

기판온도와 열처리 온도에 따른 CuInSe₂ 박막의 특성분석

A Study on Properties of CuInSe₂ Thin Films by Substrate Temperature and Annealing Temperature

양현훈^{1,a}, 정운조¹, 박계춘¹
(Hyeon-Hun Yang^{1,a}, Woon-Jo Jeong¹, and Gye-Choon Park¹)

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. The diffract fringe of X-ray, which depended upon the substrate temperature and the Annealing temperature of the manufactured CuInSe₂ thin film, was investigated. scanning electron micrographs of represents a case that a sample manufactured at the substrate temperature of 100 °C was thermally treated at 200~350 °C. As a result, at 500 °C of the Annealing temperature, their chemical composition was measured in the proportion of 1 : 1 : 2. It could be known that under this condition, the most excellent thin film was formed, compared with the other conditions.

Key Words : Ternary compound, CuInSe₂, Thin film, Solar cell

1. 서 론

최근 연구중에 있는 박막형 태양전지 중 I-III-VI₂족 반도체가 저가격 태양전지 재료로 가장 주목 받고 있다. Cu와 Ga, In, S, Te, Se와의 화합물은 지구에 도달하는 태양광 스펙트럼의 넓은 범위에 걸쳐서 광학적 에너지 밴드갭을 가지고 있기 때문에 주목 받고 있다. 이중 CuInSe₂은 재료비용이 싸고, 풍부하여 저가의 고효율 태양전지를 위한 광흡수층 재료로 가장 주목 받고 있다[1].

III-V족과 II-VI 산화물이 Si에서 만들 수 없는 기능을 실현하고 있는 것처럼 I-III-VI₂족 화합물도 새로운 광소자로서의 응용이 기대되고 있다[2].

I-III-VI₂계 태양전지 종류별 변환효율 달성도를 표1에 나타내었다[3-7] I-III-VI₂족 화합물중 CuInSe₂은 직접전이 에너지 밴드갭이[8] 실온에서 약 1.04 eV이고 흡수계수[9]가 약 5×10⁻⁵ cm⁻¹로 현재까지 발표된 다결정 박막형 태양전지중 가장 높고, 열적인 안정성이 뛰어나다. 또한 에너지 밴드갭이 약 2.42 eV인 CdS와 이중접합에서 격자 부정합도[10]가 1.2 %이하로 우수한 광기전력 효과를 나타낼 것으로 기대되고 있다.

1974년에 Shay와 Wagner가 CuInSe₂ 단결정을 이용한 고효율 이중접합 태양전지를 성공적으로 제작한 뒤에 CuInSe₂ 박막형 태양전지에 대한 관심이

1. 목포대학교 전기공학과
(전남 무안군 청계면 도림리 61)
a. Corresponding Author : koreayhh@mokpo.ac.kr
접수일자 : 2007. 4. 26
1차 심사 : 2007. 6. 18
심사완료 : 2007. 6. 22

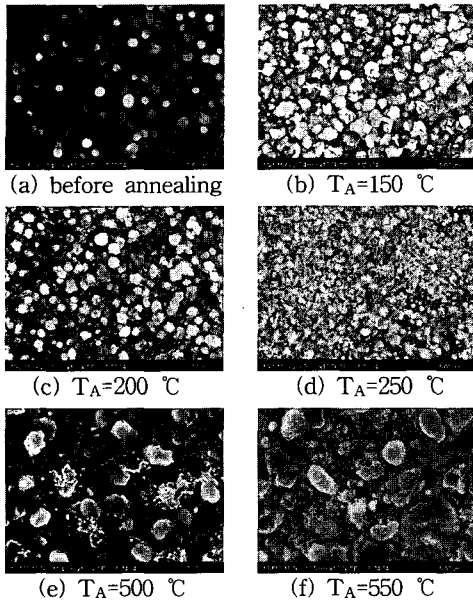


그림 2. 열처리 온도에 따른 CuInSe₂ 박막의 표면형상.
Fig. 2. Surface morphology of CuInSe₂ thin film by annealing temperature.

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 Se은 Thermal Evaporation으로 증착하였다.

3.1 Ta와 Ts에 따른 CuInSe₂ 박막의 구조적 특성

CuInSe₂의 화학양론적 조성 (Stoichiometry)을 형성하기 위해 앞서 측정된 증착률을 고려하여 Cu는 DC 600 mA에서 5분 동안 유지하였으며, 순차적으로 In은 RF 140 W에서 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 2는 기판온도 실온에서 Cu, In, Se을 증착하여 열처리 온도를 150~550 °C로 변환시켰을 때의 SEM 사진이다.

그림에서 약 250 °C 근방에서 그레인 사이즈의 변화가 있음을 알 수 있으며, 열처리 온도가 계속 증가함에 따라 그레인 사이즈가 다시 증가하는데,

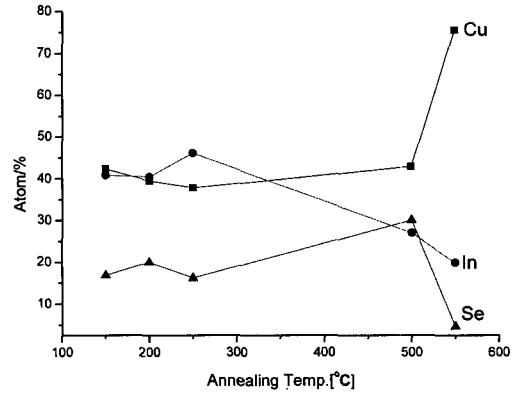


그림 3. 열처리 온도에 따른 CuInSe₂ 박막의 EDX 구성비.
Fig. 3. Composition rate of CuInSe₂ thin film by annealing temperature. (T_A=R.T, EDX analysis).

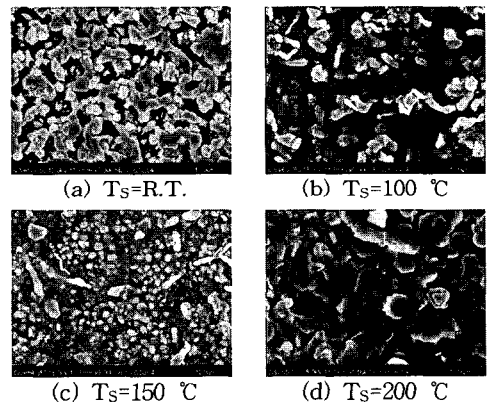


그림 4. 기판온도에 따른 CuInSe₂ 박막의 표면형상.
Fig. 4. Surface morphology of CuInSe₂ thin film by Substrate temperature(T_A=350 °C).

이로부터 250 °C 근방에서 1차적인 상변이가 일어났으리라 생각된다. 그렇지만 EDX 분석으로 그림 3을 얻었으며, 1차적인 상변이가 일어난 것에 대한 뒷받침할만한 뚜렷한 변화가 보이지 않았고, 다만 전체적으로 Se의 함량이 과부족이며, 500 °C 이상의 열처리 온도에서는 Se과 더불어 In의 함량도 감소함을 볼 수 있는데, 이는 상대적으로 Cu에 비하여 용점이 낮은 데에 원인이 있는 것으로 추정된다.

열처리 온도 증가에 따른 Se의 함량이 과부족하여 함량을 화학양론적 조성비에 근접하기 위해 이론적

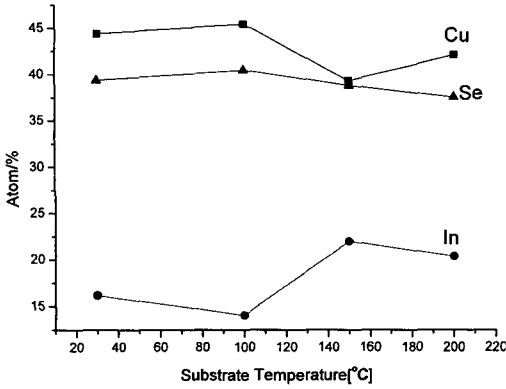


그림 5. 기판온도에 따른 CuInSe₂박막의 EDX 구성비.
 Fig. 5. Composition rate of CuInSe₂ thin film by substrate temperature (T_A=350 °C, EDX analysis).

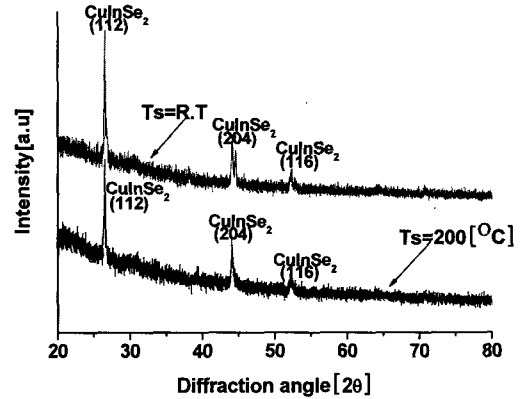


그림 7. 350 °C에서 열처리한 CuInSe₂박막의 XRD결과.
 Fig. 7. XRD results by annealing temperature (T_A=350 °C).

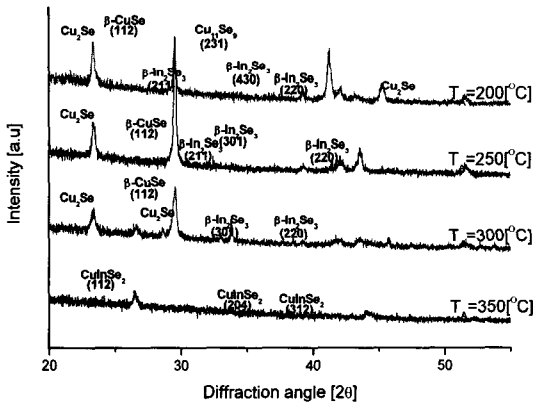


그림 6. 기판온도 100 °C에서 열처리온도 변화에 따른 XRD결과.
 Fig. 6. XRD results by substrate temperature (T_S=100 °C).

계산치의 3배 정도 과잉증착 하였고, 기판온도는 실온~200 °C, 열처리온도는 350 °C로 한 경우 SEM 사진으로부터 표면 형상과 성분비를 조사하여 그림 4와 그림 5에 나타내었으며, 이를 토대로 Se량을 과잉증착하여 전체적으로 화학량론적 조성비에 근접하였으며 그레인 사이즈 또한 증가하는 현상을 확인하였다.

그림 6은 기판온도 100 °C에서 제작된 샘플을 200~350 °C로 열처리 한 경우인데, 열처리 온도 300 °C까지는 Cu_xSe, Cu₁₁In₉, β-CuSe, β-In₂Se₃ 등

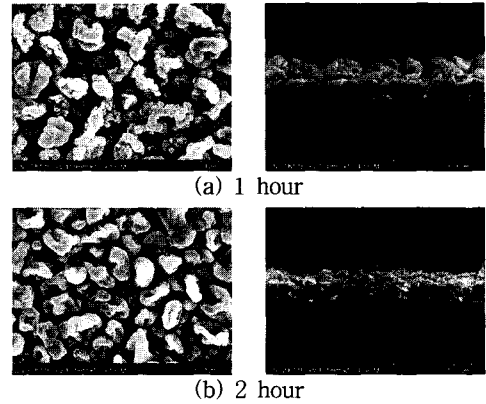


그림 8. 열처리시간에 따른 CuInSe₂ 박막의 표면 형상.
 Fig. 8. Surface morphology and cross section of CuInSe₂ thin film by annealing hour (R.T.= 1 h, 2 h).

의 이차 상들이 나타나다가 열처리 온도 350 °C에서는 이러한 이차 상들은 사라지고, 오직 CuInSe₂의 단일 상만이 관측되었다.

200 °C의 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 °C의 열처리 온도에서 표면형상이 변화되었던 것과 잘 일치하고 있다.

이러한 이차 상들은 350 °C의 열처리 온도에서

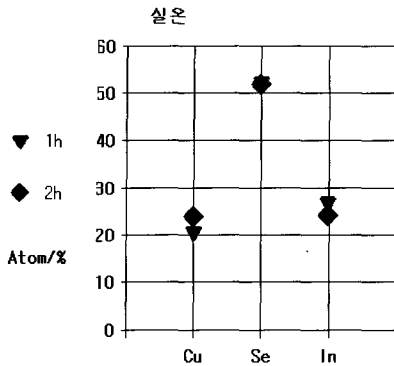


그림 9. 열처리 시간에 따른 CuInSe₂박막의 구성비.
 Fig. 9. Composition rate of of CuInSe₂ thin film by annealing hour(R.T.= 1 h, 2 h) EDX analysis.

표 1. 열처리 시간에 따른 CuInSe₂박막의 구성비.
 Table 1. Composition rate of CuInSe₂ thin film by annealing hour(R.T.=1 h, 2 h).

heating rate	Element	Atom/%
1 hour	Cu	20.70
	Se	52.30
	In	27.00
2 hour	Cu	23.94
	Se	51.94
	In	24.19

는 나타나지 않는데, 이를 좀 더 자세히 고찰하기 위하여 여러 기판온도에서 제작된 샘플을 모두 350 °C로 열처리하였고 그 결과를 그림 7에 보았다. 예상했던 때로 이차 상들은 전혀 관찰되지 않았고 CuInSe₂ 단일 상들만 나타났다.

CuInSe₂의 성분비를 컨트롤할 수 있는 최적공정 조건으로 화학양론적 조성을 갖는 CuInSe₂ 박막을 제조할 수 있었고 그 결과를 SEM사진과 EDX로부터 표면형상과 성분비를 조사하여 그림 8과 그림 9에 도식하였으며, 보시는 바와같이 1 hour동안 열처리한 시료는 2차상들인 Cu₁₁In₉, β-In₂Se₃등이 사라지고 단상의 CuInSe₂를 확인할 수 있으며, 2 hour 열처리한 시료는 표면 결정입자들의 상태가 열화되는 것을 볼 수 있으며 단면 사진에서 또한 확인할 수 있었으며 이를 정리하여 표 1에 나타내었다.

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) T_A=250 °C 근방에서 1차적인 상변이가 일어남을 확인 할수 있었으며 500 °C 이상의 열처리 온도에서는 Se과 In 량이 감소함을 확인하였다. 이는 상대적으로 Cu에 비해서 용점이 낮은데 원인이 있는 것으로 확인되었다.
- (2) 기판온도(T_S) 100 °C에서 제작된 샘플을 200~350 °C로 열처리(T_A) 한 경우, 열처리 온도 300 °C까지는 Cu_xSe, Cu₁₁In₉, β-CuSe, β-In₂Se₃ 등의 이차상들이 나타나다가 열처리 온도 350 °C에서는 이러한 이차상들은 사라지고, 오직 CuInSe₂의 단일 상만이 관측되었다.
- (3) 전체적으로 Se의 양이 화학양론적 조성비에 근접함에 따라, 상대적으로 In의 양이 부족한 Cu-rich 형상이 나타났다. 이러한 현상에 원인이 Se의 손실이 적은 이유로 Se의 성분비만 증가하고 In의 양에는 큰 변화가 없음을 확인 하였다.

감사의 글

본 연구는 에너지관리공단 에너지자원 기술개발 위탁사업 일환으로 수행되었습니다.

참고 문헌

- [1] S. D. Kim, H. J. Kim, K. H. Yoon, and J. S. Song, "Effect of selenization pressure on CuInSe₂ thin films selenized using co-sputtered Cu-In precursors", Solar Energy Materials & Solar, Vol. 62, p. 357, 2000.
- [2] H. L. Hwang, "Physics, chemistry and material repairation of aternary chalcopyrite semiconductor CuInS₂", Proc. 2nd Seoul Int.Symp.(semicond.), p. 195, 1984.
- [3] C. G. Park, "A Study on Photovoltaic Characteristics of CuInS₂/Cds Hetero-junction Devices", Theses of Dr., 1994.
- [4] M. A. Contreras, B. Egass, K. Ramanathan, J. U. Hiltner, A. Swartzlander, F. Hasoon, and R. Noufi, Prog. in Photovoltaics, Short Communication, 1999.
- [5] J. Zhao, A. Wang, M. Green, and F. Ferrazza,

- "19.8 efficient 'Honeycomb' textured multi-crystalline and 24.4 monocrystalline silicon solar cell", Appl. Phys. Lett., Vol. 73, No. 14, p. 1991, 1998.
- [6] F. H. Kang, "Development and Manufacturing of CIS Thin Film Solar Modules", Technical Digest of the Int'l EC-11, Hokkaido, Japan, p. 627, 1999.
- [7] M. Powalla, K. Herz, F. Kessler, R. Wächter, J. Schneider, A. Schulz, and U. Schumacher, "First results of the CIGS solar modules pilot production", 17th EURO Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Munich Germany, 2001.
- [8] S. Isomura, "Chalcopyrite型 3元 化合物半導體", 應用物理, 第43卷, 第12號, p. 1184, 1974.
- [9] 酒井博, 兵敏夫, "CuInSe₂ 薄膜の 製作と 太陽電池への應用", 應用物理, 第60卷, 第2號, p. 149, 1993.
- [10] B. Tell, J. L. Shay, and H. M. Kasper, "Room-temperature electrical properties of ternary I-III-VI₂ semiconductors", J. Appl. Phys., Vol. 43, No. 5, p. 2469, 1972.
- [11] J. L. Shay and B. Tell, "Energy band structure of I-III-VI₂ semiconductors", Appl. Phys. Lett., Vol. 25, No. 3, p. 748.
- [12] F. O. Adurodija, M. J. Carter, and 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, p. 203, 1995.