
동시진공증발법을 이용한 Cu(In,Ga)Se_2 박막 제작에 관한 연구

박정철* · 추순남**

A study on Cu(In,Ga)Se_2 thin film fabrication using co-evaporation

Park Jung-Cheul* · Chu Soon-Nam**

이논문은 2012년 가천대학교 교내연구비 지원에 의한 결과임(GCU-2012-R164)

요 약

동시진공증발법(co-evaporation)으로 Cu(In,Ga)Se_2 박막을 제작하는 논문으로서 1단계(1st-stage)에서 기판온도(substrate temperature)가 400℃에서 In_2Se_3 상(In_2Se_3 phase)이 존재하였으며 2,3단계(2nd-stage, 3rd-stage)에서 기판온도 변화에 따른 흡수 스펙트럼(absorbency spectrum)은 차이가 크지 않다. 이것은 박막의 두께가 전부 1μm 이상이므로 흡수 스펙트럼(absorbency spectrum)은 거의 차이가 없다. 2,3단계에서 기판온도 변화에 따른 SEM과 XRD를 분석한 결과, 기판온도가 증가할수록 결정구조(crystal structure)의 밀도(density)가 증가하고 기공(vacancy)이 감소하며 480℃, 500℃에서 $\text{Cu(In}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{)Se}_2$ 상(μm)이 형성되었다.

ABSTRACT

This research is based on fabricating Cu(In,Ga)Se_2 thin-film by co-evaporation method. On 1st - stage, In_2Se_3 phase appeared when the substrate temperature reached to 400C, however, there was small effect between the substrate temperature and absorbency spectrum on 2nd, 3rd - stage because the average thickness of the thin-film was 1 μm or higher. SEM and XRD was measured on 2nd and 3rd stage and it showed as the substrate temperature increases, the density of the crystal structure increased with the decreament of the vacancy. Furthermore, the formation of $\text{Cu(In}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{)Se}_2$ phase showed at 480C and 500C.

키워드

동시진공증발법, Cu(In,Ga)Se_2 박막, 기판온도, In_2Se_3 상

Key word

co-evaporation method, Cu(In,Ga)Se_2 thin-film, In_2Se_3 phase, substrate temperature

* 정회원 : 가천대학교 전자공학과(교신저자, jcpark@gachon.ac.kr)

접수일자 : 2012. 05. 02

** 정회원 : 가천대학교 전기공학과

심사완료일자 : 2012. 06. 05

I. 서 론

태양전지의 산업을 주도한 것은 단결정 실리콘 태양 전지였다. 실리콘 태양전지는 실용화 단계의 주종을 이루고 있으며 꾸준한 기술 개발에 의해 단가절감과 효율 향상을 이루고 있다. 그러나 실리콘 태양전지의 재료와 기술개발에 의한 가격 절감 효과의 한계성을 지니고 있으며 생산량은 많지만 수요가 많아 가격 하락을 기대하기 어렵다. 그러므로 원재료 절감, 제조공정의 단가 절감에 의해 박막태양전지 시장이 급증하고 있다. 그러므로 향후 성장성을 고려할 때 Cu(InGa)Se_2 (CIGS) 박막 태양전지의 가능성에 산업계가 주목하고 있다. 그 이유는 CdTe 태양전지 보다 에너지 변환효율이 높고 결정형 태양전지에 비해 재료의 사용량이 적으므로 경제성이 크다는 장점 때문이다.

또한 Cu(InGa)Se_2 는 실험실에서 19% 이상의 고효율을 나타냈다. CuInSe_2 (CIS)는 기본적으로 Cu, In 및 Se 으로 이루어진 황동광(chalcopyrite) 구조를 갖는다.[1] CuInSe 박막 태양전지에 Ga를 첨가하여 높은 에너지 밴드갭($\sim 2.7\text{eV}$ 까지 범위를 넓힐 수 있음)을 가지는 $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ 를 제작할 수 있다[2,3,4]. 흡수층의 에너지 밴드갭의 증가는 개방전압(open circuit voltage : Voc)을 증가시킨다. 즉 흡수층의 에너지 밴드갭의 최적화는 높은 변환효율의 태양전지를 제작하는데 전제 조건이 된다. 그러므로 $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ 의 태양전지에서는 In 원자에 Ga를 첨가하므로써 밴드갭의 조절에 의한 태양전지 성능향상에 직접적인 영향을 주고 있다. 게다가 작동수명이 길며 직접천이형 밴드갭이며 높은 흡수계수($>10^5\text{cm}^{-1}$ 1.4eV bandgap에서)를 가지고 있고, 수 마이크로미터의 박막으로 만들어도 충분한 광흡수가 가능하고 재료의 소모를 줄일 수 있으며 기상, 액상 으로부터 다양한 방법으로 제작 가능하므로 많은 연구자들은 CIGS 막 형성과정에서 완벽한 성장과정과 제어가 가능한 것에 대해 연구를 하고 있다[5,6,7,8]. CIGS 박막제조법으로는 co-evaporation, electrodeposition, CVD, spray pyrolysis, sputtering+selenization, 등이 사용된다[9].

스퍼터링법은 증착속도가 빠르고 저온에서도 대면 적에 균일한 박막을 얻을 수 있어 상업적으로 가능한 공정이나 H_2Se 는 대기압에서 가능하나 독성이 매우 강해

주의를 요한다. 10% 이상의 변환효율은 co-evaporation 을 이용한 3단계 공정법으로 출발물질로 4개이상의 금속원소 또는 이원화합물을 이용하게 된다.[9] 박막의 특성은 조성비뿐만 아니라 온도, 증착시간 등에 의해서 크게 변하기 때문에 정밀한 공정제어가 필수적이다. 고효율 박막 태양전지의 제조를 위해서는 각 단위별 박막의 공정조건 확립이 필요하다.[10]

본 논문에서는 동시진공증발법을 이용하여 박막을 형성하였으며 각 단계별로 기판온도를 변화시켜 시편의 특성을 조사하여 우수한 흡수층의 제작 조건을 찾아 태양전지를 제작할 수 있는 기초실험단계를 하고자 한다. 제작된 시편들을 XRD, EDS, SEM등을 사용하여 특성을 분석하였다.

II. 실험방법

CIGS 박막은 동시진공증발법(co-evaporator)로 제조하였으며, 본 실험에 사용한 기판은 ITO가 200 nm 코팅된 투명전도성 유리로서, 초음파 세척기를 이용하여 아세톤, 에틸알코올 순서로 10분 동안 세척한 후, 적외선 건조기에서 20분 정도 건조시킨 후 사용하였다. 1단계(1st-stage)에서 Se는 160℃에서 증발시키고, Ga는 990℃에서 8분 유지시키고 1080℃로 상승시켜 12분 유지한 후 700℃로 낮추었다. 2단계(2nd-stage)에서 Cu를 60A로 2분 가열 후, 90A로 유지시키면서 증착시켰으며, Se는 1st-stage와 동일하게 처리하였다. 3단계(3rd-stage)에서는 In을 51A로 유지하여 증착시켰으며 Se는 160℃에서 증착시켰고 Ga는 1080℃에서 10분간 유지시켜 증착시켰다. Selenizing은 400℃ 10분간 처리하였다.

제작된 시편의 박막 결정특성 및 배향특성을 알아보기 위해 X-Ray Diffractometer(target: Cu K α , power: 40kV, 20mA, 2 θ : 10°~90°)를 사용하였다. 또한 흡수계수를 측정하기 위하여 자외선 가시광선 분광기(UV-Visible Spectrophotometer)를 이용하여 기판에 수직 방향으로 광을 입사시켜 측정하였다. 이때 파장범위는 250~1000 nm로 하였다.

III. 결과 및 고찰

3단계 공정 중 1st-stage에서 In,Ga,Se를 증착시킬 때 기판온도를 250℃,300℃,350℃,400℃로 변화시키면서 제작한 막의 구조특성에 대해 관찰하였다. 그림 1은 기판온도를 변화 주었을 때의 표면을 SEM으로 관찰한 것으로써, 기판온도가 증가할수록 입자가 조밀하고 기공(vacancy)이 없으며 밀도가 큰 것으로 나타났다. 즉, 2nd-stage에서 Cu 첨가로 CIGS 박막에 큰 영향을 줄 것으로 기대된다.

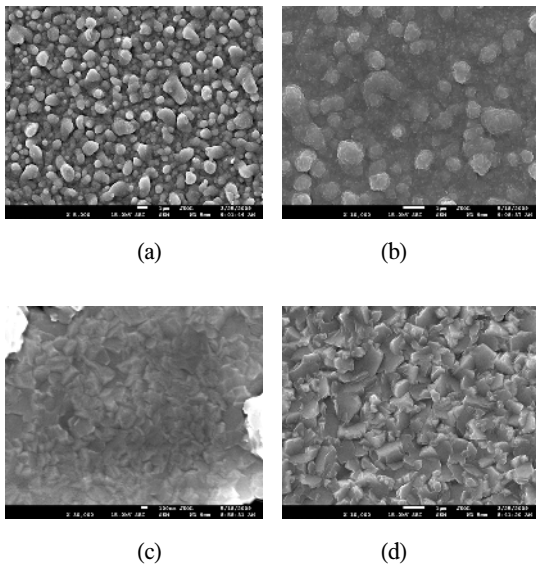


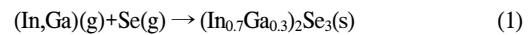
그림 1. 1단계에서 기판온도변화에 대한 박막의 SEM 사진 (a) 250℃ (b) 300℃ (c) 350℃ (d) 400℃
Fig. 1 SEM images of thin film at different substrate temperatures in first stage
(a) 250℃ (b) 300℃ (c) 350℃ (d) 400℃

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

표 1. 1단계에서 EDS (at 400℃)
Table. 1 EDS dates of 1st-stage(at 400℃)

		In	Ga	Se
First Point	Atomic atio(%)	35.04	5.14	59.82
	Quality atio(%)	44.19	3.94	51.87
Second Point	Atomic atio(%)	36.23	5.06	58.71
	Quality atio(%)	45.47	3.86	50.67
Third Point	Atomic atio(%)	39.16	5.80	55.76
	Quality atio(%)	50.54	4.16	45.29
Average	Atomic atio(%)	36.81	5.33	58.10
	Quality atio(%)	46.73	3.97	49.28

그림 2는 XRD를 측정한 것으로써 기판온도가 250℃일 때 기판온도가 낮아서 Se원소의 농도가 높아 In, Ga, Se의 반응을 저해하여 막의 구조가 나빠지는 것으로 예측된다. 즉, 기판온도가 낮을 때 Se, In, Ga이 반응하기 어려운 것으로 관찰되었다. 300℃에서는 In₂Se₃상이 낮게 형성되었으며 온도가 낮을 때 일차적으로 In₂Se₃상이 형성되는 것을 알 수가 있었다. 기판온도가 350℃에서는 2θ가 25.6°일 때 InGaSe₃상이 생겼으며 In₂Se₃, In₂O₃도 나타났다. 이것은 CIGS 박막으로 황동광(chalcopyrite) 구조를 형성하기는 힘들 것으로 예측된다. 기판온도가 400℃에서는 2θ가 27.5°일 때 InGaSe₂상이 생기고 (In_{0.7}Ga_{0.3})₂Se₃(s)상이 생겼다. 반응식은 식(1)과 같다.



반응 과정 중에 In과 Ga, Se이 직접적으로 반응하여 (In_{0.7}Ga_{0.3})₂Se₃(s)이 형성하기가 어렵다. 실질적으로 고온에서 Ga와 Se를 반응시켜 Ga와 Se의 중간상을 생성한다. 이것은 GaSe 상의 형성(-462.4kJ/mol)은 In₂Se₃상(-360kJ/mol)보다 낮아서 GaSe 상을 형성하는 데 많은 외부 에너지를 흡수해야 하기 때문이다.

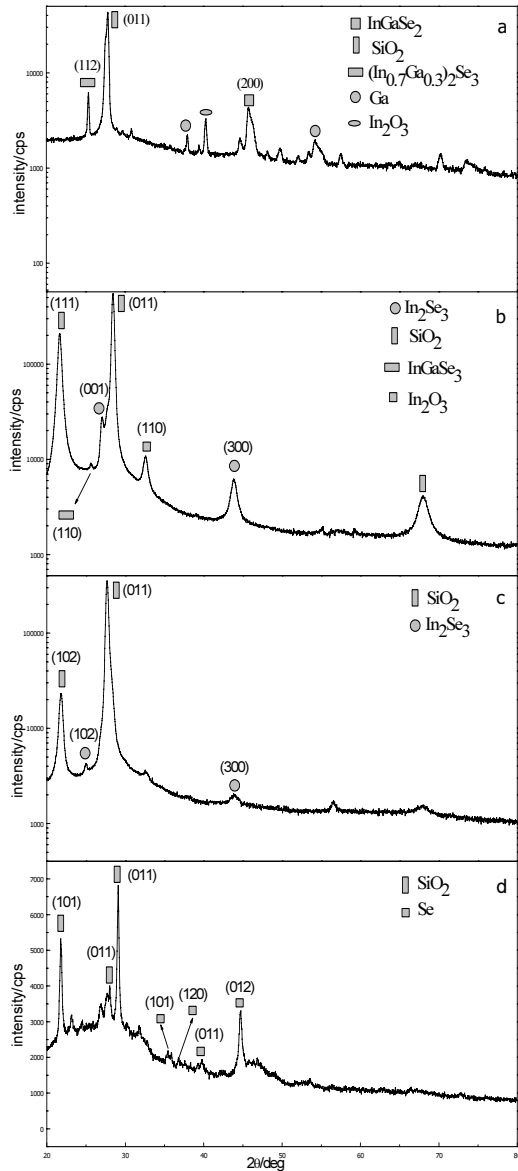


그림 2. 온도변화에 따른 박막의 XRD 패턴
(a) 400°C (b) 350°C (c) 300°C (d) 250°C
Fig. 2 XRD patterns of thin films with different temperatures. (a) 400°C (b) 350°C (c) 300°C (d) 250°C

동시에 In_2Se_3 상과 GaSe 상의 확산 반응을 야기시키면 $(\text{In}_{0.7}\text{Ga}_{0.3})_2\text{Se}_3$ 상이 형성된다. 반응이 진행하면서 $(\text{In}_{0.7}\text{Ga}_{0.3})_2\text{Se}_3$ 상은 박막의 주성분이 되어 $(\text{In}_{0.7}\text{Ga}_{0.3})_2\text{Se}_3$

상의 (112) 결정상을 따라 우수성을 강하게 선택하는 $\text{Cu}(\text{In}_{0.7}\text{Ga}_{0.3})_2\text{Se}_2$ 박막이 형성된다. 이렇게 보면 박막의 결정상 구조는 기판 온도에 아주 민감한 것을 알 수 있다. Se양이 충분할 때 In_2Se_3 상은 아주 넓은 범위에 존재할 수 있다. 이것 또한 400°C의 고온에 In_2Se_3 상이 존재한다는 것을 해석할 수 있다. 그래서 1st-stage에서는 기판 온도가 400°C가 가장 좋은 것이라고 확인할 수 있다.

그림3은 2nd-stage와 3rd-stage에서 기판의 온도변화에 따른 시편의 표면사진이다.

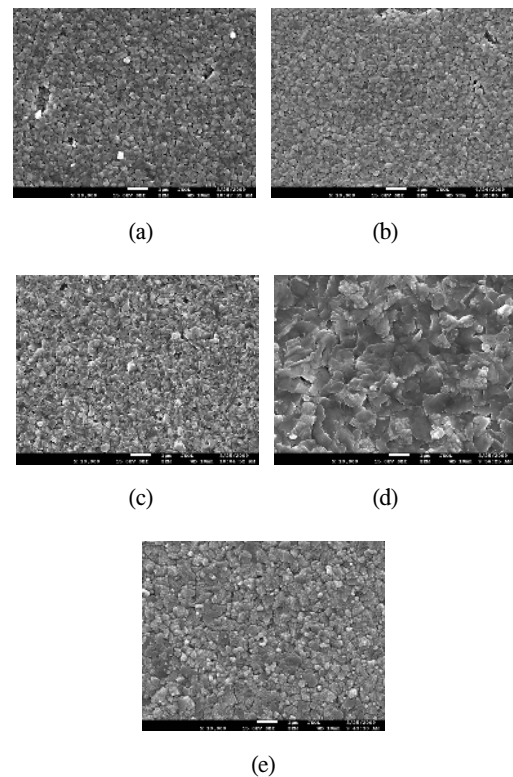


그림 3. 2,3단계에서 기판온도변화에 따른 CIGS 막의 SEM 사진
(a) 400°C (b) 430°C (c) 460°C (d) 480°C (e) 500°C
Fig. 3 SEM photographs of CIGS deposited at different substrate temperatures in second and third stages (a) 400°C (b) 430°C (c) 460°C (d) 480°C (e) 500°C

온도가 증가할수록 결정입자는 커지고 기공(vacancy)이 많이 줄어들며 밀도가 증가되는 것으로 나타났으며 이것은 2nd-stage 반응과정에서 Cu와 Se가 반응식(식2)

에 필요한 양에 도달할 때 Cu 와 Se 의 체적반응을 계속 하면 식(2)의 반응은 중지하고 Cu_xSe 는 액상으로 생성 된다.



박막성장 과정에서 일정량을 초과하는 Cu 가 Cu_xSe 상으로 박막의 표면에 존재하고 액상 Cu_xSe 의 고온 소결 작용이 CIGS 결정체의 성장속도를 빠르게 하므로 기판 온도가 480°C 일 때 입자의 크기가 증가되고 결함이 나타나지 않았다. 500°C 에서는 결정구조가 큰 것이 많이 형성되었다. 이것은 성장온도에 많이 의존한다는 것을 알 수가 있었다.

그림 4는 2, 3단계에서 기판온도를 변화시켜 XRD를 분석한 것으로 기판온도가 증가할수록 모든 CIGS 박막은 (112), (220), (312)와 같은 회절 곡선이 나타나 황동광(chalcopyrite) 구조를 갖추고 있는 것으로 측정되었다. 기판 온도가 400°C 일 때 필요한 $\text{Cu(In}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{)Se}_2$ 상이 형성되지 않았고 Cu_2Se 상이 형성되었다. 이유는 저온에서 Cu 원자의 운동 에너지가 낮아져서 Cu , In , Ga 와 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(FWHM:full width half maximum)이 넓어 (220)의 결정면이 가장 두드러진다, 이것은 저온 때 결정 밀도가 낮고, 결정 입자가 작다는 의미이므로 그림 3의 SEM사진과 일치한다. 기판온도가 430°C 일때, CIGS박막의 (112), (220), (312) 회절 곡선 강도가 커져 결정밀도가 높아지고, 반치폭이 커졌다. 기판온도가 480°C 와 500°C 일 때 현저한 변화가 없고 이 온도 범위에서 $\text{Cu(In}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{)Se}_2$ 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 결정면적을 줄이고 횡방향의 결합을 줄여 태양 전지의 단락 전류와 개방 회로 전압을 증가하여 전지의 효율을 향상 시킬 수 있을 것으로 기대된다.

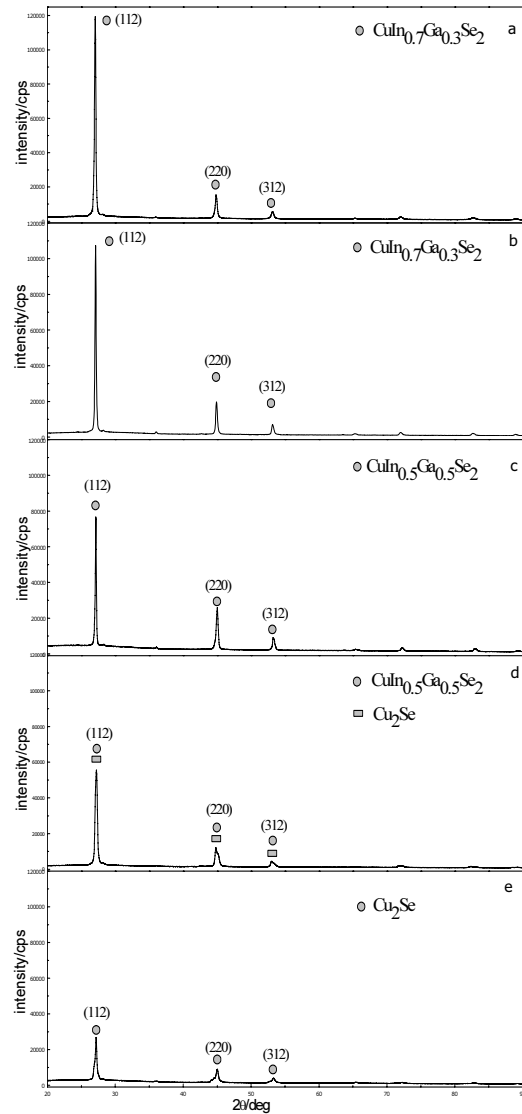
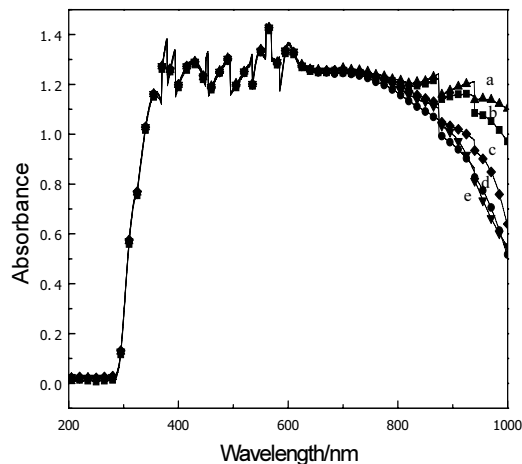


그림 4. 2,3단계에서 CIGS박막의 XRD 패턴
(a) 500°C (b) 480°C (c) 460°C (d) 430°C (e) 400°C
Fig. 4 XRD patterns of CIGS thin films with second and third stages temperatures
(a) 500°C (b) 480°C (c) 460°C (d) 430°C (e) 400°C

그림 5는 CIGS 박막의 흡수 스펙트럼이다. 기판온도 변화에 따른 가시광선에 대한 흡수 지수의 차이가 크지 않았으며, $200\sim 800\text{nm}$ 파장 범위 내에서 흡수 지수의 변화가 크지 않고 모두 1.2를 초과했다. $800\sim 1000\text{nm}$ 범위

내에서는 박막 흡수 지수가 모두 감소하였다. 흡수 지수의 결정적인 인자는 박막의 두께이다. 두께가 일정한 한계를 초과하면 거의 100% 흡수될 수 있다. 기판 온도가 400℃~500℃에서의 박막 두께는 1μm 이상이므로 흡수지수는 거의 차이가 없는 것이다.



(a-400℃, b-430℃, c-460℃, d-480℃, e-500℃)
그림 5. 기판온도변화에 대한 CIGS막의 흡수스펙트럼

Fig. 5 Absorbency spectrum of CIGS films deposited at different substrate temperatures.

IV. 결 론

본 논문은 동시진공증발법으로 각 단계별로 특성을 조사하여 아래와 같은 결론을 얻었다.

1. 3단계 공정 중 1단계에서 기판온도가 400℃에서 In_2Se_3 상이 존재하여 가장 좋은 기판온도를 확인하였다.
2. 2, 3단계에서 기판온도 변화에 따른 가시광선에 대한 흡수 지수는 박막의 두께가 전부 1μm 이상이므로 차이가 크지 않았다.
3. 2, 3단계에서 기판온도 변화에 따른 SEM과 XRD를 분석한 결과, 기판온도가 증가할수록 결정구조의 밀도가 증가하고 기공(vacancy)이 감소하며 480℃, 500℃에서 $\text{Cu}(\text{In}_{0.7}\text{Ga}_{0.3})\text{Se}_2$ 상이 형성했다.

동시진공증발법으로 $\text{Cu}(\text{In}_{0.7}\text{Ga}_{0.3})\text{Se}_2$ 박막을 제작할 때 위 결과를 태양전지 제작에 활용할 수 있을 것으로 기대된다.

참고문헌

- [1] 박정철, 추순남, “기판온도에 따른 CuInSe_2 박막의 특성” 한국전기전자재료학회, 23호, 11권, p911, 2010
- [2] H.Monig, R.Caballero, C.A.Kaufmann, T.L.Schmidt, M.Ch. Lux-Steiner, S.Sadewasser, “Nanoscale investigations of the electronic surface properties of $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ thin film by scanning tunneling spectroscopy”, Solar Energy Materials & Solar cells, Vol.95, pp.1537-1543, 2011
- [3] L.Gutay, C.Lienau, G.H.Bauer, “Subgrain size inhomogeneities in the luminescence spectra of thin film chalcopyrites”, Appl.Phys.Lett. p.97, 2010
- [4] D.A.Ras, M.A.Contreras, R.Noufi, H.W. Schock, “Impact of the Se evaporation rate in the microstructure and texture of $\text{Cu}(\text{In,Se})\text{Se}_2$ thin films for solar cells”, Thin Solid Films. Vol.517, pp.2218-2221, 2009s
- [5] M.Chandramohan, “Experimental and theoretical investigations of structural and optical properties of CIGS thin films”, Materials Science and Engineering, in press, 2010
- [6] A.S.Kindyak, V.V.Kindyak, Y.V.ud, “The valence band structure in chalcopyrite $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ films”, semiconductor, Vol 30, No 9, pp.882-885, 1997
- [7] J.F.Guillemoles, L.Kronik, D.Cahen, U.Rau, A. Jasenek, H.W.Schock, “Stability Issues of $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Based Solar Cells”, J.Phys. Chem. B Vol.104, pp.4849-4864, 2000
- [8] P.Guha, S.N.Kundu, S.Chaudhuri, and A.K.Pal, “Electron transport processes in $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ films prepared by four source co-evaporation technique”, Materials Chemistry and Physics, Vol.74, pp.192-200, 2002

- [9] K.Ramanathan, G. Teeter, J.C.Keane, R.Noufi,
"Properties of high-efficiency CuInGaSe_2 thin film
solar cells", Thin Solid Films Vol 480, No481,
pp.499-502, 2005
- [10] E.Wallin, T.Jarmar, U.Malm, M.Edoff, L.Stolt.
"Influence of the average Se-to-metal overpressure
during co-evaporation of $\text{Cu(In}_x\text{Ga}_{1-x})\text{Se}_2$ ", Thin Solid
Films, Ariticel in Press, 4, 2011

저자소개



추순남(Soon-Nam Chu)

1980년 명지대학교 전자공학과
학사

1984년 명지대학교 전자공학과
석사

2000년 경원대학교 전기전자공학부 (공학박사)

2007년 ~ 현재 : 경원대학교 전기공학과 교수

※ 관심분야 : 반도체, 광전소자



박정철(Jung-Cheul Park)

1983년 명지대학교 전자공학과
학사

1892년 명지대학교 전자공학과
석사

2000년 명지대학교 전자공학과 공학박사

2007년 ~ 현재 : 경원대학교 전자공학과 교수

※ 관심분야 : 반도체, 광전소자