



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년01월26일

(11) 등록번호 10-1485009

(24) 등록일자 2015년01월15일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 31/04 (2014.01) *H01L 31/18* (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2013-0160286
 (22) 출원일자 2013년12월20일
 심사청구일자 2013년12월20일
 (56) 선행기술조사문헌
 KR1020090106513 A
 KR1020130059228 A
 US20110108096 A1
 KR1020130074701 A

(73) 특허권자
한국생산기술연구원
 충청남도 천안시 서북구 입장면 양대기로길 89
 (72) 발명자
정채환
 광주 광산구 풍영로170번길 39-10, 303동 1201호
 (장덕동, 성덕마을대방노블랜드3차)
 (74) 대리인
서만규, 서경민

전체 청구항 수 : 총 9 항

심사관 : 방기인

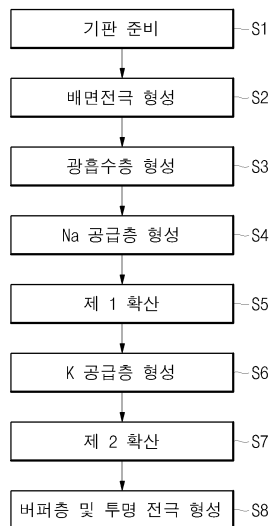
(54) 발명의 명칭 **CIGS계 박막 태양 전지의 제조 방법 및 이에 따른 태양 전지**

(57) 요약

본 발명에서는 전자 빔 조사에 의하여 광흡수층에 Na 및 K를 확산시킴으로써, 태양전지의 효율을 향상시키고, 확산 공정이 비교적 간단하게 고속으로 이루어질 수 있는 CIGS계 박막 태양 전지의 제조 방법 및 이에 따른 태양 전지가 개시된다.

일 예로, 기판을 준비하는 기판 준비 단계; 상기 기판 상에 배면전극을 형성하는 배면전극 형성 단계; 상기 배면전극 상에 광흡수층을 형성하는 광흡수층 형성 단계; 상기 광흡수층 상에 Na 공급층을 형성하는 Na 공급층 형성 단계; 상기 Na 공급층으로부터 상기 광흡수층 내부로 Na를 확산시키는 제 1 확산 단계; 상기 광흡수층 상에 K 공급층을 형성하는 K 공급층 형성 단계; 및 상기 K 공급층으로부터 상기 광흡수층 내부로 K를 확산시키는 제 2 확산 단계를 포함하는 CIGS계 박막 태양 전지의 제조 방법이 개시된다.

대표도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 B551179-12-01-00
 부처명 지식경제부
 연구관리전문기관 산업기술연구회
 연구사업명 융합연구사업
 연구과제명 스핀터 기반 저온 고효율 와이드 밴드갭 태양전지 개발
 기여율 1/2
 주관기관 한국에너지기술연구원
 연구기간 2012.07.01 ~ 2017.06.30

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 A002200671
 부처명 지식경제부
 연구관리전문기관 한국산업기술진흥원
 연구사업명 호남권 광역경제권 선도사업
 연구과제명 Cylindrical sputter target을 이용한 CIS계 흡수층 박막의 생산성 향상 기술 개발
 기여율 1/2
 주관기관 ㈜에스엔텍
 연구기간 2012.06.01 ~ 2015.04.30

특허청구의 범위

청구항 1

기판을 준비하는 기판 준비 단계;
 상기 기판 상에 배면전극을 형성하는 배면전극 형성 단계;
 상기 배면전극 상에 광흡수층을 형성하는 광흡수층 형성 단계;
 상기 광흡수층 상에 Na 공급층을 형성하는 Na 공급층 형성 단계;
 상기 Na 공급층으로부터 상기 광흡수층 내부로 Na를 확산시키는 제 1 확산 단계;
 상기 광흡수층 상에 K 공급층을 형성하는 K 공급층 형성 단계; 및
 상기 K 공급층으로부터 상기 광흡수층 내부로 K를 확산시키는 제 2 확산 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 CIGS계 박막 태양 전지의 제조 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,
 상기 기판은 유연 기판으로 이루어지는 것을 특징으로 하는 CIGS계 박막 태양 전지의 제조 방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,
 상기 배면전극은 Mo로 이루어지는 것을 특징으로 하는 CIGS계 박막 태양 전지의 제조 방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,
 상기 Na 공급층은 NaF로 이루어지는 것을 특징으로 하는 CIGS계 박막 태양 전지의 제조 방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서,
 상기 제 1 확산 단계는 상기 Na 공급층에 전자 빔을 조사함으로써 이루어지는 것을 특징으로 하는 CIGS계 박막 태양 전지의 제조 방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서,
 상기 K 공급층은 KF로 이루어지는 것을 특징으로 하는 CIGS계 박막 태양 전지의 제조 방법.

청구항 7

제 1 항에 있어서,
 상기 제 2 확산 단계는 상기 K 공급층에 전자 빔을 조사함으로써 이루어지는 것을 특징으로 하는 CIGS계 박막 태양 전지의 제조 방법.

청구항 8

제 1 항에 있어서,
 상기 제 2 확산 단계 이후,
 상기 광흡수층 상에 버퍼층을 형성하고, 상기 버퍼층 상에 투명전극을 형성하는 버퍼층 및 투명전극 형성 단계

를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 CIGS계 박막 태양 전지의 제조 방법.

청구항 9

제 1 항 내지 제 8항 중 어느 하나에 기재된 방법에 의해 제조되는 것을 특징으로 하는 CIGS계 박막 태양 전지.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 CIGS계 박막 태양 전지 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 일반적으로 CIGS를 비롯한 CIS계 박막 태양전지는 Substrate/Mo/CIGS/CdS/ZnO/Al의 구조를 가지고 있다. 기관의 경우 소다회 유리가 가장 보편적으로 사용되며 공정의 저가화 및 용도의 다양화를 위해 다른 여러 가지 종류의 기관재료들이 사용되고, 또한 예를 들어 스테인레스스틸, 티타늄, 폴리머 등의 유연기관도 사용되고 있다. CIGS 태양전지의 개발초기 높은 공정온도를 적용하기 위하여 코닝 글래스(Corning glass)를 기관으로 사용하였으나, 기관의 저가화를 위해서 소다회 유리로 교체 사용하는 연구가 진행되었다. 그 과정에서 소다회 유리를 사용한 CIGS 태양전지의 경우 그렇지 않은 것에 비해 현저히 특성이 향상되는 현상이 발견되었고, 소다회 유리에서 CIGS 광흡수층으로 확산된 나트륨에 기인한 것으로 알려지고 있다. 나트륨이 CIGS 박막에 첨가되면 전하농도가 증가하여 태양전지의 개방전압과 충실도를 높인다. 하지만 나트륨의 기능과 그 원인에 대해서는 아직 논의가 정리되고 있지 않고 있다. 따라서 나트륨의 역할에 대한 정량적인 분석을 위하여 소다회로부터의 나트륨의 확산을 차단하고 별도의 나트륨을 공급하는 방법으로 공급량을 조절하는 방법도 사용되고 있다. 또한 소다회 유리를 기관으로 사용하지 않은 경우, 예를 들어 스테인레스스틸, 티타늄, 폴리머와 같은 유연기관의 경우 NaF를 별도로 도포하여 확산 소스로 사용하거나 CIGS와 함께 진공 증발하는 방법이 사용되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0003] 본 발명은 전자 빔 조사에 의하여 광흡수층에 Na 및 K를 확산시킴으로써, 태양전지의 효율을 향상시키고, 확산 공정이 비교적 간단하게 고속으로 이루어질 수 있는 CIGS계 박막 태양 전지의 제조 방법 및 이에 따른 태양 전지를 제공한다.

과제의 해결 수단

[0004] 본 발명에 따른 CIGS계 박막 태양 전지의 제조 방법은 기관을 준비하는 기관 준비 단계; 상기 기관 상에 배면전극을 형성하는 배면전극 형성 단계; 상기 배면전극 상에 광흡수층을 형성하는 광흡수층 형성 단계; 상기 광흡수층 상에 Na 공급층을 형성하는 Na 공급층 형성 단계; 상기 Na 공급층으로부터 상기 광흡수층 내부로 Na를 확산시키는 제 1 확산 단계; 상기 광흡수층 상에 K 공급층을 형성하는 K 공급층 형성 단계; 및 상기 K 공급층으로부터 상기 광흡수층 내부로 K를 확산시키는 제 2 확산 단계를 포함할 수 있다.

[0005] 여기서, 상기 기관은 유연 기관으로 이루어질 수 있다.

[0006] 그리고 상기 배면전극은 Mo로 이루어질 수 있다.

[0007] 또한, 상기 Na 공급층은 NaF로 이루어질 수 있다.

[0008] 또한, 상기 제 1 확산 단계는 상기 Na 공급층에 전자 빔을 조사함으로써 이루어질 수 있다.

[0009] 또한, 상기 K 공급층은 KF로 이루어질 수 있다.

[0010] 또한, 상기 제 2 확산 단계는 상기 K 공급층에 전자 빔을 조사함으로써 이루어질 수 있다.

[0011] 또한, 상기 제 2 확산 단계 이후, 상기 광흡수층 상에 버퍼층을 형성하고, 상기 버퍼층 상에 투명전극을 형성하는 버퍼층 및 투명전극 형성 단계를 더 포함할 수 있다.

[0012] 본 발명에 따른 CIGS계 박막 태양 전지는 상기 기재된 방법 중 어느 하나에 기재된 방법에 의해 제조될 수 있다.

발명의 효과

[0013] 본 발명에 의한 CIGS계 박막 태양 전지의 제조 방법 및 이에 따른 태양 전지는 광흡수층에 Na 및 K를 확산시킴으로써, 태양전지의 효율을 향상시킬 수 있다. 또한, 전자 빔 조사에 의하여 광흡수층 내로 Na 및 K를 확산시킴으로써, 확산 공정이 비교적 간단하고, 고속으로 이루어질 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0014] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 CIGS계 박막 태양 전지의 제조 방법을 나타낸 순서도이다.

도 2a 내지 도 2h는 본 발명의 실시예에 따른 CIGS계 박막 태양 전지의 제조 방법을 순차적으로 도시한 단면도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0015] 본 발명이 속하는 기술분야에 있어서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있을 정도로 본 발명의 바람직한 실시예를 도면을 참조하여 상세하게 설명하면 다음과 같다.

[0016] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 CIGS계 박막 태양 전지의 제조 방법을 나타낸 순서도이다. 도 2a 내지 도 2h는 본 발명의 실시예에 따른 CIGS계 박막 태양 전지의 제조 방법을 순차적으로 도시한 단면도이다.

[0017] 먼저, 도 1을 참조하면, 본 발명의 실시예에 따른 CIGS계 박막 태양 전지의 제조 방법은 기판 준비 단계(S1), 배면전극 형성 단계(S2), 광흡수층 형성 단계(S3), Na 공급층 형성 단계(S4), 제 1 확산 단계(S5), K 공급층 형성 단계(S6), 제 2 확산 단계(S7) 및 버퍼층 및 투명전극 형성 단계(S8)를 포함한다. 이하에서는 도 2a 내지 도 2h를 함께 참조하여 본 발명의 실시예에 따른 CIGS계 박막 태양 전지의 제조 방법에 대하여 설명하도록 한다.

[0018] 도 1 및 도 2a를 참조하면, 대략 평평한 기판(110)을 준비하는 기판 준비 단계(S1)가 이루어진다. 상기 기판(110)은 CIGS 화합물계 박막 태양전지의 베이스로서, Na를 포함하지 않는 유연 기판, 보다 구체적으로는 스테인레스 스틸 기판, 티타늄 기판, 전주 기술을 통한 Ni-Fe계 기판, 고분자 재질로 이루어진 기판, Na-무함유 유리 기판 또는 세라믹 기판 등이 사용될 수 있다. 한편, 도시되지는 않았지만, 상기 기판(110) 상에는 상기 기판(110)으로부터 불순물 원소 등이 확산되는 것을 방지하기 위하여 확산 방지층이 더 형성될 수 있다.

[0019] 도 1 및 도 2b를 참조하면, 상기 기판(110)에 배면전극(120)을 형성하는 배면전극 형성 단계(S2)가 이루어진다. 상기 배면전극(120)은 상기 광흡수층(130)에서 생성된 전자가 이동하도록 하여 태양전지의 외부로 전류를 흐르게 할 수 있다. 따라서, 상기 배면전극(120)은 이러한 기능을 수행하기 위하여 전기 전도도가 높고 비저항이 작아야 한다. 또한, 상기 배면전극(120)은 광흡수층(130)을 형성하는 CIGS 화합물과 접촉되므로, p형 반도체인 CIGS 화합물과 배면전극(120) 간에 접촉 저항치가 작은 저항성 접촉(ohmic contact)이 되어야 한다. 또한, 상기 배면전극(120)은 CIGS 화합물 형성 시 수반되는 셀레늄(Se)을 포함한 반응 가스 분위기에서 열처리할 때, 고온 안정성이 유지되어야 한다. 또한, 상기 배면전극(120)은 열팽창 계수의 차이로 인한 기판(110)으로부터의 박리 현상이 발생되지 않도록 기판(110)에 대한 점착성이 우수한 재질로 이루어지는 것이 바람직하다. 상기 배면전극(120)은 몰리브덴(Mo)으로 이루어질 수 있으며, 상기 기판(110) 상에 스퍼터링(sputtering) 방법을 통해 증착될 수 있다.

[0020] 도 1 및 도 2c를 참조하면, 상기 배면전극(120) 상에 광흡수층(130a)을 형성하는 광흡수층 형성 단계(S3)가 이루어진다. 여기서, 상기 광흡수층(130a)은 이하에서 설명될 나트륨(Na) 및 칼륨(K)이 확산된 광흡수층과 구분하

기 위하여 제 1 광흡수층(130a)이라 하도록 한다. 상기 제 1 광흡수층(130a)은 구리(Cu)와, 갈륨(Ga) 및 인듐(In)을 포함하는 그룹에서 선택된 적어도 하나의 물질과, 셀레늄(Se)을 포함하는 화합물로 형성된다. 이에 따라, 상기 제 1 광흡수층(130)은 구리(Cu)-인듐(In)-갈륨(Ga)-셀레늄(Se)(이하, 'CIGS 화합물' 이라 한다.)의 사원 화합물, 또는 구리(Cu)-갈륨(Ga)-셀레늄(Se) 및 구리(Cu)-인듐(In)-셀레늄(Se)의 삼원 화합물에서 선택되는 어느 하나일 수 있다. 여기서, 사원 화합물로 형성된 광흡수층(130a)은 $Cu(GaxIn_{1-x})Se_2$ 의 화학식을 갖는다. 이때, $Cu(GaxIn_{1-x})Se_2$ 화합물의 결정 격자 구조는 인듐(In)의 일부를 갈륨(Ga)이 대체하는 구조를 갖는다. 이러한 CIGS 화합물을 칼코피라이이트(Chalcopyrite)계 화합물이라고 하며, p형 반도체의 성질을 갖는다. 이러한 CIGS 화합물 반도체는 1.0 eV 이상의 밴드갭 에너지, 즉 직접 천이형 밴드갭 에너지를 갖는다. 또한, 광 흡수계수가 $1 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ 로 반도체 중에서 가장 높아 수 μm 두께의 박막으로도 고효율 태양전지의 제조가 가능하다. 또한, CIGS 화합물은 화학적으로 매우 안정하여, 장기적으로 전기광학적 안정성이 매우 우수하다.

[0021] 한편, 상기 제 1 광흡수층(130a)은 스퍼터링법, 증발증착법 등을 포함하는 진공 코팅법 또는 비진공 코팅법 등의 본 기술 분야에 공지된 모든 방법 중 선택된 어느 하나로 형성될 수 있으며, 각 방법에 있어서도 출발물질(금속, 2원 화합물 등)의 종류에 따라 다양한 제조 방법이 이용될 수 있다.

[0022] 도 1 및 도 2d를 참조하면, 상기 제 1 광흡수층(130a)에 Na 공급층(140)을 형성하는 Na 공급층 형성 단계(S4)가 이루어진다. 여기서, 상기 Na 공급층(140)은 플루오린화 나트륨(NaF)으로 이루어지는 것이 바람직하다. 상기 NaF층은 증발증착법, 스퍼터링법 또는 전자빔 등을 통해 상기 제 1 광흡수층(130a)의 표면에 증착될 수 있다.

[0023] 도 1 및 도 2e를 참조하면, 상기 Na 공급층(140)에 전자 빔을 조사하여 상기 제 1 광흡수층(130a) 내로 나트륨(Na) 성분을 확산시키는 제 1 확산 단계(S5)가 이루어진다. 따라서, 상기 플루오린화 나트륨(NaF) 중 나트륨(Na)은 전자 빔의 전자에 의하여 상기 제 1 광흡수층(130a) 내로 확산되고, 불소(F)는 공기 중으로 증발된다. 여기서, 설명의 편의상 상기 제 1 광흡수층(130a)에 Na가 확산된 CIGS 층을 제 2 광흡수층(130b)이라 기재하도록 한다. 상기 Na의 확산에 의해, CIGS 화합물로 형성된 상기 제 2 광흡수층(130b)의 전하 농도가 증가될 수 있고, 개방 전압의 상승과 함께 태양전지의 광전 변환 효율이 증가된다. 또한, 상기 Na를 광흡수층에 확산시키기 위하여 기존의 열처리 방식이 아닌 전자빔 조사 방식을 이용함으로써, 고온의 작업 환경을 필요로 하지 않고, 간편하게 Na를 광흡수층 내로 확산시킬 수 있다. 더불어, 상기 Na를 광흡수층 내로 확산시킴에 있어서, 보다 빠른 속도, 보다 구체적으로는 5분 이내의 단시간에 Na를 광흡수층으로 확산시키는 것이 가능하다.

[0024] 도 1 및 도 2f를 참조하면, 상기 제 2 광흡수층(130b)에 K 공급층(150)을 형성하는 K 공급층 형성 단계(S6)가 이루어진다. 여기서, 상기 K 공급층(150)은 플루오린화 칼륨(KF)으로 이루어지는 것이 바람직하다. 상기 KF층은 증발증착법, 스퍼터링법 또는 전자빔 등을 통해 상기 제 2 광흡수층(130b)의 표면에 증착될 수 있다.

[0025] 도 1 및 도 2g를 참조하면, 상기 K 공급층(150)에 전자 빔을 조사하여 상기 제 2 광흡수층(130b) 내로 칼륨(K) 성분을 확산시키는 제 2 확산 단계(S7)가 이루어진다. 따라서, 상기 플루오린화 칼륨(KF) 중 칼륨(K)은 전자 빔의 전자에 의하여 상기 제 2 광흡수층(130b) 내로 확산되고, 불소(F)는 공기 중으로 증발된다. 여기서, 설명의 편의상 상기 제 2 광흡수층(130b)에 K가 확산되어 최종적으로 완성된 CIGS 층을 광흡수층(130)이라 기재하도록 한다. 상기 K의 확산에 의해, CIGS 화합물로 형성된 상기 광흡수층(130)의 전하 농도가 보다 더 증가될 수 있고, 개방 전압의 상승과 함께 태양전지의 광전 변환 효율이 보다 더 증가된다. 한편, 상기 K의 확산은 Na의 확산과 동일하게 전자 빔 조사에 의하여 이루어진다. 따라서 고온의 열처리 환경 또는 장시간의 작업 시간을 필요로 하지 않으며, 5분 이내의 단시간에 비교적 간편하게 상기 Na의 확산이 이루어진다.

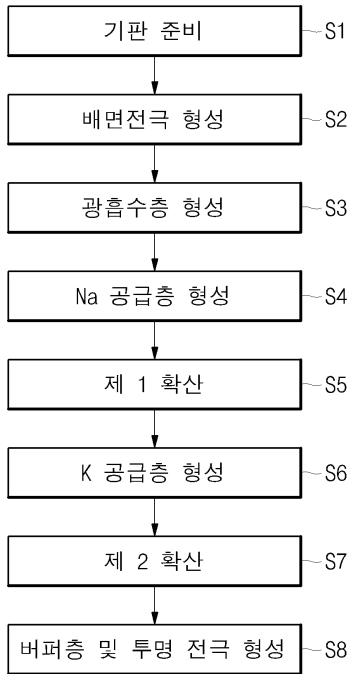
[0026] 도 1 및 도 2h를 참조하면, 상기 광흡수층(130)을 덮도록 버퍼층(160)을 형성하고, 상기 버퍼층(160)을 덮도록 투명전극(170)을 형성하는 버퍼층 및 투명전극 형성 단계(S8)가 이루어진다.

[0027] 상기 버퍼층(160)은 상기 P형 반도체인 광흡수층(130)에 N형 반도체인 투명 전극(170)의 PN접합이 용이하도록, 광흡수층(130)과 투명 전극(170) 사이에 개재시키기 위해 형성된다. 상기 버퍼층(160)은 광흡수층(130)과 투명 전극(170) 사이의 격자 상수와 에너지 밴드 갭 차이로 인해 직접적인 접합이 용이하지 않아 그 사이에 개재되는 층으로, 광흡수층(130)과 투명 전극(170)의 에너지 밴드의 사이값을 갖는 물질로 이루어질 수 있다.

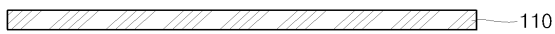
[0028] 상기 투명전극(170)은 태양빛이 광흡수층(130)으로 투과될 수 있도록 광 투과율이 높고 투명한 물질로 형성된다. 또한, 상기 투명전극층(170)은 본 CIGS 화합물계 박막 태양전지의 전면전극으로 기능할 수 있도록 저항이 낮은 전도성 물질로 형성된다. 이러한 투명전극(170)을 형성하는 물질로는 산화아연(ZnO)이나 산화인듐주석(ITO; Indium Tin Oxide)등이 있다. 산화아연(ZnO)은 전도성 물질로써, 밴드갭 에너지가 3.3eV이고, 약 80% 이상의 높은 광 투과도를 갖는다. 또한, n형의 반도체 특성을 갖는다. 따라서, 상기 광흡수층(130)과 상기 투명

도면

도면1



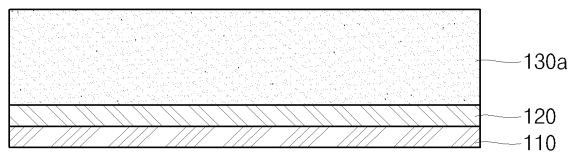
도면2a



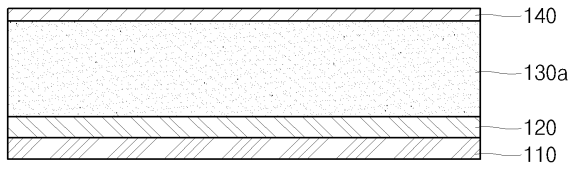
도면2b



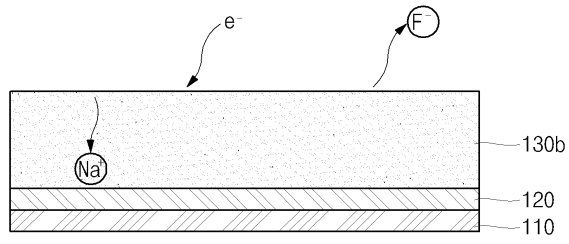
도면2c



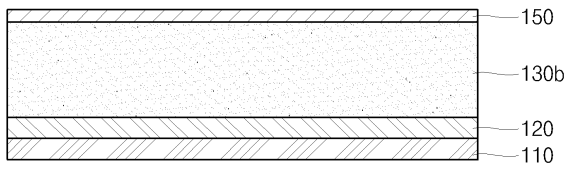
도면2d



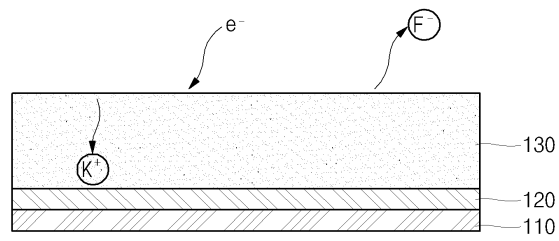
도면2e



도면2f



도면2g



도면2h

