

### Polyol process를 이용한 태양전지용 CuInS<sub>2</sub> 나노분말 제조 및 특성평가

이대걸, 이남희, 오효진, 윤영웅, 황종선\*, 김선재  
세종대학교 나노신소재공학과, 전남도립대학 컴퓨터응용전기과\*

#### Characterization and Manufacturing for Solar Cells CuInS<sub>2</sub> Nanopowder by polyol process

Dae-Girl Lee, Nam-Hee Lee, Hyo-Jin Oh, Yeong-Ung Yun, Jong-Sun Hwang\* and Sun-Jae Kim  
Dept. of Nano Science & Technology, Sejong University,  
Dept. of Electricity Applied Computer, Jeonnam Provincial College\*

**Abstract** - In this study, CuInS<sub>2</sub> powders have been synthesized using polyol process of a mixture of copper nitrate, indium nitrate, and thiourea with various stoichiometric molar ratios in ethylene glycol at 196°C. As boiling time goes by, the color of metal ion mixed solutions were changed transparent green to dark green and finally turned to black by reduction of OH<sup>-</sup> radicals. The prepared powders were fully characterized by SEM, XRD and UV-Vis. The particle shape of black colored powders showed sphere with about 30 nm in particle size compared to those with dark green colored powders showed irregular shape with about 1 μm in particle size. The XRD results showed highly crystallized CuInS<sub>2</sub>. The UV-Vis spectra showed broad shoulder at 430 and 780 nm corresponding to 2.78 and 1.58 eV for the dark green colored one and black colored one, respectively.

#### 2. 실험 방법

Polyol process에 의한 CuInS<sub>2</sub> 분말 합성을 위해 출발원료로 금속질화물인 copper nitrate trihydrate (Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O, Acros Organics), indium(III) nitrate hydrate (In(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O, Sigma Aldrich)와 황화화물인 thiourea (CH<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S, Samchun pure chem.)을 polyol 용매 중의 하나인 ethylene glycole (HOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH, Sigma Aldrich)에 물 비가 1 : 1 : 2 이 되도록 혼합한 후 투명한 용액이 될 때까지 자력교반기를 이용하여 교반하였다. 이렇게 준비된 용액의 핵생성을 위해 용매인 ethylene glycol의 끓는점인 197.6°C보다 높은 200°C로 유지된 oil bath에 넣은 후 가열시간을 30 min, 1 hr, 2 hr, 4 hr로 변화시켜 가열시간에 따른 입자의 형상 및 결정상 변화를 관찰하고자 하였다. 합성이 끝난 후 분말 수득을 위해 5,000 rpm에서 30분간 원심분리 하였고, 용매로 사용된 ethylene glycol의 제거를 위해 acetone을 사용하여 반복적으로 세척하였다. 세척된 분말의 건조는 70°C로 유지된 오븐에서 24시간 건조하였다. 합성된 분말의 결정상 변화를 관찰하기 위해 X-선 회절분석기(Rigaku D/MAX-2500/PC, Japan)를 이용하여 2θ = 10 ~ 80°까지 분석하였다. 또한, 입자의 형상 및 크기는 고배율 주사전자현미경 (high-resolution scanning electron micro scope, Hitachi S-4700, Japan)을 이용하여 분석하였다. 또한 합성된 입자의 광 흡수도는 UV-Vis(Aventes AvaLight-DHS, USA)를 이용하여 측정하였고, UV-Vis로부터 얻어진 측정결과를 이용하여 합성된 분말의 밴드갭을 계산하였다.

#### 1. 서 론

최근 에너지를 사용함에 있어서 따르는 환경 오염문제와 에너지의 고갈문제가 부합되어 두 가지 문제를 한 번에 대응 할 수 있는 무공해 무한에너지원에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 태양전지는 빛 에너지를 전기 에너지로 변환시키는 소자로서 에너지문제와 환경문제를 동시에 해결 할 수 있는 미래 지향적 에너지원으로서 무한한 발전 가능성이 있다. 이러한 태양전지는 출발물질, 셀 구조 등에 따라 여러 가지 방법으로 분류될 수 있으나 주로 광흡수 층의 종류에 따라 실리콘 태양전지, 화합물 태양전지, 적층형 태양전지, 염료감응형 태양전지 고분자 태양전지 등으로 구분된다. 화합물 태양전지중 하나인 화합물 박막 태양전지는 광 흡수층 물질로 CIS 삼원계 화합물을 이용한다. CIS(CuInS<sub>2</sub>) 삼원계 화합물의 특징은 직접 천이형(direct transition) 에너지 밴드 구조를 가지고 있고 광흡수계수가 10<sup>5</sup> cm<sup>-1</sup>로 반도체 중 가장 높아 셀을 구성시 셀의 두께가 1~2μm 만으로도 고효율의 태양전지 제조가 가능하다. 또한 장기적으로 전기·광학적 안정성이 매우 우수한 특성을 가지고 있어 태양전지의 광흡수 층으로 매우 이상적이다.[1] 하지만 기존의 CIS계 화합물 박막 태양전지의 제조공정은 CVD, Sputter 등과 같은 고가의 진공장비가 요구되어 생산단가가 높고, 장비 특성상 대면적화가 어렵다는 문제점이 있다. 따라서 CIS계 태양전지의 우수한 광변환 효율을 유지하면서 경제성 있는 새로운 공정의 확립이 필요하다. 이에 본 연구에서는 광 흡수층 물질로 각광받고 있는 CuInS<sub>2</sub>를 안정된 분말 상으로 합성하여 코팅하는 방법 적용을 위해 CuInS<sub>2</sub> 분말제조 및 특성에 대해 연구하였다.

#### 3. 결과 및 고찰

그림 1에 polyol process에 의해 합성된 분말의 X-선 회절시험 결과를 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 화합물의 물 비가 일정하게 유지되고 있을 때 가열 시간의 유지시간에 따라 각기 다른 결정상이 생성됨을 확인할 수 있다. Polyol process는 용매 속에 포함된 OH<sup>-</sup>의 환원에 의해 금속입자를 직접 합성할 수 있는 방법으로 X-선 회절시험 결과에서 보는 바와 같이 합성시간이 짧은 경우에는 In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>나 CuS와 같은 2원계 화합물이 형성되거나 합성시간의 경과에 따라 2θ° 부근에서 메인 피크를 갖는 CuInS<sub>2</sub> 화합물이 형성됨을 확인할 수 있다.

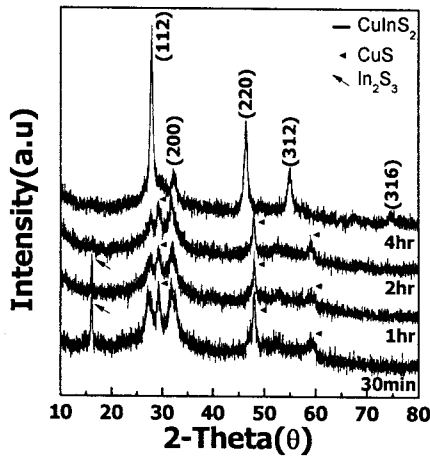


그림 1. 가열시간 변화에 따른 X-선 회절 시험 결과

이는 그림 2의 사진에서 보는바와 같이 합성공정이 진행되는 동안 녹색의 투명한 용액의 색상이 연두색 → 녹색 → 검정색으로 변화하는 과정과 일치하는 것으로써 이온화 경향이 가장 작은 인듐(이온화에너지 : 558.3 KJ/mole)의 환원이 시작되고, 이 후 구리(이온화에너지 : 745.4 KJ/mole), 황(이온화에너지 : 999.6 KJ/mole) 순으로 환원이 일어나게 된다. 따라서 반응 초기의 분말의 경우 CuInS<sub>2</sub>의 결정상 보다는 In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, CuS의 혼합된 결정상이 형성되며, 반응시간이 경과함에 따라 초기 형성된 입자들 간의 물질이동 및 확산에 의해 3원계 화합물의 안정상인 CuInS<sub>2</sub>로 형성되는 것으로 판단할 수 있다.[2] K. Das 등의 보고에 의하면 Cu/In의 몰분율이 0.8 미만일 경우 In이 많은 형태의 β-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 결정상이 나타남을 보고하였고,[3] S. Peng 등의 연구에 의하면 출발원료 물질의 S 양에 의해 최종 화합물의 화학 양론적 조성이 결정됨을 보고하였다.[4] 따라서, 본 연구에서 출발원료 물질의 화학 양론적 조성을 1 : 1 : 2 (Cu : In : S)로 유지한 실험 결과 4시간 동안 가열한 분말의 경우 결정성이 잘 발달된 형태의 CuInS<sub>2</sub>가 형성된 것으로 사료된다.

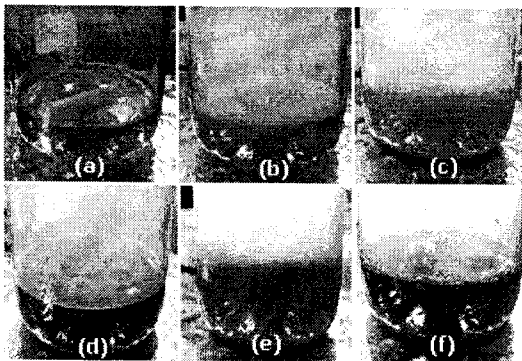


그림 2. 가열 시간의 변화에 따른 합성물의 색 변화. 초기의 (a)투명한 녹색 → (b)연두색 → (c)탁한 연두색 →(d)녹색 → (e)청녹색 → (f)검정색 으로 변화되었다.

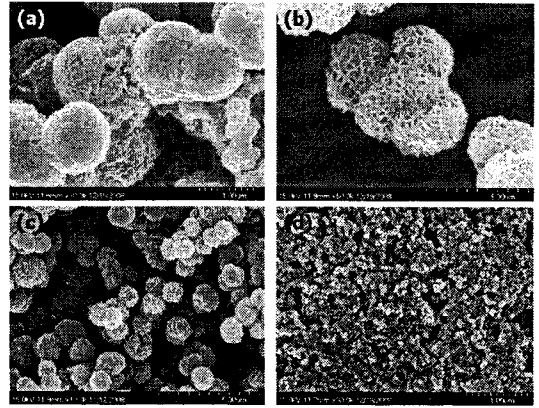


그림 3. 중간 단계의 합성물과 가열/교반 시간에 따른 SEM 이미지 : (a) CuS계 화합물 (b)InS계 화합물 (c)합성 초기, 중간단계의 화합물이 혼합되어 있음 (d)4시간 동안 가열/교반 한 CuInS<sub>2</sub>

고배율 주사전자 현미경을 통하여 그림 3의 (a)에서 CuS계 화합물이 약 900nm~1μ 크기의 구형 입자가 약간씩 뭉쳐있는 형상으로 되어 있음을 확인 하였고 (b)에서 InS계 화합물은 같은 구형이지만 약 700nm~800nm 크기의 구형들이 합쳐져 있고 그 구들은 작은 판들이 얽혀 있는 형태로 벌집모양의 구조를 나타냄을 확인하였다. 이러한 두 가지 상이 혼합적으로 나타나있는 그림이 합성 초기단계에 있는 (c)의 모습이다. (d)의 사진은 4시간동안 합성한 CuInS<sub>2</sub>의 사진으로 입자의 크기가 약 50nm이하의 균일한 크기로 합성되었다. 이러한 결과는 그림 1의 X-선 회절시험의 반응 꺾과 일치하는 결과를 보여준다. 초기에 형성된 CuS계, InS계의 2원계 화합물들이 시간이 경과함에 따라 물질이동 및 확산에 의해 3원계 화합물의 안정상인 CuInS<sub>2</sub>로 형성되었음을 뒷받침한다.

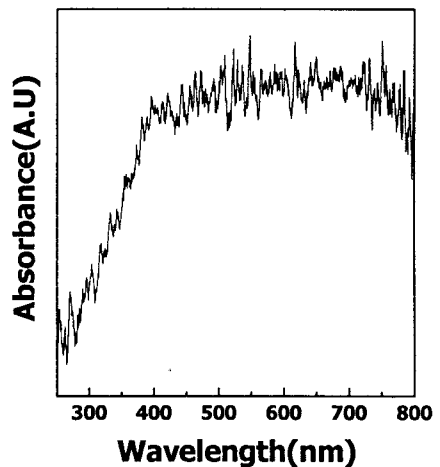


그림 4. CuInS<sub>2</sub> 분말의 광 흡수도

그림 4에서 보여주듯이 본 실험에서 합성한 CuInS<sub>2</sub> 파우더는 파장이 길어 투과도가 높은 자외선파장 영역

(~300nm)에서는 대부분 흡수를 하지 않고 가시광선파장 영역에 가까워질수록(300nm~400nm) 흡수도가 증가하다가 가시광선 영역이 시작되는(400nm~) 부근에서 흡수율이 최고점을 이뤄 가시광선파장의 전 영역(400nm~760nm)에 대해 상대적으로 높은 흡수율을 보여주고 있다. 때문에 태양에너지의 많은 부분을 차지하는 가시광선파장 영역을 효율적으로 흡수함으로써 화합물 박막 태양전지의 광흡수 층으로서의 역할을 충분히 소화할 수 있을 것으로 기대된다.

### 3. 결 론

본 실험에서는 화합물 박막 태양전지의 광흡수 층에 이용되는 CuInS<sub>2</sub>코팅 공정의 간편화, 비용절감 등을 목적으로 안정된 CuInS<sub>2</sub> 나노 분말을 합성하여 적용하기 위해 1 : 1 : 2 (Cu : In : S)의 몰 비율로 합성을 시도하여 4시간 동안 가열 하였을 때 CuInS<sub>2</sub> 합성물이 생성됨을 X-선 회절 분석기를 통하여 확인하였고, 고배율 주사전자현미경을 이용하여 확인한 결과 CuS계, InS계 의 2원계 화합물이 시간이 경과함에 따라 입자간의 물질이동 및 확산에 의해 3원계 화합물의 안정상인 CuInS<sub>2</sub> 로 형성됨을 보았다.

또한 CuInS<sub>2</sub>의 분말상은 가시광선파장(380nm~750nm)의 빛을 효과적으로 흡수함을 UV-Vis 결과로 확인하여 화합물 박막 태양전지에 적용하여 흡수 층으로서 높은 효과를 보일 것으로 기대된다.

#### [참 고 문 헌]

- [1] 이재형, 임동건, 이준신, "태양전지 원론", 154-156, 2005
- [2] Y. Qi, K. Tang, S. Zeng, W. Zhou, "Template-free one-step fabrication of porous CuInS<sub>2</sub> hollow microspheres", *Microporous and Mesoporous Materials*, 114, 395-400, 2008
- [3] K. Das, S. K. Panda, S. Gorai, P. Mishra, S. Chaudhuri, "Effect of Cu/In molar ratio on the microstructural and optical properties of microcrystalline CuInS<sub>2</sub> prepared by solvothermal route", *Materials Research Bulletin*, 43, 2742-2750, 2008
- [4] S. Pen, J. Liang, Y. Shi, J. Chen, "shape-controlled synthesis and optical characterization of chalcopyrite CuInS<sub>2</sub> microstructures", *Journal of Crystal Growth*, 305, 99-103, 2007