

제작조건에 따른 $CuInSe_2$ 3원 화합물 박막의 제작과 분석에 관한 연구

양현훈, 김영준, 소순열, 정운조, 박계춘, 이진, 정해덕

A Study on the Properties and Fabrication of $CuInSe_2$ Ternary Compound Thin Film with Preparation Condition States

Hyeon-Hun Yang, Young-Jun Kim, soon-Youl So, Woon-Jo Jeong, Gye-Choon Park,
Jin Lee, Hae-Deok Chung

Key words : $CuInSe_2$ (박막태양전지), Ternary compound(3원화합물), thin film(박막)

Abstract : 태양전지는 태양광에너지를 바로 전기에너지로 전환시키는 소자이다. 과거에 많이 연구되던 고품질의 단결정 소자는 높은 에너지 변환효율을 가지고 있으나, 가격 경쟁력이 크게 떨어져 일반화되지 못하였다. 최근에는 다결정 태양전지의 응용 가능성에 대한 연구가 활발히 진행되어 오고 있다. 이중 $CuInSe_2$ 는 여러 가지 좋은 물성을 가지고 있어서, 저가의 고효율 태양전지를 위한 광흡수층 재료로 가장 주목받고 있다.

$CuInSe_2$ 화합물 박막을 제조하기 위해 단위원소를 sputtering법 과 Evaporation법을 사용하여 증착하고 전기로에서 열처리 공정을 사용하여 single-phase 화합물 $CuInSe_2$ 박막을 얻고자 하였다.

Nomenclature

T_A : Annealing Temperature [°C]
 T_S : substrate Temperature [°C]
 ΔS : Non-stoichiometry

subscrip

BECO : Boeing Electric Company
SERI : Solar Energy Research Institute
NREL : National Renewable Energy Laboratory
SEL : Stacked Elemental Layer

1. 서론

Cu-III-VI계 태양전지의 세계 개발현황을 표 1에 나타내었는데 아직까지는 $CuInSe_2$ 를 기초로 한 태양전지가 최고의 효율을 얻고 있다.⁽¹⁻⁴⁾

미국은 Cu-III-VI계 화합물 중에서도 유일하게 $CuInSe_2$ 를 기초로 한 태양전지만 연구하고 있는데⁽⁵⁾ Maine 대학과 Bell Labs에서 고효율 태양전지의 가능성이 처음 확인된 후 1986년 BECO(Boeing Electric Company), SERI(Solar Energy Research Institute)와 IEC(Institute of Energy Conversion)등에서 동시 증착법으로 제작하여 $CuInSe_2$ 박막의 태양전지에서 12.4 [%]의 효율을 얻었고⁽⁶⁻⁸⁾ 현재 NREL은 더욱 효율을

높이기 위해 $CuGaIn(S, Se)_2$ 5원 화합물까지 각 구성원소의 보다 정밀한 조절과 그에 따른 분석을 적극적으로 추진하고 있으며, 2002년에 들어와서 Cu-III-VI계 3원 화합물들의 탠덤 적층에도 관심을 기울이기 시작했다. 한편 유럽은 독일의 Stuttgart 대학을 중심으로 12개 연구소가 공동으로 참여하고 있는 EURODIS팀이 주관하여 $CuInSe_2$ 를 기초로 한 태양전지 뿐 만 아니라 그동안 Cu-III-VI계 3원 화합물 전

-
- 1) 목포대학교
E-mail : koreayhh@mokpo.ac.kr
Tel : (061)450-2460 Fax : (061)450-6285
 - 2) 목포대학교
E-mail : yhung@mail.dongac.ac.kr
Tel : (061)470-1740 Fax : (061)472-8770
 - 3) 목포대학교
E-mail : syso@mokpo.ac.kr
Tel : (061)450-2462 Fax : (061)450-6285
 - 4) 목포대학교
E-mail : jwjhnl@empal.com
Tel : (061)450-2460 Fax : (061)450-6285
 - 5) 목포대학교
E-mail : pgccgp@mokpo.ac.kr
Tel : (061)450-2464 Fax : (061)450-6285
 - 6) 목포대학교
E-mail : JinLee@mokpo.ac.kr
Tel : (061)450-2752 Fax : (061)450-6471
 - 7) 목포대학교
E-mail : hd461212@hotmail.com
Tel : (061)450-2464 Fax : (061)450-6285

체를 기초로 한 태양전지에 집중적으로 투자 개발하고 있다.⁹⁾ 일본은 21세기 전후에서 실리콘 원료 부족을 예견함으로써 3원 또는 다원 화합물 반도체의 연구가 활발히 이루어지고 있는 나라로서 마쓰시다 전기에서 CuInGaSe₂ 4원 화합물박막의 제조기법을 개발하였고 특히 Makoto Konagai¹⁰⁾ 등의 연구진을 중심으로 Zn를 첨가함으로써 5원 화합물로 보다 효율을 높이고자 하는 연구가 이루어지고 있다. 그러나 탠덤형 구조는 비정질 실리콘의 경우에 시도되고 있으며,¹¹⁾ Cu-III-VI계 3원 화합물의 탠덤형에 대한 연구는 거의 이루어지지 않고 있다. 본 실험에서는 4원 또는 5원 화합물의 제조보다는 훨씬 단순한 공정으로서가 제조가능하며, 구성성분 조절이 용이한 SEL법으로 만든 Cu-III-VI계 3원 화합물 반도체 박막만을 이용하여, 각 단위 접합층에서 태양광의 넓은 파장 영역에 걸친 스펙트럼을 유효하게 흡수하여 22[%] 이상의 고효율을 얻을 수 있는 Cu-III-VI계 탠덤형 태양전지를 위한 선행기술 개발로서 n-type의 CuInSe₂ 화합물 박막을 제작하는데 목적이 있다.

Table 1. Cu-III-VI based solar cell and module development statue.⁽¹⁻⁴⁾

종류	재료	효율 [%]	면적 [cm ²]	발표기관
태양 전지	Cu(In,Ga)Se ₂	18.8	0.432	미국 NREL
	Cu(In,Ga)Se ₂	17.6	0.38	EUROCIS
	Cu(In,Ga)Se ₂	18.5	0.96	일본 Matsushita
모듈	Cu(In,Ga)Se ₂	12.1	3,651	미국Siemens Solar
	Cu(In,Ga)Se ₂	7.7	3,100	미국 EPV
	Cu(In,Ga)(S,Se) ₂	14.1	50.2	일본 Showa Shell
	Cu(In,Ga)Se ₂	13.9	90.6	유럽 IPE, ZSW

2. 실험

본 실험에서는 CuInSe₂ 3원 화합물 박막을 제조하기 위해 각 단위원소를 Sputtering 법과 Evaporation법을 사용하여 증착하고 전기로에서 열처리 공정을 사용하여 Single-phase 화합물 박막을 얻고자 하였다. 이를 위한 여러 가지 증착인자와 열처리 조건을 다양하게 변화시키고 구조적, 전기적 특성 측정을 통하여 최적의 공정변수를 도출하였다.

실험에서 순차적으로 증착되어지는 물질은 Cu, In, Se인데, 이들 중 Cu와 In은 보다 뛰어난 기관과의 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 미치게 되는 기판온도를 50[°C]간격으로 100~300[°C]까지 변화시켰다. 사용된 Cu와 In Target은

순도 4N(99.99)의 미국 Cerac사 제품이였다. 이때 원하지 않는 조건에서 스퍼터 되는 것을 방지하기 위해 기관과 타겟 사이에 서터를 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 토론

스퍼터링법에 의해 박막을 증착하는 방법은 세 가지 종류가 있는데, 즉 Cu, In, Se의 세 가지 타겟을 사용하는 방법과 Cu₂Se, In₂Se₃의 두 가지 타겟을 사용하는 방법, 그리고 CuInSe₂ 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 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 Se는 Thermal Evaporation으로 증착하였다.

3.1 DC/RF Power에 따른 증착률과 미세구조

스퍼터링 수율이나 증착률은 이온 에너지에 따라 변화하게 되는데, 그 이온 에너지는 인가된 가속 전압으로 조절할 수 있다. Cu는 높은 전기전도도와 열전도도로 인하여 DC Power를 사용한 Sputter에서도 뛰어난 안정성을 유지하면서 성막이 가능하였다. 반면 In은 DC Power에서는 스퍼터율이 떨어지고 안정성 면에서도 문제점을 가지고 있어 RF Power를 사용해서 스퍼터하였다.

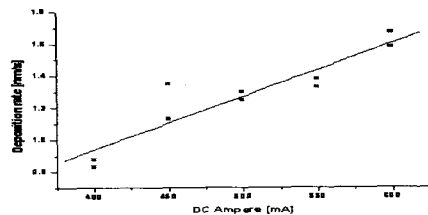


Fig. 1 Deposition rate by DC power.

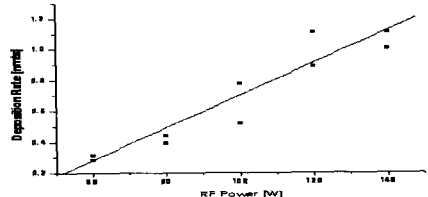


Fig. 2 Deposition rate by RF power.

Cu의 증착률을 조사하기 위해 DC Power를 400~600[mA]의⁽¹²⁾ 범위로 변화시키면서 형성된

박막의 두께와 표면 형상을 SEM과 Surface Profile Meter로 측정하였다. 그 결과를 그림 1에 나타냈으며, 그림에 나타난 것과 같이 DC 전력에 따라 거의 선형적으로 변화하고 있음을 알 수 있고, 이는 DC 전력이 증가하면 타겟에 입사하는 Ar 이온의 에너지가 커지게 되고, 그에 따라 스퍼터 수율이 상승되어 결국 증착 속도의 증가를 초래한다고 생각된다.

In은 상대적으로 전기전도도와 열전도도가 구리에 비해서 낮기 때문에 비슷한 스퍼터율을 달성하기 위해서 RF Power를 사용하였다. DC를 사용하였을 때보다 상당히 안정된 스퍼터링을 행할 수 있었고, RF Power를 60~140[W]로 변화시켜 그에 따른 증착률을 그림 2에 나타냈으며, RF Power가 증가함에 따라 증착률은 거의 선형적으로 증가함을 알 수 있었다.

3.2 CuInSe₂의 결정학적 특성

제작된 CuInSe₂ 박막의 기판온도 및 열처리 온도에 따른 X선 회절무늬를 조사하였다.

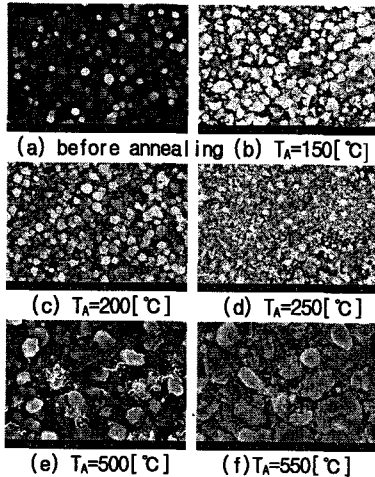


Fig. 3 Surface morphology of CuInSe₂ thin film by annealing temperature.

그림 4는 기판온도 100[°C]에서 제작된 샘플을 200 ~ 350[°C]로 열처리 한 경우인데, 열처리 온도 300[°C]까지는 Cu_xSe, Cu₁₁In₉, β-CuSe, β-In₂Se₃ 등의 이차 상들이 나타나다가 열처리 온도 350[°C]에서는 이러한 이차 상들은 사라지고, 오직 CuInSe₂의 단일 상만이 관측되었다.

(T_S=R.T.)200[°C]의 낮은 열처리 온도에서는 Cu 과잉인 Cu₁₁In₉상이 나타나다가 250[°C] 이상에서는 이러한 Cu 과잉인 상은 사라지고, β-In₂Se₃ 등의 이차 상들이 나타나는데, 이러한 변화는 그림 3의 SEM 사진에서도 250[°C]의 열처리 온도에서 표면형상이 변화되었던 것과 잘 일치하고 있다. 이러한 이차 상들은 350[°C]의 열처리 온도에서는 나타나지 않는데, 이를 좀 더 자세히 고찰하기 위하여 여러 기판온도에서 제작된 샘플을 모두 350[°C]로 열처리하였고 그 결과를

그림 5에 보였다. 예상했던 때로 이차 상들은 전혀 관찰되지 않았고 CuInSe₂ 단일 상들만 나타났다. 본 실험의 목적은 SEL법으로 3원 화합물 단일 상을 얻고자 하는 것인데, 일단은 이러한 목적 달성은 이루어졌다고 판단할 수 있다.

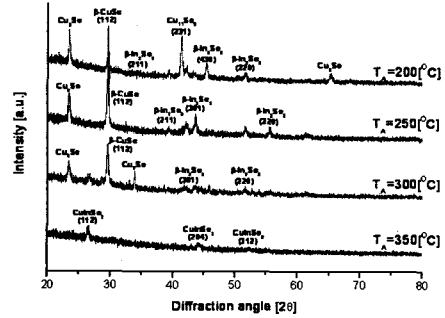


Fig. 4 XRD results by substrate temperature. (T_S=100[°C])

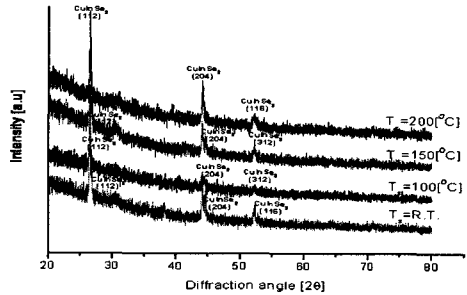


Fig. 5 XRD results by annealing temperature. (T_A=350[°C])

3.3 CuInSe₂의 전기적 특성

CuInSe₂의 각 원소별 조성비를 살펴보기 위해 EDX 분석을 행한 결과와 그 전도 형태, 캐리어 농도 및 홀 이동도를 보기 위한 홀 효과 측정 결과로부터 기판온도는 실온200[°C], 열처리 온도는 200 ~ 350[°C]로 변화시켰는데, p-type과 n-type이 교대로 나타나고 있다. 그 원인을 분석하기 위해 stoichiometry에서 벗어나는 오차 정도를 수식

$$\Delta s = \frac{2[Se]}{[Cu] + 3[In]} - 1$$

로부터 Δs 값을 구했으며, 값이 (+)이면 p-type이고 (-)이면 n-type으로 알려져 있는데, 대체적으로 실험에 따른 결과 n-type으로 잘 일치하고 있음을 알 수 있다. 또한 실험으로부터 각 원소의 성분비를 적절히 조절하면 p-type 혹은 n-type을 인위적으로 얻을 수 있음을 알 수 있다. 본 실험에서는 n-type의 CuInSe₂를 얻는 것이 목적인데, 이 경우에는 대체적으로 p-type에 비하여 캐리어 농도와 이동도가 낮기는 하지만 이를 흡수 층으로 사용하는데 큰 무리가 없을 것으로 사료된다. 단지 열처리 온도가 250[°C] 이하에서는 전혀 화합물이 형성되지 않고 있으며, 이

는 앞서의 SEM 사진으로부터도 확인된 바 있다. 350[°C] 이상의 열처리 온도에서의 성분비와 전기적 특성과의 관계를 고찰하기 위해 홀 효과 측정을 하였고, 표 2에 결과를 보였다.

Table. 2. Best condition and result table of CuInSe₂ thin film fabrication

A.T 500.[°C]	ΔS	CT	Cc	HM	R
1h	0.028	n	2.12×10 ¹⁹	1.89	1.5
2h (250[°C] 20min)	0.0749	p	5.37×10 ¹⁸	2.3×10 ⁴	4.8

A.T.=Annealing Temp. ΔS=Non-stoichiometry,
CT:Conduction type, HM:Hall mobility[cm²/V·s]
R:Resistivity[Ω×10⁻³cm]
Cc=Carrier concentration [cm⁻³]

4. 결론

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

- (1) Cu, In, Se의 각 증착률을 컨트롤하여 원하는 조성비의 CuInSe₂ 박막을 얻을 수 있는 공정조건을 확립하였다.
- (2) CuInSe₂은 본질적으로 p-type의 박막이 쉽게 얻어지고, n-type은 구현하기가 어렵다고 알려져 있지만, 본 실험에서는 n-type CuInSe₂ 박막을 용이하게 구현할 수 있었다.
- (3) CuInSe₂ 박막에서는 열처리 온도 250[°C] 부근에서 상전이가 일어났으며, 350[°C]의 열처리 온도에서 단일상의 박막을 얻을 수 있었다.
- (4) 실험에 의해 얻어진 CuInSe₂ 박막의 캐리어 농도, 홀이동도 및 저항률은 각각 1.27~9.88×10¹⁷ [cm⁻³], 49.95~185[cm²/V·s] 및 10⁻¹~10⁻²[Ω·cm] 이었다.

이상의 결과로부터 본 실험에서 얻어진 CuInSe₂ 박막은 태양전지를 구현하는데 적합한 물성을 갖추었다고 사료된다.

후 기

본 연구는 에너지관리공단 에너지자원 기술개발 위탁사업 일환으로 수행되었습니다.

References

- [1] 박계춘, 류용택, "CuInS₂/Cds 이중접합 소자의 광기전력 특성에 관한 연구." 전남대학교 (1994)
- [2] M. A. Contreras, B. Egass, K. Ramanathan, J.U. Hiltner, A. Swartzlander, F. Hasoon

and R.Noufi, Prog. in Photovoltaics, Short Communication, July-August 1999.

- [3] J. Zhao, A Wang, M. Green and F. Ferrazza "19.8% Efficient 'Honeycomb Textured Multicrystalline and 24.4% Monocrystalline Silicon Solar Cell", Appl. Phys. Lett., 73(14), p. 1991, 1998.
- [4] F. H. Kang, "Development and Manufacturing of CIS Thin Film Solar Modules", Technical Digest of the Int'l PVSEC-11, Hokkaido, Japan, 1999. pp. 627-630.
- [5] F. O. Adurodija, M. J. Carter, 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, 1995, pp.203-216.
- [6] R. Noufi, R. L. Matson, R. C. Powell and C. Har-rington, Solar Cell 16, 479. 1986.
- [7] R. A. Mickelson and W. S. Chen, Proc. 16th IEEE photovoltaic specialists' Conf. (San Diego, CA, 1982), p. 781
- [8] N. G. Dhere, M. C. Lourenco, R. G. Dhere and L. L. Kazmerski, Solar Cell 16, 369. 1986.
- [9] S. Zweigart, D. Schmid, J. Kessler, H. Dittrich, H. W. Schock, "Studies of the growth mechanism of polycrystalline CuInSe₂ thin films prepared by a sequential process", Journal of Growth, Vol.146, 1995, pp.233-238.
- [10] Stoshi YAMANAKA, Makoto KONAGAI and Kiyoshi TAKAHASHI, "Characterization of Copper Indium Diselenide Thin Films by Raman Scattering Spectroscopy for Solar Cell Applications", JAPANE JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, Vol.28, No.8, 1989, pp.L1337-L1340.
- [11] S. A. AL KUHAIMI and S. BAHAMMAM, "All screen-preened CdS CuInSe₂ solar cells", JAPANE JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, Vol.29, No.8, 1990, pp.1499- 150.
- [12] P. Menna et al., Solar Energy Materials and Solar Cells, 35, 165 (1994).