Co-evaporation방법를 이용한 CuInSe2 박막 제조 및 특성분석

권 세 한*, 김 석 기 , 윤 경 훈, 안 병 태*, 송 진 수
한국에너지기술연구소, 한국과학기술원 재료공학과*

Fabrication and Characterization of $CuInSe_2$ Thin Films by Co-evaporation Method

Se Han Kwon*, Seok Ki Kim, Kyung Hoon Yoon, Byung Tae Ahn*, Jinsoo Song
*Korea Institute of Energy Research, Department of Marerials Science and Enginnering KAIST**

Abstract

In this paper, investigations on a three stage processing technique involving the co-evaporation of In-Se, Cu-Se and In-Se in this order at different deposition condition was undertaken. At first stage, we obtained good In_2Se_3 films by In-Se coevaporation. In_2Se_3 films show smooth and dense structure. And ration of In:Se was 2:3 $CuInSe_2$ thin films deposited by three stage process have shown strong adhesion on Mo coated glass substrates and good morphological properties suitable device fabrication. XWD spectra show single phase chalcopyrite $CuInSe_2$ films with strong orientation in the 112 plane. Resistivity of $CuInSe_2$ thin films was about $5x10^5$ $\Omega \cdot$cm. Surface morphology of CdS/$CuInSe_2$/Mo films was very good because of no pin holes.

1. 서 론

최근 들어 화석연료의 고갈과 환경문제의 대두로 청정에너지원인 태양전지제조 기술에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다. 특히, 화합물 반도체인 $CuInSe_2$는 1.04 eV의 직접 천이형 반도체로 광흡수계수($\sim 10^5$ cm^{-1})가 높고, 광 변환조건이 뛰어나며, 태양광하에서 열경시열화현상이 없는 장점을 갖고 있다. 실험실 단위의 변환효율로써 미국(NREL 16.4%)[1], 유럽(Stuttgart대학 16.7%)[2] 및 일본[3] 등에서 17% 이상의 고효율을 발표함으로서 박막 태양전지의 개발 가능성이 제시되었다. 그러나 $CuInSe_2$ 박막 제조를 위한 고도의 Know-how를 보유하고 있는 선진국에서는 제조기법의 공개뿐만 아니라, 기술이전도 회피하는 실정에 있다.

$CuInSe_2$ 박막 제조 방법으로는 electrodeposition, two-stage process, three-stage process, co-evaporation법이 있다. 이중에서 15%이상의 고효율을 얻은 방법으로는 two-stage process와 three-stage process이며, 특히 three-stage process는 대면적 태양전지 개발이 가능한 기술수준까지 이르렀다.

본 연구에서는 $CuInSe_2$ 태양전지의 광흡수층인 $CuInSe_2$를 evaporator를 이용하여 three-stage process방법으로 태양전지를 제조하였다. 또한 $CuInSe_2$와 heterojunction을 이루는 n-type의 박막으로는 chemical bath deposition(CBD)방법으로 제조하여 표면구조와 결정구조를 관찰하였다.

2. 실험방법

본 실험에서 사용된 기판은 Coring 7059로 충분한 세척 건조 후 사용하였다. 기판 크기는 5mm × 5mm를 사용하였다. $CuInSe_2$계 태양전지의 back contact으로 사용되어지고 있는 Mo 박막은 D.C. magnetron sputtering을 이용하여 증착하였다. 타겟의 순도는 99.99%(Cerac제조)이며, processing gas로는 Ar을 사용하였다. 증착시 chamber의 진공도는 $3x10^{-3}$ torr를 유지하였다. 증착시 전력은 80watt로 고정시키고, 기판온도는 halogen lamp를 이용하여 500℃로 유지시켰다. 또한 기판과 target사이의 거리는 5 cm로 고정하였다.

태양전지의 광흡수층(p-type) 으로 사용되는 $CuInSe_2$박막은 Mo가 증착된 Coring 7059위에 co-evaporation방법을 이용하여 증착하였다. 이때 사용된 elemental source인 Cu, In, Se은 99.99%(Cerac 제조)로 3mm의 크기를 사용하였다. Source의 heating은 K-cell를 사용하였고, thickness controller를 장착하여 미세조정으로 증착률을 변화시켰다. 기판온도는 halogen lamp를 이용하여 증가시켰다. 또한 증착시 박막 균일도를 향상시키기 위하여 15 rpm의 속도로 기판을 회전시켰다. Source와 기판

사이의 거리는 30 cm를 유지하였다. 그림 1은 co-evaporation 장비의 계략도를 나타내었다.

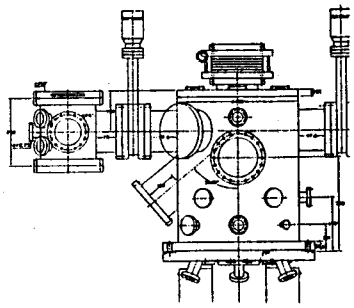

그림 1 co-evaporation 장비 계략도

N-type buffer layer로 사용되는 CdS박막은 chemical bath deposition(CBD)법으로 증착하였다. 시약으로는 $CdAc_2$, Thioria, NH_4Ac을 사용하였으며, amonia water를 이용하여 pH값을 보정하였다. Solution온도는 80℃를 유지하였으며, pH는 12를 유지하였다.

증착된 박막의 두께는 α-step를 이용하였고, 표면의 미세구조와 결정구조는 SEM과 XRD를 이용하여 측정하였다. 박막의 조성은 EDS를 이용하여 측정하였고, 광투과도는 UV-3101PC spectrophotometer (Shimazu)를 이용하여 측정하였다. 박막의 비저항은 4-point probe를 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Mo박막 증착시 power가 증가함에 따라 증착속도가 증가하였다. Power가 80watt일 때 6Å/sec의 증착률을 얻을 수가 있었다. 상온에서 증착하는 경우 기판과 Mo박막사이의 adhesion이 좋지 않았으나, 기판온도를 500℃로 증가시켰을 때 매우 양호한 adhesion을 얻을 수가 있었다. 그림 4에 Mo 박막의 표면구조를 나타내었다. 이 결과에서 Mo 박막의 양호한 조건인 columnar 구조를 가지고 있음을 볼수 있으며, 측정된 저항값은 약 $1x10^{-4}\Omega \cdot cm$를 나타내었다. 따라서 $CuInSe_2$계 태양전지의 back contact으로 사용되는 metal layer로는 충분한 저항을 가졌고 좋은 adhesion을 보임을 알 수가 있었다.

또한 광흡수층으로 사용되어지는 $CuInSe_2$박막은 높은 저항과 dense하고 균일한 박막을 얻는 것이 중요하다. 본 실험에서는 three stage process방법을 이용하여 $CuInSe_2$박막을 증착하였다. Three-stage process는 first stage에서 In과 Se를 동시에 증착하여 In_2Se_3박막을 형성한 후 second stage에서 Cu와 Se을 증착하여 Cu-rich $CuInSe_2$박막을 형성하였으고 third stage에서 추가로 In과 Se을 증착시켜 In-rich인 $CuInSe_2$박막을 제조하는 방법이다. 이는 $CuInSe_2$박막을 기판쪽은 낮은 저항값을 가지며 표면에는 높은 저항값의 박막이 형성되어 series 저항값을 감소시켜주며 광변환이 표면에서만 일어날 수 있도록 할 수 있다.

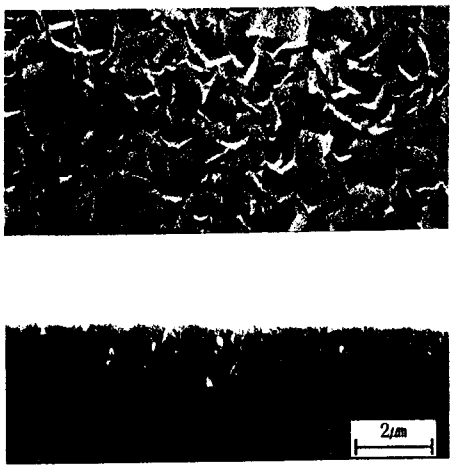

그림2 SEM surface and cross sectional morphology of In-Se film grown by three stage process

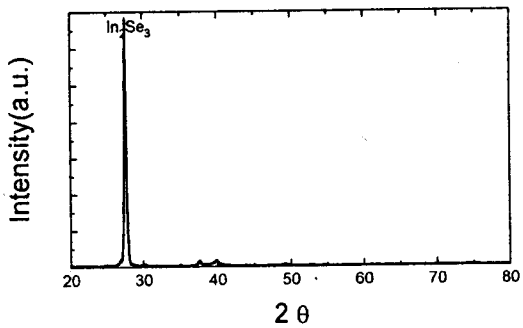

그림 3 X-ray diffraction pattern of In-Se film grown by three stage process

먼저 first stage의 공정으로 In과 Se을 동시에 증착하여 In_2Se_3박막이 형성되도록 증착하였다. Se은 In에 비해 4배정도 증착하였고 증착시 기판온도는 400℃였다. 그림 2는 In-Se박막의 표면과 단면구조를 보여주고 있다. 이들 박막은 그림 3과 같이 In_2Se_3의 단일상을 보여주고 있으며, EDS 측정값 또한 In대 Se비가 2:3을 나타내고 있다. 또한 표면이 dense하며 smooth한 구조를 얻을 수가 있었다. 이와 같은 상은 γ-In_2Se_3상임을 문헌에서 발표된 결과와 비교를 통하여 알 수가 있었다[4].

Second stage의 기초실험에서 기판온도는 약 550℃ 였으며, Cu와 Se의 비를 약 6배로 증착시켰을때 Cu_2Se상이 쉽게 형성됨을 알 수 있었다.

위의 기초실험을 바탕으로 three stage process로 제조한 $CuInSe_2$박막의 표면 및 단면사진을 그림 4에 나타내었다. Mo박막위에 증착된 $CuInSe_2$박막은

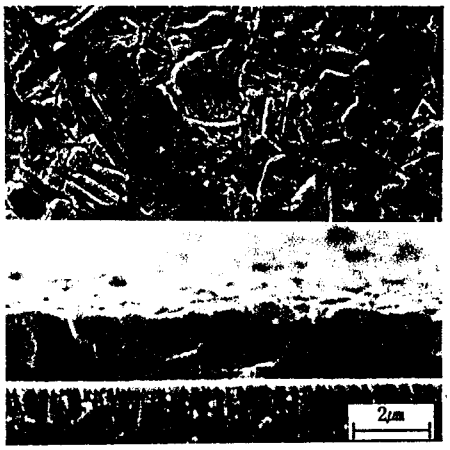

그림4 SEM surface and cross sectional morphology of $CuInSe_2$ film grown on a Mo/glass

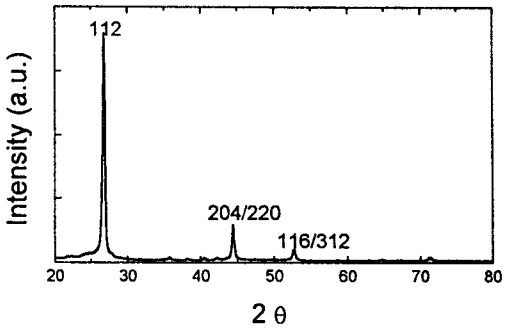

그림 5 X-ray diffraction pattern of $CuInSe_2$ film grown by three stage process

dense하며 균일한 형상을 보여주고 있다. 또한 결정립 크기가 약 4㎛정도로 상당히 큼을 알 수가 있다. 결정립의 크기가 클수록 변환효율이 높다는 문헌의 결과로 일치함을 알 수가 있었다.

또한 약 1.2㎛의 결정립이 큰 $CuInSe_2$박막위에 In-rich인 $CuInSe_2$박막이 약 2000Å정도로 증착되어 있음을 알 수 있다. 이는 third stage에서 증착된 In과 Se이 Cu-rich인 $CuInSe_2$박막과 반응하여 형성된 것으로 사료된다. 또한 $CuInSe_2$ 박막은 약 $5x10^5\ \Omega$ · cm 정도의 저항값을 보이고 있다.

그림 5는 증착된 $CuInSe_2$박막의 XRD pattern을 보여주고 있다. Chalcopyrite구조를 가지는 $CuInSe_2$ 박막의 우선 방향인 112 peak의 density가 상당히 높음을 알수 있다. Preferred orientation ratio(I_{112}/I_{204}) 값이 9정도로 상당히 높음을 알 수 있다.
박막의 우선 방향인 112 peak의 density가 상당히 높음을 알수 있다. Preferred orientation ratio(I_{112}/I_{204}) 값이 9정도로 상당히 높음을 알 수 있다.

그림 6은 $CuInSe_2$박막위에 CBD방법으로 증착한 CdS박막의 표면구조를 나타내었다. CdS박막의 두께는 약 1000Å 정도이고 결정립 크기는 약 3000Å정

그림 6 SEM surface morphology of $CdS/CuInSe_2$ film grown by chemical bath deposition

도를 보이고 있다. CdS박막의 저항값은 약 $10^4\Omega$ · cm 이었다. 표면에 pin hole이 전혀 존재하지 않고 평탄함을 보여주고 있다. 이러한 표면구조는 $CdS/CuInSe_2$의 좋은 p-n junction특성을 보일 것으로 사료된다.

4. 결 론

본 연구에서는 back contact으로 사용되는 Mo박막을 증착하여 adhesion이 좋고, 낮은 저항값을 가지는 박막을 얻었다. 또한, three stage processing방법을 이용하여 dense하며 균일한 $CuInSe_2$박막을 제조하였다. 결정립의 크기가 약 4㎛정도로 상당히 크며 광변환이 좋은 저항값인 $5x10^5\Omega$ · cm정도를 얻었다. $CuInSe_2$박막과 p-n junction을 이루는 CdS와도 좋은 구조를 보이고 있다.

참고 문헌

1. A. M. Gabor, J. R. Tuttile, M. Contrerus, D. S. Albin, A. Franz, D. W. Niles and R. Noufi, 12th European Photovoltaic Solar Energy Conf., (1994).
2. S. Zweigart, G. Bilger & H. W. Schock, Univ, Stuttgart, European Photovoltaic Solar Energy Conference, (1995).
3. Y. Hashimoto, K. Takeuchi, T. Miyazawa & K. Ito., Shinshu Univ., European Photovoltaic Solar Energy Conference, (1995)
4. 태양광발전시스템 실용화기술개발, 동경공대, 태양광발전기술연구조합보고서, 일본