



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년05월12일  
(11) 등록번호 10-1734362  
(24) 등록일자 2017년05월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
H01L 31/0749 (2012.01) H01L 31/0392 (2006.01)  
H01L 31/18 (2006.01)  
(52) CPC특허분류  
H01L 31/0749 (2013.01)  
H01L 21/363 (2013.01)  
(21) 출원번호 10-2015-0152424  
(22) 출원일자 2015년10월30일  
심사청구일자 2015년10월30일  
(65) 공개번호 10-2017-0050635  
(43) 공개일자 2017년05월11일  
(56) 선행기술조사문헌  
US20090169723 A1\*  
KR1020140082636 A  
US20150287854 A1  
Hongtao Cui et al., "Improving Efficiency of Evaporated Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> Thin Film Solar Cells", International Journal of Photoenergy, 2015, 170507  
\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자  
한국에너지기술연구원  
대전광역시 유성구 가정로 152(장동)  
(72) 발명자  
김기환  
대전광역시 서구 청사로 281 샘머리아파트 208동 2004호  
윤재호  
대전광역시 서구 둔산북로 160 한마루아파트 3동 1506호  
(뒷면에 계속)  
(74) 대리인  
특허법인다울

전체 청구항 수 : 총 2 항

심사관 : 방기인

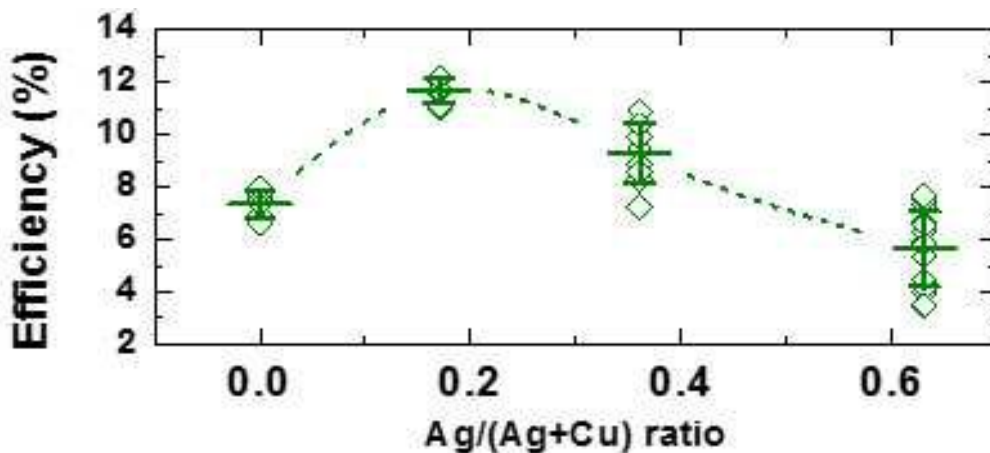
(54) 발명의 명칭 ACIGS 박막의 저온 형성방법과 이를 이용한 태양전지의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 상대적으로 낮은 온도에서 간단한 공정으로 고효율의 CIGS계 박막을 형성하는 방법에 관한 것으로서, Ag 박막을 형성하는 단계; 및 Ag 박막의 표면에 Cu, In, Ga 및 Se를 동시진공증발법으로 증착하는 ACIGS 형성단계로 구성되며, 상기 ACIGS 형성단계에서, Cu, In, Ga 및 Se를 증착하는 과정에서 Ag 박막을 구성한 Ag가 모두

(뒷면에 계속)

대표도 - 도21



확산되어 상기 동시진공증발된 Cu, In, Ga 및 Se와 함께 ACIGS를 형성하는 것을 특징으로 한다.

본 발명은, Ag 박막을 먼저 형성한 뒤에 CIGS 원소를 동시진공증발 증착함으로써, 상대적으로 낮은 400℃ 이하의 온도에서 1단계의 동시진공증발 공정만으로 발전효율이 향상된 ACIGS 박막을 형성할 수 있는 효과가 있다.

또한, 본 발명의 태양전지는 특유의 제조방법에 의해서 결정성이 향상된 ACIGS 박막을 광흡수층을 구비함으로써, 표면 보이드가 감소하고 결정립의 배향성이 향상되어 발전 효율이 향상된 태양전지를 제공할 수 있는 효과가 있다.

(52) CPC특허분류

*H01L 31/0392* (2013.01)

*H01L 31/0445* (2015.01)

*H01L 31/18* (2013.01)

*Y02E 10/50* (2013.01)

(72) 발명자

**조준식**

대전광역시 유성구 은구비남로 55 열매마을7단지  
703동 1504호

**곽지혜**

대전광역시 유성구 배울1로 119 대덕테크노밸리2  
단지아파트 1208동 304호

**어영주**

대전광역시 유성구 테크노1로 12-22 디티비안아파  
트 A-620

**조아라**

대전광역시 유성구 가정로 43 삼성한울아파트 108  
동 305호

**윤경훈**

대전광역시 유성구 대덕대로541번길 68 현대아파트  
101-202

**신기석**

대전광역시 유성구 유성대로1689번길 8-11 세인빌  
303

**안세진**

대전광역시 유성구 노은동로 187 열매마을6단지  
604-402호

**박주형**

대전광역시 유성구 은구비남로 56 열매마을9단지  
910동 1403호

**안승규**

대전광역시 서구 청사로 5 하나로아파트 111동 90  
4호

**유진수**

대전광역시 중구 서문로 96 센트럴파크2단지아파트  
208-1901

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 NP2013-0060

부처명 산업통상자원부

연구관리전문기관 한국에너지기술평가원

연구사업명 신재생에너지 국제공동연구사업

연구과제명 고전압모듈용 CIGS계 박막 태양전지 원천 기술개발

기 여 율 1/1

주관기관 한국에너지기술연구원

연구기간 2013.12.01 ~ 2016.11.30

**명세서**

**청구범위**

**청구항 1**

Ag 박막을 형성하는 단계; 및

Ag 박막의 표면에 Cu, In, Ga 및 Se를 동시진공증발법으로 증착하는 ACIGS 형성단계로 구성되며,

상기 ACIGS 형성단계에서, Cu, In, Ga 및 Se를 증착하는 과정에서 Ag 박막을 구성한 Ag가 모두 확산되어 상기 동시진공증발된 Cu, In, Ga 및 Se와 함께 ACIGS를 형성하며,

상기 ACIGS 형성단계가 300~400℃의 온도 범위에서 1단계의 CIGS 동시진공증발법으로 수행되고,

제조대상인 ACIGS 박막에 포함된 Ag의 함량이 Ag/(Ag+Cu)를 기준으로 0.05~0.25 범위이며, Ag 박막을 형성하는 단계에서 Ag 박막의 두께를 조절하여 ACIGS 박막에 포함된 Ag의 함량을 제어하는 것을 특징으로 하는 ACIGS 박막 형성 방법.

**청구항 2**

삭제

**청구항 3**

삭제

**청구항 4**

삭제

**청구항 5**

삭제

**청구항 6**

삭제

**청구항 7**

CIGS계 광흡수층을 구비한 태양전지를 제조하는 방법으로서,

상기 CIGS계 광흡수층을 제조하는 단계가 청구항 1의 방법으로 수행되는 것을 특징으로 하는 태양전지의 제조방법.

**청구항 8**

삭제

**청구항 9**

삭제

**청구항 10**

삭제

**청구항 11**

삭제

**청구항 12**

삭제

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 태양전지의 광흡수층으로 적용할 수 있는 CIGS계 박막을 형성하는 방법에 관한 것으로, 더욱 자세하게는 광전변환 효율이 우수한 CIGS계 박막을 상대적으로 저온에서 형성할 수 있는 방법에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 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.

[0003] 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 높은 광흡수 계수를 가지는 CIGS(Copper Indium Gallium Selenide)가 각광받고 있다. 이는 CIGS를 박막 태양전지의 광흡수층으로 사용함으로써 높은 변환효율을 얻을 수 있기 때문이다.

[0004] 이러한 CIGS 광흡수층을 형성하는 방법은 광흡수층의 효율 향상을 위하여 발전되어 왔으며, 대표적으로 동시진공증발 공정과 전구체 박막의 Se/S계 반응 공정이 있다. 동시진공증발 공정은 CIGS를 구성하는 원소를 동시에 증발시켜 증착하는 방법이며, 최근에는 동시에 증착되는 원소와 온도를 3단계로 나누어 조절하는 3단계 동시진공증발 공정이 주로 사용되고 있다. 전구체 박막의 Se/S계 반응 공정은 Se 또는 S를 제외한 나머지 원소들로 전구체 막을 형성한 뒤에 Se나 S를 포함하는 가스 분위기에서 열처리함으로써 셀렌화 또는 황화하여 CIGS를 형성하는 방법이다.

[0005] 다만, 이들 공정은 공정이 복잡하고 상대적으로 공정시간이 길어서 공정비용이 증가하고, 3단계의 동시진공증발 공정이나 셀렌화 또는 황화하는 과정에서 400℃를 넘는 온도를 가하기 때문에 기판 적용에 제약이 따르는 단점이 있다.

**선행기술문헌**

**특허문헌**

- [0006] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허 10-0977529
- (특허문헌 0002) 대한민국 공개특허 10-2013-0007188

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0007] 본 발명은 전술한 종래 기술의 문제점을 해결하기 위한 것으로서 상대적으로 낮은 온도에서 간단한 공정으로 고효율의 CIGS계 박막을 형성하는 방법을 제공하는데 그 목적이 있다.

**과제의 해결 수단**

[0008] 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명에 의한 ACIGS 박막 형성 방법은, Ag 박막을 형성하는 단계; 및 Ag 박막의

표면에 Cu, In, Ga 및 Se를 동시진공증발법으로 증착하는 ACIGS 형성단계로 구성되며, 상기 ACIGS 형성단계에서, Cu, In, Ga 및 Se를 증착하는 과정에서 Ag 박막을 구성한 Ag가 모두 확산되어 상기 동시진공증발된 Cu, In, Ga 및 Se와 함께 ACIGS를 형성하는 것을 특징으로 한다.

- [0009] 종래에도 CIGS계 광흡수층에서 Cu의 일부를 Ag로 치환한 ACIGS를 광흡수층으로 사용하려는 시도가 있었으며, 특히 탠덤 태양전지의 제조를 위하여 밴드갭을 변화시키기 위한 목적으로 ACIGS를 사용한 경우 있었다.
- [0010] 이때, 동시진공증발법은 1단계의 CIGS 동시진공증발법인 것이 좋으며, 300~400℃의 온도 범위에서 수행되는 것이 바람직하다.
- [0011] 본 발명은 ACIGS 박막을 형성하는 공정을 개선하여, 상대적으로 간단한 1단계의 동시진공증발 공정을 적용할 수 있으며, 상대적으로 낮은 온도 범위인 300~400℃ 범위에서 효율이 뛰어난 ACIGS 박막을 형성할 수 있다.
- [0012] 그리고 Ag 박막의 두께는 제조대상인 ACIGS 박막에 포함된 Ag의 함량에 따라서 조절되며, ACIGS 박막에 포함된 Ag의 함량이  $Ag/(Ag+Cu)$ 를 기준으로 0.05~0.25 범위인 것이 좋다.
- [0013] 본 발명은 상대적으로 저온 범위에서 공정이 수행되기 때문에, Ag의 함량이 너무 높은 경우에는 Ag가 고르게 분산되지 못하여 박막 내부의 조성이 불균일해지는 문제가 있다.
- [0014] Ag 박막을 형성하는 단계는 DC 스퍼터링 공정으로 수행되는 것이 좋다. Ag 박막을 형성하는 방법이 이에 한정되는 것은 아니지만, CIGS계 태양전지의 후면 전극으로 Mo 전극층을 형성하는 경우에 DC 스퍼터링을 주로 사용하기 때문에 동일한 공정을 적용하는 것이 좋다.
- [0015] 본 발명의 다른 형태에 의한 태양전지의 제조방법은, CIGS계 광흡수층을 구비한 태양전지를 제조하는 방법으로서, 상기 CIGS계 광흡수층을 제조하는 단계가 상기한 ACIGS 박막 형성방법으로 수행되는 것을 특징으로 한다.
- [0016] 본 발명은 상대적으로 저온에서 단순한 공정으로 ACIGS 광흡수층을 형성하는 것을 특징으로 한다. 광흡수층 형성 과정을 제외한 나머지 공정은 일반적인 CIGS계 태양전지의 제조 공정을 제한 없이 적용할 수 있으므로 자세한 설명은 생략한다.
- [0017] 이때, 본 발명의 ACIGS 박막 형성 방법에 의하는 경우에 소다라임 유리 기판에 포함된 Na가 광흡수층에 더욱 많이 확산되므로, 소다라임 유리 기판을 적용하는 것이 바람직하다.
- [0018] 본 발명의 또 다른 형태에 의한 ACIGS 박막은, CIGS에서 Cu의 일부가 Ag로 치환된 ACIGS 박막으로서, 미리 형성된 Ag 박막의 표면에 동시진공증발 공정으로 Cu, In, Ga 및 Se를 증착하여, 동시진공증발 공정으로 증착된 CIGS 박막에 상기 Ag 박막을 구성하는 Ag가 모두 확산하여 Cu와 치환되면서 ACIGS 박막이 형성된다.
- [0019] 본 발명의 동시진공증발에서 미량의 Ag를 추가로 확산시킴으로써 ACIGS 박막의 결정성이 향상되어 결정립이 상대적으로 크고 표면의 보이드도 감소한 특성을 나타낸다.
- [0020] 이러한 ACIGS 박막의 미세구조상의 특징은 태양전지의 효율 향상에 영향을 미치는 중요한 특성으로서 종래의 ACIGS 박막과는 차별화된 특징이지만, 구체적인 수치화가 어렵고, 상기한 본 발명의 제조방법에 의해서 도출된 특징이므로 제조방법에 의해서 표현하는 것이 본 발명에 따른 ACIGS 박막의 특징을 가장 정확하고 명확하게 표현한 것이다.
- [0021] 본 발명의 마지막 형태에 의한 태양전지는, CIGS계 광흡수층을 구비한 태양전지로서, 상기 CIGS계 광흡수층이, 미리 형성된 Ag 박막의 표면에 동시진공증발 공정으로 Cu, In, Ga 및 Se를 증착하여, 동시진공증발 공정으로 증착된 CIGS 박막에 상기 Ag 박막을 구성하는 Ag가 모두 확산하여 Cu와 치환된 ACIGS 박막인 것을 특징으로 한다. 본 발명의 태양전지는 상기한 ACIGS 박막을 광흡수층으로 구비한 것을 제외하고는 CIGS계 태양전지의 구성을 제한 없이 적용할 수 있으므로 자세한 설명은 생략한다.
- [0022] 이때, ACIGS 박막의  $Ag/(Ag+Cu)$ 가 0.05~0.25 범위인 것이 좋다. Ag의 양이 너무 적으면 Ag 박막에 의한 효율 향상 효과가 없고, Ag의 양이 너무 많으면 광흡수층의 조성 불균일에 의해서 태양전지의 발전 효율이 오히려 감소하는 문제가 있다.
- [0023] 또한, 본 발명의 ACIGS 광흡수층은 제조과정에서 소다라임 유리 기판에서 확산된 Na를 상대적으로 더욱 많이 포함하는 특징이 있으므로, 소다라임 유리 기판을 사용하는 것이 바람직하다.

**발명의 효과**

- [0024] 상술한 바와 같이 구성된 본 발명은, Ag 박막을 먼저 형성한 뒤에 CIGS 원소를 동시진공증발 증착함으로써, 상대적으로 낮은 400℃ 이하의 온도에서 1단계의 동시진공증발 공정만으로 발전효율이 향상된 ACIGS 박막을 형성할 수 있는 효과가 있다.
- [0025] 또한, 본 발명의 태양전지는 특유의 제조방법에 의해서 결정성이 향상된 ACIGS 박막을 광흡수층을 구비함으로써, 표면 보이드가 감소하고 결정립의 배향성이 향상되어 발전 효율이 향상된 태양전지를 제공할 수 있는 효과가 있다.
- [0026] 나아가, 본 발명의 태양전지는 특유의 제조방법에 의해서 소다라임 유리 기판에서 확산된 Na를 더욱 많이 포함하는 ACIGS 광흡수층을 구비함으로써, Na 분산에 의한 발전 효율 향상 효과가 더욱 높아진 태양전지를 제공할 수 있는 효과가 있다.

**도면의 간단한 설명**

- [0027] 도 1 내지 도 4는 Ag의 함량에 따른 광흡수층의 표면을 촬영한 전자현미경 사진이다.
- 도 5 내지 도 8은 Ag의 함량에 따른 광흡수층의 단면을 촬영한 전자현미경 사진이다.
- 도 9는 Ag의 함량에 따른 광흡수층의 XRD 측정 결과이다.
- 도 10은 XRD 결과에서 (112) 피크 부분을 확대한 결과이다.
- 도 11 내지 도 14는 Ag의 함량에 따른 광흡수층의 Ag와 Ga의 분포를 측정한 SIMS 프로파일이다.
- 도 15는 Ag의 함량에 따른 광흡수층의 Na 분포를 측정한 SIMS 프로파일이다.
- 도 16은 본 실시예와 비교예의 방법으로 제조된 태양전지에 대한 J-V 곡선이다.
- 도 17은 본 실시예와 비교예의 방법으로 제조된 태양전지에 대한 외부 양자 효율(external quantum efficiency) 곡선이다.
- 도 18은 Ag 함량에 따른 개방전압(Voc) 측정 결과를 나타내는 도면이다.
- 도 19는 Ag 함량에 따른 단락전류(Jsc) 측정 결과를 나타내는 도면이다.
- 도 20은 Ag 함량에 따른 FF(fill factor) 측정 결과를 나타내는 도면이다.
- 도 21은 Ag 함량에 따른 변환 효율 측정 결과를 나타내는 도면이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0028] 첨부된 도면을 참조하여 본 발명에 따른 실시예를 상세히 설명한다.
- [0029] 본 실시예의 태양전지 제조방법은 먼저 기판을 준비한다.
- [0030] 태양전지용 기판은 다양한 종류의 것들이 사용되지만, CIGS 태양전지의 효율을 가장 높일 수 있는 것으로 알려진 소다라임 유리 기판을 사용하였으며, 기판의 두께는 2mm 이다.
- [0031] 기판의 표면에 후면 전극으로서 Mo 전극층을 형성한다. Mo은 소다라임 유리 기판과 마찬가지로 CIGS 태양전지의 효율을 높일 수 있는 것으로 알려진 후면 전극 재료이며, DC 스퍼터링 장치를 사용하여 1μm 두께로 형성하였다.
- [0032] 다음으로 Mo 전극층의 표면에 Ag 박막을 형성하였다. Ag 박막은 Mo 전극층과 동일한 DC 스퍼터링 장치를 사용하여 형성하였으며, 100~360nm 범위에서 다양한 두께로 형성하여 최종적으로 형성될 ACIGS 박막에 포함된 Ag의 함량을 조절하였다.
- [0033] Ag 박막의 표면에 Cu, In, Ga 및 Se 소스를 사용하여 동시진공증발 공정을 수행하였다. 이때, 동시진공증발 공정은 CIGS 광흡수층을 형성하기 위하여 사용되는 방법을 거의 그대로 적용할 수 있다. 특히 본 실시예에서는 CIGS 광흡수층의 효율을 향상을 위하여 많이 사용되는 3단계의 동시진공증발 공정이 아니라, 4개의 소스를 동시에 개방하는 1단계의 동시진공증발 공정을 적용하였으며, 그에 따라서 챔버의 온도를 350℃로 유지한 상태에서 동시진공증발 공정을 수행하였다. 이에 따라서 증착된 광흡수층은 두께가 2~3μm 범위이다.
- [0034] 그리고 CIGS계 광흡수층의 버퍼층으로서 사용된 CdS층을 형성하였다. CdS층은 화학적 용액성장법(chemical bath deposition)을 사용하여 60nm의 두께로 형성하였다.

- [0035] 다음으로 CdS층의 표면에 윈도우층으로서 TCO층을 형성하였다. TCO층의 재료로는 ZnO를 사용하였고, 50nm의 i-ZnO 층과 500nm의 n-ZnO 층의 2개 층을 형성하였다.
- [0036] 마지막으로 전면 그리드 전극으로 사용될 Al을 열증착(thermal evaporation) 공정에 의해서 800nm의 두께로 형성하였다.
- [0037] 먼저, Ag 박막을 먼저 형성한 뒤에 Cu, In, Ga 및 Se를 1단계 동시증발공정으로 증착시켜 형성된 광흡수층의 특성에 대해서 살펴본다.
- [0038] 도 1 내지 도 4는 Ag의 함량에 따른 광흡수층의 표면을 촬영한 전자현미경 사진이고, 도 5 내지 도 8은 Ag의 함량에 따른 광흡수층의 단면을 촬영한 전자현미경 사진이다.
- [0039] Ag의 함량은  $Ag/(Ag+Cu)$ 로 계산하였으며(이하 Ag 함량에 대하여 특별히 표시하지 않은 경우는 이에 따름), 도 1과 도 5는 Ag 박막을 형성하지 않아서 Ag가 함유되지 않은 경우( $Ag/(Ag+Cu)=0$ )이다. 도 2와 도 6은  $Ag/(Ag+Cu)$ 가 0.15인 경우이고, 도 3과 도 7은  $Ag/(Ag+Cu)$ 가 0.36인 경우이며, 도 4와 도 8은  $Ag/(Ag+Cu)$ 가 0.63인 경우이다.
- [0040] 도시된 것과 같이, Ag 박막을 형성하지 않은 상태에서 1단계의 CIGS 동시진공증발 공정을 수행한 경우에는 매우 미세한 결정질을 가진 CIGS 광흡수층이 형성된 것을 확인할 수 있다. 반면에, Ag 박막을 미리 형성한 경우에는 표면 사진에서 결정립의 크기가 커져 표면 보이드가 감소된 것을 확인할 수 있다. 이로부터 Ag 박막에 의해서 광흡수층의 결정성이 향상된 것을 알 수 있다.
- [0041] 한편, 광흡수층의 단면 사진에서는 아래쪽의 Mo 전극층의 표면에 바로 광흡수층이 위치하고 있으며, 이는 Ag 박막이 동시진공증발 공정으로 형성된 광흡수층에 모두 분산되었기 때문이며, 이로부터 도 2 내지 도 4 및 도 6 내지 도 8의 광흡수층은 ACIGS 박막임을 알 수 있다.
- [0042] 도 9는 Ag의 함량에 따른 광흡수층의 XRD 측정 결과이다.
- [0043] Ag가 포함됨에 따라서 Ag가 포함되지 않은 광흡수층에서 보이던 (220)/(204) 및 (312)/(116)의 피크가 약해지고, (112) 피크가 강하게 남았으며, 결국 Ag의 첨가에 의해서 CIGS 고유 피크인 (112)면으로의 우선배향성이 향상됨을 확인할 수 있다.
- [0044] 도 10은 XRD 결과에서 (112) 피크 부분을 확대한 결과이다.
- [0045] Ag 함량의 증가에 따라서 (112) 피크가 왼쪽으로 이동하는 모습을 나타내고 있으며, 이는 Ag가 첨가되어 이온들의 이동도(mobility)가 증가된 결과로 생각된다.
- [0046] 도 11 내지 도 14는 Ag의 함량에 따른 광흡수층의 Ag와 Ga의 분포를 측정한 SIMS 프로파일이다.
- [0047] SIMS(Secondary Ion Mass spectroscopy) 프로파일은 형성된 광흡수층 내부의 조성분포를 확인할 수 있다. Ag의 경우 정량화가 되어있지 않아서 "counts/s"의 형태로 Cu와 함께 Y축에 도시하였으며, Ga/III은 우측에 도시하였다.
- [0048] Ag 함량이 상대적으로 낮은 0.15인 경우에는 조성구배가 거의 없어서 전체적으로 균일한 ACIGS 박막이 형성된 것으로 보이나, Ag의 함량이 높은 경우에는 불균일한 조성구배가 나타났으며, 먼저 형성되었던 Ag 박막을 구성한 Ag가 불충분하게 확산되었기 때문인 것으로 보인다. 이를 해소하기 위하여 동시진공증발 공정 시의 챔버 온도를 높이는 방법 등을 고려해 볼 수 있으며, 이는 전체적인 공정 효율과 연관되어 고려하여야 할 것이다. 본 실시예에 따르면 Ag의 함량이 0.36이상인 경우에는 Ag 조성에 불균형이 형성되므로, 이보다 낮은 함량 범위가 되도록 Ag 박막을 형성하는 것이 좋다. 추가적인 실험에 의해  $Ag/(Ag+Cu)$ 가 0.05~0.25 범위인 경우에 400℃ 이하의 온도에서도 조성 구배 문제가 없는 ACIGS 박막을 제조할 수 있음을 확인할 수 있었다.
- [0049] 도 15는 Ag의 함량에 따른 광흡수층의 Na 분포를 측정한 SIMS 프로파일이다.
- [0050] 앞서 설명한 것과 같이 CIGS 태양전지는 소다라임 유리 기판을 사용하는 경우에 광전변환 효율이 뛰어나며, 이는 제조과정에서 기판에 포함된 Na가 광흡수층에 확산되어 분포되기 때문인 것으로 알려져 있다.
- [0051] 도시된 것과 같이, 본 실시예에 따라서 Ag 박막을 먼저 형성한 경우, Ag 박막을 형성하지 않은 경우에 비하여 광흡수층에 Na가 다량 분포된 것을 확인할 수 있다. 이는 본 실시예의 방법을 적용하는 경우에 광흡수층에 확산된 Na의 양이 증가하여 소다라임 유리 기판 사용에 따른 효율 향상 효과를 높일 수 있을 것임을 의미한다.

- [0052] 이하에서는 본 실시예와 비교예의 제조방법으로 제조된 태양전지의 광전압 특성에 대하여 살펴본다.
- [0053] 도 16은 본 실시예와 비교예의 방법으로 제조된 태양전지에 대한 J-V 곡선이고, 도 17은 본 실시예와 비교예의 방법으로 제조된 태양전지에 대한 외부 양자 효율(external quantum efficiency) 곡선이다.
- [0054] 도 18 내지 도 21은 Ag 함량에 따른 개방전압(Voc), 단락전류(Jsc), FF(fill factor) 및 변환 효율 측정 결과를 나타내는 도면이다.
- [0055] 다음의 표 1은 도 18 내지 도 21에서 측정된 값을 표로써 나타낸 것이다.

**표 1**

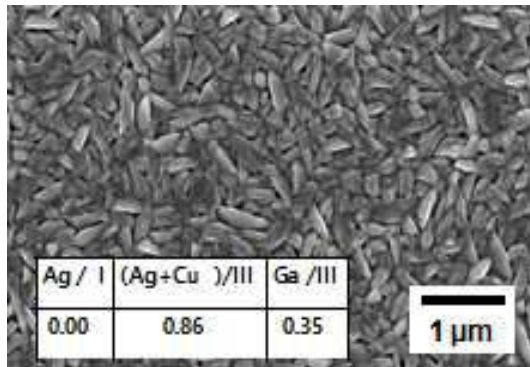
Sample, Ag/(Ag+Cu) ratio	V <sub>OC</sub> , V	J <sub>SC</sub> , mA/cm <sup>2</sup>	Fill Factor, %	Efficiency, %
0	0.522	27.1	54.5	8.5
0.15	0.590	29.7	68.9	12.1
0.36	0.442	29.2	40.9	5.3
0.63	0.395	29.4	46.1	5.4

- [0056]
- [0057] 도면과 표에 나타난 것과 같이, Ag의 함량이 0.15인 경우에는 Ag 박막을 형성하지 않은 비교예에 비하여 광전 변환 효율이 향상되었으나, Ag의 함량이 0.36인 경우와 0.63인 경우에는 오히려 효율이 감소하였다.
- [0058] 이는 앞서 살펴본 것과 같이 높은 Ag 함량에서는 박막 내에 조성의 불균일이 발생한 것과 관련되어 개방전압이 감소하기 때문인 것으로 보인다.
- [0059] 이러한 태양전지 성능 테스트 결과에서 Ag의 함량이 Ag/(Ag+Cu)의 비율범위로 0.05~0.25 범위인 경우에 400℃ 이하의 온도에서 1단계의 동시진공증발 공정으로도 효율이 향상된 CIGS계 광흡수층을 형성할 수 있음을 확인할 수 있다.
- [0060] 본 발명의 실시예에 의해서 제조된 ACIGS 박막은, 상대적으로 낮은 350℃의 온도에서 간단한 1단계의 동시진공 증발 공정에 의해서 증착되었음에도 불구하고, 미리 형성된 Ag 박막에 의해서 결정성장성이 향상되어 결정립이 커짐으로써 표면 보이드가 감소하였고, CIGS 고유의 (112)면의 우선배향성이 향상되었으며, 나아가 소다라임 유리 기판에서 확산된 Na를 더욱 많이 포함하는 것을 확인할 수 있었다.
- [0061] 이러한 결과는 ACIGS를 광흡수층으로 사용할 경우에 광전 변환 효율 향상에 영향을 미칠 것으로 보이는 좋은 결과이며, 실제로 본 발명의 실시예에 의해서 제조된 태양전지는 1단계의 동시진공증발 공정으로 형성된 CIGS 광 흡수층을 구비한 태양전지에 비하여 효율이 향상되었다.
- [0062] 이로써 본 발명의 ACIGS 박막 형성 방법과 태양전지 제조방법 및 그에 따라 제조된 태양전지는 공정비용을 낮추면서도 뛰어난 효율의 태양전지를 제공할 수 있는 효과가 있으며, 나아가 공정 온도가 낮기 때문에 사용가능한 기판의 범위가 넓어지기 때문에 다양한 기판을 사용한 추가적인 용도의 확장이 가능할 것으로 기대된다.
- [0063] 이상 본 발명을 바람직한 실시예를 통하여 설명하였는데, 상술한 실시예는 본 발명의 기술적 사상을 예시적으로 설명한 것에 불과하며, 본 발명의 기술적 사상을 벗어나지 않는 범위 내에서 다양한 변화가 가능함은 이 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이해할 수 있을 것이다. 따라서 본 발명의 보호범위는 특정 실시예가 아니라 특허청구범위에 기재된 사항에 의해 해석되어야 하며, 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 기술적 사상도 본 발명의 권리범위에 포함되는 것으로 해석되어야 할 것이다.

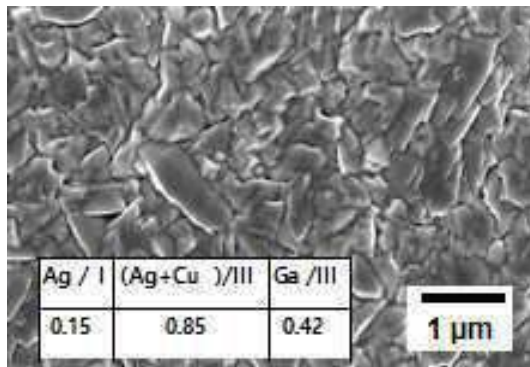


도면

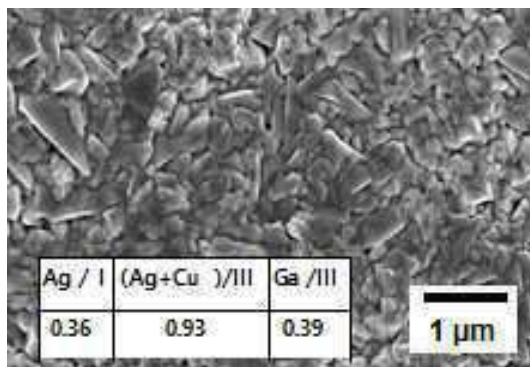
도면1



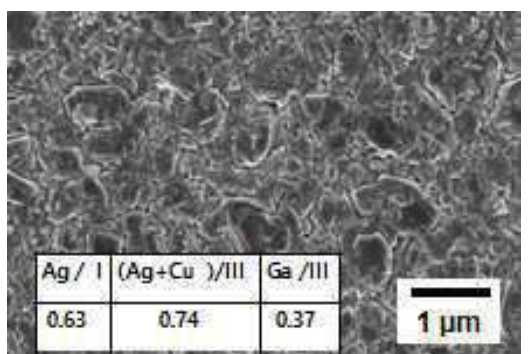
도면2



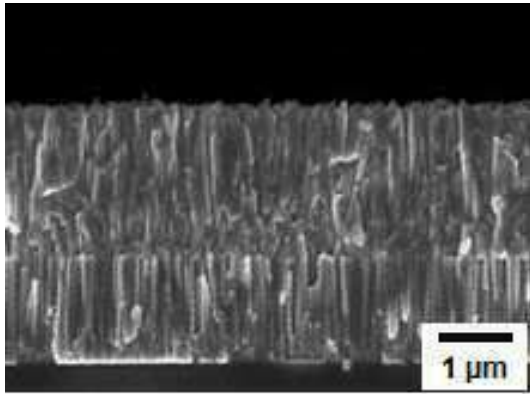
도면3



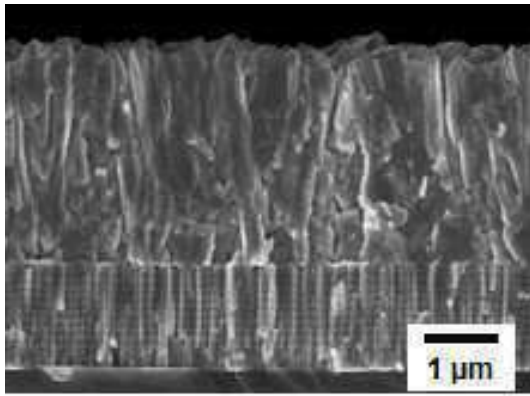
도면4



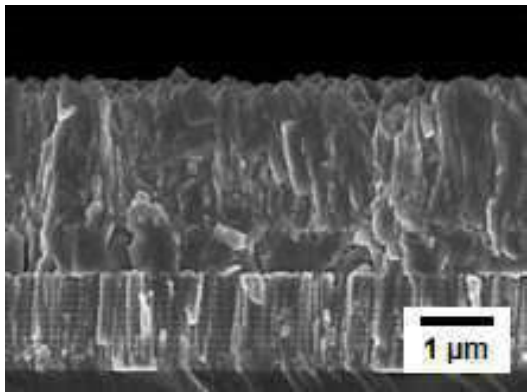
도면5



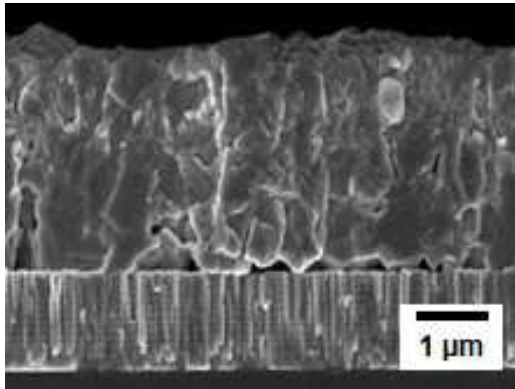
도면6



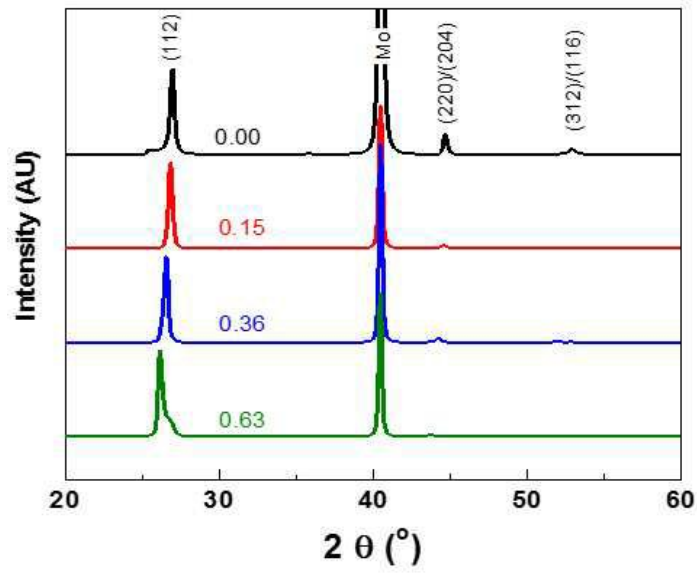
도면7



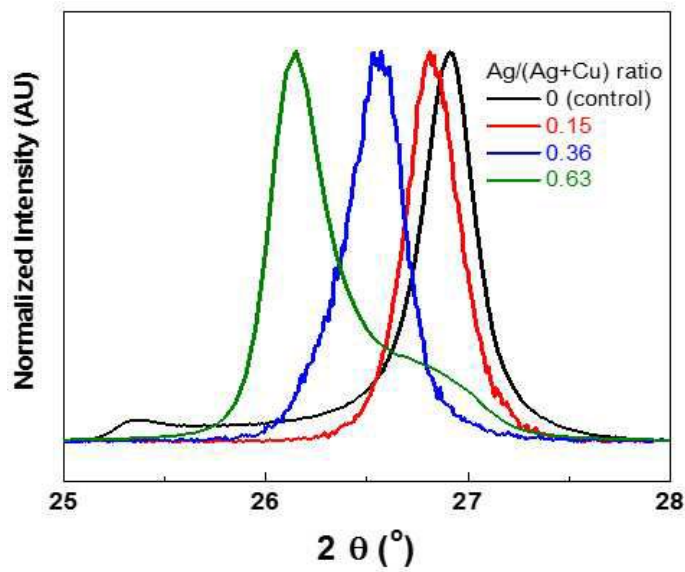
도면8



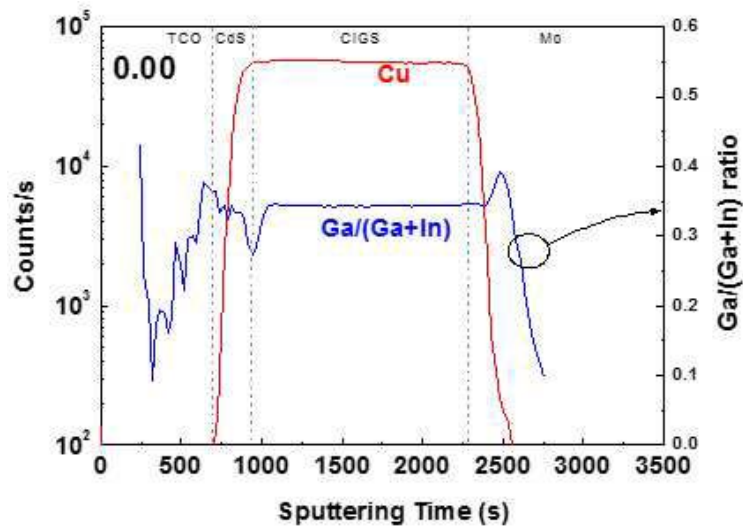
도면9



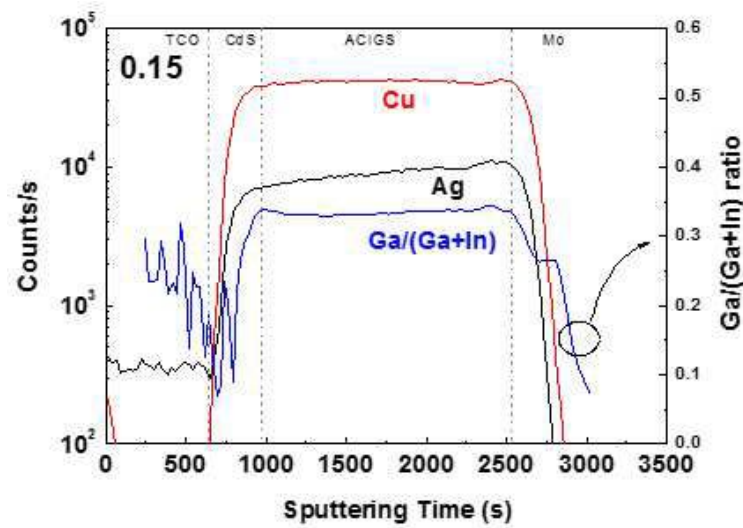
도면10



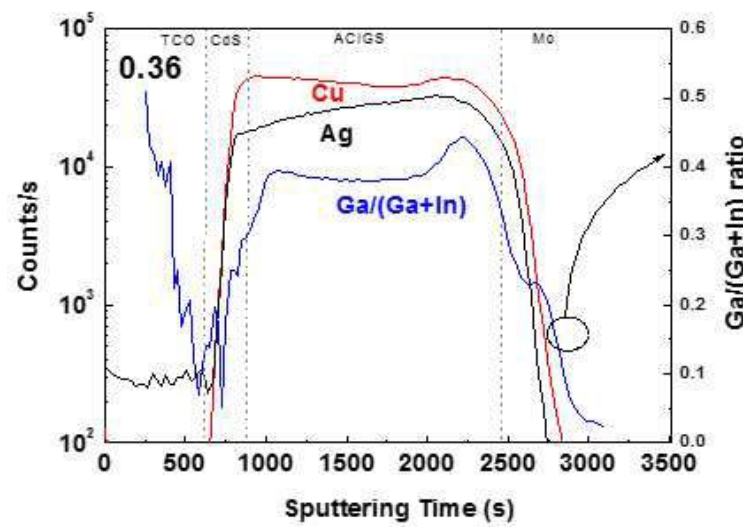
도면11



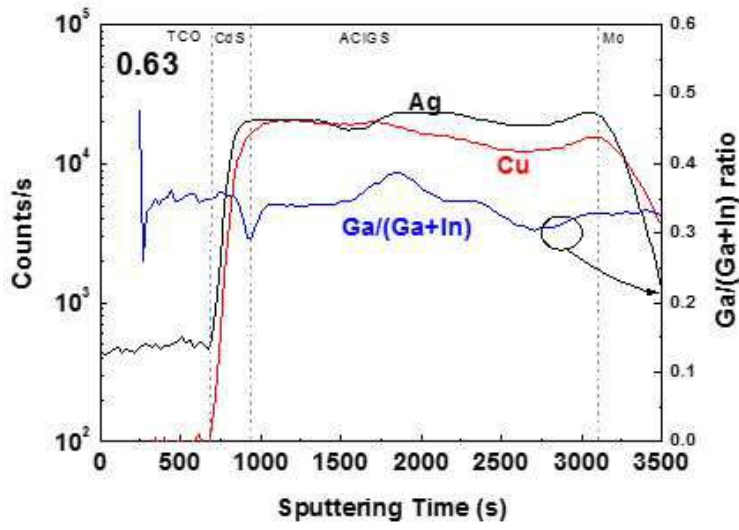
도면12



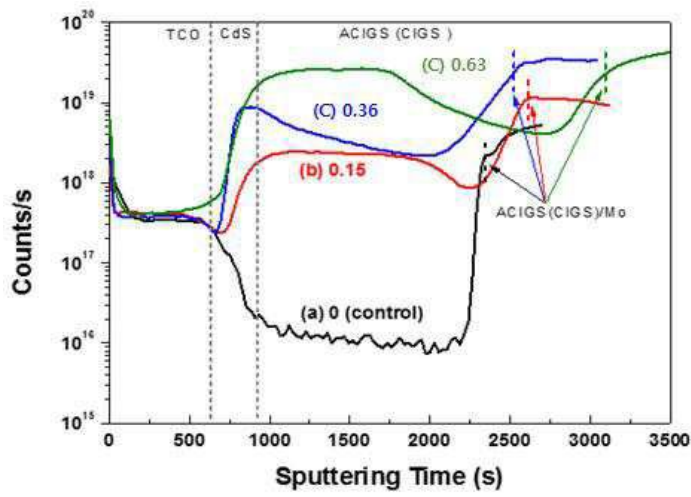
도면13



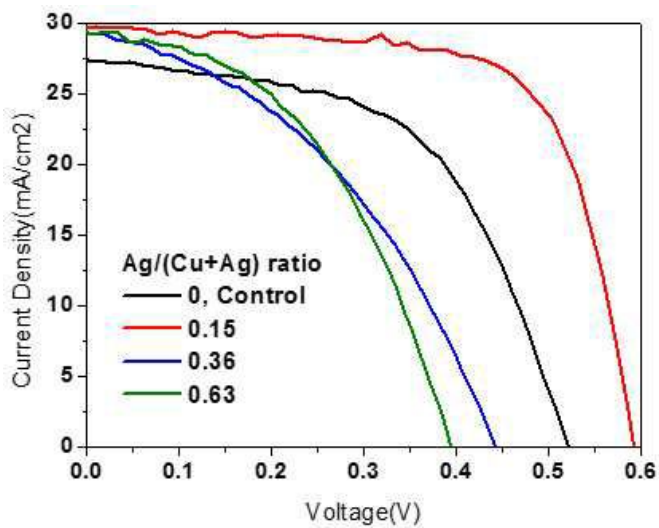
도면14



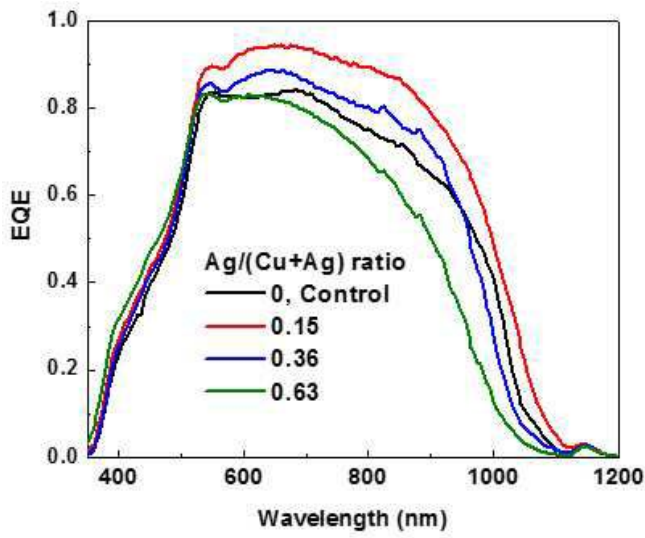
도면15



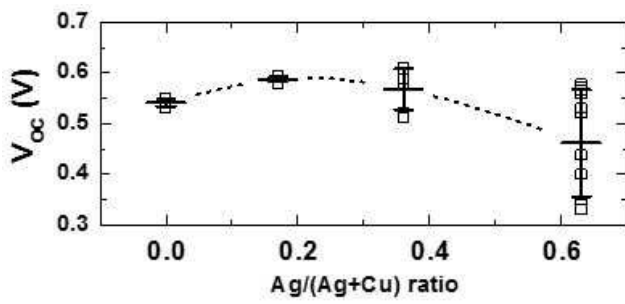
도면16



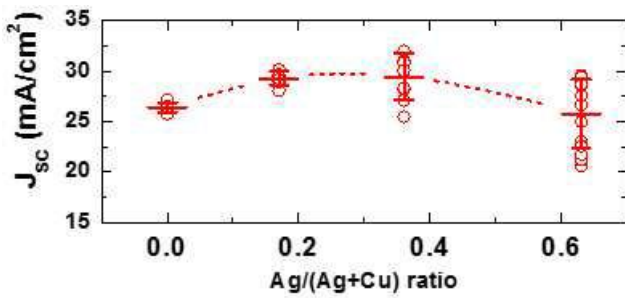
도면17



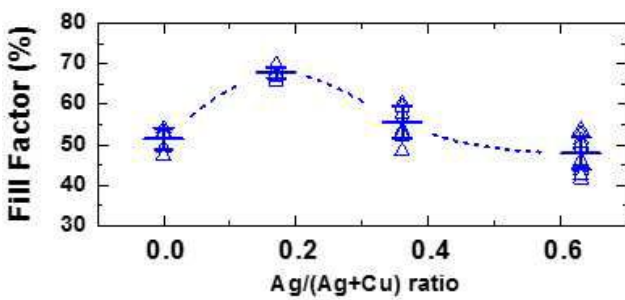
도면18



도면19



도면20



도면21

