

## 열처리에 의한 Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> 태양전지 특성에 관한 연구

추순남<sup>1\*</sup> · 박정철<sup>2</sup>

### A study on Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> solar cell characteristic by sintering

Soon-Nam Chu<sup>1\*</sup> · Jung-Cheul Park<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Department of Electronics Engineering Gachon University, Seongnam 471-701, Korea

<sup>2</sup>Department of Electrical Engineering Gachon University, Seongnam 471-701, Korea

#### 요 약

본 논문은 동시진공증발법으로 제작된 시편을 500℃에서 열처리한 시편은 기공이 많이 발생되어 결정결함이 발생 되었어 열처리 시 Se분위기하에서 실행을 해야 된다는 것을 알 수가 있었다. 기판온도를 430℃, 460℃, 480℃, 500℃로 변화주어 제작된 시편을 열처리 한 결과 결정입자 크기가 증가되어 밀도가 향상되었다. 그리고 XRD 분석 결과, 열처리 후에 Cu<sub>2</sub>Se상이 제거되었으며 열처리 전·후의 흡수지수는 큰 변화가 없었다. 이것은 흡수지수는 열처리보다 시편 두께에 의해 결정된다는 것을 알 수가 있었다.

#### ABSTRACT

In this paper, we prepared the samples with the heat-treated substrate by means of co-evaporation method. The samples prepared with heat-treated substrate of 500 °C showed the vacancy on the surface, and it could be prevented by Se ambient condition. The samples prepared with variable heat-treated substrates such as 430 °C, 460 °C, 480 °C and 500 °C showed the increase of grain resulted to the increase of the density. Based on the XRD analysis, the heat treatment could remove the Cu<sub>2</sub>Se phase of the samples, but it didn't affect the absorption index of the samples. We, therefore, conclude the absorption index is not affected by heat treatment and is controlled by the thickness of the sample.

**키워드** : 동시진공증발법, 기판온도, 열처리, Cu<sub>2</sub>Se

**Key word** : co-evaporation, substrates temperature, heat-treated, Cu<sub>2</sub>Se

접수일자 : 2013. 07. 29 심사완료일자 : 2013. 09. 05 게재확정일자 : 2013. 09. 23

\* **Corresponding Author** Soon-Nam Chu (E-mail: snchu@gachon.ac.kr , Tel :+82-31-750-5709)

Department of Electronics Engineering Gachon University, Seongnam 471-701, Korea

**Open Access** <http://dx.doi.org/10.6109/jkice.2013.17.12.2914>

print ISSN: 2234-4772 online ISSN: 2288-4165

©This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License(<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.  
Copyright © The Korea Institute of Information and Communication Engineering.

## I. 서 론

태양전지의 산업을 주도한 것은 단결정 실리콘 태양전지였다. 실리콘 태양전지는 실용화 단계의 주종을 이루고 있으며 꾸준한 기술 개발에 의해 단가절감과 효율 향상을 이루고 있다. 그러나 실리콘 태양전지의 재료와 기술개발에 의한 가격 절감 효과의 한계성을 지니고 있으며 생산량은 많지만 수요가 많아 가격 하락을 기대하기 어렵다. 그러므로 원재료 절감, 제조공정의 단가 절감에 의해 박막태양전지 시장이 급증하고 있다.

향후 성장성을 고려할 때 Cu(InGa)Se<sub>2</sub> (CIGS) 박막 태양전지의 가능성에 산업계가 주목하고 있다. 그 이유는 CdTe 태양전지 보다 에너지 변환효율이 높고 결정형 태양전지에 비해 재료의 사용량이 적으므로 경제성이 크다는 장점 때문이다. 또한 Cu(InGa)Se<sub>2</sub>는 실험실에서 19% 이상의 고효율을 나타냈다. CuInSe<sub>2</sub> (CIS)는 기본적으로 Cu, In 및 Se으로 이루어진 황동광(chalcopyrite) 구조를 갖는다.[1]

CuInSe 박막 태양전지에 Ga를 첨가하여 높은 에너지 밴드 갭(~2.7eV까지 범위를 넓힐 수 있음)을 가지는 CuIn<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>Se<sub>2</sub>를 제작할 수 있다[2,3,4]. 흡수층의 에너지 밴드 갭의 증가는 개방전압(Voc)을 증가시킨다. 즉 흡수층의 에너지 밴드 갭의 최적화는 높은 변환효율의 태양전지를 제작하는데 전제조건이 된다. 그러므로 CuIn<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>Se<sub>2</sub>의 태양전지에서는 In 원자에 Ga를 첨가하므로써 밴드 갭의 조절에 의한 태양전지 성능향상에 직접적인 영향을 주고 있다. 게다가 작동수명이 길며 직접천이형 밴드갭이며 높은 흡수계수(>10<sup>5</sup>cm<sup>-1</sup> 1.4eV 밴드 갭에서)를 가지고 있고, 수 마이크로미터의 박막으로 만들어도 충분한 광흡수가 가능하고 재료의 소모를 줄일 수 있으며 기상, 액상으로부터 다양한 방법으로 제작 가능하므로 많은 연구자들은 CIGS 막 형성과정에서 완벽한 성장과정과 제어가 가능한 것에 대해 연구를 하고 있다[5,6,7,8].

CIGS 박막제조법으로는 동시진공증착법, 전기영동법, 화학진공증착법, spray pyrolysis, sputtering+selenization, 등이 사용된다[9]. 스퍼터링법은 증착속도가 빠르고 저온에서도 대면적에 균일한 박막을 얻을 수 있어 상업적으로 가능한 공정이나 H<sub>2</sub>Se는 대기압에서 가능하나 독성이 매우 강해 주의를 요한다. 10% 이상의

변환효율은 동시진공증착법을 이용한 3단계 공정법으로 출발물질로 4개 이상의 금속원소 또는 이원화합물을 이용하게 된다.[9] 박막의 특성은 조성비뿐만 아니라 온도, 증착시간 등에 의해서 크게 변하기 때문에 정밀한 공정제어가 필수적이다. 고효율 박막 태양전지의 제조를 위해서는 각 단위별 박막의 공정조건 확립이 필요하다.[10,11]

본 논문에서는 동시진공증착법을 이용하여 박막을 제작하여 열처리를 하여 시편들의 표면 및 광학특성을 조사하였다. 시편들을 에너지 분산 X-ray 분석기(Horiba EMAX EDX), 전자현미경(Hitachi S-4700) 등을 사용하여 특성을 분석하였다. 흡수계수를 측정하기 위하여 자외선 가시광선 분광기를 이용하여 기판에 수직 방향으로 광을 입사시켜 측정하였다. 이때 파장범위는 250~1000nm로 하였다.

## II. 실험방법

Cu(InGa)Se<sub>2</sub> 박막은 동시진공증착법으로 제조하였으며, 본 실험에 사용한 기판은 ITO가 200 nm 코팅된 투명전도성 유리로서, 초음파 세척기를 이용하여 아세톤, 에틸알코올 순서로 10분 동안 세척한 후, 적외선 건조기에서 20분 정도 건조시킨 후 사용하였다. 시료는 Cu:In:Ga:Se의 비율을 1:0.7:0.3:2로 하기위해 Cu는 0.2g, In은 0.2272g, Ga는 0.073g, Se은 0.5506g로 측량을 하여 시료를 준비하였다. 실험 순서로는 1단계에서 Se는 160℃에서 증발시키고, Ga는 990℃에서 8분 유지시키고 1080℃로 상승시켜 12분 유지한 후 700℃로 낮추었다. 2단계에서 Cu를 60A로 2분 가열 후, 90A로 유지시키면서 증착시켰으며, Se는 1단계와 동일하게 처리하였다. 3단계에서는 In을 51A로 유지하여 증착시켰으며 Se는 160℃에서 증착시켰고 Ga는 1080℃에서 10분간 유지시켜 증착시켰다. Selenizing은 400℃ 10분간 처리하였다. 마지막으로 시편을 500℃, Se 분위기 하에서 열처리를 하였다.

시편의 기판온도를 430℃, 460℃, 480℃, 500℃로 각각 제작하였다.

그림 1은 시편제작의 순서도를 나타냈다.

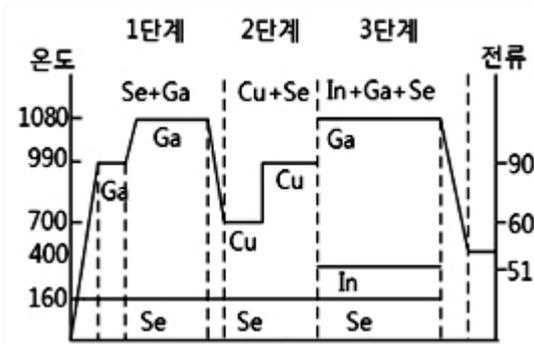


그림 1. 순서도  
Fig. 1 Flow chart

### III. 결과 및 고찰

그림 2는 기판 온도가 460°C 하에서 제작된 Cu(InGa)Se<sub>2</sub> 박막을 520°C에서 1시간동안 열처리 처리한 후의 SEM사진이다. 그림에서 Cu(InGa)Se<sub>2</sub> 박막은 많은 기공이 생겼다. 이것은 In이 열처리 시 많이 증발되었다는 것이 예측된다. 그림 3는 기판온도가 460°C일 때 Cu(InGa)Se<sub>2</sub> 박막의 성분비례이다. 열처리 후, In은 20.34%에서 -0.03%로 감소되었다. 이것은 In이 증발된 것으로 Se 분위기 하에서 열처리를 실행하여야 한다고 생각되며 또한 열처리 온도를 낮추어야 된다고 예측할 수 있다.

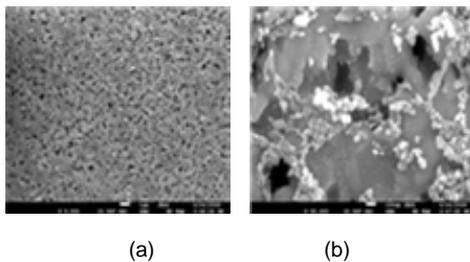
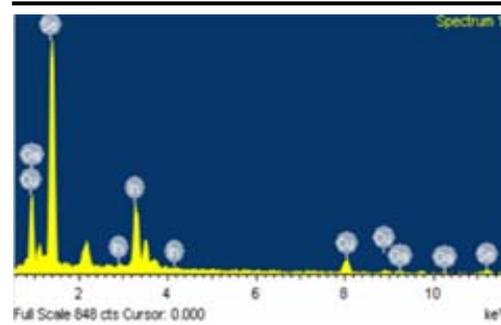


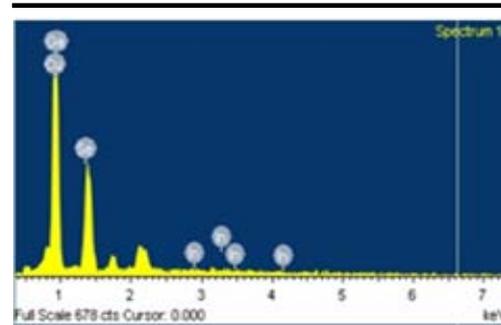
그림 2. 기판온도460°C의 Cu(InGa)Se<sub>2</sub> 박막이 SEM 사진  
Fig. 2 SEM photographs of Cu(InGa)Se<sub>2</sub> films deposited at substrate temperatures of 460°C(a-x5000,b-x50000)

Element	Weight%	Atomic%
Cu	19.82	25.51
Ga	4.54	5.32
Se	47.30	48.98
In	28.34	20.1
Totals	100.00	



(a)

Element	Weight%	Atomic%
Cu	60.40	65.42
Ga	0.43	0.43
Se	39.22	34.18
In	-0.05	-0.03
Totals	100.00	



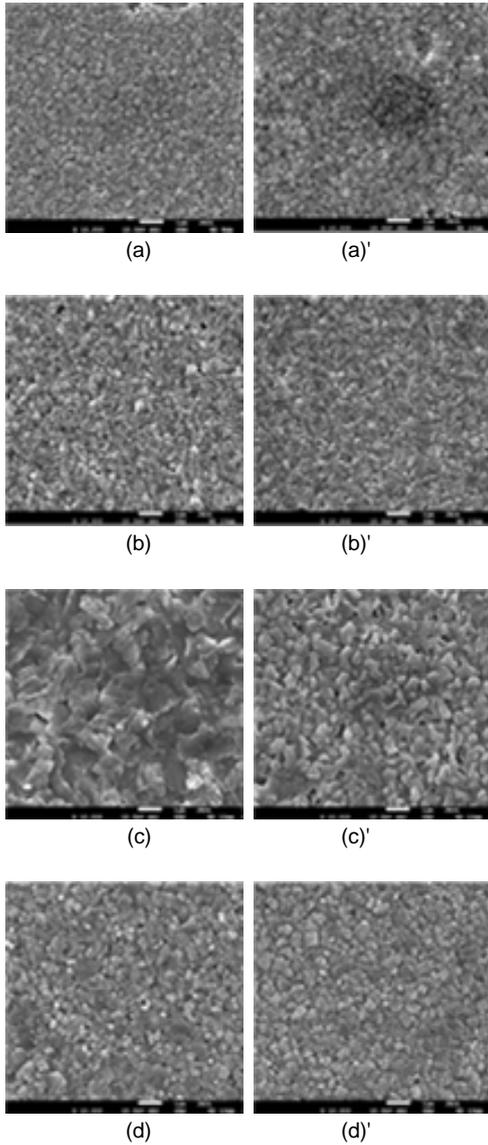
(b)

그림 3. 기판온도 460°C의 Cu(InGa)Se<sub>2</sub> 박막의 EDS (a) 열처리 전 (b) 열처리 후

Fig. 3 the composition ratio of Cu(InGa)Se<sub>2</sub> thin films deposited at the substrate temperature of 460°C by EDS (a) before annealing (b) after annealing

그림 4는 열처리 온도 변화에 따른 Cu(InGa)Se<sub>2</sub> 박막의 SEM 사진이다. 열처리 전은 결정체의 결정입자 크기는 작으나 열처리 후의 결정체의 결정입자는 증

가되고 시편표면은 밀도가 향상되었다. 그러므로 열처리하는 Cu(InGa)Se<sub>2</sub> 박막을 만든 후 진행해야 할 중요한 요소이라고 예측할 수 있다.



(a a' 430°C, b b' 460°C, c c' 480°C, d d' 500°C)

(a b c d before annealing, a' b' c' d' after annealing)

그림 4. 기판온도변화에 따른 Cu(InGa)Se<sub>2</sub> 박막의 SEM 사진

Fig. 4 SEM photographs of Cu(InGa)Se<sub>2</sub> films deposited at different substrate temperatures

기판온도를 변화시켜 열처리 전·후의 시편을 EDS 분석한 결과를 표 1에 나타냈다. 열처리 후, Cu, In, Ga, Se 네가지 요소는 모두 감소변화가 다르게 나타났다. Ga/(In+Ga) 비율이 0.3 일 때 P형 반도체의 전도성과 태양전지의 성능을 증가하는데 유리하다. 480°C 냉각 처리할 때만 In의 함량이 많이 줄어들었다. 열처리 과정에서 계속 증발되는 In은 Se 분위기하에서 실시 하므로서 많이 감소를 시킬 수가 있었다.

그림 5은 열처리 전·후의 Cu(InGa)Se<sub>2</sub> 박막의 저항율을 측정된 것이다. 그림 5에서 열처리 후 시편의 저항율이 많이 감소하였다. 이것은 진공 열처리가 박막 결정체 입자의 성장에 유리하다는 것을 알 수가 있었다. 열처리로 인하여 결정입자 경계부분의 결함을 감소시킬 수가 있다는 것을 알 수가 있으며 이로 인하여 캐리어의 이동도를 증가시키고 전류를 흐름을 원활하게 할 수 있을 것으로 기대된다. 결론적으로 열처리로 인하여 시편의 저항율을 감소시키고 입자의 성장 및 흡착의 결함이 제거될 것으로 예측된다.

그림 6는 기판온도가 460°C 일 때 Cu(InGa)Se<sub>2</sub>가 열처리 전·후의 XRD 그림이다. 그림 6에서 알다 싶이 열처리로 인하여 CuxSe상이 제거되고 Cu(In0.7Ga0.3)Se<sub>2</sub> 단일상으로 구성되었다. 열처리 전의 (110), (220), (312) 피크의 2θ 각도가 변화 없이 그대로 (22.9°, 44.6°, 52.9°) 나타났으며 피크의 강도가 증가되었다. 이 결과와 SEM 사진을 결합하여 비교분석결과 CIGS 박막의 입자가 크고 밀도가 증가되는 것으로 관찰되었다.

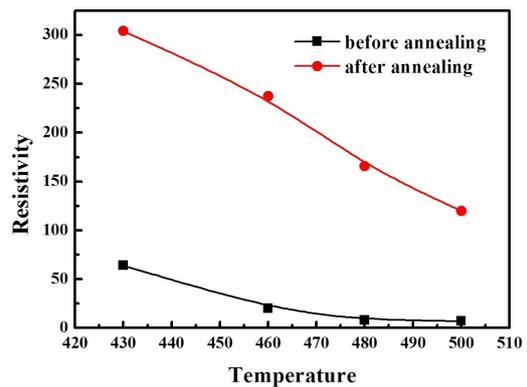


그림 5. 열처리 전·후의 저항율

Fig. 5 Resistivity of before-after annealing

표 1. 기판온도변화에 의한 EDS 결과

Table. 1 EDS results of different substrate temperatures

℃	Cu/%	In/%	Ga/%	Se/%	Cu/(In+Ga)	Ga/(In+Ga)	Cu/In
500℃	26.08	15.95	9.98	47.99	1.01	0.38	1.63
480℃	23.99	17.39	9.32	49.31	0.90	0.35	1.38
460℃	25.51	20.18	5.32	48.98	1.00	0.21	1.26
430℃	27.06	16.47	7.07	49.40	1.15	0.30	1.64
500℃ 열처리	27.95	15.47	7.98	48.60	1.19	0.34	1.80
480℃ 열처리	41.27	8.72	7.65	42.36	4.73	0.47	4.73
460℃ 열처리	27.48	17.87	6.73	47.92	1.17	0.28	1.53
430℃ 열처리	28.45	16.28	7.33	47.94	1.20	0.31	1.75

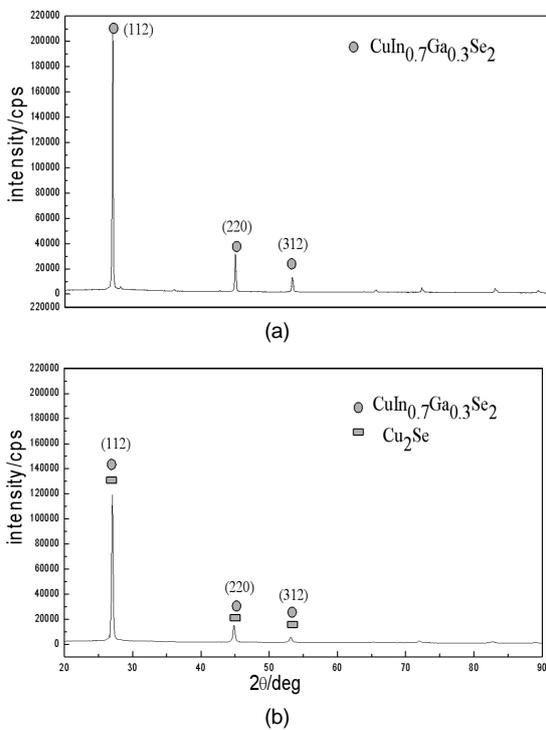


그림 6. 열처리전·후의 XRD 패턴 (a) 열처리 전 (b) 열처리 후  
Fig. 6 XRD pattern of before-after annealing (a) after annealing (b) before annealing

그림 7은 기판 온도가 460℃, 500℃일 때 박막의 열처리 전·후의 흡수 스펙트럼이다. 열처리는 격자의 결함을 부분적으로 제거할 수 있고 박막의 구조와 성능을 개선할 수 있다. 그런데 그림에서는 열처리전·후의 박

막의 흡수 지수는 거의 변화가 없다. 비록 박막의 구조는 개선되었으나 흡수 지수에는 큰 영향이 없는 것으로 관찰되었다.

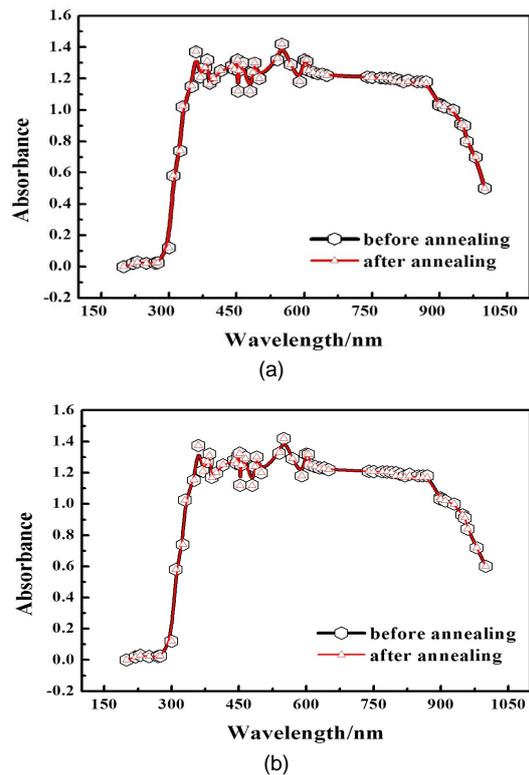


그림 7. 열처리 전·후의 흡수스펙트럼 (a) 460℃ (b) 500℃  
Fig. 7 Absorbency spectra of before-after annealing (a) 460℃ (b) 500℃

결론적으로 박막의 두께가 흡수 지수에 결정적인 작용을 하고 열처리과정에서 Se의 보호가 있기에 박막의 두께는 변화가 없는 것으로 예측되었다[12].

#### IV. 결 론

본 논문은 동시진공증발법으로 시편을 제작하여 제작된 시편을 500℃에서 열처리를 가하여 시편의 특성을 관찰하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 열처리를 가할시 In증발로 인하여 결함이 발생되므로 Se분위기 하에서 행하여야 된다.
2. 기판온도를 430℃,460℃,480℃,500℃로 변화주어 제작된 시편을 열처리를 실행한 시편을 비교분석결과 결정입자크기가 증가되어 밀도가 향상되는 것을 알 수가 있었다.
3. 열처리 전·후의 XRD 분석결과, 열처리 후에 Cu<sub>2</sub>Se상이 제거되었다.
4. 열처리 전·후의 흡수지수는 큰 변화가 없었다. 이것은 흡수지수는 열처리보다 시편 두께에 의해 결정된다는 것을 알 수가 있었다.

결론적으로 Cu(InGa)Se<sub>2</sub> 태양전지 제작시 열처리를 하므로서 효율을 증대 시킬 수 있을 것으로 기대된다.

#### 감사의 글

본 연구는 2013년도 가천대학교 교내연구비의 (GCU-2013-R386) 지원에 의하여 이루어진 연구 결과입니다.

#### REFERENCES

- [ 1 ] S.N.Chu, J.C.Park "Properties of CuInSe<sub>2</sub> Thin Film with Various Substrate Temperatures" The Korean Institutes of Electrical and Electronic Material Engineers, Vol.11, No. 23, p.911, 2010.
- [ 2 ] H.Monig, R.Caballero, C.A.Kaufmann, T.L.Schmidt, M.Ch. Lux-Steiner, S.Sadewasser, "Nanoscale investigations of the electronic surface properties of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin film by scanning tunneling spectroscopy", Solar Energy Materials&Solar Cells, Vol.95, p.1537-543, 2011.
- [ 3 ] L.Gutay, C.Lienau, G.H.Bauer, "Subgrain size inhomogeneities in the luminescence spectra of thin film chalcopyrites", Appl.Phys. ett. p.97, 2010.
- [ 4 ] D.A.Ras, M.A.Contreras, R.Noufi, H.W.Schock, "Impact of the Se evaporation rate in the microstructure and texture of Cu(In, Ge)Se<sub>2</sub> thin films for solar cells", Thin Solid Films. Vol.517, pp.2218-2221, 2009.
- [ 5 ] M.Chandramohan, "Experimental and theoretical investigations of structural and optical properties of CIGS thin films", Materials Science and Engineering, in press, 2010.
- [ 6 ] A. S. Kindyak, V. V. Kindyak, Y. V.ud, "The valence band structure in chalcopyrite Cu(In, Ga)Se<sub>2</sub> films", semiconductores, Vol.30, No.9, pp.882-885,1997.
- [ 7 ] J.F.Guillemoles, L.Kronik, D.Cahen, U.Rau, A. Jasenek, H.W.Schock, "Stability Issues of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-Based Solar Cells", J.Phys. Chem.B Vol.104, pp.4849-4864, 2000.
- [ 8 ] P.Guha, S.N.Kundu, S.Chaudhuri, and A.K.Pal, "Electron transport processes in CuIn<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>Se<sub>2</sub> films prepared by four source co-evaporation technique", Materials Chemistry and Physics, Vol.74, pp.192-200, 2002.
- [ 9 ] K.Ramanathan, G. Teeter, J.C.Keane, R.Noufi, "Properties of high-efficiency CuInGaSe<sub>2</sub> thin film solar cells", Thin Solid Films. Vol.480, No.481, pp.499-502, 2005.
- [10] E.Wallin, T.Jarmar, U.Malm, M.Edoff, L.Stolt. "Influence of the average Se-to-metal overpressure during co-evaporation of Cu(In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>)Se<sub>2</sub>", Thin Solid Films, Article in Press, 4, 2011.
- [11] Zhang Ning, Zhuang Da-Ming, Zhang Gong, "An investigation on preparation of CIGS targets by sintering process" Materials Science and Engineering B., 166, p.3-40, 2010.
- [12] S.N. Chu, J.C.Park "A study on CIGS thin film characteristic with composition ration change" The Korea Institute of Information and Communication Engineering, Vol.16, No.10, p.2248- 2252, 2012.



**추순남(Soon-Nam Chu)**

1980년 명지대학교 전자공학과 학사  
1984년 명지대학교 전자공학과 석사  
2000년 강원대학교 전기전자공학부 (공학박사)  
2007년 ~ 현재 : 가천대학교 전기공학과 교수  
※관심분야 : 반도체, 광전소자



**박정철(Jung-Cheul Park)**

1983년 명지대학교 전자공학과 학사  
1892년 명지대학교 전자공학과 석사  
2000년 명지대학교 전자공학과 공학박사  
2007년 ~ 현재 : 가천대학교 전자공학과 교수  
※관심분야 : 반도체, 광전소자