

CIS 태양전지용 이원 화합물 Cu_xSe 나노입자를 이용한 Cu_xSe 박막 제조

*김 균환¹⁾, 안 세진²⁾, 윤 재호³⁾, 곽 지혜⁴⁾, 김 도진⁵⁾, 윤 경훈^{**6)}

Fabrication of Cu_xSe thin films by selenization of Cu_xSe nanoparticles prepared by a colloidal process

*Kyunhwan Kim, Sejin Ahn, Jaeho Yun, Jihye Gwak, Dojin Kim, Kyunghoon Yoon**

Key words : Solar Cell(태양전지), colloid(콜로이드), Nanoparticle(나노입자), Cu_xSe(Cu_xSe)

Abstract : This report summarizes our recent efforts to produce large-grained CIGS materials from porous nanoparticle thin films. In our approach, a Cu_xSe nanoparticle colloid were first prepared by reacting a mixture of CuI in pyridine with Na₂Se in methanol at reduced temperature. purified colloid was sprayed onto heated molybdenum-coated sodalime glass substrates to form thin film. After thermal processing of the thin film under a selenium ambient, Cu_xSe colloid and thin film were characterized by scanning electron microscopy, x-ray diffraction. The optical(direct) band gap energy of Cu_xSe thin films is 1.5 eV.

1. 서 론

칼코파라이트 구조의 CuInSe₂ (CIS)계 화합물은 직접천이형 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.

이러한 우수한 성능에도 불구하고 CIS계 박막 증착시 동시증발장치나 진공 스퍼터링 장치와 같은 고가 진공장비를 사용하는 점이 CIS 박막 태양전지 상용화의 걸림돌이 되고 있는데, 이는 공정 단가가 높고 대면적화가 어렵기 때문이다. 이에 따라 상용화를 고려할 때 CIS 박막 제조 공정단가를 낮추고 대면적화에 용이한 공정 개발이 필수적이다.

이런 점에서 비진공 코팅방법에 의한 CIS 광흡수층 제조 기술은 CIS 태양전지의 저가화 및 대면적화를 가능하게 하는 차세대 기술로 부각되고 있다. 비진공 방식에 의한 CIS 광흡수층 제조 기술은 전구체 물질에 따라 입자형 전구체와 용액 전구체를 사용하는 방법으로 나눌 수 있다. 이러한 전구체 물질을 스프레이 코팅, 스크린 프린팅, 닥터블레이드 코팅 등 비진공 코팅 방식으로 코팅한 후 후열처리하여 CIS계 광흡수층을 얻게

된다. 다양한 전구체 물질 중에서 나노입자 전구체는 입자 크기가 nm 수준으로 높은 표면에너지로 인해 물질의 녹는점이 벌크 상태일 때 보다 낮아지는 특성이 있다.^[1] 이를 활용하면 박막 제조 시 보다 낮은 온도에서도 치밀한 광흡수층 박막을 얻을 수 있을 것으로 기대된다.

따라서 본 연구에서는 CIS 광흡수층 제조의 출발물질로서 Cu₂Se 및 In₂Se₃ 이원 나노입자를 선정하였으며, 본 논문에서는 특히 Cu_xSe 나노입

1) 한국에너지기술연구원 태양전지연구단, 충남대학교
E-mail : bottleship@hanmail.net

Tel : 042)860-35257 Fax : 042)860-3739

2) 한국에너지기술연구원 태양전지연구단

E-mail : swisstel@kier.re.kr

Tel : 042)860-3541 Fax : 042)860-3739

3) 한국에너지기술연구원 태양전지연구단

E-mail : yunjh83@kier.re.kr

Tel : 042)860-3199 Fax : 042)860-3739

4) 한국에너지기술연구원 태양전지연구단

E-mail : bleucoeur@kier.re.kr

Tel : 042)860-3468 Fax : 042)860-3739

5) 충남대학교 재료공학과

E-mail : dojin@cuvic.cnu.ac.kr

Tel : 042)821-7646 Fax : 042)823-7548

6) 한국에너지기술연구원 태양전지연구단

E-mail : y-kh@kier.re.kr

Tel : 042)860-3191 Fax : 042)860-3739

자 합성 및 박막화 공정에 대해 기술하고자 한다.

2. 실험 방법

원료물질로 CuI와 Na₂Se를 선정하고 이를 콜로이드 방법을 통해서 Cu_xSe 나노입자를 합성하였다. 콜로이드 방법은 저온의 액상 반응을 이용하여 나노입자를 합성하는 방법이다. 이때 Cu_xSe 화합물 합성은 산소에 의한 오염을 방지하기 위해 질소 충전된 glove box내에서 실행하였다. glove box내에서 CuI를 증류된 pyridine 용매와 혼합하고 이를 교반기에서 약 10분간 교반하였다. 이 Cu 혼합물을 증류된 메탄올 안에 용해되어있는 Na₂Se와 혼합시켰다. 그 후 메탄올/pyridine 혼합물을 ice-bath안에서 교반하면서 1분간 합성하였다. 반응이 끝난 후에 Cu_xSe 나노입자와 NaI와 그 외의 부산물을 분리하기 위해서 4000rpm으로 약 20분간 원심분리 후 증류된 메탄올로 약 4회에 걸쳐서 세척을 하였다.

본 연구에서는 스프레이 코팅법을 이용하여 Cu_xSe 나노입자를 Mo 박막이 증착된 소다라임 유리 위에 코팅하였다. Mo 박막은 DC 스퍼터링 방법으로 증착하였으며 두께는 약 1 μ m였다. 코팅 후 Cu_xSe 나노입자 막을 180 $^{\circ}$ C에서 건조시킨 후 셀렌화 열처리하였다.

Se 증기는 Se 고체를 진공증발 챔버에서 증발시켜 열었고, 실험은 초기 진공도가 5×10^{-6} torr 이하일 때 시작하였으며, Se 증기가 기판에 균일하게 공급되도록 셀렌화 처리 동안 기판을 회전시켰다. 기판온도는 790 $^{\circ}$ C, Se 증발온도는 200 $^{\circ}$ C 그리고 셀렌화 시간은 1시간으로 설정하였다.

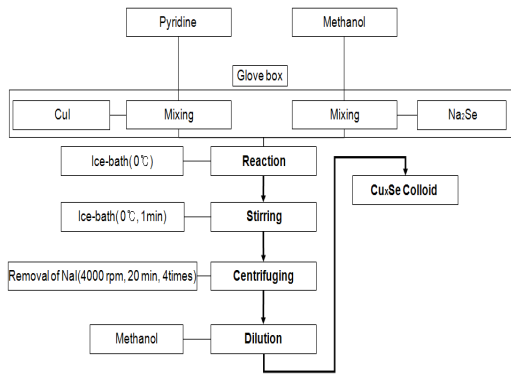


Fig. 1 Synthesis of Cu_xSe nanoparticles by a colloidal process

3. 결과 및 고찰

3.1 Cu_xSe 나노입자 합성

Fig. 2는 Cu/Se 원자비가 약 1.5인 Cu_xSe 나노입자의 SEM 사진이다. 나노입자의 크기는 50~100nm 정도이며, XRD 분석결과 (Fig. 3) Cu_xSe의 결정이 형성되는 것으로 나타났다.

Cu_xSe의 direct bandgap(Fig. 4)을 측정하였는데 1.5eV의 값을 가졌다. 이는 논문에서 나온 Cu_xSe의 bandgap 값들 1.2eV^[2], 1.5eV^[3] 그리고 2.2eV^[4]값과 비교 했을 때 bandgap 값 범위 안에 들어간다고 볼 수 있다.

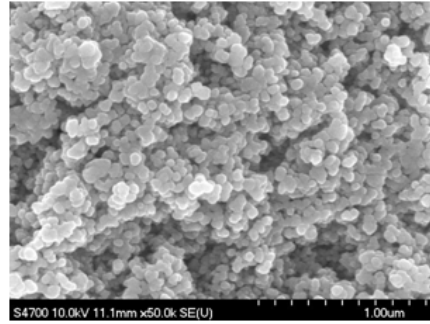


Fig. 2 SEM micrograph of Cu_xSe nanoparticles

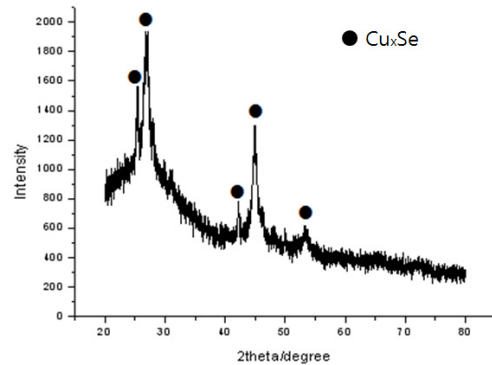


Fig. 3 Synthesis of Cu_xSe nanoparticles XRD

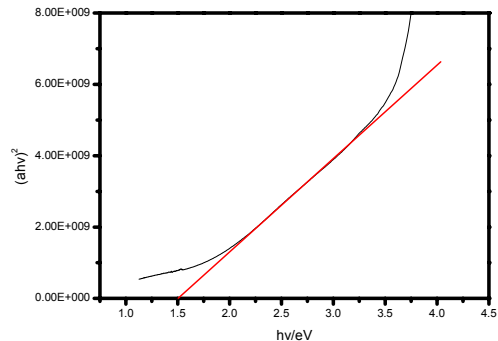


Fig. 4 $(\alpha h\nu)^2$ VS. $h\nu$ curve for Synthesised Cu_xSe nanoparticles

3.2 스프레이코팅에 의한 Cu_xSe 박막 제조

이와 같이 합성된 Cu_xSe 나노입자를 스프레이 코팅법을 이용하여 Mo 박막이 증착된 소다라임유리위에 코팅하였다.(Fig. 5) 코팅 결과 두께가 약 $5\mu m$ 정도인 Cu_xSe 박막이 얻어졌다.

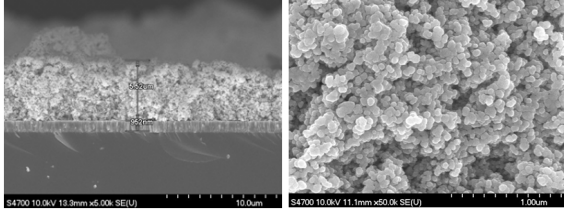


Fig. 5 coating of Cu_xSe nanoparticles

3.3 셀렌화에 의한 Cu_xSe 박막 치밀화

Fig. 5의 Cu_xSe 나노입자 막을 기판온도 $790^\circ C$, Se 증발온도 $200^\circ C$ 의 조건으로 1시간 동안 셀렌화 처리한 후 얻어진 박막의 SEM 사진을 Fig. 6에 나타내었다. SEM 사진을 통해 나노입자의 크기에서 수 μm 크기로 성장한 것을 볼 수 있다.

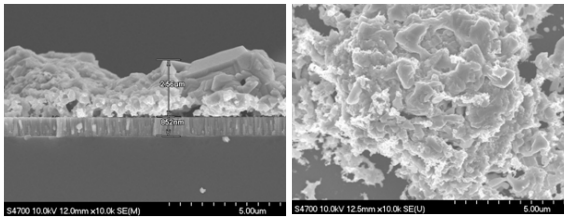


Fig. 6 Selenized Cu_xSe thin film

4. 결론

본 연구에서는 Cu_xSe 나노입자를 이용한 비진공 코팅 및 셀렌화 처리에 의한 Cu_xSe 나노입자 박막 형성 공정의 절차 및 결과를 기술하였으며, 본 연구를 통해 얻은 결과는 다음과 같다.

1. 콜로이드 방법을 통해 합성한 Cu_xSe 나노입자는 Cu/Se 원자비가 약 1.5이고 나노입자의 크기는 $50\sim 100nm$ 정도이며, XRD 분석결과 Cu_xSe 의 결정이 형성되는 것으로 나타났다. 그리고 Cu_xSe 의 direct bandgap은 $1.5eV$ 의 값을 가졌다.

2. 스프레이 방법으로 코팅한 후 $180^\circ C$ 에서 건조시킨 Cu_xSe 나노입자 박막을 기판온도 $790^\circ C$, Se 증발온도 $200^\circ C$ 의 조건으로 1시간 셀렌화 처리를 하면 나노 크기의 입자가 수 μm 크기의 막으로 성장을 하게 된다.

References

- [1] J.M. Jacobson, B.N. Hubert, B. Ridley, B. Nivi, S. Fuller, U.S. Patent No. 6294401, 25 sep. 2001.
- [2] K. C. Sharma et al., J. Phys. D: Appl. Phys. 25 (1992) 1019
- [3] Y. Hu et al., J. Crystal Growth 297 (2006) 61-65
- [4] A. M. Hermann et al., J. Crystal Growth 61 (1983) 658.