

기판온도와 열처리 온도에 따른 CuInSe₂ 박막의 특성분석

김영준, 양현훈, 정운조, 박계춘

목포대학교

A Study on properties of CuInSe₂ thin films by substrate temperature and annealing temperature

Young-Jun Kim, Hyeon-Hun Yang, Woon-Jo Jeong, Gye-Choon Park,
Mokpo national Univ.

Abstract : Process variables for manufacturing the CuInSe₂ thin film were established in order to clarify optimum conditions for growth of the thin film depending upon process conditions (substrate temperature, sputtering pressure, DC/RF Power), and then by changing a number of vapor deposition conditions and Annealing conditions variously, structural and electrical characteristics were measured. Thereby, optimum process variables were derived.

For the manufacture of the CuInSe₂, Cu, In and Se were vapor-deposited in the named order. Among them, Cu and In were vapor-deposited by using the sputtering method in consideration of their adhesive force to the substrate, and the DC/RF power was controlled so that the composition of Cu and In might be 1 : 1, while the surface temperature having an effect on the quality of the thin film was changed from 100[°C] to 300[°C] at intervals of 50[°C].

Key Words : CuInSe₂(박막태양전지), Ternary compound(3원화합물), thin film(박막)

1. 서 론

최근 연구중에 있는 박막형 태양전지 중 I-III-VI₂족 반도체가 저가격 태양전지 재료로 가장 주목받고 있다. Cu와 Ga, In, S, Te, Se와의 화합물은 지구에 도달하는 태양광 스펙트럼의 넓은 범위에 걸쳐서 광학적 에너지 밴드갭을 가지고 있기 때문에 주목 받고 있다.

III-V족과 II-VI 산화물이 Si에서 만들 수 없는 기능을 실현하고 있는 것처럼 I-III-VI₂족 화합물도 새로운 광소자로서의 응용이 기대되고 있다.[1]

I-III-VI₂족 화합물중 CuInSe₂은 직접전이 에너지 밴드갭이[2] 실온에서 약 1.04[eV]이고 흡수계수[3]가 약 5×10⁵ [cm⁻¹]로 현재까지 발표된 다결정 박막형 태양전지중 가장 높고, 열적인 안정성이 뛰어나다. 또한 에너지 밴드갭이 약 2.42[eV]인 CdS와 이종접합에서 격자 부정합도[4]가 1.2[%]이하로 우수한 광기전력 효과를 나타낼 것으로 기대되고 있다.

2. 실험

본 실험에서는 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.

3. 결과 및 토론

3.1 Ta와 Ts에 따른 CuInSe₂ 박막의 구조적 특성

CuInSe₂의 화학양론적 조성 (Stoichiometry)을 형성하기 위해 앞서 측정된 증착률을 고려하여 Cu는 DC 600[mA]에서 5분 동안 유지하였으며, 순차적으로 In은 RF 140[W]에서 10분 동안 증착하였다. 다음 과정으로 thermal Evaporation 방법으로 Se을 형성하였는데, CuInSe₂ 단일상을 만들기 위한 열처리 과정에서 Se의 손실을 고려하여 Se의 양을 계산치보다 약 2배 정도 과잉으로 증착하였다.

그림 1는 기판온도 실온에서 Cu, In, Se을 증착하여 열처리 온도를 150~550[°C]로 변환시켰을 때의 SEM 사진이다.

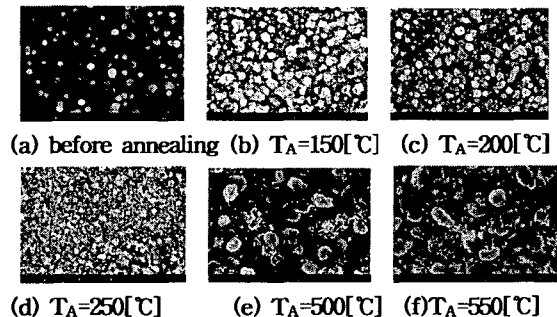


Fig. 1. Surface morphology of CuInSe₂ thin film by annealing temperature.

그림에서 약 250[°C] 근방에서 그레인 사이즈의 변화가 있음을 알 수 있으며, 열처리 온도가 계속 증가함에 따라 그레인 사이즈가 다시 증가하는데, 이로부터 250[°C]근방에서 1차적인 상변이가 일어났으리라 생각된다. 그렇지만 EDX 분석으로 그림 2을 얻었으며, 1차적인 상변이가 일어난 것에 대한 뒷받침할만한 뚜렷한 변화가 보이지 않았고, 다만 전체적으로 Se의 함량이 과부족이며, 500[°C] 이

상의 열처리 온도에서는 Se과 더불어 In의 함량도 감소함을 볼수 있는데, 이는 상대적으로 Cu에 비하여 용점이 낮은 데에 원인이 있는 것으로 추정된다.

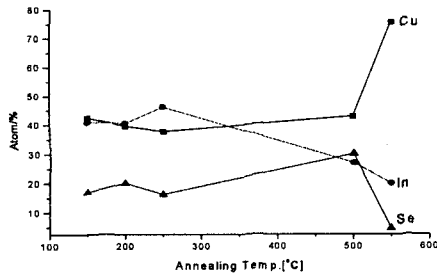


Fig. 2. Composition rate of CuInSe₂ thin film by annealing temperature. (T_A=350[°C], EDX analysis).

열처리 온도 증가에 따른 Se의 함량이 과부족하여 함량을 화학양론적 조성비에 근접하기위해 이론적 계산치의 3배 정도 과잉증착 하였고, 기판온도는 실온~200[°C], 열처리온도는 350[°C]로 한 경우 SEM 사진으로부터 표면 형상과 성분비를 조사하여 그림 3과 그림 4에 나타내었으며, 이를 토대로 Se량을 과잉증착하여 전체적으로 화학양론적 조성비에 근접하였으며 그레인 사이즈 또한 증가하는 현상을 확인하였습니다.

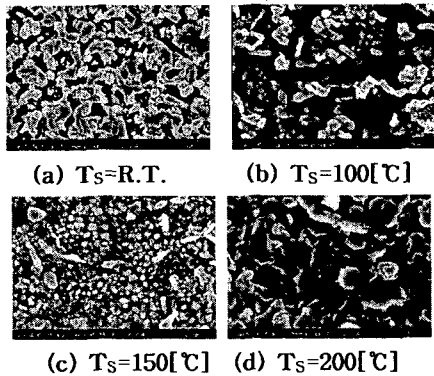


Fig. 3. Surface morphology of CuInSe₂ thin film by Substrate temperature. (T_A=350[°C])

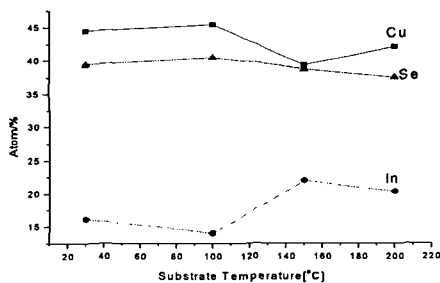


Fig.4 Composition rate of CuInSe₂ thin film by substrate temperature. (T_A=350[°C], EDX analysis)

그림 5은 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.

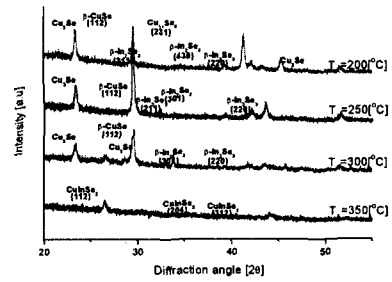


Fig. 5. XRD results by substrate temperature. (T_S=100[°C])

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 2의 SEM 사진에서도 250[°C]의 열처리 온도에서 표면형상이 변화되었던 것과 잘 일치하고 있다.

4. 결론

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

- (1) CuInSe₂ 박막에서는 열처리 온도 250[°C] 부근에서 상 전이가 일어났으며, 350[°C]의 열처리 온도에서 단일상의 박막을 얻을 수 있었다.
- (2) 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.

감사의 글

본 연구는 에너지관리공단 에너지자원 기술개발 위탁사업 일환으로 수행되었습니다.

참고문헌

- [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] N. G. Dhere, M. C. Lourenco, R. G. Dhere and L. L. Kazmerski, Solar Cell 16, 369. 1986.
- [4] 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.