

## [IV-9] 동시 스퍼터링 방법에 의한 Cu-In 금속층 증착 및 저온 안정상에 대한 열역학적 고찰

김상덕, 김수길, 김형준, 윤경훈,\* 송진수\*  
서울대학교 재료공학부, \*한국에너지기술연구소 신발전연구부

태양전지는 태양광에너지를 바로 전기에너지로 전환시키는 소자이다. 최근에는 다결정 태양전지의 응용가능성에 대한 연구가 활발히 진행되어 오고 있다. 이 중  $\text{CuInSe}_2$ 는 여러 가지 좋은 물성을 가지고 있어서, 저가의 고효율 태양전지를 위한 광흡수층 재료로 가장 주목받고 있다. 현재까지 다양한 방법이 시도되었지만, 10% 이상의 고효율을 가지는 고품질의 박막을 얻는 방법은 진공증발증착법과 selenization 방법뿐이다. 이 중 진공증발증착법에 의하여 형성된 박막을 이용하여 가장 높은 효율의 태양전지를 얻을 수 있으나, 진공 장비의 대면적화가 힘들기 때문에 대면적 태양전지 제조가 힘들다는 단점이 있다. 따라서 selenization 방법을 이용하여  $\text{CuInSe}_2$  박막을 제조하는 것이 가장 유망한 방법이라 할 수 있다.

Selenization 방법은 Cu-In 금속층을 제작한 뒤 이를 selenium과 반응을 시키는 방법이다. 따라서 이 방법을 이용하여 박막을 제조할 때는 Cu-In 금속층의 물성 조절이 이후 생성되는  $\text{CuInSe}_2$  박막의 물성 향상에 필수적이다. 따라서 Cu-In 금속층의 물성에 대해 많은 연구가 이루어지고 있다. 하지만 Cu-In 이성분계에서 저온에서의 평형상에 대하여 알려진 바가 없다. 저온에서는 반응속도론적으로 매우 느리게 반응이 일어나기 때문에 열역학적으로 안정한 상을 얻기가 힘들기 때문이다.

따라서 본 실험에 앞서 각 제조 조건에 따른 열역학적인 안정상을 계산하였다. 그 결과, 상온에서 Cu의 양이 증가함에 따라,  $\text{In} \rightarrow \text{CuIn}_2 \rightarrow \text{Cu}_{11}\text{In}_9 \rightarrow \text{Cu}_7\text{In}_3$  상으로 변화하였다.  $90^\circ\text{C}$  이하의 온도에서는  $\text{CuIn}_2$  상이 안정하였고,  $100^\circ\text{C}$  이상의 온도에서는  $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$  상과 In 상으로 존재하는 것이 안정하였다. 압력 변화에 의한 상전이는 발생하지 않았다.

본 연구에서는 Cu-In 금속층을 동시스퍼터링 방법을 이용하여 제조하였다. 조성을 변화시켰을 때, 넓은 조성 범위에서 입자 형태의  $\text{CuIn}_2$  상과 평활한 막 형태의  $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$  상 두 가지로 존재하였고, Cu/In 인가전력비를 변화시켰을 때 조성비가 선형적으로 변하였다. 즉, Cu-In 동시스퍼터링법은 원하는 조성을 간편한 방법으로 정확하게 조절할 수 있는 방법이라 할 수 있다.

증착 온도를 변화시켰을 때는  $90^\circ\text{C}$  이하의 낮은 온도에서 존재하던  $\text{CuIn}_2$  상이  $100^\circ\text{C}$  이상의 온도에서는 완전히 사라지고 In과  $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$  상으로만 존재하였다. 상온에서 증착한 박막을 열처리하였을 때는  $300^\circ\text{C}$  이상의 고온에서  $\text{CuIn}_2$  상이 사라지고 In 상과  $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$  상이 나타났다. 상전이를 위하여  $300^\circ\text{C}$ 의 높은 열처리 온도가 필요한 것은, 미리 저온 안정상이 형성된 뒤 각 원소들의 확산에 의해 상전이가 일어나기 때문에, 이를 위한 충분한 열에너지를 가질 수 있는 온도가 필요하기 때문이다. 조성을 일정하게 유지하면서 챔버 압력을 변화시켰을 때는 형성되는 상의 미세구조나 결정성은 일정하였다.

인가전력, 증착온도, 챔버 압력 변화에 따른 상변화는 앞서 계산한 열역학적 결과와 정확히 일치하였다. 이는 동시스퍼터링 방법이 각 입자들을 원소 단위에서 균일하게 혼합할 수 있는 방법이고, 또 입자들이 높은 에너지를 가지고 있기 때문이다. 즉, 원소 단위에서 균일한 반응을 하고, 가장 안정한 위치로 쉽게 이동할 수 있기 때문에 열역학적으로 안정한 상을 형성할 수 있는 것이다.