

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구  
국제사무국

(43) 국제공개일  
2013년 1월 24일 (24.01.2013)



(10) 국제공개번호  
WO 2013/012202 A2

- (51) 국제특허분류:  
H01L 31/0749 (2012.01) H01L 31/18 (2006.01)  
H01L 31/042 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2012/005529
- (22) 국제출원일: 2012년 7월 12일 (12.07.2012)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:  
10-2011-0070403 2011년 7월 15일 (15.07.2011) KR
- (71) 출원인 (US 을(를) 제외한 모든 지정국에 대하여): 한국  
에너지기술연구원 (KOREA INSTITUTE OF EN-  
ERGY RESEARCH) [KR/KR]; 305-343 대전 유성구 가  
정로 102, Daejeon (KR).
- (72) 발명자: 곽
- (75) 발명자/출원인 (US 에 한하여): 조아라 (CHO, Ara)  
[KR/KR]; 151-050 서울 관악구 봉천 5동 관악드림타운  
아파트 110-802, Seoul (KR). 안세진 (AHN, Sejin)  
[KR/KR]; 305-768 대전 유성구 노은동 열매마을아파트  
1101-1206, Daejeon (KR). 윤경훈 (YOON, Ky-  
ung-Hoon) [KR/KR]; 305-340 대전 유성구 도룡동 431-  
6 현대아파트 101-202, Daejeon (KR). 윤재호 (YUN,  
Jae-Ho) [KR/KR]; 301-150 대전 중구 태평동 버드나  
아파트 210-704, Daejeon (KR). 곽지혜 (GWAK, Jihye)

[KR/KR]; 302-120 대전 서구 둔산동 936 번지 태산시  
그마빌 710, Daejeon (KR). 신기식 (SHIN, Kee-Shik)  
[KR/KR]; 305-762 대전 유성구 전민동 엑스포아파트  
505-801, Daejeon (KR). 안승규 (AHN, Seoungkyu)  
[KR/KR]; 305-807 대전 유성구 어은동 113-11 번지 202  
호, Daejeon (KR).

(74) 대리인: 특허법인 다울 (DAWOOL PATENT AND  
LAW FIRM); 135-913 서울 강남구 봉은사로 224 혜전  
빌딩 5층, 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.

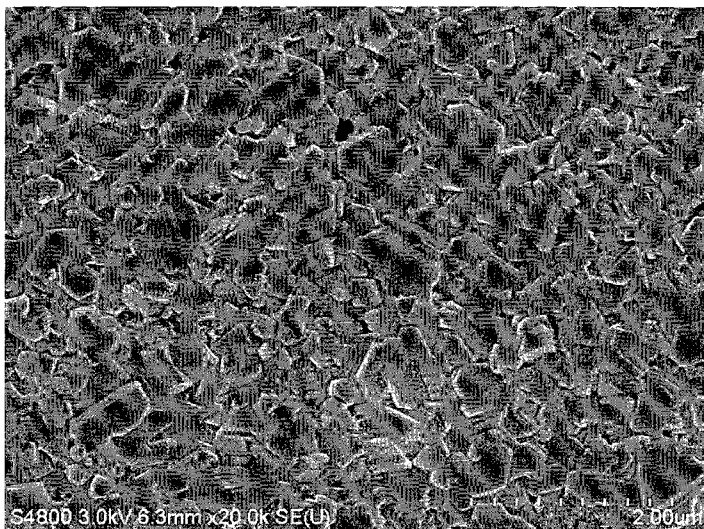
(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의  
역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM,  
KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG,  
ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ,  
TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,

[다음 쪽 계속]

(54) Title: METHOD FOR MANUFACTURING CI(G)S-BASED THIN FILM USING TWO-COMPONENT NANOPARTICLE  
HYBRID METHOD, AND CI(G)S-BASED THIN FILM MANUFACTURED BY THE METHOD

(54) 발명의 명칭 : 이성분계 나노입자 하이브리드 방법을 이용한 CI(G)S 계 박막의 제조방법 및 그 방법에 의해 제조된  
CI(G)S 계 박막

【도 1】



(57) Abstract: Provided are a method for  
manufacturing a CI(G)S-based thin film using  
a two-component nanoparticle hybrid method,  
and the CI(G)S-based thin film manufactured  
by the method. The method for manufacturing  
the CI(G)S-based thin film, according to the  
present invention, comprises the steps of:  
manufacturing CI(G)S-based two-component  
nanoparticles; manufacturing a hybrid-type  
slurry by mixing a solution precursor compris-  
ing the two-component nanoparticles, a  
CI(G)S-based element, a solvent, and a binder;  
forming the CI(G)S-based thin film by  
coating the hybrid-type slurry; and heat-pro-  
cessing the a CIGS thin film which is formed.  
As a result, pores in the thin film can be min-  
imized, and ultimately the efficiency of a solar  
cell using the thin film can be enhanced by  
rendering the structure of the thin film more  
dense by means of enhancing particle growth.

(57) 요약서:

[다음 쪽 계속]



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).

공개:

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

이성분계 나노입자 하이브리드 방법을 이용한 CI(G)S 계 박막의 제조방법 및 그 방법에 의해 제조된 CI(G)S 계 박막이 제공된다. 본 발명의 CI(G)S 계 박막의 제조방법은, CI(G)S 계의 이성분계 나노입자를 제조하는 단계; 이성분계 나노입자, CI(G)S 계 원소를 포함하는 용액 전구체, 용매 및 바인더를 혼합하여 하이브리드형 슬러리를 제조하는 단계; 하이브리드형 슬러리를 코팅하여 CI(G)S 계 박막을 형성하는 단계; 및 형성된 CIGS 박막에 열처리하는 단계를 포함한다. 이에 의하여, 박막 내 기공을 최소화하고, 입자성장을 향상시켜 박막의 구조를 치밀화함으로써 궁극적으로 그 박막을 이용한 태양전지의 효율을 상승시킬 수 있다.

## 【명세서】

## 【발명의 명칭】

이성분계 나노입자 하이브리드 방법을 이용한 CI(G)S계 박막의 제조방법 및 그 방법에 의해 제조된 CI(G)S계 박막

## 【기술분야】

- <1> 본 발명은 태양전지용 CI(G)S계 박막의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는, 비진공 코팅법으로 CI(G)S계 박막을 제조 시, 전구체 박막의 형성 단계에서 이성분계 나노입자를 도입한 슬러리를 사용함으로써 조직을 치밀화할 수 있는 하이브리드 방법을 이용한 고밀도의 CI(G)S계 박막의 제조방법 및 그 방법에 의해 제조된 CI(G)S계 박막에 관한 것이다.

## 【배경기술】

- <2> 최근 심각한 환경오염 문제와 화석 에너지 고갈로 차세대 청정에너지 개발에 대한 중요성이 증대되고 있다. 그 중에서도 태양전지는 태양 에너지를 직접 전기 에너지로 전환하는 장치로서, 공해가 적고, 자원이 무한적이며 반영구적인 수명이 있어 미래 에너지 문제를 해결할 수 있는 에너지원으로 기대되고 있다.
- <3> 태양전지는 광흡수층으로 사용되는 물질에 따라서 다양한 종류로 구분되며, 현재 가장 많이 사용되는 것은 실리콘을 이용한 실리콘 태양전지이다. 그러나 최근 실리콘의 공급부족으로 가격이 급등하면서 박막형 태양전지에 대한 관심이 증가하고 있다. 박막형 태양전지는 얇은 두께로 제작되므로 재료의 소모량이 적고, 무게가 가볍기 때문에 활용범위가 넓다. 이러한 박막형 태양전지의 재료로는 비정질 실리콘과 CdTe, CIS 또는 CIGS에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다.
- <4> CIS 박막 또는 CIGS 박막은 I-III-VI 화합물 반도체 중의 하나이며, 실험실적으로 만든 박막 태양전지 중에서 가장 높은 변환효율(20.3%)을 기록하고 있다. 특히 10 마이크로 이하의 두께로 제작이 가능하고, 장시간 사용 시에도 안정적인 특성이 있어, 실리콘을 대체할 수 있는 저가의 고효율 태양전지로 기대되고 있다.
- <5> 특히 CIS 박막은 직접 천이형 반도체로서 박막화가 가능하고 밴드갭이 1.04 eV로 비교적 광변환에 적합하며, 광흡수 계수가 알려진 태양전지 재료 중 큰 값을 나타내는 재료이다.
- <6> CIGS 박막은 CIS 박막의 낮은 개방전압을 개선하기 위하여 In의 일부를 Ga로 대체하거나 S를 Se로 대체하여 개발된 재료이다.
- <7> CIGS계 태양전지는 수 마이크로 두께의 박막으로 태양전지를 만드는데, 그 제조방법으로는 크게 진공에서의 증착을 이용하는 방법과, 비진공에서 전구체 물질

을 도포한 후에 이를 열처리하는 방법이 있다. 그 중, 진공 증착에 의한 방법은 고효율의 흡수층을 제조할 수 있는 장점이 있는 반면에, 대면적의 흡수층 제조 시에 균일성이 떨어지고 고가의 장비를 이용하여야 하며 사용되는 재료의 20~50%의 손실로 인하여 제조단가가 높다는 단점이 있다. 반면에, 전구체 물질을 도포한 후 고온 열처리하는 방법은 공정 단가를 낮출 수 있으며 대면적을 균일하게 제조할 수 있으나, 흡수층 효율이 비교적 낮은 문제점이 있다.

<8> 비진공에서 전구체 물질을 도포하여 형성된 CIGS 박막은 기공이 많고 치밀화되지 못한 특성을 나타내기 때문에 셀렌화 열처리를 수행한다. 기존의 셀렌화 열처리 공정에서는 유독 기체인 셀렌화수소( $H_2Se$ )를 사용함에 따라 안정성의 문제에 의해 안전설비를 갖추기 위해 엄청난 양의 시설비가 전제되어야 하고 장시간 열처리하여야 하기 때문에 CIGS 박막의 제조비용이 높다.

<9> 또한, CIGS 박막은 녹는점이  $1000^{\circ}C$  이상으로 매우 높기 때문에, 수십 나노 사이즈의 CIGS 화합물 나노입자라 하더라도 후열처리에 의해 입자 성장 및 치밀화가 용이하지 않은 문제점이 있었다.

<10> 상기 배경이 되는 기술과 관련된 내용은 등록특허공보 제10-1030780호, 제10-1039667호 등에서 찾아볼 수 있다.

#### 【발명의 상세한 설명】

#### 【기술적 과제】

<11> 본 발명의 목적은 CIS 또는 CIGS 나노입자를 사용하는 방법과 용액 전구체를 사용하는 방법의 하이브리드 개념을 제안함으로써 입자의 비결정 성장과 불순물을 최소화한 고품질의 태양전지용 CI(G)S계 박막을 제조하는 데 있다.

#### 【기술적 해결방법】

<12> 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명의 이성분계 나노입자 하이브리드 방법을 이용한 CI(G)S계 박막의 제조방법은, CI(G)S계의 이성분계 나노입자를 제조하는 단계(단계 a); 상기 이성분계 나노입자, CI(G)S계 원소를 포함하는 용액 전구체, 용매 및 바인더를 혼합하여 하이브리드형 슬러리를 제조하는 단계(단계 b); 상기 하이브리드형 슬러리를 코팅하여 CI(G)S계 박막을 형성하는 단계(단계 c); 및 상기 형성된 CI(G)S 박막에 열처리하는 단계(d 단계)를 포함한다.

<13> 본 발명의 바람직한 실시예에 있어서, 상기 이성분계 나노입자는, Cu-Se, In-Se, Ga-Se, Cu-S, In-S 및 Ga-S 중 어느 하나일 수 있다.

<14> 상기 a 단계는, 저온 콜로이달 방법, 용매열 합성법, 마이크로웨이브 및 초음파 합성법 중 어느 하나일 수 있다.

- <15> 상기 용액 전구체는, 상기 이성분계 나노입자에 포함되지 않은 CI(G)S계 단일원소를 적어도 하나 포함할 수 있다.
- <16> 상기 용매는, 알코올계 용매일 수 있다.
- <17> 상기 알코올계 용매는, 에탄올, 메탄올, 펜탄올, 프로판올 및 부탄올로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나일 수 있다.
- <18> 상기 바인더는, 고분자 알코올을 더 포함할 수 있다.
- <19> 상기 고분자 알코올은, 에틸렌 글리콜 또는 프로필렌 글리콜일 수 있다.
- <20> 상기 킬레이트제는, 모노에탄올아민(MEA), 디에탄올아민(DEA), 트리에탄올아민(TEA), 에틸렌디아민, 에틸렌디아민아세트산(EDTA), 니트릴로트리아세트산(NTA), 하이드록시에틸렌디아민트리아세트산(HEDTA), 글리콜-비스(2-아미노에틸에테르)-N,N,N',N'-테트라아세트산(GEDTA), 트리에틸렌테트라아민헥사아세트산(TTHA), 하이드록시에틸이미노디아세트산(HIDA) 및 디하이드록시에틸글리신(DHEG)으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나일 수 있다.
- <21> 상기 단계 b는, 상기 슬러리 성분이 혼합 및 분산되도록 초음파 처리하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- <22> 상기 단계 c는, 비진공 코팅법에 의할 수 있다.
- <23> 상기 비진공 코팅법은, 스프레이법, 초음파 스프레이법, 스핀코팅법, 닥터블레이드법, 스크린 인쇄법 및 잉크젯 프린팅법 중 어느 하나일 수 있다.
- <24> 상기 단계 c는, 코팅 후 건조하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- <25> 상기 단계 c는, 상기 코팅 및 건조 단계를 순차적으로 반복하여 복수 회 수행할 수 있다.
- <26> 상기 단계 d는, 셀레늄 증기를 공급하면서 열처리할 수 있다.
- <27> 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명의 이성분계 나노입자를 이용한 CI(G)S계 박막은, 태양전지의 광흡수층으로 이용되는 CI(G)S계 박막으로서, 상기 CI(G)S계 박막은, CI(G)S계의 이성분계 나노입자 및 CI(G)S계 단일원소를 적어도 하나 포함하는 용액 전구체를 포함하는 하이브리드형 슬러리를 이용하여 코팅되는 박막일 수 있다.
- <28> 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명의 태양전지는, CI(G)S계 박막을 광흡수층으로 이용하는 태양전지로서, 상기 CI(G)S계 박막은 CI(G)S계의 이성분계 나노입자 및 CI(G)S계 단일원소를 적어도 하나 포함하는 용액 전구체를 포함하는 하이브리드형 슬러리를 이용하여 코팅될 수 있다.

【유리한 효과】

<29> 본 발명은 이성분계 나노입자와 용액 전구체를 포함한 슬러리를 사용한 비진공코팅을 함으로써 불순물을 최소화하여 기공을 줄이고, 입자성장을 향상시켜 박막의 구조를 치밀화할 수 있으며, 본 발명에 따른 CI(G)S계 화합물 박막을 박막 태양전지의 광흡수층으로 사용하여 고효율의 박막 태양전지를 제조할 수 있다.

#### 【도면의 간단한 설명】

<30> 도 1은 본 발명의 실시예에 따라 제조된 CIS계 박막 표면의 SEM 이미지이다.  
 <31> 도 2는 비교예 1에 따라 제조된 CIS계 박막 표면의 SEM 이미지이다.  
 <32> 도 3은 비교예 2에 따라 제조된 CIS계 박막 표면의 SEM 이미지이다.  
 <33> 도 4는 비교예 3에 따라 제조된 CIS계 박막 표면의 SEM 이미지이다.  
 <34> 도 5는 본 발명의 실시예에 따라 제조된 CIS계 박막을 이용한 태양전지의 효율곡선이다.

#### 【발명의 실시를 위한 형태】

<35> 이하 본 발명에 따른 CI(G)S계 박막 제조방법을 구체적으로 설명한다.  
 <36> 여기서, CI(G)S계 박막이란, CIS계 또는 CIGS계 박막을 의미하는 것으로 정의한다.  
 <37> 본 발명의 CI(G)S계 박막의 제조방법은, CI(G)S계의 이성분계 나노입자 및 용액 전구체를 포함한 슬러리를 제조한 후 이를 비진공 코팅하고 열처리하여 치밀한 CI(G)S계 박막을 제조할 수 있다. 구체적인 방법은 아래에서 설명한다.  
 <38> 우선, CI(G)S계 이성분계 나노입자를 제조한다(단계 a).  
 <39> 상기 이성분계 나노입자는 IB-IIIA-VIA족 화합물 반도체를 구성하는 원소 중 두 가지 성분으로 이루어지는 나노입자를 의미한다. 예를 들면, Cu-Se, In-Se, Ga-Se, Cu-S, In-S, Ga-S 조합의 이성분계 나노입자 등을 들 수 있다.  
 <40> 상기 이성분계 나노입자는 저온 콜로이달 방법, 용매열 합성법, 마이크로웨이브, 초음파 합성법 등 본 발명이 속하는 기술 분야에서 알려진 방법에 따라 제조될 수 있다.  
 <41> 다음으로, 상기 이성분계 나노입자와 용액 전구체를 포함하는 하이브리드형 슬러리를 제조한다(단계 b).  
 <42> 상기 슬러리는 단계 a에서 제조한 CIS계의 이성분계 나노입자, 전구체 용액, 용매 및 바인더를 혼합하여 제조한다.  
 <43> 여기서, 상기 전구체 용액은 CIS 또는 CIGS 박막을 형성하기 위한 원소를 포함하는 용액을 뜻하고, 상기 이성분계 나노입자에 포함되지 않은 원소를 포함하되, CIS 또는 CIGS 박막 구성의 비율에 부합하도록 제조한다. 즉, 나노입자가 Cu-Se이

면 전구체 용액은 염화물이나 아세테이트염인 In 전구체를 킬레이트제로 용해시켜 제조한 후 나노입자와 혼합하여 슬러리를 제조한다.

<44>           상기 용매는 메탄올, 에탄올, 펜탄올, 프로판올, 부탄올 등의 알코올계 용매를 적용할 수 있다.

<45>           또한, 상기 바인더는 고분자 알코올 및 킬레이트제(chelating agent)를 사용하고, 슬러리 내 비율은 상기 용액 전구체의 킬레이팅이 가능한 물비율로 첨가한다. 상기 킬레이트제는 그 자체로서 점도를 가지므로 바인더로 사용할 수 있고, 점도의 정도에 따라, 별도의 고분자 알코올을 바인더로 추가할 수 있다.

<46>           상기 킬레이트제는, MEA(monoethanolamine), DEA(diethanolamine), TEA(triethanolamine), 에틸렌디아민(ethylenediamine), EDTA(ethylenediaminetetraacetic acid), NTA(nitrilotriacetic acid), HEDTA(hydroxyethyl ethylenediamine triacetic acid), GEDTA(glycol ether diamine tetraacetic acid), TTHA(triethylene tetraamine hexaacetic acid), HIDA(hydroxyethyl iminodiacetic acid), DHEG(dihydroxy ethyl glycine) 등을 적용할 수 있다.

<47>           상기 고분자 알코올은, 에틸렌 글리콜(ethylene glycol), 프로필렌 글리콜(propylene glycol) 등을 적용할 수 있다.

<48>           그러나 본 발명의 범위가 여기에 한정되지 않으며 CI(G)S계 박막을 형성하는 나노입자와 금속이온을 킬레이트하여 화합물을 형성할 수 있는 리간드인 킬레이트제는 본 발명의 범주 내에서 모두 적용할 수 있다.

<49>           이때, 상기 슬러리의 농도를 조절하기 위해 CI(G)S계 화합물 나노입자의 비율을 조절할 수 있고, 상기 슬러리의 점도 및 킬레이팅 정도를 조절하기 위하여 고분자 알코올을 첨가하거나 킬레이트제의 비율을 조절할 수 있다.

<50>           상기 슬러리는 분산과 혼합을 위해 초음파처리를 할 수 있다.

<51>           다음으로, 상기 하이브리드형 슬러리를 기판에 코팅하여 CI(G)S계 박막을 형성한다(단계 c).

<52>           본 발명에서 CI(G)S계 박막 형성은 비진공 코팅법을 사용하는 것을 특징으로 한다. 비진공 코팅법으로는 스프레이법, 초음파 스프레이법, 스핀코팅법, 닥터블레이드법, 스크린 인쇄법, 잉크젯 프린팅법 등 본 발명이 속하는 기술분야에서 잘 알려진 비진공 코팅법을 모두 적용할 수 있다. 이와 같은 비진공 코팅법을 적용함으로써 제조 비용을 절감할 수 있다.

<53>           상기 코팅 후에는 건조 과정을 수행하며, 이를 통해, 상기 용매와 바인더를

제거할 수 있다.

<54>           상기 비진공 코팅 및 건조 과정을 반복 수행하여 목적하는 두께의 CI(G)S계 박막을 형성할 수 있다. 이때, 반복 횟수는 경우에 따라 다르나 2회 내지 3회 수행하는 것이 바람직하다.

<55>           이후, 상기 단계 c에서 형성된 CI(G)S계 박막에 대해 셀레늄(Se) 증기를 이용한 셀렌화(selenization) 열처리 공정을 수행한다(단계 d).

<56>           상기 셀레늄 증기를 이용하여 열처리하는 공정은 셀레늄 고체에 열을 가해 증발시켜 형성된 셀레늄 증기를 공급하면서, 상기 박막이 형성된 기판의 온도를 높여 수행할 수 있다.

<57>           이에 의해, 상기 단계 c를 거친 전구체 박막에 셀렌화가 이루어지고, 동시에, 박막 내 구조가 최종적으로 치밀화되면서 CI(G)S계 박막이 완성된다.

<58>

<59>           또한, 본 발명은 상기 제조방법에 따라 제조된 CI(G)S계 박막을 제공한다.

<60>           또한, 본 발명은 상기 CI(G)S계 박막을 광흡수층으로 포함하는 태양전지를 제공한다.

<61>

<62>           이하, 본 발명의 바람직한 실시예를 들어 상세히 설명한다.

<63>

#### <64>           [실시예 1]

<65>           글로브 박스 내에서 CuI 0.286 g을 증류된 피리딘 용매 30 ml와 혼합하고, 이를 증류된 메탄올 20 ml 안에 녹아있는 Na<sub>2</sub>Se 0.094 g와 혼합시켰다. 이는 원자비로 Cu : Se = 2 : 1에 해당하며, 그 후 메탄올/피리딘 혼합물을 0℃ 아이스 베스 안에서 기계적으로 교반하면서 7분 동안 반응시켜 Cu-Se 나노입자를 포함하는 콜로이드를 합성하였다.

<66>           상기 콜로이드를 10000 rpm으로 약 10 분간 원심분리 후 1 분간 초음파 처리를 하고 증류된 메탄올로 세척하였다. 이러한 과정을 반복하여 생산물안의 부산물 및 피리딘을 완전히 제거하여 고순도의 Cu-Se 이성분계 나노입자를 합성하였다.

<67>           다음으로, 상기 Cu-Se 나노입자 0.2543g, 인듐 아세테이트 0.5508g, 킬레이트제로서, 모노에탄올아민 0.3406g 및 용매인 메탄올 1.4008g을 혼합한 후, 초음파 처리를 60분간 수행하여 CIS계 하이브리드형 슬러리를 제조하였다. 이때, 원자비로 Cu-Se 이성분계 나노입자 : In 용액전구체 = 1 : 2를 유지하였고, In 용액전구체 : 킬레이트제 = 1 : 3을 유지하였다. 메탄올은 점도에 맞게 조절하여 첨가하였다.

- <68> 이후, 상기 하이브리드형 슬러리를 Mo 박막이 증착된 소다라임 유리기판상에 스핀 코팅법을 사용하여 코팅하였다. 이때, 상기 유리기판의 회전속도는 800rpm, 회전시간은 20초로 설정하였다.
- <69> 코팅 후, 핫플레이트 상에서 3 단계에 걸친 건조를 수행하였다. 이때, 1 단계 건조는 80℃에서 5분, 2 단계는 120℃에서 5분, 3 단계는 200℃에서 5분 동안 건조하였다.
- <70> 이와 같은 코팅 및 건조 공정을 3회 반복수행하여 소정의 두께를 갖는 전구체 박막을 형성하였다.
- <71> 마지막으로, 기판 온도 530℃에서 Se 증기를 공급하면서 60분간 셀렌화(selenization) 열처리하여 CIS계 박막을 완성하였다.
- <72> 상기 실시예에 따라 제조된 CIS계 박막 표면의 SEM 이미지를 도 1에 나타내었고, 도 5는 본 발명의 실시예 1에 따라 제조된 CIS계 박막을 이용한 태양전지의 효율곡선을 나타낸 것이다.
- <73>
- <74> [비교예 1]
- <75> 글로브 박스 내에서 CuI 0.343 g, InI<sub>3</sub> 0.991 g을 증류된 피리딘 용매 30 ml와 혼합하고 이를 50℃의 핫 플레이트 위에서 약 10 분간 교반하였다. 약 10 분간의 교반 후 불투명하던 용액이 투명해지는 것을 확인하였다. 이러한 Cu, In 혼합물을 증류된 메탄올 20 ml 안에 녹아있는 Na<sub>2</sub>Se 0.5 g와 혼합시켰다. 이는 원자비로 Cu : In : Se = 0.9 : 1 : 2에 해당한다.
- <76> 이후, 메탄올/피리딘 혼합물을 0℃ 아이스 베스 안에서 기계적으로 교반하면서 1분 동안 반응시켜 나노입자를 합성하였다. 합성된 CIS 콜로이드를 4000rpm으로 약 30분간 원심분리 후 5분간 초음파 처리를 하고 증류된 메탄올로 세척하였고 이러한 과정을 반복하여 생산물 안의 부산물 및 피리딘을 완전히 제거하여 고 순도의 Cu-In-Se 나노입자를 합성하였다.
- <77> 다음으로, 상기 Cu-In-Se 나노입자 0.3g 및 바인더인 프로필렌글리콜 0.3g을 메탄올 1.2 g에 용해시킨 후 초음파 처리를 60분간 수행하여 슬러리를 제조하였다.
- <78> 이후, 상기 슬러리를 소다라임 유리기판상에 닥터 블레이드법을 사용하여 코팅한 후, 핫플레이트 상에서 60℃에서 5분 동안 건조하고, 이어서 180℃에서 2분 동안 건조하였다. 이러한 코팅-건조 공정을 3회 반복하여 유리기판상에 전구체 박막을 형성하였다.
- <79> 마지막으로, 기판 온도 530℃에서 Se 증기를 공급하면서 60분간 셀렌화

(selenization) 열처리하여 CIS계 박막을 완성하였다.

<80> 비교예 1에 따라 제조된 CIS계 박막 표면의 SEM 이미지를 도 2에 나타내었다.

<81>

<82> [비교예 2]

<83> 먼저, 비교예 1과 동일한 방법으로 Cu-In-Se 나노입자를 제조한다.

<84> 이와 같이 제조된 Cu-In-Se 나노입자 0.3g, 킬레이트제로서, 모노에탄올아민 0.3g을 용매인 메탄올 1.2g에 혼합한 후, 초음파 처리를 30분간 수행하여 분산시켜 슬러리를 제조하였다.

<85> 이후, 상기 비교예 1에서와 동일한 방법과 횟수로 코팅, 건조하고, 셀렌화 열처리를 수행하여 CIS계 박막을 완성하였다.

<86> 비교예 2에 따라 제조된 CIS계 박막 표면의 SEM 이미지를 도 3에 나타내었다.

<87>

<88> [비교예 3]

<89> 구리 아세테이트 및 인듐 아세테이트와 모노에탄올아민(킬레이트제)의 혼합 용액을 제조하였다.

<90> 상기 혼합용액을 비교예 1과 동일한 방법으로 5회 반복 코팅, 건조하고, 비교예 1과 동일한 조건으로 셀렌화 열처리하였다.

<91> 비교예 3에 따라 제조된 CIS계 박막 표면의 SEM 이미지를 도 4에 나타내었다.

<92>

<93> CIS계 박막의 표면특성 비교

<94> 도 1 내지 도 4에 따르면, 비교예 1에서는 입자 성장이 미미하고, 비교예 2에서는 비교예 1에 비하여 입자성장 및 박막의 치밀화가 향상된 모습을 보이지만, 기공이 많이 관찰되었다. 또한, 비교예 3에서는 입자성장이 잘 이루어졌으나 여전히 기공이 관찰될 뿐 아니라, 비교예 2에 비해서 기공의 크기가 더 큰 것으로 보이는데, 이는 용액 전구체에 포함되어 있던 유기물이 증발하면서 나타난 결과로 볼 수 있다. 이에 반해, 본 발명의 실시예 1에 따른 CIS계 박막은 입자성장이 잘 이루어지고, 박막의 치밀화도 향상되었을 뿐 아니라, 기공이 거의 관찰되지 않았다.

<95>

<96> 이상 본 발명을 바람직한 실시예에 대해서 설명하였으나, 본 발명은 상술한

특정 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 그 기술적 사상을 벗어나지 않고 다양하게 변형 실시할 수 있을 것이다. 따라서 본 발명의 권리범위는 특정 실시예가 아니라, 첨부된 특허청구범위에 의해 정해지는 것으로 해석되어야 한다.

**【청구의 범위】****【청구항 1】**

CI(G)S계의 이성분계 나노입자를 제조하는 단계(단계 a);

상기 이성분계 나노입자, CI(G)S계 원소를 포함하는 용액 전구체, 용매 및 바인더를 혼합하여 하이브리드형 슬러리를 제조하는 단계(단계 b);

상기 하이브리드형 슬러리를 코팅하여 CI(G)S계 박막을 형성하는 단계(단계 c); 및

상기 형성된 CI(G)S 박막에 열처리하는 단계(d 단계)를 포함하는 이성분계 나노입자 하이브리드 방법을 이용한 CI(G)S계 박막의 제조방법.

**【청구항 2】**

청구항 1에 있어서,

상기 이성분계 나노입자는,

Cu-Se, In-Se, Ga-Se, Cu-S, In-S 및 Ga-S 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 이성분계 나노입자 하이브리드 방법을 이용한 CI(G)S계 박막의 제조방법.

**【청구항 3】**

청구항 1에 있어서,

상기 a 단계는,

저온 콜로이드 방법, 용매열 합성법, 마이크로웨이브 및 초음파 합성법 중 어느 하나에 의하는 것을 특징으로 하는 이성분계 나노입자 하이브리드 방법을 이용한 CI(G)S계 박막의 제조방법.

**【청구항 4】**

청구항 1에 있어서,

상기 용액 전구체는,

상기 이성분계 나노입자에 포함되지 않은 CI(G)S계 단일원소를 적어도 하나 포함하는 것을 특징으로 하는 이성분계 나노입자 하이브리드 방법을 이용한 CI(G)S계 박막의 제조방법.

**【청구항 5】**

청구항 1에 있어서,

상기 용매는,

알코올계 용매인 것을 특징으로 하는 이성분계 나노입자 하이브리드 방법을 이용한 CI(G)S계 박막의 제조방법.

**【청구항 6】**

청구항 5에 있어서,

상기 알코올계 용매는,

에탄올, 메탄올, 펜탄올, 프로판올 및 부탄올로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 하는 이성분계 나노입자 하이브리드 방법을 이용한 CI(G)S계 박막 제조방법.

**【청구항 7】**

청구항 1에 있어서,

상기 바인더는,

킬레이트제인 것을 특징으로 하는 이성분계 나노입자 하이브리드 방법을 이용한 CI(G)S계 박막 제조방법.

**【청구항 8】**

청구항 7에 있어서,

상기 킬레이트제는,

모노에탄올아민(MEA), 디에탄올아민(DEA), 트리에탄올아민(TEA), 에틸렌디아민, 에틸렌디아민아세트산(EDTA), 니트릴로트리아세트산(NTA), 하이드록시에틸렌디아민트리아세트산(HEDTA), 글리콜-비스(2-아미노에틸에테르)-N,N',N'-테트라아세트산(GEDTA), 트리에틸렌테트라아민헥사아세트산(TTHA), 하이드록시에틸이미노디아세트산(HIDA) 및 디하이드록시에틸글리신(DHEG)으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 하는 이성분계 나노입자 하이브리드 방법을 이용한 CI(G)S계 박막 제조방법.

**【청구항 9】**

청구항 7에 있어서,

상기 바인더는,

고분자 알코올을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 이성분계 나노입자 하이브

리드 방법을 이용한 CI(G)S계 박막 제조방법.

【청구항 10】

청구항 9에 있어서,  
상기 고분자 알코올은,  
에틸렌 글리콜 또는 프로필렌 글리콜인 것을 특징으로 하는 이성분계 나노입자 하이브리드 방법을 이용한 CI(G)S계 박막 제조방법.

【청구항 11】

청구항 1에 있어서,  
상기 단계 b는,  
상기 슬러리 성분이 혼합 및 분산되도록 초음파 처리하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 이성분계 나노입자 하이브리드 방법을 이용한 CI(G)S계 박막 제조방법.

【청구항 12】

청구항 1에 있어서,  
상기 단계 c는,  
비진공 코팅법에 의하는 것을 특징으로 하는 이성분계 나노입자 하이브리드 방법을 이용한 CI(G)S계 박막 제조방법.

【청구항 13】

청구항 12에 있어서,  
상기 비진공 코팅법은,  
스프레이법, 초음파 스프레이법, 스핀코팅법, 닥터블레이드법, 스크린 인쇄법 및 잉크젯 프린팅법 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 이성분계 나노입자 하이브리드 방법을 이용한 CI(G)S계 박막 제조방법.

【청구항 14】

청구항 1에 있어서,  
상기 단계 c는,  
코팅 후 건조하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 이성분계 나노입자

자 하이브리드 방법을 이용한 CI(G)S계 박막 제조방법.

【청구항 15】

청구항 14에 있어서,

상기 단계 c는,

상기 코팅 및 건조 단계를 순차적으로 반복하여 복수 회 수행하는 것을 특징으로 하는 이성분계 나노입자 하이브리드 방법을 이용한 CI(G)S계 박막 제조방법.

【청구항 16】

청구항 1에 있어서,

상기 단계 d는,

셀레늄 증기를 공급하면서 열처리하는 것을 특징으로 하는 이성분계 나노입자 하이브리드 방법을 이용한 CI(G)S계 박막 제조방법.

【청구항 17】

태양전지의 광흡수층으로 이용되는 CI(G)S계 박막으로서,

상기 CI(G)S계 박막은, CI(G)S계의 이성분계 나노입자 및 CI(G)S계 단일원소를 적어도 하나 포함하는 용액 전구체를 포함하는 하이브리드형 슬러리를 이용하여 코팅된 박막인 이성분계 나노입자를 이용한 CI(G)S계 박막.

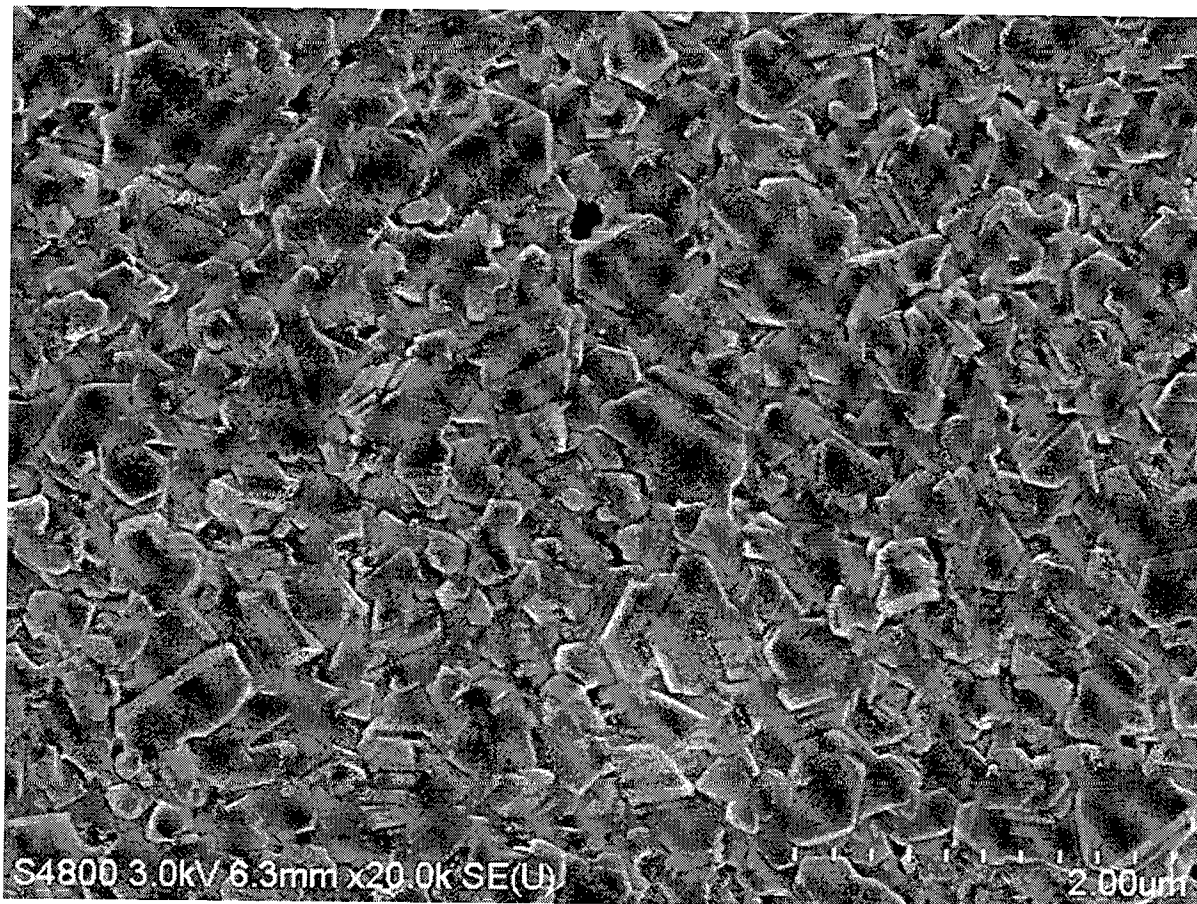
【청구항 18】

CI(G)S계 박막을 광흡수층으로 이용하는 태양전지로서,

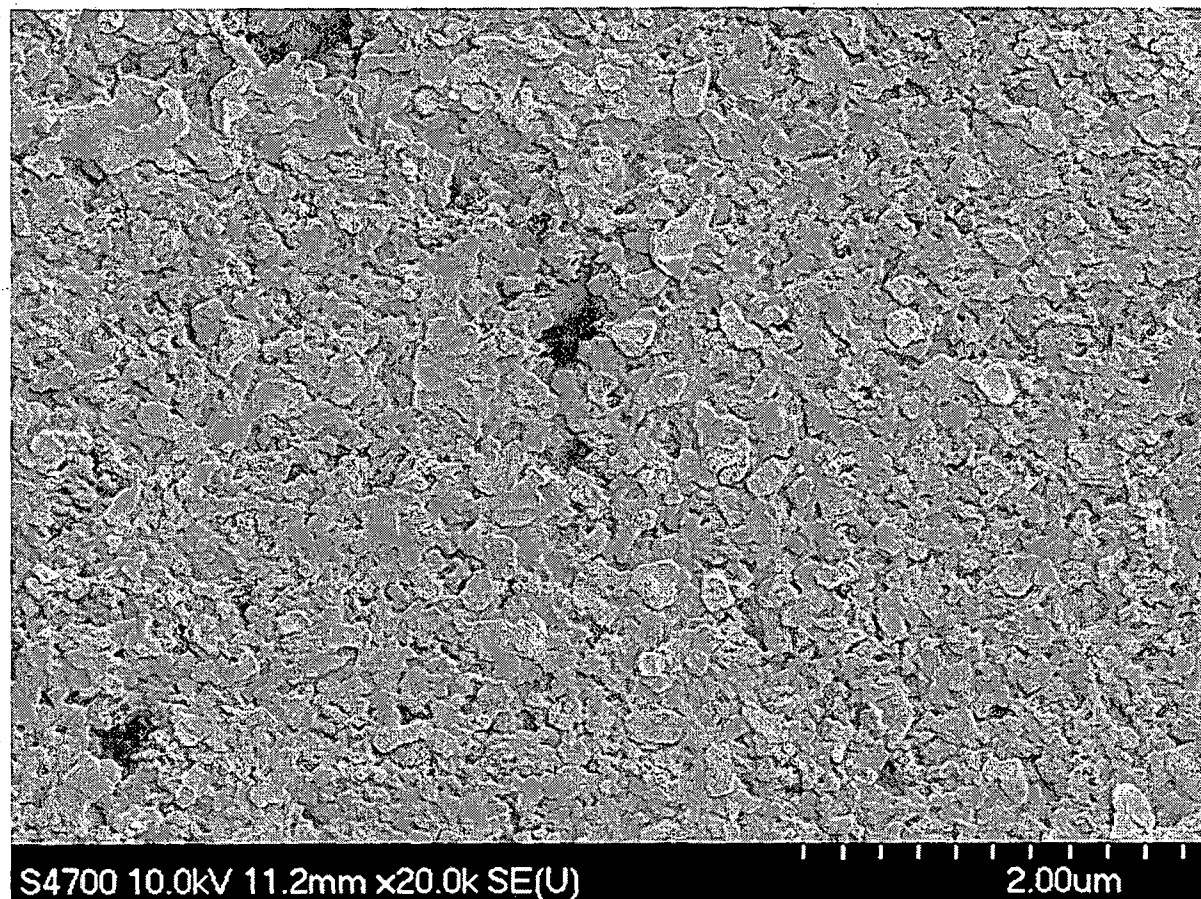
상기 CI(G)S계 박막은 CI(G)S계의 이성분계 나노입자 및 CI(G)S계 단일원소를 적어도 하나 포함하는 용액 전구체를 포함하는 하이브리드형 슬러리를 이용하여 코팅된 박막인 태양전지.

【도면】

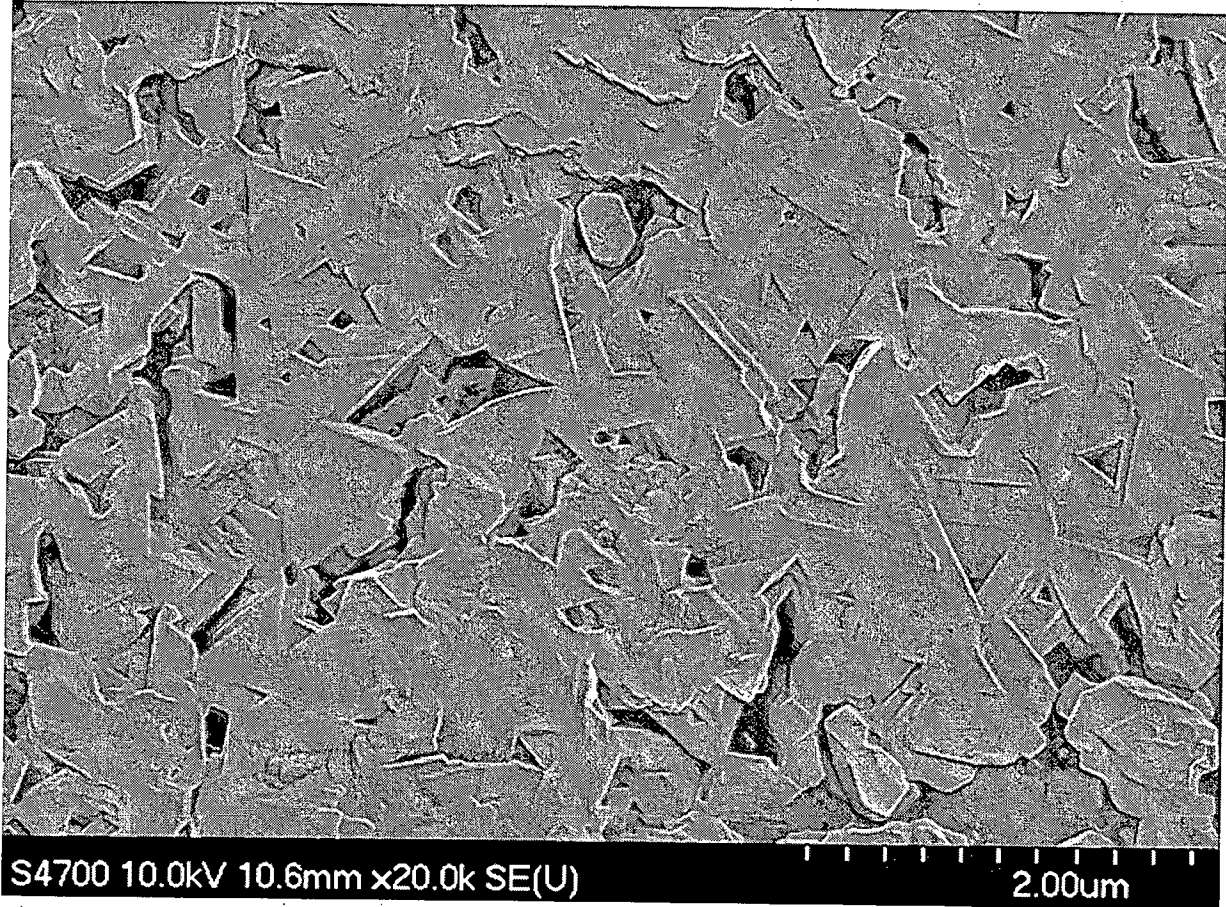
【도 1】



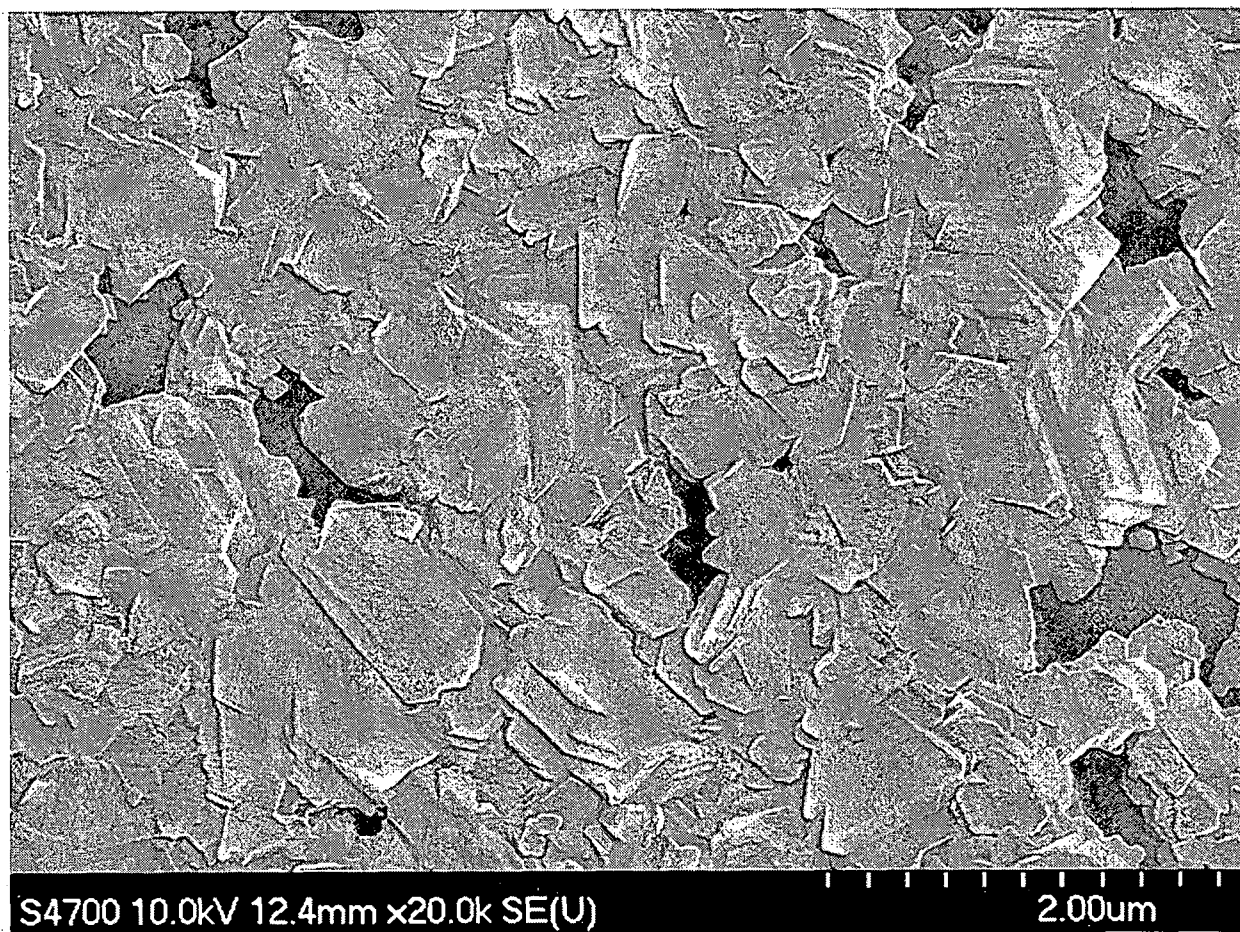
【도 2】



【도 3】



【도 4】



【도 5】

