

비진공방식에 의한 태양전지용 CuInSe₂ 광흡수층 제조

김 기현¹⁾, 안 세진²⁾, 윤 경훈³⁾, 안 병태⁴⁾

Preparation of CuInSe₂ Absorber Layer for Solar Cells by Non-vacuum Process

Kihyun Kim, Sejin Ahn, Kyunghoon Yoon and Byungtae Ahn

Key words : 태양전지, Se 분위기, 셀렌화, CuInSe₂, 광흡수층, 나노입자, 치밀화

Abstract : 치밀한 CuInSe₂ (CIS) 태양전지용 광흡수층을 제조하기 위해 상용되는 출발물질을 이용하여 비진공방식인 paste coating 법으로 CIS 막을 제조하였다. 먼저 치밀한 CIS 막 제조를 위해 Cu₂Se의 액상 거동을 관찰하였다. 이러한 Cu₂Se의 액상거동을 위해 Se 분위기에서 Se 증발온도, 기판온도, 열처리시간 등을 다양하게 변화 시켰으며, Se 증발온도 450℃, 기판온도 550℃, 열처리시간 30분 그리고 수송가스 (N₂)를 20 sccm으로 최적조건을 형성하였다. 이러한 최적조건을 바탕으로 치밀한 CIS막을 위해 two-zone RTP (rapid temperature process) 방법으로 Se 분위기 안에서 셀렌화를 위한 열처리를 행하였다. 셀렌화를 위해 다양한 열처리시간에 따라 형성된 CIS 막은 CIS 광흡수층과 Mo 박막 사이에서 MoSe₂ 층이 형성되었지만, 균일한 CIS 막을 얻었으며 입자성장과 치밀화 거동을 관찰 하였다. 또한, CIS 막의 치밀화를 위해 Se 증발온도와 열처리시간을 고정하고 기판온도를 600℃로 증가시켜 Cu₂Se의 액상거동을 관찰하였다. 600℃에서 형성된 CIS 막은 기판온도 550℃의 시편보다 입자성장과 치밀화가 되었으나 기판으로 사용하는 soda-lime glass의 휨 현상이 발생하였다.

1. 서 론

화합물반도체인 CuInSe₂(CIS)는 1 eV 이상의 직접 천이형 에너지 밴드갭을 가지고 있고, 반도체 중에서 높은 광흡수 계수를 가지고 있다. 뿐만 아니라, 전기 광학적으로 매우 안정하여 태양전지의 광흡수층으로 각광을 받고 있다. 일반적으로 CIS계 태양전지는 수 마이크론 두께의 박막으로 제조되는데 그 제조방법으로 co-evaporation¹⁻³⁾, sputtering⁴⁾, chemical bath deposition⁵⁾, selenization⁶⁾, spray pyrolysis⁷⁾ 등 여러 가지 물리·화학적인 제조방법으로 수많은 그룹과 기업에서 연구 및 상용화하고 있다. 그러나 아직까지 높은 변환효율을 얻기 위해서는 고가의 진공장치와 화학양론비의 조절, 대면적화등의 단점을 가지고 있다. 따라서 태양전지의 저가화를 위해서는 기존의 진공(vacuum)방식이 아닌 비진공(non-vacuum)방식의 CIS계 광흡수층 제조 기술이 필수적으로 개발되어야 한다. 가장 대표적인 저가의 non-vacuum 박막 제조공정의 하나로 인정받

고 있는 paste coating 법을 고려보면, 대면적화, 박막 제조의 저가화, 단위공정의 편리함과 화학양론비를 쉽게 조절할 수 있다는 장점을 가지고 있다.

본 실험은 상용되는 출발물질을 이용하여 비진공방법인 저가의 paste coating 법으로 CIS 막을 제조하였다. 박막의 두께 조절을 위해 Mo template를 자체 제작하여 사용하였으며, 이렇게 제조된 CIS 막은 자체 제작한 RTP 시스템을 통해 Se 분위기에서 셀렌화를 위해서 열처리를 행하였다. 또한, 셀렌화 열처리 시간을 다양화함으로써

-
- 1) 한국과학기술원 신소재공학과
E-mail : kihyun74@kaist.ac.kr
Tel : (042)869-4260 Fax : (042)869-3310
 - 2) 한국에너지기술연구원 태양전지발전사업단
E-mail : swisstel@kier.re.kr
Tel : (042)860-3541 Fax : (042)860-3133
 - 3) 한국에너지기술연구원 태양전지발전사업단
E-mail : y-kh@kier.re.kr
Tel : (042)860-3191 Fax : (042)860-3133
 - 4) 한국과학기술원 신소재공학과
E-mail : btahn@kaist.ac.kr
Tel : (042)860-4220 Fax : (042)869-3310

제조된 CIS 박막의 치밀화와 입자성장 거동을 관찰 하였고, 저가의 태양전지용 CIS 광흡수층을 위한 최적조건을 확립하였다.

2. 실험 방법

2.1 슬러리 제조

본 실험에 사용될 슬러리 제조를 위해 먼저, 상용되는 고순도(99.999%)의 Cu_2Se 와 In_2Se_3 파우더를 선정하였으며, 선정된 파우더를 각각 지르코니아 볼(zirconia ball)을 이용하여 18시간 동안 볼-밀(ball-mill)을 행하였다. 일반적으로 박막 태양전지의 광흡수층은 수 마이크론의 두께를 가져야 된다. 그러나 선정된 출발물질의 파우더는 그 크기가 수십에서 수백 마이크론의 불균일한 입자 크기이므로 균일한 박막 제조를 위해선 소립자가 필수적이기에 위와 같은 볼-밀을 행한 것이다. 볼-밀을 행한 각 파우더들은 정확히 칭량을 통해 막자사발을 이용하여 약 1시간동안 입자들을 혼합 및 분쇄하였으며, CIS 박막의 paste coating에 사용될 슬러리 제조를 위해 바인더(binder)인 prophylene glycol(PG) 사용하였다. 또한, 사용된 PG의 양을 다양하게 변화시켜 본 실험에 사용될 최적의 슬러리 제조를 하였다.

2.2 Paste Coating

일반적으로 paste coating을 행한 막은 그 두께가 수백 마이크론 이하이다. 하지만 화합물 반도체 박막 태양전지의 두께는 그 두께가 수 마이크론이하로 제조되고 있다. 이에 박막형 CIS 광흡수층을 위해 먼저 5 μm 두께의 Mo template를 RF DC-sputtering system을 이용하여 제조 하였다. 제작된 슬러리와 Mo template를 이용하여 약 1 μm 두께의 Mo/soda-lime glass 기판 위에 paste coating을 행하였다. 그림 1은 CIS 광흡수층을 위해 Mo template를 이용한 paste coating법의 개략도이다.

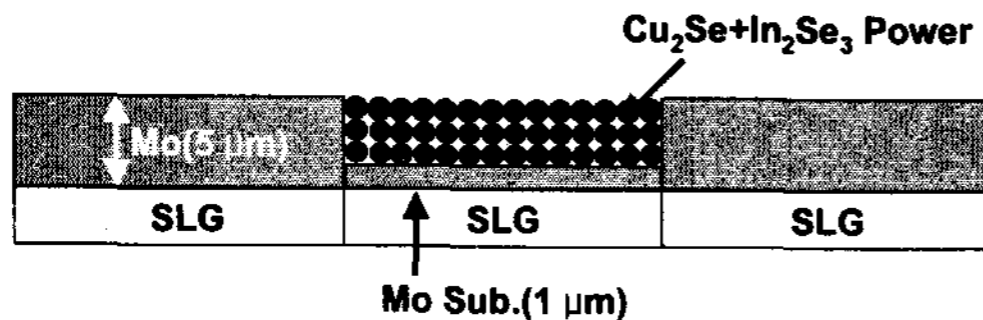


Fig. 1 Mo template를 이용한 paste coating

코팅된 시편의 바인더를 증발시키기 위하여 시편을 약 150°C의 hot plate위에 올려놓고 약 1분 동안 건조시켰다. 건조된 시편의 크랙(crack)을 확인하기 위해서 광학현미경으로 관찰하였으

나 크랙은 관찰되지 않았으며, 균일한 코팅을 확인 할 수 있었다.

2.3 셀렌화 열처리

일반적으로 셀렌화 처리에는 Se 공급 유량 조절이 용이한 H_2Se 기체가 사용되지만, H_2Se 기체는 인체에 매우 유독한 것으로 알려져 있다. 따라서 본 연구에서는 H_2Se 대신 직경 3 mm의 Se 알갱이를 이용하여 셀렌화 처리를 행하였다. 제조된 CIS 시편은 자체 제작한 two-zone RTP (rapid thermal processing) 시스템을 이용하여 Se 분위기 속에서 셀렌화를 위해 열처리를 행하였다. RTP 시스템은 Se을 증발시키기 위한 A zone와 CIGS/Mo/glass 기판의 온도를 제어하기 위해 B zone으로 구분을 하여 자체 제작하였다. 이렇게 자체 제작된 RTP 시스템을 이용하여 수송가스, 기판온도, Se 공급온도 그리고 셀렌화를 위한 열처리 시간을 달리하여 박막의 치밀화와 입자성장을 위한 Cu_2Se 의 액상거동을 살펴보았다. 그림 2는 자체 제작한 RTP 시스템의 개략도이다.

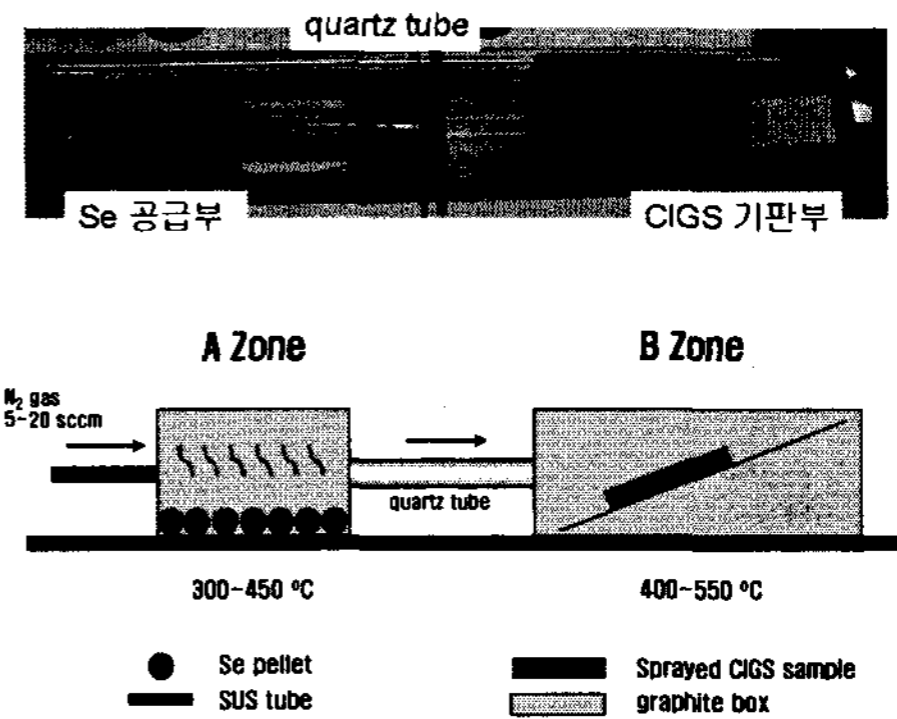


Fig. 2 two-zone RTP process

3. 실험 결과

먼저, CIS 막을 형성하기 위한 기초실험으로 Cu_2Se 입자 성장 거동을 확인하였다. Cu_2Se 는 저온에서 안정된 물질이지만 Se 공급에 의해 523°C부터는 2($CuSe$)로 형성이 된다. 일반적인 $CuSe$ 는 523°C 온도 이상에서 액상화가 되는데 이러한 액상화로 인해 In_2Se_3 와 함께 셀렌화를 통한 액상소결로 CIS 막을 형성한다. 이에 코팅된 Cu_2Se 시편의 Se 증발온도(200-500°C)를 다양하게 변화 시켜 관찰 하였으며, 기판온도(400-600°C) 역시 다양하게 변화 시켰으며, 열처리시간은 동일하게 30분간 행하였다. Cu_2Se 의 액상거동 최적조건을 위해 먼저, Se의 증발온도인 272°C 부근인 300°C에서 A zone를 고정하고, B zone의 기판온도를 증가시켜 Cu_2Se 의

액상화를 확인할 수 있었으며, 최적온도를 기판온도를 550°C로 정할 수 있었다. 또한 550°C의 기판온도를 고정하고 Se 증발온도를 다양하게 변화시킨 결과, Se 증발온도가 고온으로 갈수록 형성된 Cu₂Se 막의 치밀화와 함께 입자 성장을 확인할 수 있었다. 이에 Cu₂Se의 액상화를 위한 최적조건으로 기판온도 550°C, Se 증발온도 450°C, Se 분위기에서 열처리 시간 30분, flow gas(N₂)는 20 sccm의 최적조건을 확인하였다.

형성된 최적조건을 바탕으로 본 실험의 목적인 CIS 박막을 제조하였다. 먼저, 코팅된 시편의 입자성장 및 치밀화를 관찰하기 위해 B zone의 기판온도를 550°C로, 수송가스(N₂)는 20 sccm 그리고 A zone의 Se 증발온도를 450°C로 일정하게 유지 시키고 열처리시간을 다양하게 변화시켰다. 그림 3은 다양한 열처리시간에 따른 CIS 막의 XRD 패턴들이다.

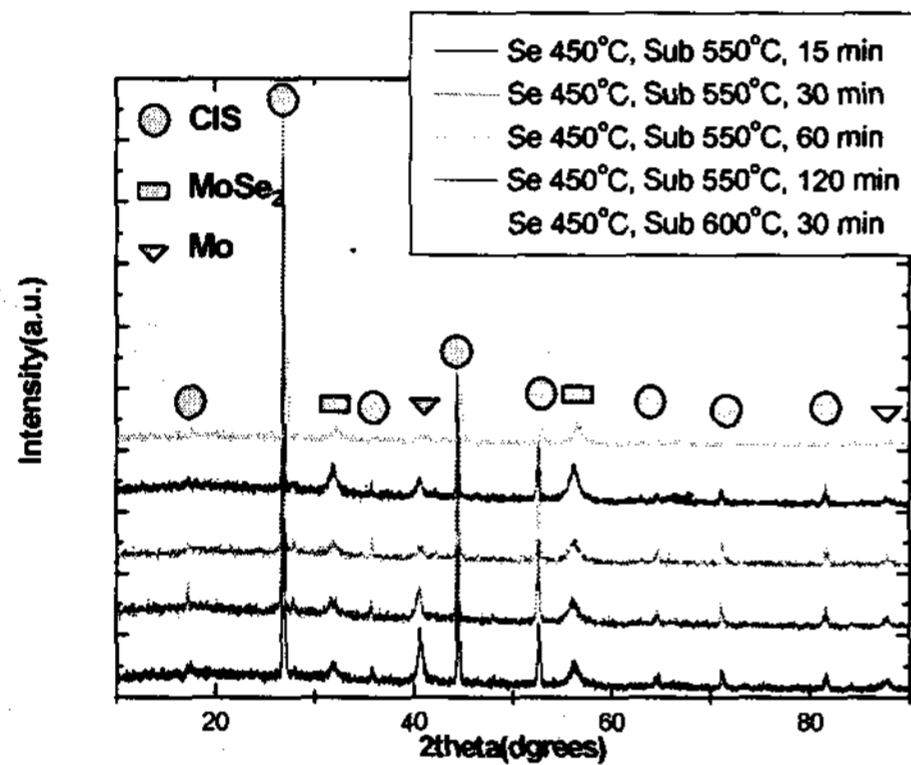


Fig. 3 다양한 열처리시간에 따른 CIS 막의 XRD 패턴

셀렌화를 위해 Se 분위기에서 열처리를 행한 결과 CIS 막이 형성된 것을 XRD 패턴을 통해 확인하였으며, CIS의 주피크인 (112), (220), (312) 피크와, 부피크인 (400), (442), (512) 피크가 관찰되었다. 하지만 주피크인 (112) 피크보다 강한 Mo 피크가 상대적으로 약하게 관찰되었는데, 이는 증착된 1um 두께의 Mo가 Se과 반응하여 MoSe₂를 박막을 형성한 것으로 생각된다. 이렇게 형성된 MoSe₂ 박막 때문에 증착된 Mo 박막이 줄어들었으며, 이에 XRD 패턴에서도 Mo 피크가 약하게 나타난 것으로 사료된다. 또한, 열처리시간이 증가할수록 MoSe₂ 형성이 심하게 나타났다. 이는 그림 5의 단면 SEM에서도 확인할 수 있었다.

일반적인 PVD 방법으로 제조된 CIS계 박막에서는 MoSe₂ 박막이 100 nm 미만으로 형성되며, Mo와 광흡수층 사이에서 ohmic 접촉을 하기에 큰 문제는 되지 않는다. 하지만 본 실험의 경우는 약 2 um 두께의 MoSe₂ 박막이 형성되었다. 이는 태양전지 소자 제작 시 큰 저항체 역할을 하기 때문에 MoSe₂ 형성을 억제하는 것 또한 비진공방법으로 태양전지를 제조하기 위한 개선 과제이기도 하다.

그림 4는 다양한 열처리 시간에 따른 CIS 막의 표면사진들이다. Ball-mill한 Cu₂Se와 In₂Se₃의 출발물질들은 각각 400-600, 500-800 nm의 크기를 하고 있었다. 하지만 셀렌화를 위한 Se 분위기에서 열처리를 행한 결과, CIS 입자 크기가 ~ 2 um로, 셀렌화 처리를 통해 CIS 입자성장이 성공적으로 이루어졌음을 확인할 수 있었다. 또한, 열처리 시간이 증가할수록 표면의 기공들이 많이 줄어드는 것을 관찰 할 수 있었으며, 다양한 열처리시간에 따른 단면사진을 통해 CIS 막의 치밀화를 확인할 수 있었다(그림 5).

한편, 형성된 CIS 막의 두께가 일정하지 않은 것은 Mo template를 이용하여 as-coating된

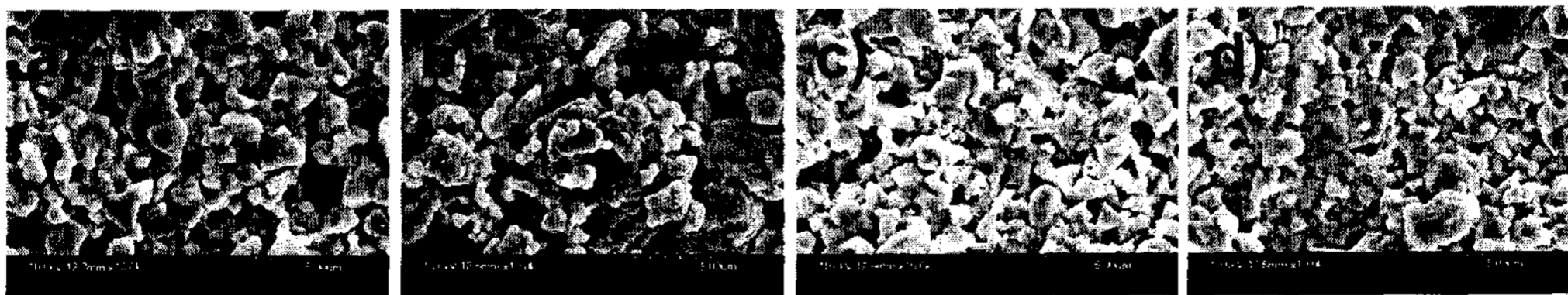


Fig. 4 다양한 열처리 시간에 따른 CIS 막의 표면 SEM 사진들: a) 15, b) 30, c) 60 그리고 120 분

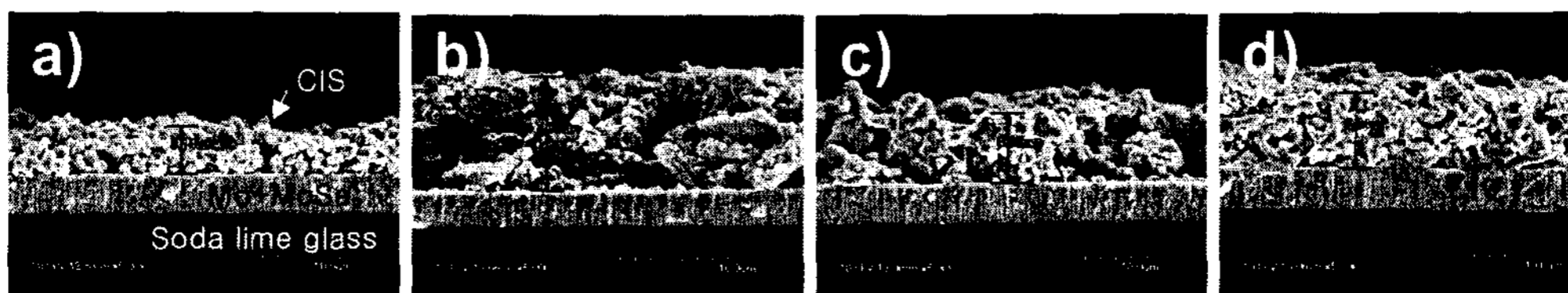


Fig. 5 다양한 열처리 시간에 따른 CIS 막의 단면 SEM 사진들: a) 15, b) 30, c) 60 그리고 120 분

시편이 수 마이크론의 두께를 유지하여야 하는데, 이를 위해서 매우 민감한 hand-coating 을 행해지므로 CIS 박막의 일정한 두께유지가 매우 어렵다. 한편, 형성된 CIS 막의 치밀화를 위한 열처리 시간을 15분에서 120분 동안 다양하게 변화시켜 CIS 막의 치밀화를 관찰하였다. 열처리시간이 증가할수록 치밀화가 더욱 잘 진행되었지만 30분 이후의 시편에서는 불균일한 CIS 막을 얻었다. 하지만 30분간 열처리시간 시편에서는 균일한 CIS 막을 얻었다. 표 1은 셀렌화를 위해 Se 증발온도 450℃, 기판온도 550℃에서 30분간 Se 분위기 에서 열처리한 CIS 막의 EDS 결과이다. Cu/In=0.68로 Cu-poor 조성으로 나타났으며, 차후 조성조절로 인한 CIS의 최적조성인 Cu/In=0.8-9 로 조성변화를 행할 것이다.

표.1 셀렌화를 위해 Se 증발온도 450℃, 기판온도 550℃, 30분간 열처리를 행한 CIS 막의 EDS 결과

Element	Weight%	Atomic%
Cu L	15.48	21.16
Se L	43.41	47.74
In L	41.11	31.09
Totals	100.00	

또한, 형성된 CIS 막의 치밀화와 입자성장을 위해 Se 증발온도를 450℃, 열처리시간을 30분간 고정하고, 기판온도를 600℃로 증가하였다. CIS 입자성장과 막의 치밀화는 진행이 되었으나 soda-lime glass 기판의 휨 현상이 발생하였다. 이러한 기판의 휨 현상 때문에 차후 태양전지 셀 제조가 어려울 것으로 사료된다. 그림. 6은 Se 증발온도를 450℃, 기판온도를 600℃에서 30분간 열처리한 CIS 막의 표면 및 단면 SEM 사진이다.

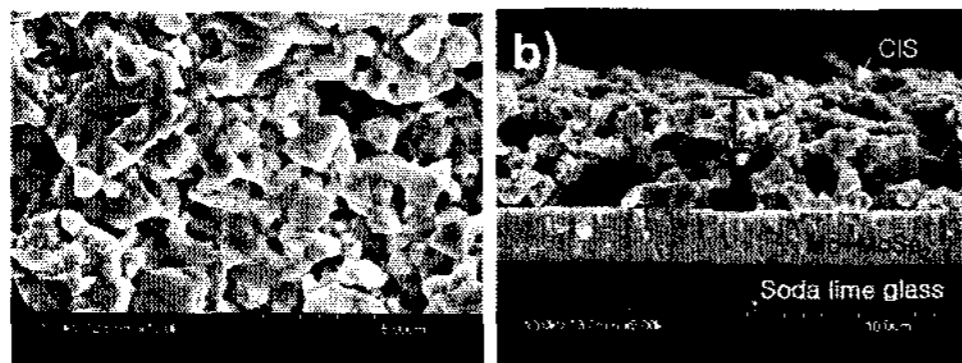


Fig. 6 Se 증발온도를 450℃, 기판온도 600℃에서 30분간 열처리한 CIS 막의 표면(a) 및 단면(b) SEM 사진

4. 결론

치밀한 CuInSe₂ (CIS) 태양전지용 광흡수층을 제조하기 위해 상용되는 출발물질을 이용하여 비진공방식인 paste coating 법으로 CIS 막을 제조하였다. 먼저 CIS 막 제조를 위해 Cu₂Se의 액상거동을 관찰하였다. 형성된 Cu₂Se 막은 Se 증발온도

450℃, 기판온도 550℃, 열처리시간 30분, 수송가스(N₂) 20 sccm으로 최적조건을 형성하였다. 이러한 최적조건을 바탕으로 치밀한 CIS막을 위해 two-zone RTP 방법으로 Se 분위기 안에서 셀렌화를 위한 열처리를 행하였다. 셀렌화를 위해 다양한 열처리시간에 따라 형성된 CIS 막은 CIS 광흡수층과 Mo 박막 사이에서 MoSe₂ 층이 형성되었다. 형성된 Mo층과 MoSe₂막의 두께는 ~3 um 가졌으며, 그 경계를 구분하기가 어려웠다. 하지만 크랙 없는 균일한 CIS 막을 기판온도 550℃, Se 증발온도 450℃에서 30분간 열처리하여 얻었다. CIS 박막의 두께 조절을 위해 Mo template를 사용하여 paste coating을 행하였으나 매우 민감한 hand-coating으로 일정한 두께유지가 매우 어려웠다. 또한, CIS 막의 치밀화를 위해 Se 증발온도와 열처리시간을 고정하고 기판온도를 600℃로 증가하였으나, 기판으로 사용하는 soda-lime glass의 휨 현상이 발생하였다. 하지만 형성된 CIS 막은 기판온도 550℃의 시편보다 입자성장과 치밀화가 더욱 진행되었다. 본 실험을 통해 상용되는 출발물질을 이용하여 비진공방식으로 CIS 광흡수층 제조가 가능하다는 것을 확인하였고, 차후 셀렌화 공정의 최적화를 통해 MoSe₂층이 없는 ~3 um 이하의 보다 치밀한 CIS계 광흡수층을 제조하는 것이 개선과제이다.

References

- [1] A. H. Moharram, M. M. Hafiz and A. Salem, Applied Surface Science, 172, 61-67 (2001).
- [2] Tokil Nakada, Tomoyuki Kume and Akio Kunioka, Solar Energy Materials and Solar Cells, 50, 97-103, (1998).
- [3] A. H. Moharram, M. M. Hafiz and A. Salem, Solar Energy Materials and Solar Cells, 53, 385-401 (1998).
- [4] A. Parretta, M. L. Addonizio, S. Loreti, L. Quercia and M. K. Jauaraj, Journal of Crystal Growth 183, 196-204 (1998).
- [5] P. K. Vidyadharan Pillai and K. P. Vijayakumar, Solar Energy Materials and Solar Cells, 51, 47-54 (1998).
- [6] Akhlesh Gupta and S. Isomura, Solar Energy Materials and Solar Cells, 53, 385-401 (1998).
- [7] K. T. Ramakrishna Reddy and R. B. V. Chalapathy, Solar Energy Materials and Solar Cells, 50, 19-24 (1998).