

Characterizations of CuInGaSe(CIGS) mixed-source and the thin film

Ah Reum Lee, Hun Soo Jeon, Gang Suok Lee, Jin Eun Ok, Dong Wan Cho, Kyung Hwa Kim, Min Yang, Sam-Nyeong Yi, Hyung Soo Ahn[†], Chae-Ryong Cho*, Sang Ho Son** and Henry Ha***

Department of Nano Semiconductor Engineering, Korea Maritime University, Busan 606-791, Korea

*Department of Nanomedical Engineering, Pusan National University, Miryang 627-706, Korea

**Department of Physics Education, Kyungpook National University, Daegu 702-701, Korea

***CSsol Co. Ltd., Pusan 606-791, Korea

(Received October 30, 2009)

(Revised December 11, 2009)

(Accepted January 8, 2010)

Abstract CuInGaSe(CIGS) mixed-source was prepared by hydride vapor phase epitaxy (HVPE). Each metal was mixed in regular ratio and soaked at 1090°C for 90 minutes in nitrogen atmosphere. After making the mixed-source to powder state, the pellet was made by the powder. The diameter of pellet is 10 mm. The CIGS thin film was deposited on soda lime glass evaporated Mo layer by e-beam evaporator. To confirm the crystallization, we measured X-ray diffraction (XRD). High intensity X-ray peaks diffracted from (112), (204)/(220), (116)/(312) and (400) of CIGS thin film and from (110) of Mo were confirmed by XRD measurement.

Key words CIGS, Mixed-source, Selenization, XRD, HVPE, Pellet

CuInGaSe(CIGS) 혼합 소스의 제작과 특성

이아름, 전현수, 이강석, 옥진은, 조동완, 김경화, 양민, 이삼녕, 안형수[†], 조재용*, 손상호**, 하홍주***

나노반도체공학과, 한국해양대학교, 부산, 606-791

*나노메디컬공학과, 부산대학교, 밀양, 627-706

**과학교육학부, 경북대학교, 대구, 702-701

***시스솔루션(주), 부산, 606-791

(2009년 10월 30일 접수)

(2009년 12월 11일 심사완료)

(2010년 1월 8일 게재확정)

요약 혼합소스 hydride vapor phase epitaxy(HVPE) 방법으로 CuInGaSe(CIGS) 혼합 소스를 형성하였다. 각 금속들은 일정 비율로 혼합하였고, 1090°C에서 1시간 30분간 soaking 하였다. 혼합된 소스를 분말형태로 만든 후, 직경 10 mm 크기의 pellet을 만들었다. 시료는 혼합소스 HVPE 에서 소성 한 후 e-beam 으로 Mo이 증착된 기판 위에 증착하였다. Scanning electron microscope(SEM), Energy dispersive X-ray spectrum(EDS) 그리고 X-ray diffraction(XRD) 측정을 통하여 그 특성을 분석하였으며 박막의 특성은 (112), (204)/(220), (116)/(312) 그리고 (400) 방향 등의 다결정 특성을 나타내었다.

1. 서 론

1970년 중반 CuInSe(CIS)계 태양전지가 처음 발표된 이후 1980년에 3원 동시증착 기술이, 그리고 1986년에는 selenization 법이 개발되었다. 다원증착법으로 증착이 가능한 CIGS는 오늘날 저가적, 고효율의 태양전지로

주목 받고 있다[1, 2]. Selenization 법은 In/Cu(Ga) 박막을 형성한 후 H₂Se 가스와 반응시켜 Cu(In,Ga)Se₂(CIGS)를 얻는 방법으로 넓은 면적에 균일한 CIGS 박막을 얻는데 유용한 방법이다[3, 4]. 또한 다원증착법은 Cu, In, Ga 그리고 Se를 동시에 증착하는 방법으로 조성 제어가 매우 중요한 변수로 작용하고 있다[5].

CIGS는 화합물 반도체 태양전지의 대표적인 예로써 다결정계로 분류할 수 있다[6]. CIGS계 박막 태양전지는 직접천이형 반도체로서 간접천이형인 Si에 비해 광흡수 계수가 크며, 박막 태양전지 가운데 광변환효율이 가

[†]Corresponding author
Tel: +82-10-8594-6302
Fax: +82-51-410-4781
E-mail: ahnhs@hhu.ac.kr

장 높은 특징을 가지고 있다[7]. 또한, 비교적 저온에서 박막 형성이 가능하므로 유리를 기판으로 사용할 수 있어 그 응용성이 매우 크며, 장시간 사용하더라도 소자 특성이 매우 안정적이다[8-10].

CIGS는 앞서 설명한 것과 같이 단일 target 혹은 source의 사용이 많지 않고 박막 증착시 주로 3종류 혹은 4종류의 재료를 동시 증착하는 방법을 사용하고 있다. 따라서 sputter나 e-beam evaporation, co-evaporation 그리고 molecular beam epitaxy(MBE) 등의 방법이 일반적으로 사용되고 있다[11-14].

본 논문에서는 혼합소스를 단일 pellet으로 제작하여 증착하는 새로운 방법으로 CIGS의 형성을 시도하였다. HVPE는 주로 GaN, AlGaIn 등을 성장할 때 사용하는 장비로서 반응관 내부의 고온 환경을 형성할 수 있다. HVPE에 혼합소스 방법을 도입하게 되면 다양한 화합물을 고온에서 일정한 조성으로 혼합할 수 있으며, 이 소스를 이용하여 에피 혹은 나노분말 등의 제작이 가능하다. 따라서 본 논문에서는 고온 heating이 가능한 HVPE를 사용하여 Cu, In, Ga, Se 금속을 혼합 및 soaking한 CIGS 소스를 형성하고 CIGS 혼합소스 pellet을 제작하였다. 또한, e-beam evaporation을 통해 CIGS 박막을 증착 하는 새로운 방법을 도입하여 그 가능성을 제시하고자 한다.

2. 실험방법

Fig. 1은 고온에서 CIGS 혼합소스를 형성할 수 있는 HVPE의 개념도를 나타낸다. 혼합소스 HVPE는 반응관 내부 성장 시 비교적 낮은 온도에서 소스를 장착할 소스

영역과 e-beam evaporation용 시료를 soaking할 때 사용할 고온의 soaking 영역, 그리고 pellet과 기판의 열처리 및 selenization을 수행할 열처리 영역 등 3개의 영역으로 분리 하였다. 소스영역, soaking 영역, 그리고 열처리 영역의 온도는 각각 600~800°C, 1000~1100°C, 600°C 이하로 조절되며, 본 논문에서는 650°C, 1090°C, 550°C로 안정화하였다. 이러한 온도 준의 분포는 고온의 열처리 과정뿐만 아니라 유리기판과 같이 저온을 요구하는 열처리과정을 필요한 가스 분위기에서 수행할 수 있다는 장점이 있으며 소스존의 온도와 기판의 온도를 적절히 조절하면 단결정 성장과 다결정 혹은 비정질의 성장이 가능하다. 소스 제작을 위하여 Cu, In, Ga, Se 금속들을 5:3:2:2의 비율로 혼합하였고, 1090°C에서 1시간 30분간 soaking 하였다. Soaking 과정을 거친 시료는 자연 냉각 후 분말상태로 만들어 고루 혼합하였고 5 tone의 압력을 가하여 직경 10 mm의 pellet을 제작하였다.

Fig. 2의 (a)는 열처리 전의 pellet을 보여주며, (b)는 550°C, N₂ 분위기에서 pellet을 열처리 한 모습을 보여준다. 일부 Ga이 pellet 밖으로 튀어나온 모습을 관찰할 수 있으며 (c)와 같이 650°C에서 열처리한 경우 소스들이 pellet으로부터 완전히 분리되어 재결합 된 상태를 보여 준 것에 비해 (b)는 상당히 양호한 결과를 보였다. 이는 Cu, In, Ga, Se 각각의 온도 특성이 고온에서의 혼합 소스과정을 통해 합성됨으로써 비교적 높은 온도에서도 서로 분리되지 않음을 의미한다고 할 수 있다. 따라서 혼합소스 제작 후 pellet의 열처리 온도는 550°C가 가장 적당한 것으로 판단된다.

Fig. 3은 열처리 한 pellet의 표면 scanning electron microscope(SEM) 사진과 energy dispersive X-ray spectrum(EDS) 결과를 보여준다. Grain의 크기는 대부분


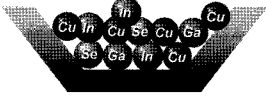

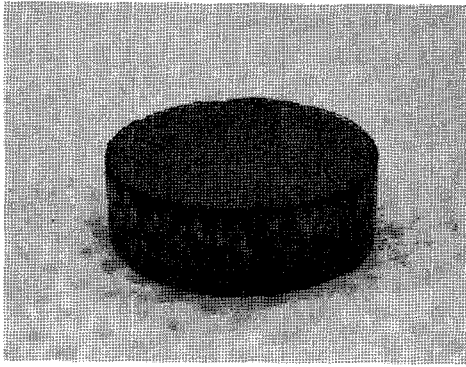
	Zone 1	Zone 2	Zone 3
Temperature range	600 °C ~ 800 °C	1000 °C ~ 1100 °C	~ 600 °C
Main temperature	650 °C	1090 °C	550 °C
Growth mechanism	<p>N₂ + HCl</p>  <p>CIGS Pellet</p> <p>Vapor phase epitaxy</p>	<p>N₂ flow</p>  <p>Cu In Cu Se Cu Ga Cu Se Ga In Cu</p> <p>Soaking on high temperature</p>	<p>N₂ flow</p>  <p>Se Se Se Substrate Tray</p> <p>Selenization & annealing</p>

Fig. 1. Schematic diagram of mixed-source HVPE.



(a) Before the annealing at 550 °C

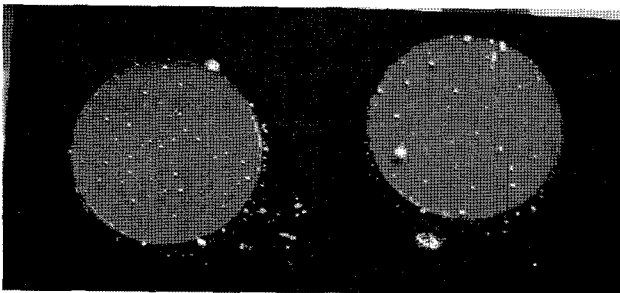
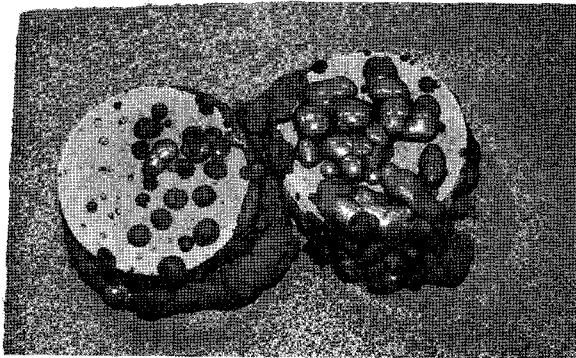
(b) After the annealing at 550 °C in N₂ atmosphere(c) After the annealing at 650 °C in N₂ atmosphere

Fig. 2. Pellets of mixe-source CIGS.

1 μm 에서 20 μm 사이에 분포하고 있으며, 열처리 전 보다 grain의 크기가 증가하는 것으로 보아 열처리의 효과가 나타난 것으로 판단된다. 표면 SEM 사진에서 결정화 된 모습은 보이지 않고 있으나 EDS로부터 약 10:40:15:35의 Cu, In, Ga, Se, In atomic% 비율을 얻었다. 이는 4가지의 물질이 고온의 혼합 과정을 통해 일정비율로 고루 혼합되어 있는 것으로 판단된다. 이는 처음 혼합 소스를 제작 시 혼합한 각각의 소스 비율과 차이가 있으며 이는 적절한 비율의 조절에 의해 필요한 비율의 pellet을 제작할 수 있음을 의미한다. 또한, In과 Ga의 조성비가 높게 나타남으로 인해 부분적으로 존재했던 Cu-rich 표면에서 $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}_x$ 상이 CIGS 상으로 변해가는 중 pellet의 표면에 pore가 형성될 수 있다고 알

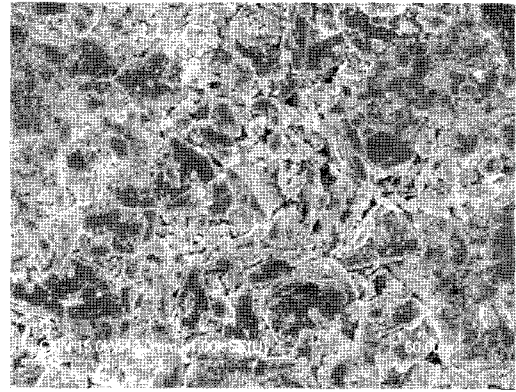
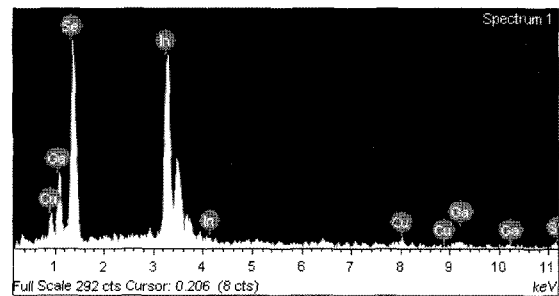
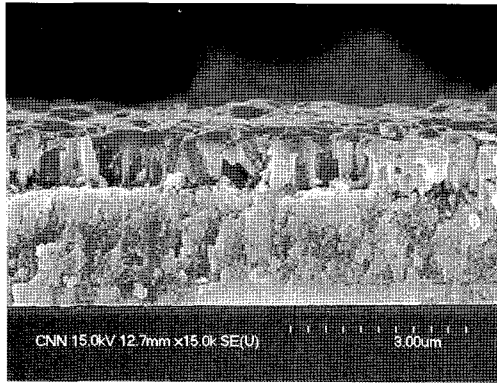
(a) The SEM image of mixed source pellet after the annealing at 550 °C in N₂ atmosphere(b) The EDS result of mixed source pellet after the annealing at 550 °C in N₂ atmosphere

Fig. 3. The SEM image and EDS result of mixed-source pellet after the annealing.

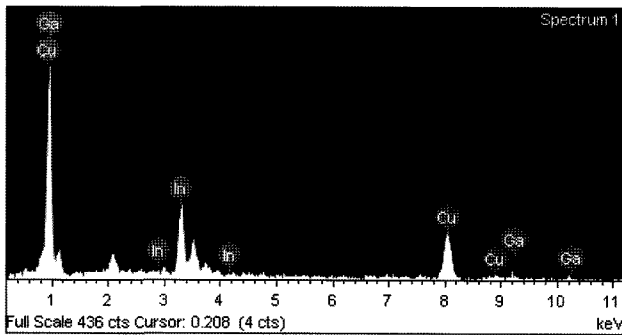
려져 있으나[15] 본 논문에서는 큰 pore는 발견되지 않았다. 이러한 pellet을 상온에서 soda lime glass 기판 위에 e-beam evaporation으로 증착 하였으며 Se 분위기에서 열처리하였다. 열처리 영역은 저온 영역으로 Se은 흑연보트 위에 0.5 g을 장착하였으며 열처리 후에 SEM, EDS 그리고 X-ray diffraction(XRD) 측정을 통하여 그 특성을 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

650°C에서 열처리 한 경우, soda lime glass 기판이 휘어지는 현상을 보였으며 550°C와 450°C에서 열처리 한 경우는 기판의 상태가 매우 양호한 것으로 확인되었다. Fig. 4는 soda lime glass 위에 Mo을 증착한 후 CIGS 박막을 증착한 샘플의 SEM 측정 결과로, (a)에서 보이듯이 전체 두께는 약 3 μm 정도였다. 박막의 표면은 열처리 전에 비해 비교적 평탄해진 결과를 얻었다. 또한, (b)에서의 EDS 결과 스펙트럼 상에서 Se peak가 검출되지 않았으나 단면 EDS 결과, 증착 층 내부에서 Se이 검출되었으며 e-beam 증착 시 Se이 pellet으로부터 분리되어 증착 된 것으로 판단된다. Fig. 5는 e-beam으로 증착된 CIGS 박막의 열처리 전과 열처리 후 시료의 표면 SEM 사진을 나타내었다. 열처리는 450°C, 550°C



(a) The cross sectional SEM image of CIGS



(b) The EDS result of CIGS

Fig. 4. The SEM images and EDS result of CIGS before the selenization.

그리고 650°C에서 Se 분위기로 이루어졌다. Fig. 5의 (a)는 시료 표면을 나타내고 있다. (b)는 450°C에서 열처리 한 표면 사진으로 grain간의 결합이 이루어지고 있음을 볼 수 있다. (c)는 550°C에서 열처리 한 것으로 아주 미세한 grain이 생겨나며 결정화의 모습이 보여지고 있다. (d)는 650°C에서 열처리 한 것으로 결정화가 크게 이루어지면서 표면에 pore들이 생겨났음을 알 수 있다. 따라서, 본 논문에서는 550°C에서의 열처리가 가장 적당한 것으로 판단된다. SEM 사진으로부터 selenization 전의 사진과 비교해 보았을 때, 전구체 형태로 분포하던 표면이 Se의 침투로 인해 간격이 조밀해지고 grain을 형성하며 결정화를 이루었다고 판단된다. 이처럼 selenization은 CIGS의 결정화와 grain의 크기 증가에 도움이 된다는 보고가 있다[16]. 또한 위의 EDS 결과들을 통해, 별도의 셀 없이도 혼합소스 pellet으로 성공적인 CIGS를 형성할 수 있음을 확인하였다. Fig. 6의 (a)는 열처리 전의 XRD 결과이며, (b)는 Se 분위기 하에서 550°C로 열처리 한 결과를 보여준다. (a)에서 볼 수 있듯이 (110)의 peak가 강하게 나타난 반면, (112)의 peak는 아주 미세하게 나타났다. 따라서, 열처리 전의 시료는 다결정화의 형태가 완전히 이루어지지 않은 것으로 판단된다. 그러나 본 논문에서 제안하는 고온의 혼합소스 과정에 의해서 pellet의 다결정화 가능성이 높음을 의미한다고

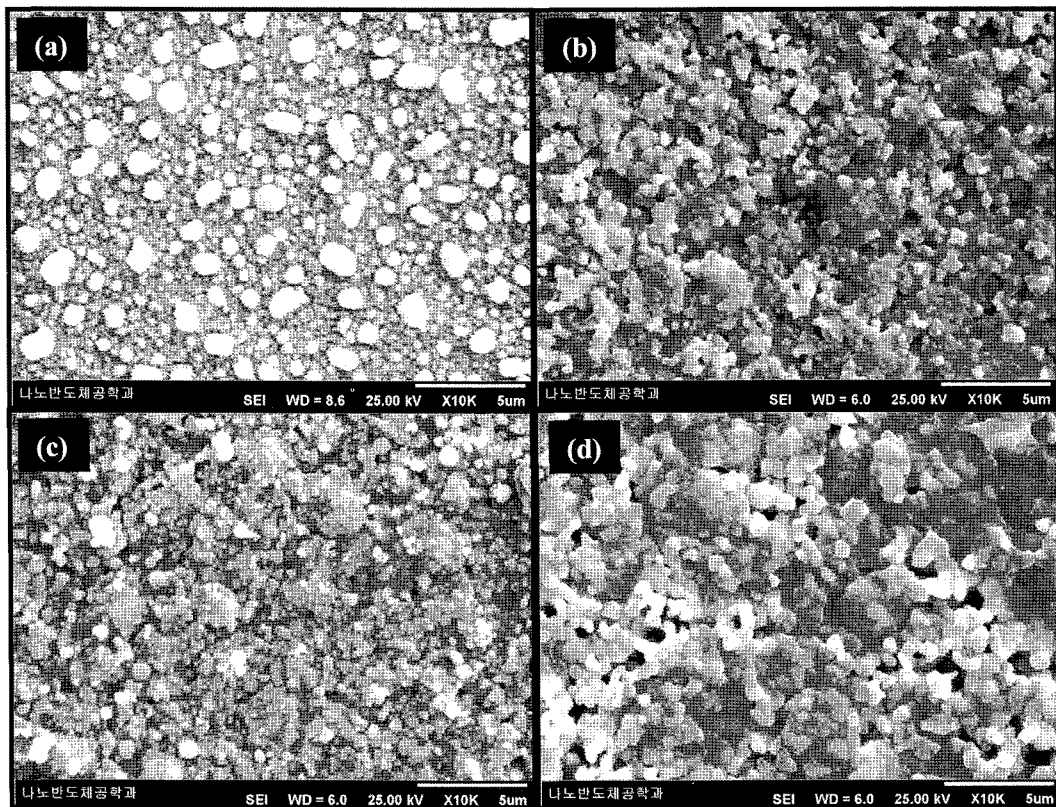
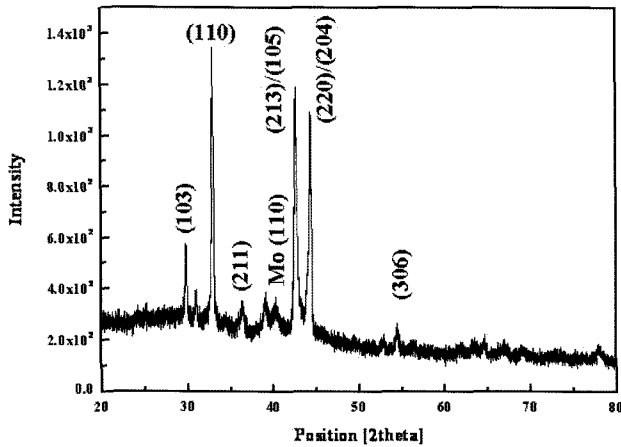
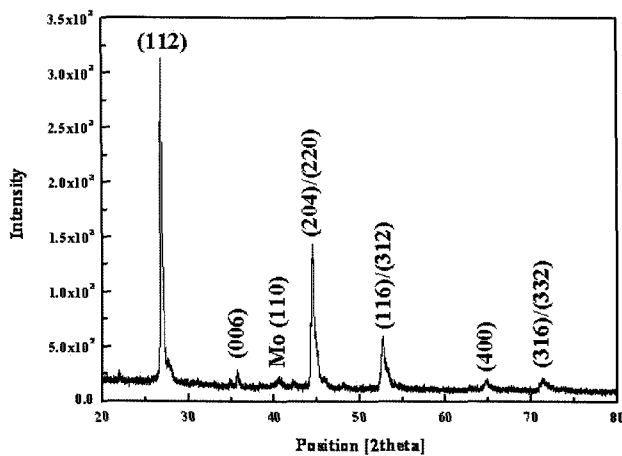


Fig. 5. The SEM images and EDS result of CIGS after the selenization.



(a) The XRD spectrum of CIGS before the selenization.



(b) The XRD spectrum of CIGS after the selenization at 550 °C.

Fig. 6. The result of XRD compared with selenization.

할 수 있다. Fig. 6의 (b)는 Se 분위기에서 550°C로 1시간 동안 열처리 한 결과로써, (112), (204)/(220), (116)/(312) 등의 peak가 강하게 나타났으며 CIGS 박막의 다결정화가 이루어졌음을 알 수 있다[17, 18]. 그 중, (204)/(220)과 (116)/(312) peak와 같은 peak의 doublet 형성으로 chalcopyrite 구조를 확인할 수 있다[19].

4. 결론

고온 분위기에서 Cu(In,Ga)Se₂ 혼합소스를 형성하기 위하여 혼합소스 HVPE 방법을 이용하였다. 제작된 pellet을 e-beam evaporation으로 증착한 후 다시 반응관 내에서 Se 분위기로 annealing 하여 selenization의 효과를 얻었으며 SEM으로 측정된 결과, 결정화를 이룬 모습을 확인하였다. CIGS의 결정화를 확인하기 위해 박막의 XRD 특성을 측정된 결과, (112), (204)/(220), (116)/(312) 방향의 CIGS peak들이 관측되었다. 이로써, 다결

정 CIGS 박막이 성공적으로 증착 되었음을 확인할 수 있었다. 이 결과로부터, 고온 heating과 다양한 가스 분위기의 환경조성이 가능한 HVPE를 통해 혼합소스로 CIGS pellet을 제작하고 e-beam evaporation을 통해 CIGS 박막을 증착 하는 새로운 방법을 적용하여 CIGS 화합물반도체 태양광 소자를 위한 새로운 소스의 제작방법과 새로운 제조공정의 개발 가능성이 기대된다.

참고 문헌

- [1] M. Venkatachalam, M.D. Kannan, S. Jayakumar, R. Balasundaraprabgu and N. Muthukumarasamy, "Effect of annealing on the structural properties of electron beam deposited CIGS thin films", *Thin Solid Films* 516 (2008) 6848.
- [2] A.M. Gabor, J.R. Tuttle, M.A. Contreras, D.S. Albin, A. Franz, D.W. Niles and R. Noufi, "High efficiency graded bandgap thin-film polycrystalline Cu(In,Ga)Se₂-based solar cells", *European Photovoltaic Solar Energy Conf. 12* (1994) 1.
- [3] A.M. Gabor and J. R. Tuttle, "Band-gap engineering in Cu(In,Ga)Se₂ thin films grown from (In,Ga)₂Se₃ precursors", *Solar Energy Materials and Solar Cells* 41 (1996) 247.
- [4] T. Walter and H.W. Schock, "Crystal growth and diffusion in Cu(In,Ga)Se₂ chalcopyrite thin films", *Thin Solid Films* 224 (1993) 74.
- [5] A.M. Gabor, J.R. Tuttle, D.S. Albin, M.A. Contreras, R. Noufi and A.M. Hermann, "High-efficiency CuIn_xGa_{1-x}Se₂ solar cells made from (In_xGa_{1-x})₂Se₃ precursor films", *Appl. Phys. Lett.* 65(2) (1994) 198.
- [6] X. Donglin, L. Jangzhuang, X. Man and Z. Xiujian. "Electrodeposited and selenized CIGS thin films for solar cells", *J. Non-Cryst. Sol.* 354 (2008) 1447.
- [7] T. Wada, N. Kohara, S. Mishiwaki and T. Negame, "Characterization of the Cu(In,Ga)Se₂/Mo interface in CIGS solar cells", *Thin Solid Films* 387 (2001) 118.
- [8] P. Jackson, R. Wurz, U. Rau, J. Mattheis, M. Kurth, T. Schlotzer, G. Bilger and J.H. Werner, "High quality baseline for high efficiency, Cu(In_{1-x}Ga_x)Se₂ solar cells", *Prog. Photovolt. Res. Appl.* 15 (2007) 507.
- [9] 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 (2006) 51.
- [10] I. Repins, M.A. Contreras, B. Egaas, C. DeHart, J. Scharf, C.L. Rerkins, B. To and R. Noufi, "Short communication: Accelerated publication 19.9%-efficient ZnO/CdS/CuInGaSe₂ solar cell with 81.2% fill factor", *Prog. Photovolt. Res. Appl.* 16 (2008) 235.
- [11] J.W. Park, Y.W. Choi, E. Lee, O.S. Joo, S. Yoon and B.K. Min, "Synthesis of CIGS absorber layers via a paste coating", *J. Cryst. Growth* 311 (2009) 2621.
- [12] O. Lundberg, J. Lu, A. Rockett, et al., "Diffusion of indium and gallium in Cu(In,Ga)Se₂ thin film solar cells", *J. Phys. Chem. Solids* 64 (2003) 1499.
- [13] A. Goetzberger and C. Hebling, "Photovoltaic materials, past, present, future", *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*

- 62 (2000) 1.
- [14] H.K. Song, S.G. Kim, H.J. Kim, et al., "Preparation of $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ thin films by sputtering and selenization process", *Sol. Energ. Mater. Sol. Cells* 75 (2003) 145.
- [15] J. Kessler, C. Chityuttakan, J. Lu, J. Scholdstrom and L. Stolt, "Cu(In,Ga)Se₂ thin films grown with a Cu-poor/rich/poor sequence: growth model and structural considerations", *Prog. Photovolt. Res. Appl.* 11 (2003) 319.
- [16] M. Kemellm, M. Ritala and M. Keskela, "Thin film deposition methods for CuInSe₂ solar cells", *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* 30 (2005) 1.
- [17] M.A. Contreras, K. Ramanathan, J. AbuShanma, F. Hasoon, D.L. Young, B. Egaas and R. Noufi, "Short communication: Accelerated publication: Diode characteristics in state-of-the-art ZnO/CdS/Cu(In_{1-x}Ga_x)Se₂ solar cells", *Prog. Photovolt, Res. Appl.* 13 (2005) 209.
- [18] S. Chaisitsak, A. Yamada and M. Konagai, "Comprehensive study of light-soaking effect in zno/cu(inga)se₂ solar cells with Zn-based buffer layers", *Jpn. J. Appl. Phys.* 41 (2002) 507.
- [19] J.C.W. Flomer, J.A. Turner, R. Noufi and D. Cahen, "Structural and solar conversion characteristics of the $(\text{Cu}_2\text{Se})_x(\text{In}_2\text{Se}_3)_{1-x}$ system", *J. Electrochem. Soc.* 132 (1985) 1319.