Cu, Zn, Sn, Se 혼합 분말의 소결특성에 미치는 볼밀링 영향

안중헌 · 정문화 · 장윤정 · 이성현 · 김규호*
영남대학교 신소재공학부

Effects of Ball Milling Condition on Sintering of Cu, Zn, Sn and Se Mixed Powders

Jong-Heon Ahn, Woon Hwa Jung, Yun Jung Jang,
Seong Heon Lee, and Kyoo Ho Kim*

School of Materials Engineering, Yeungnam University Gyongsan, Gyongbuk 712-749 Korea
(Received February 8, 2011; Revised March 11, 2011; Accepted May 6, 2011)

Abstract In order to make a $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ (CZTSe) sputtering target sintered for solar cell application, synthesis of CZTSe compound by solid state reaction of Cu, Zn, Sn and Se mixed powders and effects of ball milling condition on sinterability such as ball size, combination of ball size, ball milling time and sintering temperature, was investigated. As a result of this research, sintering at 500°C after ball milling using mixed balls of 1 mm and 3 mm for 72 hours was the optimum condition to synthesis near stoichiometric composition of $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ and to prepare sintered pellet with high density relatively.

Keywords : Cu, Zn, Sn, Se Mixed powder, Sintering, Ball milling, Sinterability

1. 서 론

CIGS 태양전지는 에너지 밴드갭이 1.04 eV로 태양광 가시광 스펙트럼과 일치하며, 직접 천이형 반도체로서 광흡수계수가 10^5 cm^{-1} 로 현재까지 알려진 태양전지 재료 중 가장 높다. 또한, 장기간 사용에도 성능의 열화가 거의 없어 차세대 태양전지 재료 중 실리콘 태양전지를 대체할 수 있는 유망한 재료로 주목을 받고 있으며 이에 대한 연구 개발이 활발한 실정이다[1-3].

그러나 이러한 우수한 특성을 가지고 있음에도 불구하고 근래 IT, 디스플레이 산업 등의 발달에 따른 In의 급격한 수요 증가와 가격 급등, 그리고 수급의 불안정성 등의 문제점이 대두되어 In을 사용하는 제품이나 산업에서 In 사용량을 저감하거나 다른 범용 원소로 대체하려는 연구가 꾸준히 이루어지고 있으며, 최근 CIS 태양전지에서도 이러한 시도들이 나

타나고 있다.

CIGS계 태양전지에서 3족의 In을 범용소재인 2, 4족의 원소로 대체하려는 시도로는 $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$, $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 등(이하 CZTS)이 대표적으로 In 대체 CIS 태양전지 재료로 급속히 부상하고 있다[4-6].

한편, CZTS계 박막 태양전지 개발에 있어서는 태양전지의 구조와 제조공정이 CIGS 박막 태양전지의 그것과 동일하게 적용되고 있는데, 광흡수층 제조방법에서는 Cu, Zn, Sn, S, Se 등의 원소를 동시에 증발시키는 Co-evaporation 법이 대표적이다[7]. 이 방법에서는 다수의 원소를 동시에 증발함에 따라 원료 증발원(effusion cell)의 개수가 많아지게 되어 장치가 복잡하고 장비 가격 또한 상승하게 되는 문제점이 있으며, 대면적화 적용에는 아직 기술적으로 해결하여야 할 문제점이 남아있는 것으로 알려지고 있다.

그 외에, 대면적 박막을 균질하게 제조하는데 적합하다고 알려지고 있는 스퍼터링법이 있는데, 이 방법

*Corresponding Author : [Tel : +82-53-810-2475; E-mail : khokim@yu.ac.kr]

에서도 Cu, Zn, Sn 등 금속원소를 동시에 Co-sputtering하거나 순차적으로 적층한 후, S 및 Se화 처리하는 2단계 공정이 주로 사용되고 있다[8]. 이 경우에도 스퍼터링 Gun의 수가 많아지게 되거나 성막공정 단계가 늘어나게 되는 문제점이 있으며, 진공공정의 스퍼터링법과 비진공공정의 S 및 Se화 처리법으로 결합되어 있어 공정의 일관성이 결여되는 점도 또한 불리한 점으로 제기되고 있다[9-10].

스퍼터링법에서 이와 같은 장치와 공정의 복잡한 문제점들을 개선하고자, Wibowo 등은 원료 물질계로써 Cu_2Se , ZnSe , SnSe 등의 2원계 화합물을 혼합한 성형 타겟을 사용하여 single step으로 CZTSe 박막을 제조하려는 시도가 있었으나[11] 아직 CZTSe 화합물을 타겟으로 사용하여 스퍼터링 장치와 공정을 단순화하려는 시도는 보고되지 않고 있다.

따라서, 본 연구에서는 소결 밀도가 높은 스퍼터링용 CZTSe 타겟 제조를 위해, Cu, Zn, Sn, Se 등의 각 원료 분말을 CZTSe 태양전지의 목적 조성에 맞게 배합하며 볼밀하여 혼합하고 성형한 후, 소결에 의해 $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ 화합물 펠렛을 제조하고자 한다. 이때, 소결과정에서 볼 밀링 조건, 즉 볼의 크기 및 조합, 볼밀 시간 등과 소결 온도의 CZTSe 분말 생성 및 소결에 미치는 영향에 대해 조사하고자 한다.

2. 실험방법

CZTSe 화합물 합성 조건 도출을 위해, Kojundo Chemical Lab. Co의 Cu(99.9%, 45 μm), Zn(99.9%, 75 μm), Sn(99.9%, 63 μm), Se(99.9%, 75 μm) 분말을 $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ 화학양론비 2:1:1:4 몰로 계량하여 채취하고, 예비 실험을 통해 확인된 소결 중 증발하는 Se 손실량 보전을 위해 약 12%의 Se를 추가 배합하여 볼 밀링하고 성형하여, 200-600°C에서 CZTSe 생성에 대해 조사하였다.

실험 순서로는 소정의 조성 비율로 혼합한 분말 20 g을 채취하고 에칠 알콜($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, Duksan pure chemicals co., 99.9%)을 적당량 첨가하여 220 ml 크기의 Nalgen 병에 담고, 직경 1 mm, 1 mm 및 3 mm, 3 mm 및 5 mm의 3종류의 볼(Nikkato. Co, YTZ-S Ball), 혼합볼 부피비 50:50, 무게비 1:1.03-1:1.16)을 사용하여 각각 24시간, 48시간 72시간 동안 130 rpm으로 볼밀 혼합하였다.

Fig. 1. Experimental procedure.

볼밀한 분말을 진공건조기(Rotary Vacuum Evaporator)에서 60°C, 2시간 건조시키고 응집된 분말은 다시 마노 막자 사발로 미세하게 분쇄하여 150 μm 이하로 분급한 후, 1 g을 채취하여 직경 12 mm 몰드에 넣고 일방향 압축기(미국, Carver Inc)로 34.72 Pa에서 1차 가압 예비 성형하고 다시 냉간 등방압 성형기(미국, Astra co.)를 사용하여 250 MPa에서 5분간 가압, 성형하여 소결용 펠렛을 제조하였다.

이어, 성형한 펠렛을 알루미나 도가니(Al_2O_3 Crucible, 99.9%)에 넣고 두껍을 덮은 후, 이를 관상로에 넣고 아르곤(Ar, 99.99%, 5 sccm) 분위기에서 10°C/min로 승온하여 500°C에서 6시간 소결하고 로냉하여 볼의 크기와 볼의 조합, 볼밀 시간과 소결온도 등이 CZTSe 화합물의 생성, 소결거동, 소결체의 밀도, 소결 중 조성 안정성 등에 미치는 영향에 대해 조사하였다. 실험의 순서 및 조건은 다음과 같다(그림 1).

3. 결과 및 고찰

3.1. CZTSe 합성

CZTSe 화합물 생성 온도 확인을 위해, Cu, Zn, Sn, Se 분말을 1 mm 및 3 mm 혼합볼(부피비 50:50)을 이용하여 72시간 볼밀하고 펠렛 형태로 성형한 후 200-600°C에서 6시간 가열하여 CZTSe 생성에 미치는 온도의 영향에 대하여 조사하였다(그림 2a).

Fig. 2. XRD patterns of powders sintered at various temperature (a) full scale pattern; (b) expanded patterns of (112).

상은 볼 밀링한 분말의 X-선 회절상에는 원료 원소의 회절상과 아울러 CuSe 결정상이 관찰되는데 이것은 볼밀 시 분말의 일부가 기계적 합금화에 의해 CuSe 화합물 프리커서가 생성된 것으로 추측된다. 이러한 현상은 Wibowo 등에 의해서도 유사한 기계적 합금화 현상이 보고되어 있다[12-13].

그러나 소결온도 200°C부터 단일 원소의 회절상은 거의 사라지고 CuSe₂ 생성이 관찰되기 시작하며, 300°C에서는 Cu_{1.8}Se 및 ZnSe상이 생성되어 혼재되어 있음을 알 수 있다. 400°C에서는 결정성이 분명한 CZTSe 상이 관찰되며 500°C로 온도가 상승할수록 (112) (204) (312) 배향이 뚜렷한 결정의 생성이 관찰되었다.

한편, 반응온도 600°C에서는 생성된 CZTSe의 결정성이 다소 감소하는 것으로 관찰되는데, 즉, 주 회절선인 (112)의 결정성이 500°C에서 생성된 CZTSe의 회절선의 결정성 보다는 오히려 감소하는 것으로 나타나고 있어(그림 2b) 결정성이 우수한 CZTSe 화합물 생성은 500°C가 적합한 온도로 판단된다[14].

3.2. CZTSe 소결

3.2.1. 볼밀에 의한 분말 미세화 및 합금화

일반적으로 원료 분말의 크기가 분말의 성형, 소결 및 소결 밀도 등에 많은 영향을 미치는 것으로 알려져 있어, 볼 크기와 볼의 조합 즉, 1 mm, 1 mm 및 3 mm, 3 mm 및 5 mm 3종류의 조합볼(부피비 50:50, 무게비 1:1.03-1.16)을 이용하여 Cu, Zn, Sn

Table 1. Average particle size (nm) measured by PSA

(weight g)	(φmm) 3, 5 mixed ball	1, 3 mixed ball	1 ball
	253(117:136)	236(116:120)	248(248)
hours			
24	1,400	726	361
48	423	208	113
72	332	168	73

및 Se 원료 분말을 130 rpm에서 24, 48, 72시간 볼 밀링하여 볼밀 시간과 볼의 조합이 분말의 미세화에 미치는 영향에 대해 조사 하였다(표 1).

표 1에서 1 mm, 1 mm 및 3 mm, 3 mm 및 5 mm의 3종류의 볼을 사용하여 24, 48, 72시간 볼밀에서 분말의 평균 크기는 볼의 크기 및 조합 종류에 상관 없이 모두 볼밀 시간이 증가함에 따라 분말의 크기가 감소하였으며 특히, 48시간까지의 볼밀에서 분말 미세화가 현저하게 일어나는 것을 알 수 있었다.

또한, 볼 조합이 분말 미세화에 미치는 영향에 대해서는, 볼의 조합 3 mm 및 5 mm, 1 mm 및 3 mm, 1 mm로 볼의 크기가 작아질수록 볼밀의 효과가 크게 나타났으며 본 실험의 범위에서는 1 mm 볼을 사용하여 72시간 볼밀한 조건에서 73 nm의 미세한 분말이 얻어졌다. 이 결과로부터 분말의 미세화에는 볼의 크기와 볼의 조합이 작고 볼밀 시간이 길수록 효과적임을 알 수 있었다.

볼밀한 분말의 미세화 정도는 볼밀한 분말을 가압

Fig. 3. Cross section of compacted pellets milled by (a) 3 and 5 mm mixed ball, (b) 1 and 3 mm mixed ball, and (c) 1 mm ball.

성형한 펠렛의 파단면의 관찰에서도 확인할 수 있었다(그림 3).

뿐만 아니라, 볼 밀링 시, 분말의 색상의 변화가 관찰되는데, 황색의 Cu, 밝은 회색의 Zn과 Sn, 검은색의 Se 분말을 혼합하여 볼밀한 경우, 볼밀 시간의 증가에 따라 분말의 색깔이 진회색으로 변하는데, 이것은 볼 밀링에 의해 분말이 미세하게 분쇄되고 균일하게 혼합됨과 동시에 기계적 합금화가 일어나 변색이 일어나는 것으로 추측된다. 이것은 그림 2에서 72시간 볼 밀링한 분말의 X선 회절 관찰에서 미약하나마 CuSe상이 관찰되는 것과 관련된 분말의 기계적 합금화에 기인한 현상으로 판단된다[15-16].

3.2.2. 볼밀한 분말의 소결성

볼밀시 볼의 크기와 볼 조합이 볼밀한 분말의 소결 거동에 미치는 영향에 대해 조사하였다. 볼밀한 분말 1g을 채취하여 직경 12 mm 몰드에 넣고 34.72 Pa로 1차 가압 예비성형한 후, 다시 250 MPa으로 냉간 등방 가압(CIP)하여 5분간 유지하여 펠렛을 성형하였다. 이를 관상로에 넣고 아르곤 가스 분위기에서 10°C/min로 승온하여 500°C에서 6시간 유지하여 소결하고 로냉하여 이들의 소결에 미치는 영향에 대해 조사하였다(그림 4).

3 mm 및 5 mm 혼합볼을 사용하여 볼밀하고 성형한 펠렛을 소결한 경우는 실험에 사용한 모든 종류의 펠렛에서 소결 중 부풀음 파괴 현상이 일어나 소결이 성공적으로 이루어지지 않았다.

이어, 1 mm 및 3 mm(사진 위) 조합볼을 사용하여 볼밀하고 성형한 펠렛의 소결에서는 볼밀 24시간의 펠렛에서는 상당한 부풀음과 변형 현상이 관찰되나 볼밀 시간이 48-72시간으로 증가할수록 부풀음 및 변형도가 감소하며, 72시간 볼밀한 후 소결한 펠렛에서

Fig. 4. Physical appearance of pellets sintered at 500°C for 6 hrs after milling and compaction of Powders by using 1 and 3 mm mixed ball and 1 mm ball.

는 크기와 형상에서 소결전 펠렛과 비교하여 변화가 크게 나타나지 않았다.

그러나, 1 mm(사진아래) 볼을 사용하여 볼밀하고 성형한 펠렛의 소결에서는 볼밀 시간 24-48시간에서는 심한 부풀음과 변형이 관찰되었으나 72시간 소결에서는 1 mm 및 3 mm 혼합볼을 사용한 경우와 마찬가지로 부풀음 현상과 변형이 적게 나타났다.

본 실험의 범위에서 1 mm 및 3 mm 조합볼을 사용하여 72시간 볼밀하고 성형한 펠렛의 소결에서 부풀음과 변형이 가장 작게 나타나는데, 이것은 1 mm 볼만 사용한 경우보다 1 mm 및 3 mm 혼합볼 사용한 경우에는 분말의 크기는 상대적으로 미세하지 않으나 분말의 크기 분포가 다양하여 성형시 충전율이 높아진 것에 기인되는 것으로 추측된다[17-18].

Fig. 5. Density of sintered pellets measured by Archimedes method.

3.2.3. 불밀한 분말의 소결 밀도

소결 타겟을 사용하여 스퍼터링하는 경우, 타겟의 밀도가 높은 것이 양질의 박막을 얻는데 중요한 요소로 알려지고 있다[19].

그림 5는 CZTSe 생성에 적합한 조건인 500°C, 6 시간 소결에서, 볼 크기와 볼의 조합, 불밀 시간 등 불밀조건이 소결체의 밀도에 미치는 영향에 대해 조사한 것이다. 소결체의 밀도는 아르키메데스법을 이용하여 측정하였다.

1 mm 및 3 mm 혼합볼을 사용하여 분말을 불밀하고 성형한 후, 소결한 경우에서 불밀 시간 24시간에서 소결 밀도가 4.50 g/cm³으로 나타났으나 72시간으로 증가하여도 소결 밀도가 4.81 g/cm³으로 그다지 증가하지 않았다.

그러나, 1 mm 볼을 사용하여 24-48시간 불밀한 분말의 소결에서는 소결 밀도가 1.48-1.50 g/cm³으로 1 mm 및 3 mm 조합볼을 사용한 경우 4.50 g/cm³에 비해 현저히 낮게 나타났으며, 48시간까지는 소결밀도는 불밀 시간에 거의 영향을 받지 않았으나, 72시간 불밀한 경우에는 4.18 g/cm³으로 소결 밀도가 현저하게 증가하여 1 mm 및 3 mm 혼합볼을 사용하여 72시간 소결한 경우의 밀도 4.81 g/cm³에 근접하였다.

표 1에서 1 mm 볼을 사용하여 불밀한 분말의 크기가 1 mm 및 3 mm 혼합볼을 사용하여 불밀한 분말의 크기에 비해 분말이 더 미세한 것으로 나타났으나, 그림 5의 소결 밀도에 있어서는 1 mm 및 3 mm 볼을 이용하여 불밀, 성형한 Pellet에서 오히려 소결 밀도가 높게 나타나고 있다. 이것은 그림 4의

Fig. 6. Composition of sintered pellets at various milling time.

소결 거동에서 나타난 바와 같이 1 mm 및 3 mm 볼을 사용하여 불밀한 분말의 크기는 1 mm 볼을 사용하여 불밀한 분말의 크기에 비해 분말의 크기가 미세하지는 않으나 성형시 충전율이 높아진 것에 따른 영향으로 추측된다.

3.3. 불밀한 소결체의 조성 안정성

그림 6은 소결 밀도가 가장 높은 1 mm 및 3 mm 조합볼을 사용하여 불밀하고 성형하여 500°C에서 6시간 동안 소결한 Pellet의 조성변화를 불밀시간과의 관계로 나타낸 것이다.

24시간 불밀한 소결에서는 소결체의 조성이 원료 배합조성(양론비-점선)으로부터 다소 벗어나 Cu는 증가하고 다른 원소는 약간 부족하게 나타났다. 그러나, 72시간 불밀한 소결체의 조성은 거의 화학양론 조성비에 근접하게 나타났다.

이것은 불밀 시간의 증가에 따라 분말의 미세화가 일어나고 균질하게 혼합되며 또한, 불밀 중 부분적으로 Se 등과 기계적 합금화 현상이 일어나게 되어 소결과 정중에서 Se, Sn 등의 휘발이 방지되며 이것이 원료 배합조성과 소결후의 조성의 변화가 작게되어 조성의 안정성으로 나타나는 것으로 추측된다[20]. 따라서, 소결과정에 의해, 요구되는 화학조성의 CZTSe 화합물 타겟을 제조하기 위해서는 소결 전 불밀링시, 분말을 충분히 밀링 혼합하는 것이 효과적임을 알 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 태양전지용 CZTSe 스퍼터링에 사

용할 $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ 화합물 타겟 제작을 위해, Cu, Zn, Sn 및 Se 분말을 화학양론 조성비로 배합, 볼밀링하고 성형, 소결하여 $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ 화합물을 합성하였다. 또한, 소결체 스퍼터링 타겟에서 요구되는 소결 밀도가 높고 성분이 균질하며 화학양론 조성 근방의 $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ 소결체 타겟 제조를 위해, 볼밀링 시, 볼의 크기 및 조합, 볼밀 시간 등 볼밀 처리조건이 분말의 크기, 소결성 및 소결체 조성 변화등에 미치는 영향에 대해 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 볼밀한 Cu, Zn, Sn 및 Se 분말의 고상반응에서, 300°C 이상의 온도에서 CZTSe상 생성이 확인되었으며 500°C에서 CZTSe 결정성이 가장 뚜렷하였으나 600°C에서는 오히려 결정성이 감소하였다.

2) 원료 분말의 볼밀링에서 볼의 크기 및 볼의 조합이 작고, 볼밀 시간이 길수록 분말의 미세화에 효과적이었다.

3) 볼 조합의 영향으로는 3 mm 및 5 mm 혼합볼을 사용하여 볼밀, 성형한 펠렛의 소결에서는 부풀음이 심하여 소결이 이루어지지 않았으나, 볼의 크기와 조합비가 작아질수록 소결 시 부풀음과 변형이 감소하였다. 1 mm 및 3 mm 조합볼을 사용하여 72시간 밀링하고 500°C에서 6시간 소결한 펠렛에서 실험 조건 중 가장 높은 소결 밀도(4.81 g/cm³)를 얻을 수 있었다.

4) 분말을 볼밀링하는 시간이 증가할수록 분말이 미세하고 균질하게 혼합되며 원소 간 기계적 합금화가 이루어져 소결과정에서 조성의 안정화가 이루어짐을 알 수 있었다.

감사의글

본 과제는 교육과학기술부의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 광역경제권 선도산업 인재양성사업의 연구결과입니다.

참고문헌

[1] S. Ishizuka, A. Yamada, K. Matsubara, P. Fons, K.

Sakurai and S. Niki: Curr. Appl. Phys., **10** Supplement (2010) S154.
 [2] T. Wada, Y. Hashimoto, S. Nishiwaki, T. Satoh, S. Hayashi, T. Negami and H. Miyake: Sol. Energ. Mater. Sol. Cells, **67** (2001) 305.
 [3] T. Negami, T. Satoh, Y. Hashimoto, S. Shimakawa, S. Hayashi, M. Muro, H. Inoue and M. Kitagawa: Thin. Solid. Films, **403** (2002) 197.
 [4] H. Katagiri, K. Jimbo, W. S. Maw, K. Oishi, M. Yamazaki, H. Araki and A. Takeuchi: Thin. Solid. Films, **517** (2009) 2455.
 [5] T. Tanaka, A. Yoshida, D. Saiki, K. Saito, Q. Guo, M. Nishio and T. Yamaguchi: Thin. Solid. Films, **518** Supplement 1 (2010) S29.
 [6] J. S. Seol, S. Y. Lee, J. C. Lee, H. D. Nam and K. H. Kim: Sol. Energ. Mater. Sol. Cells, **75** (2003) 155.
 [7] G. S. Babu, Y. B. Kumar, P. D. Bhaskar and S. R. Vanjari: Sol. Energ. Mater. Sol. Cells, **94** (2010) 221.
 [8] P. M. P. Salom, P. A. Fernandes and A. F. da Cunha: Thin. Solid. Films, **517** (2009) 2531.
 [9] H. Araki, A. Mikaduki, Y. Kubo, T. Sato, K. Jimbo, W. S. Maw, H. Katagiri, M. Yamazaki, K. Oishi and A. Takeuchi: Thin. Solid. Films, **517** (2008) 1457.
 [10] O. Volobujeva, J. Raudoja, E. Mellikov, M. Grossberg, S. Bereznev and R. Traksmaa: J. Phys. Chem, Solids, **70** (2009) 567.
 [11] R. A. Wibowo, W. S. Kim, E. S. Lee, B. Munir and K. H. Kim: J. Phy. Chem. Solids, **68** (2007) 1908.
 [12] R. A. Wibowo, W. H. Jung and K. H. Kim: J. Phys. Chem. Solids, **71** (2010) 1702.
 [13] H. Matsushita, T. Maeda, A. Katsui and T. Takizawa: J. Cryst. Growth, **208** (2000) 416.
 [14] R. A. Wibowo, W. H. Jung, M. H. Al-Faruqi, I. Amal and K. H. Kim: Mater. Chem. Phys., **124** (2010) 1006.
 [15] C. Suryanarayana: Prog. Mater. Sci., **46** (2001) 1.
 [16] M. Azimi and G. H. Akbari: J. Alloy. Comp., **509** (2011) 27.
 [17] A. Savitskii: Metal. Powder Report, **54** (1999) 42.
 [18] Z. Zhang, R. Sandstrm and L. Wang: J. Mater. Process. Tech., **152** (2004) 131.
 [19] K. Utsumi, O. Matsunaga and T. Takahata: Thin. Solid. Films, **334** (1998) 30.
 [20] C. C. Koch and J. D. Whittenberger: Intermetallics, **4** (1996) 339.