



<연구논문>

ISSN 1225-8024(Print)
ISSN 2288-8403(Online)

한국표면공학회지
J. Kor. Inst. Surf. Eng.
Vol. 48, No. 4, 2015.

<http://dx.doi.org/10.5695/JKISE.2015.48.4.169>

하이드라진 용액법으로 형성된 CuInSe_2 다층 박막 분석

정중희*

한밭대학교 신소재공학과

Characterization of Hydrazine Solution Processed Multi-layered CuInSe_2 Thin Films

Choong-Heui Chung*

Department of Materials Science and Engineering, Hanbat National University, Daejeon, 34158, Korea

(Received July 24, 2015 ; revised August 6, 2015 ; accepted August 7, 2015)

Abstract

CuInSe_2 thin films which have been widely used for thin solar cells as a light absorber were prepared by hydrazine solution processing, and their microstructural properties were investigated. Hydrazine CuInSe_2 precursor solutions were prepared by dissolving Cu_2S , S, In_2Se_3 and Se powder in hydrazine solvent. Multi-layer CuInSe_2 chalcopyrite phase thin films were prepared by repeating spin-coating process using the precursor solution. Unfortunately, the presence of the interfaces between each CuInSe_2 layer formed by multi-layer coating impeded grain growth across the interface. Here, by doing simple interface engineering to solve the limited grain growth issue, the large grained ($\sim 1 \mu\text{m}$) CuInSe_2 thin films were obtained.

Keywords : Solar cells, CuInSe_2 , Hydrazine, Grain growth, Solution process

1. 서 론

CuInSe_2 (CIS) 및 Cu(In,Ga)Se_2 (CIGS) 재료는 광 흡수 계수가 크고, 조성변경에 따른 밴드갭의 용이성을 가지고 있어, 박막태양전지의 광 흡수층으로 널리 연구되어 왔다. 연구의 결과로 20% 이상의 광전변환효율을 가진 태양전지가 보고되었고, 일본의 Solar Frontier 에서는 1GW/yr 이상의 CIGS 태양광 모듈 양산에 성공하였다¹⁻²⁾. 그럼에도 불구하고 여전히 CIGS 태양광 산업의 안정적이고 지속적인 성장에 대해 회의적인 의견이 제기되고 있다. CIGS 태양광 산업 성장에 대한 위험요소를 제거하고 CIS 및 CIGS 계 태양광의 시장 점유율을 높이기 위해서는 모듈의 가격 저하를 달성해야한다. 이를 달성

하기 위해서는 저 가격의 비진공 공정에 대한 다양하고 심도 있는 연구가 필요하다.

광 흡수층에 대한 비진공법 연구는 다양하게 진행되고 있다³⁻⁵⁾. 현재까지 발표된 대부분의 비진공 공정법은 CIS 혹은 CIGS 박막을 비진공으로 형성한 후 셀렌화 후처리 공정이 추가적으로 필요하다. 셀렌화 후처리 공정은 조성의 바람직하지 않은 재분포를 발생시켜, 광 흡수층 내 최적의 밴드갭 프로파일을 달성하는데 어려움을 발생시킬 수 있다. 기존에 발표된 비진공 공정법 중에서 하이드라진 용액 공정은 셀렌화 후처리 공정 없이 고효율의 CIS 및 CIGS 박막 태양전지를 구현할 수 있다는 측면에서 장점을 가지고 있다⁶⁾. 따라서 하이드라진 용액 공정법에 대한 이해는 CIS 및 CIGS 비진공 공정법을 발전시키는 데 도움이 될 것이다. 본 연구 논문에서는 하이드라진 용액공정법으로 제조한 CIS 박막의 상 형성 및 결정립 성장에 대한 연구 결과를 보고한다.

*Corresponding Author : Choong-Heui Chung

Department of Materials Science and Engineering, Hanbat National University
E-mail : choong@hanbat.ac.kr

2. 실험 방법

CuInSe₂(CIS) 박막을 형성하기 위하여 하이드라진 CIS 전구체(CIS precursor) 용액의 제조가 필요하다. CIS 전구체 용액은 Cu 전구체(Cu precursor) 용액과 In 전구체(In precursor) 용액을 1:1 부피비로 혼합하여 제조하였다. Cu 전구체 용액은 Cu₂S 분말과 S 분말을 하이드라진 용매에 용해시켜 제조하였다. Cu 전구체 용액내의 Cu₂S와 S의 농도는 각각 0.25 M, 0.5 M 으로 조절하였다. In 전구체 용액은 In₂Se₃ 분말과 Se 분말을 하이드라진 용매에 용해시켜 제조하였다. In 전구체내의 In₂Se₃와 Se의 농도는 각각 0.3 M, 0.5 M으로 조절하였다. 두 전구체를 1:1의 부피비로 혼합하여 CIS 전구체 용액내의 In/Cu 몰비가 1.2가 되도록 하였다. CIS 박막을 태양전지소자의 흡수층으로 사용하기 위해서는 Cu₂Se 등의 구리를 포함하는 이차상 형성을 억제하는 것이 바람직하다.²⁾ 이러한 목적으로 In/Cu 비를 1보다 크게 유지하며 일반적으로 약 1.2 정도의 값이 적절한 것으로 알려져 있다^{2,6)}. 이러한 이유로 본 실험에서는 CIS 전구체 용액내의 In/Cu 비율을 1.2로 조절하였다.

위에서 제조된 CIS 전구체 용액을 사용하여 몰리브덴(Mo) 박막이 코팅된 유리관위에 스핀 코팅법을 사용하여 CIS 박막을 제작하였다. 기관의 크기는 1.5 cm × 1.5 cm 였다. 스핀 코팅 후 기관 표면상의 잔류 하이드라진 용액을 제거하기 위하여 핫플레이트위에서 300°C 에서 2분 동안 열처리를 시행하였다. 1회의 스핀 코팅으로 형성된 CIS 박막의 두께는 약 200 nm 였다. 스핀 코팅과 열처리(300°C/2 min)를 반복하여 좀 더 두꺼운 CIS 박막을 형성할 수 있다. 용액 및 박막의 제조는 질소 분위기의 클러브 박스안에서 실시하였다. 하이드라진 용액은 산소 및 수분과 격렬히 반응하기 때문에 필수적으로 질소 분위기내에서 용액을 사용하여야 한다⁶⁾. CIS 박막 코팅을 완료한 후 고온(400°C, 550°C) 소결을 통해 최종적으로 CIS 박막을 제조하였다. CIS 박막의 산화를 방지하기 위하여 질소 분위기에서 고온 소결을 실시하였다.

제조된 CIS 박막의 상 분석을 위하여 라만 분광법을 사용하였다. 라만 분광 분석은 514.5 nm Ar 레이저를 가진 Renishaw InVia 모델을 사용하여 상온에서 실시하였다. 전자현미경을 사용하여 CIS 박막의 결정립 미세구조를 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

제조된 CIS 박막이 칼코파라이트 단일상임을 으

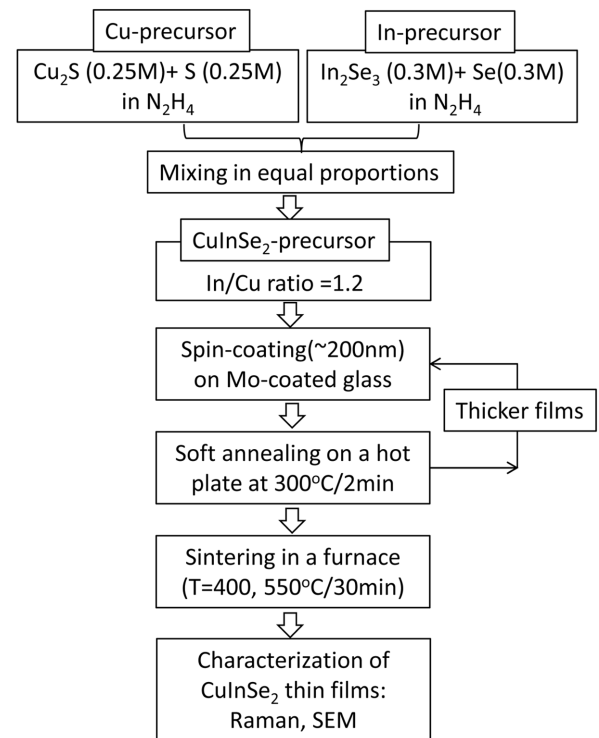


Fig. 1. Process flow for the preparation and characterization of hydrazine solution-processed CuInSe₂ thin films. CuInSe₂ precursor solution was prepared by mixing Cu precursor solution (Cu₂S and S in N₂H₄) and In precursor solution (In₂Se₃ and Se in N₂H₄) in equal amount. CuInSe₂ thin films were prepared by spin-coating on Mo-coated glass substrates followed by soft annealing and sintering. In order to obtain thicker CuInSe₂ films, spin coating and soft annealing steps were repeated. The microstructural properties of the thin films were analyzed by Raman spectroscopy, and scanning electron microscopy (SEM).

로 구성되어 있음을 라만 분광 분석법을 통하여 확인하였다(그림 1). 순수한 CIS 칼코파라이트 상에서 Se원자의 진동에 기인한 피크는 174 cm⁻¹ 위치한다⁷⁾. 본 연구에서 제조된 CIS 박막에서는 피크가 2 cm⁻¹ 만큼 큰 값 방향으로 이동하여 176 cm⁻¹ 에 위치하였다. 이러한 현상은 Se 원자의 위치를 일정량의 S원자가 차지하는 경우에 발생한다. 피크 위치 값으로부터 약 5%의 S원자가 박막내에 존재하고 있음을 유추할 수 있다⁷⁾. 따라서 본 연구에서 제조한 박막을 CuIn(Se,S)₂ 박막으로 명명하는 것이 정확하다고 할 수 있으나 박막내에 존재하는 S량이 작기 때문에 본 논문에서는 제조된 박막을 CuInSe₂(CIS)로 명명한다. CIS 전구체 용액 내에는 상당량의 S를 함유하고 있지만 CIS 전구체 내에 존재하는 S 함량에 비하여 최종 CIS 박막내의 존재하는 S원자의 함량은

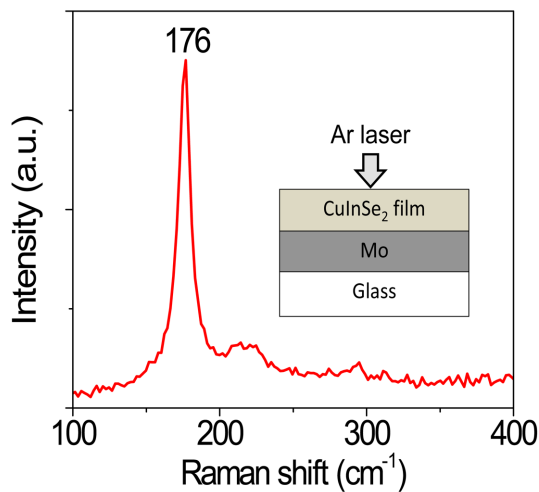


Fig. 2. Raman spectrum of the prepared CuInSe₂ thin film. A distinct CuInSe₂ single phase peak can be observed. The peak results from the oscillatory motion of selenium atoms with respect to their neighboring copper and indium atoms in chalcopyrite CuInSe₂ is typically reported at 174 cm⁻¹. The corresponding peak in our spectrum is located at 176 cm⁻¹. It can be attributed to the incorporation of small amount of sulfur atoms to the selenium site because the CuInSe₂ precursor solution contains sulfur.

매우 작은 것으로 알려져 있다⁸⁾.

CIS 재료가 태양광을 효과적으로 흡수하기 위해서는 약 1 - 2 μm 두께가 필요하다. 그러나 실험 방법에서 언급하였듯이 1회의 스핀 코팅으로 형성된 CIS 박막의 두께는 약 200 nm 였다. CIS 전구체 용액의 농도를 증가하거나 혹은 코팅시 스핀 속도를 줄이는 방법을 통해 1 μm에 근접한 두께를 지닌 박막을 형성하려고 시도 하였으나, 박막 코팅 및 열처리 과정에서 균열 혹은 박리가 되었다. 따라서 본 연구에서는 스핀 코팅과 열처리(300°C/2 min)을 반복하여 1~2 μm 두께를 가진 CIS 박막을 형성하였다.

태양전지 소자에 사용되기에 적합한 두께의 CIS 박막 코팅후 고온 소결을 통해 결정립 구조 및 크기를 관찰 하였다. 6회의 박막 코팅을 통해 약 1200 nm 두께를 가진 CIS 박막을 제조하였다(그림 3). 스핀 코팅으로 형성된 층과 층 사이를 쉽게 확인할 수 있도록 계면을 따라 점선을 표시하였다(그림 3). 400°C에서 소결된 CIS 박막은 20 nm 크기 이하의 매우 미세한 결정립으로 구성되어 있었다. 좀 더 큰 결정립을 얻기 위하여 소결온도를 550°C로 증가하여 약 200 nm 크기의 결정립으로 구성된 박막을 얻을 수 있었다. 결정립 크기가 증가한 반면 CIS 각 층과 층 사이의 계면에 void가 생성되었다. 뿐만 아

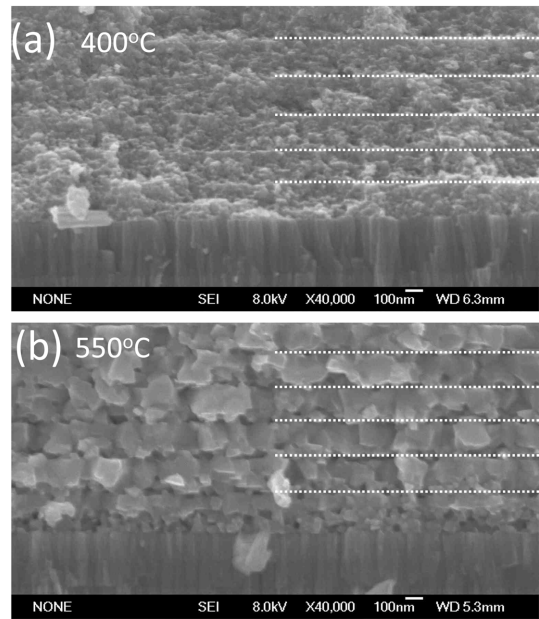


Fig. 3. Cross-sectional SEM images of 6-layered CuInSe₂ thin films. (a) sintered at 400 °C for 30 min (b) sintered at 550 °C for 30 min in N₂ ambient. The dotted guide lines are drawn along the interfaces between each CuInSe₂ layer

니라 매우 흥미로운 점은 스핀 코팅된 CIS 각 층의 두께에 의하여 결정립의 크기가 결정되는 점이 었다. 이로 인하여 550°C에서 소결된 CIS 박막의 경우 코팅된 박막의 층과 층사이의 계면이 매우 쉽게 관찰된다. 즉 CIS 층과 층 사이의 형성된 계면의 존재가 추가적인 결정립 성장을 방해하는 것으로 이해된다. 이러한 계면이 결정립 성장을 방해하는 이유는 명확하지 않으나 하이드라진 용액이 산소와 수분과 강력히 반응하는 특성을 가지고 있기 때문에 글러브 박스내에 미량 존재하는 산소와 수분에 의하여 CIS 층의 표면이 산화되어, 산화된 계면이 결정립 성장을 방해할 수 있다고 미루어 짐작 된다.

일반적으로 15% 이상의 고효율 광전변환을 보이는 CIS계 태양전지는 1 μm 이상의 결정립으로 구성된 박막을 기반으로 한다^{1,2)}. 그러나 본 실험에서 제조된 CIS 박막의 최대 결정립 크기는 1회 코팅된 CIS박의 두께에 의하여 결정되어 결정립 크기가 200 nm 이하이기 때문에 고효율 박막 태양전지의 흡수층에 사용하기에는 부족한 것으로 판단된다. 위에서 언급한 것처럼 CIS 각층의 외부에 노출된 표면이 층과 층상의 계면을 형성하고, 결정립 성장을 저해하고 있다는 실험 결과를 토대로 문제점을 해결하기 하고자 수정된 스핀 코팅법을 고안 및 실시하였다(그림 4). 수정된 스핀 코팅법에서 도입된

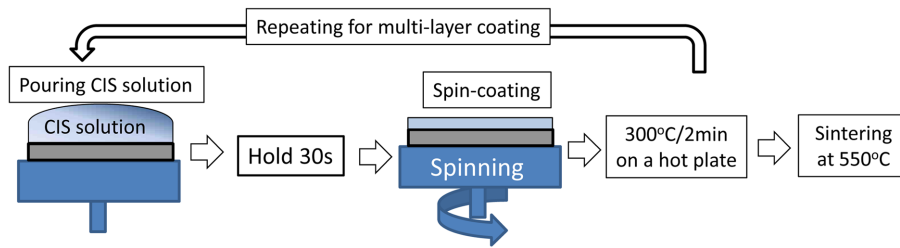


Fig. 4. The schematic process flow of a modified coating of multi-layer CuInSe_2 thin films. The key one is to hold CuInSe_2 precursor solution for 30 sec fore spinning a substrate.

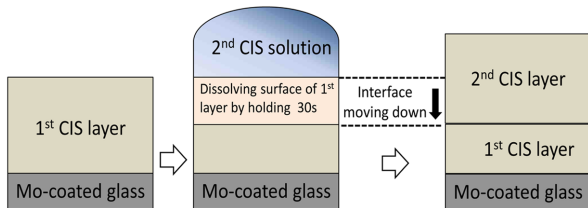


Fig. 5. The holding CuInSe_2 precursor solution for a certain period time can dissolve the surface of CuInSe_2 under-layer. Therefore, the interface between each layer would move slightly down. Then newly formed interface would be never exposed to outside. In this figure, the thickness of re-dissolving surface is exaggerated for clear view.

유일한 점은 CIS 전구체 용액을 기판에 도포 후 기판을 회전하기 전에 약 30초 동안 기다리는 것이다.

기판을 회전시키기 전에 30초 holding 시간을 갖도록 하는 이유는 다음과 같다(그림 5). 다층 CIS 박막을 형성시 “코팅-열처리(300°C/2 min)”를 반복한다. 코팅된 박막이 온전한 CIS 박막으로 변환되기 위해서는 약 350 °C 이상의 온도에서 열처리가 필요하고 온전한 CIS 박막은 하이드라진 용액에 의하여 재 용해 되지 않는다⁹⁾. 바꿔서 말하면 300 °C에서 열처리된 CIS 코팅막은 하이드라진 용액에 의하여 일부 재용해가 가능하다. 이와 같은 코팅 특성을 이용하여 두 번째 층의 CIS 층 코팅 시 용액을 30초 동안 hold 함으로써 외부에 노출된 표면층을 재 용해 시킬 수 있다. 이렇게 고안된 방법을 통해 결정립 성장을 방해할 수 있는 외부에 노출된 계면을 제거되고 층과 층 사이의 계면은 아래 방향으로 이동할 수 있다. 이해를 돕기 위하여 그림 5에 재용 해되는 층의 두께를 과장하여 표시하였다. 이러한 과정을 통해서 외부에 전혀 노출되지 상태로 유지된 새로운 계면을 형성시킬 수 있다.

고안된 코팅법을 통해서 그림 6에서 볼 수 있듯이 결정립의 크기가 각층의 두께(~200 nm)에 의해 제한되지 않고 약 1 μm에 이르는 큰 결정립 구조를 얻었다. 다시 말하면 외부에 노출된 계면을 제거하고 외부에 노출되지 않은 층과 층사이의 계면을 형

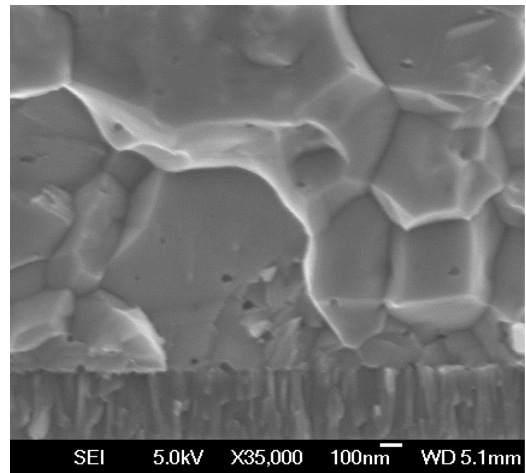


Fig. 6. The resulting cross-sectional SEM image of a 12-layered CuInSe_2 film prepared by the modified coating process. The grain size is not clearly limited to the each layer thickness but reach up to ~ 1 μm.

성하였고, 이 계면은 결정립 성장을 방해하지 않게 된다. 12회 코팅을 반복하여 CIS 박막을 형성한 후 550°C에서 소결을 통해 제작한 박막의 두께는 약 1600 nm 였다. 1회의 코팅으로 약 200 nm의 두께를 가진 CIS 박막이 형성됨을 고려할 때 약 800 nm 두께의 차이가 발생한다. 이것은 용액 도포 후 30 초 동안 holding 하는 동안 표면층 약 70 nm가 재 용해 되었음을 알 수 있다.

4. 결 론

하이드라진 용액공정을 통하여 제조된 CIS 박막의 미세구조 및 결정립 크기를 관찰하였다. Cu_2S , S, In_2Se_3 , Se 분말을 하이드라진 용매에 용해시켜서 CIS 전구체 용액을 제조하였고, 이를 스핀코팅 및 열처리를 통해 CIS 박막을 형성하였다. 1회의 스핀코팅으로 형성된 CIS 박막의 두께는 약 200 nm 였다. CIS 코팅을 반복하여 1 μm 이상의 두께를 가진 CIS 박막을 형성하였다. 형성된 CIS 박막은 광 흡수층으로 사용하기 적합한 칼코파라이트 단일상으

로 이루어져 있었다. 400°C에서 소결을 통해 20 nm 크기의 미세한 결정립을 가진 CIS 박막이 형성되었고, 550°C 고온 소결을 통해 좀 더 큰 결정립 크기(200 nm)를 얻을 수 있었지만 CIS 층과 층 사이의 계면을 따라 void가 형성되었다. 또한 결정립 크기는 CIS 한 층의 두께의 크기에 의해 제한되었다. 1 μm 이상의 큰 결정립을 가지는 CIS 박막을 형성하기 위하여 전구체 용액 도포 후 기판을 회전시키기 전에 일정 시간(30초)을 hold 하는 방법을 통해 CIS 아래층의 표면을 재 용해시킴으로써 결정립 성장을 방해하는 계면을 제거하였고, 결과적으로 1 μm 크기 이상의 결정립을 가진 CIS 박막을 형성하였다.

감사의 글

이 논문은 2013년도 한밭대학교 교내학술연구비의 지원을 받아 연수가 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

References

1. P. Jackson, D. Hariskos, E. Lotter, S. Paetel, R. Wuerz, R. Menner, W. Wischmann, M. Powalla, *Prog. Photovolt.* 19 (2011) 894.
2. I. Repins, M.A. Contreras, B. Egaas, C. DeHart, J. Scharf, C.L. Perkins, C. To, R. Noufi, *Prog. Photovolt.* 16 (2008) 235.
3. C. J. Hibberd, E. Chassaing, W. Liu, D. B. Mitzi, D. Linco, A. N. Tiwari, *Prog. Photovolt.* 18 (2010) 434.
4. S. E. Habas, H. A. S. Platt, M. F. A. M. van Hest, D. S. Ginley, *Chem. Rev.* 110 (2010) 6571.
5. M. Kaelin, D. Rudmann, F. Kurdesau, H. Zogg, T. Meyer, A. N. Tiwari, *Thin Solid Films* 480–481 (2005) 486.
6. D. B. Mitzi, M. Yuan, W. Liu, A.J. Kellock, S. J. Chey, V. Deline, A. G. Schrott, *Adv. Mater.* 20 (2008) 3657.
7. R. Baewicz, W. Gqbicki, J. Filipowicz, *J. Phys.: Condens. Matter*, 6 (1994) L777.
8. C.-H. Chung, B. Lei, S.-H. Li, B. Bob, W. W. Hou, H.-S. Duan, Y. Yang, *Chem. Mater.* 23 (2011) 4941.
9. D. J. Milliron, D. B. Mitzi, M. Copel, C. E. Murray, *Chem. Mater.* 10 (2006) 587.