

Preparation of nanoparticles CuInSe₂ absorber layer by a non-vacuum process of low cost cryogenic milling

Ki-Hyun Kim and Byung-Ok Park[†]

School of Materials Science and Engineering, Dept. of Electronic Materials Science and Engineering, Kyungpook National University, Daegu 702-701, Korea

(Received February 5, 2013)

(Revised February 23, 2013)

(Accepted March 15, 2013)

Abstract Chalcopyrite material CuInSe₂ (CIS) is known to be a very prominent absorber layer for high efficiency thin film solar cells. Current interest in the photovoltaic industry is to identify and develop more suitable materials and processes for the fabrication of efficient and cost-effective solar cells. Various processes have been being tried for making a low cost CIS absorber layer, this study obtained the CIS nanoparticles using commercial powder of 6 mm pieces for low cost CIS absorber layer by high frequency ball milling and cryogenic milling. And the CIS absorber layer was prepared by paste coating using milled-CIS nanoparticles in glove box under inert atmosphere. The chalcopyrite CuInSe₂ thin films were successfully made after selenization at the substrate temperature of 550°C in 30 min, CIS solar cell of Al/ZnO/CdS/CIS/Mo structure prepared under various deposition process such as evaporation, sputtering and chemical vapor deposition respectively. Finally, we achieved CIS nanoparticles solar cell of electric efficient 1.74 % of Voc 29 mV, Jsc 35 mA/cm² FF 17.2 %. The CIS nanoparticles-based absorber layers were characterized by using EDS, XRD and HRSEM.

Key words CuInSe₂, CIS Nanoparticles, CIS Absorber layer, Cryogenic milling, Non-vacuum process.

저가의 cryogenic milling 비진공법을 이용한 나노입자 CuInSe₂ 광흡수층 제조

김기현, 박병옥[†]

경북대학교 신소재공학부 전자재료공학, 대구, 702-701

(2013년 2월 5일 접수)

(2013년 2월 23일 심사완료)

(2013년 3월 15일 게재확정)

요약 CuInSe₂(CIS) chalcopyrite 물질은 고효율 박막 태양전지를 위한 광흡수층의 물질로 매우 잘 알려져 있다. 최근 태양광 산업의 흐름은 안정적인 재료 개발과 가격 경쟁력 있는 태양전지를 위한 효율적인 제조 공정을 일차시키는 것이다. 저가의 CIS 광흡수층 위해 다양한 방법으로 제조를 시도하였고, 본 논문에서는 CIS 광흡수층을 저가형으로 제조를 위해 상용화되는 6 mm pieces를 사용하여 high frequency ball milling과 cryogenic milling을 이용해 CIS 나노입자를 얻었다. 그리고, CIS 광흡수층은 불활성 분위기의 glove box 안에서 milling된 나노입자를 사용하여 paste coating법으로 제조하였다. Chalcopyrite CIS 박막은 기판온도 550도에서 30분간 셀렌화 한 후 성공적으로 제조되었으며, Al/ZnO/CdS/CIS/Mo 구조의 CIS 태양전지는 evaporation, sputtering 및 chemical bath deposition(CBD) 등 다양한 증착 방법으로 각각 제조하였다. 결론적으로, 나노입자를 이용한 CIS 태양전지 전기적 변환효율은 1.74 %를 얻었으며, 개방전압(Voc)는 29 mV, 합선전류밀도(Jsc)는 35 mA/cm², 그리고 충전율(FF)은 17.2 %였다. 나노입자 CIS 광흡수층은 energy dispersive spectroscopy(EDS), x-ray diffraction(XRD) 그리고 high-resolution scanning electron microscopy(HRSEM) 등으로 특성 분석을 하였다.

1. 서론

화합물 반도체인 CuInGaSe₂(CIGS)는 1 eV 이상의 직

접 천이형 에너지 밴드갭을 가지고 있고, 반도체 중에서 가장 높은 광흡수 계수($1 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$)를 가질 뿐만 아니라, 전기 광학적으로 매우 안정하여 태양전지의 광흡수층으로 매우 이상적이다. 일반적으로 화합물 반도체인 CIS 계 태양전지는 수 마이크로 두께의 박막으로 태양전지를 만드는데, 최근에 일본을 비롯해 미국, 유럽에 이어 국내에서도 대량생산을 하고 있으며, 건축용 태양전

[†]Corresponding author

Tel: +82-53-950-5634

Fax: +82-53-950-5645

E-mail: bopark@knu.ac.kr

지는 물론, 고온 다습한 지역에서 c-Si 태양전지보다 온도계수가 높아 안정한 전력 공급을 할 수 있어 각광을 받고 있다. 이러한 CIS 계 태양전지의 제조방법은 대부분 co-evaporation[1], sputtering[2], selenization[3] 등의 물리적인 방법을 이용하고 있다. 아직까지 높은 변환효율을 얻기 위해서는 고가의 진공장치를 사용하여야 하는 것과 제조시 화학량론비를 맞추어야 되는 단점을 가지고 있으며, 전세계 박막 태양전지 시장의 평균 판매 단가의 하락으로 각 기업이 저가의 광흡수층 제조 방법으로 대체하고자 많은 노력을 하고 있다. 따라서 태양전지의 저가화를 위해서는 기존의 진공 방식이 아닌 비진공 방식으로 CIS 광흡수층을 제조하는 기술의 개발이 필수적이다. 최근에 저가 비진공 방식의 제조를 위해 doctor blade[4], screen printing[5], spray[6]법, sol-gel법[7, 8] 등이 다양하게 시도되고 있으나, 대부분 CIS 계 광흡수층을 제조하기 위해 나노 크기의 입자를 합성해야 된다. 본 저자는 나노입자 제조를 위해 콜로이드 방식과 용매 열법으로 CIS 나노 입자를 제조하였으며, 이렇게 합성된 나노 입자 용액을 spray 방식 등의 비진공방법을 이용하여 CIS 광흡수층 박막을 제조하였다[9, 10]. 제조를 하면서 광흡수층의 제조 시간을 단축하고, 저가화할 수 있으나, 합성공정이 복잡하며, 장시간 합성하여 대량생산 공정에 적용하기가 쉽지 않다는 결론을 얻었다.

Ball milling은 분말 분쇄를 위해 고전적인 방법으로 널리 사용되고 있으며, 비교적 저렴한 투자비용으로 양산을 할 수 있다는 장점을 갖고 있다. 하지만 ball milling의 방식으로 나노 크기의 입자를 제조하기까지는 제조 시간이 상당히 장시간화 되는 단점이 있다. 이에, 본 연구에서는 나노 크기의 합성 공정이 불필요한 비진공방식의 high frequency ball milling와 cryogenic milling 방법을 이용하여, 상용되는 저가의 파우더를 사용으로 광흡수층 제조를 위한 나노입자를 만들고, 이러한 나노입자를 이용하여 비진공방식의 저가형 CIS 태양전지 제조에 그 목적을 두었다.

2. 실험방법

2.1. CuInSe₂ 나노 입자 제조

먼저, 상용되는 CuInSe₂ 6 mm pieces(CERAC Co.)를 나노입자로 제조하기 위해 high frequency ball milling와 cryogenic milling 방법으로 제작하였다. 우선, 1단계 방법으로 high frequency ball milling을 위해 출발물질인 CuInSe₂ 6 mm pieces 4.968 g을 스테인레스 바이알에 넣은 후 크기가 8 mm와 12 mm 스테인레스 스틸 볼

을 1:1 비율로 넣고 사용했으며, 파우더와 볼이 혼합된 50 ml 스테인레스 바이알의 총부피 75%가 되게 아세톤으로 채웠다. 습식 milling을 위해 사용된 아세톤은 취급이 비교적 간편하고, 재료의 산화를 방지하기 위해 사용했으며, CuInSe₂ 물질과도 반응을 하지 않는 용매이기도 하다. 1단계 high frequency ball milling 시간을 0~8시간으로 행하여, 최적의 milling 시간을 확인할 수 있었으며, 차후, 비진공방식의 CIS 나노입자 태양전지 제조에 필요한 800 nm 이하의 나노 입자를 확보하기 위한 가능성을 확인하였다.

High frequency ball milling된 CIS 입자를 나노 사이즈로 제작하기 위해 액체질소 분위기에서 2단계로 cryogenic milling을 행하였다. 1단계에서 제작된 CIS 입자를 액체질소 분위기에서 충분히 냉각하기 위해 pre-cooling을 10분 동안하고 3분 동안 cryogenic milling을 행하고, 다시 3분 동안 milling된 샘플을 cooling하는 방법으로 10번 반복하였으며, cryogenic milling 조건은 10 CPS/second으로 하여 평균 800 nm 이하의 CIS 나노 입자를 제조하였다. Fig. 1은 CIS 나노입자 제조를 위한 high frequency ball milling과 cryogenic milling 장비의 개략도이다.

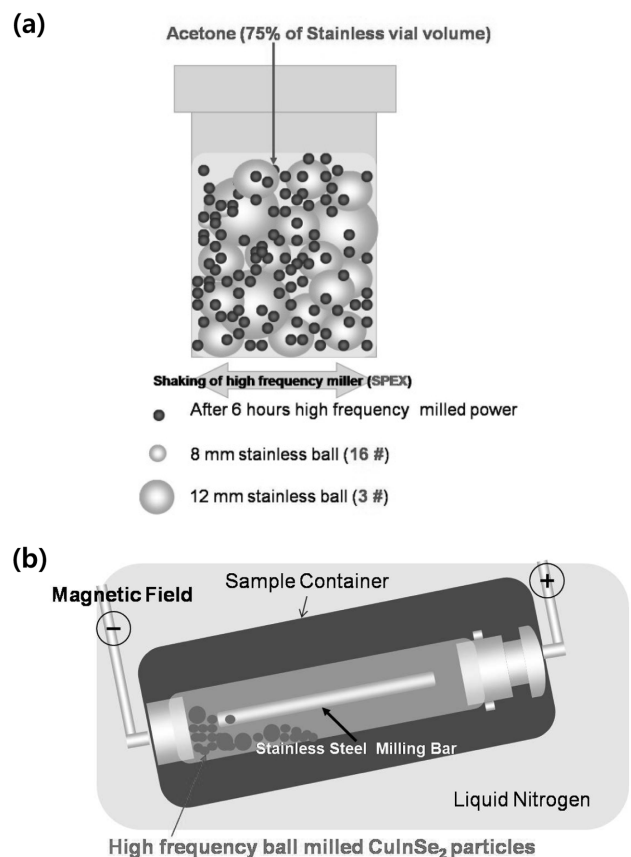


Fig. 1. Equipment schematic diagrams for preparation of CIS nanoparticles solar cell: (a); high frequency ball milling and (b); cryogenic milling.

2.2. CIS 나노입자 태양전지 제조

태양전지 소자 제작을 위해 기관으로 Mo 기관을 사용했으며, high frequency ball milling와 cryogenic milling 된 CIS 입자를 paste coating을 통해 광흡수층을 제조하였다. 광흡수층의 치밀화를 위해 Se 분위기의 다양한 온도(500, 550, 575°C)에서 열처리를 행하였으며, CdS 완충층을 제조하기 위해 용액성장법의 일종인 chemical bath deposition(CBD)법을 이용하여 CdS 박막을 제조하였다. CdS 박막은 76°C water-bath을 이용하여 기관의 담금조의 온도를 70°C 유지시켰으며, 출발물질은 cadmium sulfate hydrate(0.312 g), thiourea(11.416 g), 암모니아 100 ml와 증류수 1000 ml을 혼합하여 14분간 증착하였으며, 전기전도성이 좋은 ZnO 박막을 rf-sputtering 법으로 제조하여 투명전극으로 사용하였다. 초기진공을 10⁻⁶ torr 이하로 유지시킨 후 i-ZnO는 10 mtorr 압력에서 Ar, O₂ 가스를 3 sccm 유량, 75 W 전력으로 30분간 증착을 하였다. i-ZnO 위에 n-ZnO는 챔버의 압력을 1 mtorr, Ar 가스 3 sccm 유량, 100 W 전력으로 85분 증착하였다. 마지막으로 태양전지 전극으로 전도성이 좋은 Al 전극은 e-beam evaporation 법으로 제조하였다. 증착조건은 280~300 mA, 7.5 kV의 전압으로 10분간 증착한 결과 두께가 1 μm의 Al 전극층을 형성한 태양전지 소자를 제조하였다. Fig. 2는 CIS 나노 입자 태양전지 제조를 위한 실험 순서도를 기술하였다.

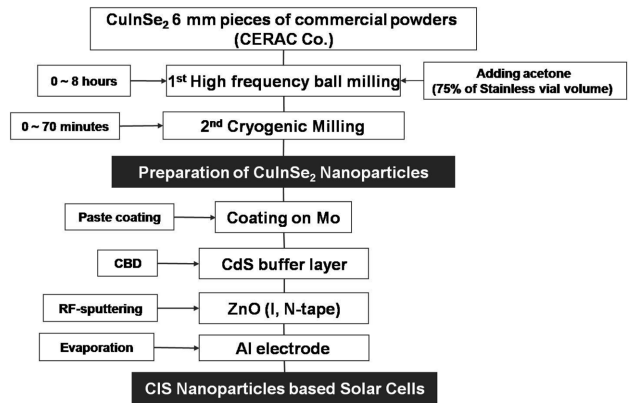
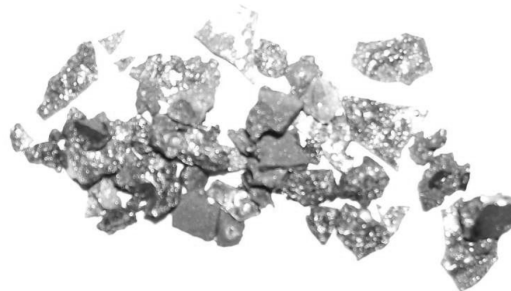


Fig. 2. Experimental procedure for CIS nanoparticles solar cells by high frequency ball milling and cryogenic milling.

3. 결과 및 고찰

먼저, 나노입자 CuInSe₂ 태양전지 제조를 위해 사용되는 출발물질의 정확한 성분을 알기 위해 사용된 CERAC Co.의 CuInSe₂ 6 mm pieces 출발물질을 EDS(EDAX: zeiss at 20 kV)로 조사하였다(Fig. 3). 본 실험에 사용된 출발물질는 삼성분계 CuInSe₂ pieces 형태로 분말 상태가 아니며, CIS 분말은 아직 상용되지 않아, CERAC Co.의 CuInSe₂ 6 mm pieces가 태양전지용 반도체 물질로 유일하게 상용되고 있다. CIS 태양전지의 구조인

(a) CuInSe₂ 6 mm Pieces of Starting Materials



(b)

	Element	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
Starting Materials	CuL	15.45	20.15	0.0727	1.0621	0.4413	1.0032
	InL	27.05	19.52	0.2256	0.9687	0.8608	1.0000
	SeL	57.50	60.33	0.3233	0.9940	0.5653	1.0008
	Total	100.00	100.00				
After Cryogenic milling	CuL	17.79	26.96	0.1894	1.0588	0.9705	1.0358
	InL	29.83	25.61	0.2486	0.9314	0.8948	1.0000
	SeL	46.38	47.43	0.2441	0.9745	0.5395	1.001
	Total	100.00	100.00				

Fig. 3. Image of (a), CuInSe₂ 6 mm pieces starting materials and (b), EDS results of CuInSe₂ particles after cryogenic milling used for preparation of CIS solar cells.

chalcopyrite 구조의 성분비는 대개 Cu, In, Se비가 1:1:2 비율을 가지는데[9, 10], 구입한 시약의 원자 구성비(at%)는 1:1:3의 성분비인 것으로 확인하였다. 하지만, CIS 나노입자를 제조하기 위해 장시간의 milling을 통한 고상반응으로 Cu, In, Se비가 거의 1:1:2 비율을 가진 전구체를 얻을 수 있었다. Cryogenic milling 조건인 10 CPS/second 값보다 높은 조건에서는 milling된 입자의 응집으로 차후 paste coating법으로 광흡수층을 제조할 때 입자의 응집이 생겨 형성된 박막의 균일성 확보가 어려웠으며, 제조 후 결함으로 작용하여 소자 제작이 어려웠다. Fig. 3은 나노입자 CIS 태양전지 제조를 위해 사용된 출발물질(a)과 cryogenic milling을 행한 전구체의 EDS 분석 결과(b)이다.

출발물질의 결정구조를 X-ray Diffraction(XRD; Rigaku Japan, D/max-A, CuK α : $\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$)을 통해 알아보았다. Fig. 4(a)는 출발물질의 XRD 결과로 30.57°에 2차상으로 보이는 피크가 보였지만, 주피크가 (112), (220),

(312)와 (332) 피크들이 각각 26.76, 44.15, 52.57 그리고 71.95도에서 나타났다. 이러한 피크들은 JCPDS 카드(#230209)와 일치하였으며, 약하게 (440) 피크도 보였다. Fig. 4(b)는 cryogenic milling 70분간 행한 CuInSe₂ 입자의 XRD 패턴이다. 초기 출발물질에서는 2차상이 발견되었으나, 1단계의 high frequency ball milling과 2단계의 cryogenic milling 후에는 이차상이 나타나지 않았다. 또한, 초기 출발물질의 주피크 방향은 (220)였으나, 2단계 cryogenic milling 후에는 고상반응의 결과로 주피크가 26.6도에서 (112)로 나타났다. 또한, 44.3, 52.25, 70.85, 80.95도에서 각각 (204/220), (116/312), (316/332) 및 (228/424)의 주피크가 나타났으며, 이러한 피크들 역시 JCPDS 카드(# 802189)에서 CuInSe₂ 상임을 확인하였다. 그리고, (101), (008/400) 및 (336/512)에서도 약한 피크가 함께 나타났다.

Fig. 5은 다양한 온도에서 selenization을 행한 XRD 결과이며, selenization 후에서도 주피크가 (112)인 CIS 상을 다시 한번 확인하였으며, 증착된 Mo과 Se의 반응으로 생긴 MoSe₂ 상도 함께 확인되었다. MoSe₂는 Mo 기판과 CIS 박막 사이에서 ohmic 접촉을 하고 있으나, 두껍게 형성이 되면 저항으로 작용한다. 차후, selenization 시 Se양을 조절하여 MoSe₂ 층을 최소화 할 것이다.

출발물질로 사용된 CuInSe₂ 6 mm pieces를 2단계 cryogenic milling을 행한 후, paste coating법으로 광흡수층에 제조하기 위해 입자크기를 확인하였다. 1단계로 high frequency ball milling 시간을 0~8시간 행하였으며, 초기 2시간 동안 출발물질의 pieces 크기가 급격히 줄어들었으며, 시간에 따른 입자 uniformity는 장시간 milling을 행할수록 좋아졌다. 8시간 동안 1단계 high frequency ball milling된 CuInSe₂ 입자는 약 80%가 1 μm 미만의 CuInSe₂ 나노입자로 관찰되었다. 하지만 나머지 20%가

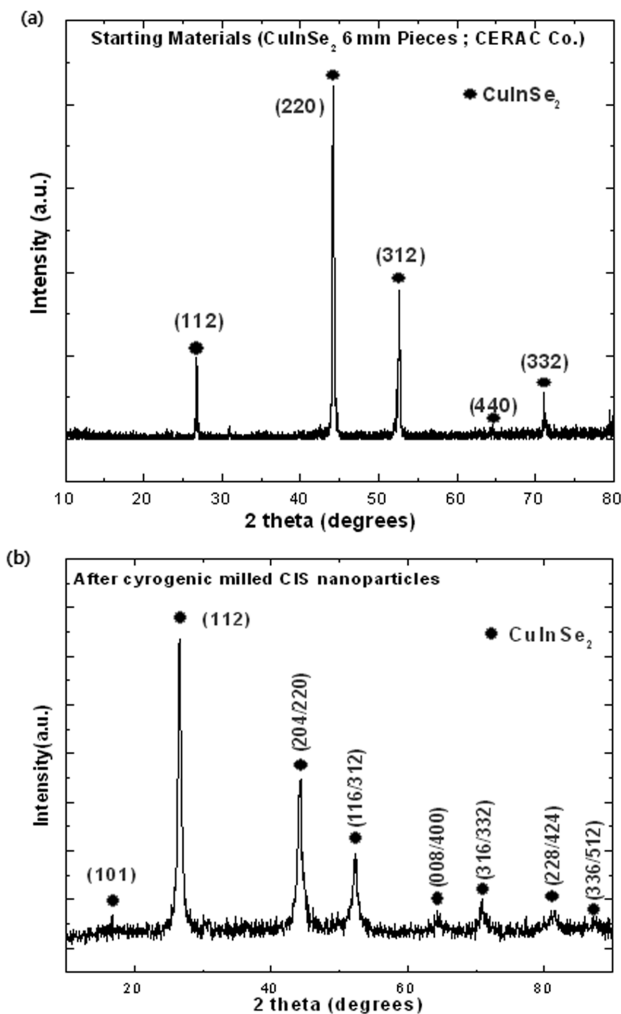


Fig. 4. XRD patterns of (a), CuInSe₂ 6 mm pieces starting materials and (b), after cryogenic milling CuInSe₂ particles used for preparation of CIS solar cells.

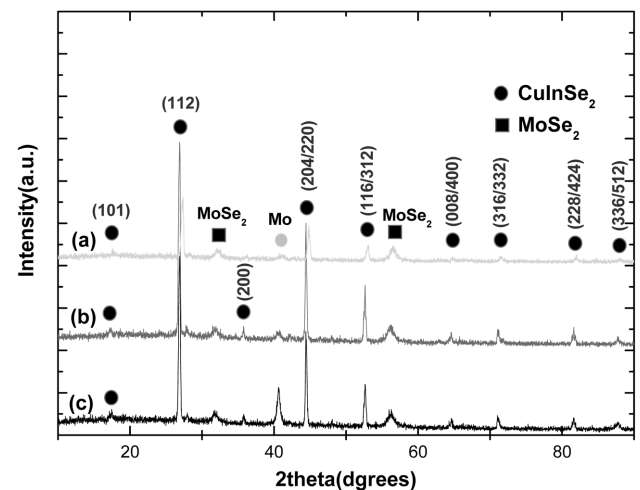


Fig. 5. XRD patterns for CIS absorber layer of the various selenization temperatures: (a); 500°C (b); 550°C and (c); 575°C.

1 μm 이상의 크기로 존재하였으며, 가장 큰 입자의 크기는 약 5 μm 정도의 크기였으며, 1~2 μm 입자들이 대부분이었다. 차후, 비진공방식의 나노입자 태양전지를 제조하기 위해서는 800 nm 이하의 나노입자가 필요한데, 이를 위해서는 2단계 cryogenic milling이 필수적이다. Milling 된 입자의 산화를 방지하기 위해 1단계 후 질소 분위기에서 2단계 시료 작업을 하였으며, 70분간 2단계

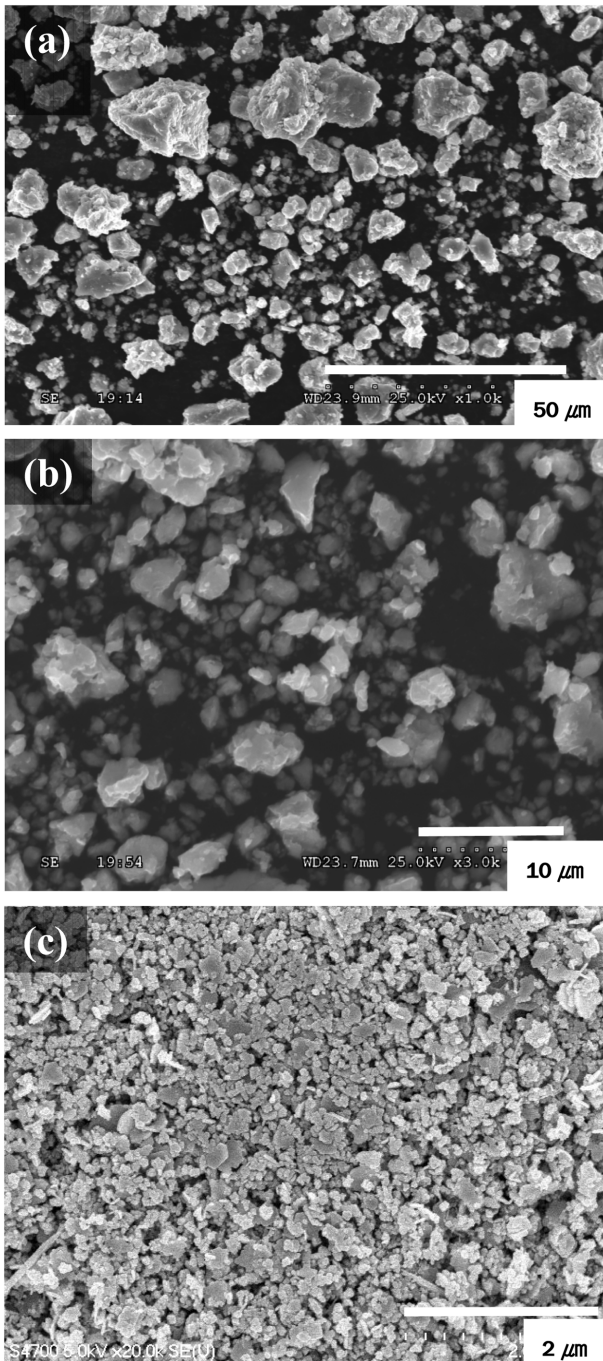


Fig. 6. SEM images for CIS nanoparticles of the various milling hours: (a); after 2 hours of high frequency ball milling (b); after 8 hours of high frequency ball milling 550°C and (c); after 70 minutes of cryogenic milling.

cryogenic milling을 행하여 800 nm 미만의 CuInSe_2 나노입자를 제조하였다.

Fig. 6은 milling 시간에 따른 입자 크기와 high resolution scanning electron microscope(HR-SEM; DSM 982 GEMINI digital field emission SEM(zeiss) at 15 kV) 결과이다.

태양전지 소자 제작을 위해 기판으로 Mo 기판을 사용

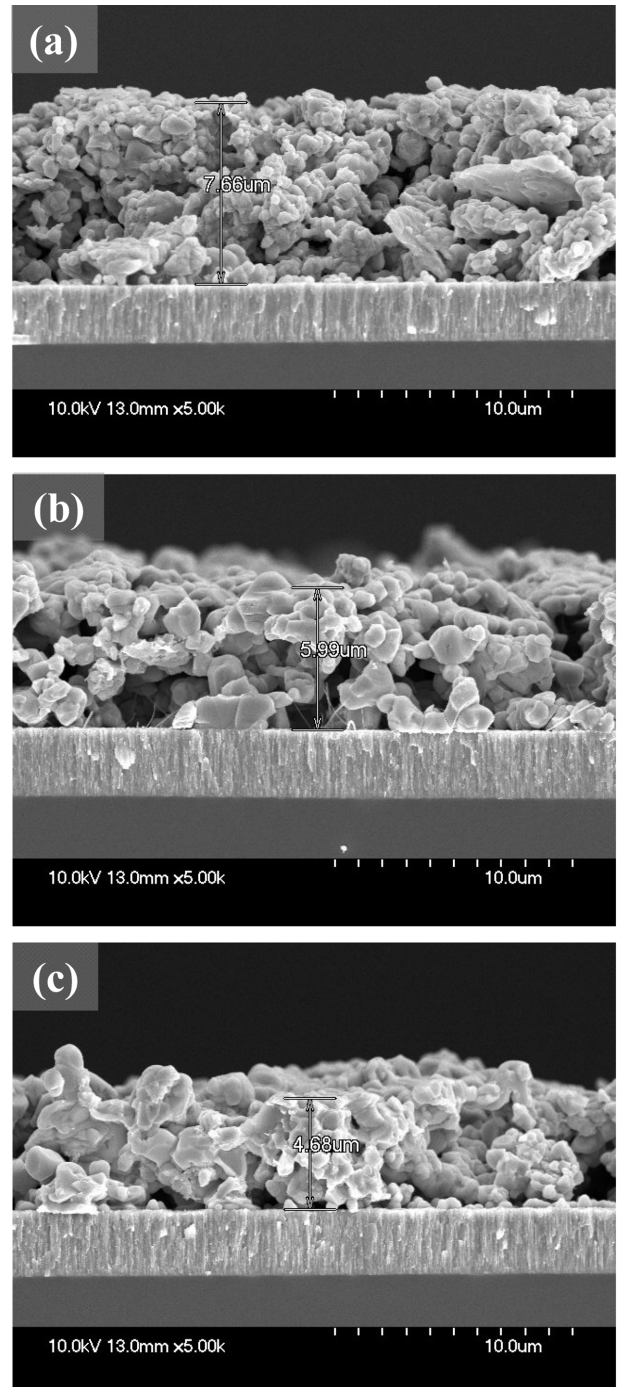


Fig. 7. Cross-section SEM images for CIS absorber layer of the various selenization temperatures: (a); 500°C (b); 550°C and (c); 575°C.

했으며, 2단계로 milling된 CIS 입자를 paste coating을 통해 광흡수층을 제조하였다. 광흡수층의 치밀화를 위해 Se 분위기에서 기판온도를 500, 550, 575°C로 다양하게 하여 selenization을 행하였다. Selenization 시 생길 수 있는 광흡수층의 산화를 방지하기 위해 H₂+N₂ 가스를 사용하여 환원분위기에서 진행하였다. 열처리 온도가 500°C 미만에서는 치밀화가 일어나지 않았으며, 550°C에서 Cu₂Se 액상거동을 통해 치밀한 광흡수층 CuInSe₂ 박막을 얻을 수 있었다. 이는 523°C의 Cu₂Se의 액상화에 의한 공석반응이 이루어져서, CuInSe₂ 액상화보다 낮은 온도에서 새로운 상의 치밀한 CuInSe₂ 상을 형성된 결과이다. 이러한 결과는 XRD 패턴에서도 확인할 수 있었다. 열처리 후 생기는 미세 크랙은 500°C에서 15분간 열처리 경우는 크랙은 없으나, 치밀화가 형성되지 않았으며, 1시간 동안 열처리 할 경우는 크랙이 많이 생겼다. 기판온도 550°C에서 30분간 selenization을 행한 샘플에서 크랙이 없는 최적조건을 얻었다. 이 후, 진공방식의 CuInSe₂ 태양전지 제조방법과 동일하게 CdS 버퍼층, ZnO 투명전극층 및 Al 전극 등을 추가로 증착하여 CuInSe₂ 박막 태양전지를 완성하였다. 완성된 태양전지의 특성은 솔라 시뮬레이터를 통한 광상태 I-V를 조사하여, 1.72%의 변환 효율을 얻었으며, 개방전압(Voc)은 29 mV, 함선전류밀도(Jsc)는 35 mA/cm², 그리고 충전율(FF)은 17.2%의 결과를 얻었다. Fig. 7은 selenization 온도에 따른 CIS 광흡수층 치밀화를 확인하기 위한 단면 사진들이다. 여기에서 볼 수 있는 것은 selenization 온도가 증가할수록 광흡수층이 치밀화 된 것이라고 사료된다.

4. 결 론

사용되는 CuInSe₂ 6 mm pieces(CERAC Co.)를 사용하여 high frequency ball milling과 cryogenic milling을 통해 CIS 나노입자를 제조하였다. 제조된 CIS 나노입자를 비진공방법인 paste coating 방법으로 나노입자 CIS 태양전지를 제작하였다. CIS 광흡수층의 산화화 방지하기 위해 반응가스로 H₂+N₂를 사용하여 환원분위기에서 selenization을 행하였다. 또한, CIS 광흡수층의 치밀화를 위해 selenization 열처리 온도를 500, 550, 575°C로 달리 하였으며, 기판온도 550도에서 30분간 selenization 행하여, 표면에 크랙이 없는 CIS 광흡수층을 제작하였다. 형성된 최적조건을 통해 Al/ZnO/CdS/CIS/Mo의 구조의 나노입자 CIS 태양전지를 제조하였다. 제조된 CIS 나노입자 태양전지의 광상태 I-V 전기적 특성은 Solar 시뮬

레이터의 측정을 통해 1.74%의 광변환 효율의 값을 얻었으며, Voc 29 mV, Jsc 35 mA/cm², FF 17.2%라는 결과를 얻었다.

감사의 글

이 논문은 2012년도 경북대학교의 학술 연구비에 의하여 연구되었음.

참 고 문 헌

- [1] K. Ramanathan, G. Teeter, J.C. Keane and R. Noufi, "Properties of high-efficiency CuInGaSe₂ thin film solar cells", *Thin Solid Films* 480 (2005) 499.
- [2] S.U. Park, R. Sharma, K. Ashok, S. Kang, J.K. Sim and C.R. Lee, "A study on composition, structure and optical properties of copper-poor CIGS thin film deposited by sequential sputtering of CuGa/In and In/(CuGa + In) precursors", *Journal of Crystal Growth* 359 (2012) 1.
- [3] W. Li, Y. Sun, W. Liu and L. Zhou, "Fabrication of Cu(In,Ga)Se₂ thin films solar cell by selenization process with Se vapor", *Solar Energy* 80 (2006) 191.
- [4] C.P. Liu and C.L. Chuang, "Fabrication of CIGS nanoparticle-ink using ball milling technology for applied in CIGS thin film solar cell", *Powder Technology* 229 (2012) 78.
- [5] M. G. Faraj, K. Ibrahim and A. Salhin, "Effects of Ga concentration on structural and electrical properties of screen printed-CIGS absorber layers on polyethylene terephthalate", *Materials Science in Semiconductor Processing* 15, Issue 2 (2012) 206
- [6] S. Ahn, K.H. Kim, J.H. Yun and K.H. Yoon, "Effects of selenization conditions on densification of Cu(In,Ga)Se₂ (CIGS) thin films prepared by spray deposition of CIGS nanoparticles", *Journal of Applied Physics* 105 (2009) 113533.
- [7] G.T. Kim, S.H. Lee and B.O. Park, "Characterization and Deposition of Cu₂ZnSnS₄ film for thin solar cells via sol-gel method", *Journal of the Korean Crystal Growth and Crystal Technology* 22(3) (2012) 127.
- [8] S.H. Lee, S.Y. Lee and B.O. Park, "Characteristics and deposition of CuInS₂ film for thin solar cells via sol-gel method", *Journal of the Korean Crystal Growth and Crystal Technology* 21(4) (2011) 158.
- [9] K.H. Kim, Y.G. Chun, B.O. Park and K. H. Yoon, "Synthesis of CuInSe₂ and CuInGaSe₂ nanoparticles by solvothermal route", *Materials Science Forum* 449 (2009) 273.
- [10] K.H. Kim, Y.G. Chun, B.O. Park and K. H. Yoon, "Synthesis of CuInGaSe₂ nanoparticles by low temperature colloidal route", *Journal of Mechanical Science and Technology* 19(11) (2005) 2085.