

CuInSe₂ 태양전지 박막의 전해증착 및 성장형상

고정환 · 김명한[†]
충북대학교 신소재공학과

Electrodeposition of CuInSe₂ Photovoltaic Thin Films and Growth Morphology

Junghwan Gho and Myunghan Kim[†]

Department of Advanced Materials Engineering, Chungbuk National University, Chungbuk, Cheongju 310, Korea

(2009년 11월 28일 접수 : 2009년 12월 8일 최종수정 : 2009년 12월 22일 채택)

Abstract CuInSe₂ (CIS) thin films were electrodeposited on Mo-coated glass substrates in acidic solutions containing Cu²⁺, In³⁺, and Se⁴⁺ ions, depending on deposition parameters such as deposition potential (-0.4 to -0.8 V[SCE]) and pH (1.7 to 1.9). The influences of PH and deposition potential on the atomic composition of Cu, In, and Se in the deposited films were observed. The best chemical composition, approaching 1:1:2 atomic ratio for the elements, was achieved at -0.5 V (SCE) and pH 1.8. The as-deposited films showed low crystallinity and were annealed at 300 to 500°C for 30 min to improve crystallization. The surface morphologies, microstructures, and crystallographic structures of the annealed films as well as the as-deposited films were analyzed with AFM, SEM, and XRD. The defects of spherical particles appeared on the surfaces of CIS thin films in the as-deposited state and decreased in size and number with increasing annealing temperatures. Additionally, the crystallization to chalcopyrite structure and surface roughness (Ra) of the as-deposited thin films were improved with the annealing process.

Key words CIS, electrodeposition, spherical particles, annealing.

1. 서 론

태양전지는 크게 벌크형과 박막형으로 구분할 수 있는데 벌크형은 단결정 혹은 다결정 실리콘 웨이퍼를 사용하여 제조하는 것으로 원료 물질의 가격이 저렴하고 높은 효율을 나타내고 있으나 사용 원료량이 많기 때문에 사용 원료량을 줄이는 많은 연구가 진행되고 있다. 박막형 태양전지는 벌크형 태양전지에 비해 사용 원료량이 1/100가량으로 적기 때문에 많은 연구^{1,2)}가 진행되고 있으며 a-Si, GaAs, CuInSe₂, CdTe 등 종류도 매우 다양하다.

이중 CuInSe₂ (CIS) 박막은 광흡수계수가 높고 (1×10^5 /cm) 직접천이형 반도체로써 에너지밴드갭이 1.04 eV를 나타낸다. 또한 열적으로 매우 안정하기 때문에 열 경화 현상을 거의 나타내지 않는다. 따라서 이중접합 태양전지의 광흡수층 재료로 널리 연구되고 있다. CIS 박막을 광흡수층 재료로 사용한 ZnO/CdS/CuInSe₂/Mo/Glass 태양전지는 Si계 태양전지의 대체 물질로 집중적인 연구개발이 이루어지고 있다.^{1,2)}

CIS계 태양전지의 효율에 가장 큰 영향을 미치는 광흡수층의 제조는 다양한 방법들¹⁻⁴⁾이 시도되어 왔다. 그러나 실제로 효율을 얻은 공정방법은 진공증발법, 스퍼터링법, 전해증착법, 스크린 프린팅법, 근접증착법(close space sublimation)법 등이 있으며, 이중 10% 이상의 고 효율을 보인 방법은 진공증발법을 이용한 방법과 전해증착법 뿐이다. 현재 해외에서는, 진공증발법에 의한 CIS계 태양전지의 생산이 보편적으로 적용되고 있으나, 이 방법은 대면적화의 어려움과 높은 공정 비용의 문제점을 갖고 있다. 이에 반해, 전해증착법은 진공증발법에 비해 효율은 낮으나, 공정 비용이 낮고, 증착 속도가 빠르며, 원료 물질의 낭비가 적고, 대면적화에 유리한 장점을 갖고 있어, 해외에서는 이미 일부 기업체에서 이 방법을 적용한 태양전지의 양산이 이루어지고 있고, 국내에서도 몇몇 기업체가 양산체제를 구축중에 있다.

본 연구에서는 스퍼터링법에 의해 soda lime glass 기판에 1um 두께의 Mo을 증착시킨 후, 이 위에 소정 두께의 CIS 광흡수층을 전착시키기 위한 전착조건(pH 및 전해전압)을 정립하여, 전해증착법의 가장 큰 문제인 조성의 제어의 문제를 해결하고자 하였으며, 아울러 전해증착법에 의해 제조된 CIS박막의 진공 열처리시, 박막의

[†]Corresponding author

E-Mail : myunghan@chungbuk.ac.kr (M. Kim)

표면 및 수직단면의 형상, 표면조도 및 결정구조의 변화를 조사하여, 최적의 열처리 조건을 정립시키고자 하였다.

2. 실험 방법

10 × 35 × 0.4 mm의 soda-lime glass(GST사) 기판을 초음파 세척 및 건조 후, 이 기판 위에 DC 마그네트론 스퍼터링 장비를 이용하여 MO 박막을 약 1 μm 두께로 증착하였다. 이때 MO 타겟으로는 50 mm dia × 1/2 mm T의 99.99%의 고순도 타겟이 사용되었고, 진공챔버 내의 초기 진공은 5×10^{-6} Torr 이하, 작업 진공은 5×10^{-3} Torr, 증착시 출력은 100 watt로 고정시켰다.

CIS 광흡수층은 potentiostat / galvanostat장치(Princeton applied research사 : VersaSTAT3)를 이용하여 전해증착법으로 전착하였고, 이때, reference electrode로는 Ag / AgCl 칼로멜 전극을, counter electrode로는 Pt 전극을, working electrode로는 MO 박막이 전착된 유리기판을 사용하는 three- electrode system에 의해 박막을 전착하였다.

전착용 솔루션은 증류수 200 ml에 99.99%의 CuCl₂, In₂Cl₃ 및 H₂SeO₃ 분말을 일정 몰비가 되도록 첨가 후 교반시켰으며 교반이 끝난 후 HCl을 첨가하여 pH(1.7-1.9)를 조절하였고, 주어진 pH에서 전착 전압을 -0.4, -0.5, -0.6, -0.7, 및 -0.8 V로 변화시켜 전해증착을 하였다. CIS

박막의 전착중에는 교반을 하지 않았으며 전착 온도는 상온으로 고정하였다. 전착 후 박막은 300, 400 및 500°C에서 각각 30분간 진공 열처리 하였으며, 열처리에 따른 표면 및 단면 형상 및 결정구조의 변화를 조사하였다. CIS 박막의 성분 조성은 EPMA(Shimadzu사의 EPMA-1600)를 이용하여 분석하였고, 시편당 총 3개의 지점의 분석 값을 평균하여 나타냈다. CIS 박막의 표면 및 단면 형상은 FE-SEM(Carl Zeiss사의 Supra-60 모델)을 사용하여 분석하였다. CIS 박막의 열처리 온도에 따른 결정성의 변화를 비교하고, 우선성장방위의 측정 및 박막의 결정구조에 대한 정보를 얻기 위해 XRD(Rigaku사의 SmartLab)분석이 이루어졌다.

3. 결과 및 고찰

3.1 전착 전압 및 pH에 따른 CIS 박막 조성의 변화

전착 전압과 pH에 따른 CIS 박막의 성분 변화를 관찰하기 위하여 각각 pH 1.7, 1.8 및 1.9 에서 전착 전압을 -0.4 ~ -0.8 V로 변화시켜 MO이 약 1 μm 두께로 증착된 soda lime glass 기판 위에 전착을 하였으며, 얻어진 박막을 EPMA를 이용하여 분석한 후, 그 결과를 Fig. 1(a-c)에 나타냈다. 그림에서 pH 1.7(a), 1.8(b)의 및 1.9(c) 모든 조건에서 전착 전압이 음으로 증가함에 따라 In은 점

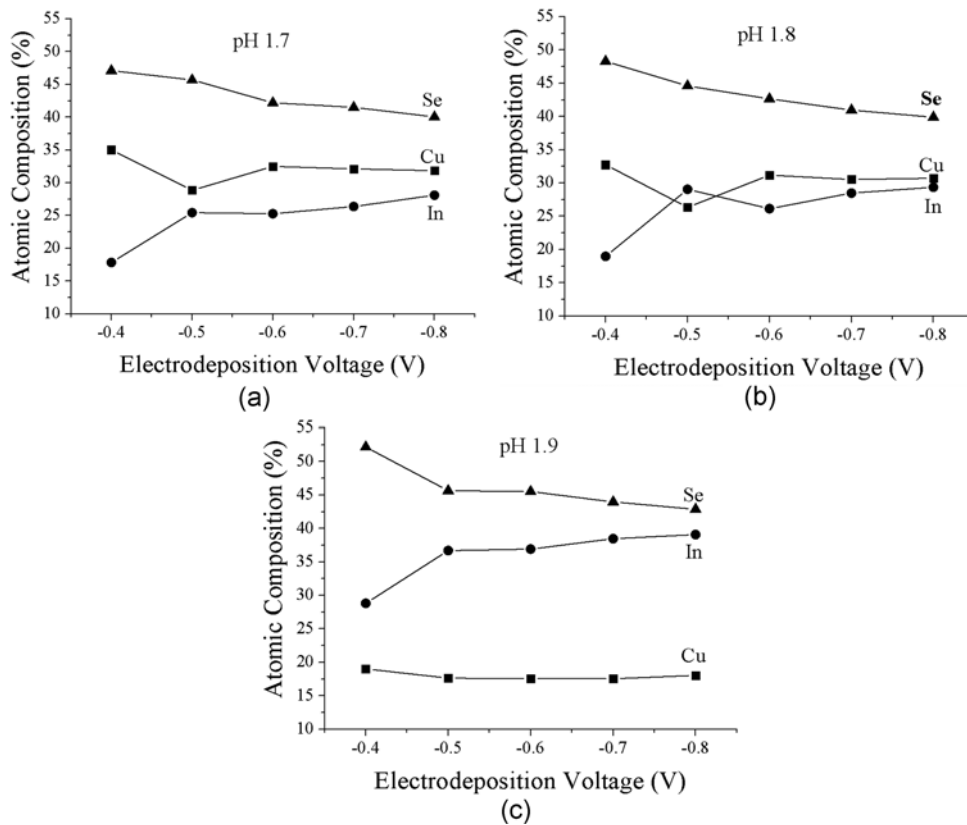


Fig. 1. Chemical compositions of CIS thin films with electrodeposition voltages : (a) pH 1.7, (b) pH 1.8, and (c) pH 1.9.

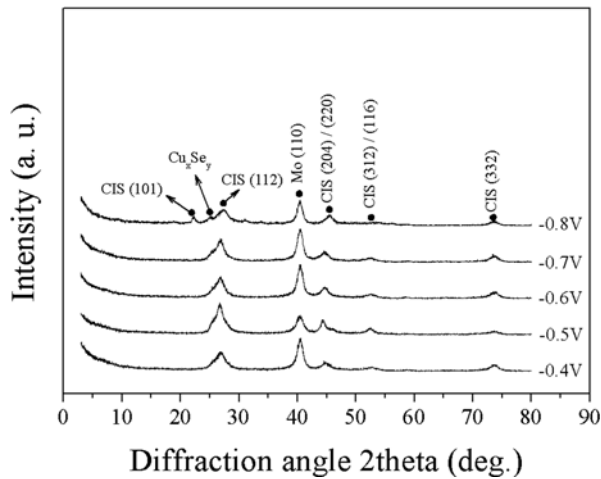


Fig. 2. XRD patterns of CIS thin films with electrodeposition voltages at pH = 1.8.

차 증가하고 Se는 점차 감소하였다. Cu는 pH 1.7 및 1.8에서는 -0.5 V에서 비교적 큰 감소를 보였으나 전착 전압이 -0.5 V보다 음으로 증가할수록 다시 Cu의 성분도 증가하여 전체적으로는 미세하게 감소하는 경향이 나타났다. 또한 pH 1.9에서는 전착 전압에 따른 Cu 조성의 변화는 미미하였다. 전착 전압에 따른 이러한 In, Se 및 Cu 조성의 변화는 타 연구자들의 결과⁵⁻⁷⁾와 대체로 일치하며, 특히, Se의 경우, 전착 전압이 높아짐에 따라 Se의 표준분극전위(+0.74 V vs Saturated Hydrogen Electrode)와 전착 전압의 차가 증가하기 때문에 Se의 전착률이 점차 감소하는 것으로 보고된 바 있다.⁵⁾

이상의 결과로부터, pH 1.8, 전착 전압 -0.5 V의 조건에서 전착된 박막(Cu 26.34 at.%, In 29.05 at.%, Se 44.60 at.%; $\text{Cu}_{1.05}\text{In}_{1.16}\text{Se}_{1.81}$)이 Cu : In : Se의 원자비가 1 : 1 : 2의 이상적인 조성비에 근접함을 알 수 있고, pH 1.7의 조건에서는 모든 전착 전압 범위 내에서 Cu의 성분이 높은(In / Cu 비가 1보다 작은) Cu-rich CIS 박막이 형성되며, pH 1.9의 조건에서는 모든 전착 전압 조건에서 In 성분이 높은(In / Cu 비가 1보다 큰) In-rich CIS 박막이 형성됨을 알 수 있다.

pH가 1.8에서 전착 전압의 변화에 따른 CIS 박막의 결정성 변화를 관찰하기 위하여 XRD 분석을 진행하였으며, 그 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 이 그림에서, (112), (204)/(220), (116)/(312) 피크를 확인할 수 있으며, 이는 chalcopyrite 구조⁸⁾를 가지고 있는 CIS 박막이 생성되었음을 의미한다. 또한, Cu : In : Se의 원자비가 가장 이상적인 원자비인 1.0 : 1.0 : 2.0에 가장 근접하고 있는 -0.5 V에서 성장된 CIS 박막이 우선성장면인 (112)면의 피크의 강도가 가장 강했으며, 이 조성비로부터 멀어질수록 (112)면의 피크의 강도는 감소하며 피크의 폭은 넓어졌으며, CIS 박막의 피크가 아닌 Cu_xSe_y ($X=1, 2, 3 / Y=1$,

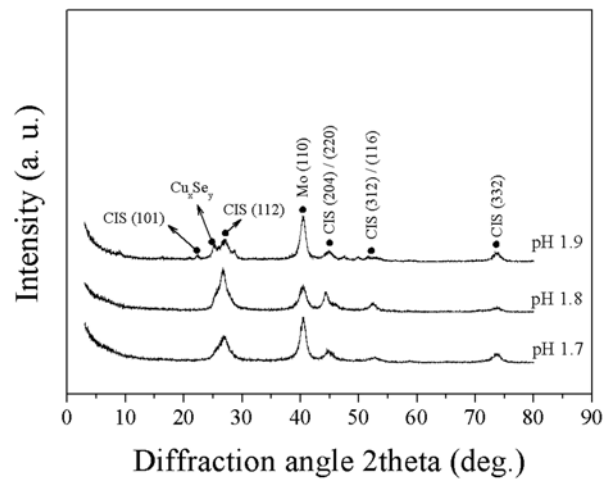


Fig. 3. XRD patterns of CIS thin films with pH at -0.5 V.

2, 3) 화합물 피크도 발생되었다.

pH의 변화에 따른 CIS 박막의 결정성 변화를 관찰하기 위하여 -0.5 V의 전압에서 pH를 1.7~1.9로 변화시켜 전착한 박막의 XRD 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 여기에서도 전착 전압을 변수로 분석한 결과와 동일하게 Cu:In:Se의 원자비가 가장 이상적인 원자비인 1.0 : 1.0 : 2.0로부터 벗어날수록 CIS 박막의 우선성장면인 (112)면의 피크는 점차로 넓고 약해지는 것을 확인할 수 있었으며 Cu_xSe_y 등의 화합물의 피크 또한 증가하는 것을 확인할 수 있었다.

3.2 열처리에 따른 CIS 박막의 성장형상

상기 결과에서, 이상적인 조성에 가장 근접하는 전착 전압 -0.5 V, pH 1.8의 조건에서 성장된 박막을 300, 400 및 500°C에서 각각 30분간 열처리한 후 박막의 표면 및 수직단면형상 및 결정구조의 변화를 분석하였다.

Fig. 4는, 각각, 전착상태(a), 300°C(b), 400°C(c) 및 500°C(d)에서 열처리한 CIS 박막 표면의 SEM 이미지이다. 여기서 열처리 전·후 모든 CIS 박막의 표면에는 구형의 입자가 널리 분포하였고, 이러한 구형입자는 전착 직후가 가장 조대하고 개수가 많았으며, 열처리 온도가 증가함에 크기는 점차로 작아지고 개수 또한 적어지는 경향성을 보였다. 300°C에서 열처리된 박막의 경우, 전착상태와 비교했을 때 구형입자의 크기나 개수에는 큰 변화가 없었으며, 400°C에서 열처리된 박막은 구형입자의 개수가 확연하게 감소하고, 크기는 약간 증가하였고, 500°C에서 열처리된 박막은 표면에 다수의 구형입자가 사라지고, 크기 또한 매우 미세해졌다. 따라서, 박막 표면도 열처리 온도가 높아질수록 점차로 평탄화 되어 500°C에서 열처리한 CIS 박막의 표면은 매우 평탄하였으며, 박막표면에 존재하는 미세한 크랙 또한 열처리 온도 500°C에서는 대부분 없어졌다. 전해증착된 CIS 박막의 표면에 존

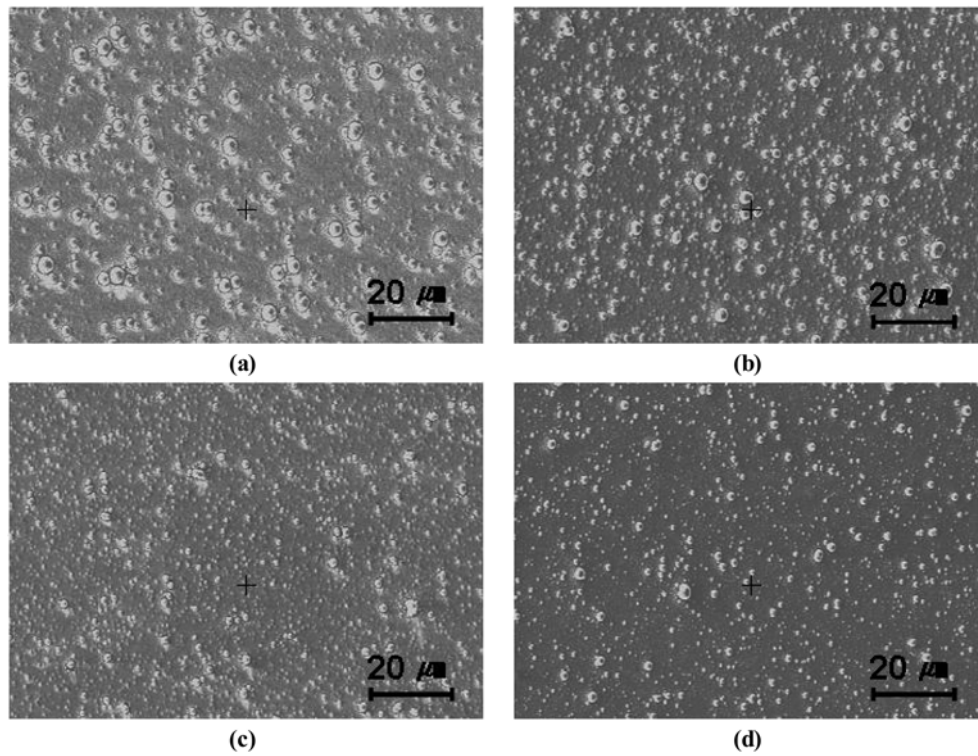


Fig. 4. Surface images of CIS thin films by SEM with annealing temperatures for 30 min : (a) as deposited, (b) 300°C, (c) 400°C and (d) 500°C.

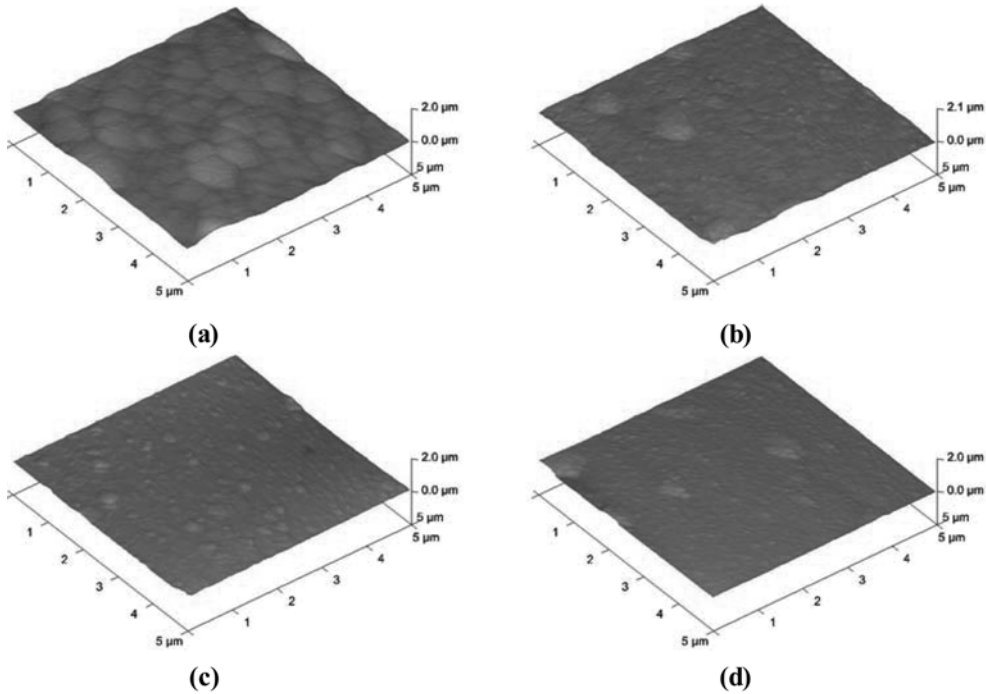


Fig. 5. Surface images of CIS thin films by AFM with annealing temperatures for 30 min : (a) as deposited, (b) 300°C, (c) 400°C and (d) 500°C.

재하는 이러한 구형입자의 생성 원인에 대해서는, CIS 박막의 전착 중 수소 방출에 의한 pH의 변화로 인해 생

성된다는 보고⁹⁻¹⁰⁾와, CIS 박막 성장 시 전착 전압이 일정한 조건 하에서는 수소 방출에 의해 변화하는 pH가

Se의 산화 및 환원을 지배하는 요인이 되는데, pH의 변화에 따라 산화되는 Se 중 일부가 환원되어 Cu_xSe_y 계열의 화합물을 형성하기 때문이라는 보고들¹¹⁻¹²⁾이 있다. 또한, 이러한 돌출부는 전착 전압을 증가시키거나, 전해액의 온도를 높이거나, 전해액에 Na-citrate와 같은 화합물을 첨가하거나, pH 버퍼 용액을 이용하여 전해액의 pH의 변화를 막음으로서 제거가 가능하다고 보고되고 있다.^{9,11)} 본 연구에서는 열처리 온도가 300°C에서 500°C로 증가함에 따라 이러한 구형입자가 크게 제거되고 평탄화 되는 것을 SEM 분석을 통해 확인하였다.

Fig. 5는 각각, 전착상태(a), 300°C(b), 400°C(c) 및 500°C(d)에서 열처리한 CIS 박막의 $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$ 의 면적에 대한 AFM 스캔 이미지를 보여주고 있다. 전착상태에서 CIS 박막의 표면은 수 μm 사이즈의 구형 입자들에 의해 매우 울퉁불퉁한 형상으로 나타났으며, SEM 결과에서 확인하였듯이 열처리 온도가 증가함에 따라 구형입자의 크기가 작아져 500°C에서 열처리한 경우에는 대부분의 입자들이 약 $1\mu\text{m}$ 이하로 작아져 표면이 점점 평탄화 되는 것을 확인할 수 있었다. 따라서 열처리를 거치는 동안 발생하는 이러한 표면 조도의 변화는 열처리를 거치는 동안 표면에 존재하는 구형 입자가 제거됨에 따라 CIS 박막의 표면부가 평탄화되기 때문으로 사료된다.

Fig. 6은 전착상태, 300, 400 및 500°C에서 열처리한

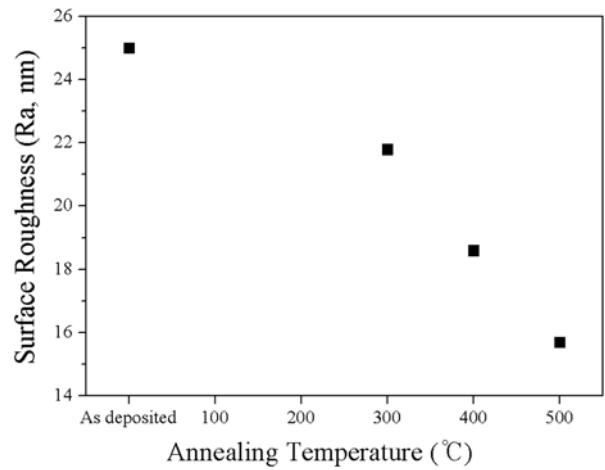


Fig. 6. The surface roughnesses of CIS thin films with annealing temperatures.

박막의 표면 조도를 AFM에 의해 측정된 결과이다. 증착 직후의 CIS 박막의 표면 조도(R_a)는 약 25 nm 가량으로 나타났으며, 300, 400, 500°C에서 열처리한 CIS 박막의 표면 조도는 각각 21.8, 18.6, 15.7 nm로 열처리 온도가 증가할수록 점차 감소하는 경향을 나타냈다.

Fig. 7은, 각각, 전착 상태(a), 300°C(b), 400°C(c) 및 500°C(d)의 온도에서 열처리한 CIS 박막의 수직단면 SEM 이미지를 나타내고 있다. 전착상태의 CIS 박막의 표면에

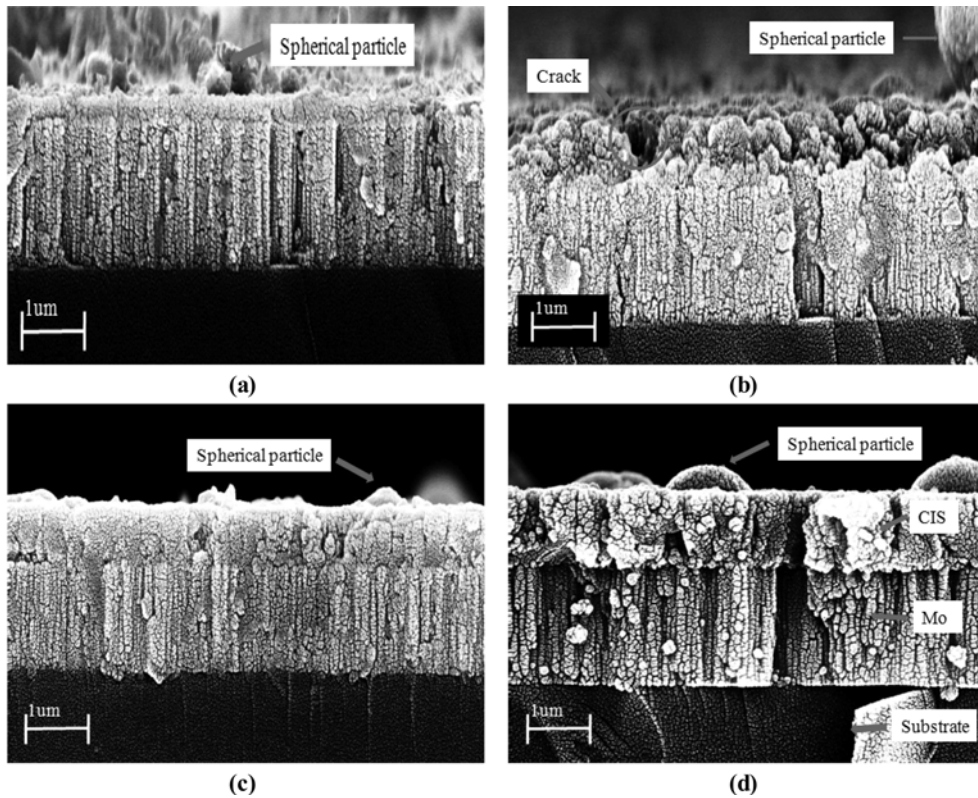


Fig. 7. The vertical cross-sectional images of CIS thin films with annealing temperature for 30 min: (a) as deposited, (b) 300°C, (c) 400°C and (d) 500°C.

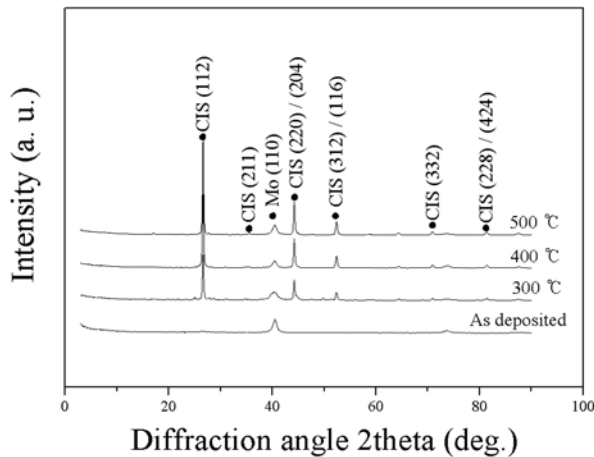


Fig. 8. X-ray diffraction patterns of CIS thin films with annealing temperatures for 30 min.

는 Fig. 5 및 6에 나타난 것과 같이 비교적 조대한 구형 입자들이 많이 형성되어 있는 것을 관찰할 수 있었다. 그러나 열처리 온도가 증가함에 따라 이러한 구형 입자들은 점차로 사라지고 표면이 매우 평탄화 되는 것을 관찰하였고, 이는 Fig. 5의 AFM 결과와도 일치하고 있다. 또한 전착 직후에는 CIS 박막의 두께가 얇았으나 열처리를 거치면서 CIS 박막의 두께가 크게 증가하고 열처리 온도가 증가할수록 두께 또한 점차로 증가하고 있는 것을 확인할 수 있었다. 즉, 동일한 조건에서 성장된 CIS 박막은 약 40~50 nm 가량의 두께 편차를 보이고 있는데, 이러한 결과는 열처리를 거치는 동안에 박막의 표면에 존재하는 구형 입자가 제거되고 점차로 평탄화되기 때문에 CIS 박막의 두께가 증가한 것으로 사료된다. 한편, CIS 박막 내부에서 결정립의 크기는 전착 상태에서 매우 미세했으며, 열처리 온도가 증가할수록 점차로 증가하였다. 즉, 300°C에서 열처리한 CIS 박막은 크기가 작은 결정이 모여 하나의 덩어리를 이루고 있는 것을 확인할 수 있었으며, 이러한 덩어리들 사이에 다수의 크랙이 존재하는 것을 관찰하였다. 그러나 열처리 온도가 400°C로 증가하면서 이러한 크랙은 점차로 사라지고 결정립의 크기가 약간 증가한 것을 확인하였고, 500°C에서는 크랙을 관찰할 수 없었으며, 결정립의 크기가 확연히 증가한 것을 확인할 수 있었다.

열처리에 따른 박막의 결정성 변화를 관찰하기 위하여 XRD 분석을 진행하였으며 그 결과를 Fig. 8에 나타내었다. 여기에서 모든 CIS 박막이 (112), (220) / (204), (312) / (116) 피크를 보이고 있는 chalcopyrite 구조임을 알 수 있다. 그러나, 열처리를 하지 않은 CIS 박막의 경우 (112) 면의 피크의 강도는 매우 약하게 나타났고, 이는 전착된 CIS 박막이 특정한 방향성을 가지고 성장하지 않았거나, 박막에 존재하는 결정립의 크기가 매우 작거나 비정질 상태¹³⁾임을 의미한다. 열처리 온도가 300°C에서 500°C로

증가할수록 (112) 피크의 강도는 점점 강해지고 있으며, 형상도 샤프해진 것을 확인된다. 이는 열처리를 통해 비정질 상태에 가까운 CIS 박막이 열처리를 거치는 동안 재결정 과정을 거쳐 결과적으로는 높은 결정성을 가진 CIS 박막으로 변화한 것을 보여주는 것이다. 또한 열처리 후에는 In_xO_y(2θ = 30.58° (222)) Cu_xSe_y(2θ = 28.11°, (102)) 등의 화합물 피크 또한 관찰이 되었는데, CIS 박막의 (112)면의 피크 세기에 비해 매우 약한 피크 세기가 검출되었기 때문에 그래프 상에는 잘 나타나지 않았다.

4. 결 론

1. 이상적인 조성비에 가까운 CIS 박막은 pH 1.8, 전착 전압 -0.5 V의 조건에서 얻을 수 있었으며, 성분 분석 결과 Cu 26.34 at.%, In 29.05 at.%, Se 44.60 at.%, Cu_{1.05}In_{1.16}Se_{1.81}의 조성을 가진 CIS 박막을 얻을 수 있었다.

2. Cu_{1.05}In_{1.16}Se_{1.81} 조성의 CIS 박막을 300, 400, 및 500°C에서 30분간 열처리한 후 SEM을 이용하여 표면 및 수직단면의 형상을 관찰한 결과, CIS 박막 결정립의 크기는 전착상태에서 가장 미세하고, 열처리 온도가 증가할수록 점차로 증가하였다. 또한, 전착상태의 CIS 박막과 열처리를 거친 CIS 박막 모두 표면에 많은 구형 입자 결함을 가지고 있고, 열처리 온도의 증가에 따라 구형 입자 결함은 감소하였다.

3. CIS 박막의 XRD 분석결과, 열처리온도의 증가에 따라 (112), (220) / (204), (332) / (116) 면의 피크가 크게 증가한 것을 확인할 수 있었으며, 이는 열처리에 의해 CIS 박막이 결정화 과정을 거쳐 태양전지로 이용하기에 적합한 chalcopyrite 구조로 성장한 것을 나타낸다.

감사의 글

이 논문은 2009년도 충북대학교 학술연구지원사업의 연구비 지원에 의해 연구 되었음(This work was supported by the research grant of the Chungbuk National University in 2009).

참 고 문 헌

1. K. H. Yoon, Trends in Metals and Materials Engineering (in Korean), **21**(1), 22 (2008).
2. C. W. Jeon, News Inf. Chem. Eng. (in Korean), **25**(4), 385 (2007).
3. A. F. Fray and P. Lloyd, Thin Solid Films, **58**, 29 (1979).
4. J. Piekoszewski, Solar Energy Materials, **2**, 363 (1980).
5. K. T. L. De silva, W. A. A. Priyantha, J. K. D. S. Jayanetti, B. D. Chithrani, W. Siripala, K. Blake, I. M. Darmadasa, Thin Solid Films, **382**, 158 (2001).
6. K. Bouabid, A. Ihlal, A. Manar, A. Outzourhit, E. L.

- Ameziane, *Thin Solid Films*, **488**, 62 (2005).
7. S. Beyhan, S. Suzer, F. Kadirgan, *Sol. Energ. Mater. Sol. Cell.*, **91**, 1922 (2007).
 8. M. E. Calixto, P. J. Sebastian, R. N. Bhattacharya, R. Noufi, *Sol. Energ. Mater. Sol. Cell.*, **59**, 75 (1999).
 9. R. N. Bhattacharya, A. M. Fernandez, *Sol. Energ. Mater. Sol. Cell.*, **76**, 331 (2003).
 10. C. J. Huang, T. H. Meen, M. Y. Lai, W. R. Chen, *Sol. Energ. Mater. Sol. Cell.*, **82**, 553 (2004).
 11. C. Sene, M. E. Calixto, K. D. Dobson, R. W. Birkmire, *Thin Solid Films*, **516**, 2188 (2008).
 12. J. Kois, S. Bereznev, E. Mellikov, A. Opik, *Thin Solid Films*, **511-512**, 420 (2006).
 13. S. Nakamura, S. Sugawara, A. Hashimoto and A. Yamamoto, *Sol. Energ. Mater. Sol. Cell.*, **50**, 25 (1998).