었다.

[0050]

이와 같이, 보호층을 i-ZnO에서 GZO로 대체하는 것이 투명 전극을 AZO에서 GAZO로 대체하는 것보다 광전지의 효율 측면에서 보다 우수한 효과가 있는 것으로 확인되었다. 즉, 보호층으로 GZO를 증착하면, GAZO 투명 전극의 전기적 특성을 향상시키고, Ga의 효과를 극대화시켜 CIGS 화합물로 이루어진 광 흡수층의 조성 변질을 방지할 수 있는 것으로 확인되었다.

[0051]

이상과 같이 본 발명은 비록 한정된 실시 예와 도면에 의해 설명되었으나, 본 발명은 상기의 실시 예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다.

[0052]

그러므로 본 발명의 범위는 설명된 실시 예에 국한되어 정해져서는 아니 되며, 후술하는 특허청구범위뿐만 아니라 특허청구범위와 균등한 것들에 의해 정해져야 한다.

부호의 설명

[0053]

- 100: 보호층
- 10: 광전지
- 11: 기관
- 12: 공통 전극
- 13: 광 흡수층
- 14: 버퍼층
- 15: 투명 전극

도면

도면1

