

CIGS 박막의 전착에 관한 연구

이상민 · 김영호[†] · 오미경[†] · 홍석인^{††} · 고향주^{†††} · 이치우^{*}

고려대학교 자연과학대학 신소재화학과, [†](주) 다스테크,
^{††}고려대학교 공과대학 화공생명공학과, ^{†††}한국광기술원

(2010년 1월 29일 접수: 2010년 2월 17일 채택)

Electrodeposition of $\text{Cu}(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x})\text{Se}_2$ Thin Film

Sang-Min Lee, Young-Ho Kim[†], Mi-Kyung Oh[†], Suk-In Hong^{††}, Hang-Ju Ko^{†††}, and Chi-Woo Lee^{*}

Department of Advanced Materials Chemistry, College of Science and Technology, Korea University, Jochiwon,
Choongnam 339-700, Republic of Korea

[†]Dasstech Co., Ltd. Ochang 363-883, Republic of Korea

^{††}Department of Chemical Engineering, Korea University, Seoul 136-701, Republic of Korea

^{†††}Korea Potonics Technology Institute, Gwangju 500-779, Republic of Korea

(Received January 29, 2010 : Accepted February 17, 2010)

초 록

$\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ (CIGS) 박막은 다원화합물이기 때문에 제조공정이 매우 까다롭다. 진공장치를 사용하는 제조 방법으로 동시증착법, 스퍼터링법 + 셀렌화가 있고, 비진공 제조 방법으로 전기화학적인 전착법이 있다. 각 방법에 있어서도 출발 물질의 종류에 따라 다양한 제조 방법이 동원 될 수 있다. 진공증착에 의한 방법은 고품질의 박막을 얻는데 사용 되고 있으나 고가의 진공장비가 사용되므로 대면적화에 따른 제조비용 측면에서 문제가 있다. 이에 비하여, 전착법은 간단하면서도 저가로 대면적화를 이룰 수 있다는 장점 때문에, 많은 관심이 기울여지고 있다. 본 연구에서는 Mo/Glass전극 위에 $\text{Ga}/(\text{In} + \text{Ga}) = 0.3$ 의 성분비를 만족시키는 CIGS 박막을 전기화학적으로 제조하기 위하여, Cu^{2+} , In^{3+} , Ga^{3+} , Se^{4+} 4성분을 모두 포함하는 전해질 수용액 내에서, 4성분의 이온들이 동시에 환원되는 전위를 조절하여 CIGS 박막을 전착 하였다. SEM을 이용하여 얻어진 CIGS 박막의 전착된 시료의 표면을 관찰하였고, EDS로 그 조성을 분석하였다. 또한, XRD를 이용하여 전착 시료의 열처리 전후의 결정성변화를 조사하였다.

Abstract : The chalcopyrite $\text{Cu}(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x})\text{Se}_2$ (CIGS) is considered to be one of the effective light-absorbing materials for thin film photovoltaic solar cells. We describe the electrodeposition of CIGS thin films in ambient laboratory conditions, and suggest the electrochemical conditions to prepare stoichiometric CIGS thin films of $\text{Ga}/(\text{In} + \text{Ga}) = 0.3$. In acidic solutions containing Cu^{2+} , In^{3+} , Ga^{3+} and Se^{4+} ions, the CIGS films of different $\text{Cu}/\text{In}/\text{Ga}/\text{Se}$ chemical compositions were electrodeposited onto Mo/Glass substrate. The structure, morphology and chemical composition of electrodeposited CIGS films were characterized by X-ray diffraction (XRD), Scanning electron microscopy (SEM), and Energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS), respectively.

Keyword : $\text{Cu}(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x})\text{Se}_2$, Electrodeposition, Thin film

*E-mail: cwlee@korea.ac.kr

1. 서 론

최근 몇 년 사이에 CuInSe_2 로 대표되는 I-III-VI족 반도체 화합물이 현재 사용되고 있는 결정질 실리콘 태양전지를 대체할 새로운 고효율의 태양전지 소재로 부각되고 있다.¹⁾⁶⁾ 칼코피라이이트 (Chalcopyrite) 구조를 가지고 있는 CuInSe_2 박막 태양전지는 밴드갭이 1.04 eV로 태양광의 흡수에 이상적인 밴드갭인 1.4 eV⁷⁾보다 다소 작기 때문에, 밴드갭을 넓히기 위해 CuInSe_2 에 들어있는 In의 일부를 Ga으로, Se의 일부를 S로 치환하기도 하는데 In의 일부를 Ga으로, Se의 일부를 S로 대체한 오원화합물은 CIGSS $\{\text{Cu}(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x})(\text{Se}_y\text{S}_{1-y})_2\}$ 로 표기하며 사원화합물 $\text{Cu}(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x})\text{Se}_2$ 과 함께 포괄적으로 CIGS 재료라고 표현한다.

칼코피라이이트계 화합물반도체는 직접 천이형 에너지 밴드갭⁸⁾을 가지고 있기 때문에 흡광계수가 $1 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ ⁹⁾로 반도체 중에서 아주 큰 편이다. 태양전지 광흡수층 물질의 흡광도가 높다는 것은 두께 1~2 μm 의 박막으로도 고효율의 태양전지 제조가 가능하다는 것을 의미하기 때문에 재료사용이 매우 경제적이란 점에서 박막 태양전지로 활용 할 경우 상대적으로 유리한 물질이라고 할 수 있다. 현재까지 보고된 문헌에 따르면 CIGS 박막 태양전지는 실험실 단위뿐만 아니라 모듈에서도 다른 여타 박막소재의 태양전지보다 그 효율이 월등하며, 결정질 실리콘 태양전지에도 비견되는 위치에 있다. 실험실 단위의 경우 미국 국립재생에너지연구소 (NREL)에서 19.9%의 효율을 보고 하였는데,¹⁰⁾ 이는 비정질 실리콘이나 CdTe와 같은 일부 실용화되어 있는 여타 박막태양전지에 비해서 우월하게 높은 뿐만 아니라, 기존의 다결정 실리콘 태양전지의 최고효율인 20.3%에 근접하는 것이다.

CIGS 박막은 다원화합물이기 때문에 제조 공정이 매우 까다롭다. 물리적인 박막 제조 방법으로 동시증착법 (Co-evaporation)¹¹⁾, 스퍼터링법 (Sputtering)^{12,13)} 등이 있고, 전기화학적 방법으로 전착법 (Electrodeposition)¹⁴⁻²¹⁾ 등이 있다. 이 중에서 동시증착법과 스퍼터링법은 이미 상용화되어 있다. 동시증착법은 진공 챔버 내부에 각 원소를 넣고, 시료를 저항 가열하여 기판에 진공 증착시켜 CIGS 박막을 제조하는 기술로써 장치 구조가 간단하여 오래 전부터 실험실에서 폭넓게 사용되어 오던 방법이다. 이 방법은 대면적화가 어렵고, 진공장치 내부오염이 심각하여 양질의 박막 제작이 용이하지 않은 단점이 있다. 현재 19.9%의 에너지 변환효율을 보인 NREL 시료의 경우 이 방법에 의해 광 흡수층을 제작했기 때문에 CIGS 기반 태양전지 효율은 기술적으로 진보할 여지가 남아있다고 보여 진다. 한편, 스퍼터링법은 비교적 장치가 간단하며 손쉽게 금속 또는 절연체를 증착할 수 있어 연구 용도 뿐만 아니라 생산용으로 폭넓게 활용되고 있는 기술

이다. 특히 스퍼터링은 아르곤과 다른 혼합가스를 사용함으로써 반응이 수반되는 화합물의 증착이 가능하여 산화물 박막이나 질화물 박막 등의 제작에 유용하게 사용되고 있다. 스퍼터링법은 넓은 면적의 박막을 제작할 수 있어 CIGS 태양전지 상용화에 적합한 기술로 평가되고 있다. 이 방법은 상대적으로 대면적화가 용이하다는 장점은 있으나, 양질의 박막 제작이 어려워 실제 얻어지는 에너지 변환효율의 최대값은 동시증착법에 미치지 못하고 있다.

전기화학적 박막 제조방법인 전착법은 전해질 용액 속에 4가지 성분물질을 용해시킨 후 전기화학적 환원에 의한 석출을 통해 박막을 형성시킨 후, 소성(燒成) 단계를 거친다. 이 방법은 기존의 다른 제조 방법들과 달리 진공 챔버 없이 상온, 1기압에서 박막 제조가 가능하고 대면적화가 용이하다는 장점을 가지고 있다.^{20,21)}

본 연구에서는 저비용 고효율로 박막을 제조 할 수 있는 전착 방법을 이용하여 CIGS 층을 전해 합성 하였다. 작업 전극으로 Mo/Glass를 사용하여 그 표면에 생성된 전착물을 비교·분석하였다. 전해질 수용액 내에서 Cu^{2+} , In^{3+} , Ga^{3+} , Se^{4+} 이온들이 동시에 환원되는 전압을 일정하게 걸어 주어 CIGS 층을 제조하고 SEM을 사용하여 전착된 표면의 형상을 분석하였으며, 또한 EDS로 화합물의 성분 비율을 측정 하였다. 현재까지 알려진 이상적인 성분비 $\text{Ga}/(\text{In} + \text{Ga}) = 0.3$ 의 CIGS 박막을 전착법을 활용하여 제조 할 수 있는지의 가능성 여부를 확인 하고자 하였다.

2. 실험

본 실험에 쓰인 수용액은 모두 Milli-Q 증류수를 사용하여 제조하였다. 몰리브덴(Mo)은 DC 스퍼터법으로 약 1 μm 정도 증착하였다. 몰리브덴 박막은 소다유리와 흡착성을 높이기 위해 이중구조 (bilayer structure)로 증착하였고, 비저항은 약 15 $\mu\Omega\text{cm}$ 이었다. 생성된 몰리브덴 표면은 균일한 거울면 이었다. Mo/(Soda-lime glass : 소다유리) 위에 CIGS 박막을 전착하였다.

0.5 M Na_2SO_4 전해질 수용액에 각 금속 화합물의 혼합 용액을 넣어 전해질 용액을 제조하였는데 이 때 용액의 pH는 약 2.7 이었다. 반응은 상온에서 수행하였으며 전해석출 전위는 -0.5 V~-1 V (vs. Ag/AgCl), 반응 시간은 10분에서 120분까지 변화 조절 하였다.

Potentiostat은 EG & G사의 Potentiostat/Galvanostat Model M270을, 기준전극은 Ag/AgCl을, 상대전극은 Pt Wire를 사용하였다.

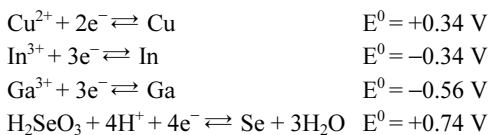
3. 결과 및 고찰

CIGS 태양전지의 배면전극으로 초기에는 금(Au)을

사용하기도 하였지만 현재는 일반적으로 몰리브덴을 많이 사용한다. 이는 몰리브덴이 가지고 있는 높은 전기전도도 특성과 아울러 CIGS 층과의 우수한 저항접촉(Ohmic contact) 및 고온의 셀렌(Se) 분위기 중에서 안정하기 때문이다. 또한 몰리브덴을 배면전극으로 사용한 CIGS 태양전지를 장시간 운전했을 때 에너지 변환효율의 감소가 없다는 점과 몰리브덴이 상대적으로 저가이기 때문에 대량생산 시에 경제적이라는 이점으로 인하여 CIGS 태양전지의 상용화와 관련되어 주로 몰리브덴이 사용되고 있다. 따라서 본 연구에서도 Mo/Glass를 배면전극으로 선택하여 사용하였다.

전착에 의해 형성된 CIGS 박막의 Cu, In, Ga, 그리고 Se의 조성비는 전해질 수용액의 pH, 전극의 표면상태, 온도, 각 화학종의 농도비, 첨가제의 유무 및 종류, 전착 전위, 그리고 전착시간 등에 따라 다양한 값을 나타낼 수 있으며, 이들의 특성을 전체적으로 파악하는 데에는 조건을 달리한 다년간의 방대한 양의 실험 데이터가 필요하다. 본 연구에서는 가장 큰 영향을 미칠 것으로 예상되는 전착전위를 주 반응변수로 정하여 변화시키고, 그 이외의 전착 조건을 고정하여 동일 전해조 내에서 4성분 원소를 동시에 전착시키는 최적 조건을 추구하기 위한 기초연구를 목적으로 하였다. Table 1에 본 연구에서 적용한 각 이온의 농도 비율, 전해 석출 시간, pH 그리고 적용 전위를 나타내었다.

CIGS 박막의 4금속 입자의 동시 성장은 배면전극인 Mo/Glass 으로부터 전해질 수용액 중의 성분 금속이온으로의 전자이동에 의한 환원반응으로 설명 할 수 있다. 각 성분 금속이온의 표준환원전위는 다음과 같다 (vs. NHE, Se의 경우는 산성수용액).



본 연구와 같이 일정한 전위를 걸어주어 동시에 여러 성분의 금속이온들을 환원시켜서 이상적인 조성비를 얻기 위해서는 음극에 공급되는 성분 이온들의 흐름 (Flux)의 균형을 맞추어 성취 할 수 있다. 또한 CdTe의 전착 예에

서와 같이, 각 성분인 Cd와 Te로 각각 환원 되는 것이 아니고, HTeO_2^+ 로 전착됨으로 인하여 전착 전위가 더 음의 전위로 이동되는 유도에 의한 동시전착 (Induced co-electrodeposition)의 방법을 고려할 수 있다. 예비연구에서 각 성분이온들의 공급을 조절하기 위하여 다양하게 농도를 변화시켜 본바 Cu:In:Ga:Se=1:1:2:3일 때 CIGS 박막이 합성 된다는 것을 알았기에 그를 본 연구의 출발점으로 하였다. 전착 시에 한 가지 성분만이 존재 할 경우와는 다르게, 여러 가지 성분으로 구성되어 있는 용액에서는 환원되는 화학종이 다양하기 때문에 본 연구대상 용액의 경우도 In_2Se_3 나 $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}_x$ 시스템과 같은 이중 화학물의 전착이 가능하다.³⁾ 또한 전극/용액 계면 사이에 형성되는 전기장의 변화와 그에 따른 각 이온의 환원 반응속도 변화도 발생 할 수 있다. 이들에 대한 내용은 본 연구 대상에서 제외하고 후일에 연구 하고자 하였다. 전기 화학적으로 CIGS를 제조한 연구가 문헌상에 있기는 하나 본 연구 내용과 직접 비교할 수 있는 유사 연구결과를 발견하지 못하였다.¹⁴⁻²¹⁾

Fig. 1은 각각 -0.7 V, -0.8 V, -0.85 V, -0.9 V, -0.95 V의 일정전위를 걸어 주었을 때, 전착된 CIGS 박막 시료에 대한 SEM 이미지를 나타낸다. 전착을 위한 환원반응의 과전압이 증가함에 따라 생성되는 클러스터의 형태 및 크기가 복잡하게 변하는 것을 볼 수 있다. -0.70 V보다는 -0.80 V의 경우 생성되는 클러스터의 수가 더 많은데 반해, -0.85 V의 경우에는 오히려 클러스터의 수가 감소하고

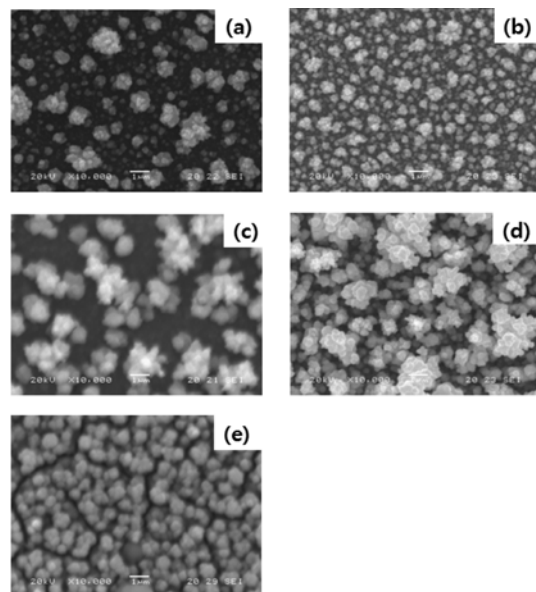


Fig. 1. SEM images of electrodeposited CIGS films for 3600 s at (a) -0.70 V, (b) -0.80 V, (c) -0.85 V, (d) -0.90 V, and (e) -0.95 V (vs. Ag/AgCl).

Table 1. The conditions for formation of CIGS thin films

Ratio of precursors	Applied potential (V)	Time (sec)	pH
Cu : In : Ga : Se (1 : 1 : 2 : 3)	-0.70	3600	2.7
	-0.80		
	-0.85		
	-0.90		
	-0.95		

대신에 크기는 증가하였다. 이는 수소 환원에 의한 영향으로 생각된다. -0.85 V의 경우 전착 표면에서의 수소 환원반응이 크게 증가되어 새로운 입자의 핵생장은 방해받지만, 반면에 이미 형성된 입자로 성장하는 클러스터의 경우에는 더 큰 과전압에 의해서 성장이 용이한 것으로 생각된다. -0.90 V의 경우는 -0.85 V의 경우보다 클러스터의 성장이 두드러지며, -0.95 V에서는 클러스터의 형태가 별사탕과 같은 형태에서 구에 가까운 입자들로 형성되는데, 이는 -0.95 V보다 음의 전위에서 전착되는 메커니즘이 변화하는 것으로 생각된다. 생성된 박막의 조성비 (Fig. 4) 결과를 고려하면, 구리의 전착보다 갈륨 성분이 많아지게 되면서 구리를 베이스로 하는 칼코파이라이트의 전착이 아닌 Ga의 농도가 높은 새로운 형태의 입자형성으로 변화하는 것으로 해석할 수 있다. 따라서 대체적으로 -0.70 V에서 -0.90 V의 범위에서는 더 음의 전위를 가해질 수록 빠른 전착속도를 보이는 것으로 생각되기 때문에 실제적 응용을 고려할 때, 주어진 실험조건에서는 -0.90 V가 최적의 전착전위로 생각된다.

Fig. 2는 Mo/Glass위에 -0.90 V에서 3600 s 동안 동시에 전착된 CIGS 박막의 EDS 데이터이다. 4개의 성분인 Cu, In, Ga, 그리고 Se가 동시에 존재하는 것을 볼 수 있으며, Table 2에 제시된 정량분석표의 각 성분에 대한 비율을 보면 Cu : In : Ga : Se = 1.00 : 0.78 : 0.50 : 2.54로 주어진 실험조건에서 비교적 최적치에 근접하는 조성비를 나타냄을 알 수 있다. 여기서 기판 전극인 몰리브덴도 동시에 측정됨을 알 수 있다. 기질 물질인 Mo 금속

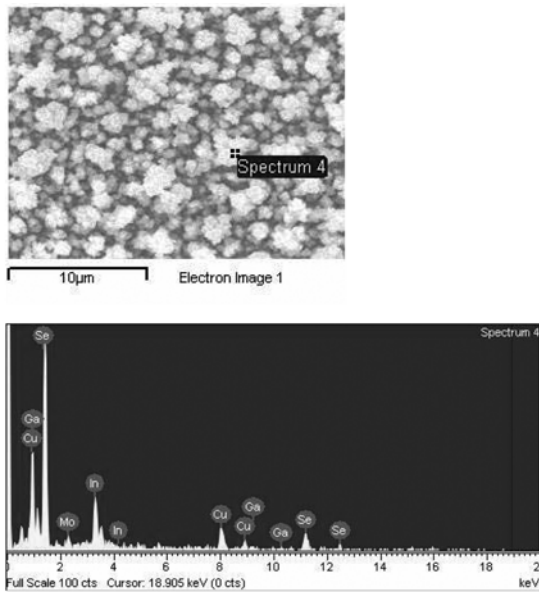


Fig. 2. EDS data of electrodeposited CIGS on Mo/Glass surface for 3600 s at -0.9 V (vs. Ag/AgCl).

Table 2. EDS data of electrodeposited CIGS on Mo/Glass surface for 3600 sec at -0.9 V (vs. Ag/AgCl)

Element	Approximate Concentration	Intensity Correlation	Weight %	Weight %	
				Atomic %	Sigma
Se	0.55	0.5118	47.10	0.05	48.75
Cu	0.37	1.0589	14.90	0.04	19.16
In	0.42	0.8662	21.02	0.04	14.97
Ga	0.21	1.0730	8.30	0.06	9.73
Mo	0.12	0.5956	8.68	0.03	7.40
Totals			100.00		

이 7.40%로 나타난다는 것은 합성한 시료가 박막인데 프로브로 사용한 X-ray 빔이 투과 할 정도이므로 막이 균일하지 않거나 전반적으로 얇다는 것 또는 불균일 한 얇은 막이라는 것을 보여준다.

Fig. 3에 각각의 전착전위에서 얻어진 시료에 대해 EDS 측정 분석결과를 보였다. -0.7 V 및 -0.8 V의 전위에서 전착된 시료에서는 Ga이 측정되지 않았는데, 이는 각 성분 원소중 Ga의 표준환원전위가 가장 음의 값인 -0.75 V 을 가지며, 그의 환원을 위해서는 다소의 과전압을 필요로 하기 때문인 것으로 생각된다. -0.95 V에서 생성된 박막 시료에서는 상당량의 S가 검출되었는데, 이는 상대적으로 빠른 전착속도 때문에, 전착 시에 전해질수용액중의 황산 이온 (SO₄²⁻)이 전착층에 함께 들어가 혼입 (Incorporation) 된 것으로 생각된다.

CIGS를 태양전지 소재로 활용함에 있어서 광흡수 층의 태양광 흡수를 극대화하기 위하여 밴드갭이 1.04 eV인 CuInSe₂ 상과 1.7 eV인 CuGaSe₂ 상을 적당한 비율로 섞어 밴드갭을 그 중간 값으로 조절하는 것이 태양전지 효율을 높이는데 크게 유효한 것으로 알려져 있으며, 이때 두 상의 비율은 Ga/(In + Ga) = 0.3인 것으로 알려져 있다.²²⁾ 본 연구에서는 In과 Ga의 상관비를 맞추기 위한 최적의 전착전위를 살펴보기 위하여 Fig. 4에 보인 바와

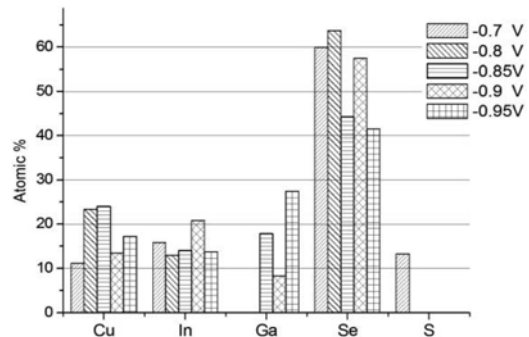


Fig. 3. Composition of electrodeposited CIGS films as determined by EDS at different applied potentials.

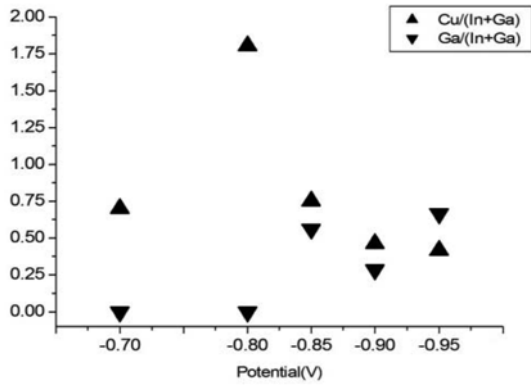


Fig. 4. Ratios of Cu/(In + Ga) and Ga/(In + Ga) in the films as a function of applied potential.

같이 각 전착전위에서 얻은 전착 층에 대하여 Cu/(In + Ga) 및 Ga/(In + Ga)를 도시하여 표현하였다.

Cu/(In + Ga) 값은 -0.8 V에서 1.8로 가장 높은 값을 나타내었고, 전착전위가 음으로 갈수록 점차 감소하였다. 이는 상대적으로 표준환원전위가 양의 값을 갖는 구리의 경우 전착전위가 음으로 감에 따라 과전압이 커지고, 따라서 전착 전극면과 전해질 수용액 중의 구리 이온 사이의 전하전달 (Charge transfer) 과정이 점차 빨라짐에 따라 점차 구리의 전착속도가 벌크 전해질에 있는 구리이온의 확산에 의존하게 되기 때문에 (Diffusion limited) 전착전위가 구리보다 상대적으로 음의 값을 가져 확산에 의한 영향을 적게 받는 다른 성분들보다 전착량이 적어지는 것으로 이해 할 수 있다.

한편, Ga/(In + Ga) 값은 -0.8 V를 온셋 (Onset) 전착전위로 -0.95 V까지 약 0~0.7의 다양한 성분비로 관찰되었다. 앞에서 주지한 바와 같이 CIGS박막의 전착은 유리 위에 증착된 몰리브덴 전극의 면저항 조건에서부터, 다양한 실험 변수에 의존하고 그에 따라 전착되는 층의 특성은 현저하게 달라지기 때문에, 전착전위에 따른 Ga의 전착 양 변화가 엄밀하게 정의되는 경향성은 보이지는 않았다. Fig. 3에서 보듯이 In의 전착 양은 전착전위에 큰 영향을 받지 않는 것으로 보여 진다. 이는 주어진 조건에서 In의 전착을 위하여 초기 핵성장 과정의 어려움 등과 같은 과전압에 못지않은 다른 변수가 존재하기 때문일 것으로 생각된다. 전착전위가 -0.9 V일 때 In의 전착 양이 비교적 높게 나타난 것은 현재로서는 파악하기 어려운 어떠한 원인에 근거한 것으로 여겨진다. -0.9 V에서 이러한 In 전착 양의 특이성이 Fig. 4의 Ga/(In + Ga) 값의 편차 요인이 된 것으로 생각되며, 따라서 전착전위가 -0.85 V 이상의 경우에는 Ga/(In + Ga)가 약 0.5 일 것으로 판단된다.^{10,22)}

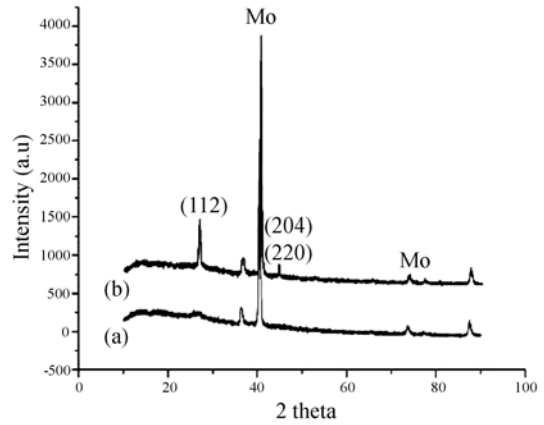


Fig. 5. XRD data of as-deposited (3600 s) (a) and of annealed CIGS film at 250 for 1 h (b).

전착법으로 합성된 CIGS 박막은 결정성이 낮기 때문에 완전한 결정화를 위하여 통상적으로 열처리를 필요로 한다. 본 연구에서도 전착에 의해 얻어진 원시료(As-deposited) 층과 열처리 후 시료의 결정화도 차이를 알아보기 위하여, 전착전위 -0.9 V에서 제조된 시료에 대해 열처리 전후에 XRD로 분석을 하였다 (Fig. 5). 열처리 조건에 있어서 전체 박막층의 결정화를 위해서는 통상적으로 500°C 이상의 열처리를 하고 있다.^{14,15)} 그러나 이 과정에서 전착층 내의 셀렌이 증발되어 없어지기 때문에 셀렌의 보충을 위하여 셀렌화를 위한 공정을 함께 하고 있다.^{14,15)} 본 연구에서는 셀렌의 증발을 억제하기 위하여 250°C에서 열처리를 실행하였다.

열처리 전에는 2θ 값 40.1, 72.3, 그리고 88.6도에서 각각 Mo(110), (211), 그리고 (220)의 피크가 나타났고, 동시에 2θ 값이 28도를 중심으로 한 폭이 넓고 약한 CIS의 (112) 피크가 관찰되었다. 따라서 전착에 의해서도 입자 크기가 수 나노의 미세한 CIS결정이 생성되는 것을 알 수 있다. 한편, 250°C에서 60분간 열처리한 시료에서는 CIS 칼코파이라이트의 (112), (220) 면의 회절피크, 그리고 2θ 값 65도 부근에서 CIGS의 흔적이 관찰되었다. CIS(112)의 경우 XRD 패턴이 매우 샤프하고 세기 (Intensity)가 커진 것을 보면, 250°C의 열처리에 의해서도 칼코파이라이트의 결정이 커지면서 결정화가 상당히 진행되는 것을 알 수 있다. 열처리 전후의 결과를 비교해 볼 때, 열처리 과정 없이 전착법 만으로도 미세한 CIS의 결정이 생성되기 때문에, 전착에 의한 방법으로 제조된 CIGS 박막의 경우, 일반적으로 스퍼터링법에서 요구되는 500°C 이상의 열처리 온도보다 더 낮은 온도에서 결정화를 이룰 수 있을 것으로 예측된다.

Fig. 6은 250°C 열처리 한 후 시료의 표면 및 단면의

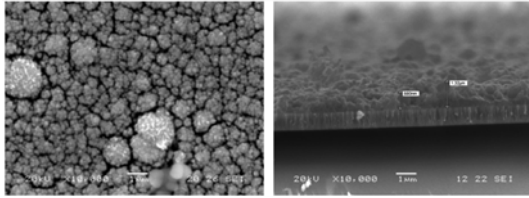


Fig. 6. SEM images for the annealed CIGS films (3600 s) at 250 for 1 h.

SEM 이미지이다. 열처리 후의 시료에서 공동 (Void)이 많이 발생하는 것을 볼 수 있는데, 열처리 온도를 더 높여주면서 셀렌화 공정을 동시에 실행하면 어느 정도 공동 문제를 해결할 수 있을 것으로 보인다. CIGS 층의 두께는 1 μm 정도인데, 열처리 전의 EDS의 결과와 비교해 볼 때, 열처리에 의해서 결정화를 이루면서 전체적인 두께가 증가한 것으로 생각된다. 또한, 기동형상의 입자는 기존에 알려진 CIGS 광흡수 층의 형상과 유사하다.^{22,23)}

결론

Mo/Glass 표면위에 전착방법으로 Cu(In, Ga)Se₂를 합성하였다. 진공 증착 공정 없이 상온 1기압에서 Mo/Glass 표면 위에 1단계 전착법 (one-step electrodeposition) 만으로 CIGS 박막을 제조하였다. 전압 변화 실험 결과 -0.85 V, -0.9 V, -0.95 V에서 Mo/Glass 표면 위에 CIGS 네 원소가 함께 존재함을 확인하였다. -0.9 V에서 전착 한 시료의 경우 Ga/(In+Ga) 비율이 0.3으로 얻어졌다. 전착 후 열처리 과정이 박막의 결정화에 도움을 준다는 것을 발견하였다. 전착법 만으로도 수 나노의 CIS(112) 결정면이 얻어졌으며, 이 점은 열처리 없는 전착법 만으로도 CIGS 결정을 얻을 수 있다는 것을 시사한다.

감사의 글

본 연구는 지식경제부의 호남광역경제권 선도사업의 재정지원(70007772)에 의하여 수행되었으며 이에 감사드립니다.

인용문헌

1. M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, and W. Warta, 'Solar Cell Efficiency Tables (Version 33)' *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, **17**, 85 (2009).
2. H. W. Schock and R. Noufi, 'CIGS-based Solar Cells for the Next Millennium' *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, **8**, 151 (2000).
3. J. F. Guillemoles, L. Kronik, and U. Rau, 'Stability Issues

of Cu(In,Ga)Se₂-Based Solar Cells' *J. Phys. Chem. B*, **104**, 4849 (2000).

4. R. N. Bhattacharya and K. Rajeshwar, 'Electrodeposition of CuInX (X = Se, Te) Thin Films' *Sol. Cells*, **16**, 237 (1986).
5. N. B. Chaure, J. Young, A. P. Samantilleke, and I. M. Dharmadasa, 'Electrodeposition of p-i-n type CuInSe₂ multilayers for photovoltaic applications' *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **81**, 125 (2004).
6. T. L. de Silver, W. A. A. Priyantha, J. Jayanetti, B. D. Chithrani, W. Siripala, K. Blake, and I. M. Dharmadasa, 'Electrodeposition and characterisation of CuInSe₂ for applications in thin film solar cells' *Thin Solid Films*, **382**, 158 (2001).
7. M. A. Contreras and R. Noufi, 'Chalcopyrite Cu(In, Ga)Se₂ and defect-chalcopyrite Cu(In,Ga)₃Se₅ materials in photovoltaic P-N junctions' *J. of Cryst. Growth*, **174**, 283 (1997).
8. N. Kavcar, M. J. Carter, and R. Hill, 'Characterization of CuInSe₂ thin films produced by thermal annealing of stacked elemental layers' *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **27**, 13 (1992).
9. 윤경훈, 윤재호, 안세진, 이정철, 송진수, 김석기, "CIS 화합물 박막 태양전지 기술개발" 한국에너지기술 연구원, p. 112, 2006. 12. 31.
10. I. Repins, M. A. Conteras, B. Egaas, C. DeHart, J. Scharf, C. L. Perkins, B. To, and R. Noufi, '19.9%-efficient ZnO/CdS/CuInGaSe₂ Solar Cell with 81.2% Fill Factor' *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, **16**, 235 (2008).
11. Y. Sudo, S. Endo, and T. Irie, 'Preparation and characterization of Electrodeposited CuInSe₂ Thin films' *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32**, 1562 (1993).
12. Y. B. He, T. Kramer, A. Polity, R. Gregor, W. Kriegseis, I. Osterreicher, D. Hasselkamp, and B. K. Meyer, 'Preparation and characterization of highly (1 1 2)-oriented CuInS₂ films deposited by a one-stage RF reactive sputtering process' *Thin Solid Films*, 431-432, 231 (2003).
13. T. Nakada, K. Migita, S. Niki, and A. Kunioka, 'Microstructural Characterization for Sputter-Deposited CuInSe₂ Films and Photovoltaic Devices' *Jpn. J. Appl. Phys.*, **34**, 4715 (1995).
14. R. N. Bhattacharya, H. Wiesner, T. A. Berens, R. J. Matson, J. Keane, K. Ramanathan, A. Swartzlander, A. Mason, and R. N. Noufi, '12.3% Efficient Cl_(1-x)G_xS₂-Based Device from Electrodeposited Precursor' *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 1376 (1997).
15. R. N. Bhattacharya, W. Batchelor, H. Wiesner, F. Hasoon, J. E. Granata, K. Ramanathan, I. Alieman, L. Keane, A. Mason, R. J. Matson, and R. N. Noufi, '14.1% Cl_{1-x}G_xS₂-Based Photovoltaic Cells from Electrodeposited Precursors' *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 3435, (1998).
16. Y. Lai, F. Liu, Z. Zhang, J. Liu, Y. Li, S. Kuang, J. Li, and Y. Liu, 'Cyclic voltammetry study of electrodeposition of Cu(In,Ga)Se₂ thin films' *Electrochim. Acta.*, **54**, 3004 (2009).
17. F. Long, W. Wang, J. Du, and Z. Zou, 'CIS(CIGS) thin films prepared for solar cells by one-step electrodeposition

- in alcohol solution' *J. of Phys.*, **152**, 012074 (2009).
18. D. Guimard, N. Bodereau, J. Kurdi, J. F. Guillemoles, D. Lincot, P. P. Grand, M. BenFarrah, S. Taurier, O. Kerrec, and P. Mogensen, 'Efficient Cu(In,Ga)Se₂ Based Solar Cells Prepared by Electrodeposition' 3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, Osaka, Japan, 2P-D3-58, May 11-18, 2003.
 19. F. Kang, J. Ao, G. Sun, Q. He, and Y. Sun, 'Properties of Cl_xG_(1-x)Se₂ thin films grown from electrodeposited precursors with different levels of selenium content' *Curr. Appl. Phys.*, **10**, 886 (2010).
 20. R. N. Bhattacharya, W. Batchelor, J. E. Grannata, F. Hasson, H. Wiesner, K. Ramanathan, J. Keane, and R. N. Noufi, 'Cl_(1-x)G_xS₂-based photovoltaic cells from electrodeposited and chemical bath deposited precursors' *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **55**, 83 (1998).
 21. A. Kampmann, V. Sittinger, J. Rechid, and R. Reineke-Koch, 'Large area electrodeposition of Cu(In,Ga)Se₂' *Thin Solid Films*, **361-362**, 309-313 (2000).
 22. M. A. Contreras, M. J. Romero, and R. Noufi, 'Characterization of Cu(In,Ga)Se₂ materials used in record performance solar cells' *Thin Solid Films*, **511-512**, 51 (2006).
 23. K. Ramanathan, M. A. Contreras, C. L. Perkins, S. Asher, F. S. Hasoon, J. Keane, D. Young, M. Romero, W. Metzger, R. Noufi, J. Ward, and A. Duda, 'Properties of 19.2% Efficiency ZnO/CdS/CuInGaSe₂ Thin-film Solar Cells' *Prog. Photovolt. Res.*, **11**, 225 (2003).