

## 용액 전구체의 닥터블레이드 코팅 및 셀렌화 열처리를 통한 CuInSe<sub>2</sub> 박막 태양전지용 광흡수층 제조

김재웅 · 안세진 · 윤재호 · 이정철 · 윤경훈<sup>†</sup>

한국에너지기술연구원 태양전지연구단

### Fabrication of CuInSe<sub>2</sub> Absorber Layers for Thin Film Solar Cells by Doctor Blade Coating and Selenization using Solution Precursor

Chae-Woong Kim, Se-Jin Ahn, Jae-Ho Yun, Jeong-Chul Lee and Kyung-Hoon Yoon<sup>†</sup>

Solar Cells Research Center, Korea Institute of Energy Research

(2008년 3월 28일 접수 : 2008년 5월 26일 채택)

**Abstract** In this paper, a novel non-vacuum technique is described for the fabrication of a CuInSe<sub>2</sub> (CIS) absorber layer for thin film solar cells using a low-cost precursor solution. A solution containing Cu- and In-related chemicals was coated onto a Mo/glass substrate using the Doctor blade method and the precursor layer was then selenized in an evaporation chamber. The precursor layer was found to be composed of CuCl crystals and amorphous In compound, which were completely converted to chalcopyrite CIS phase by the selenization process. Morphological, crystallographic and compositional analyses were performed at each step of the fabrication process by SEM, XRD and EDS, respectively.

**Key words** solar cell, thin film, CuInSe<sub>2</sub>, non-vacuum, solution coating.

## 1. 서 론

칼코파라이트 구조의 CuInSe<sub>2</sub> (CIS)계 화합물은 직접 천이형 반도체로서 높은 광흡수 계수( $1 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ )와 밴드갭 조절의 용이성 및 열적 안정성 등으로 인해 고효율 박막 태양전지용 광흡수층 재료로 많은 관심을 끌고 있다. CIS 계 물질에 속하는 Cu(InGa)Se<sub>2</sub> (CIGS) 태양전지의 경우 박막 태양전지 중 세계 최고 효율인 19.9%를 달성한 바 있으며,<sup>1)</sup> 이는 기존 다결정 웨이퍼형 실리콘 태양전지의 효율에 근접하는 수치이다.

그러나 이러한 우수한 성능에도 불구하고 CIS계 박막 증착시 동시증발장치나 진공 스퍼터링 장치와 같은 고가 진공장비를 사용해야 한다는 점이 CIS 박막 태양전지 상용화의 걸림돌이 되고 있는데, 이는 장비 특성상 공정단가가 높고 대면적화가 어렵기 때문이다. 따라서 기술개발 이후의 상용화 단계를 고려할 때 CIS 박막 제조 공정단가를 획기적으로 낮추면서도 대면적화가 용이한 신 공정 개발이 필수적이다.

이러한 관점에서 비진공 코팅방법에 의한 CIS 광흡수층 제조 기술은 CIS 태양전지의 저가화 및 대면적화를

가능케 하는 차세대 기술로 인식되고 있다. 비진공 방식에 의한 CIS 광흡수층 제조 기술은 전구체 물질의 형태에 따라 크게 입자형 전구체를 사용하는 방법<sup>2-9)</sup>과 용액 전구체<sup>10)</sup>를 사용하는 방법으로 나눌 수 있다. 입자형 전구체로는 Cu(InGa)Se<sub>2</sub> 4원 화합물 입자,<sup>2-6)</sup> CuIn 또는 Ga 산화물 입자,<sup>7,8)</sup> Cu-In 합금 입자<sup>9)</sup> 등 다양한 물질이 사용되며, 용액 전구체로는 Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>와 InCl<sub>3</sub>를 메탄올에 용해시킨 용액이 보고되었다.<sup>10)</sup> 이와 같은 전구체 물질을 분무 코팅, 스크린 프린팅, 닥터블레이드 코팅 등 비진공 코팅 방식으로 코팅한 후 후열처리하여 CIS계 광흡수층을 얻게 된다. 다양한 전구체 물질 중에서도 용액 전구체를 이용한 방법은 전구체 물질 제조가 입자형 전구체 제조에 비해 간단하고, 전구체 물질 내 구성원소의 원자비를 쉽게 조절할 수 있다는 점에서 공정 단가 절감에 가장 효과적일 것으로 기대된다. 코팅방법에 있어서는 다양한 방법들이 적용될 수 있는데 태양전지와 같은 편평형 기판에 대해 고속으로 균일한 막을 얻을 수 있는 닥터블레이드 방법이 가장 경제성이 우수할 것으로 기대된다. 따라서 본 연구에서는 용액 전구체를 닥터블레이드 방법으로 코팅하고 후열처리하여 CIS 박막을 제조하고자 하였으며, 특히 전구체 용액 제조, 전구체 박막 코팅 및 셀렌화의 각 공정단계에서 일어나는 박막의 형상, 결정구조 및 조성 변화를 체계적으로 고찰하고자 하였다.

<sup>†</sup>Corresponding author

E-Mail : y-kh@kier.re.kr (K. H. Yoon)

## 2. 실험 방법

출발물질로 Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (99.99%, Aldrich)와 InCl<sub>3</sub> (99.99%, Aldrich)를 선정하고 이를 메탄올에 용해시켜 전구체 용액을 제조하였다. 이 때 용액 내 Cu/In 원자비는 1로 고정하였으며, 1g의 메탄올에 약 1mmol의 Cu 원자가 존재하도록 하였다.

본 연구에서는 닥터 블레이드 코팅법을 이용하여 전구체 용액을 Mo 박막이 증착된 소다라임 유리 위에 코팅하였다. Mo 박막은 DC 스퍼터링 방법으로 증착하였으며 두께는 약 1 μm였다. 전구체 용액이 닥터 블레이드 코팅에 적합한 점도를 갖게 하기 위하여 에틸 셀룰로오스를 바인더 물질로 이용하였다. 코팅 후 전구체 막을 70°C에서 5분 동안 건조시킨 후 셀렌화 열처리하였다.

일반적으로 셀렌화 처리에는 Se 공급 유량 조절이 용이하고 반응성이 좋은 H<sub>2</sub>Se 기체가 사용되지만, H<sub>2</sub>Se 기체는 인체에 매우 유독한 것으로 알려져 있다. 따라서 본 연구에서는 보다 독성이 적은 Se 증기를 전구체 막에 공급하여 셀렌화 열처리를 수행하였다. Se 증기는 Se 고체를 진공증발 챔버에서 증발시켜 얻었고, 실험은 초기 진공도가 5 × 10<sup>-6</sup> torr 이하일 때 시작하였으며, Se 증기가 기판에 균일하게 공급되도록 셀렌화 처리 동안 기판을 회전시켰다. 기판온도는 530°C, Se 증발온도는 150°C, 그리고 셀렌화 시간은 30분으로 설정하였다. 이상의 실험 과정을 Fig. 1에 정리하여 나타내었다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 전구체 박막

Fig. 2는 Cu/In 원자비가 1인 전구체 용액을 닥터 블레이드 방법으로 코팅한 후 70°C에서 건조한 시편의 SEM 사진이다. 약 3.5 μm의 전구체 막이 균일하게 코팅된 것을 알 수 있으며, 박막의 형상으로 보아 전구체

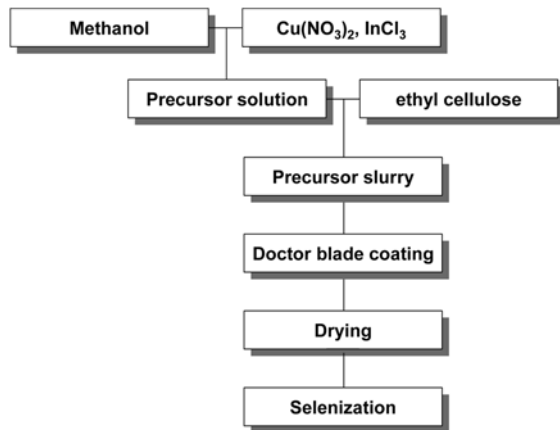


Fig. 1. Flow chart of experimental procedures used in this work.

물질과 에틸 셀룰로오스가 혼합되어 존재하는 것으로 사료된다. XRD 분석 결과 (Fig. 3) 코팅 및 건조 과정 중 CuCl 결정이 형성되는 것으로 나타났는데, 이는 메탄올이 증발되면서 상대적으로 용해도가 낮은 CuCl이 우선적으로 석출되기 때문으로 보인다. 반면, In과 관련된 결정 피크는 관찰되지 않았다(Fig. 3). 조성 분석 결과 전구체 막의 Cu/In 원자비가 용액과 동일하게 1로 나타나, 전구체 막은 CuCl 결정과 비정질 In 화합물 및 에틸 셀룰

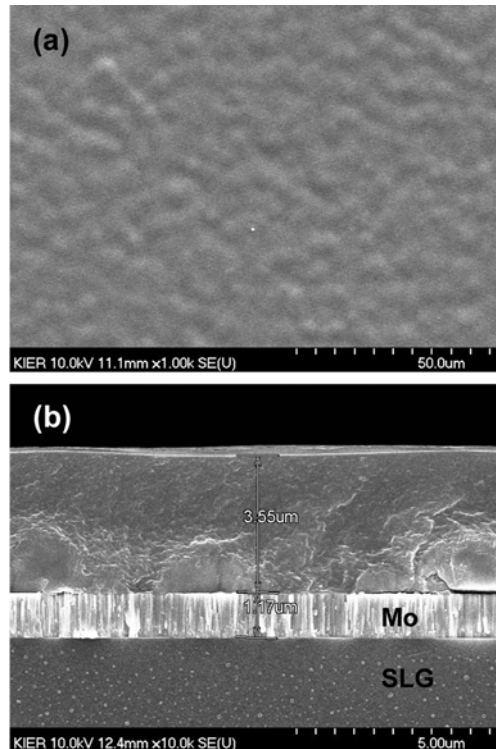


Fig. 2. (a) Planar and (b) cross-sectional SEM micrographs of the precursor layer, whose Cu/In atomic ratio is 1, coated by the Doctor blade method followed by being dried at 70°C for 5 min in air.

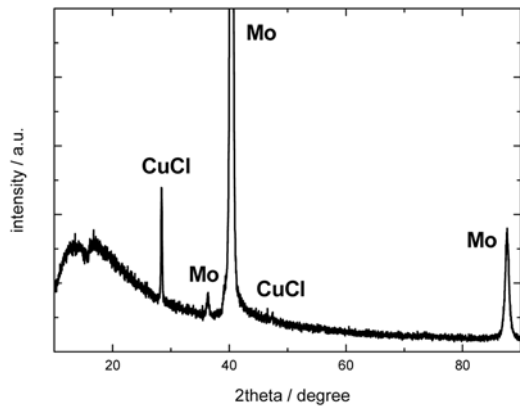
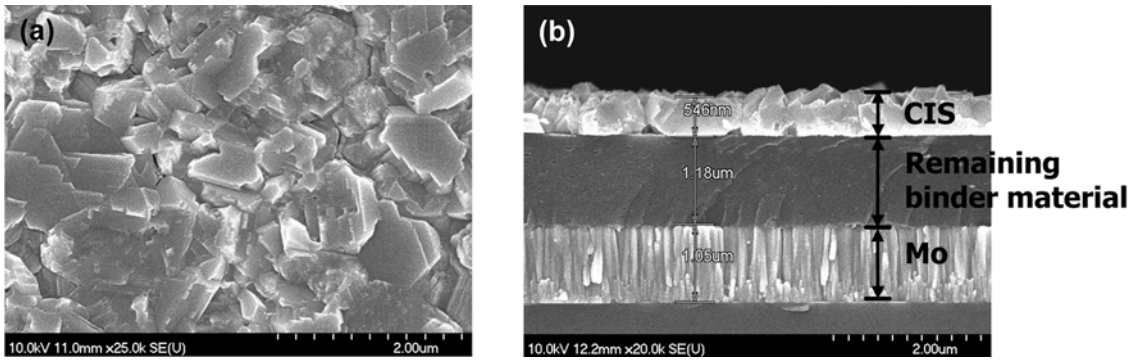


Fig. 3. XRD pattern of the precursor layer shown in Fig. 2.



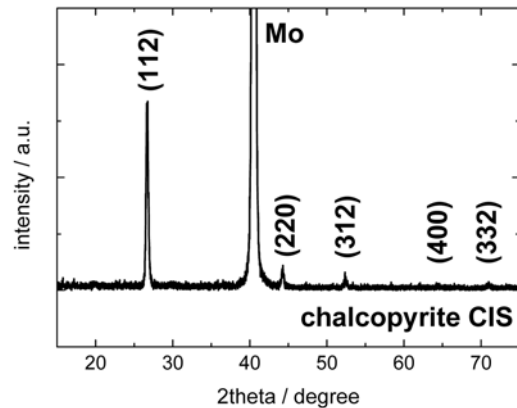
**Fig. 4.** (a) Planar and (b) cross-sectional SEM micrographs of the selenized layer, selenized at a substrate temperature of 530°C for 30 min with Se evaporation temperature of 150°C.

로오스로 이루어졌으며 코팅 과정에서 Cu 와 In의 상대적 조성 변화는 일어나지 않는 것으로 사료된다.

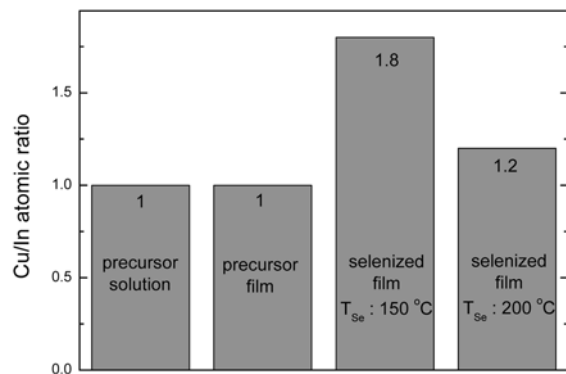
**3.2 셀렌화에 의한 CIS 박막 형성**

Fig. 2의 전구체 막을 기판온도 530°C, Se 증발온도 150°C의 조건으로 30분간 셀렌화 처리한 후 얻어진 박막의 SEM 사진을 Fig. 4에 나타내었다. SEM 분석 결과 Mo 박막 위에 두 층의 박막, 즉 약 546 nm 두께를 갖는 결정성이 뚜렷한 막과 그 아래에 약 1.2 μm 두께의 비정질 막이 형성된 것을 알 수 있다. 동일 시편에 대한 XRD 분석 결과에 따르면(Fig. 5) 최상층의 결정질 박막은 칼코파라이트 구조의 CIS 상으로, 이는 전구체 박막에 존재하는 CuCl 결정과 비정질 In 화합물이 Se과 반응하여 CIS 가 형성됨을 의미한다. 또한, XRD 결과에서 CIS 계 태양전지의 광전압 특성을 저하시키는 Cu-Se 또는 In-Se 계열의 이차상 관련 피크가 나타나지 않아, 본 연구에서 제안하는 공정을 통해 CIS 단일상의 광흡수층 제조가 가능함을 확인할 수 있다. 한편 CIS 박막과 Mo 사이에 존재하는 두께 약 1.2 μm의 비정질 박막은 바인더 물질로 첨가한 에틸 셀룰로오스가 셀렌화 처리 후에도 탄소 화합물의 형태로 남아있는 것으로 사료된다. 셀렌화 처리를 통해 이러한 두 층의 분리가 일어나는 이유는 아직까지 명확하지 않으나, 전구체 막 내에 존재하는 Cu 및 In 원소가 표면으로 확산되어 나오면서 Se과 반응하여 CIS가 형성되고 결과적으로 Mo 전극에 가까운 쪽은 탄소층이 남게 되는 것으로 사료된다. 닥터 블레이드 코팅 후 건조 온도를 높이거나 셀렌화 시간을 1시간 이상으로 늘려도 탄소 화합물 박막의 두께는 감소하지 않았다. 이와 같은 결과는 Kaelin 등<sup>10)</sup>의 결과와도 일치하는 것으로, 탄소 박막이 태양전지 특성에 어떤 영향을 미치는지는 명확하지 않으나, 추후 이를 제거하기 위한 공정 개발이 필요할 것으로 사료된다.

Fig. 6은 셀렌화 후 CIS 박막의 Cu/In 원자비를 EDS로 측정된 결과로 비교를 위해 전구체 용액 및 전구체



**Fig. 5** XRD pattern of the selenized layer, selenized at a substrate temperature of 530°C for 30 min with Se evaporation temperature of 150°C.



**Fig. 6.** Cu/In atomic ratios of a precursor solution, a precursor film, a selenized film with Se evaporation temperature of 150°C and a selenized film with Se evaporation temperature of 200°C. Substrate temperature and selenization time for both selenized samples were 530°C and 30 min., respectively.

박막의 Cu/In 원자비도 함께 나타내었다. 조성 분석 결과 기판온도 530°C, Se 증발온도 150°C, 셀렌화 시간 30분의 조건으로 셀렌화 처리한 CIS 박막의 Cu/In비는

약 1.8로, 셀렌화 처리 동안 상대적인 In의 손실이 크게 일어남을 알 수 있다. In 손실과 관련된 기존 보고에 따르면 Se 공급이 부족한 분위기에서 CIS 또는 In-Se 화합물을 열처리할 시 휘발성이 강한 In<sub>2</sub>Se 상의 증발에 의해 In 조성의 감소가 일어나는 것으로 알려져 있다.<sup>11,12)</sup> 만약 본 연구에서 일어난 In 손실이 문헌과 같이 Se 공급 부족에 의한 것이라면, Se 공급량, 즉 Se 증발 온도를 증가시키면 In 손실이 줄어들어야 할 것이다. 이를 확인하기 위하여 기판 온도 530°C, 셀렌화 시간 30분의 조건은 고정하고 Se 증발 온도를 200°C로 증가시켜 셀렌화 처리를 하였으며, 조성분석 결과를 Fig. 6에 함께 나타내었다. Fig. 6에 따르면 Se 온도가 증가하면서 CIS 박막의 Cu/In 비가 약 1.2로 크게 줄어든 것으로 나타났으며, 이는 셀렌화시 Se 공급량이 증가하면서 In 손실량이 감소한다는 것을 의미한다. 이 결과로부터 Se 온도 150°C에서 발생하는 In 손실은 문헌의 보고<sup>11,12)</sup>와 같이 In<sub>2</sub>Se 상의 휘발 때문이라고 결론지을 수 있다. 주목할 점은 Se 증발 온도가 200°C일 때도 여전히 In의 손실이 존재한다는 점이다. 일반적으로 CIS 박막 태양전지가 우수한 광전압 특성을 보이기 위해서는 CIS 박막의 Cu/In 원자비가 약 0.8~0.9 수준의 p-type 반도체 특성을 가져야 한다고 알려져 있다. 따라서, 본 연구에서 제안하는 비진공 코팅 및 열처리에 의한 CIS 박막의 경우 보다 Cu/In 원자비를 낮출 수 있는 방법이 필요하다. 셀렌화시 Se 증발온도를 더 높이거나, 전구체 용액의 Cu/In 를 낮추는 방법 등이 이에 적용될 수 있으며 현재 관련 연구가 진행 중이다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 저가 용액 전구체의 비진공 코팅 및 셀렌화 처리에 의한 CIS 박막 형성 공정의 전반적인 절차 및 결과를 기술하였으며, 본 연구를 통해 얻은 결과는 다음과 같다.

1. 닥터 블레이드 방법으로 코팅한 후 70°C에서 건조시킨 전구체 박막은 CuCl 결정, 비정질 In 상 및 에틸 셀룰로오스의 혼합물로서 두께는 약 3.5 μm였다.

2. 전구체 막을 기판온도 530°C, Se 증발온도 150°C의 조건으로 30분간 셀렌화 처리한 박막은 약 546 nm

두께의 CIS 막이 약 1.2 μm 두께의 탄소층 위에 쌓여 있는 이중층의 형태로 나타났다. CIS 박막의 XRD 분석결과 CIS계 태양전지의 광전압 특성을 저하시키는 Cu-Se 또는 In-Se 계열의 이차상 관련 피크가 나타나지 않아 CIS 단일상의 광흡수층 제조가 가능함을 확인하였다. 탄소층은 닥터 블레이드 코팅 시 바인더로 첨가한 에틸 셀룰로오스가 셀렌화 처리 후에도 탄소 화합물의 형태로 남아있는 것으로 사료된다.

3. 셀렌화 처리 중 박막의 In 손실이 관찰되었는데, In 손실 정도는 Se 증발온도가 높을수록 감소하였다. In 손실의 Se 증발온도 의존성 및 기존 문헌 조사로부터, 열처리시 발생하는 In<sub>2</sub>Se 상의 증발에 의해 In 손실이 나타나는 것으로 사료된다.

#### 참 고 문 헌

1. I. Repins, M. A. Contreras, B. Egaas, C. Dehart, J. Scharf, C. L. Perkins, B. To and R. Noufi, *Prog. Photovolt: Res. Appl.* (2008) DOI: 10.1002/pip.822.
2. S. J. Ahn, K. H. Kim, Y. G. Chun and K. H. Yoon, *Thin Solid Films*, **515**, 4036 (2007).
3. S. J. Ahn, C. W. Kim, J. H. Yun, J. C. Lee and K. H. Yoon, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **91**, 1836 (2007).
4. S. J. Ahn, K. H. Kim and K. H. Yoon, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **313**, 171 (2008).
5. S. J. Ahn, K. H. Kim and K. H. Yoon, *Current Applied Physics*, in press, Corrected Proof, Available online 1 October 2007.
6. D. L. Schulz, C. J. Curtis, R. A. Flitton, H. Weisner, J. Keane, R. J. Matson, K. M. Jones, P. A. Parilla, R. Noufi, D. S. Ginley, *J. Electron. Mater.*, **27**(5), 433 (1988).
7. C. Eberspacher, C. Fredric, K. Pauls and J. Serra, *Thin Solid Films*, **387**, 18 (2001).
8. V. K. Kapur, A. Bansal, P. Le and O. I. Asensio, *Thin Solid Films*, **431**, 53 (2003).
9. G. Norsworthy, C. R. Leidholm, A. Halani, V. K. Kapur, R. Roe, B. M. Basol and R. Matson *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **60**, 127 (2000).
10. M. Kaelin, D. Rudmann, F. Kurdesau, H. Zogg, T. Meyer, A.N. Tiwari, *Thin Solid Films*, **480**, 486 (2005).
11. Jackson S, Baron B, Rocheleau R and Russell T, *Am. Inst. Chem. Eng. J.*, **33**, 711 (1987).
12. D. V. K. Sastry and P. J. Reddy, *Thin Solid Films*, **105**, 139 (1983).