



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년05월13일

(11) 등록번호 10-1519829

(24) 등록일자 2015년05월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B22F 9/02 (2006.01) B22F 1/00 (2006.01)

C22C 1/05 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2013-0026458

(22) 출원일자 2013년03월13일

심사청구일자 2013년03월13일

(65) 공개번호 10-2014-0112156

(43) 공개일자 2014년09월23일

(56) 선행기술조사문헌

JP2010232608 A

(73) 특허권자

한국세라믹기술원

경상남도 진주시 소호로 101 (충무공동, 부속건물 세라믹소재종합지원센터)

(72) 발명자

신효순

경기 수원시 장안구 덕영대로639번길 70, 221동 2002호 (정자동, 꽃피노을마을장안아파트)

여동훈

서울 송파구 마천로11길 3-22, 가동 201호 (오금동, 거봉빌라)

구신일

충북 제천시 내토로40나길 24, (화산동)

(74) 대리인

이훈, 이두희

전체 청구항 수 : 총 10 항

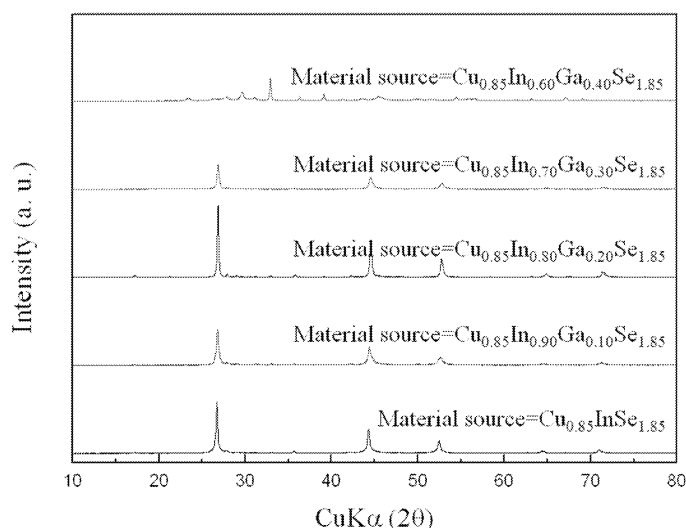
심사관 : 우경필

(54) 발명의 명칭 CIGS 분말의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 기계화학적 방법에 의해  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  조성 분말을 제조하는 것으로, Cu, In, Ga 및 Se의 각 소스 분말을 조성식  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  (이때, Cu, In 및 Ga의 몰비는  $0.7 \leq \text{Cu}/(\text{In}+\text{Ga}) \leq 1.0$  및  $0 < \text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga}) \leq 0.3$ 을 만족한다)를 각각 만족하는 양으로 함께 기계화학적 방법으로 밀링함으로써  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  분말을 합성한다.

대표도 - 도2



## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

Cu, In, Ga 및 Se의 각 소스 분말을 조성식  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  (이때, Cu, In 및 Ga의 몰비는  $0.7 \leq \text{Cu}/(\text{In}+\text{Ga}) \leq 1.0$  및  $0 < \text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga}) \leq 0.3$ 을 만족한다)를 각각 만족하는 양으로 함께 기계화학적 방법으로 밀링함으로써  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  분말을 합성하는 제조방법.

#### 청구항 2

제1항에 있어서,

상기 합성한  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  분말에 Cu, Ga 및 Se의 각 소스 분말을 조성식  $\text{CuGaSe}_2$ 를 각각 만족하는 양으로 첨가하여 혼합분말을 얻고 이 혼합분말을 기계화학적 방법으로 밀링함으로써 In 대비 Ga의 몰비가 증가된  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  분말을 합성하는 부가적 합성단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 제조방법.

#### 청구항 3

제2항에 있어서,

상기 부가적 합성단계는 재귀적으로 1회 이상 반복되는 것을 특징으로 하는 것을 특징으로 하는  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  분말의 제조방법.

#### 청구항 4

삭제

#### 청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 밀링은 디에틸아민(diethylamine), 에탄올(ethanol), 메탄올(methanol), 톨루엔(toluene), 크실렌(xylene), 아세톤(acetone) 및 에틸렌디아민(ethylenediamine) 중의 하나 이상으로 되는 솔벤트 내에서 수행되는 것을 특징으로 하는  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  분말의 제조방법.

#### 청구항 6

삭제

#### 청구항 7

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 밀링은 셰이커 밀(shaker mill), 유성밀(planetary mill) 및 어트리션밀(attrition mill) 중의 하나 이상으로 수행되는 것을 특징으로 하는  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  분말의 제조방법.

#### 청구항 8

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 밀링은 불활성 기체 내에서 수행되는 것을 특징으로 하는  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  분말의 제조방법.

#### 청구항 9

제8항에 있어서,

상기 불활성 기체는 He, Ar 및 N<sub>2</sub> 중의 하나 이상인 것을 특징으로 하는 Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> 분말의 제조방법.

#### 청구항 10

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 Cu 소스 분말은 Cu, CuF<sub>2</sub>, CuI, CuS, CuSe, CuTe, Cu<sub>2</sub>S, Cu<sub>2</sub>Se 및 Cu<sub>2</sub>Te로 이루어진 군 중에서 선택된 하나 이상의 금속을 포함하는 것을 특징으로 하는 Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> 분말의 제조방법.

#### 청구항 11

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 In 소스 분말은 In, InCl<sub>3</sub>, InN, InP, InSb, In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 및 In<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>로 이루어진 군 중에서 선택된 하나 이상의 금속을 포함하는 것을 특징으로 하는 Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> 분말의 제조방법.

#### 청구항 12

제1항에 있어서,

상기 Se 소스 분말은 Se 금속을 포함하는 것을 특징으로 하는 Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> 분말의 제조방법.

### 발명의 설명

#### 기술 분야

[0001] 본 발명은 태양전지의 광흡수층 소재로 유망한 Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> 분말의 제조방법에 관한 것으로, 특히 화학평형적으로 합성가능한 Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> 분말의 제조방법에 관한 것이다.

#### 배경 기술

[0002] 현재 화합물 반도체를 이용한 태양전지에 있어서, 광변환 효율이 높아 주목받는 광흡수층 소재로서 I-III-VI족 화합물반도체인 Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> (이하, "CIGS")가 있다.

[0003] 이러한 CIGS계 광흡수층의 제조방법은 일반적으로 스퍼터링이나 증착 등 고진공 박막공정을 사용하는데, 이 경우 Cu, In, Ga, Se의 여러 다른 원소를 사용하기 때문에 대면적 형성이 어렵고 균일성이 떨어지며 제조단가가 높다는 단점이 있다.

[0004] 따라서, 이러한 단점을 해결하기 위해, 나노 CIGS 분말을 이용한 페이스트나 잉크를 제작하여 CIGS 후막을 제조한 후 이를 소결함으로써 치밀한 CIGS 광전환 막을 얻는 시도가 있어왔다. 이러한 방법은 비진공 상태에서 공정이 이루어지기 때문에 제작단가가 싸고, 또한 조성이 모두 같은 입자를 이용하여 후막을 제조하므로 대면적화가 쉽고 공정이 단순하다는 장점이 있다.

[0005] 그런데, 이렇게 CIGS 광전변환 막을 후막으로 형성할 경우에는 CIGS의 나노 크기 분말의 합성이 필요하며, 이를 위해 용매열(solvothermal) 법으로 합성하는 연구가 진행되고 있다. 이의 예로는 본 출원인의 국내특허 제10-1110214호(2012. 3. 13 공고) "태양전지용 광전변환막의 제조방법"과 본 출원인의 공개특허공보 제10-2012-0019235호(2012. 3. 6 공개) "단일상 CIGS 나노분말의 제조방법"이 있다.

[0006] 그러나, 이러한 용매열법은 합성되는 분말의 양이 매우 적을 뿐만 아니라 200℃이상 온도에서 비교적 고압으로 합성해야 한다는 단점이 있기 때문에, 대량의 태양전지 제조공정에 적용하기에는 한계가 있다. 뿐만 아니라, 이러한 방법으로 CIGS 분말이 화학평형적으로 합성되지 않고 있다.

[0007] 최근에는 나노분말의 합성을 위해 기계화학적(mechanochemical) 방법이 시도되고 있는데, 예를 들어, 국내특허 제10-0839541호(2008. 6. 19 공고) "기계화학적 방법에 의한 나노 크기의 비연계 압전세라믹 분말 합성방법"이 그것이다. 이러한 기계화학적 방법은 금속 원료를 밀링(milling) 용기에 넣고 산소와 반응하지 않게 불활성 기체인 질소 분위기에서 용기를 봉합하고 기계적 밀링을 실시함으로써 기계적 에너지에 의해 발생하는 큰 화학적 활성화로 인해 합성된 상이 형성되는 현상을 이용한다.

[0008] 특히, 이러한 기계화학적 방법은 원료의 금속성이 강하므로 반응성과 전연성이 양호하여 합성에 유리할 것으로 기대된다. 본 출원인은 본 출원인의 특허출원 제10-2012-117015호(2012. 10. 22 출원) "단일상 CIS 나노분말의 제조방법"에서 기계화학적 방법을 이용하여 광흡수층 소재인  $\text{CuInSe}_2$  나노분말을 제조하는 방법을 제시한 바 있다.

[0009] 그런데, 이러한 기계화학적 방법은 원료의 출입이 없는 닫힌계(closed system)이므로 다양한 조성의 제어가 쉽다는 장점을 갖는 반면에, 이들 투입된 원료가 모두 합성에 참여하는지 아니면 일부만이 합성에 참여하여 나머지 일부가 미반응물로 남을지 여부는 합성하고자 하는 각 원료에 따라 크게 달라진다. 특히, CIGS 조성의 경우에는 현재까지 이러한 기계화학적 방법을 이용하여 화학평형적 조성의 CIGS 분말을 합성할 수가 없었다.

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0010] 이에, 본 발명은 기계화학적 방법을 이용하여 화학평형적으로 합성가능한 단일상 CIGS 분말의 제조방법을 제공하기 위한 것이다.

### 과제의 해결 수단

[0011] 이와 같은 목적을 달성하기 위한 본 발명에 의한  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  분말의 제조방법은 Cu, In, Ga 및 Se의 각 소스 분말을 조성식  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  (이때, Cu, In 및 Ga의 몰비는  $0.7 \leq \text{Cu}/(\text{In}+\text{Ga}) \leq 1.0$  및  $0 < \text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga}) \leq 0.3$ 을 만족한다)를 각각 만족하는 양으로 함께 기계화학적 방법으로 밀링함으로써  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  분말을 합성할 수 있다.

[0012] 삭제

[0013] 삭제

[0014] 그리고, 본 발명에 의한 상기 제조방법은 상기 합성한  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  분말에 Cu, Ga 및 Se의 각 소스 분말을 조성식  $\text{CuGaSe}_2$ 를 각각 만족하는 양으로 첨가하여 혼합분말을 얻고 이 혼합분말을 기계화학적 방법으로 밀링함으로써 In 대비 Ga의 몰비가 증가된  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  분말을 합성하는 부가적 합성단계를 포함할 수 있으며, 이러한 부가적 합성단계는 재귀적으로 1회 이상 반복될 수 있고, 이로써 바람직하게는 최대 광변환 효율을 나타내도록 In:Ga 조성비가 대략 7:3 정도로 될 수 있다.

### 발명의 효과

[0015] 본 발명은 기계화학적 방법에 의해  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  조성 분말을 제조함에 있어서, 상기 Cu, In 및 Ga 각 소스 분말 간의 조성비가  $0.7 \leq \text{Cu}/(\text{In}+\text{Ga}) \leq 1.0$  및  $0 < \text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga}) \leq 0.3$ 을 만족하도록 평량함으로써 화학평형적으로 합성된  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  분말을 얻을 수 있다.

### 도면의 간단한 설명

[0016] 도 1은 본 발명에 있어서 Cu의 조성비를 변화시켜가며 기계화학적 방법으로 제조한  $\text{CuInSe}_2$  분말의 X-선 회절분석 결과.

도 2는 본 발명에 있어서 도 1에 의한 Cu 조성비를 범위를 기초로 하여 Cu의 조성비를 0.85로 고정하고 In을 Ga로 치환하여 Ga의 조성비를 증가시켜가며 기계화학적 방법으로 제조한 CIGS 조성분말의 X-선 회절분석 결과.

도 3은 본 발명에 있어서 1차 합성된 CIGS 분말에  $\text{CuGaSe}_2$  조성을 만족하는 Cu, Ga 및 Se 소스 분말을 추가하여 다시 기계화학적 밀링하는 2차 및 3차 합성단계를 수행하여 각 합성단계로 합성된 각 CIGS 분말조성의 X-선 회절분석 결과.

도 4는 본 발명에서 합성된  $\text{Cu}_{0.85}\text{In}_{0.70}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_{1.85}$  분말의 전자현미경사진(SEM) 및 EDX 결과.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0017] 본 발명자들은  $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$  (이하, "CIGS") 조성분말을 기계화학적 방법으로 제조하는 공정에 있어서 합성에 참여하는 조성비의 임계범위를 조사하였다. 특히, 이와 관련하여 본 발명자들은 화학평형적으로 최적인  $\text{Cu}/(\text{In} + \text{Ga})$ 의 조성비 및  $\text{Ga}/(\text{In} + \text{Ga})$ 의 조성비 범위를 알아냈다.
- [0018] 또한, 본 발명에서 사용되는 기계화학적 제조공정은 통상적인 방식으로서 CIGS의 Cu 소스 분말, In 소스 분말, Ga 소스 분말 및 Se 소스 분말을 볼과 함께 밀봉용기에 장입하여 소정시간 밀링함으로써 상기 CIGS 분말을 합성한다.
- [0019] 이에 따라, 본 발명에서는 먼저 Cu의 물비를 변화시켜가며 상의 합성을 관찰하고, In 사이트를 Ga로 치환하여가며 상의 합성을 관찰함으로써 최적의 조성비 범위를 분석하였다. 이에 대해 도 1~2를 참조하며 이하 설명한다.
- [0020] 먼저, 도 1은 Cu의 조성비를 변화시켜가며 기계화학적 방법으로 제조한  $\text{CuInSe}_2$  (이하, "CIS") 분말의 X-선 회절분석 결과이다.
- [0021] 도 1을 참조하면, Cu의 조성비가 0.7~1.0 범위의 경우에는 단일상의 CIS가 합성되었으나, Cu의 조성비가 상기 범위를 벗어난 0.6의 경우는 CIS 상이 관찰되지 아니하여 합성되지 않았음을 알 수 있다.
- [0022] 또한, 계속하여 이러한 Cu 조성비율 범위를 기초로 하여 Cu의 조성비를 0.85로 고정하고 In을 Ga로 치환하여 Ga의 조성비를 증가시켜가며 기계화학적 방법으로 제조한 CIGS 조성분말의 X-선 회절분석 결과를 도 2에 나타낸다.
- [0023] 도 2를 참조하면,  $\text{Ga}/(\text{In} + \text{Ga})$ 가 0.3 이하의 경우 CIGS 단일상이 관찰되어 합성되었음을 알 수 있으나 그 임계값을 초과하는 경우에는 CIGS 상이 관찰되지 않아 합성되지 아니함을 알 수 있다.
- [0024] 또한, 도 2에서 Ga의 조성비만을 기준으로 살펴볼 때에도, Ga가 0.3 이하의 경우 CIGS 단일상이 합성됨을 알 수 있지만, 이를 초과하는 경우에는 합성되지 아니함을 알 수 있다. 즉, Ga의 물비(x)가 0.4일 경우에는 In, Se 및 CuSe 상이 나타날 뿐 CIGS 상은 합성되지 않음을 볼 수 있어 대략 0.4 이상의 Ga 물비는 CIGS 단일상의 합성을 방해하는 것으로 판단된다. 이러한 현상은 Ga 이온은 상온에서 액상으로 존재하므로, 이러한 액상의 Ga가 밀링 공정에서 합성에 필요한 기계적 충격에너지를 일부 흡수해버림으로써 CIGS 합성을 방해하기 때문으로 사료된다.
- [0025] 이상 기술한 바와 같이, 본 발명에 의하면, 기계화학적 방법에 의한 CIGS 분말 제조공정에서 합성에 참여하는 최적 조성비 범위로서  $\text{Cu}/(\text{In} + \text{Ga})$ 는 0.7~1.0이고  $\text{Ga}/(\text{In} + \text{Ga})$ 는 0.3 이하이며, 이에 따라 화학평형적으로 CIGS 분말을 합성하기 위해서는 이들 조건이 모두 만족되도록 Cu, In 및 Ga의 각 소스분말량을 조절함이 바람직하다.
- [0026] 다만, 일반적으로 CIGS 조성막으로 태양전지를 제조할 경우, 최대 광변환 효율을 나타내는 In:Ga 조성비는 대략 7:3 정도인 것으로 알려져 있다. 그러나, 본 발명에서의 상기 최적 조성비로 CIGS 분말을 1회 기계화학적 밀링으로 제조할 경우 제조된 분말 조성은  $\text{Cu}_{0.85}\text{In}_{0.85}\text{Ga}_{0.15}\text{Se}_{1.85}$ 로 된다. 따라서, 본 발명에서 기계화학적 방법으로 제조되는 CIGS 분말에서 최대 광변환효율을 나타내기 위한 In:Ga = 7:3을 만족하기 위해서는 Ga의 치환분율이 더 증가되어야 한다.
- [0027] 이를 해결하기 위해, 본 발명에 의하면, Ga의 물비를 증가시키기 위하여 1회 기계화학적 밀링된 1차 CIGS 분말에  $\text{CuGaSe}_2$  조성을 만족하는 Cu, Ga 및 Se 소스 분말을 추가하여 다시 기계화학적 밀링하는 부가적 합성단계를 실행하며, 이러한 부가적 합성단계는 2회 이상 복수회 반복될 수 있고 바람직하게는 3회 반복될 수 있다. 즉, 이렇게 1회 기계화학적 밀링된 1차 CIGS 분말에  $\text{CuGaSe}_2$  소스분말인 Cu, Ga 및 Se 소스 분말을 추가하여 다시 기계화학적 밀링하는 부가적 합성단계를 반복함으로써, Ga의 치환분율이 증가하여 최대 광변환효율을 나타내는 이상적인 조성비에 근접할 수 있다. 하기는 이와 관련된 본 발명의 일 실시예를 기술한다.
- [0028] 1차 합성
- [0029]  $\text{Cu}(1.62\text{g})$ ,  $\text{In}(2.92\text{g})$ ,  $\text{Ga}(0.31\text{g})$ ,  $\text{Se}(4.38\text{g})$ 의 원료 분말을 Ar 분위기의 글로브 박스에서 측량하였다. 45cc 지르코니아 자(jar)에 측량된 원료 분말과 60g의 지르코니아 볼, 그리고 0.8cc 에틸디아민 용매를 넣고 밀봉하였다. 밀봉된 자를 글로브 박스에서 꺼낸 후, 유성밀(Plenary mill)에 자를 넣고 200rpm에서 4시간 동안 밀링

하였다. 밀링이 끝난 분말은 불과 분리한 후, 150℃에서 24시간 동안 건조하여 1차 합성단계에 의한 CIGS 분말 조성을 제조하였다. 이 경우, 이하 도 3에서 설명하듯이  $\text{Cu}_{0.85}\text{In}_{0.85}\text{Ga}_{0.15}\text{Se}_{1.85}$  상이 합성됨을 확인하였다.

[0030] 2차 합성

[0031] 이상과 같이 1차 합성된  $\text{Cu}_{0.85}\text{In}_{0.85}\text{Ga}_{0.15}\text{Se}_2$  분말 7.3g에  $\text{CuGaSe}_2$  조성을 만족하는 Cu(0.19g), Ga(0.24g), Se(0.51g)의 원료 분말을 Ar 분위기의 글로브 박스에서 측량하였다. 45cc 지르코니아 자에 측량된 원료 분말과 60g의 지르코니아 볼, 그리고 0.8cc 에틸디아민 용매를 넣고 밀봉하였다. 밀봉된 자를 글로브 박스에서 꺼낸 후, 유성밀에 자를 넣고 200rpm에서 4시간 동안 밀링하였다. 밀링이 끝난 파우더는 불과 분리한 후, 150℃에서 24시간 동안 건조하여 2차 합성단계에 의한 CIGS 분말조성을 제조하였다. 이 경우, 이하 도 3에서 설명하듯이  $\text{CuIn}_{0.78}\text{Ga}_{0.22}\text{Se}_{1.85}$  상이 합성됨을 확인하였다.

[0032] 3차 합성

[0033] 그리고, 상기 2차 합성된  $\text{CuIn}_{0.78}\text{Ga}_{0.22}\text{Se}_{1.85}$  분말에 상기 2차 합성 공정들과 동일하게 3차 합성을 수행하였고, 이 경우 이하 도 3에서 설명하듯이  $\text{Cu}_{0.85}\text{In}_{0.70}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_{1.85}$  상이 형성됨을 확인하였다. 이러한 3차 합성을 통하여 합성된 CIGS 분말은 In:Ga의 조성비가 7:3을 만족하여 최대 광변환효율을 나타내는 이상적인 조성비를 가졌다.

[0034] 도 3은 본 발명에 있어서 1차 합성된 CIGS 분말에  $\text{CuGaSe}_2$  조성을 만족하는 Cu, Ga 및 Se 소스 분말을 추가하여 다시 기계화학적 밀링하는 2차 및 3차 합성단계를 수행하여 각 합성단계로 합성된 각 CIGS 분말조성의 X-선 회절분석 결과이다.

[0035] 도 3을 참조하면, 1차 합성단계에서는  $\text{Cu}_{0.85}\text{In}_{0.85}\text{Ga}_{0.15}\text{Se}_{1.85}$  상이 형성되었고, 2차 합성단계에서는  $\text{CuIn}_{0.78}\text{Ga}_{0.22}\text{Se}_{1.85}$  상이 형성되었으며, 3차 합성단계에서는  $\text{Cu}_{0.85}\text{In}_{0.70}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_{1.85}$  상이 형성됨을 알 수 있고, 이러한 조성분말은 In:Ga의 조성비가 7:3을 만족하여 최대 광변환효율을 나타내는 이상적인 조성비를 갖는다.

[0036] 도 4는 본 발명에서 이상과 같이 합성된  $\text{Cu}_{0.85}\text{In}_{0.70}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_{1.85}$  분말의 전자현미경사진(SEM) 및 EDX 결과를 나타낸다.

[0037] 도 4를 참조하면, 합성된 분말입자의 크기는 수백nm~수 $\mu\text{m}$ 의 크기를 가졌으며, 다양한 형상을 갖는다. EDX 분석 결과, 합성시 투입한 원료분말의 조성과 합성된 분말 조성이 잘 일치하는 것을 확인할 수 있다.

[0038] 이상과 같이 기술된 본 발명의 실시예에 있어서, 조성분말의 평균입도, 분포 및 비표면적과 같은 분말특성과, 원료의 순도, 불순물 첨가량 및 열처리 조건에 따라 통상적인 오차범위 내에서 다소 변동이 있을 수 있음은 해당 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게는 지극히 당연하다.

[0039] 예를 들어, 일반적으로 본 발명에서 사용가능한 각 원료분말로는, Cu 소스의 경우 Cu,  $\text{CuF}_2$ , CuI, CuS, CuSe, CuTe,  $\text{Cu}_2\text{S}$ ,  $\text{Cu}_2\text{Se}$  및  $\text{Cu}_2\text{Te}$ 로 이루어진 군 중의 하나 이상인, In 소스의 경우 In,  $\text{InCl}_3$ , InN, InP, InSb,  $\text{In}_2\text{Se}_3$  및  $\text{In}_2\text{Te}_3$ 로 이루어진 군 중의 하나 이상인, Ga 소스의 경우 Ga,  $\text{GaI}_3$ , GaN, GaP, GaSb 및  $\text{Ga}_2\text{S}_3$ 로 이루어진 군 중의 하나 이상인, Se 소스의 경우에는 Se가 사용될 수 있다.

[0040] 그리고, 본 발명에서의 기계화학적 밀링으로는 셰이커 밀(shaker mill), 유성밀(planetary mill) 및 어트리션밀(attrition mill) 등이 사용될 수 있으며, 속도는 50~500 rpm 정도이다. 또한, 밀링시 불활성 기체 분위기로는 He, Ar,  $\text{N}_2$  등이 사용될 수 있다.

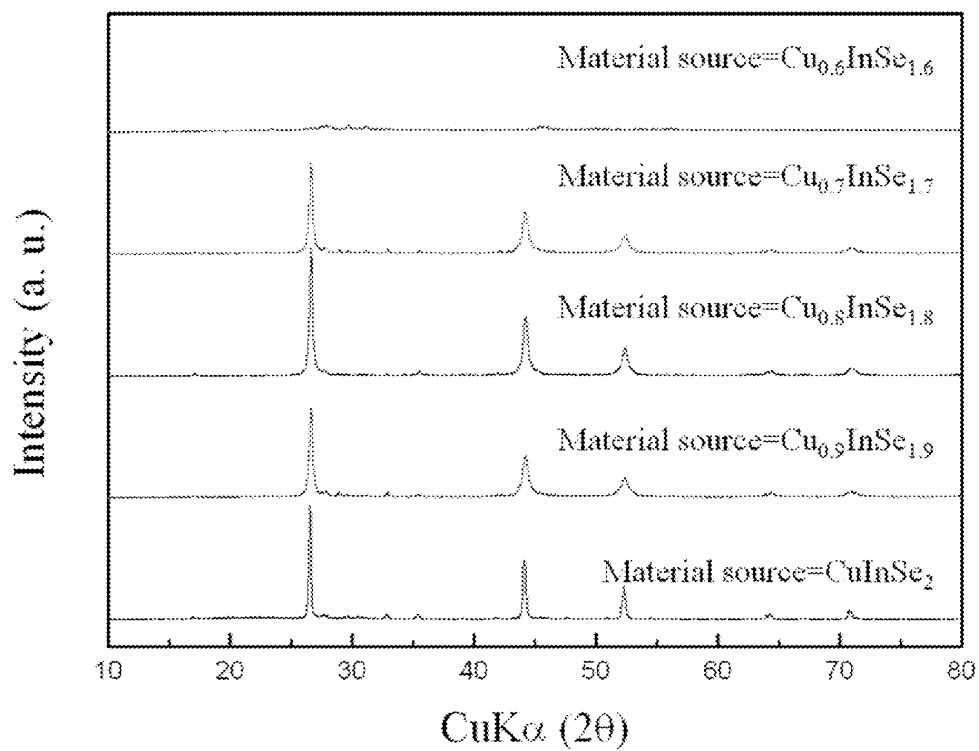
[0041] 아울러 본 발명의 바람직한 구현예 및 실시예는 예시의 목적을 위해 개시된 것이며, 해당 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 누구나 본 발명의 사상과 범위 안에서 다양한 수정, 변경, 부가 등이 가능할 것이고, 이러한 수정, 변경, 부가 등은 특허청구범위에 속하는 것으로 보아야 한다.

[0042] 일 예를 들어, 본 출원인의 현재 출원중인 특허출원 제10-2012-117015호(2012. 10. 22 출원) "단일상 CIS 나노 분말의 제조방법"에 기술한 바와 같이, 본 발명의 다른 일 실시예로서 상기 기계화학적 밀링 공정에서 원료분말들에 부분적으로 습식밀링이 일어나도록 솔벤트를 첨가함으로써, 일반적인 밀링 과정에서 발생하는 분말의 용기 벽으로의 점착코팅 현상과 이로 인한 원료 분말의 불균일한 혼합 문제 등을 방지하고, 전체적인 상의 형성 및 상의 균일성을 효과적으로 확보할 수 있다. 이를 위한 솔벤트는 디에틸아민(diethylamine), 에탄올(ethanol), 메탄올(methanol), 톨루엔(toluene), 크실렌(xylene), 아세톤(acetone) 및 에틸렌디아민(ethylenediamine) 중의

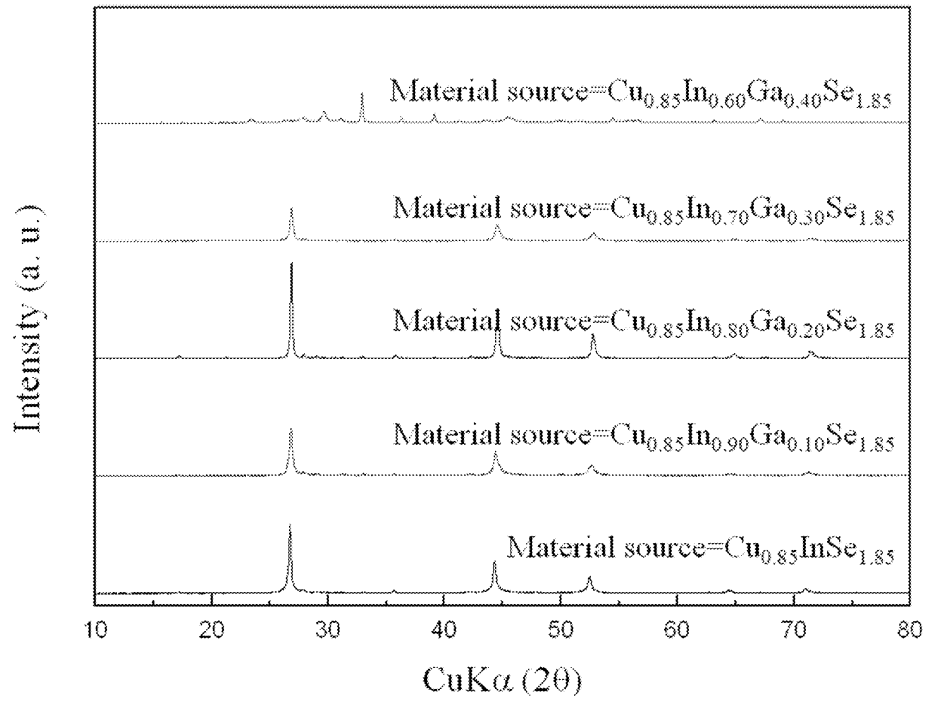
하나 이상을 포함하며, 특히 디에틸아민이 바람직하다. 또한, 상기 솔벤트의 양은 상기 소스 분말의 총량 대비 1~50wt%로 됨이 바람직하다.

도면

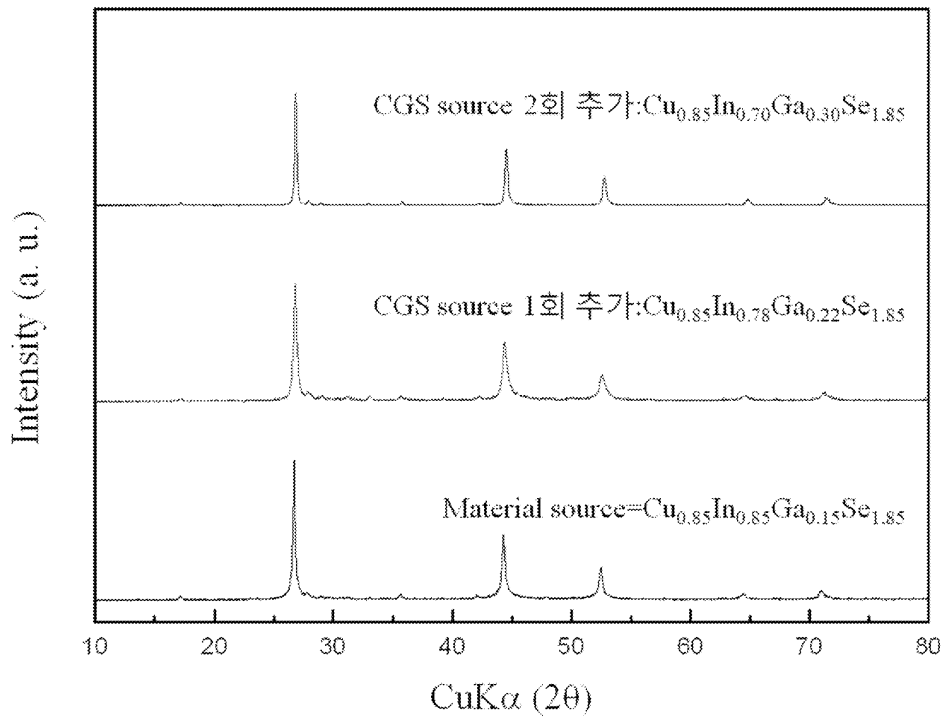
도면1



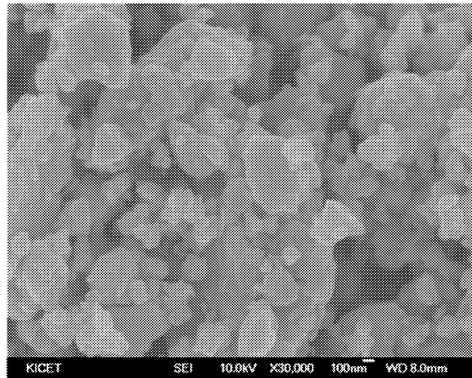
도면2



도면3



도면4



| Element | wt %    | mol%    |
|---------|---------|---------|
| Cu      | 17.62%  | 22.64%  |
| In      | 27.16%  | 19.30%  |
| Ga      | 7.29%   | 8.54%   |
| Se      | 47.90%  | 49.52%  |
| Total   | 100.00% | 100.00% |