

## 태양전지용 $\text{CuInSe}_2$ 와 $\text{CuGaSe}_2$ 흡수층의 전자구조해석을 위한 표면 청정기술 개발

### Development of Surface Cleaning Techniques for Analysis of Electronics Structure in $\text{CuInSe}_2$ , $\text{CuGaSe}_2$ Solar Cell Absorber Layer

김경환<sup>1,a</sup>, 최형욱<sup>1</sup>, 공석현<sup>2</sup>  
(Kim Kyung Hwan<sup>1,a</sup>, Hyung Wook Choi<sup>1</sup>, and Kong Sok-Hyun<sup>2</sup>)

#### Abstract

Two kinds of physical treatments were examined for the analysis both of intrinsic surface and interior nature of  $\text{CuInSe}_2$  [CIS] and  $\text{CuGaSe}_2$  [CGS] films grown in separated systems. For the first method, a selenium protection layer which was immediately deposited after the growth of the CIS was investigated. The Se cap layer protects CISe surface from oxidation and contamination during the transport under ambient atmosphere. The Se cap was removed by thermal annealing at temperature above 150 °C. After the decapping treatment at 225 °C for 60 min, ultraviolet photoemission and inverse photoemission measurements of the CIS film showed that its valence band maximum(VBM) and conduction band minimum (CBM) are located at 0.58 eV below and 0.52 eV above the Fermi level  $E_F$ , respectively. For the second treatment, an Ar ion beam etching was exploited. The etching with ion kinetic energy  $E_k$  above 500 eV resulted in broadening of photoemission spectra of core signals and occasional development of metallic feature around  $E_F$ . These degradations were successfully suppressed by decreasing  $E_k$  below 400 eV. CGS films etched with the beam of  $E_k = 400$  eV showed a band gap of 1.7 eV where  $E_F$  was almost centered.

**Key Words** :  $\text{CuInSe}_2$  and  $\text{CuGaSe}_2$  thin films, Ion beam etching, Se protection layer

#### 1. 서론

$\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  [CIGS] 흡수층을 이용한 태양전지용 박막은 넓은 에너지 밴드 갭으로 인해 높은 변환 효율을 나타내는 차세대 태양전지용 박막으로 많은 연구가 이루어지고 있다. 현재, CdS의 buffer 층을 갖는 CdS/CIGS 태양전지용 박막에서 CIGS의 에너지 갭이 약 1.2 eV에서 최고 19.2 %의 높

은 변환효율이 달성되었다[1]. 그러나 이론적으로 약 25 %의 고효율이 달성되는 1.4 eV이상의 에너지 밴드 갭에서는 보다 낮은 변환효율을 나타내고 있다[2]. 이러한 이론과 실제와의 차이를 이해하고, 보다 높은 변환효율을 얻기 위해서는 CdS와 CIGS 간의 결합영역에서 뿐만 아니라 CIGS 내부영역에서의 최대가전자대값[VBM]과 전도대최소값[CBM] 변화를 구체적으로 조사 할 필요가 있다. 하지만, 이들 영역에서의 VBM과 CBM의 변화를 비롯한 전자구조의 구체적인 평가가 아직 이루어지고 있지 않는 실정이다. 최근 일부 연구소에서 반도체박막의 VBM과 CBM의 직접적인 평가 방법으로 ultraviolet photoemission spectroscopy [UPS]와 inverse photoemission spectroscopy [IPES]가 각기 사용되고 있다[3-6]. 그러나 이들 UPS와 IPES

1. 경원대학교 전기정보공학과  
(경기도 성남시 수정구 복정동 산 65)  
2. Kagoshima University Venture Business Laboratory  
a. Corresponding Author : khkim@kyungwon.ac.kr  
접수일자 : 2004. 12. 6  
1차 심사 : 2004. 12. 31  
2차 심사 : 2005. 1. 11  
심사완료 : 2005. 1. 12

를 이용하여 반도체박막의 표면과 내부영역의 전자구조를 정확히 해석하기 위해서는 박막의 특성 변화에 영향을 적게 미치면서 표면을 청정화 하는 기술과 내부영역을 노출시킬 수 있는 에칭기술이 필요하다[7,8]. 본 연구에서는 CIS박막과 CGS박막의 전자구조평가를 위해, 이동 중에 형성되는 표면 산화층을 억제하기 위해 CIS박막 증착 후에 바로 Se 보호층을 증착시킨 후, CIS막의 전자구조에 영향을 미치지 않는 진공중의 낮은 어닐링온도에서 Se 보호층을 제거하는 기술을 시도하였다. 또한, CGS막의 내부영역을 노출시키는 방법으로서 400 eV이하의 운동에너지를 갖는 Ar 이온에 의한 에칭기술을 개발하였다.

## 2. 실험

CIS 박막과 CGS박막은 molecular beam epitaxy [MBE] system을 이용하여 three step co-evaporation으로 제작되었다. Se 보호층은 CIS 박막증착 후 바로 박막표면에 증착되었다. Se 보호층제거를 위한 열처리는  $8 \times 10^{-7}$  Pa의 진공도에서 온도 100~300 °C범위에서 이루어 졌다. CGS박막의 표면청정 및 내부노출은 electron cyclotron resonance type의 Ar ion beam source를 이용하여 박막표면과 ion beam 사이의 각도 50°에서 에칭을 하였다. 여기서 사용한 Ar ion beam은 400~800 eV의 운동에너지  $E_k$  와  $80 \sim 226 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 의 이온밀도를 갖고 있다. 각 청정처리 후에 각 박막의 표면 및 내부의 구성원소의 조사는 Al  $K_{\alpha}$  radiation을 이용한 X-ray photoemission spectroscopy [XPS], 그리고 CIS박막과 CGS박막의 VBM과 CBM의 평가는 각기 UPS와 IPES를 이용하였다. UPS의 전자여기원으로는 He I radiation이 사용되었다. 한편, IPES의 측정[9]에는 Erdman-Zipf type의 electron source와 SrF2 window를 갖는 광검출기가 사용되었다. UPS와 IPES로 측정된 에너지 밴드 갭의 값은  $\pm 0.2$  eV의 오차를 갖는다[3-6].

## 3. 결과 및 고찰

그림 1은 온도 160 °C에서 60분 어닐링처리 전후의 Se/CIS박막의 표면영역에서의 C 1s와 O 1s의 XPS spectra를 나타내고 있다. 그림 1 (c)에서 나타난 것과 같이 어닐링처리 전의 Se/CIS박막의 표면층은  $\text{SeO}_2$  산화층이 형성 되어 있지만, 온도

160 °C에서 60분간 어닐링에 의해 표면에 형성된 C과 O 그리고 Se 보호층이 점차적으로 제거되는 것을 알 수 있다. 그러나 160 °C의 온도에서는 입자경계면에 형성된 Se보호층을 비롯한 불순물층이 완전히 제거되지 않았다.

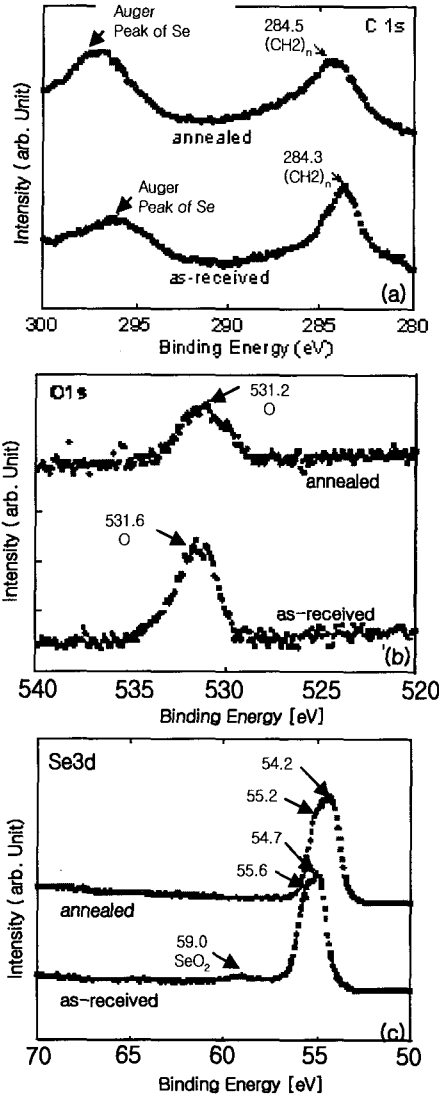


그림 1. 증착 직후와 160 °C에서 60분간 어닐링한 후의 CIS 박막의 XPS 스펙트럼 (a) C 1S, (b) O 1S, and (c) Se 3d.

Fig. 1. (a) C 1S, (b) O 1S, and (c) Se 3d XPS spectrum of CIS thin films as-received and after annealing at 160 °C for 60 min.

표 1. 증착 직후와 160 °C와 225 °C에서 60분간 어닐링한 후의 표면 원소 구성.

Table 1. Surface atomic composition of the CIS as-received and annealed at 160 °C and 225 °C for 60 min.

	at%		
	as-received	160 °C	225 °C
Cu	-	9.6	13.4
In	1.4	29.3	40.8
Se	4.0	32.9	45.8
C	40	21.1	-
O	13.6	7.1	-

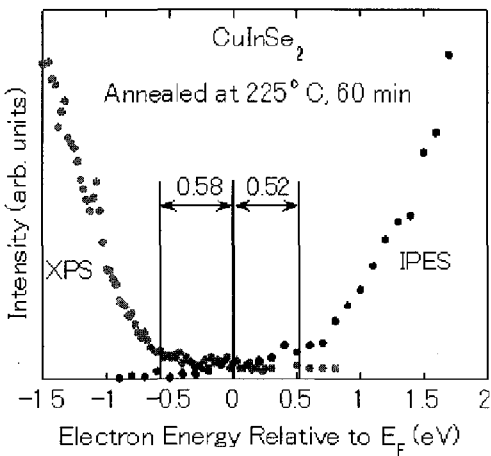


그림 2. 225 °C에서 60분간 어닐링한 후의 CIS 박막의 XPS, IPES 스펙트럼.

Fig. 2. XPS and IPES spectra of CIS thin film after annealing at 225 °C for 60 min.

한편, 온도 225 °C에서 60분간의 어닐링 후에는 입자경계면까지 불순물이 완전하게 제거되었다. Se/CIS박막의 어닐링처리전과 160 °C와 225 °C의 온도에서 열처리한 후의 원소 구성비율의 변화를 표 1에 나타내었다. 225 °C에서 1시간 열처리가 Se 보호층을 비롯한 C과 O의 제거에 매우 효과적이라는 것을 알 수 있다. 그림 2는 UPS와 IPES로 측정된 CIS박막의 VBM과 CBM 그리고 에너지 밴드갭값을 나타낸 것이다. IPES를 이용한 박막의 CBM 평가는 Au박막의 Fermi edge를 이용하여

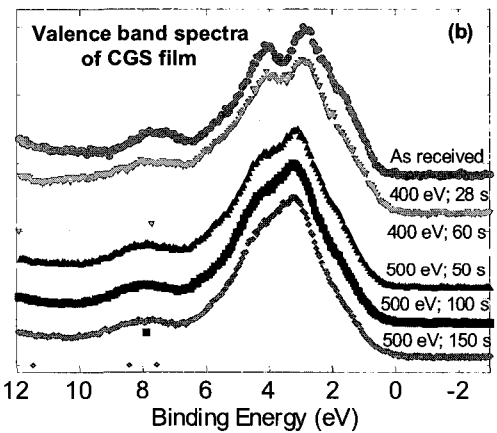
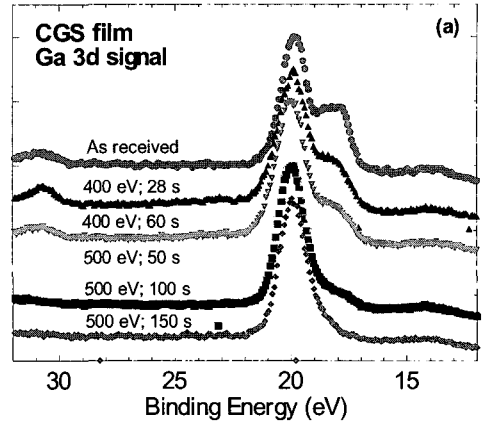


그림 3. CGS 박막의 증착 직후와 운동에너지  $E_k$ 와 에칭 시간을 변화시켜가며 Ar 이온빔으로 에칭한 후의 (a) Ga 3d와 (b) 밸런스 밴드 스펙트럼.

Fig. 3 (a) Ga 3d and (b) valence band spectra of CGS thin film as-received and etched by Ar ion beam with various kinetic energy  $E_k$  and etching time.

계산된 Fermi edge와 CBM사이의 에너지차로 계산되었다. 225 °C에서 60분간 어닐링처리된 CIS박막의 VBM과 CBM는 Fermi level를 중심으로 각기 -0.58 eV와 0.52 eV에 위치되었다. 따라서 본 연구에 사용된 CIS박막의 에너지 밴드 갭은 1.1 eV인 것이 확인되었다. 이 값은 지금까지 보고된 CIS박막의 에너지 밴드 갭보다 넓은 값으로, 이렇게 넓은 에너지 밴드 갭은 표면에 형성된 소위 ordered vacancy compound [OVC]에 기인된 것으로 판단된다[9].

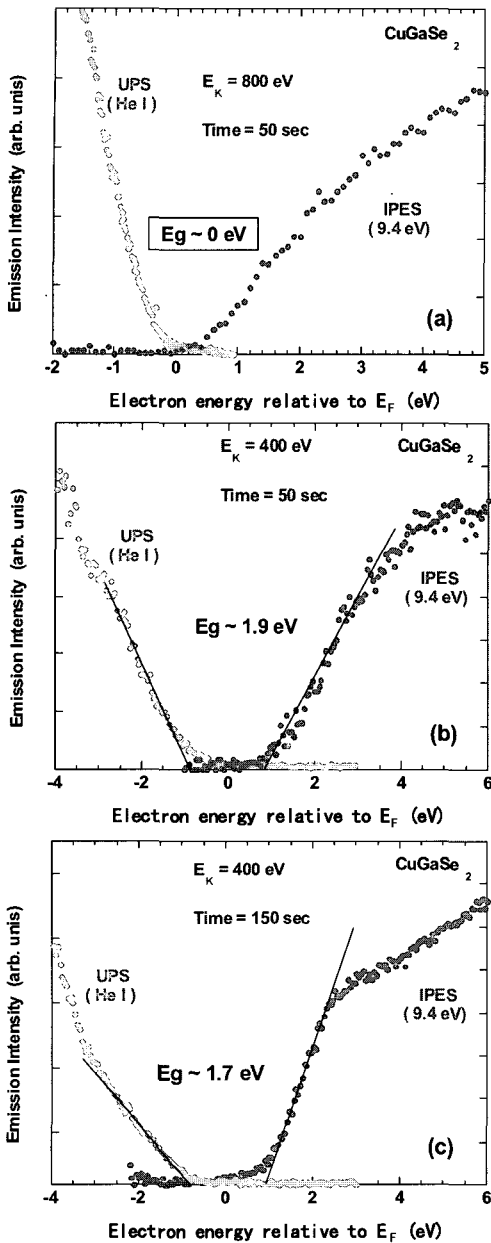


그림 4. (a) 800 eV의 높은 Ar 이온빔 에너지로 50초, (b) 400 eV의 낮은 Ar 이온빔 에너지에서 50초, 그리고 (c) 150초간 에칭한 CGS 박막의 UPS와 IPES 스펙트럼.

Fig. 4. UPS and IPES spectra of CGS thin film etched by (a) high Ar ion beam energy of 800 eV, (b) low Ar ion beam energy of 400 eV for 50 sec, and (c) 150 sec, respectively.

그림 3 (a)와 (b)에 400 eV와 500 eV의 Ar ion energy로 에칭시간에 따른 CGS박막의 Ga 3d의 XPS spectra와 가전자밴드spectra를 나타내고 있다. 표면에 형성된 C과 O층은 400 eV의 Ar ion energy로 에칭함에 의해 깨끗이 제거되었다. 그러나 500 eV이상의  $E_k$ 를 갖는 Ar ion에 의한 에칭은 박막표면과 Ar ion과의 충돌에 의해 박막표면이 금속화 되는 경향을 가전자밴드spectrum을 통해 확인하였다. 그림 4는  $E_k=800$  eV와 400 eV로 50초간 그리고  $E_k=400$  eV로 150초간 에칭한 CGS 박막의 UPS와 IPES로 측정된 에너지 밴드 갭을 나타내고 있다. 매우 높은  $E_k$ 인 800 eV로 에칭된 박막은 화학양론적 변화를 야기시켰다. 즉, 박막이 매우 높은 운동에너지를 갖는 Ar ion과의 충돌에 의해 표면이 도체화되어 에너지 밴드 갭이 0 eV로 감소되었다. 한편,  $E_k=400$  eV의 Ar ion으로 에칭된 CGS 박막의 에너지 밴드 갭은 50초간 에칭됨에 의해 약 1.9 eV, 150초간 에칭됨에 의해 약 1.7 eV로 CGS박막 고유의 특성을 나타내었다. 이것은 CIGS 박막의 표면청정 및 박막내부의 평가를 위한 에칭방법으로서 400 eV의 운동에너지를 갖는 Ar ion에 의한 에칭법이 매우 유효하다는 것을 말해주고 있다.

#### 4. 결론

CIS박막과 CGS박막의 전자구조 해석을 위한 표면 청정과 에칭기술로서 Se보호층의 증착 및 제거, 저에너지 Ar ion beam 에칭법을 시도하였다.

CIS박막 증착 직후 Se보호층을 증착시킨 후 225 °C온도에서 60분간 어닐링 처리함에 의해 Se 보호층과 더불어 C와 O의 완전한 제거가 이루어졌다. 또한,  $E_k=400$  eV의 저에너지의 Ar ion으로 에칭함에 의해 박막표면에 형성된 C과 O의 오염층 제거와 더불어 CGS박막 고유의 에너지 밴드 갭을 관측하는 데 성공하였다. 따라서 본 연구에서 사용된 낮은 에너지의 ion beam 에칭법은 CGS박막 내부영역의 전자구조를 해석하기 위한 에칭기술로서 매우 효과적인 것을 알 수 있다.

#### 감사의 글

본 연구는 경원대학교 경기도 지역협력연구센터(KRRC)를 통하여 경기도로부터 지원받아 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

### 참고 문헌

- [1] T. Nakada and M. Mizutani, "18 % efficiency Cd-free Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin-film solar cells fabrication using chemical bath deposition(CBD)-ZnS buffer Layers", Jpn. J. Appl. Phys., 41, L165, 2002.
- [2] B. Canava, J. F. Guillemoles, J. Vigneron, D. Lincot, and A. Etcheberry, "Chemical elaboration of well defined Cu(In, Ga)Se<sub>2</sub> surfaces after aqueous oxidation etching", J. of Phys. and Chemistry, of Sol., 64, 1791, 2003.
- [3] M. E. Calixto, P. J. Sebastian, R. N. Bhattacharya, and R. Noufi, "Compositional and optoelectronic properties of CIS and CIGS thin films formed by electro-deposition", Sol. Energy Mater. & Sol. Cells, Vol. 59, p. 75, 1999.
- [4] P. J. Sebastian, M. E. Calixto, R. N. Bhattacharya, and R. Noufi, "CIS and CIGS based photovoltaic structures developed from electrodeposited precursors", Sol. Energy Mater. & Sol. Cells, Vol. 59, p. 125, 1999.
- [5] T. Dulweber, G. Hanna, W. Shams-Kolahi, A. Schwartzlander, M. A. Contreras, R. Noufi, and H. W. Schock, "Study of the effect of gallium in Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>", Thin Solid Films, Vol. 361-362, p. 478, 2000.
- [6] K. Kushiya, Y. Ohtake, A. Yamada, and M. Konagai, "Development of polycrystalline CuIn<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>Se<sub>2</sub> thin-film solar cells with band gap of 1.3 to 1.5 eV", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 33, p. 6599, 1994.
- [7] I. Dirnstorfer, W. Burkhardt, W. Kriegseis, I. Osterreicher, H. Alves, D. M. Hofmann, O. Ka, A. Polity, B. K. Meyer, and D. Braunger, "The role of deep doner-deep acceptor complexes in CIS-related compounds", Thin Solid Films, Vol. 361-362, p. 400, 2000.
- [8] M. Morkel, L. Weinhardt, B. Lohmuller, C. Heske, E. Umbach, W. Riedl, S. Zweigart, and F. Karg, "Flat conduction-band alignment at the CdS/CuInSe<sub>2</sub> thin-film solar-cell heterojunction", Appl. Phys. Lett., Vol. 79(27), p. 4482, 2001.
- [9] T. Schumeyer, R. Hunger, A. Klein, W. Jaegermann, and S. Niki, "Photoemission study and band alignment of the CuInSe<sub>2</sub> (001)/CdS heterojunction", Appl. Phys. Lett., Vol. 84, p. 3067, 2004.