

기판온도와 열처리 온도에 따른 CuInSe_2 박막의 특성분석

A Study on Properties of CuInSe_2 Thin Films by Substrate Temperature and Annealing Temperature

양현훈^{1,a}, 정운조¹, 박계춘¹

(Hyeon-Hun Yang^{1,a}, Woon-Jo Jeong¹, and Gye-Choon Park¹)

Abstract

Process variables for manufacturing the CuInSe_2 thin film were established in order to clarify optimum conditions for growth of the thin film depending upon process conditions (substrate temperature, sputtering pressure, DC/RF Power), and then by changing a number of vapor deposition conditions and Annealing conditions variously, structural and electrical characteristics were measured. Thereby, optimum process variables were derived. For the manufacture of the CuInSe_2 , Cu, In and Se were vapor-deposited in the named order. Among them, Cu and In were vapor-deposited by using the sputtering method in consideration of their adhesive force to the substrate, and the DC/RF power was controlled so that the composition of Cu and In might be 1 : 1, while the surface temperature having an effect on the quality of the thin film was changed from 100 °C to 300 °C at intervals of 50 °C. The diffract fringe of X-ray, which depended upon the substrate temperature and the Annealing temperature of the manufactured CuInSe_2 thin film, was investigated. scanning electron micrographs of represents a case that a sample manufactured at the substrate temperature of 100 °C was thermally treated at 200~350 °C. As a result, at 500 °C of the Annealing temperature, their chemical composition was measured in the proportion of 1 : 1 : 2. It could be known that under this condition, the most excellent thin film was formed, compared with the other conditions.

Key Words : Ternary compound, CuInSe_2 , Thin film, Solar cell

1. 서론

최근 연구중에 있는 박막형 태양전지 중 I-III-VI₂족 반도체가 저가격 태양전지 재료로 가장 주목 받고 있다. Cu와 Ga, In, S, Te, Se와의 화합물은 지구에 도달하는 태양광 스펙트럼의 넓은 범위에 걸쳐서 광학적 에너지 밴드갭을 가지고 있기 때문에 주목 받고 있다. 이중 CuInSe_2 은 재료비용이 싸고, 풍부하여 저가의 고효율 태양전지를 위한 광흡수층 재료로 가장 주목 받고 있다[1].

III-V족과 II-VI 산화물이 Si에서 만들 수 없는 기능을 실현하고 있는 것처럼 I-III-VI₂족 화합물도 새로운 광소자로서의 응용이 기대되고 있다[2].

I-III-VI₂계 태양전지 종류별 변환효율 달성도를 표1에 나타내었다[3-7] I-III-VI₂족 화합물중 CuInSe_2 은 직접천이 에너지 밴드갭이[8] 실온에서 약 1.04 eV이고 흡수계수[9]가 약 $5 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ 로 현재까지 발표된 다결정 박막형 태양전지중 가장 높고, 열적인 안정성이 뛰어나다. 또한 에너지 밴드갭이 약 2.42 eV인 CdS와 이종접합에서 격자 부정합도[10]가 1.2 %이하로 우수한 광기전력 효과를 나타낼 것으로 기대되고 있다.

1974년에 Shay와 Wagner가 CuInSe_2 단결정을 이용한 고효율 이종접합 태양전지를 성공적으로 제작한 뒤에 CuInSe_2 박막형 태양전지에 대한 관심이

1. 목포대학교 전기공학과

(전남 무안군 청계면 도림리 61)

a. Corresponding Author : koreayhh@mokpo.ac.kr

접수일자 : 2007. 4. 26

1차 심사 : 2007. 6. 18

심사완료 : 2007. 6. 22

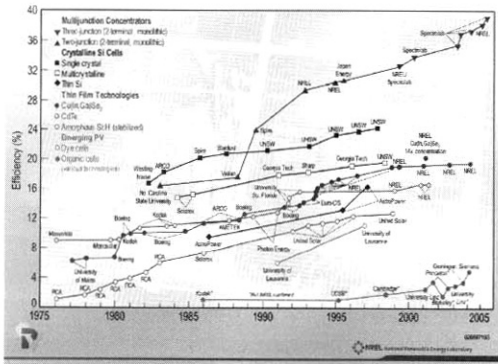


그림 1. 태양전지 종류별 변환효율.
 Fig. 1. Conversion efficiency of Solar cell.
 한국에너지 기술연구원(윤경훈 ph.D)자료

증대되기 시작했다[11]. 현재까지 $CuInSe_2$ 박막을 얻기 위하여 여러 가지가 시도되어지고 있지만 10% 이상의 고효율을 가지는 품질의 박막을 얻는 방법은 진공증발증착법과 셀레니제이션 방법뿐이다. 이 중 진공증발증착법에 의하여 형성된 박막을 이용하여 가장 높은 효율의 태양전지를 얻을 수 있으나, 진공장비의 대면적화가 힘들기 때문에 대면적 태양전지 제조시 가격경쟁력이 뒤떨어진다. 따라서 셀레니제이션 방법으로 박막을 제조하는 것이 태양전지의 고효율, 저가격 대면적화 측면에서 각광 받고 있다. 한편 셀레니제이션을 하는 동안 여러 가지 증착 변수도 $CuInSe_2$ 박막의 물성에 큰 영향을 미친다. 박막의 결정립의 크기가 작을 때는 계면 결합능도가 증가하여서 캐리어 수명을 줄인다. 따라서 결정립의 크기가 커야지 태양전지 변수(개방전압 이나 단락전류)를 향상시킬 수 있다. 이 외에도 이차상의 존재여부나 평활도, 비저항률이 태양전지 소자의 특성에 크게 영향을 미친다. 이러한 셀레니제이션 변수에 따른 박막 특성 변화에 대하여 몇몇 연구자들의 보고가 있긴 하지만 아직 미흡한 실정이다. 이러한 여러 가지 기술적인 사항 외에 간주되어야 할 것 중 하나는 H_2Se 기체의 사용여부이다. 이 기체는 맹독성 기체이기 때문에, 사용상에 세심한 주의가 필요하며 안전장치 추가로 인한 비용의 증대 등이 문제가 된다.

유럽과 미국 일본등을 중심으로 I-III-VI₂족 원소를 중심으로 박막형 태양전지 개발에 박차를 가하고 있는 가운데 최근에는 보잉사 SpectroLab 실험실 테스트에서 40.7% 태양광 전기변환 효율 달성을 2006년 12월 발표하였고, 상용화를 위한 연구를 진행하고 있다.

따라서 본 실험에서는 4원 또는 5원 화합물의 제조보다는 훨씬 단순한 공정으로 저가 제조가능하며, 구성성분 조절이 용이한 SEL법[12]으로 만든 태양전지용 I-III-VI₂계 3원 화합물 반도체 박막을 제작하고자 한다.

2. 실험

본 실험에서는 $CuInSe_2$ 3원 화합물 박막을 제조하기 위해 각 단위원소를 Sputtering 법과 Evaporation법을 사용하여 증착하고 전기로에서 열처리 공정을 사용하여 단상 화합물 박막을 얻고자 하였다. 이를 위한 여러 가지 증착인자와 열처리 조건을 다양하게 변화시켜 최적의 성장조건을 찾을 수 있었다.

실험에서 순차적으로 증착되어지는 물질은 Cu, In, Se인데, 이들 중 Cu와 In은 보다 뛰어난 기판과의 부착력을 기대할 수 있는 스퍼터링법을 사용하였고, Se는 낮은 용점을 가지고 있어 스퍼터링은 곤란한 바 Thermal Evaporation법을 사용하여 증착하였다. Cu는 스퍼터율이 뛰어나고 높은 전기전도도를 가지고 있어 DC Sputtering법을 사용하였으며, In은 보다 안정된 스퍼터가 가능하도록 RF Sputtering 하였다. 또한 Cu와 In의 성분비가 1 : 1 부근이 되도록 DC/RF Power에 따른 스퍼터율을 컨트롤하였고, 박막의 품질에 큰 영향을 미치는 기판온도를 50 °C간격으로 100~300 °C까지 변화시켰다. 사용된 Cu와 In Target은 순도 4N(99.99)의 미국 Cerac사 제품이었다. 이때 원하지 않는 조건에서 스퍼터 되는 것을 방지하기 위해 기판과 타겟 사이에 셔터를 설치하였다. 각 스퍼터 조건에서의 증착률은 두께 컨트롤러(STM-100/MF, Sycon)를 사용하여 조절하였고, 보다 정확한 두께 보정을 위해 단면 형상 측정 장치(Dektak 3, USA)로 확인하였다.

3. 결과 및 고찰

스퍼터링법에 의해 박막을 증착하는 방법은 세 가지 종류가 있는데, 즉 Cu, In, Se의 세 가지 타겟을 사용하는 방법과 Cu_2Se , In_2Se_3 의 두 가지 타겟을 사용하는 방법, 그리고 $CuInSe_2$ 단일 타겟을 사용하는 방법이 있다.

본 실험에서는 첫번째 방법을 선택하였는데, 이 방법에서 Se 타겟으로 인한 두 가지 문제점이 존재한다. 첫째, Se의 낮은 열전도성 때문에 Se 타겟

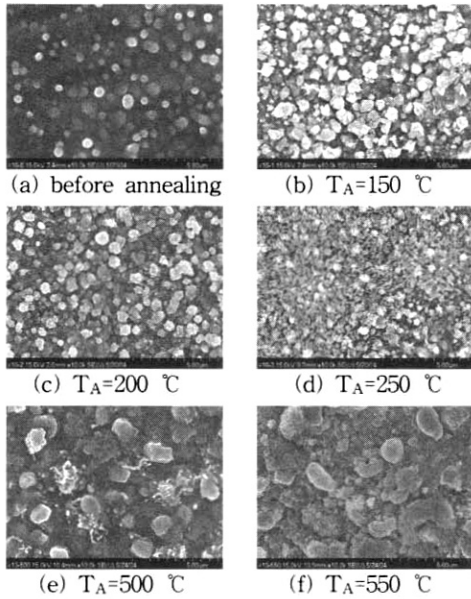


그림 2. 열처리온도에 따른 CuInSe₂박막의 표면형상.
Fig. 2. Surface morphology of CuInSe₂ thin film by annealing temperature.

표면에 국부적인 온도상승이 유발될 수 있어, 이로 인해 Se의 유속이 일정하지 않아서 균일하지 않은 스퍼터링이 일어날 수 있다는 점과 둘째 Se의 유속으로 인하여 Cu 및 In 타겟 표면의 오염이 발생됨으로서 스퍼터링율이 감소될 수 있다. 그래서 본 실험에서는 Cu와 In은 Sputter로 순차적으로 증착한 후 Se은 Thermal Evaporation으로 증착하였다.

3.1 Ta와 Ts에 따른 CuInSe₂ 박막의 구조적 특성

CuInSe₂의 화학양론적 조성 (Stoichiometry)을 형성하기 위해 앞서 측정된 증착률을 고려하여 Cu는 DC 600 mA에서 5분 동안 유지하였으며, 순차적으로 In은 RF 140 W에서 10분 동안 증착하였다. 다음 과정으로 thermal Evaporation 방법으로 Se을 형성하였는데, CuInSe₂ 단일상을 만들기 위한 열처리 과정에서 Se의 손실을 고려하여 Se의 양을 계산치보다 약 2배 정도 과잉으로 증착하였다.

그림 2는 기판온도 실온에서 Cu, In, Se을 증착하여 열처리 온도를 150~550 °C로 변환시켰을 때의 SEM 사진이다.

그림에서 약 250 °C 근방에서 그레인 사이즈의 변화가 있음을 알 수 있으며, 열처리 온도가 계속 증가함에 따라 그레인 사이즈가 다시 증가하는데,

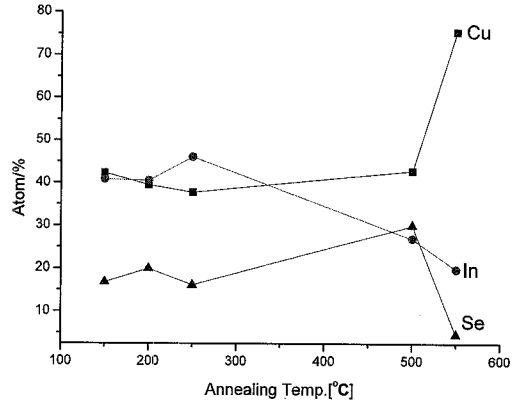


그림 3. 열처리온도에 따른 CuInSe₂박막의 EDX 구성비.

Fig. 3. Composition rate of CuInSe₂ thin film by annealing temperature. (T_A=R.T, EDX analysis).

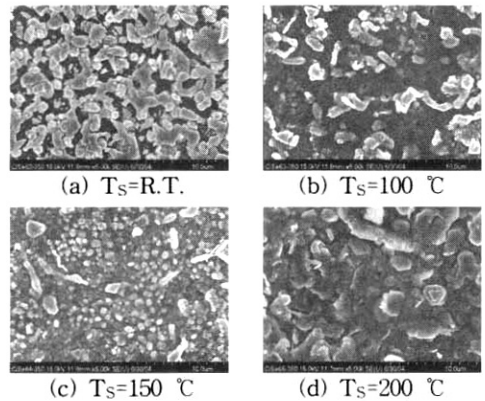


그림 4. 기판온도에 따른 CuInSe₂박막의 표면형상.
Fig. 4. Surface morphology of CuInSe₂ thin film by Substrate temperature(T_A=350 °C).

이로부터 250 °C 근방에서 1차적인 상변이가 일어났으리라 생각된다. 그렇지만 EDX 분석으로 그림 3을 얻었으며, 1차적인 상변이가 일어난 것에 대한 뒷받침할만한 뚜렷한 변화가 보이지 않았고, 다만 전체적으로 Se의 함량이 과부족이며, 500 °C 이상의 열처리 온도에서는 Se과 더불어 In의 함량도 감소함을 볼 수 있는데, 이는 상대적으로 Cu에 비하여 용점이 낮은 데에 원인이 있는 것으로 추정된다.

열처리 온도 증가에 따른 Se의 함량이 과부족하여 함량을 화학양론적 조성비에 근접하기 위해 이론적

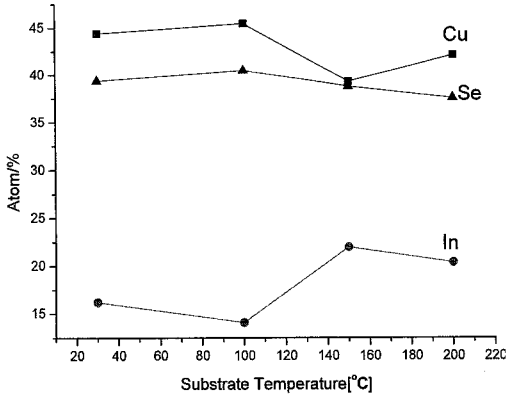


그림 5. 기판온도에 따른 CuInSe₂박막의 EDX 구성비.

Fig. 5. Composition rate of CuInSe₂ thin film by substrate temperature (T_A=350 °C, EDX analysis).

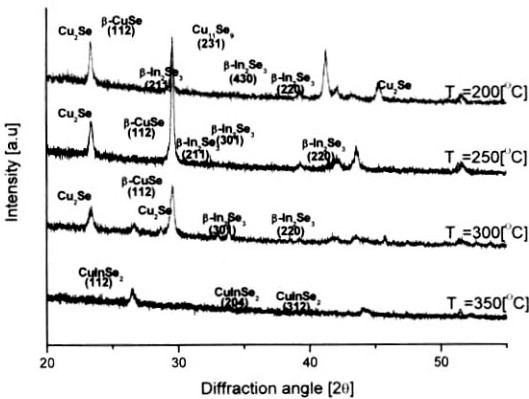


그림 6. 기판온도 100 °C에서 열처리온도 변화에 따른 XRD결과.

Fig. 6. XRD results by substrate temperature (T_S=100 °C).

계산치의 3배 정도 과잉증착 하였고, 기판온도는 실온~200 °C, 열처리온도는 350 °C로 한 경우 SEM 사진으로부터 표면 형상과 성분비를 조사하여 그림 4와 그림 5에 나타내었으며, 이를 토대로 Se량을 과잉증착하여 전체적으로 화학량론적 조성비에 근접하였으며 그레인 사이즈 또한 증가하는 현상을 확인하였다.

그림 6은 기판온도 100 °C에서 제작된 샘플을 200~350 °C로 열처리 한 경우인데, 열처리 온도 300 °C까지는 Cu_xSe, Cu₁₁In₉, β-CuSe, β-In₂Se₃ 등

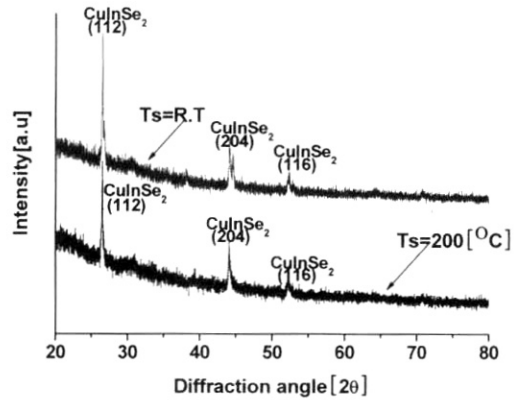


그림 7. 350 °C에서 열처리한 CuInSe₂박막의 XRD결과.

Fig. 7. XRD results by annealing temperature (T_A=350 °C).

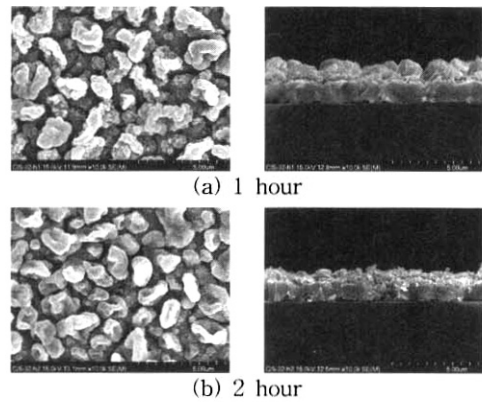


그림 8. 열처리시간에 따른 CuInSe₂ 박막의 표면 형상.

Fig. 8. Surface morphology and cross section of CuInSe₂ thin film by annealing hour (R.T. = 1 h, 2 h).

의 이차 상들이 나타나다가 열처리 온도 350 °C에서는 이러한 이차 상들은 사라지고, 오직 CuInSe₂의 단일 상만이 관측되었다.

200 °C의 낮은 열처리 온도에서는 Cu 과잉인 Cu₁₁In₉상이 나타나다가 250 °C 이상에서는 이러한 Cu 과잉인 상은 사라지고, β-In₂Se₃ 등의 이차 상들이 나타나는데, 이러한 변화는 그림 2의 SEM 사진에서도 250 °C의 열처리 온도에서 표면형상이 변화되었던 것과 잘 일치하고 있다.

이러한 이차 상들은 350 °C의 열처리 온도에서

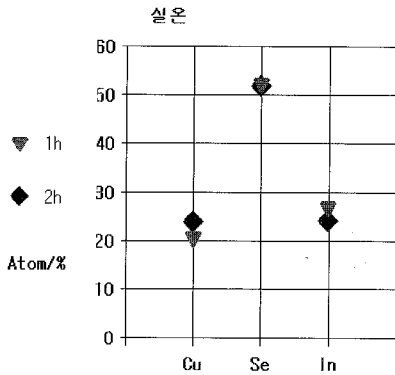


그림 9. 열처리 시간에 따른 CuInSe₂박막의 구성비.
 Fig. 9. Composition rate of of CuInSe₂ thin film by annealing hour(R.T.= 1 h, 2 h) EDX analysis.

표 1. 열처리 시간에 따른 CuInSe₂박막의 구성비.
 Table 1. Composition rate of CuInSe₂ thin film by annealing hour(R.T.=1 h, 2 h).

heating rate	Element	Atom/%
1 hour	Cu	20.70
	Se	52.30
	In	27.00
2 hour	Cu	23.94
	Se	51.94
	In	24.19

는 나타나지 않는데, 이를 좀 더 자세히 고찰하기 위하여 여러 기판온도에서 제작된 샘플을 모두 350 °C로 열처리하였고 그 결과를 그림 7에 보였다. 예상했던 때로 이차 상들은 전혀 관찰되지 않았고 CuInSe₂ 단일 상들만 나타났다.

CuInSe₂의 성분비를 컨트롤할 수 있는 최적공정 조건으로 화학양론적 조성을 갖는 CuInSe₂ 박막을 제조할 수 있었고 그 결과를 SEM사진과 EDX로부터 표면형상과 성분비를 조사하여 그림 8과 그림 9에 도식하였으며, 보시는 바와같이 1 hour동안 열처리한 시료는 2차상들인 Cu₁₁In₉, β-In₂Se₃등이 사라지고 단상의 CuInSe₂를 확인할 수 있으며, 2 hour 열처리한 시료는 표면 결정입자들의 상태가 열화되는 것을 볼 수 있으며 단면 사진에서 또한 확인할 수 있었으며 이를 정리하여 표 1에 나타내었다.

4. 결론

본 실험에서는 Sputtering법과 Evaporation법을 이용하여 유리기판 위에 기판온도와 열처리 온도 및 성분비를 변화시켜 CuInSe₂ 박막을 성장시키고 이들의 특성을 조사하였으며, 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- (1) T_A=250 °C 근방에서 1차적인 상변이가 일어남을 확인 할수 있었으며 500 °C이상의 열처리 온도에서는 Se과 In 양이 감소함을 확인하였다. 이는 상대적으로 Cu에 비해서 용점이 낮은데 원인이 있는 것으로 확인되었다.
- (2) 기판온도(T_S) 100 °C에서 제작된 샘플을 200~350 °C로 열처리(T_A) 한 경우, 열처리 온도 300 °C까지는 Cu_xSe, Cu₁₁In₉,β-CuSe, β-In₂Se₃ 등의 이차상들이 나타나다가 열처리 온도 350 °C에서는 이러한 이차상들은 사라지고, 오직 CuInSe₂의 단일 상만이 관측되었다.
- (3) 전체적으로 Se의 양이 화학양론적 조성비에 근접함에 따라, 상대적으로 In의 양이 부족한 Cu-rich 형상이 나타났다. 이러한 현상에 원인이 Se의 손실이 적은 이유로 Se의 성분비만 증가하고 In의 양에는 큰 변화가 없음을 확인 하였다.

감사의 글

본 연구는 에너지관리공단 에너지자원 기술개발 위탁사업 일환으로 수행되었습니다.

참고 문헌

- [1] S. D. Kim, H. J. Kim, K. H. Yoon, and J. S. Song, "Effect of selenization pressure on CuInSe₂ thin films selenized using co-sputtered Cu-In precursors", Solar Energy Materials & Solar, Vol. 62, p. 357, 2000.
- [2] H. L. Hwang, "Physics,chemistry and material reparation of aternary chalcopyrite semiconductor CuInS₂", Proc. 2nd Sooul Int.Symp.(semicond.), p. 195, 1984.
- [3] C. G. Park, "A Study on Photovoltaic Characteristics of CuInS₂/Cds Hetero-junction Devices", Theses of Dr., 1994.
- [4] M. A. Contreras, B. Egass, K. Ramanathan, J. U. Hiltner, A. Swartzlander, F. Hasoon, and R. Noufi, Prog. in Photovoltaics, Short Communication, 1999.
- [5] J. Zhao, A. Wang, M. Green, and F. Ferrazza,

- "19.8 efficient 'Honeycomb' textured multi-crystalline and 24.4 monocrystalline silicon solar cell", Appl. Phys. Lett., Vol. 73, No. 14, p. 1991, 1998.
- [6] F. H. Kang, "Development and Manufacturing of CIS Thin Film Solar Modules", Technical Digest of the Int'l EC-11, Hokkaido, Japan, p. 627, 1999.
- [7] M. Powalla, K. Herz, F. Kessler, R. Wächter, J. Schneider, A. Schulz, and U. Schumacher, "First results of the CIGS solar modules pilot production", 17th EURO Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Munich Germany, 2001.
- [8] S. Isomura, "Chalcopyrite型 3元 化合物半導體", 應用物理, 第43卷, 第12號, p. 1184, 1974.
- [9] 酒井博, 兵敏夫, "CuInSe₂ 薄膜の 製作と 太陽電池への應用", 應用物理, 第60卷, 第2號, p. 149, 1993.
- [10] B. Tell, J. L. Shay, and H. M. Kasper, "Room-temperature electrical properties of ten I-III-VI₂ semiconductors", J. Appl. Phys., Vol. 43, No. 5, p. 2469, 1972.
- [11] J. L. Shay and B. Tell, "Energy band structure of I-III-VI₂ semiconductors", Appl. Phys. Lett., Vol. 25, No. 3, p. 748.
- [12] F. O. Adurodija, M. J. Carter, and R. Hill, "Solid-liquid reaction mechanisms in the formation of high quality CuInSe₂ by the stacked elemental layer (SEL) technique", Solar Energy Materials & Solar Cells, Vol. 37, p. 203, 1995.