

급속열처리장치 승온 조건에 따른 CIGS 박막 태양전지 특성 연구

(Characteristics of CIGS Thin Film Photovoltaic Cells with a Change of Rising-Temperature Time in Rapid Thermal Processing)

정용민* · 박찬일 · 조금배**

(Yong-Min Jeong · Chan-Il Park · Geum-Bae Cho)

Abstract

Cu(In,Ga)Se₂ (CIGS) thin films were annealed on molybdenum / sodalime glass substrates of 300×300mm² by rapid thermal processing (RTP) with 2-step rising-temperature times in N₂ ambient. Morphological property, structural characteristics and chemical composition of the precursor of CIGS thin films were influenced directly with a change of 1st-step rising-temperature time in RTP whereas there is no significant difference with the different 2nd-step rising-temperature time (final crystallization temperature). The shorter 1st-step rising-temperature time in RTP obtained the higher photovoltaic cell efficiency from 7.469% to 8.479% even though the ideal composition in CIGS thin films could not be accomplished in this study.

Key Words : CIGS, Rapid Thermal Processing, Selenization, Sputtering

1. 서 론

Cu(In,Ga)Se₂(CIGS) 박막은 차세대 박막 태양전지의 광흡수층으로 다른 태양전지 재료와 비교하여 광흡수율이 높고(>10⁵cm⁻¹) 대형화가 용이하며[1-3], 장시간 전기화학적으로 안정하고 결함에 대한 내성이

강하고 유독성 물질을 사용하지 않으며, 갈륨(Ga)과 인듐(In)의 조성비 조절을 통하여 밴드갭 에너지를 조절할 수 있는 등의 장점이 있기 때문에 현재 많은 기업과 연구기관에서 활발한 연구와 시제품 제작이 진행되고 있다[4-5]. 하지만 CIGS 박막 제조과정의 경우 온도 균일도, 전구체 물질의 상호 확산 거동 및 조성제어, Na 도핑(doping) 방법 및 제어 방법 등에 많은 어려움을 겪고 있다[6-9]. 특히 CIGS 박막의 열처리 공정에 있어서 전기로(electrical furnace) 방식이 아닌 급속열처리공정(rapid thermal processing, RTP)의 경우 빠른 공정 시간에 열에너지의 균일한 공급이 가능하여 차세대 박막 태양전지 공정에서의 적용이 유력한 반면에 열처리 시간이 짧기 때문에 4원소계 화합물인 CIGS 박막의 경우 구리(Cu), 인듐, 갈륨, 셀레늄

* 주저자 : 금호전기 종합기술원 선임연구원
** 교신저자 : 조선대학교 전기공학과 교수
* Main author : Senior Researcher, Advanced Institute of Technology, Kumho Electric, Inc.
** Corresponding author : Professor, Department of Electrical Engineering, Chosun University
Tel : 062-230-7031, Fax : 062-230-7020
E-mail : gbcho@chosun.ac.kr
접수일자 : 2013년 2월 1일
1차심사 : 2013년 2월 8일
심사완료 : 2013년 3월 4일

(Se)의 각 원소간 상호 확산을 정확하게 조절하는데에 어려움이 있다는 단점이 있다. 따라서 CIGS 박막 태양전지 광흡수층의 급속열처리공정의 최적 조건 확보가 시급한 시점이다. 본 연구에서는 급속열처리장치 공정 조건 중 열처리 과정의 승온 속도 변화를 통하여 CIGS 박막 특성 및 갈륨의 확산거동을 연구하고, 이에 따른 CIGS 광흡수층의 전기적·광학적 특성을 조사하여 CIGS 박막의 최적 급속열처리공정 조건을 확보하고자 한다.

2. 실험

본 연구에서는 300nm 두께의 몰리브덴(Mo)/소다 라임유리(sodalime glass) 기판(300×300mm²) 위에 DC 마그네트론 스퍼터링(DC-magnetron sputtering) 공정을 이용하여 CuGa(target Ga : 24wt%)층과 인듐 층을 반복하여 3회씩 650nm 증착하고, 진공증착장치(thermal evaporator)를 이용하여 셀레늄을 900nm 증착하여 전구체를 형성하였다. 형성된 전구체는 그림 1과 같이 유리커버를 사용한 급속열처리장치(온도균일도 ±1.5°C, 챔버규격 800×800×250mm³, 최대진공도 5.0×10⁻³Torr, 최대승온속도 1°C/sec)를 이용하여 질소(N₂) 분위기, 공정압력 600Torr 및 25°C 초기 조건에서 2단계 승온 방법으로 열처리하여 CIGS 광흡수층을 제작하였다. 이때 그림 2와 같이 1 단계 승온 시간을 400초, 700초, 1200초로 각각 다르게 하여 광흡수층을 제작하고 X선회절분석기(XRD), X선형광분석기(XRF), 전계효과주사전자현미경(FE-SEM)을 이용하여 재료적 물성을 분석하였다. 기존 선행 연구를 통해서 210°C 상에서 초기 2차상 형성 및 1차 상변화가 일어나므로 이 온도까지 승온 시의 속도 변화에 따른 셀렌화 영향을 조사하고자 하였다.

CIGS 태양전지의 전기적·광학적 특성을 조사하기 위하여 그림 1과 같이 박막 태양전지 셀(cell)을 형성하였다. 황화카드뮴(CdS) 버퍼층은 화학적용액성장법(chemical bath deposition, CBD)으로 약 60nm를 증착하였다. DC 마그네트론 스퍼터링 방법을 이용하여 진성(intrinsic) 산화아연(ZnO)을 50nm 증착 하였으며, RF 마그네트론 스퍼터링(RF-magnetron sputtering)

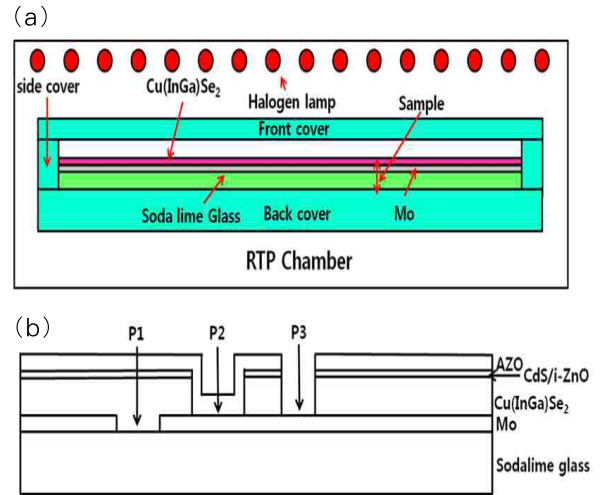
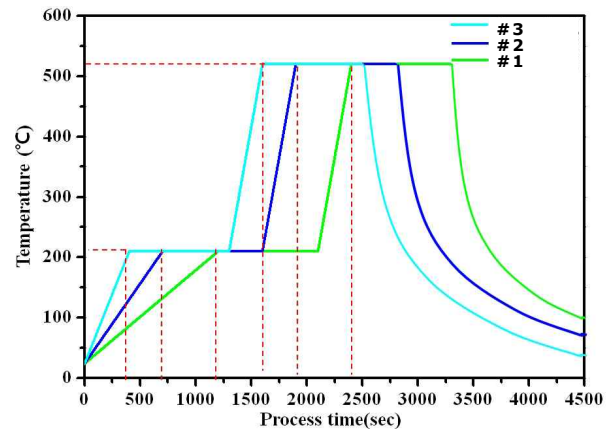


그림 1. (a) 급속열처리장치 및 (b) 스택구조 박막태양전지 개략도

Fig. 1. (a) Schematic diagrams of the sample cover in the rapid thermal process and (b) thin films stacked structure with module interconnect structure



공정 조건	1단계			2단계		
	유지 온도 (°C)	승온 시간 (sec)	유지 시간 (sec)	유지 온도 (°C)	승온 시간 (sec)	유지 시간 (sec)
#1	210	1200	900	520	300	900
#2	210	700	900	520	300	900
#3	210	400	900	520	300	900

그림 2. CIGS 박막의 급속열처리공정 조건
Fig. 2. Processing parameters for CIGS thin films in RTP

공정으로 전면 AZO(Al : 2.5wt% doped ZnO) 투명전극층을 형성하였다. 스크라이버(scriber)를 이용하여 레이저 스크라이브(P1), 기계적 스크라이브(P2 및 P3)를 각각 형성하였다. 제작된 태양전지 특성은 광기전력특성(photovoltaic parameters)과 외부양자효율(external quantum efficiency, EQE)의 측정을 통해 조사하였다. 솔라시뮬레이터(WPSS-1.5x1.2H-50x4, AM 1.5G, IEC-60904-9, Class A)를 사용하여, 측정범위 0.28cm², 측정온도 25°C, 측정과장 300~1300nm 조건에서 50Uw/cm² 강도(intensity)로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

CIGS 박막의 열처리 시 온도 구간 선정과 승온 속도 조절은 박막의 결정성(crystallinity) 및 형상제어, 휘발물질인 셀레늄 제어에 중요한 공정 조건이다. 그림 3은 열처리 공정을 진행하기 전 및 급속열처리장치를 이용하여 열처리 공정을 수행한 후 시료의 단면과 표면을 측정한 전계효과과주사전자현미경 사진이다. 열처리 전과 열처리 후를 각각 그림 3 (a)~(b) 및 그림 3 (c)~(h)에 나타내었다. 급속열처리공정 결과 1단계 승온 시간에 따라서 표면과 단면 형상에 많은 차이가 나타나는 것을 확인할 수 있다. 공정조건 #1(1단계 승온 시간 : 1,200초)처럼 승온 시간을 느리게 수행한 그림 3 (c)~(d)에서는 결정이 2μm 정도로 거대하게 커지고 결정립이 관찰되지 않는 것으로 나타났다. 공정조건 #2(1단계 승온 시간 : 700초)의 경우 그림 3 (e)~(f)와 같이 #1과 비교하여 결정 크기가 작으며 결정립 형성이 비교적 잘 형성 되는 것으로 분석 되었다. 하지만 공정조건 #3(1단계 승온 시간 : 400초)의 그림 3 (g)~(h)와 비교하여 표면 거칠기(surface roughness)가 거친 것으로 확인되었다. 공정조건 #3의 경우 결정 크기와 결정립 형성이 공정조건 #1 및 #2와 비교하여 균일하게 형성되며 표면 거칠기 또한 상대적으로 균일한 것으로 분석되었다. 이와 같은 현상은 승온 시간이 느릴 경우 셀레늄이 휘발되기 전 CuGa/In 층으로 많은 확산이 이루어지고 저온구간에서 형성되는 2차상(InSe, CuSe 등)이 과도하게 형성되기 때문으로 판단 된다.

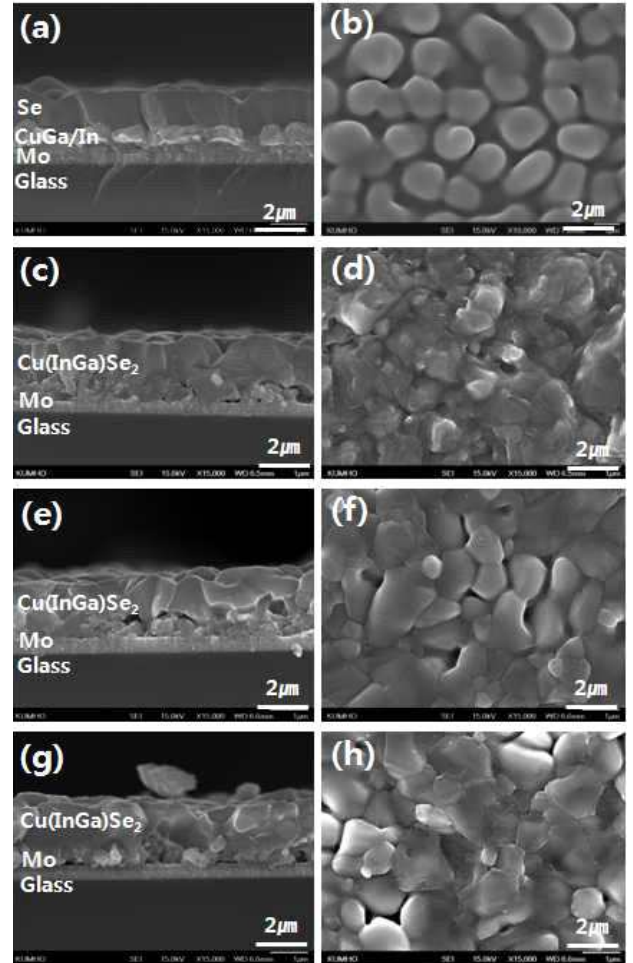


그림 3. 열처리 공정 이전 및 급속열처리공정 조건 변화에 따른 CIGS 박막의 단면 및 표면 FE-SEM 사진 : (a)-(b) 열처리 전, (c)-(d) 공정조건 #1, (e)-(f) 공정조건 #2, (g)-(h) 공정조건 #3
 Fig. 3. Cross-section and top view FE-SEM images of the CIGS thin films (a)-(b) before and after rapid annealing process with the different process conditions of (c)-(d) #1, (e)-(f) #2 and (g)-(h) #3 as Fig. 2

표 1은 급속열처리 전·후의 시료를 각각 X선형광분석기를 이용하여 조성을 측정한 결과이다. 측정 결과 본 실험에서는 열처리 시 유리커버를 이용함으로써 셀레늄 박막 층을 얇게 증착하여도 셀레늄 함량이 50% 이상 확보가 될 수 있도록 하였다. 열처리 시 유리커버를 이용할 경우 셀레늄이 챔버 내부로 휘발되어 지는데 이때 유리커버 내부에만 셀렌화(selenization) 분위

기를 형성하게 하고 챔버로 많은 양의 기화된 셀레늄이 빠져나가는 것을 방지함으로써 분위기 형성에 도움을 준다. 그 결과 열처리 전 후의 셀레늄 함량의 변화가 상대적으로 적은 것으로 나타났으며 승온 시간이 느릴 경우 약 1%로 적게 되고 속도가 빠르면 셀레늄 휘발이 2% 이상 이루어지는 것을 확인할 수 있다. 이 원인은 1단계 승온 시 셀레늄이 CuGa/In 층으로 확산 되는 시간이 다르고 승온 시간이 빠를 경우 상대적으로 휘발되는 양이 많아지기 때문이다. CuGa/In 조성비 역시 열처리 전에는 0.99지만 승온 시간을 조절하여 셀레늄의 휘발량을 조절함에 따라 조성비가 0.93까지 작아져 이상적인 α -CIGS 조성에 근접하게 조절되는 것으로 분석되었다[10].

표 1. CIGS 박막의 급속열처리과정 1단계 승온 시간에 따른 X선 형광분석
Table 1. XRF results of the CIGS thin films at the different rising-temperature times in the 1st step RTP

공정 조건	Cu (At%)	In (At%)	Ga (At%)	Se (At%)
전구체	22.826	16.641	6.207	54.325
#1	23.141	16.666	7.007	53.186
#2	23.074	16.288	7.637	53.001
#3	23.118	17.321	7.494	52.069

그림 4 (a)는 CIGS 박막의 열처리 전·후의 시료를 X선회절분석기 2 θ 스캐닝(입사각 : 7°) 방법을 이용하여 결정성을 분석한 결과이다. 측정결과 급속열처리 된 #1, #2, #3은 열처리 전의 전구체 물질에서는 존재하지 않았던 (112) 우선배향으로 나타나는 양질의 α -CIGS 상만이 존재를 하는 것으로 분석 되었다[11]. 이와 같은 α -CIGS 박막에서 열처리 시 갈륨의 확산 정도를 확인할 수 있는 방법은 두 가지가 있다. 첫 번째는 X선회절분석기를 이용한 결정성 분석에서 (112) 피크의 넓이나 갈라짐 정도를 조사하여 갈륨 함량이 높을수록 고각에서 피크가 존재하므로 이를 분석·확인하는 것이고, 두 번째로는 단면 이미지 분석 시 물리 브레넝 근처의 CIGS 결정 크기와 최상층 CIGS 결정 크기의 차이를 조사하여 갈륨의 농도가 높을수록 결

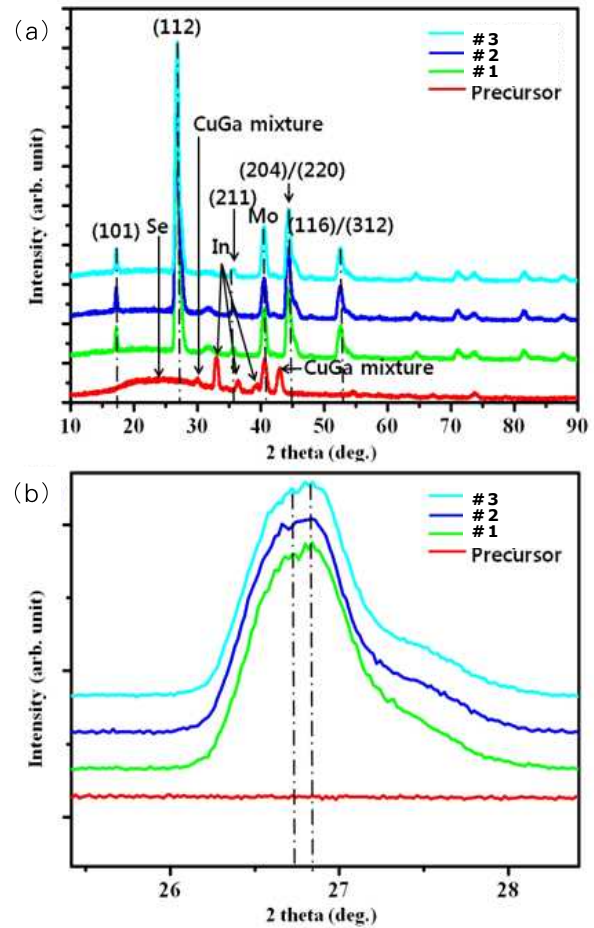


그림 4. CIGS 박막의 급속열처리과정 1단계 승온 시간에 따른 (a) X선 회절 패턴 및 (b) (112) 배향
Fig. 4. XRD results of the CIGS thin films of (a) XRD patterns and (b) magnified view of (112) planes at the different rising-temperature times in the 1st step RTP

정의 크기가 작아지는 것을 통해 구분이 가능하다 [12-14]. 그림 4 (b)와 같이 1단계의 승온 시간이 1,200 초(#1)로 느린 경우 (112) 피크가 두 개의 피크로 갈라지고 두 층으로 갈라진 현상이 나타난다. 이러한 현상은 열처리 시 승온 속도가 느리게 되면 인듐의 확산 속도보다 갈륨의 확산 속도가 느리기 때문에 발생하게 되어 결국 갈륨 분포가 균일하지 않게 형성되기 때문이다. 하지만 승온 속도가 빠른 #3 경우 (112) 피크의 갈라짐 현상이 줄어들게 되고 그림 3 (g)에서와 같이 결정 크기의 차이가 많이 줄어든 것을 확인할 수

있다. 따라서 1단계의 승온 속도가 빠를수록 갈륨의 확산이 원활해져서 양질의 α-CIGS 박막 제작이 가능해짐을 확인할 수 있다.

그림 5는 급속열처리공정의 승온 시간 조건을 달리 하여 수행한 각각의 시료들에 CdS/i-ZnO/AZO 층을 동일한 공정을 적용하여 형성한 뒤에 외부양자효율을 측정 한 결과이다. 측정 결과 1단계 승온 시간을 빠르게 수행한 시료일수록 장파장 영역의 양자효율(quantum efficiency)이 높아지는 것으로 분석 되었다. 장파장 영역의 경우 CIGS 광흡수층 밴드갭(band gap)이 커질수록 양자효율이 높아지는데, 갈륨 비율이 높은 경우 밴드갭이 커지는 경향이 나타난다[15-16]. 따라서 #1 및 #2 공정조건에 비해 1단계 승온 속도가 빠른 #3 공정조건이 CIGS 표면까지 갈륨 확산이 가장 많이 이루어지게 됨으로써 양자효율이 높아지고 그림 3의 전계효과구조사전자현미경 사진 및 그림 4의 X선회절분석 결과와도 일치하는 것으로 확인되었다.

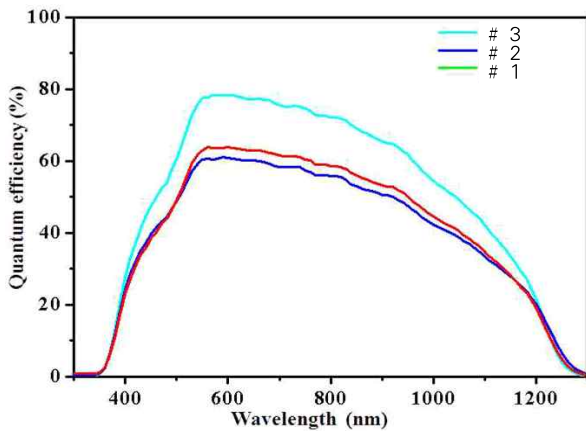


그림 5. CIGS 박막 태양전지의 급속열처리공정 1단계 승온 시간에 따른 외부양자효율(EQE)
Fig. 5. EQE of the CIGS solar cell devices at the different rising-temperature times in the 1st step RTP

표 2는 급속열처리공정의 승온 시간 조건을 달리 하여 수행한 각각의 시료들에 대하여 광기전 특성(photovoltaic parameters)을 조사한 결과이다. 본 연구에서의 최대 셀 효율(cell efficiency)은 #3 공정조건에서 8.5%를 기록하였다. 또한 1단계 승온 속도가 빠

를수록 갈륨 분포의 영향으로 CIGS 광흡수층의 밴드갭이 커지게 되고, 따라서 개방회로전압(V_{oc}) 값이 20.42mV에서 22.95mV로 증가 되는 것을 확인할 수 있게 된다[13]. 동일한 이유로 셀 효율 또한 약 1% 증가될 수 있음을 검증하였다.

표 2. CIGS 박막 태양전지의 급속열처리공정 1단계 승온 시간에 따른 광기전 특성

Table 2. Photovoltaic parameters of the CIGS solar cells at the different rising-temperature times in the 1st step RTP

공정 조건	I_{sc} (mA)	V_{oc} (mV)	FF (%)	Eff (%)
#1	61.24	20.42	54.02	7.4
#2	60.22	20.48	57.84	7.5
#3	58.24	22.59	57.20	8.5

4. 결 론

본 연구에서는 급속열처리공정을 적용한 CIGS 박막 태양전지의 광흡수층 열처리 공정 시 승온 속도에 따른 광흡수층의 특성을 조사 및 분석하였다. 분석 결과 급속열처리공정을 이용한 열처리 시 1단계 승온 시간을 짧게 할수록 결정 크기와 형상 제어를 용이하게 하고, 갈륨의 확산이 용이하게 되어 CIGS 태양전지 성능 향상에 유리한 것으로 분석되었다. 또한 급속열처리공정 적용 시 유리 커버를 이용함으로써 휘발성 물질인 셀레늄을 얇게 증착하였음에도 CIGS 박막 내의 조성비 확보가 가능하다는 것을 입증하였다. 본 연구에서는 이상적인 Cu/InGa 조성비(0.91) 및 셀레늄 함량(50%)에는 다소 미치지 못하였으나 후속 연구를 통하여 조성이 더욱 정확히 제어될 시에 향상된 CIGS 태양전지 성능을 발휘할 수 있을 것으로 사료되며, 본 연구의 결과는 후속 연구에 중요한 자료로 활용될 수 있을 것으로 판단된다.

감사의 글

본 연구는 교육과학기술부와 한국연구재단의 지역혁신인력 양성사업으로 수행된 연구결과임.

References

- [1] M. Kemell, M. Ritala, M. Leskela, Thin film deposition methods for CuInSe₂ solar cells, Crit. Rev. Solid State Mater. Sci. 30 (1) 2005.
- [2] I. Repins, M. A. Contreras, B. Egaas, C. Dehart, J. Scharf, C. L. Perkins, B. To, R. Noufi, 19.9%-efficient ZnO/CdS/CuInGaSe₂ solar cell with 81.2% fill factor, Prog. Photovolt: Res. Appl. 16 (3) 2008.
- [3] P. Jackson, D. Hariskos, E. Lotter, S. Paetel, R. Wuerz, R. Menner, W. Wischmann, M. Powalla, New world record efficiency for Cu(In,Ga)Se₂ thin-film solar cells beyond 20%, Prog. Photovolt. Res. Appl. 19 (7) 2011.
- [4] B. T. Jheng, P. T. Liu, M. C. Wu, H. P. D. Shieh, A non-selenization technology by co-sputtering deposition for solar cell applications, Opt. Lett. 37 (13) 2012.
- [5] Y. C. Lin, J. H. Ke, C. C. Chen, Effect of deposition conditions on the characterization of Cu(In,Ga)Se₂ precursor films by sputtering process, Appl. Mech. Mater. 189 (2012) 2012.
- [6] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, Solar cell efficiency tables (version 37), Prog. Photovolt: Res. Appl. 19 (1) 2011.
- [7] S. Seike, K. Shiosaki, M. Kuremoto, H. Komaki, K. Matsubara, H. Shibata, S. Ishizuka, A. Yamada, S. Niki, Development of high-efficiency CIGS integrated submodules using in-line deposition technology, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 95 (1) 2011.
- [8] J. H. Yun, K. H. Kim, M. S. Kim, B. T. Ahn, S. J. Ahn, J. C. Lee, K. H. Yoon, Fabrication of CIGS solar cells with a Na-doped Mo layer on a Na-free substrate, Thin Solid Films 515 (15) 2007.
- [9] K. Decock, J. Lauwaert, M. Burgelman, Characterization of graded CIGS solar cells, Energy Procedia 2 (1) 2010.
- [10] H. K. Song, S. G. Kim, H. J. Kim, S. K. Kim, K. W. Kang, J. C. Lee, K. H. Yoon, Preparation of CuIn_{1-x}Ga_xSe₂ thin films by sputtering and selenization process, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 75 (1-2) 2003.
- [11] W. W. Lam, I. Shih, Crystal growth of CuGa_{1-x}In_xSe₂ by horizontal bridgman method, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 50 (1-4) 1998.
- [12] R. Caballero, C. Guillen, Comparative studies between Cu-Ga-Se and Cu-In-Se thin film systems, Thin Solid Films 403-404 2002.
- [13] R. N. Bhattacharya, W. Batchelor, J. E. Granata, F. Hasoon, H. Wiesner, K. Ramanathan, J. Keane, R. N. Noufi, CuIn_{1-x}Ga_xSe₂-based photovoltaic cells from electrodeposited and chemical bath deposited precursors, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 55 (1-2) 1998.
- [14] R. Caballero, C. A. Kaufmann, T. Eisenbarth, M. Cancela, R. Hesse, T. Unold, A. Eicke, R. Klenk, H. W. Schock, The influence of Na on low temperature growth of CIGS thin film solar cells on polyimide substrates, Thin Solid Films 517 (7) 2009.
- [15] S. H. Han, F. S. Hasoon, J. W. Pankow, A. M. Hermann, D. H. Levi, Effect of Cu deficiency on the optical bowing of chalcopyrite CuIn_{1-x}Ga_xSe₂, Appl. Phys. Lett. 87 (15) 2005.
- [16] G. Voorwinden, R. Kniese, M. Powalla, In-line Cu(In,Ga)Se₂ co-evaporation processes with graded band gaps on large substrates, Thin Solid Films 431-432 2003.

◇ 저자소개 ◇



정용민 (鄭龍玟)

1983년 10월 30일생. 부산대학교 대학원 나노융합기술학과 졸업(석사). 현재 금호전기 종합기술원 선임연구원.



박찬일 (朴燦鎰)

1975년 12월 23일생. 2003년 조선대학교 교육대학원 졸업(석사). 현재 조선대학교 대학원 전기공학과 박사과정 수료.



조금배 (曹錦培)

1954년 1월 18일생. 1995년 건국대학교 대학원 전기공학과 졸업(박사). 1998~1999년 미국 Oregon State University 교환 방문교수. 현재 조선대학교 전기공학과 교수.