



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2014년05월19일  
 (11) 등록번호 10-1395779  
 (24) 등록일자 2014년05월09일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
 C09D 11/00 (2014.01) H01L 31/042 (2014.01)  
 (21) 출원번호 10-2013-0040135  
 (22) 출원일자 2013년04월11일  
 심사청구일자 2013년04월11일  
 (65) 공개번호 10-2013-0116031  
 (43) 공개일자 2013년10월22일  
 (30) 우선권주장  
 1020120038644 2012년04월13일 대한민국(KR)  
 (56) 선행기술조사문헌  
 KR1020070027433 A\*  
 KR1020110094703 A\*  
 KR1020100034817 A  
 \*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자  
 한국화학연구원  
 대전광역시 유성구 가정로 141 (장동)  
 (72) 발명자  
 정선호  
 대전광역시 유성구 가정로 65, 103-1206 (신성동, 대림두레아파트)  
 서영희  
 경기도 광명시 연서일로17번길 29-9, 102호 (철산동)  
 (74) 대리인  
 박창희, 권오식

전체 청구항 수 : 총 8 항

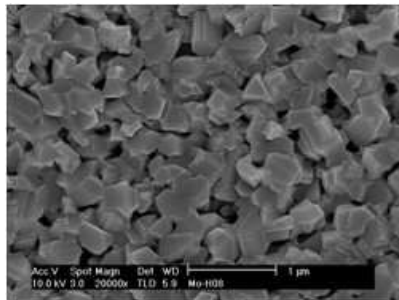
심사관 : 박진

(54) 발명의 명칭 **태양전지 광활성층의 제조방법**

**(57) 요약**

본 발명은 태양전지 광활성층의 제조방법에 관한 것으로, 상세하게, 본 발명의 제조방법은 a) 11족 금속의 제1칼코젠화합물 및 상기 제1칼코젠화합물보다 낮은 용점을 갖는 11족 금속의 제2칼코젠화합물이 단일한 입자 내에 혼재된 복합 입자 및 12족 내지 14족에서 하나 또는 둘 이상 선택된 원소의 제3칼코젠화합물을 함유하는 잉크를 기판에 도포하여 도포막을 형성하는 단계; 및 b) 상기 도포막을 열처리하여 구리 및 12족 내지 14족에서 하나 또는 둘 이상 선택된 원소의 다원 칼코젠화합물 막을 제조하는 단계를 포함한다.

**대표도** - 도4



(72) 발명자

**조예진**

경기도 안양시 동안구 동안로 11, 710동 1701호 (호계동, 무궁화코오롱아파트)

**최영민**

대전광역시 서구 청사로 254, 107-1204 (둔산동, 동지아파트)

**류병환**

대전광역시 서구 둔산로 155, 104-103 (둔산동, 크로바아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 SK-1103  
 부처명 산업기술연구회  
 연구사업명 협동연구사업  
 연구과제명 용액화학기반형 저가 /고효율 CIGS 박막 태양전지 소재 및 잉크 기술개발  
 기 여 율 1/2  
 주관기관 한국화학연구원  
 연구기간 2011.03.01 ~ 2012.02.28

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1003171220112110060001164510031709201121  
 부처명 지식경제부  
 연구사업명 전략기술개발사업  
 연구과제명 다이렉트 나노패터닝용 반도체 잉크소재 개발(4)  
 기 여 율 1/2  
 주관기관 한국화학연구원  
 연구기간 2011.10.01 ~ 2012.09.30

---

**특허청구의 범위**

**청구항 1**

용점이 600 내지 1200 °C인 11족 금속의 제1칼코젠화합물 및 용점이 220 내지 550 °C인 11족 금속의 제2칼코젠화합물이 단일한 입자 내에 혼재된 복합 입자 및 12족 내지 14족에서 하나 또는 둘 이상 선택된 원소의 제3칼코젠화합물을 함유하는 잉크.

**청구항 2**

a) 용점이 600 내지 1200 °C인 11족 금속의 제1칼코젠화합물 및 용점이 220 내지 550 °C인 11족 금속의 제2칼코젠화합물이 단일한 입자 내에 혼재된 복합 입자 및 12족 내지 14족에서 하나 또는 둘 이상 선택된 원소의 제3칼코젠화합물을 함유하는 잉크를 기판에 도포하여 도포막을 형성하는 단계; 및

b) 상기 도포막을 열처리하여 11족 금속 및 12족 내지 14족에서 하나 또는 둘 이상 선택된 원소의 다원 칼코젠화합물 막을 제조하는 단계

를 포함하는 태양전지 광활성층의 제조방법.

**청구항 3**

삭제

**청구항 4**

제 2항에 있어서,

상기 복합입자는 제2칼코젠화합물 100 중량부에 대해 제1칼코젠화합물 10 내지 900 중량부를 함유하는 태양전지 광활성층의 제조방법.

**청구항 5**

제 2항에 있어서,

상기 제1칼코젠화합물은  $Cu_2Se$ 를 포함하며, 상기 제2칼코젠화합물은  $CuSe$ ,  $CuSe_2$  또는 이들의 혼합물을 포함하고, 상기 제3칼코젠화합물은  $(In_xGa_{1-x})_4(S_ySe_{1-y})_3$ ,  $(In_xGa_{1-x})(S_ySe_{1-y})$ ,  $(In_xGa_{1-x})_6(S_ySe_{1-y})_7$ ,  $(In_xGa_{1-x})_9(S_ySe_{1-y})_{11}$ ,  $(In_xGa_{1-x})_2(S_ySe_{1-y})_3$  및  $(In_xGa_{1-x})_5(S_ySe_{1-y})_7$ 에서 하나 또는 둘 이상 선택된 입자( $0 \leq x \leq 1$ 인 실수,  $y$ 는  $0 \leq y \leq 1$ 인 실수);를 포함하거나,  $Sn(S_ySe_{1-y})$ ,  $Sn_2(S_ySe_{1-y})_3$  및  $Sn(S_ySe_{1-y})_2$ 에서 하나 또는 둘 이상 선택된 입자( $y$ 는  $0 \leq y \leq 1$ 인 실수) 및  $Zn(S_ySe_{1-y})$  입자( $y$ 는  $0 \leq y \leq 1$ 인 실수)를 포함하는 광활성층의 제조 방법.

**청구항 6**

제 2항에 있어서,

상기 제3칼코젠화합물에 함유된 12족 내지 14족에서 하나 이상 선택된 원소 : 상기 복합입자에 함유된 11족 금속의 몰비는 1 : 0.7 내지 1.2인 태양전지 광활성층의 제조방법.

**청구항 7**

제 2항에 있어서,

상기 열처리는 400 내지 550°C에서 수행되는 태양전지 광활성층의 제조방법.

**청구항 8**

제 6항에 있어서,

상기 열처리는 칼코젠 분위기에서 수행되는 태양전지 광활성층의 제조방법.

**청구항 9**

제 2항에 있어서,

제1칼코젠화합물 및 제2칼코젠화합물을 포함하는 복합입자는 11족 금속 전구체를 함유하는 제1용액과 트리옥틸 포스핀, 트리옥틸포스핀옥사이드 또는 이들의 혼합물인 계면활성제 및 칼코젠 전구체를 함유하는 제2용액을 제조한 후, 160 내지 240℃의 온도의 제2용액에 제1용액을 투입함으로써 제조된 칼코젠화합물인 태양전지 광활성층의 제조방법.

**청구항 10**

삭제

**명세서**

**기술분야**

[0001] 본 발명은 태양전지 광활성층의 제조방법에 관한 것으로, 상세하게, 화합물반도체 기반 태양전지 광활성층의 제조방법에 관한 것이다.

**배경기술**

[0002] 기존의 기상증착법 기반의 화합물 반도체 광활성층(CIG(S,Se), CZT(S,Se))의 제조 공정은 우수한 특성에도 불구하고, 높은 공정비용이 소요되는 한계를 지니고 있다. 이에 의해, 화합물 반도체를 이용한 태양전지의 상업화를 이루기 위해서는 용액공정을 이용한 CIG(S,Se), CZT(S,Se) 광활성층의 제조가 필수기술로 고려되고 있다.

[0003] 미국 등록특허 제6127202호 및 미국 등록특허 제6268014호와 같이, 금속 산화물 나노 입자의 혼합물 또는 금속 산화물과 산화물이 아닌 입자의 혼합물을 기판에 코팅한 후 환원 분위기 및 Se 기체 분위기 하에서 반응시켜 CI(G)S 막을 제조하는 입자 기반의 용액공정을 통한 광활성층 제조 방법이 시도되고 있다.

[0004] 하지만 금속 산화물 기반 용액 공정을 이용하여 광활성층을 제조하는 경우, 부수적인 환원 공정이 필수적으로 이루어져야 하며, 환원 공정시 막에 결함이 생기는 문제가 있으며, 이는 Se 기체 열처리 공정시 반응의 불균일성을 야기한다.

[0005] 따라서, 공정 허용 온도인 550℃ 내외의 열처리 과정을 통해 치밀하면서 단일상의 CIG(S,Se), CZT(S,Se)막을 제조할 수 있는 새로운 경제적인 접근 방법에 대한 연구 개발이 필수적이다.

**선행기술문헌**

**특허문헌**

[0006] (특허문헌 0001) 미국 등록특허 제6127202호

(특허문헌 0002) 미국 등록특허 제6268014호

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0007] 본 발명의 목적은 공정 허용 온도인 550℃이하의 저온 열처리를 통해 치밀하고, 단일상으로 이루어진 반도체 화합물 기반 광활성층을 제조할 수 있는 잉크를 제공하는 것이다.

[0008] 본 발명의 다른 목적은 공정 허용 온도인 550℃이하의 저온 열처리를 통해 치밀하고, 단일상으로 이루어진 반도체 화합물 기반 광활성층의 제조방법 및 광활성층을 제공하는 것이다.

**과제의 해결 수단**

[0009] 본 발명에 따른 잉크는 11족 금속의 제1칼코젠화합물 및 상기 제1칼코젠화합물보다 낮은 용점을 갖는 11족 금속의 제2칼코젠화합물이 단일한 입자 내에 혼재된 복합 입자 및 12족 내지 14족에서 하나 또는 둘 이상 선택된 원소의 제3칼코젠화합물을 함유한다.

[0010] 본 발명의 일 실시예에 따른 잉크는 태양전지 광활성층용 잉크일 수 있다.

[0011] 본 발명에 따른 태양전지 광활성층의 제조방법은 a) 11족 금속의 제1칼코젠화합물(이하, 고용점 제1칼코젠화합물) 및 제1칼코젠화합물보다 낮은 용점을 갖는 11족 금속의 제2칼코젠화합물(이하, 저용점 제2칼코젠화합물)이 단일한 입자 내에 혼재된 복합 입자 및 12족 내지 14족에서 하나 또는 둘 이상 선택된 원소의 제3칼코젠화합물을 함유하는 잉크를 기판에 도포하여 도포막을 형성하는 단계; 및 b) 도포막을 열처리하여 11족 금속 및 12족 내지 14족에서 하나 또는 둘 이상 선택된 원소의 다원 칼코젠화합물 막을 제조하는 단계를 포함한다.

[0012] 본 발명의 일 실시예에 따른 태양전지 광활성층의 제조방법에 있어, 저용점 제2칼코젠화합물의 용점(℃)은 220 내지 550 ℃ 일 수 있다.

[0013] 본 발명의 일 실시예에 따른 태양전지 광활성층의 제조방법에 있어, 잉크는 저용점 제2칼코젠화합물 100 중량부에 대해 고용점 제1칼코젠화합물 10 내지 900 중량부를 함유할 수 있다.

[0014] 본 발명의 일 실시예에 따른 태양전지 광활성층의 제조방법에 있어, 11족은 구리를 포함하며, 12족은 아연(Zn)을 포함하고, 13족은 인듐 및 갈륨에서 하나 이상 선택될 수 있으며, 14족은 주석(Sn)을 포함하고, 칼코젠 원소는 황 및 셀레늄에서 하나 이상 선택될 수 있다.

[0015] 본 발명의 일 실시예에 따른 태양전지 광활성층의 제조방법에 있어, 고용점 제1칼코젠화합물은 Cu<sub>2</sub>Se를 포함할 수 있으며, 저용점 제2칼코젠화합물은 CuSe, CuSe<sub>2</sub> 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다.

[0016] 본 발명의 일 실시예에 따른 태양전지 광활성층의 제조방법에 있어, 제3칼코젠화합물은 In 및 Ga에서 하나 이상 선택된 원소의 칼코젠(S 및/또는 Se) 화합물 입자를 포함할 수 있다. 일 예로, 제3칼코젠화합물은 (In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>)<sub>4</sub>(S<sub>y</sub>Se<sub>1-y</sub>)<sub>3</sub>, (In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>)(S<sub>y</sub>Se<sub>1-y</sub>), (In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>)<sub>6</sub>(S<sub>y</sub>Se<sub>1-y</sub>)<sub>7</sub>, (In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>)<sub>9</sub>(S<sub>y</sub>Se<sub>1-y</sub>)<sub>11</sub>, (In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>)<sub>2</sub>(S<sub>y</sub>Se<sub>1-y</sub>)<sub>3</sub> 및 (In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>)<sub>5</sub>(S<sub>y</sub>Se<sub>1-y</sub>)<sub>7</sub>에서 하나 또는 둘 이상 선택된 입자를 포함할 수 있다. 이때, 제3칼코젠화합물에서, x는 각각 0 ≤ x ≤ 1인 실수, y는 각각 0 ≤ y ≤ 1인 실수일 수 있다.

[0017] 본 발명의 일 실시예에 따른 태양전지 광활성층의 제조방법에 있어, 제3칼코젠화합물은 Sn 및 Zn에서 하나 이상 선택된 원소의 칼코젠(S 및/또는 Se) 화합물 입자를 포함할 수 있다. 일 예로, 제3칼코젠화합물은 Sn(S<sub>y</sub>Se<sub>1-y</sub>), Sn<sub>2</sub>(S<sub>y</sub>Se<sub>1-y</sub>)<sub>3</sub> 및 Sn(S<sub>y</sub>Se<sub>1-y</sub>)<sub>2</sub>에서 하나 또는 둘 이상 선택된 입자 및 Zn(S<sub>y</sub>Se<sub>1-y</sub>) 입자의 혼합물을 포함할 수 있다. 이때, 제3칼코젠화합물에서, y는 각각 0 ≤ y ≤ 1인 실수이다.

[0018] 본 발명의 일 실시예에 따른 태양전지 광활성층의 제조방법에 있어, 제3칼코젠화합물에 함유된 12족 내지 14족에서 하나 이상 선택된 원소 : 제1칼코젠화합물 및 제2칼코젠화합물에 함유된 11족 금속의 몰비는 1 : 0.7 내지 1.2일 수 있다.

[0019] 본 발명의 일 실시예에 따른 태양전지 광활성층의 제조방법에 있어, 열처리는 400 내지 550℃에서 수행될 수 있다.

[0020] 본 발명의 일 실시예에 따른 태양전지 광활성층의 제조방법에 있어, 열처리는 칼코젠 분위기에서 수행될 수 있다.

[0021] 본 발명의 일 실시예에 따른 태양전지 광활성층의 제조방법에 있어, 제1칼코젠화합물 및 제2칼코젠화합물을 포함하는 복합입자는 11족 금속 전구체를 함유하는 제1용액과 트리옥틸포스핀, 트리옥틸포스핀옥사이드, 산 또는 이들의 혼합물인 계면활성제 및 칼코젠 전구체를 함유하는 제2용액을 제조한 후, 160 내지 240℃의 온도의 제2용액에 제1용액을 투입함으로써 수득된 것일 수 있다.

[0022] 본 발명은 상술한 태양전지 광활성층의 제조방법으로 제조된 태양전지 광활성층을 포함한다.

[0023] 본 발명은 상술한 태양전지 광활성층의 제조방법으로 제조된 태양전지 광활성층이 구비된 태양전지를 포함한다.

**발명의 효과**

[0024] 본 발명에 따른 광활성층의 제조방법은 11족 금속의 고용점 제1칼코젠화합물, 11족 금속의 저융점 제2칼코젠화합물이 단일한 입자 내에 혼재된 복합 입자 및 12족 내지 14족에서 하나 또는 둘 이상 선택된 원소의 제3칼코젠화합물을 함유하는 잉크를 도포하고, 도포막을 저온 열처리하는 극히 간단하고 안전하며 용이한 공정을 통해 고품질의 다원 칼코젠화합물(광활성층)을 제조할 수 있으며, 550℃ 이하의 공정허용 온도 이내의 온도에서 단일상의 다원 칼코젠화합물로 이루어진 광활성층을 제조할 수 있으며, 조성적 안정성 및 균일도가 우수하고 치밀한 미세 구조를 가지며, 조대 결정립으로 이루어진 광활성층을 제조할 수 있는 장점이 있다.

**도면의 간단한 설명**

- [0025] 도 1은 제조예 1에서 제조된 구리칼코젠 입자의 X-선 회절 분석 결과를 도시한 도면이며,
- 도 2는 제조예 1에서 제조된 구리칼코젠입자의 주사전자현미경 사진을 도시한 도면이며,
- 도 3은 제조예 2에서 제조된 인듐칼코젠입자의 주사전자현미경 사진이며,
- 도 4는 제조예 2에서 제조된 광활성층을 관찰한 주사전자현미경 사진이며,
- 도 5는 제조예 2에서 제조된 광활성층의 X-선 회절 결과를 도시한 도면이며,
- 도 6은 비교예 4에서 제조된 구리칼코젠화합물 입자의 X-선 회절 결과를 도시한 도면이며,
- 도 7은 비교예 4에서 제조된 구리칼코젠화합물 입자를 관찰한 주사전자현미경 사진을 도시한 도면이며,
- 도 8은 비교예 4에서 제조된 광활성층을 관찰한 주사전자현미경 사진을 도시한 도면이며,
- 도 9는 비교예 5에서 제조된 광활성층의 표면을 관찰한 주사전자현미경 사진을 도시한 도면이며,
- 도 10은 비교예 6에서 제조된 광활성층의 표면을 관찰한 주사전자현미경 사진을 도시한 도면이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0026] 이하 첨부한 도면들을 참조하여 본 발명의 잉크 및 광활성층의 제조방법을 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.

[0027] 본 출원인은 화합물반도체 기반 태양전지 광활성층에 대한 연구를 심화한 결과, 놀랍게도 열처리 온도에서 고상을 유지하는 11족 금속의 고용점 제1칼코젠화합물 및 열처리 온도에서 액상을 유지하는 11족 금속의 저융점 제2칼코젠화합물이 단일한 입자 내에 혼재된 복합 입자를 원료로 사용하는 경우, 공정 허용 온도인 550℃이하의 저온 열처리를 통해 고품질의 광활성층의 제조가 가능하며, 단일상의 다원 칼코젠 화합물로 이루어진 광활성층이 제조될 수 있고, 치밀하고 균일한 광활성층이 제조될 수 있으며, 조대 결정립으로 이루어진 광활성층이 제조될 수 있음을 발견하여, 본 발명을 출원하기에 이르렀다.

[0028] 본 발명에 따른 잉크는 11족 금속의 제1칼코젠화합물(이하, 고용점 제1칼코젠화합물) 및 고용점 제1칼코젠화합물보다 낮은 융점을 갖는 11족 금속의 제2칼코젠화합물(이하, 저융점 제2칼코젠화합물)이 단일한 입자 내에 혼

재된 복합 입자; 및 12족 내지 14족에서 하나 또는 둘 이상 선택된 원소의 제3칼코젠화합물;을 함유한다. 이때, 본 발명의 잉크는 태양전지 광활성층용 잉크일 수 있다.

- [0029] 상세하게, 잉크는 11족 금속의 칼코젠화합물;과 11족 금속을 제외한 제조하고자 하는 광활성층을 구성하는 원소의 칼코젠화합물인 제3칼코젠화합물을 함유하며, 11족 금속의 칼코젠화합물은 서로 다른 용점을 갖는 11족 금속의 제1칼코젠화합물 및 11족 금속의 제2칼코젠화합물을 함유한다.
- [0030] 본 발명의 일 실시예에 따른 잉크에 있어, 태양전지 광활성층 제조를 위한 열처리 온도에서 고용점 제1칼코젠화합물은 고상을 유지하며, 저용점 제2칼코젠화합물은 용융상(액상)을 형성할 수 있다.
- [0031] 상세하게, 태양전지 광활성층 제조를 위한 열처리 온도는 400 내지 550℃일 수 있으며, 고용점 제1칼코젠화합물은 400 내지 550℃에서 고상을 유지할 수 있으며, 저용점 제2칼코젠화합물은 400 내지 550℃에서 용융상을 형성할 수 있다.
- [0032] 본 발명의 일 실시예에 따른 잉크에 있어, 550℃ 이하 저온 열처리에 의해 잉크에 함유된 제3칼코젠화합물과 복합입자와의 반응에 의해 단일상의 목적하는 다원 칼코젠화합물 막을 제조하고, 균일도가 우수하며 치밀한 막을 제조하기 위해, 저용점 제2칼코젠화합물의 용점은 220 내지 550℃일 수 있다. 고용점 제1칼코젠화합물은 열처리 온도 즉, 550℃를 초과하는 온도에서 고상을 유지하는 11족 금속의 칼코젠화합물이면 사용 가능하며, 일 예로, 제1칼코젠화합물의 용점은 600 내지 1200℃일 수 있다.
- [0033] 본 발명의 일 실시예에 따른 잉크에 있어, 고용점 제1칼코젠 화합물 및 저용점 제2칼코젠화합물은 단일한 입자 내에 혼재되어 있을 수 있으며, 합성 단계에서 고용점 제1칼코젠화합물과 저용점 제2칼코젠화합물이 서로 균질하게 뭉쳐 형성된 입자 형상일 수 있다.
- [0034] 즉, 본 발명의 일 실시예에 따른 잉크는 광활성층 제조를 위한 열처리시 고상을 형성하는 고용점 제1칼코젠화합물과 열처리시 액상을 형성하는 저용점 제2칼코젠화합물이 하나의 입자 내에 균질하게 분포하는 복합입자를 함유할 수 있다.
- [0035] 본 발명의 일 실시예에 따른 잉크는 광활성층 제조를 위한 열처리 온도에서 용융되는 저용점 제2칼코젠화합물과 열처리 온도에서 고상을 유지하는 고용점 제1칼코젠화합물을 함유하는데, 합성단계에서부터 하나의 입자안에 극히 균질하게 고용점 제1칼코젠화합물 및 저용점 제2칼코젠화합물이 분포하는 복합입자를 포함할 수 있다. 이를 통해, 용융상을 형성하는 제2칼코젠화합물 및 고상을 유지하는 제1칼코젠화합물에 의해 매우 빠르고 균질하게 단일상 다원 칼코젠화합물이 생성될 수 있으며, 칼코젠 원소의 손실이 방지되어 조성적 안정성을 획득할 수 있다. 고용점 칼코젠화합물과 저용점 칼코젠화합물이 독립적으로 합성된 후에, 특정 용매안에서 물리적으로 혼합되어 잉크가 제조될 경우, 잉크 도포 후 저용점 칼코젠화합물의 분포에 따라서 열처리 과정에서의 용융상의 분포가 좌우되며 이는 최종적으로 제조되는 광활성층의 불균일한 미세구조 형성을 야기한다. 또한, 고용점 칼코젠화합물 없이 저용점 칼코젠화합물만을 기반으로 하여 잉크를 제조할 경우, 잉크 도포 후 열처리 과정동안 과도한 용융상의 생성으로 인해 녹는점이 낮은 결정상들의 휘발이 일어나고, 이는 최종적으로 제조되는 광활성층의 조성 제어가 어려운 단점이 있다.
- [0036] 본 발명의 일 실시예에 따른 잉크에 있어, 고용점 제1칼코젠화합물과 저용점 제2칼코젠화합물이 균질하게 혼재된 복합입자는 나노입자일 수 있으며, 평균 입자 크기가 5 내지 500nm일 수 있다.
- [0037] 본 발명의 일 실시예에 따른 잉크에 있어, 11족 금속은 구리를 포함할 수 있으며, 11족 금속의 칼코젠화합물은 구리칼코젠화합물일 수 있다. 또한, 제1칼코젠화합물은 제1구리칼코젠화합물일 수 있으며, 제2칼코젠화합물은 제1구리칼코젠화합물보다 낮은 용점을 갖는 제2구리칼코젠화합물일 수 있다. 제1구리칼코젠화합물 및 제2구리칼코젠화합물은 각각 결정상일 수 있으며, 제1구리칼코젠화합물과 제2구리칼코젠화합물은 서로 상이한 결정상을 가질 수 있으며, 제1구리칼코젠화합물과 제2구리칼코젠화합물은 상이한 결정상에 의해 서로 다른 용점을 가질 수 있다.
- [0038] 본 발명의 일 실시예에 따른 잉크에 있어, 제1칼코젠화합물은 Cu<sub>2</sub>Se를 포함할 수 있으며, 제2칼코젠화합물은 CuSe, CuSe<sub>2</sub> 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다.
- [0039] 본 발명의 일 실시예에 따른 잉크에 있어, 잉크는 제2칼코젠화합물 100 중량부에 대해 제1칼코젠화합물 10 내지 900 중량부를 함유할 수 있다. 제1칼코젠화합물 대비 제2칼코젠화합물의 중량비가 상술한 범위를 벗어나는 경우, 제2칼코젠화합물의 저용점에 의한 저온 반응성 및 막질 저하가 발생할 위험이 있으며, 칼코젠 원소의 손실이 발생할 위험이 있다. 구체적으로, 복합입자는 제2칼코젠화합물 100 중량부에 대해 제1칼코젠화합물 100 내

지 900 중량부, 보다 구체적으로 제2칼코젠화합물 100 중량부에 대해 제1칼코젠화합물 200 내지 600 중량부를 함유할 수 있다.

- [0040] 본 발명의 일 실시예에 따른 잉크에 있어, 잉크에 함유되는 제1칼코젠화합물 및 제2칼코젠화합물을 포함하는 칼코젠화합물(11족 금속의 칼코젠화합물)은 11족 금속 전구체를 함유하는 제1용액과 트리옥틸포스핀, 트리옥틸포스핀옥사이드, 산 또는 이들의 혼합물인 계면활성제 및 칼코젠 전구체를 함유하는 제2용액을 제조한 후, 160 내지 240℃의 온도의 제2용액에 제1용액을 투입함으로써 제조된 칼코젠화합물일 수 있다.
- [0041] 상술한 칼코젠화합물의 제조방법을 통해, 제1칼코젠화합물과 제2칼코젠화합물이 서로 균질하게 응집된 복합입자의 형태로 11족 금속의 칼코젠화합물이 제조될 수 있으며, 550℃이하의 저온 열처리에 의해 12족 내지 14족에서 하나 이상 선택된 원소의 칼코젠화합물인 제3칼코젠화합물과 반응하여 안정적 조성을 가지며, 단일상의 다원 칼코젠화합물의 치밀막이 형성되는 칼코젠화합물 나노입자가 제조될 수 있다.
- [0042] 상술한 칼코젠화합물의 제조방법에 있어, 합성되는 칼코젠화합물에서의 제1칼코젠화합물과 제2칼코젠화합물의 상대적인 비는 트리옥틸포스핀, 트리옥틸포스핀옥사이드, 산 또는 이들의 혼합물을 계면활성제로 사용함과 동시에 제1용액이 투입되는 제2용액의 온도에 의해 제어될 수 있으며, 제2용액의 온도를 160 내지 240℃의 온도로 제어함으로써, 제2용액의 온도를 160 내지 240℃의 온도로 제어함으로써, 제2칼코젠화합물 : 제1칼코젠화합물의 중량비가 100(제2칼코젠화합물) : 10 내지 900(제1칼코젠화합물), 구체적으로 100(제2칼코젠화합물) : 100 내지 900(제1칼코젠화합물), 보다 구체적으로 100(제2칼코젠화합물) : 200 내지 600(제1칼코젠화합물)인 칼코젠화합물 입자(복합 입자)가 제조될 수 있다. 계면활성제의 비율은 11족 금속 전구체 대비 0.1 내지 30 배의 물비율이 바람직하다.
- [0043] 상술한 칼코젠화합물의 제조방법에 있어, 11족 금속 전구체는 구리 전구체를 포함할 수 있으며, 구리 전구체는 구리의 염화물, 질산염, 황산염, 아세트산염, 인산염, 규산염 및 염산염에서 하나 또는 둘 이상 선택된 것일 수 있다.
- [0044] 상술한 칼코젠화합물의 제조방법에 있어, 계면활성제로 사용되는 산은 포화 또는 불포화 산일 수 있으며, 탄소수가 6 ~ 30인 직쇄형, 분지형 및 환형 중에서 하나 또는 둘 이상을 선택된 것일 수 있다. 실질적인 일 예로, 올레산, 리신올레산, 스테아릭산, 히아드록시스테아릭산, 리놀레산, 아미노데카노익산, 하이드록시 데카노익산, 라우르산, 데케노익산, 운데케노익산, 팔리트올레산, 헥실테카노익산, 하이드록시팔미틱산, 하이드록시미리스트산, 하이드록시데카노익산, 팔미트올레산 및 미스리스올레산으로부터 하나 또는 둘 이상 선택된 산을 포함할 수 있다.
- [0045] 상술한 칼코젠화합물의 제조방법에 있어, 제1용액의 용매는 아민계 용매일 수 있으며, 아민계 용매는 포화 또는 불포화 산을 포함할 수 있으며, 탄소수가 6 ~ 30인 직쇄형, 분지형 및 환형 중에서 하나 또는 둘 이상을 선택된 것일 수 있다. 실질적인 일 예로, 아민계 용매는 디에틸아민(diethyl amine), 트리에틸아민(triethylamine), 1,3-프로판디아민(1,3-propane diamine), 1,4-부탄디아민(1,4-butane diamine), 1,5-펜탄디아민(1,5-pentane diamine), 1,6-헥산디아민(1,6-hexane diamine), 1,7-헵탄디아민(1,7-heptane diamine), 1,8-옥탄디아민(octane diamine)을 포함하는 디에틸렌디아민(diethylene diamine), 디에틸렌트리아민(diethylene triamine), 톨루엔 디아민(toluen diamine), m-페닐렌디아민(m-phenylenediamine), 디페닐메탄 디아민(diphenyl methane diamine), 헥사메틸렌 디아민(hexamethylene diamine), 트리에틸렌테트라아민(triethylene tetramine), 테트라에틸렌펜타아민(tetraethylenepentamine), 헥사메틸렌테트라아민(hexamethylene tetramine), 에탄올 아민(ethanolamine), 다이에탄올 아민(diethanolamine), 트리에탄올아민(triethanolamine) 및 올레일아민(oleylamine)으로부터 하나 또는 둘 이상 선택되는 용매를 포함할 수 있다.
- [0046] 상술한 칼코젠화합물의 제조방법에 있어, 제1용액에 함유된 11족 금속 전구체의 물농도는 0.01 내지 10M일 수 있으며, 제2용액에 투입되는 제1용액은, 투입시 100 내지 200℃로 가온된 상태일 수 있다.
- [0047] 상술한 칼코젠화합물의 제조방법에 있어, 칼코젠 전구체는 황(S) 및/또는 셀레늄(Se) 전구체를 포함할 수 있으며, 칼코젠 전구체는 황(S) 및/또는 셀레늄(Se) 분말을 포함할 수 있다.
- [0048] 상술한 칼코젠화합물의 제조방법에 있어, 제2용액의 용매는 제1용액의 용매와 서로 독립적으로, 아민계 용매일 수 있으며, 아민계 용매는 포화 또는 불포화 아민을 포함할 수 있으며, 탄소수가 6 ~ 30인 직쇄형, 분지형 및 환형 중에서 하나 또는 둘 이상을 선택된 것일 수 있다. 실질적인 일 예로, 아민계 용매는 디에틸아민(diethyl amine), 트리에틸아민(triethylamine), 1,3-프로판디아민(1,3-propane diamine), 1,4-부탄디아민(1,4-butane diamine), 1,5-펜탄디아민(1,5-pentane diamine), 1,6-헥산디아민(1,6-hexane diamine), 1,7-헵탄디아민(1,7-



heptane diamine), 1,8-옥탄디아민(octane diamine)을 포함하는 디에틸렌디아민(diethylene diamine), 디에틸렌트리아민(diethylene triamine), 톨루엔 디아민(toluene diamine), m-페닐렌디아민(m-phenylenediamine), 디페닐메탄 디아민(diphenyl methane diamine), 헥사메틸렌 디아민(hexamethylene diamine), 트리에틸렌테트라아민(triethylene tetramine), 테트라에틸렌펜타아민(tetraethylenepentamine), 헥사메틸렌테트라아민(hexamethylene tetramine), 에탄올 아민(ethanolamine), 다이에탄올 아민(diethanolamine), 트리에탄올아민(triethanolamine) 및 올레일아민(oleylamine)으로부터 하나 또는 둘 이상 선택되는 용매를 포함할 수 있다.

- [0049] 상술한 칼코젠화합물의 제조방법에 있어, 제2용액에 함유된 칼코젠 전구체의 몰농도는 0.01 내지 10M일 수 있으며, 제1용액과 제2용액은 11족 금속 전구체 : 칼코젠 전구체의 몰비가 1 : 0.8 내지 1.2, 구체적으로 1 : 0.9 내지 1.1이 되도록 혼합될 수 있다.
- [0050] 상술한 칼코젠화합물의 제조방법에 있어, 트리옥틸포스핀, 트리옥틸포스핀옥사이드, 산 또는 이들의 혼합물인 계면활성제는 제2용액에 칼코젠 전구체와 함께 함유되며, 제2용액에 함유되는 계면활성제는 11족 금속 전구체 대비 0.1 내지 30 배의 몰비율이 되도록 첨가될 수 있다.
- [0051] 상술한 칼코젠화합물의 제조방법에 있어, 트리옥틸포스핀, 트리옥틸포스핀옥사이드, 산 또는 이들의 혼합물인 계면활성제와 함께 칼코젠 전구체를 함유하는 제2용액을 160 내지 240℃로 가열하고, 제2용액이 160 내지 240℃로 가열된 상태에서 100 내지 200℃로 가열된 제1용액을 제2용액에 순간적으로 주입한 후 30분 내지 2시간동안 제2용액의 온도를 유지(160 내지 240℃로)하여 칼코젠화합물을 제조할 수 있다.
- [0052] 본 발명의 일 실시예에 따른 잉크에 있어, 12족 내지 14족에서 하나 또는 둘 이상 선택된 원소의 칼코젠화합물인 제3칼코젠화합물은 13족에서 하나 또는 둘 이상 선택된 원소의 칼코젠화합물 및/또는 12족 및 14족 각각에서 하나 또는 둘 이상 선택된 원소의 칼코젠화합물을 포함할 수 있다.
- [0053] 12족은 아연(Zn)을 포함할 수 있으며, 14족은 주석(Sn)을 포함할 수 있으며, 13족은 인듐(In) 및 갈륨(Ga)에서 하나 또는 둘 이상 선택된 원소를 포함할 수 있다.
- [0054] 상세하게, 잉크에 함유되는 제3칼코젠화합물은 구리를 제외한 제조하고자 하는 광활성층을 구성하는 원소들을 모두 함유하는 칼코젠화합물 입자일 수 있다.
- [0055] 일 예로, 제조하고자 하는 광활성층이 CI(S,Se)(Cu-In-(S,Se))인 경우, 제3칼코젠화합물은 In을 함유하는 칼코젠화합물 입자일 수 있다. 실질적인 일 예로, In을 함유하는 칼코젠화합물 입자는 In-Se 화합물 입자, In-S 화합물 입자 또는 In-Se-S 화합물 입자일 수 있다.
- [0056] 일 예로, 제조하고자 하는 광활성층이 CIG(S,Se)(Cu-In-Ga-(S,Se))인 경우, 제3칼코젠화합물은 In-Ga을 함유하는 칼코젠화합물 입자일 수 있다. 실질적인 일 예로, In-Ga을 함유하는 칼코젠화합물 입자는 In-Ga-Se 화합물 입자, In-Ga-S 화합물 입자 또는 In-Ga-Se-S 화합물 입자일 수 있다.
- [0057] 일 예로, 제조하고자 하는 광활성층이 CZT(S,Se)(Cu-Zn-Sn-(S,Se))인 경우, 제3칼코젠화합물은 Zn 및 Sn을 함유하는 칼코젠화합물 입자일 수 있다. 실질적인 일 예로, Zn 및 Sn을 함유하는 칼코젠화합물 입자는 Sn-Se 화합물 입자, Sn-S 화합물 입자 및 Sn-Se-S 화합물 입자에서 하나 이상 선택된 입자 및 Zn-S 화합물 입자, Zn-Se 화합물 입자 및 Zn-Se-S 화합물 입자에서 하나 이상 선택된 입자의 혼합 입자일 수 있다.
- [0058] 실질적인 일 예로, 제3칼코젠화합물은  $(In_xGa_{1-x})_4(S_ySe_{1-y})_3$ ,  $(In_xGa_{1-x})(S_ySe_{1-y})$ ,  $(In_xGa_{1-x})_6(S_ySe_{1-y})_7$ ,  $(In_xGa_{1-x})_9(S_ySe_{1-y})_{11}$ ,  $(In_xGa_{1-x})_2(S_ySe_{1-y})_3$  및  $(In_xGa_{1-x})_5(S_ySe_{1-y})_7$ 에서 하나 또는 둘 이상 선택된 입자를 포함할 수 있다. 이때, 제3칼코젠화합물 입자에서, x는 각각  $0 \leq x \leq 1$ 인 실수, y는 각각  $0 \leq y \leq 1$ 인 실수일 수 있다. 실질적인 일 예로, 제3칼코젠화합물은  $Sn(S_ySe_{1-y})$ ,  $Sn_2(S_ySe_{1-y})_3$  및  $Sn(S_ySe_{1-y})_2$ 에서 하나 또는 둘 이상 선택된 입자 및  $Zn(S_ySe_{1-y})$  입자의 혼합물을 포함할 수 있다. 이때, 제3칼코젠화합물 입자에서, y는 각각  $0 \leq y \leq 1$ 인 실수이다.
- [0059] 보다 실질적인 일 예로, 제3칼코젠화합물은  $In_2Se_3$ ,  $Ga_2S_3$ , ZnS 및 SnS에서 하나 또는 둘 이상 선택된 입자를 포함할 수 있다.
- [0060] 본 발명의 일 실시예에 따른 잉크에 있어, 제3칼코젠화합물 입자는 저온 반응성 측면에서 나노 입자일 수 있으며, 제3칼코젠화합물 나노입자의 평균 입자 크기는 5 내지 200nm일 수 있다.
- [0061] 본 발명의 일 실시예에 따른 잉크에 있어, 제3칼코젠화합물 입자는 비정질상의 입자일 수 있으며, 이를 통해 공

정허용 온도 이내의 저온에서 구리 나노입자와 반응하여, 보다 빠르고 균일하게 단일상의 다원칼코젠화합물이 제조될 수 있다.

- [0062] 본 발명의 일 실시예에 따른 태양전지 광활성층의 제조방법에 있어, 제조하고자 하는 광활성층이 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)인 경우, 제3칼코젠화합물에 함유된 12족 내지 14족에서 하나 또는 둘 이상 선택된 원소 : 제1칼코젠화합물 및 제2칼코젠화합물에 함유된 11족 금속의 몰비는 1 : 0.7 내지 1.2일 수 있다. 즉, 제3칼코젠화합물에 함유된 12 내지 14족의 원소 : 칼코젠화합물(제1 및 제2칼코젠화합물)에 함유되는 11족 금속의 몰비는 1 : 0.7 내지 1.2일 수 있다.
- [0063] 본 발명의 일 실시예에 따른 잉크는 입자상을 분산시키는 용매를 더 함유할 수 있다.
- [0064] 잉크에 함유되는 용매는 입자상을 함유하며 도포 공정이 수행되는 통상의 잉크 조성물에 사용되는 용매이면 족하다. 일 예로, 용매는 무극성 용매, 폴리에틸렌 용매, 아민계 용매, 포스핀계 용매, 알코올계 용매 및 극성 용매 중 하나 또는 둘 이상 선택되는 용매를 함유할 수 있다.
- [0065] 실질적인 일 예로, 폴리에틸렌 용매는 디에틸렌글리콜(diethylene glycol), 디에틸렌글리콜 에틸이서(diethylene glycol ethyl ether), 디에틸렌글리콜 부틸이서(diethylene glycol buthyl ether), 트리에틸렌글리콜(triethylene glycol), 폴리에틸렌 글리콜(poly(ethylene glycol), Mw: 200-100,000), 폴리에틸렌 글리콜 다이아크릴레이트(poly(ethylene glycol) diacrylate), 폴리에틸렌 글리콜 다이벤조네이트(poly(ethylene glycol) dibenzoate), 디프로필렌글리콜(dipropylene glycol), 트리프로필렌글리콜(dipropylene glycol) 및 글리세롤(glycerol)로부터 하나 또는 둘 이상 선택되는 용매를 포함할 수 있다.
- [0066] 실질적인 일 예로, 아민계열 용매는 디에틸아민(diethyl amine), 트리에틸아민(triethylamine), 1,3-프로판디아민(1,3-propane diamine), 1,4-부탄디아민(1,4-butane diamine), 1,5-펜탄디아민(1,5-pentane diamine), 1,6-헥산디아민(1,6-hexane diamine), 1,7-헵탄디아민(1,7-heptane diamine), 1,8-옥탄디아민(octane diamine)을 포함하는 디에틸렌디아민(diethylene diamine), 디에틸렌트리아민(diethylene triamine), 톨루엔 디아민(toluene diamine), m-페닐렌디아민(m-phenylenediamine), 디페닐메탄 디아민(diphenyl methane diamine), 헥사메틸렌 디아민(hexamethylene diamine), 트리에틸렌테트라아민(triethylene tetramine), 테트라에틸렌펜타아민(tetraethylenepentamine), 헥사메틸렌테트라아민(hexamethylene tetramine), 에탄올 아민(ethanolamine), 다이에탄올 아민(diethanolamine) 및 트리에탄올아민(triethanolamine)으로부터 하나 또는 둘 이상 선택되는 용매를 포함할 수 있다.
- [0067] 실질적인 일 예로, 포스핀계 용매는 트리옥틸포스핀(trioctylphosphine) 및 트리옥틸포스핀옥사이드(trioctylphosphineoxide), 산 으로부터 하나 또는 둘 이상 선택되는 용매를 포함할 수 있다.
- [0068] 실질적인 일 예로, 알코올계 용매는 메틸 셀로솔브(Methyl Cellosolve), 에틸 셀로솔브(Ethyl Cellosolve), 부틸 셀로솔브(Butyl Cellosolve) 및 1 내지 8의 탄소수를 가지는 알코올(Alcohol)로부터 하나 또는 둘 이상 선택되는 용매를 포함할 수 있다.
- [0069] 실질적인 일 예로, 무극성 용매는 톨루엔(toluene), 클로로폼(chloroform), 클로로벤젠(chlorobenzene), 디클로로벤젠(dichlorobenzene), 애니솔(anisole), 자일렌(xylene) 및 6 내지 14의 탄소수를 가지는 탄화수소계 용매로부터 하나 또는 둘 이상 선택되는 용매를 포함할 수 있다.
- [0070] 실질적인 일 예로, 극성 용매는 폼아마이드(formamide), 다이폼아마이드(diformamide), 아세토나이트릴(acetonitrile), 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran), 다이메틸설폭사이드(dimethylsulfoxide), 아세톤(acetone),  $\alpha$ -터피네올(Terpineol),  $\beta$ -터피네올, 다이하이드로 터피네올(Dihydro-terpineol) 및 물로부터 하나 또는 둘 이상 선택되는 용매를 포함할 수 있다.
- [0071] 본 발명의 일 실시예에 따른 잉크는 분산제 및 유기 바인더를 더 함유할 수 있다.
- [0072] 분산제 및 유기 바인더는 입자상을 함유하며 도포 공정이 수행되는 통상의 잉크 조성물에 사용되는 분산제 및 유기 바인더이면 족하다.
- [0073] 일 예로, 분산제는 지방산염(비누),  $\alpha$ -솔포지방산 에스테르염(MES), 알킬벤젠술포산염(ABS), 직쇄(直鎖) 알킬벤젠 술포산염(LAS), 알킬황산염(AS), 알킬에테르황산에스테르염(AES) 및 알킬황산트리에탄올을 포함하는 저분자 음이온성(anionic) 화합물; 지방산 에탄올 아마이드, 폴리옥시에틸렌알킬에테르(AE), 폴리옥시에틸렌알킬페닐에테르(APE), 솔비톨 및 솔비탄을 포함하는 저분자 비(非)이온계 화합물; 알킬트리메틸암모늄염, 디알킬디메틸

암모늄클로라이드 및 알킬피리디늄클로라이드를 포함하는 저분자 양이온성(cationic) 화합물; 알킬카르복실베타인, 술포베타인 및 레시틴을 포함하는 저분자 양성계 화합물; 나프탈렌술포산염의 포르말린 축합물, 폴리스티렌 술포산염, 폴리아크릴산염, 비닐화합물과 카르복실산계 단량체의 공중합체염, 카르복시메틸셀룰로오스 및 폴리비닐알콜을 포함하는 고분자 수계 분산제; 폴리아크릴산 부분 알킬 에스테르 및 폴리알킬렌폴리아민을 포함하는 고분자 비수계 분산제; 및 폴리에틸렌이민 및 아미노알킬메타크릴레이트 공중합체를 포함하는 고분자 양이온계 분산제;에서 하나 또는 둘 이상 선택된 물질을 포함할 수 있다.

[0074] 비 한정적인 일 예로, 분산제는 상용제품일 수 있으며, 구체적인 일 예로, EFKA4008, EFKA4009, EFKA4010, EFKA4015, EFKA4046, EFKA4047, EFKA4060, EFKA4080, EFKA7462, EFKA4020, EFKA4050, EFKA4055, EFKA4400, EFKA4401, EFKA4402, EFKA4403, EFKA4300, EFKA4330, EFKA4340, EFKA6220, EFKA6225, EFKA6700, EFKA6780, EFKA6782, EFKA8503(EFKA ADDITIVES B. V. 제품), TEXAPHOR-UV21, TEXAPHOR-UV61(코그니스 재팬 가부시기가이샤 제품), DisperBYK101, DisperBYK102, DisperBYK106, DisperBYK108, DisperBYK111, DisperBYK116, DisperBYK130, DisperBYK140, DisperBYK142, DisperBYK145, DisperBYK161, DisperBYK162, DisperBYK163, DisperBYK164, DisperBYK166, DisperBYK167, DisperBYK168, DisperBYK170, DisperBYK171, DisperBYK174, DisperBYK180, DisperBYK182, DisperBYK192, DisperBYK193, DisperBYK2000, DisperBYK2001, DisperBYK2020, DisperBYK2025, DisperBYK2050, DisperBYK2070, DisperBYK2155, DisperBYK2164, BYK220S, BYK300, BYK306, BYK320, BYK322, BYK325, BYK330, BYK340, BYK350, BYK377, BYK378, BYK380N, BYK410, BYK425, BYK430(빅케미 재팬 가부시기가이샤 제품), FTX-207S, FTX-212P, FTX-220P, FTX-220S, FTX-228P, FTX-710LL, FTX-750LL, 프터전트(ftergent) 212P, 프터전트220P, 프터전트222F, 프터전트228P, 프터전트245F, 프터전트245P, 프터전트250, 프터전트251, 프터전트710FM, 프터전트730FM, 프터전트730LL, 프터전트730LS, 프터전트750DM, 프터전트750FM(가부시기가이샤 네오스 제품), 메가팩(MEGAFACE)F-477, 메가팩480SF 또는 메가팩F-482(DIC 가부시기가이샤 제품)을 사용할 수 있다.

[0075] 일 예로, 유기 바인더는 폴리비닐 알콜(PVA), 폴리비닐 부티랄(PVB), 폴리비닐 피롤리돈(PVP), 폴리불화 비닐리덴(PVDF), 자기 가교성 아크릴수지 에멀전, 하이드록시 에틸 셀룰로스(HEC), 카르복시메틸셀룰로스(CMC), 스티렌 부타디엔 고무(SBR), C1-10 알킬(메타)아크릴레이트와 불포화 카르복실산의 공중합체, 니트로셀룰로오스(nitrocellulose), 젤라틴(gelatine), 폴리비닐부티랄(polyvinylbutyral), 틴소톤(Thixoton), 스타치(starch), 폴리에테르-폴리올, 아민기가 말단처리되어 있는 폴리스티렌(PS-NH<sub>2</sub>), 하이드록시셀룰로오스, 메틸셀룰로오스, 니트로셀룰로오스, 에틸셀룰로오스, 에틸 하이드록시에틸 셀룰로오스(ethylhydroxyethylcellulose), 폴리에틸렌 옥사이드, 폴리우레탄, 카르복실기를 포함하는 수지, 페놀성 수지, 에틸셀룰로오스와 페놀성 수지의 혼합물, 에스터 중합체, 메타크릴레이트 중합체, 에틸렌성 불포화기를 갖는 공중합체, 에틸셀룰로스계, 아크릴레이트계 및 에폭시수지계에서 하나 또는 둘 이상 선택되는 물질을 포함할 수 있다.

[0076] 본 발명의 일 실시예에 따른 잉크는 제1칼코젠화합물 및 제2칼코젠화합물을 포함하는 입자상 100 중량부에 대해 200 내지 900 중량부의 용매를 함유할 수 있다.

[0077] 본 발명의 일 실시예에 따른 잉크에 있어, 분산제 및 유기 바인더를 더 함유하는 경우, 제1칼코젠화합물 및 제2칼코젠화합물을 포함하는 입자상 100 중량부에 대해 0.5 내지 10 중량부의 분산제 및 0.5 내지 10 중량부의 유기 바인더를 함유할 수 있다.

[0078] 상술한 일 실시예에 따른 제1칼코젠화합물 및 제2칼코젠화합물을 포함하는 입자상을 기준으로 한 용매, 선택적으로 분산제 및 유기 바인더의 함량은 도포 공정이 원활히 수행되면서도 막의 형상을 유지하는 기계적 강도, 잉크가 도포되는 기관과의 접착력, 건조 및 열처리시 분해되어 제거되는 유기물에 의한 막질 저하를 방지할 수 있는 함량이다.

[0079] 이하, 상술한 잉크를 이용한 태양전지 광활성층의 제조방법을 상술한다.

[0080] 본 발명에 따른 태양전지 광활성층의 제조방법은 a) 11족 금속의 제1칼코젠화합물 및 고용점 제1칼코젠화합물보다 낮은 용점을 갖는 11족 금속의 제2칼코젠화합물이 단일한 입자 내에 혼재된 복합 입자 및 12족 내지 14족에서 하나 또는 둘 이상 선택된 원소의 제3칼코젠화합물을 함유하는 상술한 잉크를 기관에 도포하여 도포막을 형성하는 단계; 및 b) 상기 도포막을 열처리하여 11족 금속 및 12족 내지 14족에서 하나 또는 둘 이상 선택된 원소의 다원 칼코젠화합물 막을 제조하는 단계를 포함한다.

[0081] 통상적인 화합물 반도체(CIG(S,Se)) 또는 CZT(S,Se)) 기반 광활성층은 다원화합물이기 때문에 제조공정이 매우

까다롭다. 물리적인 박막 제조방법으로는 진공증발법(Evaporation), 스퍼터링-셀렌화법(Sputtering + Selenization), 화학적인 박막 제조방법으로는 전착법(Electrodeposition)이 있고, 각 방법에 있어서 원료의 종류에 따라 다양한 제조방법이 사용되고 있다.

- [0082] 그러나, 본 발명의 제조방법은 고가이며 취급이 어려운 기상의 유기 금속화합물 또는 고가의 진공 장비를 사용하지 않으며, 다층 증착과 같이 고도의 복잡한 공정이 불필요하다. 즉, 본 발명의 제조방법은 용접이 서로 상이한 11족 금속의 칼코젠화합물의 복합 입자(제1칼코젠화합물 및 제2칼코젠화합물)와 제조하고자 하는 광활성층을 구성하는 제3칼코젠화합물을 함유하는 잉크를 도포하고, 도포막을 저온 열처리하는 극히 간단하고 안전하며 용이한 공정을 통해 양질의 다원 칼코젠화합물(광활성층)을 제조할 수 있다.
- [0083] 또한, 본 발명의 제조방법은 상술한 잉크를 이용하여 광활성층을 제조함으로써, 550℃ 이하의 공정허용 온도보다 낮은 온도에서 단일상의 다원 칼코젠 화합물로 이루어진 광활성층을 제조할 수 있으며, 균일도가 우수하고 치밀한 미세 구조를 갖는 광활성층을 제조할 수 있는 장점이 있다.
- [0084] 본 발명의 일 실시예에 따른 태양전지 광활성층의 제조방법에 있어, 잉크가 도포되는 기판은 태양전지 분야에서 통상적으로 사용되는 부도체 기체에, 태양전지 분야에서 통상적으로 사용되는 후면 전극이 적층된, 적층 기판을 포함할 수 있다. 부도체 기판의 일 예로, 유리기판, 소다석회유리기판(soda-lime glass), 세라믹기판 또는 반도체기판을 들 수 있다. 부도체 기판에 형성된 후면 전극의 일 예로, 몰리브덴(Mo) 층을 들 수 있다.
- [0085] 본 발명의 일 실시예에 따른 태양전지 광활성층의 제조방법에 있어, 잉크의 도포는 스핀코팅, 바코팅, 딥코팅, 드랍 캐스팅, 잉크젯 프린팅(ink-jet printing), 미세 접촉 프린팅(micro-contact printing), 임프린팅(imprinting), 그라비아 프린팅(gravure printing), 그라비아-오프셋 프린팅(gravure-offset printing), 플렉소프린팅(Flexography printing) 및 스크린 프린팅(screen printing)에서 하나 또는 둘 이상 선택된 방법으로 수행될 수 있다.
- [0086] 본 발명의 일 실시예에 따른 태양전지 광활성층의 제조방법에 있어, a) 단계 후 및 b) 단계 전, 도포막을 건조하는 단계가 더 수행될 수 있다. 건조단계는 도포막에 함유된 액상을 휘발 제거하기 위한 것으로, 잉크의 도포에 의한 막(film)을 형성하는 분야에서 통상적으로 사용하는 건조 방법이면 사용 가능하다. 비한정적인 일 예로, 도포막의 건조는 공기중 60 내지 90℃에서 수행될 수 있다.
- [0087] 본 발명의 일 실시예에 따른 태양전지 광활성층의 제조방법에 있어, 기판상 잉크가 도포되어 형성된 도포막의 열처리는 400 내지 550℃, 바람직하게, 500 내지 530℃에서 수행될 수 있다.
- [0088] 본 발명의 일 실시예에 따른 태양전지 광활성층의 제조방법에 있어, 도포된 도포막의 열처리에 의해, 막의 치밀화, 결정성장 및 단일한 다원 칼코젠화합물로의 상전이가 이루어진다. 즉, 도포막의 열처리에 의해 11족 금속을 함유하는 제1 및 제2칼코젠화합물과 11족 금속을 제외한 제조하고자 하는 광활성층을 구성하는 원소들을 함유하는 칼코젠화합물간의 반응에 의해, 목적하는 다원 칼코젠화합물의 단일상으로 상전이가 이루어진다.
- [0089] 상술한 바와 같이, 상전이에 의해 순수한 단일한 상(phase)의 다원 칼코젠화합물이 형성되면서, 550℃ 이하의 극히 낮은 열처리 온도에서도 극히 치밀하고 균질한 광활성층이 제조될 수 있다.
- [0090] 본 발명에 따른 제조방법에 있어, 도포막의 열처리는 칼코젠 분위기에서 수행될 수 있다. 칼코젠 분위기는 황(S), 셀레늄(Se) 또는 이들의 혼합 기체가 존재하는 분위기를 포함한다.
- [0091] 상세하게, 도포막의 열처리는 칼코젠 함유 기체를 공급하거나, 칼코젠 분말을 도포막과 함께 열처리하여 칼코젠 분말을 칼코젠 기체의 소스(source)로 사용할 수 있다.
- [0092] 보다 상세하게, 도포막의 열처리는 칼코젠 분위기는 황(S), 셀레늄(Se) 또는 이들의 혼합 기체가 존재하는 분위기를 포함하며, 칼코젠 기체 분위기는 H<sub>2</sub>S 또는 H<sub>2</sub>Se와 같이 칼코젠 원소(S, Se)를 함유하는 기체의 공급하거나, 칼코젠 원소(S, Se)를 휘발시킨 후 공급하거나, 또는 칼코젠 원소의 분말상인 칼코젠 분말을 도포막과 함께 열처리하여, 칼코젠 분말을 칼코젠 기체의 소스(source)로 사용하여 형성될 수 있다.
- [0093] 실질적인 일 예로, 칼코젠 기체를 공급하는 경우 5 내지 300 sccm의 유량으로 H<sub>2</sub>S, H<sub>2</sub>Se, 칼코젠 원소(S, Se) 증기 또는, 이들의 혼합 가스를 포함하는 칼코젠 함유 가스를 공급할 수 있다.
- [0094] 실질적인 일 예로, 도포막의 열처리가 이루어지는 챔버 내에서, S분말, Se분말 또는 이들의 혼합분말을 포함하는 칼코젠 분말 자체를 기화시켜 칼코젠 분위기를 조성하는 경우, 칼코젠 분말이 가열되는 온도는 열처리되는 도포막의 온도와 동일할 수 있으며, 서로 상이할 수 있다.

- [0095] 상세하게, 칼코젠 분말을 칼코젠 기체 소스로 이용하는 경우, 칼코젠 분말은 80 내지 250 °C로 가열될 수 있다.
- [0096] 칼코젠 분말을 셀코젠 기체 소스로 이용하는 경우, 열처리 장치 내 칼코젠 분말은 도포막이 위치하는 영역과 상이한 영역에 놓일 수 있다. 이때, 열처리는 유체의 유동이 가능한 단일한 열처리 공간 내에 서로 독립적으로 둘 이상의 유니폼 존을 형성할 수 있도록 발열체 및 컨트롤러가 구비된 장치를 이용하여 수행될 수 있으며, 단일한 유니폼 존을 형성하는 통상의 열처리 장치 내에서 칼코젠 분말이 놓이는 위치를 조절하여 칼코젠 분말의 가열 온도가 조절될 수 있다.
- [0097] 도포막의 열처리는 어떠한 압력에서 수행되어도 무방하나, 비 한정적인 일 예로, 진공 내지 대기압에서 열처리가 수행될 수 있다.
- [0098] 본 발명의 일 실시예에 따른 태양전지 광활성층의 제조방법에 있어, 다원 칼코젠화합물은  $CuIn_xGa_{1-x}Se_yS_{1-y}$ 일( $0 \leq x \leq 1$ 인 실수,  $0 \leq y \leq 1$ 인 실수)를 포함할 수 있으며,  $Cu_2Zn_mSn_{2-m}(Se_nS_{1-n})_4$ ( $0 \leq m \leq 2$ 인 실수,  $0 \leq n \leq 1$ 인 실수)를 포함할 수 있다.
- [0099] 일 예로,  $Cu_2Se$ 의 제1칼코젠화합물 및  $CuSe$ 의 제2칼코젠화합물이 단일한 입자에 혼재된 복합입자와  $In_2Se_3$  칼코젠화합물 입자를 함유하는 잉크를 이용하여  $CuInSe_2$ 인 단일상의 다원 칼코젠화합물을 제조할 수 있다.
- [0100] 일 예로,  $Cu_2Se$ 의 제1칼코젠화합물 및  $CuSe$ 의 제2칼코젠화합물이 단일한 입자에 혼재된 복합입자와  $In_2Se_3$  칼코젠화합물 입자 및  $Ga_2S_3$  칼코젠화합물 입자의 혼합입자인 제3칼코젠화합물 입자를 함유하는 잉크를 이용하여  $CuIn_xGa_{1-x}Se_yS_{1-y}$ 일( $0 \leq x \leq 1$ 인 실수,  $0 \leq y \leq 1$ 인 실수)인 단일상의 다원 칼코젠화합물을 제조할 수 있다. 이때, 잉크에 함유되는 In 및 Ga(칼코젠화합물 입자의 In 및 Ga) : Cu(구리 입자의 Cu)의 몰비는 1 : 0.7 내지 1.2일 수 있으며, In : Ga의 몰비는 제조하고자 하는 다원 칼코젠화합물의 In : Ga의 몰비( $x:1-x$ )에 따를 수 있다.
- [0101] 일 예로,  $Cu_2Se$ 의 제1칼코젠화합물 및  $CuSe$ 의 제2칼코젠화합물이 단일한 입자에 혼재된 복합입자와  $ZnS_ySe_{1-y}$  칼코젠화합물 입자( $y$ 는  $0 \leq y \leq 1$ 인 실수) 및  $SnS_ySe_{1-y}$  칼코젠화합물 입자( $y$ 는  $0 \leq y \leq 1$ 인 실수)의 혼합입자인 제3칼코젠화합물 입자를 함유하는 잉크를 이용하여  $Cu_2Zn_mSn_{2-m}(Se_nS_{1-n})_4$ ( $0 \leq m \leq 2$ 인 실수,  $0 \leq n \leq 1$ 인 실수)인 단일상의 다원 칼코젠화합물을 제조할 수 있다. 이때, 잉크에 함유되는 Zn 및 Sn(칼코젠화합물 입자의 Zn 및 Sn) : Cu(구리 입자의 Cu)의 몰비는 1 : 0.7 내지 1.2일 수 있으며, Zn : Sn의 몰비는 제조하고자 하는 다원 칼코젠화합물의 Zn : Sn의 몰비( $m:2-m$ )에 따를 수 있다.
- [0102] 본 발명은 상술한 제조방법으로 제조된 광활성층을 포함한다.
- [0103] 본 발명은 상술한 제조방법으로 제조된 광활성층이 구비된 태양전지를 포함한다.
- [0104] 본 발명의 일 실시예에 따른 태양전지는 기판(하부전극이 형성된 기판) 상부에 형성된 상술한 광활성층; 광활성층 상부에 형성된 버퍼층; 버퍼층 상부에 형성된 윈도우층; 상기 윈도우층 상부에 형성된 그리드 전극;을 포함할 수 있다.
- [0105] 버퍼층은 제1도전형 반도체(일 예로, CIGS의 경우 p-type)인 광활성층과 제2도전형 반도체인 윈도우층(일 예로, ZnO 박막의 경우, n-type)간의 p-n 접합시, 두 층간의 격차 상수 및 밴드갭 에너지를 완화시키기 위해, 통상적인 화합물 반도체 기반 태양전지에서 사용되는 버퍼층이면 사용가능하다. 일 예로, 버퍼층은 CdS 박막일 수 있다.
- [0106] 윈도우층은 광활성층과 상보적인 반도체 특성을 갖는 층으로, 광활성층과 p-n 접합을 이룰 수 있는 통상적인 화합물 반도체 기반 태양전지에서 사용되는 윈도우층이면 사용가능하다. 일 예로, 윈도우층은 ZnO 박막일 수 있다.
- [0107] 그리드전극은 태양전지 표면에서의 전류를 수집하기 위한 것으로, 핑거전극 및 버스바 전극을 포함할 수 있으며, 통상적인 화합물 반도체 기반 태양전지에서 사용되는 전면 전극 구조 및 물질이면 사용가능하다. 일 예로, 그리드 전극은 어골 구조를 가질 수 있으며, Al 또는 Ni/Al 재질일 수 있다.
- [0108] 본 발명의 일 실시예에 따른 태양전지는 그리드 전극 상부에 형성된 반사방지막 더 포함할 수 있으며, 통상적인 화합물 반도체 기반 태양전지에서 사용되는 반사방지막이면 사용 가능하다. 일 예로, 반사방지막은 실리콘산화물막일 수 있다.

- [0109] 이하, 실 제조예를 기반으로 본 발명을 상술하나, 이는 본 발명의 보다 전반적인 이해를 돕기 위해서 제공된 것일 뿐, 본 발명은 하기의 제조예에 의해 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다.
- [0110] (제조예 1)
- [0111] 11족 금속의 칼코젠화합물(복합입자)를 합성하기 위해, 2개의 플라스크 각각에 올레일아민(oleylamine) 50 ml을 넣고 온도를 60 °C로 고정하였다. 이후 제1플라스크에  $\text{CuCl}_2$  10 mmol를 첨가하고, 제2플라스크에 트리옥틸포스핀옥사이드(trioctylphosphineoxide, TOPO) 3g (77mmol) 및 Se 분말 10 mmol을 첨가하였다. 이후, 제1플라스크를 130°C로, 제2플라스크를 200°C로 가열한 후, 제1플라스크의 용액을 제2플라스크로 순간주입하고 1시간 동안 200°C를 유지시켜 CuSe 이차상을 함유하는  $\text{Cu}_2\text{Se}$  나노입자를 합성하였다. 이후, 합성된 입자를 원심분리법을 이용하여 분리한 후 톨루엔을 이용하여 세척하였다.
- [0112] (제조예 2)
- [0113] 11족 금속의 칼코젠화합물(복합입자)를 합성하기 위해, 2개의 플라스크 각각에 올레일아민(oleylamine) 50 ml을 넣고 온도를 60 °C로 고정하였다. 이후 제1플라스크에  $\text{CuCl}_2$  10 mmol를 첨가하고, 제2플라스크에 트리옥틸포스핀옥사이드(trioctylphosphineoxide, TOPO) 3g (77mmol) 및 Se 분말 10 mmol을 첨가하였다. 이후, 제1플라스크를 130°C로, 제2플라스크를 200°C로 가열한 후, 제1플라스크의 용액을 제2플라스크로 순간주입하고 1시간 동안 200°C를 유지시켜 CuSe 이차상을 함유하는  $\text{Cu}_2\text{Se}$  나노입자를 합성하였다. 이후, 합성된 입자를 원심분리법을 이용하여 분리한 후 톨루엔을 이용하여 세척하였다.
- [0114] 제3칼코젠화합물을 합성하기 위해, 플라스크에 80 ml의 올레일아민(oleylamine)을 넣고 플라스크 온도를 60°C로 고정하였다. 이후, 플라스크에  $\text{In}(\text{acac})_3$ (acac=acetylacetonate, pentane-2,4-dione) 8 mmol 및 Se 분말 12 mmol을 첨가한 후 290°C로 온도를 올리고 1시간 동안 290°C로 유지하여  $\text{In}_2\text{Se}_3$  나노입자를 합성하였다. 이후, 합성된 칼코젠화합물 입자를 원심분리법을 이용하여 분리한 후 톨루엔을 이용하여 세척하였다.
- [0115] 잉크를 제조하기 위해 CuSe 이차상을 함유하는  $\text{Cu}_2\text{Se}$  나노입자(복합입자) 및  $\text{In}_2\text{Se}_3$  나노입자를 톨루엔에 첨가하여, 20 중량%의 입자상(CuSe 나노입자,  $\text{Cu}_2\text{Se}$  나노입자 및  $\text{In}_2\text{Se}_3$  나노입자)을 함유하는 잉크를 제조하였다. 제조된 잉크에서 구리칼코젠화합물 입자인 복합입자의 Cu :  $\text{In}_2\text{Se}_3$  나노입자의 In의 몰비는 1:1이었다. 이때, 잉크의 균질한 혼합을 위해 20 Hz의 조건에서 60분 동안 볼 밀링을 수행하였다.
- [0116] Mo 전극이 증착된 소다라임 유리 기판상에 제조한 잉크를 바 코팅하고, 80 °C에서 건조한 후, Se 분말을 230 °C로 가열하며 잉크가 도포된 유리 기판을 530°C 온도에서 열처리하여  $\text{CuInSe}_2$  박막인 광활성층을 제조하였다. 이때 열처리 챔버내 압력은  $10^{-5}$  torr이었다.
- [0117] (제조예 3)
- [0118] 11족 금속의 칼코젠화합물(복합입자)를 합성하기 위해, 2개의 플라스크 각각에 올레일아민(oleylamine) 50 ml을 넣고 온도를 60 °C로 고정하였다. 이후 제1플라스크에  $\text{CuCl}_2$  10 mmol를 첨가하고, 제2플라스크에 트리옥틸포스핀옥사이드(trioctylphosphineoxide, TOPO) 3g (77mmol) 및 Se 분말 10 mmol을 첨가하였다. 이후, 제1플라스크를 130°C로, 제2플라스크를 200°C로 가열한 후, 제1플라스크의 용액을 제2플라스크로 순간주입하고 1시간 동안 200°C를 유지시켜 CuSe 이차상을 함유하는  $\text{Cu}_2\text{Se}$  나노입자를 합성하였다. 이후, 합성된 입자를 원심분리법을 이용하여 분리한 후 톨루엔을 이용하여 세척하였다.
- [0119] 제3칼코젠화합물을 합성하기 위해, 플라스크에 80 ml의 올레일아민(oleylamine)을 넣고 플라스크 온도를 60°C로 고정하였다. 이후, 플라스크에  $\text{In}(\text{acac})_3$ (acac=acetylacetonate, pentane-2,4-dione) 8 mmol 및 Se 분말 12 mmol을 첨가한 후 290°C로 온도를 올리고 1시간 동안 290°C로 유지하여  $\text{In}_2\text{Se}_3$  나노입자를 합성하였다. 이후, 합성된 칼코젠화합물 입자를 원심분리법을 이용하여 분리한 후 톨루엔을 이용하여 세척하였다.

- [0120] 잉크를 제조하기 위해 CuSe 이차상을 함유하는 Cu<sub>2</sub>Se 나노입자(복합입자), In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 나노입자 및 Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (Aldrich)를 톨루엔과 같이 혼합하였다. 상기 물질들은 Cu : (In+Ga)의 몰비가 1 : 1 및 In : Ga의 몰비가 7 : 3이 되도록 톨루엔에 첨가하였다. 이때, 혼합되는 입자상 100 중량부를 기준으로 톨루엔의 양은 400 중량부였다. 톨루엔에 입자상을 투입한 후, 균질한 혼합을 위해 20 Hz의 조건에서 60분 동안 볼 밀링을 수행하여 잉크를 제조하였다.
- [0121] Mo 전극이 증착된 소다라임 유리 기판상에 제조한 잉크를 바 코팅하고, 80 °C에서 건조한 후, Se 분말을 230 °C로 가열하며 잉크가 도포된 유리 기판을 530°C 온도에서 열처리하여 Cu(In<sub>0.7</sub>Ga<sub>0.3</sub>)(S,Se)<sub>2</sub> 박막인 광활성층을 제조하였다. 이때 열처리 챔버내 압력은 10<sup>-5</sup> torr이었다.
- [0122] (제조예 4)
- [0123] 11족 금속의 칼코겐화합물(복합입자)를 합성하기 위해, 2개의 플라스크 각각에 올레일아민(oleylamine) 50 ml을 넣고 온도를 60 °C로 고정하였다. 이후 제1플라스크에 CuCl<sub>2</sub> 10 mmol를 첨가하고, 제2플라스크에 트리옥틸포스핀옥사이드(trioctylphosphineoxide, TOPO) 3g (77mmol) 및 Se 분말 10 mmol을 첨가하였다. 이후, 제1플라스크를 130°C로, 제2플라스크를 200°C로 가열한 후, 제1플라스크의 용액을 제2플라스크로 순간주입하고 1시간 동안 200°C를 유지시켜 CuSe 이차상을 함유하는 Cu<sub>2</sub>Se 나노입자를 합성하였다. 이후, 합성된 입자를 원심분리법을 이용하여 분리한 후 톨루엔을 이용하여 세척하였다.
- [0124] 잉크를 제조하기 위해 CuSe 이차상을 함유하는 Cu<sub>2</sub>Se 나노입자(복합입자), ZnS (Aldrich) 및 SnS(Aldrich)를 톨루엔과 같이 혼합하였다. 상기 물질들은 Cu : Zn : Sn의 몰비가 2 : 1 : 1이 되도록 톨루엔에 첨가하였다. 이때, 혼합되는 입자상 100 중량부를 기준으로 톨루엔의 양은 400 중량부였다. 톨루엔에 입자상을 투입한 후, 균질한 혼합을 위해 20 Hz의 조건에서 60분 동안 볼 밀링을 수행하여 잉크를 제조하였다.
- [0125] Mo 전극이 증착된 소다라임 유리 기판상에 제조한 잉크를 바 코팅하고, 80 °C에서 건조한 후, 잉크가 도포된 유리 기판을 H<sub>2</sub>S 가스를 100 SCCM의 유속으로 공급하면서 530°C 온도에서 열처리하여 Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> 박막인 광활성층을 제조하였다.
- [0126] (제조예 5)
- [0127] 11족 금속의 칼코겐화합물(복합입자)를 합성하기 위해, 2개의 플라스크 각각에 올레일아민(oleylamine) 50 ml을 넣고 온도를 60 °C로 고정하였다. 이후 제1플라스크에 CuCl<sub>2</sub> 10 mmol를 첨가하고, 제2플라스크에 트리옥틸포스핀옥사이드(trioctylphosphineoxide, TOPO) 3g (77mmol) 및 Se 분말 10 mmol을 첨가하였다. 이후, 제1플라스크를 130°C로, 제2플라스크를 200°C로 가열한 후, 제1플라스크의 용액을 제2플라스크로 순간주입하고 1시간 동안 200°C를 유지시켜 CuSe 이차상을 함유하는 Cu<sub>2</sub>Se 나노입자를 합성하였다. 이후, 합성된 입자를 원심분리법을 이용하여 분리한 후 톨루엔을 이용하여 세척하였다.
- [0128] 잉크를 제조하기 위해 CuSe 이차상을 함유하는 Cu<sub>2</sub>Se 나노입자(복합입자), ZnS (Aldrich) 및 SnS(Aldrich)를 톨루엔과 같이 혼합하였다. 상기 물질들은 Cu : Zn : Sn의 몰비가 2 : 1 : 1이 되도록 톨루엔에 첨가하였다. 이때, 혼합되는 입자상 100 중량부를 기준으로 톨루엔의 양은 400 중량부였다. 톨루엔에 입자상을 투입한 후, 균질한 혼합을 위해 20 Hz의 조건에서 60분 동안 볼 밀링을 수행하여 잉크를 제조하였다.
- [0129] Mo 전극이 증착된 소다라임 유리 기판상에 제조한 잉크를 바 코팅하고, 80 °C에서 건조한 후, Se 분말을 230 °C로 가열하며 잉크가 도포된 유리 기판을 530°C 온도에서 열처리하여 Cu<sub>2</sub>ZnSn(S,Se)<sub>4</sub> 박막인 광활성층을 제조하였다. 이때 열처리 챔버내 압력은 10<sup>-5</sup> torr이었다.
- [0130] (비교예1)
- [0131] 2개의 플라스크 각각에 올레일아민(oleylamine) 50 ml을 넣고 온도를 60 °C로 고정하였다. 이후 제1플라스크에 CuCl<sub>2</sub> 10 mmol를 첨가하고, 제2플라스크에 Se 분말 10 mmol을 첨가하였다. 이후, 제1플라스크를 130°C로, 제2플

라스크를 200℃로 가열한 후, 제1플라스크의 용액을 제2플라스크로 순간주입하고 1시간 동안 200℃를 유지시켜 이차상이 존재하지 않는 순수한 Cu<sub>2</sub>Se 나노입자를 합성하였다. 이후, 합성된 입자를 원심분리법을 이용하여 분리한 후 톨루엔을 이용하여 세척하였다.

[0132] (비교예 2)

[0133] 2개의 플라스크 각각에 올레일아민(oleylamine) 50 ml을 넣고 온도를 60 ℃로 고정하였다. 이후 제1플라스크에 CuCl<sub>2</sub> 10 mmol를 첨가하고, 제2플라스크에 트리옥틸포스핀옥사이드 (trioctylphosphineoxide, TOPO) 3g(77mmol) 및 Se 분말 10 mmol을 첨가하였다. 이후, 제1플라스크를 130℃로, 제2플라스크를 250℃로 가열한 후, 제1플라스크의 용액을 제2플라스크로 순간주입하고 1시간 동안 250℃를 유지시켜 구리칼코젠화합물 나노입자를 합성하였다. 이후, 합성된 입자를 원심분리법을 이용하여 분리한 후 톨루엔을 이용하여 세척하였다.

[0134] (비교예3)

[0135] 2개의 플라스크 각각에 올레일아민(oleylamine) 50 ml을 넣고 온도를 60 ℃로 고정하였다. 이후 제1플라스크에 CuCl<sub>2</sub> 10 mmol를 첨가하고, 제2플라스크에 트리옥틸포스핀옥사이드 (trioctylphosphineoxide, TOPO) 3g (77 mmol) 및 Se 분말 10 mmol을 첨가하였다. 이후, 제1플라스크를 130℃로, 제2플라스크를 150℃로 가열한 후, 제1플라스크의 용액을 제2플라스크로 순간주입하고 1시간 동안 150℃를 유지시켰다.

[0136] (비교예 4)

[0137] Cu<sub>2</sub>Se 나노입자를 합성하기 위해, 2개의 플라스크 각각에 올레일아민(oleylamine) 50 ml을 넣고 온도를 60 ℃로 고정하였다. 이후 제1플라스크에 CuCl<sub>2</sub> 10 mmol를 첨가하고, 제2플라스크에 Se 분말 10 mmol을 첨가하였다. 이후, 제1플라스크를 130℃로, 제2플라스크를 200℃로 가열한 후, 제1플라스크의 용액을 제2플라스크로 순간주입하고 1시간 동안 200℃를 유지시켜 이차상이 존재하지 않는 순수한 Cu<sub>2</sub>Se 나노입자를 합성하였다. 이후, 합성된 입자를 원심분리법을 이용하여 분리한 후 톨루엔을 이용하여 세척하였다.

[0138] In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 칼코젠화합물 입자를 합성하기 위해, 플라스크에 80 ml의 옥틸아민(Octylamine)을 넣고 플라스크 온도를 60℃로 고정하였다. 이후, 플라스크에 In(acac)<sub>3</sub>(acac=acetylacetonate, pentane-2,4-dione) 8 mmol 및 Se 분말 12 mmol을 첨가한 후 290℃로 온도를 올리고 1시간 동안 290℃로 유지하여 In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 입자를 합성하였다. 이후, 합성된 칼코젠화합물 입자를 원심분리법을 이용하여 분리한 후 톨루엔을 이용하여 세척하였다.

[0139] 잉크를 제조하기 위해 합성된 Cu<sub>2</sub>Se 나노입자 및 In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 나노입자를 톨루엔에 첨가하여, 20 중량%의 입자상을 함유하는 분산액을 제조하였다. 이때 Cu : In 몰비율은 1 : 1 이었다. 이때, 잉크의 균질한 혼합을 위해 20 Hz의 조건에서 60분 동안 볼 밀링을 수행하였다.

[0140] Mo 전극이 증착된 소다라임 유리 기판상에 제조한 잉크를 바 코팅하고, 80 ℃에서 건조한 후, Se 분말을 230 ℃로 가열하며 잉크가 도포된 유리 기판을 530℃ 온도에서 열처리하여 CuInSe<sub>2</sub> 박막인 광활성층을 제조하였다. 이때 열처리 챔버내 압력은 10<sup>-5</sup> torr이었다.

[0141] (비교예 5)

[0142] Cu<sub>2</sub>Se 나노입자를 합성하기 위해, 2개의 플라스크 각각에 올레일아민(oleylamine) 50 ml을 넣고 온도를 60 ℃로 고정하였다. 이후 제1플라스크에 CuCl<sub>2</sub> 10 mmol를 첨가하고, 제2플라스크에 Se 분말 10 mmol을 첨가하였다. 이후, 제1플라스크를 130℃로, 제2플라스크를 200℃로 가열한 후, 제1플라스크의 용액을 제2플라스크로 순간주입하고 1시간 동안 200℃를 유지시켜 이차상이 존재하지 않는 순수한 Cu<sub>2</sub>Se 나노입자를 합성하였다. 이후, 합성된 입자를 원심분리법을 이용하여 분리한 후 톨루엔을 이용하여 세척하였다.



[0143] CuSe<sub>2</sub> 나노입자를 합성하기 위해, 폴리에틸렌 글리콜(polyethylene glycol) 용매 200 ml를 포함하는 플라스크에 구리 나이트레이트 3.75g과 H<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub> 5.16g을 혼합하였다. 플라스크 내부를 Ar 분위기로 포화시킨 후에, 160℃에서 4시간동안 반응시켰다. 그 후, 침전 및 원심분리를 통해 세척 및 분리 실시하였다.

[0144] In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 칼코젠화합물 입자를 합성하기 위해, 플라스크에 80 ml의 옥틸아민(Octylamine)을 넣고 플라스크 온도를 60℃로 고정하였다. 이후, 플라스크에 In(acac)<sub>3</sub>(acac=acetylacetonate, pentane-2,4-dione) 8 mmol 및 Se 분말 12 mmol을 첨가한 후 290℃로 온도를 올리고 1시간 동안 290℃로 유지하여 In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 입자를 합성하였다. 이후, 합성된 칼코젠화합물 입자를 원심분리법을 이용하여 분리한 후 톨루엔을 이용하여 세척하였다.

[0145] 잉크를 제조하기 위해 합성된 Cu<sub>2</sub>Se 나노입자, CuSe<sub>2</sub> 나노입자 및 In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 나노입자를 톨루엔에 첨가하여, 20 중량%의 입자상을 함유하는 분산액을 제조하였다. 이때 Cu<sub>2</sub>Se : CuSe<sub>2</sub> 몰비율은 1 : 1 이었으며, Cu : In 몰비율은 1 : 1 이었다. 이때, 잉크의 균질한 혼합을 위해 20 Hz의 조건에서 60분 동안 볼 밀링을 수행하였다.

[0146] Mo 전극이 증착된 소다라임 유리 기판상에 제조한 잉크를 바 코팅하고, 80 ℃에서 건조한 후, Se 분말을 230 ℃로 가열하며 잉크가 도포된 유리 기판을 530℃ 온도에서 열처리하여 CuInSe<sub>2</sub> 박막인 광활성층을 제조하였다. 이때 열처리 챔버내 압력은 10<sup>-5</sup> torr이었다.

[0147] (비교예 6)

[0148] CuSe<sub>2</sub> 나노입자를 합성하기 위해, 폴리에틸렌 글리콜(polyethylene glycol) 용매 200 ml를 포함하는 플라스크에 구리 나이트레이트 3.75g과 H<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub> 5.16g을 혼합하였다. 플라스크 내부를 Ar 분위기로 포화시킨 후에, 160℃에서 4시간동안 반응시켰다. 그 후, 침전 및 원심분리를 통해 세척 및 분리 실시하였다.

[0149] In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 칼코젠화합물 입자를 합성하기 위해, 플라스크에 80 ml의 옥틸아민(Octylamine)을 넣고 플라스크 온도를 60℃로 고정하였다. 이후, 플라스크에 In(acac)<sub>3</sub>(acac=acetylacetonate, pentane-2,4-dione) 8 mmol 및 Se 분말 12 mmol을 첨가한 후 290℃로 온도를 올리고 1시간 동안 290℃로 유지하여 In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 입자를 합성하였다. 이후, 합성된 칼코젠화합물 입자를 원심분리법을 이용하여 분리한 후 톨루엔을 이용하여 세척하였다.

[0150] 잉크를 제조하기 위해 합성된 CuSe<sub>2</sub> 나노입자 및 In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 나노입자를 톨루엔에 첨가하여, 20 중량%의 나노입자를 함유하는 분산액을 제조하였다. 이때 Cu : In 몰비율은 1 : 1 이었다. 이때, 잉크의 균질한 혼합을 위해 20 Hz의 조건에서 60분 동안 볼 밀링을 수행하였다.

[0151] Mo 전극이 증착된 소다라임 유리 기판상에 제조한 잉크를 바 코팅하고, 80 ℃에서 건조한 후, Se 분말을 230 ℃로 가열하며 잉크가 도포된 유리 기판을 530℃ 온도에서 열처리하여 CuInSe<sub>2</sub> 박막인 광활성층을 제조하였다. 이때 열처리 챔버내 압력은 10<sup>-5</sup> torr이었다.

[0152] 제조예 1 및 비교예 1 내지 3에서 합성된 구리칼코젠 화합물 입자를 X-선 회절을 이용하여 분석하여 2차상의 유/무 및 종류를 측정된 결과를 표 1에 도시하였다.

[0153] (표 1)

	합성 온도 (°C)	계면 활성제	결정상
제조예 1	200	TOPO	CuSe 및 Cu <sub>2</sub> Se
비교예 1	200	X	Cu <sub>2</sub> Se
비교예 2	250	TOPO	Cu <sub>2</sub> Se
비교예 3	150	TOPO	입자 합성이 안됨

[0154] 표 1에서 알 수 있듯이, 실시예 1과 같이 11족 금속 전구체를 함유하는 제1용액과 트리옥틸포스핀, 트리옥틸포스핀옥사이드, 산 또는 이들의 혼합물인 계면활성제 및 칼코젠 전구체를 함유하는 제2용액을 제조한 후, 160 내지 240℃의 온도의 제2용액에 제1용액을 투입함으로써 CuSe 및 Cu<sub>2</sub>Se 결정상이 균질하게 응집 분포된 나노입자

가 합성됨을 알 수 있다.

- [0156] 비교예 1 및 비교예 2의 경우, 순수한 단일상의  $Cu_2Se$ 만이 제조되었으며, 비교예 3의 경우, 입자 자체가 합성되지 않았다.
- [0157] 제조예 1에서 제조된 구리칼코젠 입자의 X-선 회절 분석 결과를 도시한 도 1에서 알 수 있듯이, 합성단계에서부터 고용점  $Cu_2Se$  결정상과 저용점  $CuSe$  결정상이 혼재되어 있는 나노입자가 형성된 것을 알 수 있으며,  $CuSe : Cu_2Se$ 의 중량비가 100 : 400인 나노입자가 합성됨을 알 수 있다. TEM 장비를 이용한 조성 분석 결과, 나노입자마다 조성의 변화가 없는 점으로 미루어, 하나의 나노입자 안에 결정상의  $Cu_2Se$  및  $CuSe$ 가 서로 혼재되어 있음을 알 수 있다.
- [0158] 도 2는 제조예 1에서 제조된 구리칼코젠입자의 주사전자현미경 사진을 도시한 도면이다. 도 2에서 알 수 있듯이 평균 입자크기가 40 nm인 구리칼코젠입자(복합 입자)가 제조됨을 알 수 있다.
- [0159] 도 3은 제조예 2에서 합성된  $In_2Se_3$ 의 주사전자현미경 사진을 도시한 도면이다. 도 3에서 알 수 있듯이,  $In_2Se_3$ 의 칼코젠화합물 입자가 합성됨을 알 수 있으며, 평균 입자 크기가 13 nm 인 칼코젠화합물 입자가 합성되었음을 알 수 있다. 합성된  $In_2Se_3$  입자를 X-선 회절 분석 한 결과, 비정질 입자가 제조됨을 확인하였으며, ICP 조성 분석 결과,  $In_2Se_3$  조성의 입자가 제조됨을 확인하였다.
- [0160] 도 4는 제조예 2에서 제조된 광활성층의 단면을 관찰한 주사전자현미경 사진으로, 도 4에서 알 수 있듯이 박막의 미세구조가 획기적으로 개선된 치밀구조의 박막이 제조된 것을 확인할 수 있다.
- [0161] 도 5는 제조예 2에서 제조된 광활성층의 X-선 회절 결과를 도시한 도면으로, 도 5에서 알 수 있듯이,  $CuInSe_2$ 의 단일상으로 이루어진 광활성층이 제조됨을 확인 할 수 있다.
- [0162] 도 6은 비교예 4에서 제조된 구리칼코젠화합물 입자의 X-선 회절 결과를 도시한 도면으로, 순수한  $Cu_2Se$  입자만이 합성됨을 알 수 있다.
- [0163] 도 7은 비교예 4에서 제조된 구리칼코젠화합물 입자를 관찰한 주사전자현미경 사진을 도시한 도면이며, 도 8은 비교예 4에서 제조된 광활성층의 단면을 관찰한 주사전자현미경 사진을 도시한 도면이다. 도 7 및 도 8에서 알 수 있듯이, 나노입자의 형상 및 크기는 제조예에서 합성된 입자와 유사하나, 제조된 광활성층의 단면 사진에서 알 수 있듯이 비교예 4에서는 나노입자의 형상이 그대로 존재하는 다공성 박막이 제조됨을 알 수 있다.
- [0164] 도 9는 비교예 5에서 제조된 광활성층의 표면을 관찰한 주사전자현미경 사진을 도시한 도면이다. 고용점 및 저용점 결정상이 혼재된 복합입자를 사용한 제조예의 경우와는 달리, 고용점 칼코젠화합물, 저용점 칼코젠화합물이 독립적으로 합성되고 물리적으로 혼합된 잉크로부터 제조된 광활성층의 경우 열처리 과정동안 상이한 결정상간의 상호 화학반응이 효과적으로 일어나지 못해 불균일한 미세구조를 가지는 것을 확인할 수 있다.
- [0165] 도 10은 비교예 6에서 제조된 광활성층의 표면을 관찰한 주사전자현미경 사진을 도시한 도면이다. 고용점 및 저용점 결정상이 혼재된 복합입자를 사용한 제조예의 경우와는 달리, 저용점 칼코젠 화합물만으로 구성된 잉크로부터 제조된 광활성층의 경우 열처리 과정동안 과도한 액상의 형성으로 인해 특정 결정상들의 휘발이 발생한다. 이는 불균일한 미세구조를 야기하고, 최종적으로 얻어진 광활성층의 조성 제어를 어렵게 하는 한계점을 보인다.
- [0166] 제조예 2 내지 5 및 비교예 4 내지 6 에서 제조된 광활성층의 치밀구조 형성 여부를 표 2에 정리하였다.

[0167] (표 2)

	잉크 조성물	열처리 분위기	미세구조
제조예 2	CuSe/Cu <sub>2</sub> Se 결정상 복합 입자 In <sub>2</sub> Se <sub>3</sub>	Se 분위기	균일, 치밀
제조예 3	CuSe/Cu <sub>2</sub> Se 결정상 복합 입자 In <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> , Ga <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	Se 분위기	균일, 치밀
제조예 4	CuSe/Cu <sub>2</sub> Se 결정상 복합 입자 ZnS, SnS	S 분위기	균일, 치밀
제조예 5	CuSe/Cu <sub>2</sub> Se 결정상 복합 입자 ZnS, SnS	Se 분위기	균일, 치밀
비교예 4	Cu <sub>2</sub> Se 나노 입자 In <sub>2</sub> Se <sub>3</sub>	Se 분위기	균일, 다공성
비교예 5	Cu <sub>2</sub> Se 나노 입자 CuSe <sub>2</sub> 나노 입자 In <sub>2</sub> Se <sub>3</sub>	Se 분위기	불균일, 치밀
비교예 6	CuSe <sub>2</sub> 나노 입자 In <sub>2</sub> Se <sub>3</sub>	Se 분위기	불균일, 치밀

[0168]

[0169]

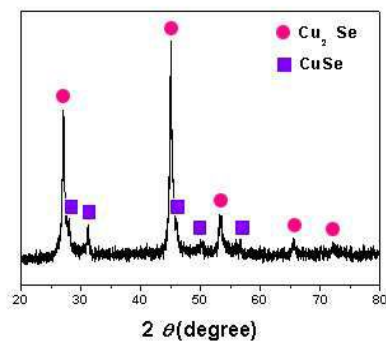
표 2에 정리한 바와 같이, 제조예 3 내지 5의 경우도 제조예 2와 마찬가지로 균일한 치밀구조가 형성된 것을 알 수 있으며, 이에 반해 비교예 4은 치밀 구조가 아닌 다공성 광활성층이 제조됨을 알 수 있으며, 비교예 5, 및 6에서 제조된 광활성층은 치밀구조가 형성되는 반면 균일도가 상당히 떨어지는 것을 알 수 있다.

[0170]

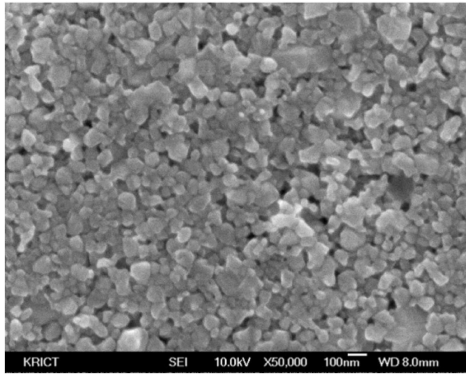
이상, 실 제조예에 기반하여 본 발명을 상술하였으나, 본 발명의 사상은 설명된 제조예에 국한되어 정해져서는 아니되며, 후술하는 특허청구범위뿐 아니라 이 특허청구범위와 균등하거나 등가적 변형이 있는 모든 것들은 본 발명 사상의 범주에 속한다고 할 것이다.

도면

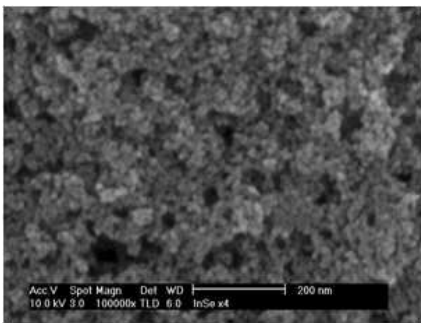
도면1



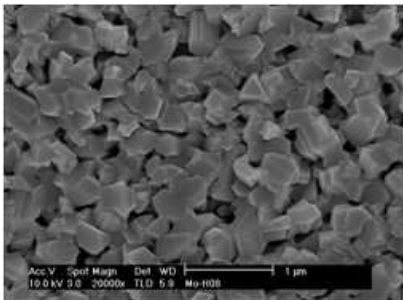
도면2



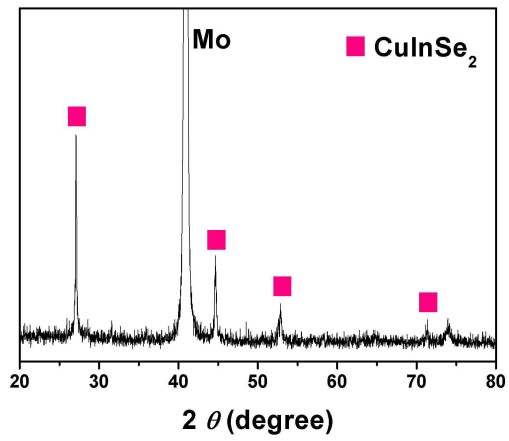
도면3



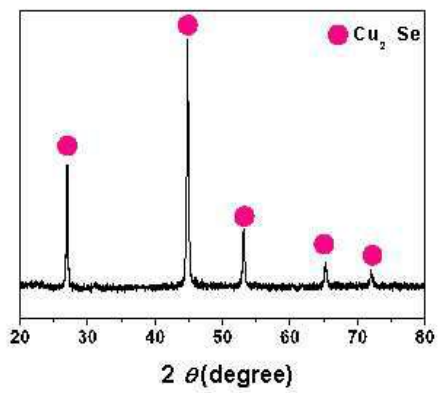
도면4



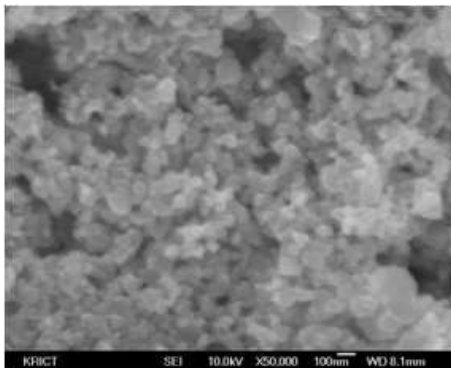
도면5



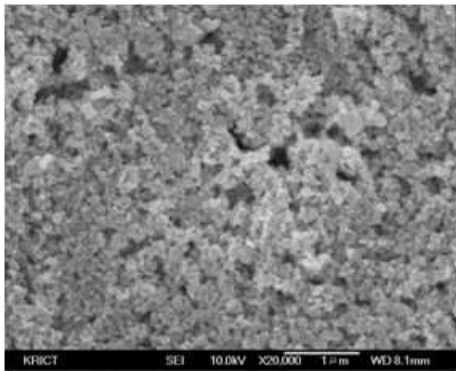
도면6



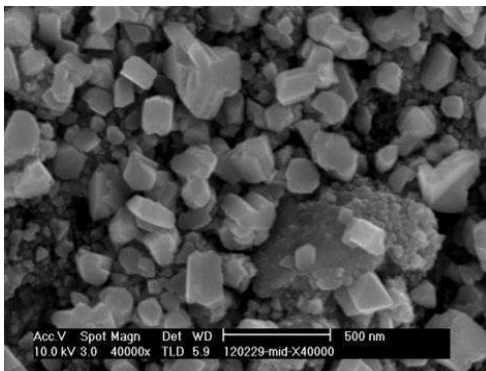
도면7



도면8



도면9



도면10

