

Cu(In,Ga)Se₂ 나노입자를 이용한 광흡수층 치밀화에 따른 Se 분위기의 열처리 효과

윤 경훈¹⁾, 김 기현²⁾, 안 세진³⁾, 안 병태⁴⁾

Effects of Heat-Treatment in Se Atmosphere on the Densification of Absorber Layer Using Cu(In,Ga)Se₂ Nanoparticles

Kyunghoon Yoon, Kihyun Kim, Sejin Ahn and Byungtae Ahn

Key words : 태양전지, Se 분위기, 셀렌화, Cu(In,Ga)Se₂, 광흡수층, 나노입자, 치밀화

Abstract : 나노입자를 이용하여 치밀한 Cu(In,Ga)Se₂ (CIGS) 태양전지용 광흡수층을 제조하기 위해 먼저, 콜로이드 방법으로 합성된 20 nm이하의 CIGS 나노입자를 저가의 스프레이 법을 이용하여 CIGS 막을 제조하였다. 제조된 CIGS막을 two-zone RTP (rapid temperature process) 방법으로 Se 분위기 안에서 열처리를 행하였다. 입자의 치밀화를 위해 기판의 온도, Se 증발온도와 수송가스의 유량을 조절하여 CIGS 입자성장을 행하였다. 그러나, Se의 증발온도가 높을수록 CIGS와 Mo 박막 사이에서 MoSe₂ 층이 형성되었다. 형성된 MoSe₂층의 부피 팽창으로 인해 하부의 유리기판과 Mo층 사이에서 peeling off 현상이 발생했다. 이러한 peeling off 현상을 억제하면서 CIGS 나노입자 성장을 하기 위해, Se 공급을 빨리 할 수 있도록 Se의 증기압을 높였으며, 최적조건에서 급속열처리 공정을 통해 CIGS 나노입자 성장과 치밀화를 위한 소결거동을 관찰하였다.

1. 서론

화합물반도체인 CuInGaSe₂ (CIGS)는 1 eV 이상의 직접 천이형 에너지 밴드갭을 가지고 있고, 반도체중에서 가장 높은 광흡수 계수 ($1 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$)를 가질 뿐만 아니라, 전기 광학적으로 매우 안정하여 태양전지의 광흡수층으로 매우 이상적이다. 일반적으로 CIS 계 태양전지는 수 마이크로론 두께의 박막으로 태양전지를 만드는데, 그 제조방법으로 co-evaporation, sputtering, chemical bath deposition, screen printing, selenization, spray pyrolysis 등 여러 가지 물리 화학적인 박막 제조방법이 시도되고 있다. 아직까지 높은 변환효율을 얻기 위해서는 고가의 진공장치를 사용하여 하는 것이 단점으로 지적되고 있다. 따라서 태양전지의 저가화를 위해서는 기존의 vacuum 방식이 아닌 non-vacuum 방식으로 CIGS 광흡수층을 제조하는 기술의 개발이 필수적이다. 가장 대표적인 저가의 non-vacuum 박막 제조공정의 하나로 인정받고 있는 spray 법을 고려해 볼 수 있는데, 이를 위해서는 저온에서 박막 형성이 가능한 나노 크기의 CIGS 입자를 합성하는 것이 우선되어야 한다¹⁾. 이러한 나노크기의 합성방법은 여러

가지가 있으나, 콜로이드 (colloidal) 방식은 비교적 저온, 저압에서 간단한 공정으로 저렴하게 입자를 합성할 수 있으며, 화학양론비를 쉽게 조절할 수 있다는 장점을 가지는 방법이다. 최근에 이러한 콜로이드 법으로 CIGS계 나노입자 형성에 대한 연구가 시도된 바 있다²⁾.

본 연구는 콜로이드 방법으로 합성된 20 nm이하의 CIGS 나노입자를 non-vacuum 방법인 저가의 스프레이 법을 이용하여 CIGS 막을 제조하였으며, 이렇게 제조된 CIGS 막은 자체 제작한 RTP 시스템을 통해 Se 분위기에서 열처리를 행하였다. Se 분위기 속에서 열처리를 통해 박막의 치밀화와

-
- 1) 한국에너지기술연구원 태양전지발전사업단
E-mail : y-kh@kier.re.kr
Tel : (042)860-3191 Fax : (042)860-3133
 - 2) 한국과학기술원 신소재공학과
E-mail : kihyun74@kaist.ac.kr
Tel : (042)869-4260 Fax : (042)869-3310
 - 3) 한국에너지기술연구원 태양전지발전사업단
E-mail : swisstel@kier.re.kr
Tel : (042)860-3541 Fax : (042)860-3133
 - 4) 한국과학기술원 신소재공학과
E-mail : btahn@kaist.ac.kr
Tel : (042)860-4220 Fax : (042)869-3310

입자성장 거동을 관찰 할 수 있었다.

2. 실험 방법

먼저 CIGS 나노입자를 이용하여 스프레이 코팅을 하기 위해, 크기가 약 20 nm 미만의 $\text{Cu}_{0.9}\text{In}_{0.08}\text{Ga}_{0.23}\text{Se}_{1.91}$ 나노입자를 콜로이드 방법으로 합성하였다³⁾. 이렇게 제조된 CIGS 나노입자는 글로브박스 내부에 자체 제작된 스프레이를 통해 CIGS 막을 제조하였다. 우선, 태양전지용 기판으로 사용하기 위해 DC-sputtering법을 이용하여 $5 \times 5 \text{ cm}^2$ 유리기판 (soda-lime glass substrates) 위에 고순도(99.95%)의 Mo target을 이용하여 약 1 μm 두께로 증착을 하였다. Mo은 높은 전기전도도, CIGS와 ohmic contact 그리고 Se 분위기 하에서의 고안정성 때문에 태양전지용 하부 전극으로 가장 널리 사용되고 있다.

Non-vacuum 방법인 스프레이 코팅법의 최적조건을 위해 전구체의 농도, 스프레이 횟수, 스프레이 분사 압력, 스프레이 노즐과 기판 사이 거리등을 다양하게 변화 시켜서 최적의 스프레이 코팅 조건을 얻었다. 이러한 최적조건으로 CIGS 나노입자를 사용하여 균일하게 스프레이 코팅을 한 CIGS 막을 자체 제작한 two-zone RTP (rapid thermal processing) 시스템을 이용하여 Se 분위기 속에서 열처리를 했다. RTP 시스템은 Se을 증발시키기 위한 A zone와 CIGS/Mo/glass 기판의 온도를 제어하기 위해 B zone으로 구분을 하여 자체 제작하였다. 이렇게 자체 제작된 RTP 시스템을 이용하여 스프레이 코팅된 CIGS층을 수송가스, 기판온도 그리고 Se 공급온도를 달리하여 치밀화와 입자성장을 하였다.

3. 결과 및 고찰

먼저, CIGS 나노입자 성장 거동을 확인하기 위해 Se 증발온도를 다양하게 변화 시켜 관찰하였다. 증발온도에 따른 입자성장 거동을 관찰하기 위해 B zone의 기판온도를 550°C로 일정하게 유지시키고 A zone의 Se 증발온도를 다양하게 변화시켰다. 이러한 모든 시편은 Se 분위기에서 30 분간 열처리를 했으며, 수송가스(N_2)는 20 sccm으로 일정하게 하였다. Fig. 1은 Se 분위기에서 기판온도(A zone)을 다양하게 변화시켜 CIGS 막을 열처리한 SEM 사진들이다. Fig. 1(a)는 RTP 시스템 내부의 Se 증발온도(A zone)를 250°C로 유지하고 CIGS/Mo/SLG (soda-lime-glass) 기판온도(B zone)를 550°C로 수송가스를 20 sccm, 30분간 열처리한 시편의 평면사진이다. 동일한 열처리 조건으로 A zone의 Se 증발온도를 450°C로 달리하여 열처리를 행하였다(fig. 1(b)). Se의 증발온도가 250°C에서 450°C로 높아질수록 큰 입자형상이 나타났다. 입자크기는 약 100 nm 미만에서 500 nm 이상으로 성장되는 것을 관찰하였다. 이는 A zone의 온도가 높아질수록 Se의

증발이 용이하게 되며 B zone의 기판까지 충분한 양의 Se 공급을 한다. 또한, 일반적으로 Cu-Se 고용체인 Cu_2Se 는 525°C에서 액상형성이 되는데 이러한 액상과 스프레이된 CIGS층이 반응하여 입자성장이 되는 소결거동으로 사료된다.

Fig. 2(a)은 A zone의 다양한 Se 증발온도(250, 300, 350, 400, 450°C)에 따른 CIGS/Mo막의 XRD 패턴을 보여주고 있다. 이들 모든 시편은 B zone의 기판온도를 550°C로 동일시하고 수송가스를 20 sccm의 유량으로 30분간 열처리를 했다. 각 온도별로 열처리한 모든 시편에서 입자크기와 상관없이 $2\theta=26.6^\circ$ 에서 주피크가 (112)방향의 배향성을 가진 chalcopyrite 상을 관찰할 수 있었다. 그리고 강도가 높은 (220)와 (312)방향의 피크 외에 약하지만 (332), (400), (424)방향의 피크도 함께 관찰되었다. 그러나 A zone의 Se 증발온도가 증가 할수록 MoSe_2 상이 나타났으며, XRD 피크의 강도 또한 증가하였다. 이러한 MoSe_2 는 CIGS/MO막 사이에서 형성이 되는데, 두께가 1 μm 으로 형성이 되는 것을 관찰하였다(fig.3(c)). 또한, 이러한 MoSe_2 형성을 확인하기 위해 Mo/SLG의 막을 동일한 방법으로 A zone과 B zone의 온도를 각각 450°C와 550°C으로 하고 수송가스를 20 sccm으로 30분간 Se 분위기에서 열처리를 한 결과 MoSe_2 의 형상과 Mo층과의 구분을 할 수 있었다. 그리고 Se과 반응하는 Mo층의 두께가 1.07 μm 에서 0.893 μm 으로 줄어드는 현상도 관찰되었다.

CIGS 나노입자 성장에 수송가스(N_2)의 유량이 미치는 영향을 알 수 있었다. Se의 증발온도를 450°C로 기판온도를 550°C로 그리고 열처리시간을 30분으로 동일시하고, 수송가스의 유량을 20에서 30 sccm으로 달리하였다(fig. 1(a), (c)). 증발된 Se 기상이 A zone에서 B zone으로 직접 전달되는데, 동일한 온도에서 증발된 Se의 수송량을 조절함으로써 코팅된 CIGS층의 입자성장을 관찰하였다. 이러한 두 시편의 XRD 패턴을 확인한 결과 수송가스의 유량이 증가할수록 chalcopyrite CIGS상의 피크 강도와 결정화도가 증가됨을 확인하였다(fig. 2(b)). 수송가스의 유량이 30 sccm 이상이 되면 입자성장 보다는 기판부(CIGS/Mo/SLG)에 Se이 과량 남게 되어 코팅된 CIGS층의 형상이 불균일하게 성장하는 것을 관찰할 수 있었다. 또한, RTP 시스템에서 열처리 후 기판을 냉각할 때 Se 공급의 차단이 중요한데, 기판온도보다 Se 증발온도가 높으면, 과량의 Se 공급으로 CIGS의 낮은 결정성, 불균일한 입자성장 과 두꺼운 MoSe_2 층이 형성 되었다. 수송가스의 유량이 30 sccm으로 열처리하여 입자성장에 따른 CIGS막의 치밀화가 진행 되었으나 수송가스의 유량이 증가할수록 여전히 MoSe_2 층이 형성됨을 fig. 2(b)에서 확인 하였다.

Fig. 1 (d)은 Se 증발온도와 기판 온도를 각각 450°C와 550°C로, 수송가스의 유량을 30 sccm으로 30분 열처리한 시편의 단면 사진이다. MoSe_2 층과

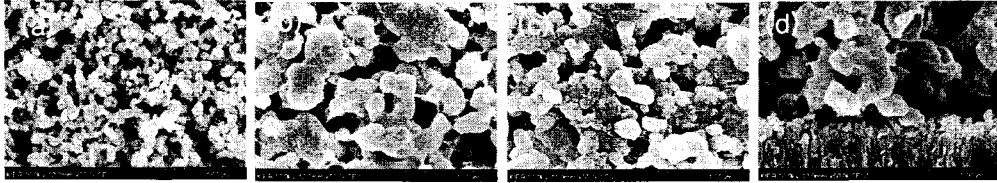


Fig. 1 The SEM images of CIGS/Mo samples were heat-treated into Se atmosphere, the substrate temperature was 550°C, selenization time was 30 min. and the flow rate of carrier gas was 20 sccm (a) A zone temperature 250, (b) 450°C, (c) flow rate of 30 sccm and (d) cross-section of flow rate 30 sccm.

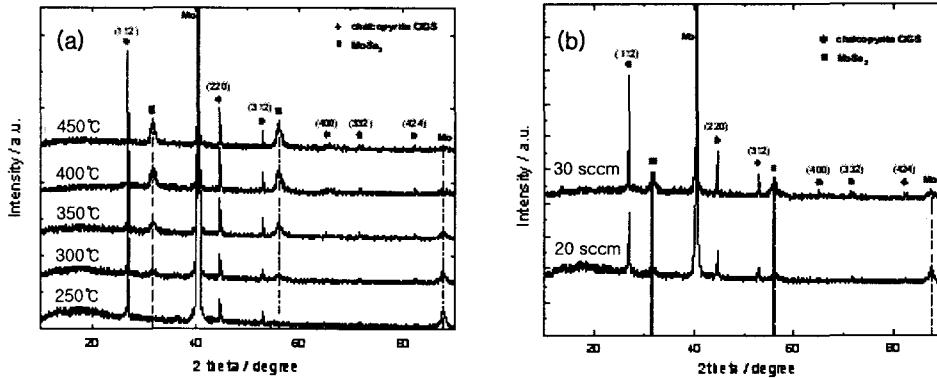


Fig. 2 (a) XRD patterns of annealed CIGS/Mo samples with different A zone temperature and the substrate temperature was 550°C, annealing time was 30 min. and the flow rate of carrier gas was 20 sccm for all samples and (b) XRD patterns of annealed CIGS/Mo samples with flow rate of carrier gas; 20 and 30 sccm. The substrate temperature was 550°C, selenium evaporation temperature was 450°C and annealing time was 30 min. for both the samples.



Fig. 3 Cross-sectional view of annealed CIGS/Mo sample under the following condition; A zone temperature: 450°C, B zone temperature: 550°C, annealing time: 30 min. and flow rate of carrier gas: 30 sccm; (a) selenized Mo substrate, (b) the peeling off phenomenon of the CIGS/MoSe₂/Mo layers from the glass substrate and (c) the CIGS layer without peeling off.

CIGS층의 접착도가 좋지 않았다. 이는 CIGS층의 치밀화가 진행되는 동안 형성된 CIGS 층 내부의 pore로 인해 MoSe₂ 과의 접착도가 낮은 것으로 사료된다.

차체 제작한 초미세 스프레이 시스템에서 균일하게 CIGS층을 코팅했지만 입자들 사이에는 여전히 많은 pore가 존재하였다. 코팅된 CIGS층의

치밀화가 진행되는 동안, 미세한 pore는 큰 pore로 성장하여 성장된 pore 사이로 Se 기상이 하부에 있는 Mo와 반응하여 MoSe₂층을 형성하는 것으로 사료된다. 이러한 MoSe₂를 확인하기 위해 수송가스를 30 sccm으로 Mo/SLG기판(550°C)을 Se 분위기에서 Se 증발온도를 달리 하여 열처리하였다. Se 증발온도를 250, 300, 350, 400, 450,

500 그리고 550°C로 각각 다양하게 변화시켜 열처리를 행하였다. Se 증발온도가 증가할수록 MoSe₂층의 두께가 두꺼워졌다. 550°C에서는 MoSe₂의 두께가 거의 3 μm의 두께를 가졌다. 450°C에서는 MoSe₂층의 두께가 거의 1 μm으로 관찰되었다. 이러한 MoSe₂층은 수송가스의 유량이 증가할수록 Se 증발온도가 높을수록 형성이 쉽게 되었다. 이러한 MoSe₂ 형성으로 Mo/SLG 사이에서 peeling off 현상이 발생 되었다. 이는 MoSe₂의 부피팽창으로 인해 접촉되어 있는 막의 스트레스가 증가되면서 일어나는 현상으로 MoSe₂/Mo막의 접촉도가 Mo/SLG막 사이의 접촉도보다 훨씬 높기 때문에 나타나는 것으로 사료된다. 이러한 결과로 인해, MoSe₂의 형성을 억제하면 peeling off 현상을 줄일 수 있다는 것을 알 수 있었다. 이에, CIGS층의 치밀화와 입자성장을 하면서 MoSe₂ 형성을 억제하기 위해, Se 분위기 속에서의 열처리를 짧은 시간에 하는 방법과 Se 공급을 낮은 Se 증발온도에서 장시간 하였다. Se 공급을 천천히 하기 위해 Se 증발온도를 250°C로 하여 열처리 시간을 5, 15, 30, 45 그리고 60분 행하였다. MoSe₂층은 5분과 15분 열처리한 시편에서는 형성되지 않았지만 CIGS층의 입자성장이 전혀 일어나지 않았다. 또한 열처리시간이 30분과 45분간 행한 시편에서는 MoSe₂형성이 되었고 CIGS층의 불균일한 입자성장을 하였다. 60분간 열처리한 시편에서는 MoSe₂ 형성으로 peeling off 현상과 불균일한 입자성장이 일어났다. 반면에, 충분한 Se 공급을 하기 위해 Se 증발온도를 450°C에서 0, 3, 5, 10, 15, 30, 45 그리고 60분으로 열처리 한 결과, 열처리 시간이 5분일 경우에 CIGS층이 가장 균일하게 입자성장을 하였고 peeling off 현상도 없었다. 하지만 여전히 MoSe₂층은 형성되었다. 10분과 15분 열처리한 시편에서는 MoSe₂층의 형성과 함께 CIGS층의 불균일한 입자성장이 일어났으며, 30분간 열처리한 시편에서는 부분적으로 peeling off 현상이 박막에 나타났다. 또한, 30분 이상 열처리한 시편에서는 peeling off 현상이 심하게 나타났다. 결과적으로, 스프레이 코팅된 CIGS 나노입자층의 치밀화와 입자성장 그리고 peeling off 현상이 일어나지 않도록 하기 위해 Se 증발온도를 450°C, 기판온도 550°C, 수송가스의 유량을 30 sccm 그리고 열처리 시간을 5분으로 한 결과 최적의 CIGS층을 얻을 수 있었다. Fig. 3(c)는 최적화된 조건으로 Se 분위기에서 열처리 peeling off 현상이 생기지 않는 CIGS층의 단면 사진을 보여준다.

4. 결론

먼저 CIGS 나노입자를 이용하여 스프레이 코팅을 하기 위해, 크기가 약 20 nm 미만의 Cu_{0.9}In_{0.68}Ga_{0.23}Se_{1.91} 나노입자를 콜로이드 방법으로 합성하였다. 합성된 CIGS 입자를 가지고 CIGS 광흡수층을 제조하기 위해 자체 제작한 초미세 스프레이를 가지고 스프레이 코팅을 했다. 코팅된 CIGS층의

치밀화와 입자성장을 위해 Se 분위기에서 two-zone RTP 시스템을 통해 열처리를 행하였다. Se 증발온도 (A zone), 수송가스 유량 그리고 기판온도 (B zone)를 다양하게 변화시켜 열처리를 행하였으며, 이러한 열처리를 통해 CIGS 나노입자의 소결거동과 치밀화를 관찰하였다. Se 증발온도가 높을수록 수송가스의 유량이 증가할수록 코팅된 CIGS층의 입자성장과 치밀화가 일어났다. 하지만 Se 공급이 되면 CIGS층과 Mo막 사이에서 두꺼운 MoSe₂층이 형성되었다. 과량의 Se 공급으로 인해 두꺼운 MoSe₂층의 부피 팽창으로 CIGS/MoSe₂/Mo층과 SLG(soda-lime-glass) 사이에서 peeling off 현상이 발생되었다. 이에, CIGS층의 치밀화와 입자성장을 하면서 MoSe₂ 형성을 억제하기 위해, 충분한 Se 기상 분위기 속에서의 열처리를 짧게 하는 방법이 Se 공급을 천천히 하기 위해 낮은 Se 증발온도에서 장시간 행하는 것 보다 입자성장과 함께 peeling off 현상을 줄이는데 효과적이었다. 결과적으로, 스프레이 코팅된 CIGS 나노입자층의 치밀화와 입자성장 그리고 peeling off 현상이 일어나지 않도록 하기 위해 Se 증발온도를 450°C, 기판온도 550°C, 수송가스의 유량을 30 sccm 그리고 열처리 시간을 5분으로 한 결과 최적의 CIGS층을 얻을 수 있었다.

후기

본 연구는 과학기술부에서 지원한 나노핵심기반기술개발사업의 일환으로 수행되었습니다.

참고 문헌

- [1] M. Casteleyn, M. Burgelamn and B. Depuydt: Pro. of the 12th European PVSEC, (1994) P.604
- [2] V.K. Kapur, A. Bansal, P. Le and O.I. Asensio: J. Thin Solid Films 431, (2003) pp. 53-57
- [3] K. H. Kim, Y. G. Chun, B. O. Park and K. H. Yoon: KSME I. J. Vol. 19 No. 11, (2005) pp. 2085-2090