

## 비진공 나노입자 코팅법을 이용한 CIGS 박막 태양전지 제조

안 세진<sup>1)</sup>, 김 기현<sup>2)</sup>, 윤 경훈<sup>3)</sup>

### Fabrication of CIGS Thin Film Solar Cell by Non-Vacuum Nanoparticle Deposition Technique

Sejin Ahn, Kihyun Kim, Kyung Hoon Yoon

**Key words** : Solar Cell(태양전지), CIGS(CIGS), nanoparticle(나노입자), non-vacuum coating technique(비진공 코팅 기술)

**Abstract** : A non-vacuum process for Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> (CIGS) thin film solar cells from nanoparticle precursors was described in this work. CIGS nanoparticle precursors was prepared by a low temperature colloidal route by reacting the starting materials (CuI, InI<sub>3</sub>, GaI<sub>3</sub> and Na<sub>2</sub>Se) in organic solvents, by which fine CIGS nanoparticles of about 20 nm in diameter were obtained. The nanoparticle precursors were mixed with organic binder material for the rheology of the mixture to be adjusted for the doctor blade method. After depositing the mixture of CIGS with binder on Mo/glass substrate, the samples were preheated on the hot plate in air to evaporate remaining solvents and to burn the organic binder material. Subsequently, the resultant (porous) CIGS/Mo/glass sample was selenized in a two-zone Rapid Thermal Process (RTP) furnace in order to get a solar cell applicable dense CIGS absorber layer. Complete solar cell structure was obtained by depositing the other layers including CdS buffer layer, ZnO window layer and Al electrodes by conventional methods. The resultant solar cell showed a conversion efficiency of 0.5%.

## 1. 서 론

Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> (CIGS) 화합물 반도체는 직접천 이형 밴드갭, 높은 광흡수계수, 우수한 전기광학적 안정성 등의 장점으로 인하여 고효율 박막 태양전지용 광흡수층 재료로 많은 관심을 끌고 있다. 이미 19%를 넘는 높은 에너지 변환효율이 CIGS 박막 태양전지를 통해 달성되었다.<sup>1)</sup>

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 증착에 사용되는 고진공 동시증발법의 높은 생산단가와 대면적 증착에 대한 어려움에 기인하는 것이다. 따라서, 기존의 진공 증착법보다 공정단가가 낮으면서도 대면적 광흡수층 증착이 용이한 새로운 제조기법 개발이 필수적이다.

이러한 관점에서 CIGS 나노 입자 전구체를 이용한 비진공 저가 코팅 기법은 대면적·저가형

CIGS 태양전지 양산이 가능한 차세대 기술로 인식되고 있다. 본 연구에서는 CIGS 나노 입자를 닥터 블레이드법으로 코팅하여 광흡수층을 제조하고, 이를 이용한 박막 태양전지를 구성하는 전반적인 과정을 소개하고자 한다.

## 2. 실험 방법

### 2.1 CIGS 나노 입자 합성

CIGS 나노 입자는 저온 콜로이드 반응을 통해 합성하였다. 원료물질로 CuI, InI<sub>3</sub>, GaI<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 분말을 사용하였고, 합성 용매로 피리딘, 메탄올

- 
- 1) 한국에너지기술연구원  
E-mail : swisstel@kier.re.kr  
Tel : (042)860-3541 Fax : (042)860-3739
  - 2) 한국과학기술원  
E-mail : kihyun@kier.re.kr  
Tel : (042)860-3416 Fax : (042)860-3739
  - 3) 한국에너지기술연구원  
E-mail : y-kh@kier.re.kr  
Tel : (042)860-3191 Fax : (042)860-3739

을 사용하였다. CuI, InI<sub>3</sub>, GaI<sub>3</sub>를 피리딘 용매에, Na<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>를 메탄올에 각각 용해시킨 후, 두 용액을 반응시켜 부산물을 제거하면 약 20-30 nm의 직경을 갖는 미세한 CIGS 나노 입자를 얻게 된다. 본 연구에서는 원료물질의 원자량비가 Cu<sub>0.98</sub>In<sub>0.68</sub>Ga<sub>0.23</sub>Se<sub>1.91</sub> 이 되도록 원료물질의 질량을 조절하였다.

## 2.2 닥터블레이드 코팅

나노입자:메탄올:에틸셀룰로오스의 질량비를 조절하여 닥터블레이드 코팅에 적합한 점도를 갖는 슬러리를 제작하였다. 이를 상온에서 코팅한 후 hot plate 위에서 70 °C (1차 건조, 메탄올 휘발) 및 330 °C (2차 건조 및 에틸셀룰로오스 분해) 열처리를 수행하여 CIGS/Mo/glass 층을 형성시켰다.

## 2.3 셀렌화 처리

닥터블레이드 코팅으로 제작한 CIGS 광흡수층은 다공성 구조로서 광전기적 특성이 나쁘기 때문에 이를 two-zone RTP 로에서 셀렌화 처리하여 입자 성장 및 박막 치밀화를 유도하였다. 본 연구에서 사용한 RTP 로의 사진과 개략도를 그림 1.에 나타내었다.

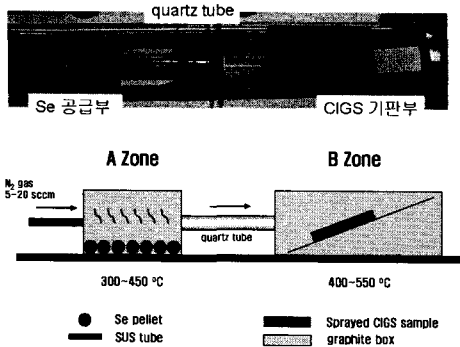


Fig. 1 Photograph (upper) and schematic diagram (lower) of two-zone RTP furnace. (A zone: evaporation of Se, B zone: CIGS specimen)

## 2.4 박막 태양전지 구성 및 측정

2.3까지의 과정을 통해 준비된 CIGS/Mo/glass 박막 위에 CdS 버퍼층(Cheical Bath Deposition), ZnO 투명전극층 (RF sputtering), Al 금속전극 (E-beam evaporating) 을 증착하여 박막 태양전지를 완성하였다. 그 후 AAA급 솔라 시뮬레이터를 이용하여 AM1.5 1000W/m<sup>2</sup> 방사조도 조건에서 태양전지의 광전기적 특성을 조사하였다.

## 3. 실험 결과

### 3.1 닥터블레이드 코팅된 CIGS 박막

그림 2.는 닥터블레이드법을 이용하여 코팅한 후 70 °C에서 2분간 건조시킨 시편의 (a) 표면 및 (b) 단면 SEM 사진이다. 건조 후 코팅된 막 (CIGS와 에틸셀룰로오스의 혼합물)의 두께는 약 7 μm 정도이며, 전체적으로 두께 균일도가 매우 우수한 막이 형성되었다.

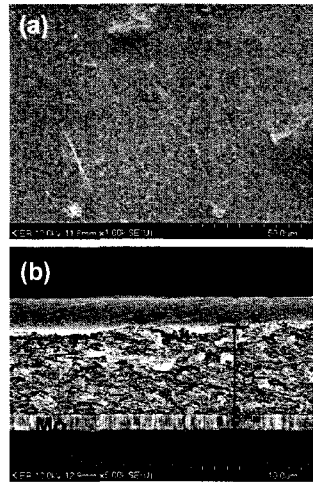


Fig. 2 (a) Planar and (b) cross-sectional SEM micrographs of the Doctor blade coated layer after being dried at 70 °C for 2 min.

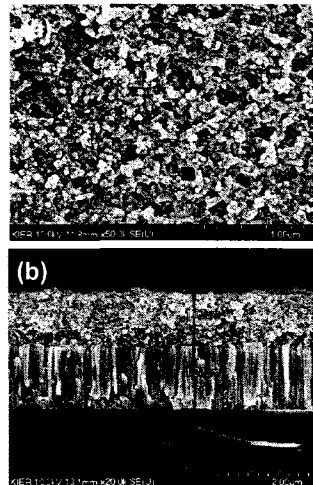


Fig. 3 (a) Planar and (b) cross-sectional SEM micrographs of the CIGS/Mo/glass sample after being burned at 330 °C for 5 min.

이 후, 그림 2.의 시편에서 에틸셀룰로오스를 제거하기 위해 코팅된 막을 330 °C에서 5분간 열처리하였다 (그림 3). 330 °C 처리 결과, 코팅막

의 두께가 7  $\mu\text{m}$ 에서 약 1  $\mu\text{m}$ 로 줄어들었으며, 나노 입자의 특징적인 표면 형상이 관찰되었다. 이를 통해 330  $^{\circ}\text{C}$  처리를 통해 바인더 물질인 에틸셀룰로오스가 효과적으로 제거되었음을 확인하였다.

### 3.2 셀렌화 처리에 의한 입자 성장

그림 3.의 CIGS 광흡수층은 다공성의 구조를 갖기 때문에 광전기적 특성이 매우 나쁘다. 따라서 보다 치밀하고 입자 크기가 조대한 CIGS 광흡수층을 얻기 위해 그림 3.의 시편을 two-zone RTP 로에서 셀렌화 처리하였다 (그림 4). 셀렌화 처리는 550  $^{\circ}\text{C}$  에서 15 분간 이루어졌으며, 이 때 Se 공급부의 온도는 400  $^{\circ}\text{C}$ 였다. 표면 사진을 통해, 성장한 입자의 크기는 최대 0.5  $\mu\text{m}$  정도이며, 단면 사진을 통해 입자 성장이 이루어진 상부층과 입자 성장이 이루어지지 않은 하부층의 이중층으로 구성된 것을 알 수 있다. 아직까지 광흡수층 전체의 치밀화를 얻을 수 있는 최적의 셀렌화 조건은 얻지 못했으며, 이를 위한 연구가 지속적으로 진행되고 있다.

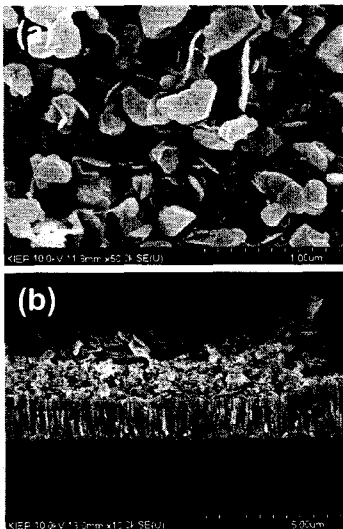


Fig. 4 (a) Planar and (b) cross-sectional SEM micrographs of the CIGS/Mo/glass sample after being selenized at 550  $^{\circ}\text{C}$  for 15 min. Se evaporation temperature was 400  $^{\circ}\text{C}$ .

### 3.3 태양전지 구성 및 효율 측정

그림 4.에서 얻어진 CIGS/Mo/glass 박막 위에 CdS 버퍼층, ZnO 투명전극층 및 Al 금속 전극을 증착하여 박막 태양전지를 완성한 후, 기준 조건의 모사 태양광을 조사하여 태양전지의 광변환 효율을 조사하였다. 그림 5.는 이 때 얻은 광조사시의 I-V 곡선이다. 측정결과 약 0.5%의 낮은 광

변환 효율을 얻을 수 있었는데, 이는 그림 4.에서 보듯 셀렌화 처리 후에도 광흡수층의 치밀화 정도가 낮기 때문으로 사료된다. 광흡수층에 존재하는 수많은 기공은 생성된 전자-정공 쌍의 재결합 장소가 되기 때문에, 효율의 향상을 위해서는 광흡수층의 치밀도를 높이는 것이 가장 중요하며 현재 이를 개선하기 위한 연구가 진행되고 있다.

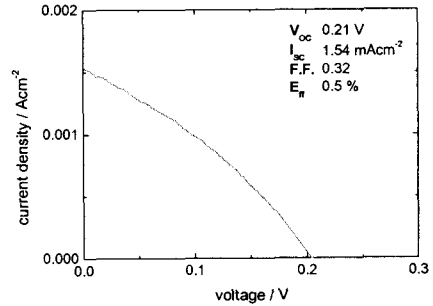


Fig. 6 Light illuminated I-V curve of the solar cell fabricated with the nanoparticle derived CIGS absorber layer.

## 4. 결론

본 논문에서는 CIGS 나노 입자를 닥터 블레이드 법으로 코팅하여 CIGS 박막 태양전지용 광흡수층을 제조하고, 이를 이용하여 박막 태양전지를 만드는 전반적인 과정을 보고하였다. 이를 통하여 얻은 결론은 다음과 같다.

- 1) 닥터 블레이드 코팅 후 70  $^{\circ}\text{C}$ 에서 2 분간 건조한 막의 두께는 약 7  $\mu\text{m}$ 로서, 이 막은 CIGS 나노 입자와 에틸셀룰로오스의 혼합물이다.
- 2) 70  $^{\circ}\text{C}$  건조 처리한 막을 330  $^{\circ}\text{C}$ 에서 5 분간 열처리한 결과, 막 내의 에틸셀룰로오스가 제거되어 나노 입자 CIGS(약 1 $\mu\text{m}$ )/Mo/glass 층을 얻을 수 있었다.
- 3) 나노 입자 CIGS 광흡수층의 치밀화 및 입자 성장을 위하여 셀렌화 처리를 수행한 결과, 입자 크기가 최대 0.5  $\mu\text{m}$ 까지 성장하였다. 그러나 아직까지 광흡수층 전체의 치밀화는 달성하지 못했으며, 입자 성장이 이루어진 상부층과 입자 성장이 이루어지지 않은 하부층의 이중층이 관찰되었다.
- 4) 이와 같이 얻어진 광흡수층을 이용하여 박막 태양전지를 구성하여 변환 효율을 측정된 결과, 0.5%의 낮은 변환효율을 얻었다. 이는 셀렌화 처리 후에도 여전히 광흡수층의 치밀도가 낮기 때문으로 사료된다.

## References

- [1] K. Ramanathan, M. A. Contreras, C. L. Perkins, S. Asher, F. S. Hasoon, J. Keane, D. Young, M. Romero, W. Metzger, R. Noufi, J. Ward and A. Duda, Progress in Photovoltaic 2003; 11: 225-230