

## 기판 온도 변화에 따른 Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> 박막에 관한 연구

박정철<sup>1,a</sup>, 추순남<sup>2</sup>

<sup>1</sup> 가천대학교 전자공학과

<sup>2</sup> 가천대학교 전기공학과

### A Study on Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> Thin Film with Substrate Temperature Change

Jung-Cheul Park<sup>1,a</sup> and Soon-Nam Chu<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Department of Electrical Engineering, Gachon University, Seongnam 471-701, Korea

<sup>2</sup> Department of Electronics Engineering Gachon University, Seongnam 471-701, Korea

(Received October 14, 2013; Revised October 22, 2013; Accepted November 4, 2013)

**Abstract:** In this paper, we prepared Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin films by using co-evaporation method, and analyzed the properties of the thin films. During the thin film preparation process, we confirmed InGaSe<sub>2</sub> phase was formed at 400°C in first stage, and also confirmed the thin films showed the vacancy decrease. In second and third stage, we confirmed the density increase of crystalline structure at over 480°C and the formation of Cu(In<sub>0.7</sub>Ga<sub>0.3</sub>)Se<sub>2</sub> phase. As the result of SEM and XRD analysis of the films which were before and after heat-treated, we confirmed the disappearance of Cu<sub>2</sub>Se<sub>2</sub> and the formation of Cu(In<sub>0.7</sub>Ga<sub>0.3</sub>)Se<sub>2</sub> single phase after the heat-treatment, We, therefore, confirmed the heat-treatment did not affect the absorbency spectra of the thin films.

**Keywords:** Co-evaporation method, Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>, Vacancy, Absorbency spectra

#### 1. 서론

현재까지 태양전지 재료 중 결정질 실리콘 웨이퍼를 사용하는 벌크형 실리콘 태양전지는 높은 효율과 실리콘이 가지는 비유독성 및 재원이 풍부함으로써 현재 태양전지 시장의 80% 이상을 차지하고 있다. 그러나 태양전지의 단가의 50% 이상 차지하고 실리콘 기판 가격으로 인한 높은 단가와 대면적화가 어려운 단점이 있으므로 실리콘 태양전지의 재료와 기술 개발에 의한

가격 절감 효과의 한계성을 지니고 있으며 생산량은 많지만 수요가 많아 가격 하락을 기대하기 어렵다. 향후 성장성을 고려할 때 Cu(InGa)Se<sub>2</sub> (CIGS) 박막 태양전지의 가능성에 산업계가 주목하고 있다. CuInSe 박막 태양전지에 Ga를 첨가하여 높은 에너지 밴드갭 (~2.7 eV까지 범위를 넓힐 수 있음)을 가지는 Cu(In<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>)Se<sub>2</sub>를 제작할 수 있다 [1-3]. 흡수층의 에너지 밴드갭의 증가는 개방전압(Voc)을 증가시킨다.

즉 흡수층의 에너지 밴드갭의 최적화는 높은 변환 효율의 태양전지를 제작하는데 전제 조건이 된다. 그러므로 Cu(In<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>)Se<sub>2</sub>의 태양전지에서는 In 원자에 Ga를 첨가함으로써 밴드갭의 조절에 의한 태양전지 성능 향상에 직접적인 영향을 주고 있다. 게다가 작동 수명이 길며 직접천이형 밴드갭이며 높은 흡수계

a. Corresponding author: [jcpark@gachon.ac.kr](mailto:jcpark@gachon.ac.kr)

수 (1.4 eV 밴드갭에서  $10^5 \text{ cm}^{-1}$  이상임)를 지니고 있다. 그리고 수 마이크로미터의 박막으로 만들어도 충분한 광 흡수가 가능하고 재료의 소모를 줄일 수 있다. 또한 기상, 액상으로부터 다양한 방법으로 제작 가능하므로 많은 연구자들은 CIGS 막 형성 과정에서 완벽한 성장 과정과 제어가 가능한 것에 대해 연구를 하고 있다 [4-7]. CIGS 박막 제조법으로는 co-evaporation, electrodeposition, CVD, spray pyrolysis, sputtering + selenization, 등이 사용된다 [8]. 스퍼터링법은 증착 속도가 빠르고 저온에서도 대면적에 균일한 박막을 얻을 수 있어 상업적으로 가능한 공정이나  $\text{H}_2\text{Se}$ 는 대기압에서 가능하나 독성이 매우 강해 주의를 요한다. 10% 이상의 변환 효율은 co-evaporation을 이용한 3단계 공정법으로 출발물질로 4개 이상의 금속원소 또는 이원화합물을 이용하게 된다 [8]. 박막의 특성은 조성비 뿐만 아니라 온도, 증착 시간 등에 의해서 크게 변하기 때문에 정밀한 공정제어가 필수적이다. 고효율 박막 태양전지의 제조를 위해서는 각 단위별 박막의 공정 조건 확립이 필요하다 [9].

본 논문에서는 동시 진공증발법을 이용하여 박막을 형성하였으며 1단계에서 기판 온도를 변화시키고 2,3 단계에서는 동일한 기판 온도를 적용시켜 제작된 시편의 특성을 조사하여 우수한 흡수층의 제작 조건을 찾아 태양전지를 제작할 수 있는 기초 실험 단계를 하고자 한다. 제작된 시편들을 XRD, EDS, SEM 등을 사용하여 특성을 분석하였다.

**2. 실험 방법**

CIGS 박막은 동시 진공증발법 (co-evaporator)로 제조하였으며, 본 실험에 사용한 기판은 ITO가 200 nm 코팅된 투명전도성 유리로서, 초음파 세척기를 이용하여 아세톤, 에틸 알코올 순서로 10분 동안 세척한 후, 적외선 건조기에서 20분 정도 건조시킨 후 사용하였다. 1단계 (1<sup>st</sup>-stage)에서 Se는 160℃에서 증발시키고, Ga는 990℃에서 8분 유지시키고, 1,080℃로 상승시켜 12분 유지한 후 700℃로 낮추었다. 2단계 (2<sup>nd</sup>-stage)에서 Cu를 전류 60A로 2분 가열 후, 전류 90 A로 유지시키면서 증착시켰으며, Se는 1<sup>st</sup>-stage와 동일하게 처리하였다. 3단계 (3<sup>rd</sup>-stage)에서는 In을 전류 51 A로 유지하여 증착시켰으며 Se는 160℃에서 증착시켰고 Ga는 1,080℃에서 10분간 유지시켜 증착시켰다.

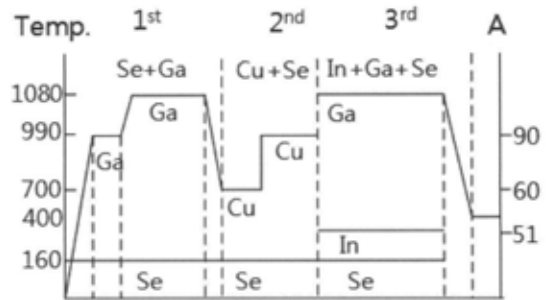


Fig. 1. Flow chart.

Selenizing은 400℃ 10분간 처리하였다. 제작된 시편의 박막 결정 특성 및 배향 특성을 알아보기 위해 X-ray diffractometer (target: Cu K $\alpha$ , power: 40 kV, 20 mA, 2  $\theta$ : 10°~90°)를 사용하였다.

그림 1은 시편 제작의 순서도를 나타냈다.

**3. 결과 및 고찰**

3단계 공정 중 1<sup>st</sup>-stage에서 In, Ga, Se를 증착시킬 때 기판 온도를 250℃, 300℃, 350℃, 400℃로 변화시키면서 제작한 막의 구조 특성에 대해 관찰하였다.

그림 2는 기판 온도를 변화 주었을 때의 표면을 SEM으로 관찰한 것으로써, 기판 온도가 증가할수록 입자가 조밀하고 기공 (vacancy)이 없으며 밀도가 큰 것으로 나타났다. 즉, 2<sup>nd</sup>-stage에서 Cu 첨가로 CIGS 박막에 큰 영향을 줄 것으로 기대된다.

표 1은 400℃에서의 EDS의 분석한 것으로 평균적으로 In/Ga의 원자 비율은 6.9로 측정되어 In이 Ga보다 원자가 많이 차지하는 것으로 알 수가 있어 1<sup>st</sup>-stage의 온도는 400℃로 정하는 것이 적당하다는 것을 알 수가 있었다.

Table 1. EDS of 400℃ sample.

	In(%)	Ga(%)	Se(%)
First point	35.04	5.14	59.82
Second point	36.23	5.06	58.71
Third point	39.16	5.80	55.76
Average	36.81	5.33	58.10

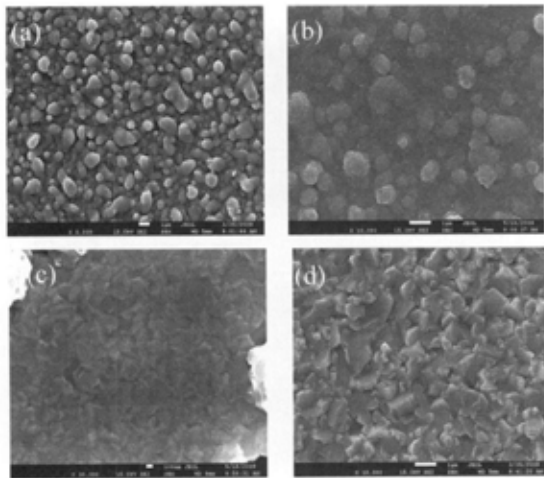


Fig. 2. SEM images of thin film at different substrate temperatures in first stage. (a) 250°C, (b) 300°C, (c) 350°C, (d) 400°C.

그림 3은 XRD를 측정한 것으로서 기판 온도가 250°C 일 때 기판 온도가 낮아서 Se 원소의 농도가 높아 In, Ga, Se의 반응을 저해하여 막의 구조가 나빠지는 것으로 예측된다. 즉, 기판 온도가 낮을 때 Se, In, Ga이 반응하기 어려운 것으로 관찰되었다. 300°C에서는 In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>상이 낮게 형성되었으며 온도가 낮을 때 일차적으로 In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>상이 형성되는 것을 알 수 가 있었다. 기판 온도가 350°C에서는 2θ가 25.6°일 때 InGaSe<sub>2</sub>상이 생겼으며 In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>도 나타났다. 이것은 CIGS 박막으로 황동광(chalcopyrite) 구조를 형성하기는 힘들 것으로 예측된다. 기판 온도가 400°C에서는 2θ가 27.5°일 때 InGaSe<sub>2</sub>상이 생기고 (In<sub>0.7</sub>Ga<sub>0.3</sub>)<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>(s)상이 생겼다. 반응 식은 식 (1)과 같다.



반응 과정 중에 In과 Ga, Se이 직접적으로 반응하여(In<sub>0.7</sub>Ga<sub>0.3</sub>)<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>(s)이 형성하기가 어렵다. 실질적으로 고온에서 Ga와 Se를 반응 시켜 Ga와 Se의 중간상을 생성한다. 이것은 GaSe 상의 형성 (-462.4 kJ/mol)은 In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>상 (-360 kJ/mol) 보다 낮아서 GaSe 상을 형성하는 데 많은 외부 에너지를 흡수해야 하기 때문이다. 동시에 In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 상과 GaSe 상의 확산 반응을 야기시키면 (In<sub>0.7</sub>Ga<sub>0.3</sub>)<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 상이 형성된다. 반응이 진행하면서 (In<sub>0.7</sub>Ga<sub>0.3</sub>)<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 상은 박막의 주성분이 되어 (In<sub>0.7</sub>Ga<sub>0.3</sub>)<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 상의 (112) 결정상을 따라 우수성을 장

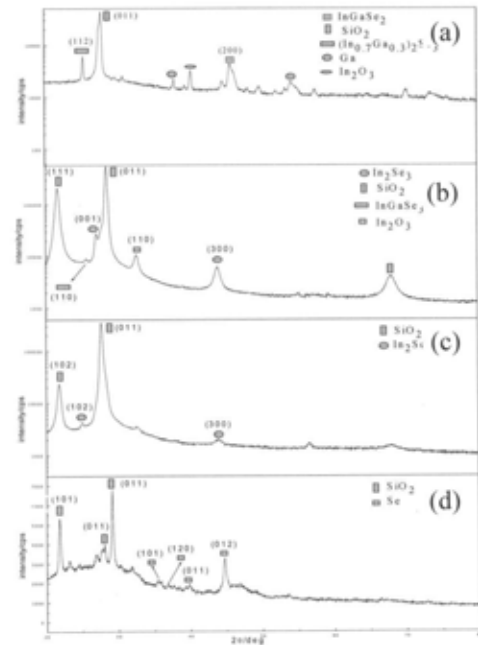


Fig. 3. XRD patterns of thin films with different substrate temperatures. (a) 400°C, (b) 350°C, (c) 300°C, (d) 250°C.

하게 선택하는 Cu(In<sub>0.7</sub>Ga<sub>0.3</sub>)<sub>2</sub>Se<sub>2</sub> 박막이 형성된다. 이렇게 보면 박막의 결정상 구조는 기판 온도에 아주 민감한 것을 알 수 있다. Se양이 충분할 때 In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 상은 아주 넓은 범위에 존재할 수 있다. 이것 또한 400°C의 고온에 In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 상이 존재한다는 것을 해석할 수 있다. 그래서 1st-stage에서는 기판 온도가 400°C가 가장 좋은 것이라고 확인할 수 있다.

그림 4는 2<sup>nd</sup>-stage와 3<sup>rd</sup>-stage에서 기판의 온도 변화에 따른 시편의 표면 사진이다. 온도가 증가할수록 결정 입자는 커지고 기공 (vacancy)이 많이 줄어들며 밀도가 증가되는 것으로 나타났으며 이것은 2<sup>nd</sup>-stage 반응 과정에서 Cu와 Se가 반응 식 (식 2)에 필요한 양에 도달할 때 Cu와 Se의 체적반응을 계속하면 식 (2)의 반응은 중지하고 Cu<sub>x</sub>Se는 액상으로 생성된다.



박막성장 과정에서 일정량을 초과하는 Cu가 Cu<sub>x</sub>Se 상으로 박막의 표면에 존재하고 액상 Cu<sub>x</sub>Se의 고온 소결 작용이 CIGS 결정체의 성장 속도를 빠르게 하므로

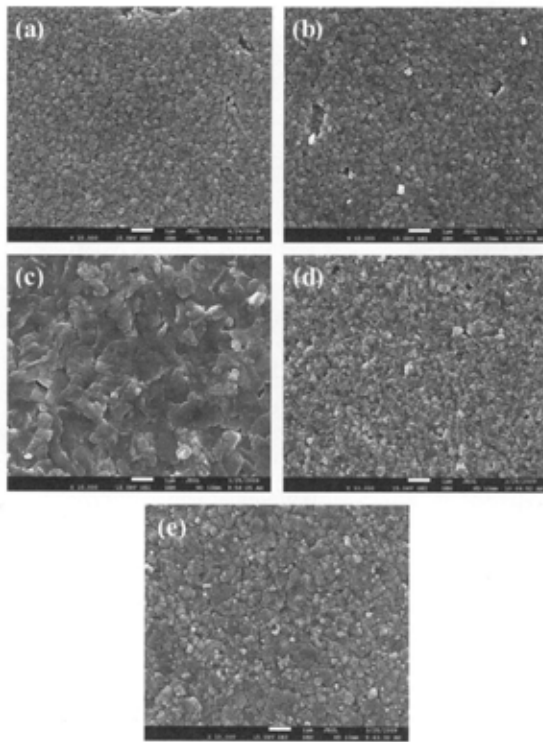


Fig. 4. SEM photographs of CIGS deposited at different substrate temperatures in second and third stages ( $\times 10,000$ ). (a) 400°C, (b) 430°C, (c) 460°C, (d) 480°C, (e) 500°C.

기판 온도가 480°C일 때 입자의 크기가 증가되고 결함이 나타나지 않았다. 500°C에서는 결정 구조가 큰 것이 많이 형성되었다. 이것은 성장 온도에 많이 의존한다는 것을 알 수가 있었다.

그림 5는 2, 3단계에서 기판 온도를 변화시켜 XRD를 분석한 것으로 기판 온도가 증가할수록 모든 CIGS 박막은 (112), (220), (312)와 같은 회절 곡선이 나타나 황동광 (chalcopyrite) 구조를 갖추고 있는 것으로 측정되었다. 기판 온도가 400°C일 때 필요한  $\text{Cu}(\text{In}_{0.7}\text{Ga}_{0.3})\text{Se}_2$ 상이 형성되지 않았고,  $\text{Cu}_2\text{Se}$ 상이 형성되었다 (JCPDS 35-1102). 이유는 저온에서 Cu원자의 운동 에너지가 낮아져서 Cu, In, Ga와 Se 각 원소 사이의 효과적인 확산을 막아서 CIGS상의 생성에 저해하기 때문이라고 할 수 있다. 그 밖에 (112), (220), (312)의 회절 곡선의 강도가 낮고, 반치폭 (full width half maximum, FWHM)이 넓어 (220)의 결정면이 가장 두드러진다, 이것은 저온 때 결정 밀도가 낮고, 결정 입자가 작다는 의미이므로 그림 4의 SEM 사진과

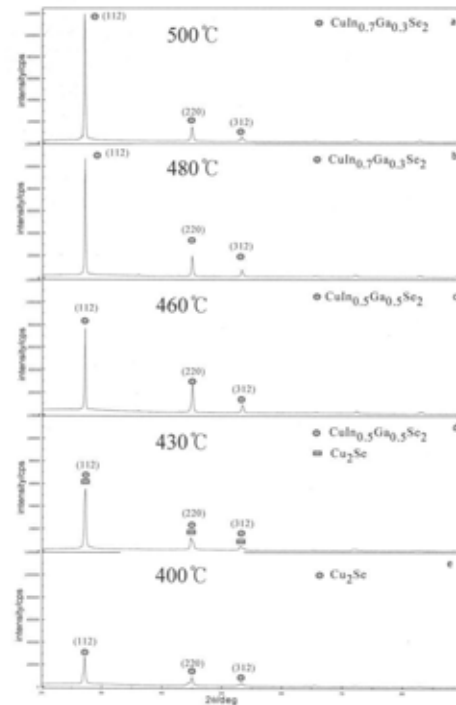


Fig. 5. XRD patterns of CIGS deposited at different substrate temperatures in second and third stages.

일치한다.

기판 온도가 430°C일 때, CIGS박막의 (112), (220), (312) 회절 곡선 강도가 커져 결정 밀도가 높아지고, 반치폭이 커졌다. 기판 온도가 480°C와 500°C일 때, 현저한 변화가 없고, 이 온도 범위에서  $\text{Cu}(\text{In}_{0.7}\text{Ga}_{0.3})\text{Se}_2$ 상이 형성되었다. 결정 입자가 커지고 결정 입자 사이가 더 조밀하게 결합하여 결정 밀도가 높아지고 박막에는 기공 (vacancy) 같은 결함이 없으며 결정 입자가 규칙적이고, 기둥 형상으로 나타났다. 기둥 형태의 결정 입자는 결정 면적을 줄이고, 횡방향의 결합을 줄여 태양 전지의 단락 전류와 개방회로 전압을 증가하여 전지의 효율을 향상시킬 수 있을 것으로 기대된다.

그림 6은 제작된 시편을 500°C, Se 분위기 하에서 1시간 동안 열처리한 CIGS 박막의 SEM 사진이다. 열처리 전은 결정체의 결정 입자 크기는 작으나 열처리 후의 결정체의 결정 입자는 증가되고, 시편 표면은 밀도가 향상되었다. 그러므로 열처리는 CIGS 박막을 만든 후 진행해야 할 중요한 요소라고 예측할 수 있다.

그림 7은 기판 온도가 460°C일 때 CIGS 박막의 열처리 전·후 XRD 그림이다. 그림 7에서 보여주듯이

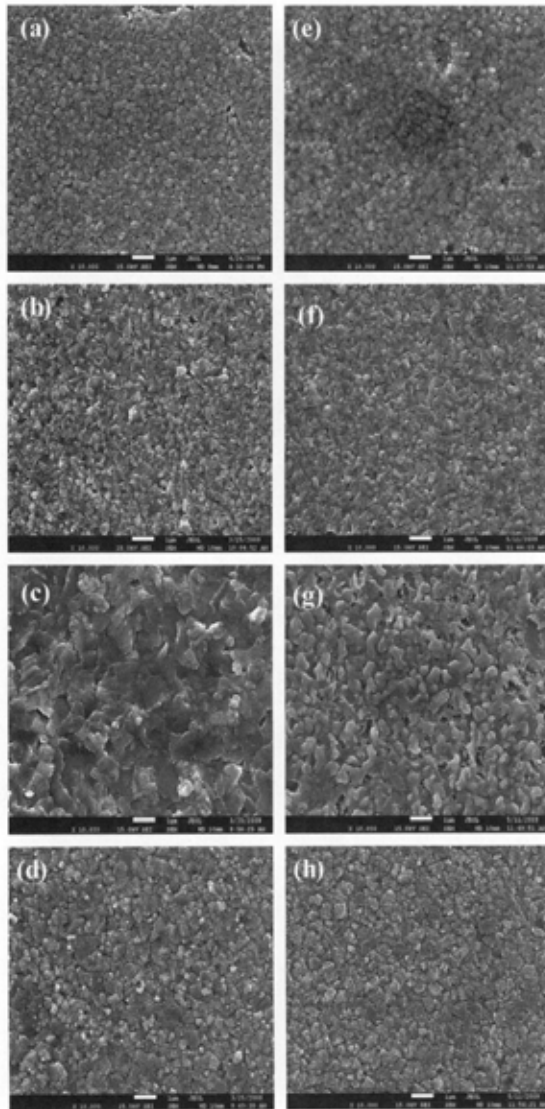


Fig. 6. SEM photographs of CIGS films deposited at different substrate temperatures. (a: 430°C, b: 460°C, c: 480°C, d: 500°C, before annealing, e, f, g, h: after annealing).

열처리로 인하여  $Cu_xSe$ 상이 제거되고  $Cu(In_{0.7}Ga_{0.3})Se_2$  단일상으로 구성되었다.

열처리 전의 (110), (220), (312) 피크의 2θ 각도가 변화 없이 그대로 (22.9°, 44.6°, 52.9°) 나타났으며, 500°C Se 분위기에서 열처리 후에도 그 위치가 변하지 않았으며 피크의 강도는 증가되었다. 이 결과와 SEM 사진을 결합하여 비교 분석 결과 CIGS 박막의 입자가 크고, 밀도가 증가되는 것으로 관찰되었다.

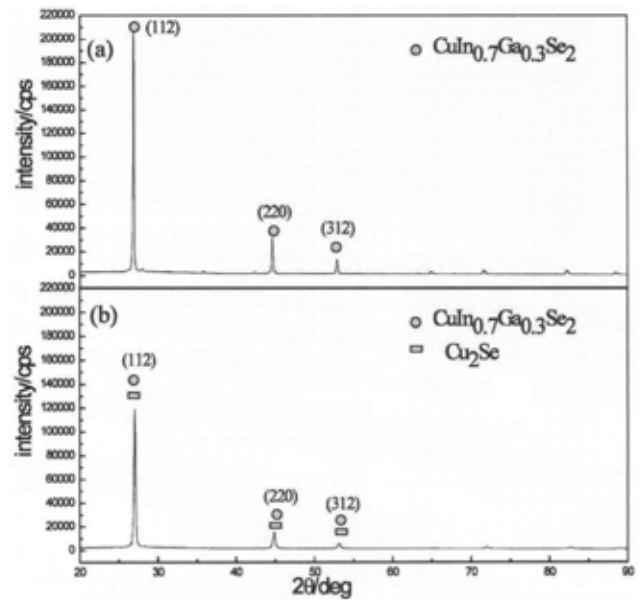


Fig. 7. XRD pattern of before-after annealing. (a) after annealing, (b) before annealing.

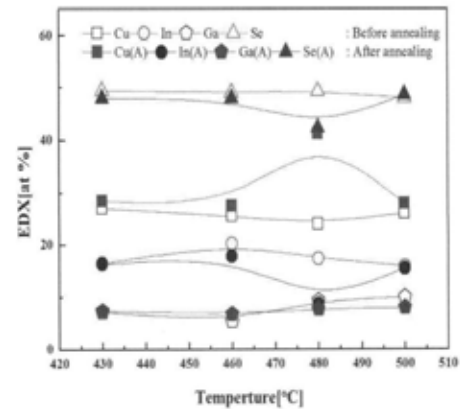


Fig. 8. EDX at temperature change.

그림 8은 열처리 전·후의 시편을 EDS 분석한 결과를 나타냈다. 열처리 후, Cu, In, Ga, Se 네 가지 요소는 모두 감소 변화가 다르게 나타났다. Ga/(In+Ga) 비율이 0.3일 때 P형 반도체의 전도성과 태양전지의 성능을 증가하는데 유리하다. 기판 온도가 480°C에서 제작된 시편을 열처리하였을 때, In의 함량이 많이 줄었다. 열처리 과정에서 계속 증발되는 In은 Se 분위기 하에서 실시함으로써 많이 감소시킬 수가 있었다.

#### 4. 결 론

본 논문은 동시 진공증발법으로 Cu(InGa)Se<sub>2</sub> 박막을 제작하였으며 각 단계별로 제작된 시편의 표면 및 특성을 분석하였다.

1. 1단계에서 기판 온도가 400℃일 때 InGaSe<sub>2</sub>상이 형성되었으며 기공이 많이 발생되지 않았다.

2. 2단계, 3단계에서는 기판 온도가 480℃ 이상일 때 결정 입자 크기가 커졌으며 Cu(In<sub>0.7</sub>Ga<sub>0.3</sub>)Se<sub>2</sub> 상이 형성되었다.

3. 기판 온도가 460℃에서 제작된 시편을 500℃, Se 분위기 하에서 1시간 동안 열처리한 시편과 열처리하지 않은 시편의 XRD 분석 결과, 열처리 후에는 Cu<sub>2</sub>Se상이 없어지고 Cu(In<sub>0.7</sub>Ga<sub>0.3</sub>)Se<sub>2</sub> 단일상으로 구성되었다.

4. 열처리 전·후의 결정 입자의 크기를 비교해본 결과 열처리 후의 시편의 결정 입자는 증가되고 시편 표면의 밀도가 향상되는 것을 알 수가 있었다.

5. 열처리 전·후의 시편을 EDS 분석한 결과, 열처리 후, Cu, In, Ga, Se, 네 가지 요소는 모두 감소 변화가 다르게 나타났으며 In이 많은 변화를 가져와서 기공이 많이 발생된 것을 알 수가 있었다.

#### 감사의 글

본 논문은 2013년도 가천대학교 연구비 (GCU-2013-R331)를 지원받았음.

#### REFERENCES

- [1] H. Monig, R. Caballero, C. A. Kaufmann, T. L. Schmidt, M. Ch. Lux-Steiner, and S. Sadewasser, *Sol. Energ. Mater. & Sol. Cel.*, **95**, 1537 (2011).
- [2] L. Gutay, C. Lienau, and G. H. Bauer, *Appl. Phys. Lett.*, **97** (2010).
- [3] D. A. Ras, M. A. Contrersa, R. Noufi, and H. W. Schock, *Thin Solid Films*, **517**, 2218 (2009).
- [4] M. Chandramohan, *Mater. Sci. and Eng.*, in press (2010).
- [5] A. S. Kindyak, V. V. Kindyak, Y. Vud, *Semicon-ducors*, **30**, 882 (1997).
- [6] J. F. Guillemoles, L. Kronik, D. Cahen, U. Rau, A. Jasenek, and H. W. Schock, *J. Phys. Chem.*, **B104**, 4849 (2000).
- [7] P. Guha, S. N. Kundu, S. Chaudhuri, and A. K. Pal, *Mater. Chem. and Phys.*, **74**, 192 (2002).
- [8] K. Ramanathan, G. Teeter, J. C. Keane, and R. Noufi, *Thin Solid Film*, **480**, 499 (2005).
- [9] E. Wallin, T. Jarmar, U. Malm, M. Edoff, and L. Stolt, *Thin Solid Films, Artilcel in Press*, **4** (2011).