

## Aerosol Deposition 법을 이용한 CIGS 태양전지의 광흡수층 형성

김인애<sup>1,2</sup>, 신호순<sup>1,a</sup>, 여동훈<sup>1</sup>, 정대용<sup>2</sup>

<sup>1</sup> 한국세라믹기술원 기초소재융합본부

<sup>2</sup> 인하대학교 신소재공학과

### The Formation of Absorption Layer for the CIGS Solar Cell by Aerosol Deposition Method

In Ae Kim<sup>1,2</sup>, Hyo Soon Shin<sup>1,a</sup>, Dong Hun Yeo<sup>1</sup>, and Dae Yong Jeong<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Advanced Materials Convergence Division, Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Seoul 153-801, Korea

<sup>2</sup> Department of Materials Science and Engineering, Inha University, Incheon 402-751, Korea

(Received November 4, 2013; Revised November 8, 2013; Accepted November 22, 2013)

**Abstract:** CIGS is one of thin film solar cell and has been studied so much, because of the possibility of low price and high efficiency. Until now, co-evaporation and sputtering were typical method to prepare CIGS absorption layer, and a few company commercialized solar cell by these method. However, non-vacuum process which has been studied for long time has not been progressed, though the merit of low price. Especially, aerosol deposition method has not been reported, because it is difficult to prepare a large quantity of various CIGS powder. In this study, CIGS powder was synthesized by mechanochemical method and CIGS absorption layer was deposited by aerosol deposition method. The thickness of the CIGS layer was controlled by the number of deposition and the surface roughness of it was affected by the amount of flow gas. And, also, I-V curve of it appeared metallic property in the case of 'as deposition'. After heat treatment in Se-rich atmosphere, the electrical property of it changed to a semiconductor. CdS and transparent conduction layer were formed by a typical method on it for solar cell. The efficiency of cell was appeared 0.19%. Though the efficiency was low because of the disharmony in the after-process, it was conformed that CIGS solar cell could be prepared by aerosol deposition.

**Keywords:** CIGS solar-cell, Aerosol deposition, Heat treatment, I-V curve

#### 1. 서 론

CIGS solar cell은 2세대 박막 태양전지로 Si-solar cell을 대체하기 위하여 활발히 연구되고 있다. CIGS solar cell의 CIGS 층은 광흡수층으로서 이 층을 형성하기 위하여 여러 가지 방법의 공정들이 시도되고 있으며 현재 상용화에 접근한 방법은 co-evaporation이나 sputtering이다. 그러나 이러한 박막 증착 방법은 서로 다른 4개의 source를 동시에 기상 증착하고 Se

a. Corresponding author; hshin@kicet.re.kr

의 휘발성 등으로 인하여 조성의 균일성을 확보하는데 한계가 있으며 공정단가가 비싸고 복잡하다는 단점이 있다 [1-6].

이러한 단점을 보완하기 위하여 후막 공정을 이용한 CIGS solar cell의 연구가 진행되고 있다. 약 2  $\mu\text{m}$  두께의 후막을 형성할 수 있는 공정은 screen printing, tape casting, sol-gel coating, electroplating, aerosol deposition 등이 포함될 수 있으며 이들은 비진공 공정이므로 공정단가를 낮출 수 있고 파우더 단위에서 합성이 이루어진 원료를 사용하므로 조성의 균일성을 확보할 수 있다는 장점을 가지고 있지만 파우더나 원료 용액을 이용하므로 치밀화를 위한 추가 공정이 필요하다는 단점이 있다. 주로 비진공 방법을 이용한 CIGS 막의 형성은 screen printing, sol-gel coating 및 electroplating 방법이 많이 연구되었으나 screen printing과 sol-gel coating의 경우 치밀화 공정에 한계가 있고 electroplating 역시 공정 중에서 균일한 코팅 및 효율 향상에 한계가 있어왔다 [7-9].

후막 공정 중 aerosol deposition 공정은 상온에서 빠른 증착이 가능하며 증착과 동시에 치밀한 막이 형성된다는 장점이 있으나 실험을 위한 원료 파우더의 소요량이 많고 조성의 제어가 원료 파우더 합성 단계에서 이루어져야 하는 단점으로 인하여 쉽게 연구되지 못하였다 [10-17]. 따라서 본 연구에서는 선행 연구 결과를 바탕으로 CIGS 원료의 조성 제어 및 많은 양을 쉽게 합성할 수 있기 때문에 이를 이용하여 aerosol deposition 방법으로 CIGS 광흡수층 막의 형성 가능성을 확인하고자 하였다. 막의 형성을 위하여 증착 조건 중 flow gas의 량과 증착 횟수 및 vibration unit의 진동을 변화하였고 이들의 반도체화를 위한 열처리 조건을 변화하여 광흡수층을 형성하였으며 결과적으로 태양전지로 작동할 수 있음을 확인하고자 하였다.

## 2. 실험 방법

CIGS 파우더를 합성하기 위한 source는 각각의 금속 원소인 Cu (99.7%, Sigma-Aldrich Co. Ltd., Japan), In (99.99%, Sigma-Aldrich Co. Ltd., Japan), Ga (99.99%, Sigma-Aldrich Co. Ltd., Japan) 및 Se (99.99%, Sigma-Aldrich Co. Ltd., Japan) 들이 사용되었다. 이들 원료를 이용하여 CIGS 파우더는 mechanochemical 방법으로 합성하였다. 질소분위기의

글로브 박스에서 Cu, In, Ga, Se 파우더와 solvent diethylamine (99.9%, Sigma-Aldrich Co. Ltd., Japan)를 45 cc 지르코니아 용기에 넣고 3  $\Phi$  지르코니아 볼을 이용하여 planetary mill (Pulverisette 7, Fritsch GmbH, Germany)에서 300 rpm의 속도로 1 시간 동안 밀링하여 합성하고 80°C에서 24시간 동안 건조하였다. 그 결과  $\text{Cu}_{0.85}\text{In}_{0.85}\text{Ga}_{0.15}\text{Se}_{1.85}$  조성의 원료를 합성하였다. 합성된 파우더는 XRD (M03XHF<sup>22</sup>, MAC Science, Japan)를 이용하여 확인하였으며, 1  $\mu\text{m}$ 의 두께로 Mo가 증착된 glass 위에 aerosol deposition (Thad-2000, Cermotech Co. Ltd., Korea) 방법으로 약 2~3  $\mu\text{m}$ 의 CIGS layer를 형성하였다. 이때 aerosol deposition의 증착 조건은 flow gas로  $\text{N}_2$ 를 사용하였고, 주입량은 1,000 SCCM에서 10,000 SCCM까지 변화되었으며, 증착 횟수는 1회에서 20회까지 변화되었다. 또한, vibration unit의 진동 진폭을 0.5에서 1.5까지 변화하여 aerosol의 생성 농도를 제어하였다. 증착된 CIGS layer는 450°C에서 550°C까지 열처리 온도를 변화하면서 5% $\text{H}_2$ /95% $\text{N}_2$  환원분위기에서 Se 분위기 파우더를 이용한 Se-rich 조건에서 1 시간 열처리하였다. 증착된 CIGS layer의 표면과 단면은 SEM (LSM-6700F, Jeol, Japan)을 사용하여 그 이미지와 증착 두께를 확인하였다. 열처리 전후의 CIGS layer의 I-V curve는 high voltage source measure unit (Keithley 237, Keithley Instruments, Inc., U.S.)을 이용하여 측정하였고, CIGS solar cell의 효율을 solar simulator (PEC-L11, Peccel Technologies, Japan)로 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

그림 1은 mechanochemical 방법으로 합성한  $\text{Cu}_{0.85}\text{In}_{0.85}\text{Ga}_{0.15}\text{Se}_{1.85}$  조성의 CIGS 파우더의 전자현미경 사진과 X선 회절분석 결과이다. 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 합성된 파우더는 약 1  $\mu\text{m}$  이하의 입자 크기를 나타내고 있으며, 기계적 밀링 공정으로 합성하였기 때문에 입자의 응집 현상은 심하게 나타나지 않았다. 그리고 이들의 결정구조를 분석한 결과  $\text{CuSe}_2$  피크가 조금 나타나지만 전체적으로 CIGS 단일상의 피크가 잘 발달되어 있음을 확인할 수 있다.

그림 2는 합성된 CIGS 파우더를 이용하여 aerosol deposition 방법으로 형성한 CIGS 층의 표면을 증착 시 flow gas 유량 변화에 따라 관찰한 SEM 이미지이다.

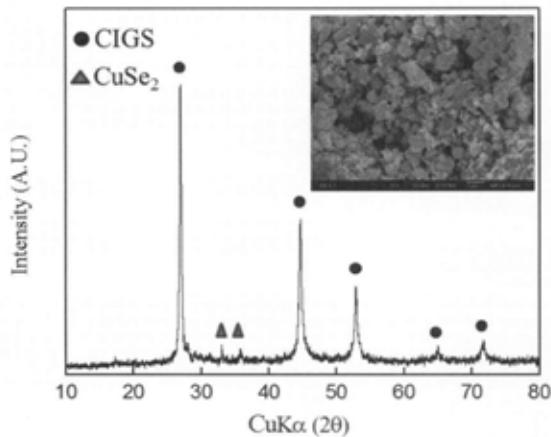


Fig. 1. SEM image and X-ray diffraction pattern of synthesized CIGS powder by mechanochemical method.

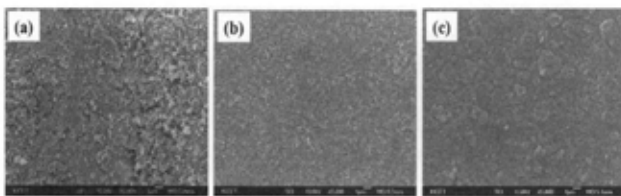


Fig. 2. Surface image of CIGS layer with the amounts of flow gas; (a) 1,000 SCCM, (b) 3,000 SCCM, (c) 5,000 SCCM (5 times, 1.2 amplitude).

이때, 증착을 위한 노즐의 이동 속도는 항상 일정하게 하고 증착 반복 횟수는 5회로 진행하였으며 vibration unit 진동 진폭은 1.2로 유지하였다. 그림에서 flow gas의 유량에 따라 표면의 입자 형성이 달라지는 것을 확인할 수 있었다. 이것은 원료 주입단계에서 flow gas가 aerosol을 형성하는 용기에서 더 큰 입자들을 챔버로 이동시킬 수 있고 이것이 기판에 증착되기 때문일 것이다. 장치에서 aerosol을 형성하는 공정은 vibration unit의 진동에 따라 좌우되지만 입자들을 노즐로 유입하는 것은 flow gas의 유량이 가장 중요한 요소가 된다. 그러므로 flow gas 유량이 증가하면 형성된 aerosol이 증착 챔버 내로 쉽게 유입될 수 있고 더 큰 입자들도 챔버에 유입되어 증착이 가능해질 것이다 [14]. 그러나 유량이 작은 경우인 (a)에서는 aerosol은 vibration에 의하여 형성되지만 aerosol 형성 챔버의 압력이 낮아져서 증착 챔버와의 압력 차가 오히려 줄어들고 이것이 증착 시 충

돌 속도가 낮아져 막이 충분히 치밀하게 형성되지 않는다. 그림 (b)와 (c)의 경우 치밀한 막이 형성되었으며 (c)에서 유량을 과하게 흘려주면 큰 입자를 포함하는 aerosol의 유입이 많아져 증착막이 두꺼워지면서 표면에 큰 입자들이 형성됨을 확인할 수 있다. 상대적으로 flow gas의 유량을 일정하게 하고, vibration unit 진폭을 변화한 결과는 표면의 형상 및 증착 두께에서 큰 차이를 관찰할 수 없었다.

그림 3은 노즐의 반복 증착 횟수에 따른 CIGS layer 단면을 전자현미경으로 관찰한 결과이다. 그림에서 보는 바와 같이 증착 횟수의 증가에 따라 증착 두께는 점차 증가하는 것을 확인할 수 있고, 약 5회 반복한 그림 (b)에서 약 2  $\mu\text{m}$  정도의 증착 두께를 나타내고 있음을 알 수 있다. 그리고 그림 (c)의 두꺼운 층으로 증착된 단면의 이미지에서 큰 입자성의 grain이 존재하거나 특별한 불균일성을 보이지는 않는다.

본 실험에 사용한 aerosol 장치는 gas flow를 이용하여 강제적으로 aerosol을 형성하지 않고 진동에 의해서만 aerosol을 형성하기 때문에 aerosol 내에 포함된 입자의 농도가 낮고 균일한 것이 특징인 반면 상대적으로 한 번에 형성하는 막의 두께가 낮다. 그래서 반복 증착 횟수의 증가를 통하여 원하는 약 2~3  $\mu\text{m}$  수준의 막 두께를 제어하는 것이 용이하였다.

증착된 CIGS 층의 단면과 표면을 관찰하고 5% $\text{H}_2$ /95% $\text{N}_2$  환원분위기에서 Se 분위기 파우더를 이용한 Se-rich 조건에서 500 $^{\circ}\text{C}$  1시간 열처리 한 후의 단면과 표면을 관찰한 전자현미경 사진을 그림 4에 비교하였다. 그림 (a)의 경우 aerosol 방법으로 물리적으로 형성된 층이므로 glass 위에 Mo 전극 층과 CIGS 층 사이에 경계층이 분리되어 관찰되고 단면에서 입자성이 나타난다. 그림에서 표면 이미지인 (b)의 경우 표면은 매우 균일한 상태의 막질을 나타낸다. 그러나 (c)의 경우 열처리 공정을 거치면 하부의 Mo 전극 층과의 접착이 개선된 것으로 판단되는 단면 사진이 나타나며 각각의 입자가 충돌하여 형성된 것 같은 단면의 형상이 입자성을 구분하기 어려운 형상으로 변화된다. 이것은 열처리 과정에서 Se계 화합물이 용융되어 막의 단면에 존재하는 pore를 채우는 역할을 하고 입자성의 형상들이 잘 구분되지 않게 하는 역할을 하는 것으로 판단된다. 한편, (d)의 표면 사진의 경우 입자 형상이 발달한 것을 확인할 수 있는데 이것은 형성된 막이 열처리 과정에서 결정의 발달로 이어지는 것으로 볼 수 있다 [18-21]. 그러나 이러한 결정상의 발달은 막의 두께가 얇기 때문에 X선 회절

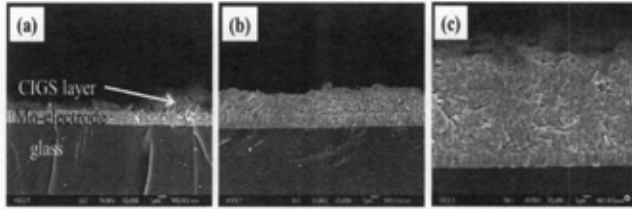


Fig. 3. Fractured images of CIGS layer with the deposition number at 3,000 SCCM and 1.2 amplitude: (a) 3 times, (b) 5 times, and (c) 20 times.

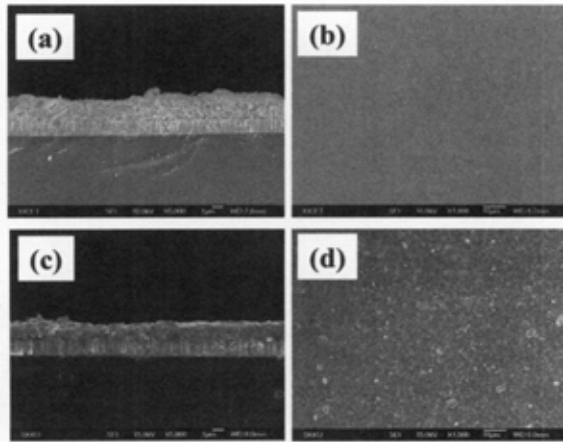


Fig. 4. SEM image of CIGS layer with heat treatment: (a) fractured image before heating, (b) surface image before heating, (c) fractured image after heating, and (d) surface image after heating at 500°C.

분석으로 구분될 수 있는 수준의 결과로는 나타나지 않았다.

그림 5는 aerosol deposition을 이용하여 약 2  $\mu\text{m}$  두께로 동일하게 증착된 CIGS 층을 5% $\text{H}_2$ /95% $\text{N}_2$  환원분위기에서 Se 분위기 파우더를 이용한 Se-rich 조건에서 열처리 온도 변화에 따라 1시간 열처리한 샘플의 dark I-V curve를 측정된 그래프이다. 그림에서 열처리 전의 경우는 I-V curve가 1차함수로 나타나 CIGS 층이 반도체성이 확보되지 않았음을 확인하게 한다. 이것은 mechanochemical 방법으로 파우더를 합성할 때 X선 회절분석 측면에서는 충분히 결정상이 만들어졌다고 판단하였지만 원자 단위의 결합에서 전자의 에너지 준위에 의하여 결정되는 전기적 특성에서는 충분히 반도체화된 CIGS로 합성되지 않았다는 것을 의미한다.

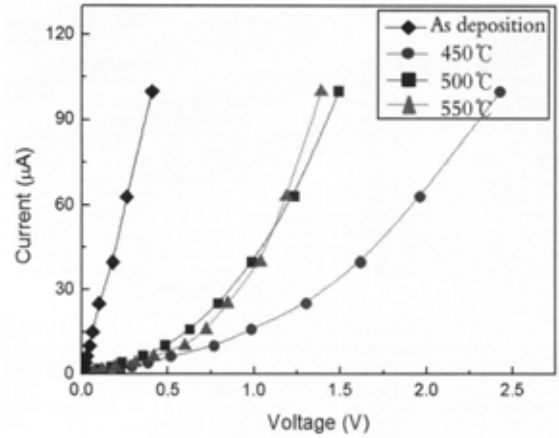


Fig. 5. Dark I-V curve of CIGS layer with the variation of heat treatment temperature for 1 hour in 5% $\text{H}_2$ /95% $\text{N}_2$  and Se volatilized atmosphere.

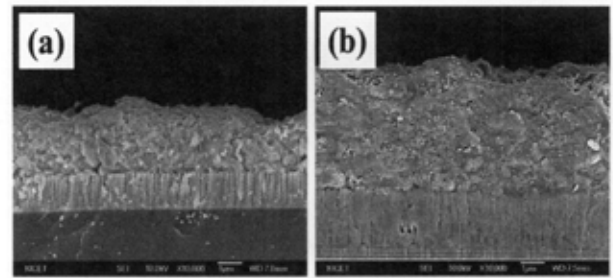


Fig. 6. Fractured SEM image of CIGS layer with heat treatment: (a) 450°C and (b) 550°C.

그러므로 열처리 과정을 통하여 각 원소간의 결합을 열적으로 안정화하면 반도체성에 의한 그래프로 변화하는데 열처리 온도가 증가할수록 I-V curve의 기울기는 증가하는 양상을 보여주었다.

5% $\text{H}_2$ /95% $\text{N}_2$  환원분위기에서 Se 분위기 파우더를 이용한 Se-rich 조건에서 열처리 온도 변화에 따른 CIGS layer의 단면 미세구조를 그림 6에 나타내었다. 450°C에서 열처리한 CIGS layer는 증착된 막이 매끄럽지 않고 CIGS의 입자가 확인되지만, 550°C에서 열처리한 CIGS layer는 형성된 막이 치밀하고 매끄러운 단면 형상을 나타내었다. 그림 5에서 열처리 온도를 상승함에 따라 I-V curve의 기울기가 증가하는 양상과 연결하여 고찰하면 열처리 온도 증가에 따라 증착된 막에서 액상이 형성되고 구성 원소들이 충분히 확산되어 균일한 반도체성 막으로 형성되는 것으로 판단된다.

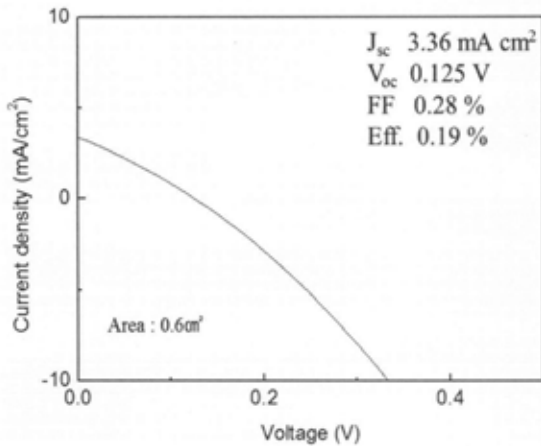


Fig. 7. The efficiency of CIGS solar cell made by aerosol deposition.

그림 7은 위에서 aerosol deposition 방법으로 형성한 CIGS 층에 500°C 1시간 Se-rich 분위기에서 열처리한 막을 CBD (chemical bath deposition) 법으로 CdS 층을 형성하고 RF-sputter를 이용하여 투명전극으로 i-ZnO 층과 A-ZnO 층을 형성한 후 태양전지 효율 측정을 시도하였다. 그 결과 fill factor는 0.28%, 효율은 0.19%로 아주 미미한 값이 측정되었다. 이러한 결과는 CIGS layer의 최적화나 CdS 층에 대한 검증 및 투명 전도막의 형성 공정 등을 기존 진공 방식의 박막 CIGS 수준으로 진행한 것으로 충분한 효율을 나타내는 데는 한계가 있었다. 그러나 이와 같은 aerosol deposition 방법으로 태양전지 cell이 만들어질 수 있다는 것을 확인하였다.

#### 4. 결 론

비진공 방법 중 하나인 aerosol deposition을 이용하여 CIGS 광흡수층을 형성하고 이를 이용하여 cell화 가능성을 확인한 실험 결과는 다음과 같다. Aerosol deposition 방법을 이용하여 mechanochemical 방법으로 제조한  $\text{Cu}_{0.85}\text{In}_{0.85}\text{Ga}_{0.15}\text{Se}_{1.85}$  파우더로 약 2  $\mu\text{m}$  두께의 CIGS 층 형성 공정이 가능하였다. 층의 표면 상태는 flow gas의 유량에 크게 좌우되고 막의 증착 두께는 증착 반복 횟수에 따라 쉽게 제어할 수 있었다. 형성된 CIGS 막은 전기적 특성 측면에서 충분히 합성이 이루어지지 않은 금속 상태를 보이지만 환

원 분위기와 Se-rich 분위기에서 열처리함으로써 반도체화 될 수 있고, 열처리 후 단면은 더 치밀하고 층의 구분이 없으며 표면은 grain이 발달하는 현상을 보였다. 반도체화 된 CIGS 막에 CdS 층을 CBD 방법으로 형성하고 i-ZnO와 A-ZnO 층을 투명 전도막으로 형성하여 효율을 측정한 결과 0.19%의 아주 낮은 값을 보였다. 그러나 후공정이 최적화되지 않은 상태에서 태양전지 cell로의 작동 여부는 확인 가능하였다.

#### 감사의 글

본 연구는 중소기업청 산연기술개발사업의 지원으로 수행되었습니다. 이에 감사드립니다.

#### REFERENCES

- [1] T. Kjrchartz, U. Rau, M. Kurth, J. Mattheis, and J. H. Werner, *Thin Solid Films*, 515, 6238 (2007).
- [2] C. Xu, H. Zhang, J. Parry, S. Perera, G. Long, and H. Zeng, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 117, 357 (2013).
- [3] S. U. Park, R. Sharma, K. Ashok, S. Kang, J. K. Sim, and C. R. Lee, *J. Cryst. Growth*, 359, 1 (2012).
- [4] P. J. Sebastian, M. E. Calixto, R. N. Bhattacharya, and R. Noufi, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 59, 125 (1999).
- [5] A. E. Delahoy, L. Chen, M. Akhtar, B. Sang, and S. Guo, *Solar Energy*, 77, 785 (2004).
- [6] V. S. Saji, I. H. Choi, and C. W. Lee, *Solar Energy*, 85, 266 (2011).
- [7] B. S. Koo, S. J. Sung, D. H. Kim, D. H. Lee, and D. K. Hwang, *Curr. Appl. Phys.*, 13, S135 (2013).
- [8] N. G. Dhere, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 95, 277 (2011).
- [9] S. I. Gu, H. S. Shin, D. H. Yeo, Y. W. Hong, and S. Nahm, *Curr. Appl. Phys.*, 11, S99 (2011).
- [10] I. Kim, J. Park, T. H. Nam, K. W. Kim, J. H. Ahn, D. S. Park, C. Ahn, G. Wang, and H. J. Ahn, *J. Power Sources*, 244, 646 (2013).
- [11] R. Modi, A. Khan, M. Joshi, S. Ganju, A. K. Singh, A. Srivastava, B. K. Sapra, and Y. S. Mayya, *Annals of Nuclear Energy*, 64, 107 (2014).
- [12] J. Aked and J. Therm, *Spray Technol*, 17, 181

- (2008).
- [13] J. J. Choi, B. D. Hahn, J. H. Ryu, W. H. Yoon, B. K. Lee, and D. S. Park, *Sens. Actuators, A Phys.*, 153, 89 (2009).
- [14] M. Kubo, Y. Ishihara, Y. Mantani, and M. Shimada, *Chem. Eng. J.*, 232, 221 (2013).
- [15] L. Madler, A.A. Lall, S.K. Friedlander, *Nanotechnology*, 17, 4783 (2006).
- [16] E. Thimsen and P. Biswas, *AIChE J.*, 53, 1727 (2007).
- [17] M. W. Lee, J. J. Park, D. Y. Kim, S. S. Yoon, H. Y. Kim, S. C. James, S. Chandra, T. Coyle, J. H. Ryu, W. H. Yoon, and D. S. Park, *J. Aerosol Sci.*, 42, 771 (2011).
- [18] S. J. Ahn, K. H. Kim, J. H. Yun, and K. H. Yoon, *J. Appl. Phys.*, 105, 113533 (2009).
- [19] C. P. Liu and C. L. Chuang, *Powder Technol.*, 229, 78 (2012).
- [20] F. Kang, J. Ao, G. Sun, Q. He, and Y. Sun, *Curr. Appl. Phys.*, 10, 886 (2010).
- [21] S. R. Dhage and H. T. Hahn, *J. Phys. Chem. Solids*, 71, 1480 (2010).