

Se 증발온도가 비진공 공정으로 제조한 CIS 광흡수층에 미치는 영향

*박 명국¹⁾, 안 세진²⁾, 윤 재호³⁾, **윤 경훈⁴⁾

The effects of Se evaporation temperature on CIS absorber layer fabricated by non-vacuum process

*Myoungguk Park, Sejin Ahn, Jeaho Yoon, **Kyunghoon Yoon

Key words : CIS, non-vacuum(비진공), doctor blade, Thin film

Abstract : A non-vacuum process for fabrication of CuInSe₂ (CIS) absorber layer from the corresponding Cu, In solution precursors was described. Cu, In solution precursors was prepared by a room temperature colloidal route by reacting the starting materials Cu(NO₃)₂, InCl₃ and methanol. The Cu, In solution precursors were mixed with ethylcellulose as organic binder material for the rheology of the mixture to be adjusted for the doctor blade method. After depositing the mixture of Cu, In solution 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 CI/Mo/glass sample was selenized in Se evaporation in order to get a solar cell applicable dense CIS absorber layer. The CIS absorber layer selenized at 530°C substrate temperature for 30 min with various Se gas evaporation temperature was characterized by XRD, SEM, EDS.

1. 서 론

CuInSe₂로 대표되는 I-III-VI족 chalcopyrite 계화합물 반도체는 직접천이형 에너지 밴드갭을 가지고 있고 광흡수계수가 $1 \times 10^5 \text{cm}^{-1}$ 로 반도체 중에서 가장 높아 두께 1~2 μm 의 박막으로도 고 효율의 태양전지 제조가 가능하다.⁽¹⁾ CIS태양전지의 가장 핵심 층인 CIS광 흡수층은 현재 Cu, In, Se 금속원소의 동시증발법 또는 스퍼터링과 같은 고진공 장치를 이용하여 널리 제조되고 있다. 그러나 진공장치를 이용한 CIS층 증착은 높은 효율의 태양전지를 얻을 순 있지만 제조 단가가 비싸고 대면적의 광 흡수층을 만들기 어렵다는 단점이 있다. 따라서 상업화 단계를 고려할 때, 보다 저가이면서도 큰 면적의 광 흡수층을 쉽게 생산할 수 있는 비 진공 공정 개발이 필수적이어서 많은 연구가 활발히 진행 중이다.^{(2), (3)} 이에 본 연구에서는 저가 전구체 용액을 비 진공 공정인 doctor blade법으로 코팅한 후 다양한 Se 증발온도 조건에서 selenization 하여 박막의 특성을 분석하였다.

2. 실험 방법

2.1 절 용액 전구체 제조

용액 전구체를 제조하기 위하여 Cu(NO₃)₂ 및 InCl₃를 Cu, In 출발 물질로 선정하였고 이를 메탄올에 완전히 용해시켰다. 이 때 용액의 Cu:In 원자비는 1:1이 되도록 하였다.

-
- 1) 한국에너지기술연구원 태양전지 연구단
E-mail : PMK@kier.re.kr
Tel : (042)860-3525 Fax : (042)860-3539
 - 2) 한국에너지기술연구원 CIS 태양전지 실험실
E-mail : swisstel@kier.re.kr
Tel : (042)860-3541 Fax : (042)860-3539
 - 3) 한국에너지기술연구원 CIS 태양전지 실험실
E-mail : yunjh92@kier.re.kr
Tel : (042)860-3199 Fax : (042)860-3539
 - 4) 한국에너지기술연구원 CIS 태양전지 실험실
E-mail : y-kh@kier.re.kr
Tel : (042)860-3191 Fax : (042)860-3539

2.2 절 CIS 광흡수층 제조

1) 용액 코팅에 의한 전구체 막 형성

닥터 블레이드 코팅을 위한 전구체 슬러리 형성 과정은 2.1절에서 만든 용액 전구체에 ethylcellulose를 함유한 solution을 첨가하여 제조하였다. 이렇게 얻어진 전구체 슬러리를 이용하여 코팅막을 입힌 후 70°C에서 건조하였다.

2) 셀렌화 처리에 의한 CIS 광흡수층 제조

Se 증발 온도에 따른 CIS 광흡수층의 특성을 보기 위해 셀렌화 조건은 기판 온도 530°C, 셀렌화 시간은 30분으로 고정하고 Se 증발 온도를 150°C, 200°C, 250°C로 증가시키면서 CIS 광흡수층을 제조하였다.

3. 결과

Se 증발 온도가 셀렌화 후 박막의 형상, 결정 구조, 조성에 미치는 영향을 XRD, SEM 및 EDS를 통해서 분석하였다.

3.1 박막의 XRD 분석

Se 증발 온도에 따른 XRD 패턴에서는 뚜렷한 변화 없이 모든 조건에서 chalcopyrite 구조의 CIS main peak가 잘 관찰되었다.

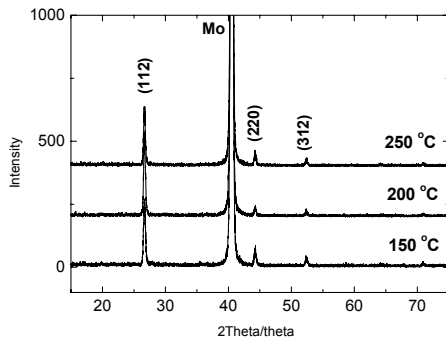


Fig. 1 Se 증발 온도가 셀렌화 후 박막의 XRD 패턴에 미치는 영향
(기판온도: 530°C, 셀렌화 시간: 30분)

3.1 박막의 SEM 표면 및 단면 분석

Fig. 2 및 Fig. 3은 Se 증발 온도가 셀렌화 후 박막의 표면 및 단면 형상에 미치는 영향을 분석한 것이다. Se 증발 온도가 200°C로 증가하면서 CIS막의 표면 거칠기가 증가하였다. 또한 단면 분석에서 Mo 층과 CIS층 사이에 탄소층이 존재하는 것을 볼 수 있다. 이는 binder로 사용한 ethylcellulose에 의해 생겨난 것으로 사료된다. 그리고 250°C에서는 막이 손상된 것을 볼 수 있

다. 이는 상대적으로 입자 크기가 큰 Se이 전구체 막 내로 침투 및 반응하면서 막의 거칠기를 증가시키고, Se 증기압이 더욱 커지면 막에 기계적 충격을 주어 손상시키는 것으로 사료된다.

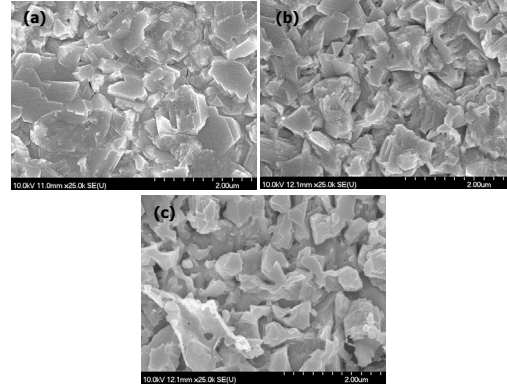


Fig. 2 Se 증발 온도가 셀렌화 후 박막의 표면 형상에 미치는 영향
(a)150°C, (b)200°C, (c)250°C
(기판온도: 530°C, 셀렌화 시간: 30분)

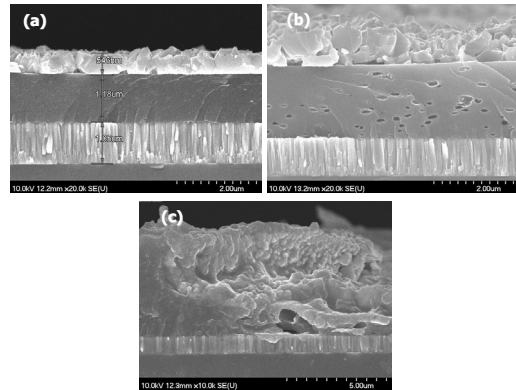


Fig. 3 Se 증발 온도가 셀렌화 후 박막의 단면 형상에 미치는 영향
(a)150°C, (b)200°C, (c)250°C
(기판온도: 530°C, 셀렌화 시간: 30분)

3.3 박막의 조성 분석

Se 증발 온도가 CIS 조성에 미치는 영향을 분석하여 Table. 1에 나타내었다. EDS 분석결과를 보면 150°C에서 Cu/In 비가 2인데 비해 Se 증발 온도가 180°C 이상이 되면 Cu/In 비가 약 1.1 정도로 감소하며 더 이상 온도가 증가해도 Cu/In 비의 큰 변화는 없는 것으로 나타났다. Se 증발 온도가 증가하면, 즉 전구체 막에 공급되는 Se flux가 증가하여 In 손실이 감소하는 본 결과는 Se 공급이 부족한 분위기에서 CIS 또는 In-Se 화합물을 열처리할 시 휘발성이 강한 In₂Se 상의 증발에 의해 In 조성의 감소가 일어난다는 기존 문헌의 보고와 일치하는 것이다.^{(4), (5)}

Table. 1 Se 증발 온도가 셀렌화 후 박막의
조성에 미치는 영향
(기판온도: 530°C, 셀렌화 시간: 30분)

Composition

at%	solution precursor	selenization
Cu/In	1	2 (150 °C)
		1.1 (180 °C)
		1.0 (190 °C)
		1.2 (200 °C)
		1.3 (250 °C)

4. 결론

Cu(NO₃)₂ 및 InCl₃를 사용하여 용액 전구체를 제조하였고, 이를 binder물질인 ethylcellulose를 용해시킨 용액과 혼합하여 전구체 슬러리를 만들었다. 이 슬러리를 사용하여 Mo/glass 기판에 doctor blade법을 사용하여 코팅을 입힌 후 다양한 Se 증발 온도 하에서 셀렌화하여 CIS 광흡수층을 제조하였다. XRD 분석 시 모든 온도에서 chacopyrite 구조가 관찰되었고 셀렌화 증발 온도에 따른 결정 구조의 변화는 없었다. SEM의 표면, 및 단면 분석에서 Se 증발 온도가 200°C 이상이 되면 표면의 거칠기가 증가하였고, 250°C에서는 박막이 손상되는 것을 확인 할 수 있었다. EDS 분석에서는 기존의 보고와 같이 Se flux가 증가하면 In의 손실량이 감소하는 결과를 얻을 수 있었다.

References

- [1] M. A. Contreras, K. Ramanathan, J. AbuSharma, F. Hasoon, D.L. Young, B. Egaas, R. Noufi, Prog. Photovolt. Res. Appl, Vol. 13, pp. 209, 2005.
- [2] V. K. Kapur, A. Bansal, P. Le, O. I. Asensio, Thin Solid Films, Vol. 53, pp. 431, 2003.
- [3] S. J. Ahn, K. H. Kim, K. H. Yoon, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, Vol. 313-314, pp. 171, 2008.
- [4] Jackson. s, Baron. B, Rocheleau. R, and Russell. T, Am. Inst. Chem. Eng. J, Vol. 33, pp. 711, 1987.
- [5] D. V. K. Sastry, P. J. Reddy, Thin solid Films, Vol. 105, pp. 139, 1983.