



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년02월01일
(11) 등록번호 10-1701451
(24) 등록일자 2017년01월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 31/0749 (2012.01) H01L 31/0216 (2014.01)
H01L 31/0288 (2006.01) H01L 31/0392 (2006.01)
H01L 31/0445 (2014.01)
(52) CPC특허분류
H01L 31/0749 (2013.01)
H01L 31/02168 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-0155750
(22) 출원일자 2015년11월06일
심사청구일자 2015년11월06일
(56) 선행기술조사문헌
KR101568148 B1*
KR1020130044850 A*
KR1020130129912 A*
KR101220022 B1
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
한밭대학교 산학협력단
XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
(72) 발명자
정중희
XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
홍기하
XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
(74) 대리인
특허법인 플러스

전체 청구항 수 : 총 6 항

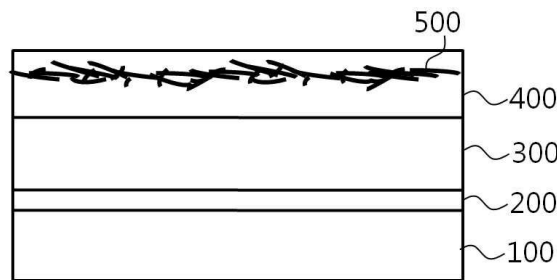
심사관 : 방기인

(54) 발명의 명칭 **매립형 구조를 가진 화합물 반도체 박막 태양전지**

(57) 요약

본 발명은 화합물 반도체 기반 박막형 태양전지에 관한 것으로, 상세하게, 본 발명에 따른 박막형 태양전지는 후면전극이 형성된 기재; 상기 후면전극 상부에 위치하는 화합물 반도체인 광흡수층; 상기 광흡수층 상부에 위치하며, 상기 광흡수층과 접하는 버퍼층; 및 상기 버퍼층에 매립된(embedded) 전도성 네트워크;를 포함한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01L 31/0288 (2013.01)

H01L 31/0392 (2013.01)

H01L 31/0445 (2015.01)

Y02E 10/50 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 NRF-2014R1A1A2059181

부처명 교육부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 일반연구지원사업

연구과제명 Buffer-less CIGS 박막태양전지 구현을 위한 나노복합체 투명전극

기여율 1/1

주관기관 한밭대학교

연구기간 2014.11.01 ~ 2016.04.30

명세서

청구범위

청구항 1

후면전극이 형성된 기재; 상기 후면전극 상부에 위치하며 구리-인듐-갈륨-갈코젠 화합물 또는 구리-아연-주석-갈코젠 화합물인 광흡수층; 상기 광흡수층 상부에 위치하며, 상기 광흡수층과 접하는 버퍼층; 및 상기 버퍼층에 매립되(embedded), 매립 위치가 하기 관계식 1을 만족하는 전도성 네트워크;를 포함하며, 상기 전도성 네트워크가 매립된 버퍼층의 상부에 윈도우층 및 그리드 전극이 구비되지 않는 박막형 태양전지.

(관계식 1)

$$0.1t_b \leq P_{cn} \leq 0.9t_b$$

(상기 관계식 1에서, t_b 는 버퍼층의 두께이며, 상기 P_{cn} 은 버퍼층의 상기 광흡수층과 접하는 면을 기준(0)으로 하여 버퍼층의 두께 방향으로, 버퍼층 내 전도성 네트워크의 위치를 의미한다)

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 전도성 네트워크는 상기 버퍼층 내부에 매립된 매립영역과 버퍼층으로 덮이지 않아 표면으로 노출되는 비매립영역을 포함하며, 상기 비매립영역을 통해 전지 외부와 전기적으로 연결되는 박막형 태양전지.

청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 버퍼층은 n형 도펀트로 도핑되거나, 도핑되지 않은 ZnS(O,OH), Zn(O,S), ZnS, CdS, $Zn_xCd_{1-x}S$ ($0 < x < 1$ 인 실수), In_2S_3 , In(OH,S), SnS_2 , CdSe 및 ZnSe에서 하나 또는 둘 이상 선택되는 물질인 박막형 태양전지.

청구항 6

제 5항에 있어서,

상기 버퍼층은 n형 도펀트를 포함하며, 상기 광흡수층과 접하는 면으로부터 그 대향면으로의 방향인 두께 방향으로 n형 도펀트의 농도가 변화되는 박막형 태양전지.

청구항 7

제 6항에 있어서,

상기 n형 도펀트의 농도는 상기 두께 방향으로 연속적 또는 불연속적으로 증가하는 박막형 태양전지.

청구항 8

제 1항에 있어서,

상기 전도성 네트워크는 금속 와이어, 금속 튜브, 탄소 나노튜브 및 그래핀에서 하나 이상 선택된 단위체의 네트워크인 박막형 태양전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 매립형 구조를 가진 화합물 반도체 박막 태양전지에 관한 것으로, 상세하게, 매우 단순한 구조를 가져 대량생산 및 상업화에 적합하면서도, 우수한 광전변환효율을 갖는 화합물 반도체기반 박막형 태양전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근 환경문제와 천연자원의 고갈에 대한 관심이 높아지면서, 환경오염에 대한 문제가 없으며 에너지 효율이 높은 대체 에너지로서의 태양전지에 대한 관심이 높아지고 있다. 태양전지는 구성성분에 따라 실리콘 반도체 태양전지, 화합물 반도체 태양전지, 적층형 태양전지 등으로 분류되며, CIGS로 대표되는 화합물 반도체 기반 태양전지는 실리콘 반도체 태양전지에 버금가는 효율을 가질 뿐만 아니라, 전기 광학적으로 극히 안정하여, 실리콘 반도체 태양전지를 대체할 수 있는 차세대 태양전지로 각광받고 있다.

[0003] 그러나, 화합물 반도체 기반 태양전지는 기저-후면전극-광흡수층-버퍼층-다층 구조를 갖는 원도우층-금속 그리드 전극등 그 적층구조가 복잡하고, 각 층을 제조하기 위해서는 정교한 진공장비와 같이 막대한 초기설비 투자가 필요한 상황이며, 전자선 증착과 같이 극히 양산성이 떨어지는 공정이 요구됨에 따라, 상업화에 걸림돌이 되고 있다.

[0004] 대한민국 공개특허 제2013-0040385호와 같이, 유연성 태양전지를 구현하고 비용을 절감하기 위해, 탄소나노튜브를 전극으로 이용하는 것이 제안된 바 있으나, 기저-후면전극-광흡수층-버퍼층-다층 구조를 갖는 원도우층-금속 그리드 전극이라는 기본적인 6층의 적층 구조를 벗어나지 못해, 여전히 상업화에는 그 한계가 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허 제2013-0040385호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명의 목적은 극히 간단한 적층 구조를 가져 제조 공정의 단순화 및 비용 절감이 가능하고 상업화에 유리하면서도, 우수한 광전변환효율을 갖는 화합물 반도체 기반 박막형 태양전지를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0007] 본 발명에 따른 박막형 태양전지는 후면전극이 형성된 기저; 상기 후면전극 상부에 위치하는 화합물 반도체인 광흡수층; 상기 광흡수층 상부에 위치하며, 상기 광흡수층과 접하는 버퍼층; 및 상기 버퍼층에 매립된 (embedded) 전도성 네트워크;를 포함한다.

[0008] 본 발명의 일 실시예에 따른 박막형 태양전지에 있어, 상기 화합물 반도체는 구리-인듐-갈륨-칼코젠 화합물 또는 구리-아연-주석-칼코젠 화합물일 수 있다.

[0009] 본 발명의 일 실시예에 따른 박막형 태양전지에 있어, 상기 전도성 네트워크의 매립 위치는 하기 관계식 1을 만족할 수 있다.

[0010] (관계식 1)

[0011] $0.1t_b \leq P_{cn} \leq 0.9t_b$

[0012] 상기 관계식 1에서, t_b 는 버퍼층의 두께이며, 상기 P_{cn} 은 버퍼층의 상기 광흡수층과 접하는 면을 기준(0)으로 하여 버퍼층의 두께 방향으로, 버퍼층 내 전도성 네트워크의 위치를 의미한다.

- [0013] 본 발명의 일 실시예에 따른 박막형 태양전지에 있어, 상기 전도성 네트워크는 상기 버퍼층 내부에 매립된 매립영역과 버퍼층으로 덮이지 않아 표면으로 노출되는 비매립영역을 포함하며, 상기 비매립영역을 통해 전지 외부와 전기적으로 연결될 수 있다.
- [0014] 본 발명의 일 실시예에 따른 박막형 태양전지에 있어, 버퍼층은 n형 도펀트로 도핑되거나, 도핑되지 않은 ZnS(O,OH), Zn(O,S), ZnS, CdS, $Zn_xCd_{1-x}S$ ($0 < x < 1$ 인 실수), In_2S_3 , In(OH,S), SnS_2 , CdSe 및 ZnSe에서 하나 또는 둘 이상 선택되는 물질일 수 있다.
- [0015] 본 발명의 일 실시예에 따른 박막형 태양전지에 있어, 버퍼층은 n형 도펀트를 포함하며, 상기 광흡수층과 접하는 면으로부터 그 대향면으로의 방향인 두께 방향으로 n형 도펀트의 농도가 변화될 수 있다.
- [0016] 본 발명의 일 실시예에 따른 박막형 태양전지에 있어, 상기 n형 도펀트의 농도는 상기 두께 방향으로 연속적 또는 불연속적으로 증가할 수 있다.
- [0017] 본 발명의 일 실시예에 따른 박막형 태양전지에 있어, 상기 전도성 네트워크는 금속 와이어, 금속 튜브, 탄소 나노튜브 및 그래핀에서 하나 이상 선택된 단위체의 네트워크일 수 있다.

발명의 효과

- [0018] 본 발명에 따른 박막형 태양전지는 기체-후면전극-광흡수층-버퍼층-인트린직-익스트린직의 다층 구조를 갖는 윈도우층-금속 그리드의 종래 복잡한 적층막 구조가 아닌, 기체-후면전극-광흡수층-전도성 네트워크가 매립된 버퍼층의 매우 단순한 적층구조를 가져 소자구조 및 제작공정의 단순화가 가능하여, 태양전지를 저가로 대량생산할 수 있어 상업화에 유용한 장점이 있다. 또한, 전도성 네트워크가 광흡수층과 안정적으로 분리되어 버퍼층 내부에 매립되고, 버퍼층이 적어도 부분적으로 n형 도펀트로 도핑됨으로써, 간단한 적층 구조에도 불구하고 종래의 화합물 반도체 기반 태양전지에 상응하거나, 종래의 화합물 반도체 기반 태양전지보다 우수한 효율을 가질 수 있는 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

- [0019] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 박막형 태양전지의 일 단면도를 도시한 도면이며,
- 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 박막형 태양전지의 다른 일 단면도를 도시한 도면이며,
- 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 박막형 태양전지에서, 버퍼층 및 버퍼층의 n형 도펀트 농도 프로파일을 도시한 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0020] 이하 첨부한 도면들을 참조하여 본 발명의 박막형 태양전지를 상세히 설명한다. 다음에 소개되는 도면들은 당업자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 하기 위해 예로서 제공되는 것이다. 따라서, 본 발명은 이하 제시되는 도면들에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있으며, 이하 제시되는 도면들은 본 발명의 사상을 명확히 하기 위해 과장되어 도시될 수 있다. 이때, 사용되는 기술 용어 및 과학 용어에 있어서 다른 정의가 없다면, 이 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 통상적으로 이해하고 있는 의미를 가지며, 하기의 설명 및 첨부 도면에서 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있는 공지 기능 및 구성에 대한 설명은 생략한다.
- [0021] 화합물 반도체 기반 태양전지는 기판- 후면전극(일 예로, Mo)-화합물 반도체 기반 광흡수층(일 예로, CIGS)-버퍼층(일 예로, CdS)-윈도우층(투명창층)(일 예로, intrinsic-ZnO와 Al 도핑된 ZnO의 적층막)-전면금속(금속 그리드)의 적층 구조를 갖는 것이 통상적이다.
- [0022] 화합물 반도체 기반 태양전지는 실리콘 태양전지를 대체할 수 있는 정도의 높은 효율을 가지며, 소재 비용 절감이 가능하여 상업화에 가장 유망한 전지로 주목받고 있으나, 대량 생산을 기반한 상용화 양산을 위해서는 고도의 진공 증착 공정이 가능한 배제되어야 할 뿐만 아니라, 가능한 간단한 공정으로 제조 가능하여야 한다.
- [0023] 본 출원인은 화합물 반도체 기반 태양전지의 상용화 가능한 구조를 개발하기 위해, 장기간 연구를 수행한 결과, 단순한 적층 구조를 가져, 생산성을 현저하게 향상시킬 수 있고, 공정 구축 비용의 절감이 가능하며, 다단계의 엄격한 공정 제어가 불필요하고, 증착 공정을 최소화하면서도, 종래의 화합물 반도체 기반 태양전지에 버금가는 우수한 발전 효율을 가질 수 있는 구조를 개발하여, 본 특허를 출원하기에 이르렀다.

- [0024] 본 발명에 따른 박막형 태양전지는 후면전극이 형성된 기재; 후면전극 상부에 위치하는 화합물 반도체인 광흡수층; 광흡수층 상부에 위치하며, 광흡수층과 접하는 버퍼층; 및 버퍼층에 매립된(embedded) 전도성 네트워크; 를 포함한다.
- [0025] 전도성 네트워크가 매립된 버퍼층은 전도성 네트워크 및 버퍼층의 버퍼 물질에 의해, 적어도 종래의 버퍼층, 윈도우층 및 전면 금속의 역할을 동시에 수행할 수 있으며, 나아가, 전도성 네트워크가 버퍼층에 매립되어 위치함에 따라, 전도성 네트워크와 광흡수층이 물리적으로 안정하게 분리될 수 있어, 광흡수층에서 발생한 광전자-광정공의 재결합에 의한 광전류 소멸이 효과적으로 방지될 수 있다.
- [0026] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 박막형 태양전지의 단면을 도시한 도면으로, 도 1에 도시한 일 예와 같이, 본 발명의 일 실시예에 따른 박막형 태양전지는 후면전극(200)이 형성된 기재(100); 후면전극(200) 상부에 위치하는 화합물 반도체인 광흡수층(300); 광흡수층(300)과 접하여 광흡수층(300) 상부에 위치하는 버퍼층(400); 및 버퍼층(400) 내부에 매립된 전도성 네트워크(500)를 포함할 수 있다. 구체적인 예로, 본 발명의 일 실시예에 따른 박막형 태양전지는 전도성 네트워크(500)가 매립된 버퍼층(400)의 상부에, 윈도우층이 구비되지 않을 수 있다.
- [0027] 기재(100)는 지지체의 역할을 수행할 수 있으며, 리지드 기재 또는 플렉시블 기재를 포함할 수 있다. 리지드 기재의 구체적인 일 예로 소다라임 유리를 포함하는 유리 기재, 알루미늄과 같은 세라믹 기재, 스테인레스 스틸, 구리와 같은 금속 기재를 들 수 있으며, 플렉시블 기재의 구체적인 일 예로, 폴리이미드와 같은 고분자 기재, 스테인레스 스틸 포일과 같은 금속 포일(metal foil)등을 들 수 있으나 본 발명이 기재의 물질에 의해 한정될 수 없음은 물론이다.
- [0028] 후면전극(200)은 높은 전기전도도를 가지며, 화합물 반도체와 오믹 접합을 이룰 수 있으며, 칼코젠 분위기에서 안정한 물질이면 무방하며, 통상적인 화합물 반도체기반 태양전지에서 후면전극으로 사용되는 물질이면 족하다. 구체적인 후면전극의 일 예로, 몰리브덴(Mo)을 들 수 있으나, 본 발명이 후면전극(배면전극)의 물질에 의해 한정될 수 없음은 물론이다. 후면전극의 두께는 통상적인 화합물 반도체기반 태양전지에서 사용되는 두께이면 족하며, 구체적이고 비 한정적인 일 예로, 0.5 내지 2 μ m를 들 수 있으나, 본 발명이 후면전극(배면전극)의 두께에 의해 한정될 수 없음은 물론이다.
- [0029] 후면전극은 기재 상부에 금속막을 형성할 수 있는 어떠한 공지의 방법을 사용하여 형성될 수 있다. 구체적으로, 공지의 화학적 증착법 또는 물리적 증착법 등을 이용할 수 있으며, 일 예로, 스퍼터링법(Sputtering), 진공증착법(Evaporation), 유기금속화학기상증착법(MOCVD; Metal Organic Chemical Vapour Deposition) 또는 분자빔에피택시법(MBE; molecular beam epitaxy)의 증착법등을 이용할 수 있다.
- [0030] 광흡수층(300)을 이루는 화합물 반도체는 구리 및 12족 내지 14족에서 하나 또는 둘 이상 선택된 원소의 칼코젠 화합물 층을 의미할 수 있다. 구체적으로, 화합물 반도체는 구리-인듐-갈륨-칼코젠 화합물 또는 구리-아연-주석-칼코젠 화합물을 포함할 수 있다. 보다 구체적으로, 화합물 반도체는 CIGS(Cu-In-Ga-Se 또는 Cu-In-Ga-S), CIGSS(Cu-In-Ga-Se-S), CZTS(Cu-Zn-Sn-Se 또는 Cu-Zn-Sn-S) 또는 CZTSS(Cu-Zn-Sn-Se-S)일 수 있다. 보다 더 구체적으로, 화합물 반도체는 $CuIn_xGa_{1-x}Se_2$ ($0 < x < 1$ 인 실수), $CuIn_xGa_{1-x}S_2$ ($0 < x < 1$ 인 실수), $CuIn_xGa_{1-x}(Se_yS_{1-y})_2$ ($0 < x < 1$ 인 실수, $0 < y < 1$ 인 실수), $Cu_2Zn_xSn_{1-x}Se_4$ ($0 < x < 1$ 인 실수), $Cu_2Zn_xSn_{1-x}S_4$ ($0 < x < 1$ 인 실수) 또는 $Cu_2Zn_xSn_{1-x}(Se_yS_{1-y})_4$ ($0 < x < 1$ 인 실수, $0 < y < 1$ 인 실수)일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니며, 통상적인 화합물 반도체 기반 태양전지에서 사용되는 광흡수층으로 사용되는 물질이면 족하다. 광흡수층의 두께는 통상적인 화합물 반도체 기반 태양전지에서 사용되는 두께이면 족하며, 구체적이고 비 한정적인 일 예로, 1.5 내지 3 μ m를 들 수 있으나, 본 발명이 광흡수층의 두께에 의해 한정될 수 없음은 물론이다.
- [0031] 광흡수층은 공지의 CIGS 또는 CZTS 광흡수층을 제조하는 방법을 이용할 수 있다. 예를 들어, 대한민국 특허 공개번호 제2009-0043245호, 미국 특허 등록번호 제7,547,569호, 미국 특허 등록번호 제6,258,620호, 미국 특허 등록번호 제5,981,868호 등에 공지된 광흡수층 성장 방법을 이용할 수 있다. 비 한정적인 일 예로, 광흡수층은 동시증발법(Evaporation), 스퍼터링-셀렌화법(Sputtering + Selenization), 전착법(Electrodeposition), 분말 또는 콜로이드 상태의 전구체 잉크를 도포하고 반응 소결시키는 잉크프린팅, 또는 스프레이 열분해법등을 이용하여 제조될 수 있다.
- [0032] 본 발명에 따른 일 실시예에 있어, 버퍼층(400)은 광흡수층(300)에서 광을 흡수하여 생성되는 전자 및 정공 중, 전자를 선택적으로 분리 및 이동시키는 역할을 수행할 수 있다. 나아가, 버퍼층(400)은 광흡수층(300)에서 생성

된 전자를 전도성 네트워크(500)로 전달하는 이동 경로를 제공할 수 있다. 즉, 버퍼층(400)은 수직 방향으로 광 흡수층(300) 내에서 형성된 전자와 정공 중, 전자를 분리 이동시키는 역할을 수행하며, 이와 동시에 분리된 전자가 전도성 네트워크(500)로 이동할 수 있는 저 저항 경로를 제공하는 역할을 수행할 수 있다.

[0033] 상세하게, 버퍼층(400)은 광흡수층(300)과 접하여 위치하여, 광흡수층(300)과의 계면에 빌트인 포텐셜(built-in potential)을 형성할 수 있다. 상술한 바와 같이, 버퍼층(400)은 광흡수층(300)과 빌트인 포텐셜(p-n 정션)을 형성하여, 선택적이며 자발적으로 전자가 광흡수층으로부터 버퍼층으로 이동할 수 있으며, 광흡수층(300)을 이루는 화합물 반도체의 격자 상수와 유사한 격자 상수를 가져 고품질의 계면을 형성할 수 있는 물질이면 사용 가능하다.

[0034] 일 예로, 버퍼층 (400)의 물질은 ZnS(O,OH), Zn(O,S), ZnS, CdS, $Zn_xCd_{1-x}S$ ($0 < x < 1$ 인 실수), In_2S_3 , In(OH,S), SnS_2 , CdSe 및 ZnSe에서 하나 또는 둘 이상 선택되는 물질일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 즉, 버퍼층(400)은 종래 화합물 반도체 기반 태양전지의 윈도우층과 광흡수층 사이에 사용되는 물질로 구성될 수 있다. 종래는, 버퍼층(400)의 물질은 ZnS, CdS 또는 $Zn_xCd_{1-x}S$ ($0 < x < 1$ 인 실수)일 수 있다. 버퍼층의 물질이 ZnS, CdS 또는 $Zn_xCd_{1-x}S$ ($0 < x < 1$ 인 실수)인 경우, ZnS, CdS 또는 $Zn_xCd_{1-x}S$ ($0 < x < 1$ 인 실수)에 전도성 네트워크가 매립된 구조를 가짐으로써, 종래의 기관- 후면전극(일 예로, Mo)-화합물 반도체 기반 광흡수층(일 예로, CIGS)-버퍼층(일 예로, CdS)-윈도우층(투명창층)(일 예로, intrinsic-ZnO와 Al 도핑된 ZnO의 적층막)-전면금속(금속 그리드) 적층 구조를 갖는 화합물반도체 기반 태양전지보다도 우수한 전지효율을 가질 수 있다.

[0035] 버퍼층(400)의 두께는 상술한 반도체 물질에 따라 어느 정도 가변될 수 있으나, 50nm 내지 500nm일 수 있다. 버퍼층의 두께가 50nm 미만으로 너무 얇은 경우 전지 내부 저항이 높아져 광전류가 손실될 위험이 있으며, 버퍼층의 두께가 500nm를 초과하여 너무 두꺼운 경우 광투과율 저하에 의해 다시 전지 효율이 감소할 위험이 있다.

[0036] 버퍼층(400)에 매립된 전도성 네트워크(500)는 금속 와이어, 금속 튜브, 탄소 나노튜브 및 그래핀에서 하나 이상 선택된 단위체의 네트워크일 수 있다. 상세하게, 전도성 네트워크는 상술한 단위체가 물리적으로 서로 결합되어 다공 망을 형성하는 구조 또는 상술한 단위체가 서로 접촉하거나 얽혀 형성되는 구조일 수 있다. 이때, 단위체가 물리적으로 서로 결합되었다 함은, 단위체들이 서로 접촉하거나 얽혀 네트워크를 형성하되, 서로 접촉하거나 얽힌 나노 단위체들이 서로 결합(또는 융착)되어, 일체를 이룬 구조를 의미할 수 있다. 또한, 단위체의 네트워크는 단위체들이 규칙적 또는 불규칙적으로 접촉하거나 얽혀 연속적인 전하 이동 경로를 제공하는 구조를 의미할 수 있다.

[0037] 상술한 바와 같이, 버퍼층(400)에 매립된 전도성 네트워크(500)를 이루는 단위체는 금속 와이어, 금속 튜브 및 탄소 나노튜브를 포함하는 일차원 구조체 및/또는 그래핀과 같은 이차원 구조체를 포함할 수 있다. 금속 나노와이어 또는 금속 나노튜브의 금속은 금, 은, 알루미늄 및 구리에서 하나 또는 둘 이상 선택되는 물질일 수 있으나, 나노와이어나 나노튜브와 같은 나노 디멘전에서 안정적이며 우수한 전기전도도를 갖는 물질이면 사용 가능하다. 탄소 나노튜브는 단일벽(Single-walled), 이중벽(Double walled), 얇은 다중벽(Thin multi-walled), 다중벽(Multi-walled), 다발형(Roped) 또는 이들의 혼합물일 수 있다. 그래핀은 단층 그래핀, 다층 그래핀 또는 이들의 혼합물일 수 있다.

[0038] 전도성 네트워크가 일차원 구조체를 포함하는 경우, 구조체들의 안정적인 네트워크 형성 측면에서, 일차원 구조체의 길이는 10 μm 내지 100 μm 일 수 있으며, 구조체들간의 단순 접촉에 의해서도 원활한 전류이동 경로 제공 측면에서 일차원 나노구조체의 장단축비는 100 내지 1000일 수 있다. 전도성 네트워크가 그래핀과 같은 이차원 구조체를 포함하는 경우, 이차원 구조체(ex. 그래핀)의 가장 긴 변의 길이는 10 μm 내지 100 μm 일 수 있다.

[0039] 전도성 네트워크는, 버퍼층이 위치하는 광흡수층 표면을 기준으로, 전도성 네트워크의 투영 이미지(projection image)상, 전도성 네트워크에 의해 광흡수층 표면이 덮인 면적인 표면 커버리지가 1% 내지 15% 일 수 있다. 구체적으로, 표면 커버리지는 전도성 네트워크의 투영 이미지 상, 전도성 네트워크에 의해 버퍼층이 위치하는 광흡수층의 표면이 덮이는 면적을 버퍼층이 위치하는 광흡수층의 표면 면적으로 나눈 값*100(%)일 수 있다. 이때, 전도성 네트워크의 투영 이미지는 광흡수층과 버퍼층의 적층 방향으로 평행 광을 조사하여 형성되는 전도성 네트워크의 2차원 이미지일 수 있다. 전도성 네트워크가 이러한 표면 커버리지를 갖는 경우, 전도성 네트워크가 안정적으로 형성됨과 동시에, 전도성 네트워크에 의한 광 투과율 저하를 방지할 수 있다. 표면 커버리지가 1% 내지 15%, 종래는 5 내지 15%, 보다 종래는 8 내지 15%가 되도록 전도성 네트워크를 함유할 수 있는데, 표면 커버리지가 1% 이상인 경우 단위체의 네트워크인 전도성 네트워크는 수십 Ω/\square ($\Omega/sq.$) 이하의 면저항을 가질 수

있다. 표면 커버리지가 5 내지 15%, 총계는 8 내지 15%가 되도록 전도성 네트워크를 함유하는 경우, 전도성 네트워크는 $\omega/\square(\Omega/\text{sq.})$ 이하의 면저항을 가질 수 있어 종래 금속 그리드 전극과 유사 내지 동등한 전기전도도를 가질 수 있다.

- [0040] 전도성 네트워크(500)의 버퍼층(400) 내 매립 위치는 하기 관계식 1을 만족할 수 있다.
- [0041] (관계식 1)
- [0042] $0.1t_b \leq P_{cn} \leq 0.9t_b$
- [0043] 상기 관계식 1에서, t_b 는 버퍼층의 두께이며, 상기 P_{cn} 은 버퍼층의 상기 광흡수층과 접하는 면을 기준(0)으로 하여 버퍼층의 두께 방향으로, 버퍼층 내 전도성 네트워크의 위치를 의미한다.
- [0044] 관계식 1의 위치에 전도성 네트워크가 매립됨으로써, 광흡수층(300)과 전도성 네트워크(500)간의 물리적 접촉이 원천적으로 방지되어, 광전자-광정공의 재결합에 의한 광전류 손실을 방지할 수 있다. 상세하게, 전도성 네트워크가 과도하게 광흡수층과 가까이 위치하는 경우 전도성 네트워크에 의한 광전자-광정공의 재결합이 발생할 위험이 있으며, 전도성 네트워크가 버퍼층의 표면과 과도하게 가깝게 위치하는 경우, 매립된 전도성 네트워크의 물리적인 안정성이 떨어질 수 있어, 관계식 1을 만족하도록 매립된 것이 좋다.
- [0045] 상술한 바와 같이, 본 발명의 일 실시예에 따른 박막형 태양전지는, 후면전극이 형성된 기재; 상기 후면전극 상부에 위치하는 화합물 반도체인 광흡수층; 상기 광흡수층 상부에 위치하며, 상기 광흡수층과 접하는 버퍼층; 및 상기 버퍼층에 매립된(embedded) 전도성 네트워크;를 포함하되, 종래의 버퍼층, 윈도우층 및/또는 그리드 전극이 구비되지 않을 수 있다.
- [0046] 구체적인 일 예로, 본 발명의 일 실시예에 따른 박막형 태양전지는, 후면전극이 형성된 기재; 상기 후면전극 상부에 위치하는 화합물 반도체인 광흡수층; 상기 광흡수층 상부에 위치하며, 상기 광흡수층과 접하는 버퍼층; 및 상기 버퍼층에 매립된(embedded) 전도성 네트워크;로 이루어질 수 있다.
- [0047] 다른 구체적인 일 예로, 본 발명의 일 실시예에 따른 박막형 태양전지는, 후면전극이 형성된 기재; 상기 후면전극 상부에 위치하는 화합물 반도체인 광흡수층; 상기 광흡수층 상부에 위치하며, 상기 광흡수층과 접하는 버퍼층; 상기 버퍼층에 매립된(embedded) 전도성 네트워크; 및 상기 버퍼층 상부에 버퍼층과 접하여 위치하는 반사방지막(AR)으로 이루어질 수 있다.
- [0048] 이는, 전도성 네트워크가 매립된 버퍼층에 의해, 종래의 버퍼층, 종래의 윈도우층 및 나아가 종래의 금속 그리드 전극의 역할이 모두 수행될 수 있기 때문이다.
- [0049] 상술한 바와 같이, 본 발명의 일 실시예에 따른 박막형 태양전지는, 금속 그리드 전극의 부가적인 형성 없이, 전도성 네트워크의 일부에 직접 외부 도선을 연결하여 전지 외부와의 전기적 접속이 이루어질 수 있다.
- [0050] 상세하게, 도 2에 도시한 일 예와 같이, 전도성 네트워크(500)는 버퍼층 (400)내부에 매립된 매립영역(501)과 버퍼층으로 덮이지 않아 표면으로 노출되는 비매립영역(502)을 포함하며, 상기 비매립영역(502)을 통해 전지 외부와 전기적으로 연결될 수 있다. 즉, 비매립영역(502)은 태양전지가 외부와 전기적으로 연결되기 위한 단자 역할을 수행할 수 있다.
- [0051] 본 발명의 일 실시예에 따른 박막형 태양전지에 있어, 버퍼층은 n형 도펀트로 도핑되거나, n형 도펀트로 도핑되지 않을 수 있다. 상세하게, 버퍼층은 n형 도펀트로 도핑되지 않은, 인트린직 ZnS(O,OH), 인트린직 Zn(O,S), 인트린직 ZnS, 인트린직 CdS, 인트린직 $Zn_xCd_{1-x}S(0 < x < 1$ 인 실수), 인트린직 In_2S_3 , 인트린직 $In(OH,S)$, 인트린직 SnS_2 , 인트린직 CdSe 및 인트린직 ZnSe에서 하나 또는 둘 이상 선택되는 물질일 수 있다. 이와 독립적으로, 버퍼층은 n형 도펀트로 도핑된 엑스트린직 ZnS(O,OH), 엑스트린직 Zn(O,S), 엑스트린직 ZnS, 엑스트린직 CdS, 엑스트린직 $Zn_xCd_{1-x}S(0 < x < 1$ 인 실수), 엑스트린직 In_2S_3 , 엑스트린직 $In(OH,S)$, 엑스트린직 SnS_2 , 엑스트린직 CdSe 및 엑스트린직 ZnSe에서 하나 또는 둘 이상 선택되는 물질일 수 있다. 이때, 버퍼층이 n형 도펀트로 도핑된 경우, 버퍼층의 적어도 일부 영역이 n형 도펀트로 도핑된 것을 의미하며, 버퍼층의 전 영역이 n형 도펀트로 도핑된 것으로 한정되어 해석될 수 없음은 물론이다.
- [0052] 상술한 바와 같이, 버퍼층은 n형 도펀트를 포함할 수 있다. 버퍼층이 n형 도펀트로 도핑된 경우, 버퍼층의 광흡수층과 접하는 면으로부터 그 대향면으로의 방향인 두께 방향으로 n형 도펀트의 농도가 변화될 수 있다. 상세하게, 버퍼층은 광흡수층과 접하는 면으로부터 그 대향면으로의 방향인 두께 방향으로 n형 도펀트의 농도가 연속

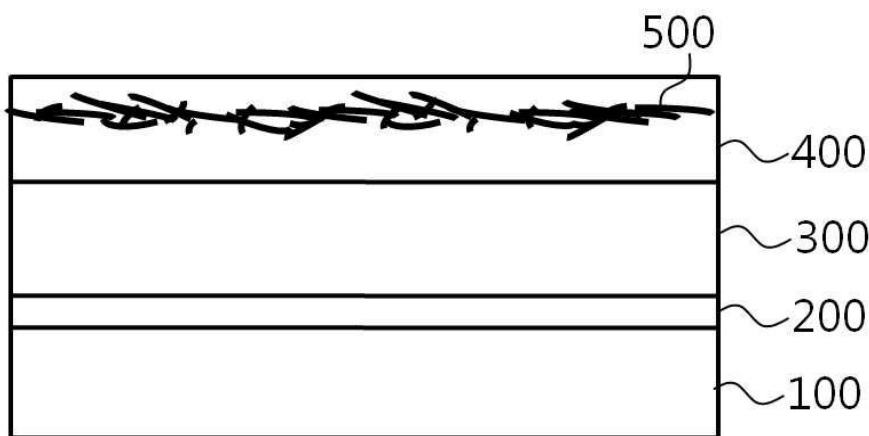
적 또는 불연속적으로 증가할 수 있다.

- [0053] n형 도펀트는 Al, Ga, B, Sn, Sb, F, Cl, Mn, Co, Ni, Fe, Ti, Mo, Nb, P, O, In, Cr 및 Zn에서 하나 또는 둘 이상 선택되는 원소, 보다 구체적으로 Ga, Al, B, In, F, Cr 및 Zn에서 하나 또는 둘 이상 선택되는 원소를 들 수 있으며, n형 도펀트를 함유하는 버퍼층은 상술한 n형 도펀트를 함유하는 ZnS(O,OH), Zn(O,S), ZnS, CdS, Zn_xCd_{1-x}S(0<x<1인 실수), In₂S₃, In(OH,S), SnS₂, CdSe 및 ZnSe에서 하나 또는 둘 이상 선택되는 물질일 수 있다. 보다 구체적이며 비 한정적인 일 예로, n형 도펀트를 함유하는 버퍼층은 Ga, Al, B, In, F, Cr 및 Zn에서 하나 이상 선택된 원소가 도핑된 CdS 또는 Al, B 및 F에서 하나 이상 선택된 원소가 도핑된 ZnS을 들 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.
- [0054] 버퍼층이 n형 도펀트를 함유하며, n형 도펀트가 버퍼층의 두께 방향으로 연속적 또는 불연속적으로 증가하는 농도 프로파일을 가짐으로써, 광흡수층과 인접한 버퍼층 영역은 p-n 정션을 형성하여 효과적으로 광전자를 분리 및 이동시킬 수 있고, 효과적인 에너지 밴드 구조 정렬을 제공할 수 있다. 광흡수층과 인접한 버퍼층 영역 대비 상대적으로 n형 도펀트 농도가 높은 버퍼층의 표면 영역(이때, 표면은 버퍼층에서 광흡수층과 접하는 면의 대향면을 의미함)은 광전류가 반도체 물질 영역에서 전도성 네트워크로 원활히 이동할 수 있는 저 임피던스 경로를 제공하는 역할을 수행할 수 있다. 즉, 하부 영역 대비 상대적으로 높게 n형 도펀트로 도핑된 표면 영역에 의해 버퍼층의 인-플레인(in-plane) 방향으로 원활한 광전류 이동이 담보될 수 있어, 전지의 내부저항을 감소시킬 수 있다. n형 도펀트로 도핑된 영역의 면저항은 1 GΩ/□, 총계는 10MΩ/□ 이하일 수 있다. 이때, 전도성 네트워크가 버퍼층에서 n형 도펀트로 도핑된 영역 내에 매립될 수 있음은 물론이다.
- [0055] 도 3(a)는 본 발명의 일 실시예에 따른 박막형 태양전지에 있어, 전도성 네트워크(500)가 매립되고 n형 도펀트를 함유하는 버퍼층(400)을 도시한 일 단면도이며, 도3(b) 및 도 3(c)는 도 3(a)에 도시한 일 예에 따른 버퍼층의 두께(t)를 기준한 n형 도펀트 농도 프로파일을 도시한 일 예이다.
- [0056] 도 3(b) 및 도 3(c)는 n형 도펀트 농도 프로파일을 도시한 일 예로, C는 버퍼층의 n형 도펀트의 농도를 의미하며, t=0는 광흡수층과 버퍼층 간의 계면을, t=t₀는 버퍼층의 표면을 의미하며, t=t_{em}은 전도성 네트워크의 위치를 의미한다.
- [0057] 도 3(b)의 일 예는, n형 도펀트의 농도가 t1의 두께에서 불연속적으로 증가하는 일 예이다. n형 도펀트의 농도가 불연속적으로 증가할 때, n형 도펀트로 도핑되지 않은 미 도핑영역의 두께는 버퍼층의 총 두께(t₀)를 기준으로 10% 내지 50 % (0.1t₀~0.5t₀)일 수 있다. 이때, 전도성 네트워크는 n형 도펀트로 도핑된 영역에 위치할 수 있다.
- [0058] 도 3(c)는 n형 도펀트 농도 프로파일을 도시한 다른 일 예로, n형 도펀트의 농도가 연속적으로 증가하는 일 예이다. 도 3(c)에 도시한 일 예와 같이, 버퍼층의 두께가 증가할수록 n형 도펀트의 농도가 연속적으로 증가할 수 있다. 도 3(c)에서, n형 도펀트의 농도가 직선적으로 증가하는 경우를 도시하였으나, 원활한 광전류의 흐름을 담보하고, 버퍼층 내에서 광흡수층과의 격자상수 차, 에너지 밴드 구조 및 기 설계된 버퍼층의 두께를 고려하여, n형 도펀트의 농도 프로파일이 가변될 수 있음은 물론이다. 이때, 버퍼층에서 가장 높은 농도로 도핑된 영역의 면저항이 1 GΩ/□ 이하, 총계는 10 MΩ/□가 되도록 도핑된 것이 좋다.
- [0059] 전도성 네트워크가 매립된 버퍼층은 통상의 공지된 방법을 사용하여 수행될 수 있다. 구체적 일 예로, 버퍼층의 버퍼 물질을 설계된 두께까지 1차 증착한 후, 전도성 네트워크를 1차 증착된 막의 표면에 형성시키고, 이후, 전도성 네트워크가 위치하는 1차 증착된 막에 다시 버퍼 물질을 증착하여 전도성 네트워크가 매립된 버퍼층을 제조할 수 있다. 버퍼 물질의 증착(1차 및 2차 증착)은 CBD(chemical bath deposition), SILAR(successive ionic layer adsorption and reaction), 스펀코팅, 스프레이코팅, 딥코팅, 화학기상증착법(유기금속화학증착법), 원자층 증착법, 스퍼터링법(반응성 스퍼터링법), 증발증착법, 산화법, 황화법등을 사용할 수 있다.
- [0060] 이때, 버퍼층을 n형 도펀트로 도핑하고자 하는 경우, 버퍼 물질의 증착시 단지 n형 도펀트의 공급 유무나 공급량을 조절함으로써 두께에 따른 n형 도펀트의 농도 프로파일을 제어할 수 있다. 상세하게, 버퍼 물질의 증착 공정 중, n형 도펀트 물질 또는 이의 전구체를 공급함으로써, 증착되는 버퍼 물질의 n형 도펀트 농도를 조절할 수 있다. n형 도펀트 물질 또는 이의 전구체의 공급 유무를 제어함으로써, 불연속적으로 변화되는 n형 도펀트 농도 프로파일을 갖는 버퍼층이 제조될 수 있으며, n형 도펀트 물질 또는 이의 전구체의 공급량을 제어함으로써, 연속적으로 변화되는 n형 도펀트 농도 프로파일을 갖는 버퍼층이 제조될 수 있다.

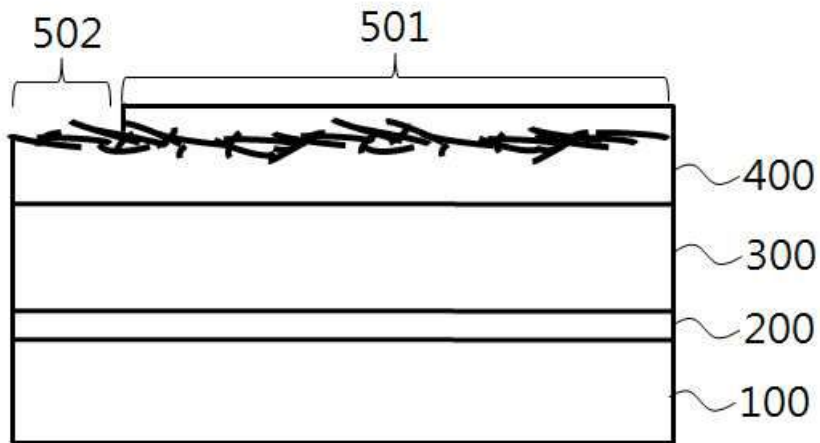
- [0061] 1차 증착 공정 후 1차 증착된 반도체 상에 전도성 네트워크를 형성하는 단위체를 도포하여 전도성 네트워크를 형성할 수 있다. 단위체의 도포는 스핀코팅, 스프레이 코팅, 딥코팅, 진공 여과법(Vacuum filtration), 메이어 로드 코팅법(Meyer rod coating)등을 이용할 수 있다.
- [0062] 본 발명의 일 실시예에 따른 태양전지는 금속 그리드 전극이 구비되지 않을 수 있다. 상세하게, 종래의 화합물 반도체 기반 박막 태양전지는 i-ZnO와 n형 ZnO의 이중 적층막 상부로 광 전류를 수집하는 금속 그리드 전극이 구비되는 것이 통상적이다. 그러나, 본 발명의 일 실시예에 따른 태양전지는 상술한 바와 같이, 복합층에 구비되는 전도성 메쉬 자체가 금속 그리드의 역할을 수행할 수 있음에 따라, 복합층 상부에 금속 그리드 전극이 구비되지 않을 수 있다. 그러나, 전지 외부와의 보다 안정적인 전기적 접촉을 형성하기 위해, 전지의 용도 및 사용 환경을 고려하여, 선택적으로 복합층 상부에 금속 그리드 전극을 형성할 수 있음은 물론이다. 금속 그리드 전극은 화합물 기반 반도체 태양전지에서 윈도우층 상부에 위치하여 광전류를 모으는 역할을 하는 금속 그리드 전극에 사용되는 물질 및 구조를 가질 수 있으며, 알려진 방법을 사용하여 제조 가능함은 물론이다.
- [0063] 전도성 네트워크에서 단자의 역할을 수행하는 비매립영역은, 태양전지의 용도 및 모듈화를 고려하여, 그 형상 및 위치가 설계될 수 있으며, 버퍼층의 반도체 물질의 2차 증착시 비매립영역에 상응하는 기 설계된 영역을 웨이딩하여, 해당 영역의 전도성 네트워크가 반도체로 덮이는 것을 방지함으로써, 용이하게 형성될 수 있다. 그러나, 이와 달리, 전도성 네트워크가 매립된 반도체층을 제조한 후, 에칭 마스크를 이용하여 비매립영역에 상응하는 기 설계된 영역의 버퍼 물질을 선택적으로 제거함으로써, 비매립영역에 위치하는 전도성 네트워크를 표면으로 노출시킬 수 있음은 물론이다.
- [0064] 이상과 같이 본 발명에서는 특정된 사항들과 한정된 실시예 및 도면에 의해 설명되었으나 이는 본 발명의 보다 전반적인 이해를 돕기 위해서 제공된 것일 뿐, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다.
- [0065] 따라서, 본 발명의 사상은 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니되며, 후술하는 특허청구범위뿐 아니라 이 특허청구범위와 균등하거나 등가적 변형이 있는 모든 것들은 본 발명 사상의 범주에 속한다고 할 것이다.

도면

도면1



도면2



도면3

