

직접 용액 코팅법에 의해 제조한 CuInSe₂ 에 잔존하는 탄소 불순물층 형성에 관한 연구

안세진^{1,2)} · Shanza Rehan^{1,2)} · 어영주¹⁾ · 광지혜¹⁾ · 윤경훈¹⁾ · 조아라¹⁾*

¹⁾태양광연구실, 한국에너지기술연구원, 대전, 305-343

²⁾과학기술연합대학원대학교, 재생에너지공학, 대전, 305-343

On Formation of Residual Carbon Layer in CuInSe₂ Thin Films Formed via direct Solution Coating Process

Se.Jin Ahn^{1,2)} · Shanza Rehan^{1,2)} · Young-Joo Eo¹⁾ · Jihye Gwak¹⁾ · Kyunghoon Yoon¹⁾ · Ara Cho¹⁾*

¹⁾Photovoltaic Laboratory, Korea Institute of Energy Research, DaeJeon, 305-343, Korea

²⁾Renewable Energy Engineering, University of Science & Technology (UST), DaeJeon, Korea

ABSTRACT: Formation mechanism of residual carbon layer, frequently observed in the CuInSe₂ (CIS) thin film prepared by direct solution coating routes, was investigated in order to find a way to eliminate it. As a model system, a methanol solution with dissolved Cu and In salts, whose viscosity was adjusted by adding ethylcellulose (EC), was chosen. It was found that a double layer, a top metal ion-derived film and bottom EC-derived layer, formed during an air drying step presumably due to different solubility between metal salts and EC in methanol. Consequently, the top metal ion-derived film acts as a barrier layer inhibiting further thermal decomposition of underlying EC, resulting a formation of bottom carbon residue layer.

Key words: Solar cell, CuInSe₂, direct solution coating, residual carbon

1. 서론

칼코파라이트 구조의 CuInSe₂(CIS)계 화합물은 직접천이형 반도체로서 높은 광흡수 계수($3 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$)와 밴드갭 조절의 용이성 및 열적 안정성 등으로 인해 고효율 박막 태양전지용 광흡수층 재료로 많은 관심을 끌고 있다. CIS 계 물질에 속하는 Cu(InGa)Se₂(CIGS) 태양전지의 경우 박막 태양전지 중 세계 최고 효율인 20.8%를 달성한 바 있다¹⁾.

그러나 이러한 우수한 성능에도 불구하고 CIS 계 박막 증착 시 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 대면적화

가 용이한 신공정 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 방법²⁻⁵⁾과 용액 전구체⁶⁻⁹⁾를 사용하는 방법으로 나눌 수 있다. 이 중 용액 전구체를 직접 코팅하는 방식은 전구체 물질 제조가 입자형 전구체 제조에 비해 간단하고, 전구체 물질 내 구성 원소의 원자비를 쉽게 조절할 수 있다는 점에서 공정 단가 절감에 가장 효과적일 것으로 기대된다^{7,8)}.

그러나, 문헌에 보고된 대부분의 직접 용액 코팅 방법은 최종 박막 내에 두꺼운 탄소 불순물을 남기는 것으로 보고되고 있다.^{7,9)} 이러한 탄소 불순물은 일반적으로 수용액 또는 알코올 기반 용액 전구체의 점도를 조절하기 위해 첨가되는 고분자 유기 첨가제가 고온 열처리 이후에도 완전히 분해되지 않아 생기는 것으로 알려져 있다. 잔존 탄소 불순물층은 태양전지의 직렬 저항을 증가시키는 역할을 하기 때문에 심각한 효율 저하의 원인이 된다⁷⁾. 그러나 이러한 잔존 탄소층의 정확한 형성 원인 및 이

*Corresponding author: icemua@kier.re.kr

Received February 28, 2014; Revised March 10, 2014;

Accepted March 11, 2014

에 기반한 탄소 불순물 제거 방법은 아직까지 보고된 바가 적다. 따라서 본 논문에서는 많은 연구자들이 채택하는 금속염/알코올 용매 기반 용액 전구체를 모델 시스템으로 채택하여, 이 용액 전구체의 점도 조절을 위해 첨가되는 고분자 바인더에 의한 불순물층 형성 기구를 체계적으로 분석하고, 이를 바탕으로 탄소 불순물을 최소화 할 수 있는 새로운 전구체 시스템을 제안하고자 한다.

2. 실험방법

출발물질로 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (99.99%, Aldrich)와 InCl_3 (99.99%, Aldrich)를 이용하였고, 이를 메탄올에 용해시켜 전구체 용액을 제조하였다. 이 때 용액 내 Cu/In 원자비는 0.9로 고정하였으며, 1 g의 메탄올에 약 1 mmol의 Cu 원자가 존재하도록 하였다.

박막 형성법으로는 닥터 블레이드 코팅법을 이용하였으며, 전구체 용액을 Mo 박막이 증착된 소다라임 유리 위에 코팅하였다. Mo 박막은 DC 스퍼터링 방법으로 증착하였으며 두께는 약 1 μm 였다. 전구체 용액이 닥터 블레이드 코팅에 적합한 점도를 갖게 하기 위하여 에틸 셀룰로오스(EC)를 바인더 물질로 이용하였다.

코팅된 전구체 박막 내에 잔존하는 여분의 용매 및 EC를 제거하기 위하여 대기 분위기의 핫 플레이트 위에서 70°C 5분 및 300°C 10분의 건조 공정을 수행하였다. 일부의 시편에 대해서는 셀렌화 열처리를 수행하였는데, Se 증기를 전구체 막에 공급하는 방식을 적용하였다. Se 증기는 Se 고체를 진공증발 챔버에서 증발시켜 얻었고, 실험은 초기 진공도가 5×10^{-6} torr 이하일 때 시작하였으며, Se 증기가 기판에 균일하게 공급되도록 셀렌화 처리 동안 기판을 회전시켰다. 기판온도는 530°C, Se 증발온도는 150°C, 그리고 셀렌화 시간은 30 분으로 설정하였다.

전구체 박막 및 셀렌화 후 박막의 형상은 SEM으로, 박막의 조성은 EDS와 AES 분석을 통해 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 셀렌화 열처리 후의 잔존 탄소층

Fig. 1은 실험 방법에 기술한 방법대로 제작한 전구체 박막(Fig. 1(a)와 (b)) 및 셀렌화 후 최종박막(Fig. 1(c)와 (d))의 SEM 사진이다. 전구체 막의 경우 약 2.5 μm 두께로 균일하게 코팅된 것을 알 수 있으며, 박막의 형상으로 보아 전구체 물질과 에틸 셀룰로오스가 혼합되어 존재하는 것으로 사료된다. Fig. 1(a)와 (b)의 전구체 박막을 셀렌화 처리한 결과 Mo 박막 위에 두 층의 박막, 즉 약 600 nm 두께를 갖는 결정성이 뚜렷하고 매우 치밀한 CIS 상부막과 그 아래에 약 1.8 μm 두께의 잔존 탄소층이 형성된 것을 확인하였다(Fig. 1(c)와 (d)). 이러한 결과는 다른 연구자

들의 기존 보고(Ref. 7과 9)와 매우 유사한 결과이다. 본 결과를 통해 300°C의 공기 중 건조 및 530°C의 고온 셀렌화 처리를 통해서도 EC의 열분해가 효과적으로 일어나지 못했음을 다시 한번 확인 할 수 있다.

바인더 물질(EC)로부터 잔존 탄소층이 생기는 원인을 밝히기 위해 Cu, In이 포함되지 않은 순수 EC만을 Mo 기판위에 코팅하였다(Fig. 2(a)). 이후 이 시편을 전구체 박막의 건조와 동일한 조건(300°C, 10분, 대기 분위기)에서 건조시켰다. 그 결과 Fig. 2(b)에서 보듯이 Mo위의 EC가 거의 모두 열분해 되어 제거된

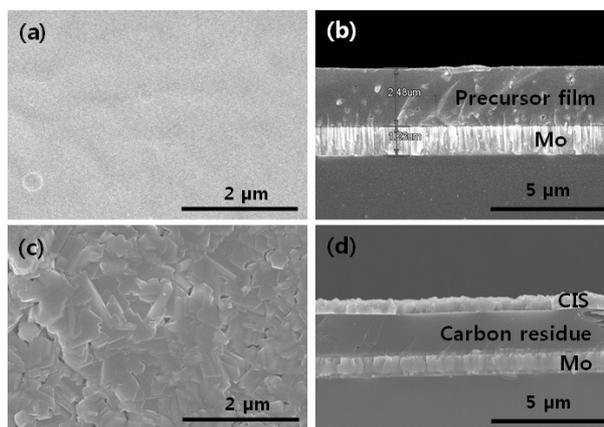


Fig. 1. SEM images of a precursor film ((a) and (b)) and selenized film ((c) and (d))

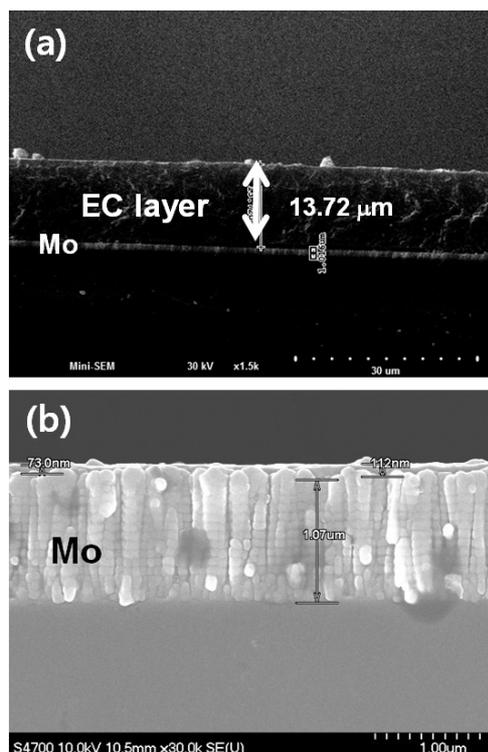


Fig. 2. SEM images of a EC layer deposited on a Mo/SLG substrate before (a) and after (b) air drying at 300°C for 10 min

것을 확인하였다. EC 층의 두께가 약 13.7 μm 로 매우 두꺼웠다 는 점을 감안하면, EC 자체는 공기 중 300°C 건조만으로도 충분히 열분해가 가능함을 알 수 있다.

Fig. 2(b)와 Fig. 1(d)를 비교해보면, 잔존 탄소층의 형성은 EC의 열분해 조건 자체(건조 온도 또는 시간)의 문제라기보다는, Cu나 In 등의 전구체 물질이 EC의 열분해를 방해하는 일종의 열분해 장벽(barrier layer)으로 작용했기 때문으로 사료된다. 즉, 공기 중 건조 시 시편 표면에 형성되는 Cu, In 관련 표면층이 하부 EC의 열분해를 방해한다는 것이다.

이러한 열분해 장벽 가설을 보다 구체화시키기 위해 다음과 같은 단순화된 모델을 구성하였다(Fig. 3). 이 모델은 메탄올 용매에 용해된 각 구성 물질, 즉 Cu 염, In 염 및 EC가 각각 서로 다른 용해도를 갖는 데에 착안점을 둔 것이다. 코팅 직후 박막의 구성은 금속 이온과 EC 분자가 메탄올에 균일하게 용해되어 있는 정상일 것으로 예상된다(Fig. 3(a)). 이 상태에서 샘플이 가열되면 용매가 휘발되면서 용해도가 가장 낮은 물질이 먼저 석출되어 하부층을 형성할 것이다. 본 전구체 시스템에서는 EC의 용해도가 가장 낮으므로, 가장 먼저 석출되어 층을 형성하는 물질 또한 EC일 것으로 판단된다(Fig. 3(b)). 따라서, 이러한 과정이 계속 진행되어 용매가 모두 휘발되면 Fig. 3(c)와 같이 용해도가 낮아 먼저 석출된 하부 EC층과 용해도가 높아 나중에 석출된 금속

관련 상부층이 생길 것으로 예상되며, 이것이 바로 이중층 형성의 원인으로 추측된다. 즉, 상부의 금속 관련층이 하부 EC의 열분해를 방해하는 장벽층으로 작용한다는 가설이다.

이와 같은 가설을 증명하기 위해 실제 공기 중 건조까지 수행한 전구체 박막에 대한 AES 분석을 실시하고 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4에 따르면, Mo 박막 쪽으로는 매우 높은 탄소 함량을 나타내고 표면 쪽으로 갈수록 금속 원소, 특히 구리의 함량이 크게 증가하는 것을 알 수 있다. 즉, 박막의 하부는 EC로부터 파생된 탄소 잔존층이, 상부는 탄소의 함량은 매우 적으면서도 구리의 성분이 높은 층이 분리되어 존재한다는 것을 의미한다. 이는 Fig. 3(c)에 묘사한 이중층 형성 모델과 매우 잘 일치하는 것이다. 또한 메탄올 용매에 대한 용해도가 구리염 > 인듐염 > EC인 점을 고려하면, 용해도 크기의 순서와 박막 내 존재하는 층의 순서 또한 잘 일치하는 것을 확인할 수 있다. 결론적으로 Fig. 3(c)와 Fig. 4로부터, 금속염/EC/메탄올 용액 전구체 시스템에서의 잔존 탄소층 형성 원인은 각 구성 물질의 용해도 차이로 인해 전구체 박막 자체에서 발생하는 상분리(phase separation) 때문이라는 것을 알 수 있다.

이상의 결과로부터 직접 용액 코팅 공정 중 형성되는 잔존 탄소층을 제거하기 위해서는 공기 중 건조 시 발생하는 상분리를 억제해야 함을 알 수 있다. 이를 위해서는 본 논문에서 사용한 금속염/EC의 조합보다는 금속이온에 킬레이트 형태로 결합한 유기첨가제의 활용이 상분리가 없다는 측면에서 탄소층 감소에 보다 효과적일 것으로 판단된다. Ahn 등⁸⁾은 금속이온에 에탄올 아민계열의 킬레이트제를 결합시킴으로써 잔존 탄소층이 매우 적은 CIS 박막 형성에 성공하였다고 보고하였는데, 이 또한 상분리가 생기지 않는 금속염/유기 첨가제 조합이 잔존 탄소 형성 억제에 보다 유리하다는 본 연구의 내용을 뒷받침하는 것으로 사료된다.

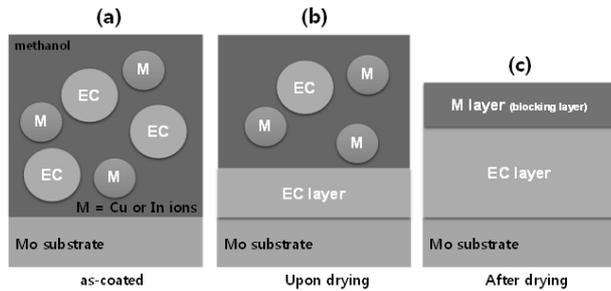


Fig. 3. Conceptual schematic diagram of formation of double layer during air drying step based on different solubility between metal salts and EC in methanol

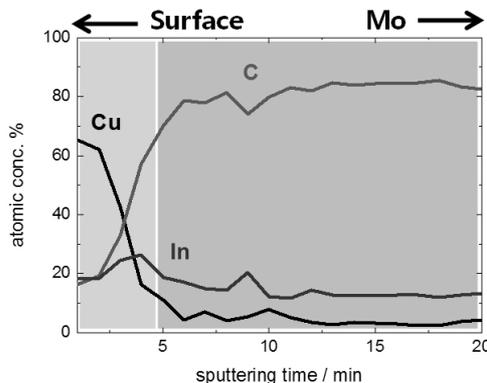


Fig. 4. AES depth profile of a precursor film subjected to air drying at 70°C for 5 min. and 300°C for 10 min

4. 결론

직접 용액 코팅 공정에 의한 CIS 박막 제조 시 형성되는 잔존 탄소층의 생성 기구를 규명하기 위하여 금속염/EC/메탄올 용액 전구체 시스템을 대상으로 유기물 바인더의 열분해 특성 분석 및 전구체 박막의 조성 분석을 수행하였다. EC막의 공기 중 건조 수행 결과, 일반적으로 적용되는 300°C의 공기 중 건조로도 EC 자체는 효과적으로 열분해되는 것을 확인하였다. AES 분석결과 메탄올에 대한 금속염 및 EC의 용해도 차이로 인해 공기 중 건조시 상부 금속 원소층/하부 EC층의 이중층이 형성되며, 이때 상부의 금속 원소층이 하부 EC의 열분해를 방해하여 잔존 탄소층이 형성된 것으로 판단된다. 이를 바탕으로 잔존 탄소층의 감소를 위해서는 건조 중 상분리가 생길 수 있는 금속염/EC의 조

합보다는 금속이온에 킬레이트 형태로 결합한 유기첨가제의 활용이 보다 효과적일 것으로 예상된다.

References

1. ZSW press release, ZSW produces world record solar cell, October 24, 2013, <http://www.zsw-bw.de/uploads/media/pi18-2013-ZSW-WorldrecordCIGS.pdf>.
2. C. Eberspacher, C. Fredric, K. Pauls, J. Serra, "Thin-film CIS alloy PV materials fabricated using non-vacuum, particles - based techniques", *Thin Solid Films*, Vol. 387, pp. 18-22, 2001.
3. Q. Guo, G. M. Ford, R. Agrawal, H. W. Hillhouse, "Ink formulation and low-temperature incorporation of sodium to yield 12% efficient Cu(In,Ga)(S,Se)₂ solar cells from sulfide nanocrystal inks", *Prog. Photovolt. Res. Appl.* Vol. 21, pp. 64-71, 2013.
4. S. Jeong, B. S. Lee, S. J. Ahn, K. H. Yoon, Y. H. Seo, Y. Choi, B. H. Ryu, "An 8.2% efficient solution-processed CuInSe₂ solar cell based on multiphase CuInSe₂ nanoparticles", *Energy Environ. Sci.* Vol. 5, pp. 7539-7542, 2012.
5. S. J. Ahn, Y. J. Choi, K. Kim, Y. J. Eo, A. Cho, J. Gwak, J. H. Yun, K. Shin, S. K. Ahn, K. H. Yoon, "Amorphous Cu-In-S Nanoparticles as Precursors for CuInSe₂ Thin-Film Solar Cells with a High Efficiency", *Chemsuschem*, Vol. 6, pp. 1282-1287, 2013.
6. D. B. Mitzi, M. Yuan, W. Liu, A. J. Kellock, S. J. Chey, V. Deline, A. G. Schrott, "A High-Efficiency Solution-Deposited Thin-Film Photovoltaic Device", *Adv. Mater.* Vol. 20, pp. 3657-3662, 2008.
7. S. J. Ahn, C. W. Kim, J. H. Yun, J. H. Gwak, S. H. Jeong, B. H. Ryu, K. H. Yoon, "CuInSe₂ (CIS) Thin Film Solar Cells by Direct Coating and Selenization of Solution Precursors", *J. Phys. Chem. C*, Vol. 114, pp. 8108-8113, 2010.
8. S. J. Ahn, T. H. Son, A. Cho, J. Gwak, J. H. Yun, K. Shin, S. K. Ahn, S. H. Park, K. H. Yoon, "CuInSe₂ Thin Film Solar Cells with 7.72 % Efficiency Prepared via Direct Coating of a Metal Salts/Alcohol-Based Precursor Solution", *Chemsuschem*, Vol. 5, pp. 1773-1777, 2012.
9. M. Kaelin, D. Rudmann, F. Kurdesau, H. Zogg, T. Meyer, A. N. Tiwari, "Low-cost CIGS solar cells by paste coating and selenization", *Thin Solid Films*, Vol. 480-481, pp. 486-490, 2005.