

## 용액 코팅법에 의해 제조된 저가형 CIS박막의 특성연구

김 재웅<sup>1)</sup>, 안 세진<sup>2)</sup>, 윤 재호<sup>3)</sup>, 이 정철<sup>4)</sup>, 윤 경훈<sup>5)</sup>

### Fabrication of CIS absorber layer by non-vacuum precursor solution coating technique

ChaeWoong Kim, SeJin Ahn, JaeHo Yun, JeongChul Lee and KyungHoon Yoon

**Key words** : solar cell(태양전지), thin film(박막), CIS(CIS), non vacuum(비진공)

**Abstract** : 본 연구에서는 Cu와 In 성분을 포함하는 메탄올 용액을 닥터 블레이딩 방법으로 코팅한 후 이를 Se Evaporator 열처리하여 CIS 광흡수층을 제조하였다.  $Cu(NO_3)_2$ ,  $InCl_3$  를 출발 물질로 선정하고, 이를 메탄올 용매에 녹여 전구체 용액을 만든 후, 여기에 유기물 바인더 물질을 첨가하여 닥터 블레이드 코팅에 적합한 점도를 맞춘 후, 이를 Mo/glass 기판에 코팅하였다. 코팅된 Cu, In 함유 유기물 혼합체를 공기중에서 1차 열처리 한 후 Evaporator 를 이용해 Selenization 하여 태양전지용 CIS 광흡수층을 만들었다. 본 연구에서는 전구체 합성, 유기물 첨가, 공기중 열처리 및 Se 열처리 각 단계에서 광흡수층 막의 형상, 결정구조, 화학조성의 변화과정을 분석하여 CIS 박막의 형성 과정을 고찰하였다. 특히 Se 증발 온도가 CIS막의 특성과 조성에 미치는 영향을 분석하여, 최적의 셀렌화 조건을 도출하고자 하였다.

## 1. 서론

CIS( $CuInSe_2$ )계 화합물은 높은 광흡수계수와 안정성 및 밴드갭 조절의 용이함 등으로 인해 고효율 박막태양전지용 광흡수층 재료로 많은 관심을 끌고 있다. 실제로 CIGS 태양전지의 경우 NREL에서 19.5%가 넘는 에너지 변환 효율을 달성하였다[1]. 그러나 이러한 우수한 성능에도 불구하고 동시증발장치와 같은 진공 공정의 특성상 공정단가가 높고 대면적화가 어렵다는 단점을 가지고 있다. 이러한 관점에서 저가의 전구체 물질을 이용한 비진공 코팅 기법은 CIS 태양전지의 가격을 낮추고 대형화 양산을 가능하게 하는 차세대 기술로 인식되고 있다. 본 연구에서는 전구체 합성, 유기물 첨가, 공기중 열처리 및 Se 열처리 각 단계에서 광흡수층 막의 형상, 결정구조, 화학조성의 변화과정을 분석하여 CIS 박막의 형성 과정을 고찰하였다. 특히 Se 증발 온도가 CIS막의 특성과 조성에 미치는 영향을 분석하여, 최적의 셀렌화 조건을 도출하고자 하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1 전구체 용액 제조

본 연구에서는 출발물질로  $Cu(NO_3)_2$ 와  $InCl_3$ 를 선정하고 이를 메탄올에 용해시켜 전구체 용액을 제조하였다. 이 때 Cu와 In의 원자량비가 1:1-1:1.8 이 되도록 조절하였다. 또한 닥터 블레이드 코팅을 위한 바인더 물질은 1-Pentanol에 Ethyl Cellulose(E.C)를 용해시켜 사용하였으며, E.C의 양을 조절하여 점도를 맞추었다. (그림.1)

- 1) 한국에너지기술연구원  
E-mail : cwk0710@nate.com  
Tel : (042)860-3416 Fax : (042)860-3739
- 2) 한국에너지기술연구원  
E-mail : swisstel@kier.re.kr  
Tel : (042)860-3541 Fax : (042)860-3739
- 3) 한국에너지기술연구원  
E-mail : yunjh92@kier.re.kr  
Tel : (042)860-3199 Fax : (042)860-3739
- 4) 한국에너지기술연구원  
E-mail : jcleee@kier.re.kr  
Tel : (042)860-3415 Fax : (042)860-3739
- 5) 한국에너지기술연구원  
E-mail : y-kh@kier.re.kr  
Tel : (042)860-3191 Fax : (042)860-3739

## 2.2 Paste Coating

제작한 전구체 용액 슬러리를 그림.2와 같이 약 1 $\mu$ m 두께의 Mo/glass 기판 위에 코팅하였다. 이 때 막의 두께는 점도, 테잎의 두께, 블레이드의 각도 및 코팅속도에 의해 결정된다. 코팅 후 메탄올을 증발시키기 위하여 시편을 약 70°C의 Hot plate위에 올려놓고 5분 동안 건조시켰다.

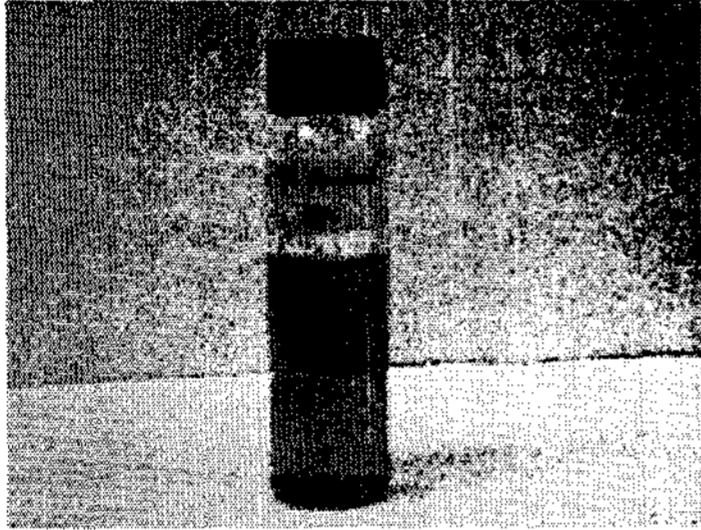


Fig. 1 전구체 용액



Fig. 2 닥터 블레이드 코팅

## 2.3 셀렌화 처리

본 연구에서는 Se Evaporator를 이용하여 셀렌화 하였다. 진공도는  $5 \times 10^{-6}$  torr 이하로 조절 한 후 실험 하였다. 기판 온도는 530°C로 고정 하였으며, 막의 균일도 확보를 위해 셀렌화 동안 기판 로테이션을 하였다. 또한 셀레늄 증기압에 따른 막의 특성을 알아보기 위해 effusion cell의 온도는 150°C~250°C로 조건을 바꾸어 가면서 실험 하였다. 본 연구에서 이용된 Se Evaporator의 개략도를 그림.3에 나타내었으며, 셀렌화 조건 (thermal history)을 그림.4에 나타내었다.

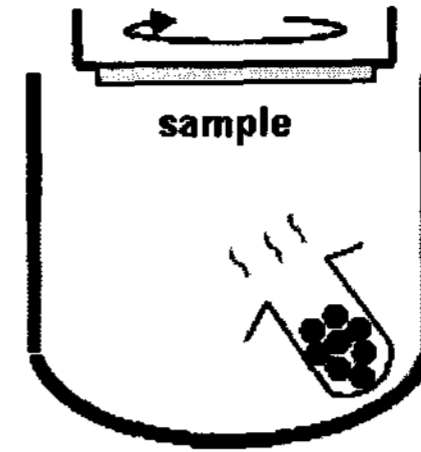


Fig. 3 Se Evaporator chamber

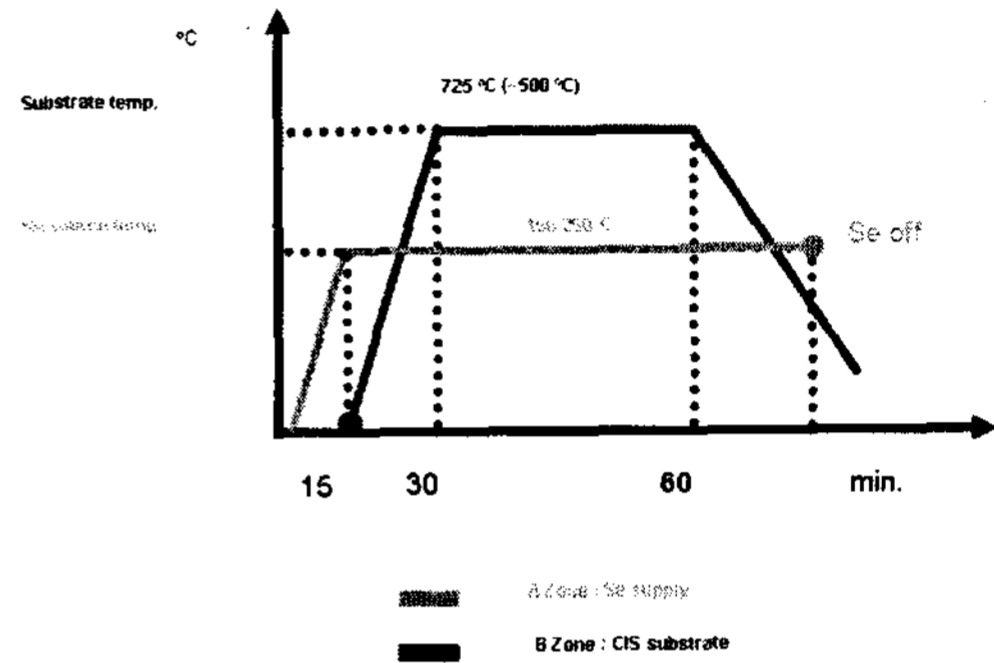


Fig. 4 셀렌화 열처리 조건

## 3. 실험 결과

### 3.1 Paste Coating

그림.5는 용액을 닥터 블레이딩 방법으로 코팅한 후 70°C의 hot plate에서 건조한 시편의 XRD 패턴이다. 28.4°에서 나타난 CuCl의 피크로부터, 전구체 코팅 및 건조 과정에서 CuCl 결정이 형성된 것을 알 수 있다. In에 관련된 피크는 나타나지 않았는데 이로부터 In은 비정질의 형태로 막 내에 존재하는 것으로 사료된다. 그림.6은 코팅후의 SEM 단면 사진이다. 이를 통해 코팅후의 시편이 3 $\mu$ m 이상의 두께로 코팅되었음을 알 수 있다. 또한 EDS 조성 분석 결과 Cu와 In의 원자량비가 여전히 1:1로 나타나 용액 제조시의 원자량비가 전구체 코팅 및 건조 후에도 잘 유지되는 것으로 확인되었다.

### 3.2 셀렌화 처리

코팅 후 건조가 끝난 시편을 Evaporator를 이용하여 셀렌화 하였다. 이때 Se effusion cell의 온도는 150~250°C, 기판의 온도는 530°C 조건으로 30분 동안 셀렌화 하였다. 셀렌화가 끝난 시편의 XRD 패턴을 그림.7에 나타내었는데, 이를 통

해 코팅후 막을 이루던 CuCl 결정과 비정질 In 성분이 Se과 반응하여 CIS 결정을 이룬 것을 확인할 수 있다.

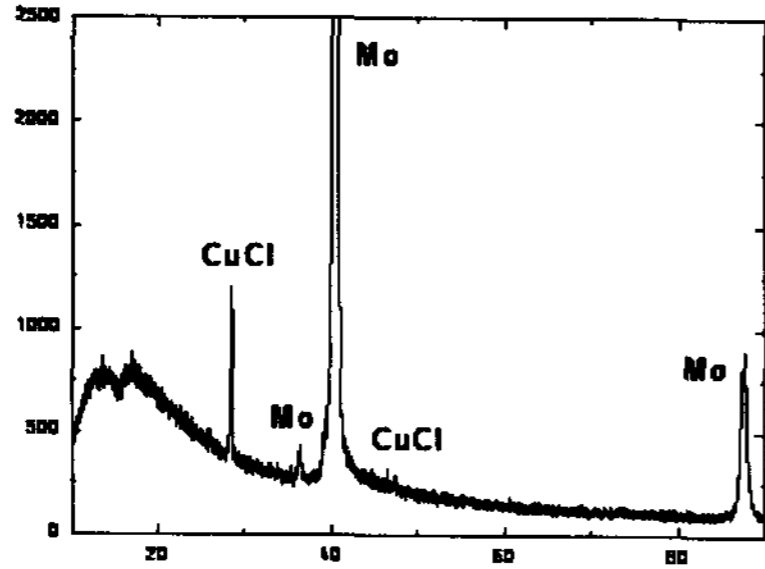


Fig. 5 코팅 및 건조 후 전구체 막의 XRD 패턴

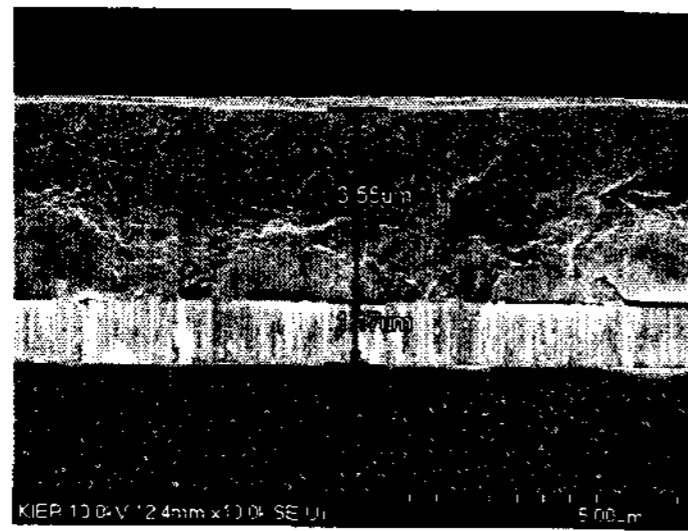


Fig. 6 코팅 및 건조 후 전구체 막의 단면 SEM 사진

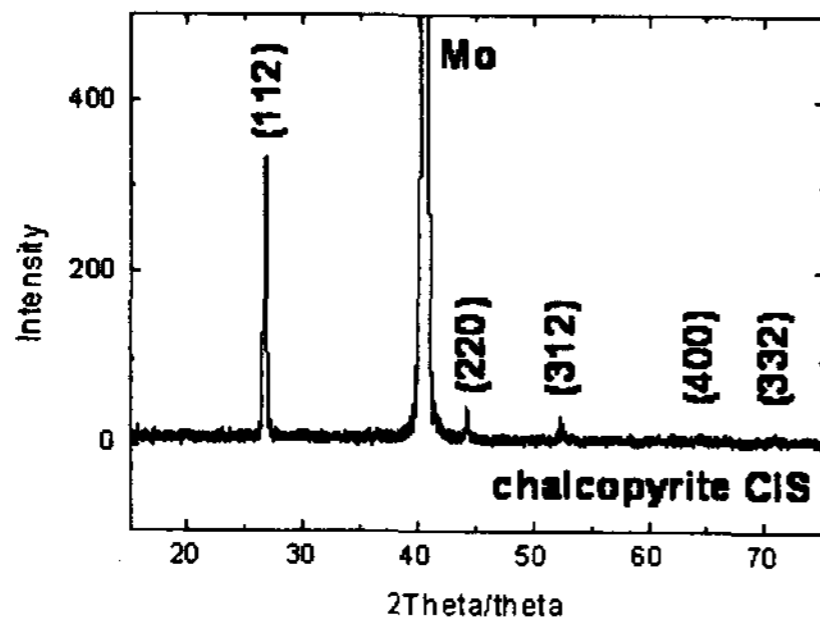


Fig. 7 셀렌화 처리 후 CIS 막의 XRD 패턴

셀렌화 처리 후 시편의 단면 및 표면 SEM 사진을 그림.8에 나타내었으며 이를 통해 CIS 막의 두께가 약 550nm인 것을 확인하였다. 단면 사진에서 Mo 기판과 CIS 광흡수층 사이에 약 1.2um 두께를 갖는 새로운 층이 형성된 것이 보이는데 이

는 바인더 물질인 E.C가 완전히 제거되지 못하고 남은 부산물로 사료된다.

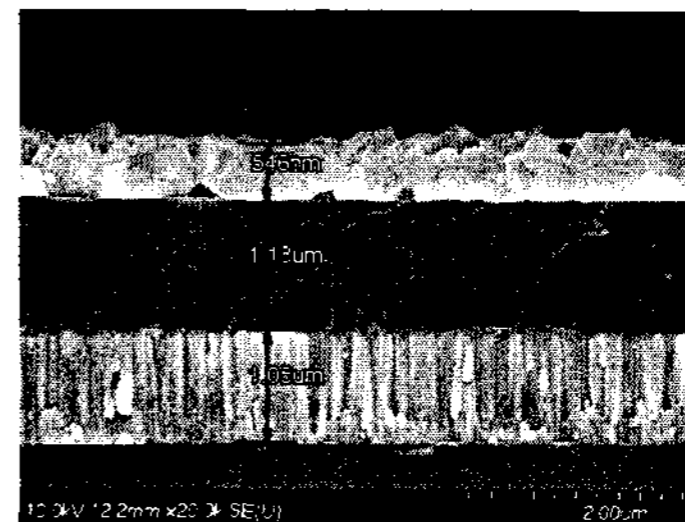
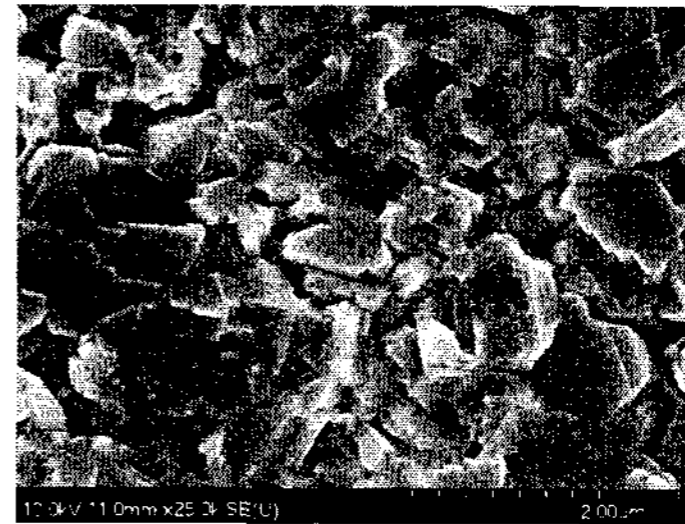


Fig. 8 셀렌화 처리 후 CIS 막의 (위) 표면 및 (아래) 단면 SEM 사진

### 3.3 셀레늄 증기압이 광흡수층에 미치는 영향

셀레늄 증기압이 광흡수층에 미치는 영향을 알아보기 위하여 기판 온도는 530°C로 고정시킨 후 셀레늄의 온도를 각각 150°C, 200°C, 250°C로 조건을 달리하면서 광흡수층의 막의 특성과 조성이 어떻게 변하는지를 알아보았다. 그림.9의 XRD를 통해 셀레늄 온도 150°C, 200°C, 250°C 모두 CIS 막이 형성되었음을 알 수 있다. 하지만 그림.10을 보면 250°C에서 CIS 광흡수층의 다른 두 조건에 비해 막질이 현저하게 떨어지는 것을 알 수 있다. 또한 EDS 분석 결과 150°C에서는 Cu와 In의 조성비가 2:1로 In의 양이 현저하게 감소했음을 알 수 있었다. 그리고 200°C와 250°C의 경우 Cu와 In의 조성비가 각각 1.2:1, 1.3:1로 비슷한 결과가 나왔다. 하지만 셀레늄 온도 250°C의 경우 막질이 좋지 않기 때문에 셀레늄의 온도는 200°C가 적당할 것으로 사료된다.

### 4. 결론

본 논문에서는 Cu와 In을 출발물질로 하여 제작한 전구체 용액을 닥터 블레이드법으로 코팅한 후 셀렌화 처리하여 CIS 박막 태양전지용 광흡수층을 제조하는 과정을 보고하였다. 이를 통해 약

550nm 두께의 크랙이 없는 광흡수층을 얻을 수 있었다. 앞으로의 과제는 셀렌화 공정의 최적화와 새로운 바인더 선정을 통해 탄소 부산물이 없는 보다 치밀하면서 1 $\mu$ m이상의 두께를 갖는 광흡수층을 제조하는 것이다.

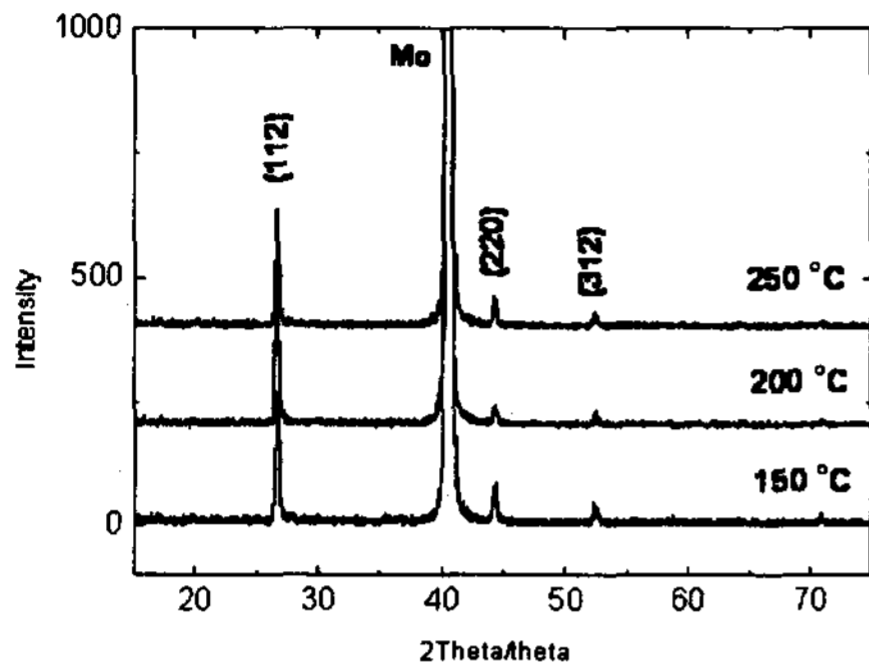


Fig. 9 Se 온도에 따른 CIS 막의 XRD 패턴

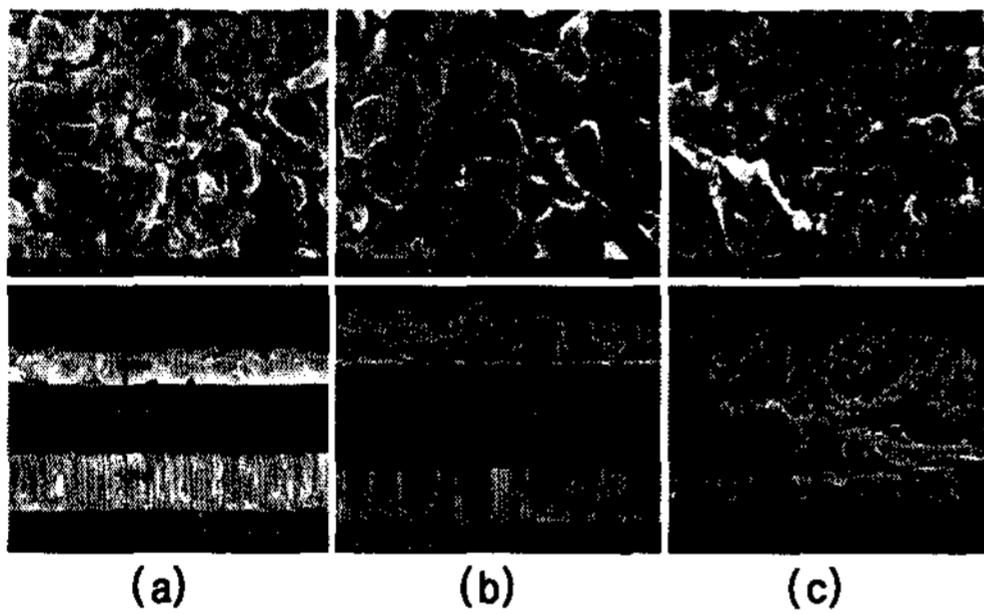


Fig. 10 Se 온도에 따른 CIS 막의 SEM 사진 (a) Se 온도 150 $^{\circ}$ C (b) Se 온도 200 $^{\circ}$ C (c) Se 온도 250 $^{\circ}$ C

## References

- [1] M. A. Contreras, K. Ramanathan, J. AbuShama, F. Hasoon, D. L. Young, B. Egaas, R. Noufi, *Progr. Photovoltaics: Res. Appl.* 13 (2005) 209.