

질소 및 셀레늄 분위기 열처리가 나노 입자 Cu(In,Ga)Se₂ 광흡수층의 치밀화에 미치는 영향

김 기현¹⁾, 안 세진²⁾, 전 영갑³⁾, 박 병옥⁴⁾, 윤 경훈⁵⁾

Effects of Heat Treatment in N₂ and Se Atmosphere on the Densification of Nanoparticle Derived Cu(In,Ga)Se₂ Absorber Layer

KiHyun Kim¹⁾, SeJin Ahn²⁾, YoungGab Chun³⁾, ByungOk Park⁴⁾ and KyungHoon Yoon⁵⁾

Key words : CIGS, 나노입자, 광흡수층, 열처리, 질소, 셀레늄, 치밀화

Abstract : 나노 입자 분무 기법을 이용한 Cu(In,Ga)Se₂ (CIGS) 광흡수층 제조 기법은 고진공 장치를 사용하지 않는다는 점에서 대면적·저가형 CIGS 태양전지 양산에 적합한 차세대 기술로 인식되고 있다. 그러나 일반적으로 스프레이 된 상태의 CIGS 층 자체는 태양전지 제조에 적합하지 않은데, 이는 스프레이 막의 다공성 구조 때문이다. 본 연구에서는 나노 입자 분무 기법을 이용하여 증착한 CIGS 광흡수층막을 질소 또는 셀레늄 분위기에서 열처리함으로써 태양전지 제조에 적합한 치밀한 구조의 CIGS 광흡수층을 제조하고자 하였다. 실험 결과, 질소 분위기 500 °C의 온도에서 1 시간 열처리하여도 CIGS 나노 입자의 성장은 거의 일어나지 않는 것으로 나타났다. 반면 셀레늄 분위기 500 °C의 온도에서 30 분 열처리 시 입자 크기가 1µm 이상인 치밀한 광흡수층을 얻을 수 있었다. 본 결과는 CIGS 나노 입자의 입자 성장 반응에서 열에너지 단독에 의한 표면 에너지 감소 효과는 미미하며 셀레늄 증기의 역할이 더욱 크다는 것을 의미하는 것이다.

1. 서론

Cu(In,Ga)Se₂ (CIGS) 화합물 반도체는 직접전 이형 밴드갭, 높은 광흡수계수, 우수한 전기광학적 안정성 등의 장점으로 인하여 고효율 박막 태양전지용 광흡수층 재료로 많은 관심을 끌고 있다. 실제로 18%를 넘는 높은 에너지 변환효율이 CIGS 박막 태양전지를 통해 달성된 바 있다.¹⁾

그러나 이러한 우수한 성능에도 불구하고 CIGS 박막 태양전지의 낮은 가격 경쟁성은 CIGS 박막 태양전지가 상용화 되기 위해 넘어야 할 가장 큰 걸림돌로 작용하고 있다. 이는 CIGS 박막 태양전지 제조 방법, 특히 CIGS 광흡수층 증착방법으로 적용되는 고진공 동시증발법이나 고진공 스퍼터링 방법의 높은 생산단가와 대면적 증착에 대한 어려움에 기인하는 것이다. 따라서, 기존의 진공 증착법보다 공정단가가 낮으면서도 대면적 광흡수층 증착이 용이한 새로운 제조기법 개발이 필수적이다.

이러한 관점에서 나노 입자 분무 기법을 이용한 CIGS 광흡수층 제조 기법은 공정이 간편하면서도 대면적·저가형 CIGS 태양전지 양산이 가능한 차세대 기술로 인식되고 있다. 그러나 일반적으로 스프레이 된 상태의 CIGS 층 자체는 태양전지 제조에 적합하지 않은데, 이는 스프레이 막의 다공성 구조 때문이다. 스프레이 막에 존재하는 기공들은 제조된 태양전지의 효율을 저하시키는

-
- 1) 한국에너지기술연구원
E-mail : kihyun@kier.re.kr
Tel : (042)860-3416 Fax : (042)860-3739
 - 2) 한국에너지기술연구원
E-mail : swisstel@kier.re.kr
Tel : (042)860-3541 Fax : (042)860-3739
 - 3) 한국에너지기술연구원
E-mail : ygchun@kier.re.kr
Tel : (042)860-3576 Fax : (042)860-3739
 - 4) 경북대학교
E-mail : hopark@knu.ac.kr
Tel : (053)950-5634 Fax :
 - 5) 한국에너지기술연구원
E-mail : y-kh@kier.re.kr
Tel : (042)860-3410 Fax : (042)860-3739

직접적 원인이 될 수 있기 때문에 스프레이 막의 치밀화를 유도할 수 있는 후열처리가 반드시 필요하다.

본 연구에서는 나노 입자 분무 기법을 이용하여 증착한 CIGS 광흡수층막을 질소 또는 셀레늄 분위기에서 열처리함으로써 태양전지 제조에 적합한 치밀한 구조의 CIGS 광흡수층을 제조하고자 하였다. 질소 분위기 열처리는 입자 성장 구동력으로 열에너지 단독에 의한 표면 에너지 감소를 유도하는 것이고, 셀레늄 분위기 열처리(셀렌화 처리)는 열에너지와 동시에 셀레늄에 의한 입자 성장을 유도하는 열처리이다.

2. 실험 방법

2.1 CIGS 나노 입자 합성

CIGS 나노 입자는 저온 콜로이드 반응을 통해 합성하였다. 원료물질로 CuI, InI₃, GaI₃, Na₂Se₃ 분말을 사용하였고, 합성 용매로 피리딘, 메탄올을 사용하였다. CuI, InI₃, GaI₃를 피리딘 용매에, Na₂Se₃를 메탄올에 각각 용해시킨 후, 두 용액을 반응시켜 부산물을 제거하면 약 20~30 nm의 직경을 갖는 미세한 CIGS 나노 입자를 얻을 수 있다. 본 연구에서는 원료물질의 원자량비가 Cu_{0.98}In_{0.68}Ga_{0.23}Se_{1.91} 이 되도록 원료물질의 양을 조절하였다.

2.2 CIGS 광흡수층의 스프레이 증착

콜로이드 합성을 통해 얻은 CIGS 나노입자를 Mo/sodalime glass 기판에 스프레이 방법으로 증착하여 CIGS/Mo/glass 박막을 제조하였다. 이때 스프레이 용매로 메탄올을 사용하였고 기판의 온도는 160 °C로 설정하였으며 CIGS 막의 두께는 스프레이 횟수를 변화시켜 조절하였다.

2.3 CIGS 광흡수층의 치밀화 열처리

스프레이 증착된 다공성 CIGS 막의 치밀화를 위하여 질소 및 셀레늄 분위기 열처리를 수행하였다.

질소 분위기 열처리는 열에너지에 의한 구동력만으로 CIGS의 결정 성장을 유도하는 방법으로, 본 연구에서는 RTP (Rapid thermal process) furnace를 이용하여 400~550 °C의 질소 분위기에서 열처리를 행하였으며, 질소 열처리 조건(온도, 시간)이 CIGS 광흡수층의 결정립 크기에 미치는 영향을 조사하였다. 이에 반해 셀렌화 처리는 Se 분위기에서 CIGS 광흡수층을 열처리하는 것으로 열에너지와 함께 Se에 의한 결정립 크기

성장이 그 주목적이다. 일반적으로 셀렌화 처리에는 Se 공급 유량 조절이 용이한 H₂Se 기체가 사용되지만, H₂Se 기체는 인체에 매우 유독한 것으로 알려져 있다. 따라서 본 연구에서는 H₂Se 대신 직경 3 mm의 Se 알갱이를 이용하여 셀렌화 처리를 행하였다. Se 공급량을 조절하기 위하여 Se 공급부 (A zone)와 CIGS 시편부 (B zone)를 나누어, 각 zone의 열이력을 개별적으로 조절할 수 있도록 하였다(그림 1). A zone에서 300~450 °C의 열을 가하면 Se 증기가 발생하게 되고 이를 외부에서부터 유입된 질소 기체로 불어주면 Se 증기가 석영 튜브를 통해 graphite box내에 장착된 CIGS 시편에 도달하게 된다. 본 연구에서는 질소 유량, A 및 B zone 의 온도가 CIGS 결정립 크기에 미치는 영향을 조사하였다.

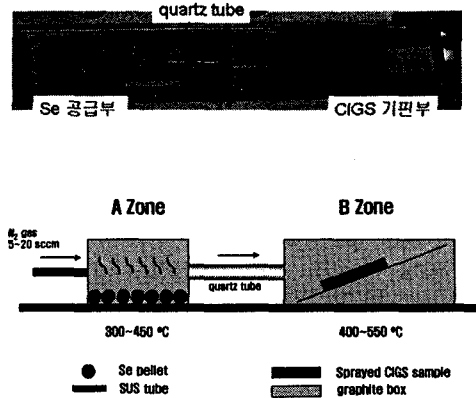


Fig. 1 Photograph (upper) and schematic diagram (lower) of selenization furnace. (A zone: vaporization of Se, B zone: CIGS specimen)

3. 결과 및 고찰

3.1 스프레이 증착된 CIGS 박막

그림 2. 는 CIGS 나노 입자를 5 회 스프레이하여 얻은 CIGS 막의 표면 및 단면 SEM 사진이다.

단면 사진을 통하여 CIGS 막의 두께가 약 2~3 μm 사이인 것을 확인할 수 있으며, EDS 분석 결과 막의 조성은 Cu_{0.98}In_{0.73}Ga_{0.23}Se_{2.10}로 원료물질의 조성이 스프레이 증착된 박막에도 잘 보존된 것으로 판단된다. 그러나 전술한 바와 같이 스프레이 증착된 CIGS 막은 치밀하지 못한 다공성 구조를 나타내었다. 따라서 그림 2.의 막을 질소 및 셀레늄 분위기에서 열처리 하여 박막의 치밀화를 유도하고자 하였다.

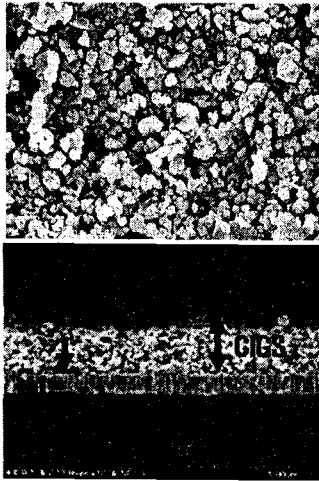


Fig. 2 Planar (upper) and cross-sectional (lower) SEM micrographs of sprayed CIGS layer.

3.2 질소 분위기 열처리

그림 3. 은 RTP를 질소 충전한 후, 500 °C에서 1 시간 동안 열처리한 CIGS 막의 표면 및 단면 SEM 사진이다. 1000배 표면 사진을 통해 막 표면에 다수의 크랙이 존재하는 것을 관찰하였다. 또한 표면 50000배, 단면 50000배 사진 분석 결과 약간의 입자 응집만 보일 뿐 CIGS의 결정 성장이 전혀 이루어지지 않은 것을 확인하였다. 또한 질소 분위기 열처리 온도(400~550 °C) 및 열처리 시간(30 분~4 시간)을 변화시켜도 그림 3. 과 유사한 결과만을 얻을 수 있었다.

이는 질소 분위기 열처리가 CIGS 나노 입자의 결정 성장을 유도하지 못한다는 것을 단적으로 보여주는 것으로, 열에너지만으로는 나노 입자의 표면에너지를 효과적으로 감소시킬 수 없다는 것을 의미하는 것이다.

이를 바탕으로 열에너지와 Se이 제공하는 구동력에 의한 결정 성장을 동시에 기대할 수 있는 셀렌화 처리를 수행하여 스프레이 CIGS 막의 치밀화를 유도하고자 하였다.

3.3 Se 분위기 열처리

우선 CIGS 기판 온도 (Zone B)를 500 °C, Se 공급부의 온도 (Zone A)를 400 °C, 열처리 시간을 30 분으로 고정한 후, Se 증기를 Se 공급부에서 CIGS 기판에 이르게 하는 질소 기체의 유량을 7, 14, 28 sccm으로 변화시켜가며 CIGS 막의 치밀화 정도를 관찰하였고, 그 결과를 그림 4.에 나타내었다.

우선 질소 분위기 열처리에서와 달리 주어진 모든 조건에서 CIGS 결정립의 크기가 증가하며

따라서 막의 치밀도가 증가한 것을 관찰하였다.

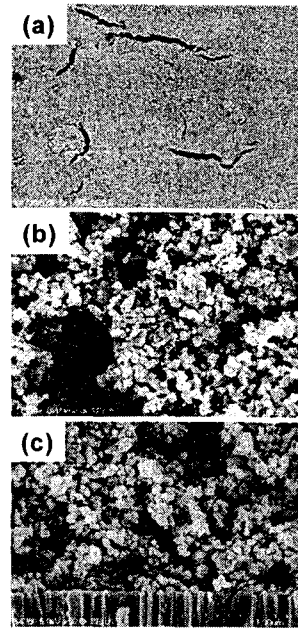


Fig. 3 SEM micrographs of CIGS layer heat treated at 500 °C for 1 h. in N₂ atmosphere; (a) planar view x1000, (b) planar view x50000 and (c) cross-sectional view.

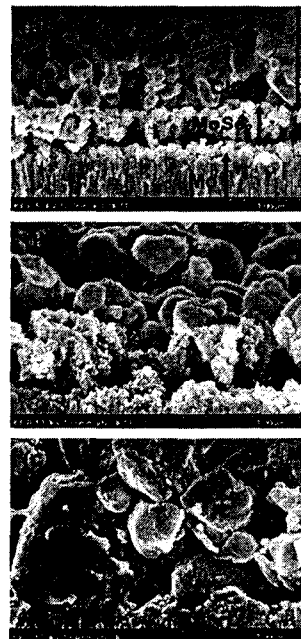


Fig. 4 Cross-sectional SEM micrographs of CIGS layer selenized at 500 °C for 30 min. with N₂ flow rate of (a) 7, (b) 14 and (c) 28 sccm. Temperature of Zone A was set to 400 °C.

또한 CIGS와 Mo 사이에 기존에는 보이지 않았던 종유석 모양의 새로운 층이 형성되었는데, EDS 분석 결과 이 층은 공급된 Se와 Mo가 반응하여 생긴 MoSe_2 인 것으로 나타났다. 그림 4.에 따르면 질소의 유량이 증가함에 따라 CIGS 결정 성장 및 이로 인한 CIGS 막의 치밀도가 증가하는 것으로 나타났는데, 이는 CIGS 기판에 공급되는 Se의 양이 질소의 유량과 비례하여 증가하기 때문으로 사료된다.

동일 시편에 대해 수행한 XRD 분석 결과를 그림 5.에 나타내었다. 전체적인 XRD 패턴은 질소 유량과 상관없이 유사한 모양을 보였고, CIGS의 주 peak와 MoSe_2 및 Mo 기판에 의한 회절 peak가 뚜렷하게 관찰되었다.

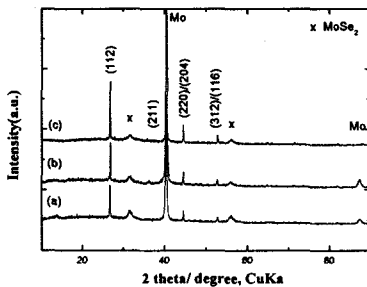


Fig. 5 XRD patterns of CIGS layer selenized at 500 °C for 30 min. with N_2 flow rate of (a) 7, (b) 14 and (c) 28 sccm. Temperature of Zone A was set to 400 °C.

위의 결과는 CIGS 기판에 공급되는 Se의 양이 증가할수록 막의 치밀화도가 향상된다는 것을 보여주는 것이다. 이를 바탕으로 Se 공급량을 더욱 증가시키기 위하여 Se 공급부 (Zone A)의 온도를 450 °C로 증가시켜 셀렌화 처리한 후 관찰한 CIGS 막의 SEM 사진을 그림 6.에 나타내었다. CIGS 기판의 온도 (Zone B)는 500 °C, 열처리 시간은 30 분, 질소 기체의 유량은 28 sccm이었다. 예상한 바와 같이 Se 증기 공급량이 증가하면서 CIGS 막의 치밀화가 더욱 증가하여 CIGS 단독 입자가 보이지 않으며 입자크기가 약 $1\mu\text{m}$ 이상인 것을 확인하였다.

이상의 결과를 종합해 보면, CIGS 나노 입자의 입자 성장 반응에서 열에너지 단독에 의한 표면 에너지 감소 효과는 미미하며 Se 증기의 역할이 더욱 크다는 것을 알 수 있다. 현재까지 Se 증기에 의한 CIGS 입자 성장 기구는 명확히 규명되지 않았으며, 이에 대한 연구가 진행중이다.



Fig. 6 Cross-sectional SEM micrographs of CIGS layer selenized at 500 °C for 30 min. in Se atmosphere with N_2 flow rate of 28 sccm. Temperature of Zone A was set to 450 °C.

4. 결론

본 연구에서는 나노 입자 분무 기법을 이용하여 증착한 CIGS 광흡수층막을 질소 또는 셀레늄 분위기에서 열처리함으로써 태양전지 제조에 적합한 치밀한 구조의 CIGS 광흡수층을 제조하고자 하였다. 실험 결과, 질소 분위기 열처리만으로는 CIGS 나노 입자의 성장이 일어나지 않으며, 셀레늄 분위기 500 °C의 온도에서 30 분 열처리시 입자 크기가 $1\mu\text{m}$ 이상인 치밀한 광흡수층을 얻을 수 있었다. 이로부터 CIGS 나노 입자의 입자 성장 반응에서 열에너지 단독에 의한 표면 에너지 감소 효과는 미미하며 셀레늄 증기의 역할이 더욱 크다는 것을 알 수 있었다.

References

- [1] M. A. Contreras, B. Egaas, K. Ramanathan, J. Hiltner, A. Swartzlander, F. Hasoon, R. Noufi, *Progr. Photovoltaics* 7 (1999) 311.