

## 비진공 전구체 용액 코팅에 의한 CIS 광흡수층 제조

김재웅<sup>1)</sup>, 안세진<sup>2)</sup>, 윤경훈<sup>3)</sup>

### Fabrication of CIS absorber layer by non-vacuum precursor solution coating technique

ChaeWoong Kim, SeJin Ahn, KyungHoon Yoon

**Key words** : solar cell(태양전지), thin film(박막), CIS(CIS), non vacuum(비진공)

**Abstract** : 본 연구에서는 Cu와 In 성분을 포함하는 메탄올 용액을 닥터 블레이딩 방법으로 코팅한 후 이를 Se 분위기에서 열처리하여 CIS 광흡수층을 제조하였다.  $Cu(NO_3)_2$ ,  $InCl_3$  를 출발 물질로 선정하고, 이를 메탄올 용매에 녹여 전구체 용액을 만든 후, 여기에 유기물 바인더 물질을 첨가하여 닥터 블레이드 코팅에 적합한 점도를 갖춘 후, 이를 Mo/glass 기판에 코팅하였다. 코팅된 Cu, In 함유 유기물 혼합체를 공기중에서 1차 열처리 후 Se 분위기에서 열처리하면 태양전지용 CIS 광흡수층을 얻게 된다. 특히 본 연구에서는 전구체 합성, 유기물 첨가, 공기중 열처리 및 Se 열처리 각 단계에서 광흡수층 막의 형상, 결정구조, 화학조성의 변화과정을 분석하여 CIS 박막의 형성 과정을 고찰하였다.

### 1. 서론

CIS( $CuInSe_2$ )계 화합물은 높은 광흡수계수와 안정성 및 밴드갭 조절의 용이함 등으로 인해 고효율 박막태양전지용 광흡수층 재료로 많은 관심을 끌고 있다. 실제로 CIGS 태양전지의 경우 NREL에서 19.5%가 넘는 에너지 변환 효율을 달성하였다[1]. 그러나 이러한 우수한 성능에도 불구하고 동시증발장치와 같은 진공 공정의 특성상 공정단가가 높고 대면적화가 어렵다는 단점을 가지고 있다. 이러한 관점에서 저가의 전구체 물질을 이용한 비진공 코팅 기법은 CIS 태양전지의 가격을 낮추고 대형화 양산을 가능하게 하는 차세대 기술로 인식되고 있다. 본 논문에서는 비진공 코팅법을 이용하여 CIS 광흡수층을 제조하는 전반적인 과정, 특히 전구체 제조, 유기물 첨가, 후열처리 각 단계에서 광흡수층 막의 형상, 결정구조, 화학조성의 변화과정을 분석하여 CIS 박막의 형성 과정을 고찰하고자 하였다.

### 2. 실험 방법

#### 2.1 전구체 용액 제조

본 연구에서는 출발물질로  $Cu(NO_3)_2$ 와  $InCl_3$ 를 선정하고 이를 적당량의 메탄올에 용해시켜 전구체 용액을 제조하였다. 이 때 Cu와 In의 원자량비가 1:1이 되도록 조절하였다. 또한 닥터 블레이드 코팅을 위한 바인더 물질은 1-Pentanol에 Ethyl Cellulose(E.C)를 용해시켜 사용하였으며, E.C의 양을 조절하여 적절한 점도를 맞추었다. (그림 1)

#### 2.2 Paste Coating(Doctor blade)

제작한 전구체 용액 슬러리를 그림.2와 같이

- 
- 1) 한국에너지기술연구원  
E-mail : cwk0710@nate.com  
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 : y-kt@kier.re.kr  
Tel : (042)860-3191 Fax : (042)860-3739

테잎과 먼도날을 이용해 약 1 $\mu$ m 두께의 Mo/glass 기판 위에 코팅하였다. 이 때 막의 두께는 점도, 테잎의 두께 블레이드의 각도 및 코팅속도에 의해 결정된다. 코팅후 매탄올을 증발시키기 위하여 시편을 약 70°C의 Hot plate위에 올려놓고 5분 동안 건조시켰다.

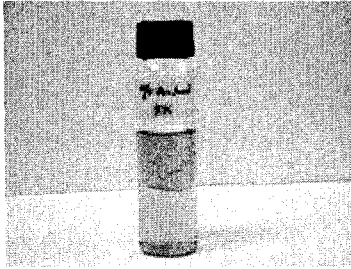


Fig. 1 전구체 용액

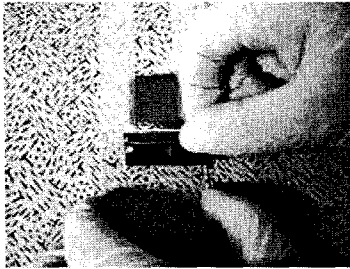


Fig. 2 닥터 블레이드 코팅

### 2.3 셀렌화 처리

일반적으로 셀렌화 처리에는 Se 공급 유량 조절이 용이한 H<sub>2</sub>Se 기체가 사용되지만, H<sub>2</sub>Se 기체는 인체에 매우 유독한 것으로 알려져 있다. 따라서 본 연구에서는 H<sub>2</sub>Se 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. A zone에서 300-450 °C의 열을 가하면 Se 증기가 발생하게 되고 이를 외부에서부터 유입된 질소 기체로 불어주면 Se 증기가 석영 튜브를 통해 graphite box 내에 장착된 CIS 시편에 도달하게 된다. 본 연구에서 사용한 RTP 로의 개략도를 그림.3에 나타내었다. 또한 그림 2.와 같이 닥터 블레이드 코팅 및 건조가 끝난 시편의 셀렌화 조건은 그림 4.에 나타내었다.

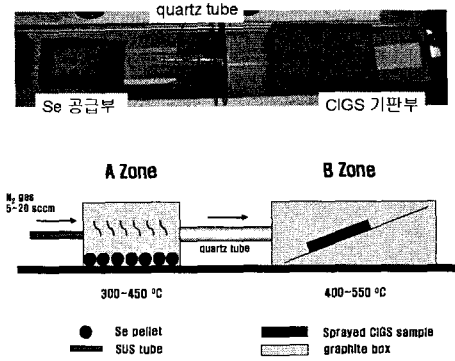


Fig. 3 two-zone RTP furnace

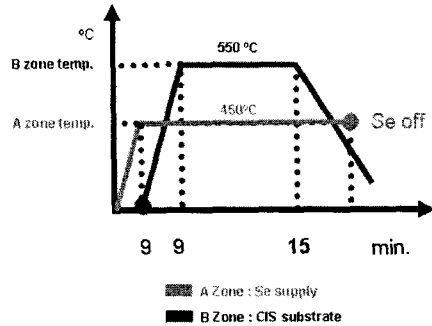


Fig. 4 RTP 실험 조건

## 3. 실험 결과

### 3.1 Paste Coating

그림.5는 용액을 닥터 블레이딩 방법으로 코팅한 후 70°C의 hot plate에서 건조한 시편의 XRD 패턴이다. 28.4°에서 나타난 CuCl의 피크로부터, 전구체 코팅 및 건조 과정에서 CuCl 결정이 형성된 것을 알 수 있다. In에 관련된 피크는 나타나지 않았는데 이로부터 In은 비정질의 형태로 막 내에 존재하는 것으로 사료된다. 또한 EDS 조성 분석 결과 Cu와 In의 원자량비가 여전히 1:1로 나타나 용액 제조시의 원자량비가 전구체 코팅 및 건조후에도 잘 유지되는 것으로 확인되었다.

### 3.2 셀렌화 처리

코팅 후 건조가 끝난 시편을 RTP furnace를

이용하여 셀렌화하였다. 이때 Se 증발부의 온도는 450℃, 기판의 온도는 550℃ 조건으로 15분 동안 셀렌화하였다. 셀렌화가 끝난 시편의 XRD 패턴을 그림 6.에 나타내었는데, 이를 통해 코팅후 막을 이루던 CuCl 결정과 비정질 In 성분이 Se 분위기하에서 반응하여 CIS 결정을 이룬 것을 확인할 수 있다.

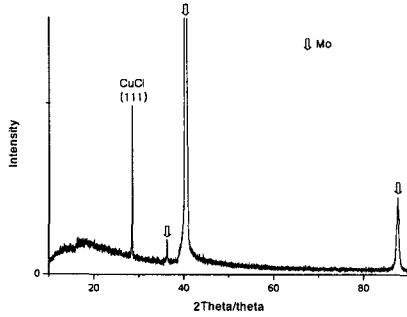


Fig. 5 코팅 및 건조 후 전구체 막의 XRD 패턴

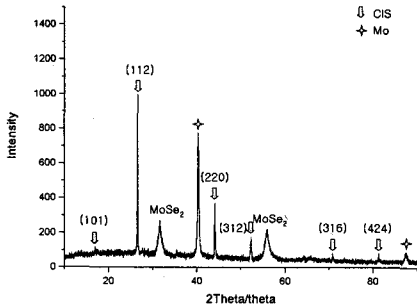


Fig. 6 셀렌화 처리 후 CIS 막의 XRD 패턴

셀렌화 처리 후 시편의 단면 및 표면 SEM 사진을 그림 7.에 나타내었다. 표면 사진을 통해 형성된 CIS 입자 크기가 약 1 $\mu$ m 정도로, 셀렌화 처리를 통해 CIS 입자의 성장이 성공적으로 이루어짐을 확인할 수 있다. 또한 CIS 막의 두께가 약 2.5 $\mu$ m 인 것을 단면 사진을 통해 확인하였다. 단면 사진에서 Mo 기판과 CIS 광흡수층 사이에 약 2 $\mu$ m 두께를 갖는 새로운 층이 형성된 것이 보이는데 이는 바인더 물질인 E.C가 완전히 제거되지 못하고 남은 부산물로 사료된다. 또한 셀렌화 후 Mo 기판의 두께가 1 $\mu$ m에서 2.5 $\mu$ m로 증가하였는데, XRD 분석(그림. 6) 결과, Mo가 Se 기체와 직접 반응하여 MoSe<sub>2</sub>가 형성되었기 때문에 분석되었다.

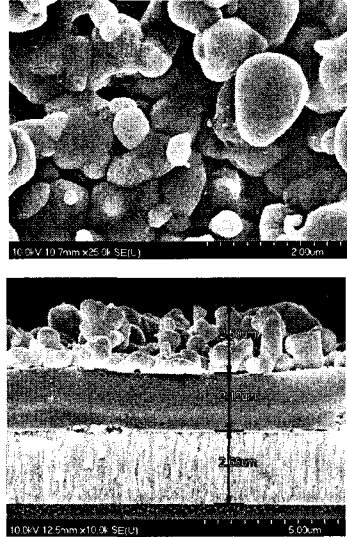


Fig. 7 셀렌화 처리 후 CIS 막의 (위) 표면 및 (아래) 단면 사진

#### 4. 결론

본 논문에서는 Cu와 In을 출발물질로 하여 제작한 전구체 용액을 닥터 블레이드법으로 코팅한 후 셀렌화 처리하여 CIS 박막 태양전지용 광흡수층을 제조하는 과정을 보고하였다. 이를 통해 약 2.5 $\mu$ m 두께의 크랙이 없는 광흡수층을 얻을 수 있었다. 앞으로의 과제는 셀렌화 공정의 최적화를 통해 MoSe<sub>2</sub> 및 탄소 부산물이 없는 보다 치밀한 광흡수층을 제조하는 것이다.

#### References

[1] M. A. Contreras, K. Ramanathan, J. AbuShama, F. Hasoon, D. L. Young, B. Egaas, R. Noufi, *Progr. Photovoltaics: Res. Appl.* 13 (2005) 209.