한국표면공학회지
J. Kor. Inst. Surf. Eng.
Vol. 46, No. 1, 2013.
http://dx.doi.org/10.5695/JKISE.2013.46.1.016

<연구논문>

스퍼터링법으로 제작한 CIGS 박막의 후열처리에 따른 물성 평가

정재헌[a], 조상현[a,b], 송풍근[a*]

[a]부산대학교 재료공학부, [b]대구 테크노파크 나노융합실용화센터

Characteristic of the Sputtered CIGS Films in Relation to Heat Treatment Condition

Jae-Heon Jung[a], Sang-Hyun Cho[a,b], Pung-keun Song[a*]

[a]Department of Materials Science and Engineering, Pusan National University, Busan 609-735, Korea
[b]Nano Convergence Research Team, Nano Convergence Practical Application Center, Daegu Technopark, Daegu 704-801, Korea

(Received February 19, 2013 ; revised February 23, 2013 ; accepted February 26, 2013)

Abstract

CIGS (Cu-In-Ga-Se) films were deposited on the Mo coated soda lime glass (Mo/SLG) by RF magnetron sputtering using a single sintered target with different chemical compositions. Heat treatment of the CIGS films were carried out under three different conditions, 1step (350°C for 2 hour and 550°C for 2 hour) and 2step (350°C for 1 hour and 550°C for 1 hour). In the case of CIGS films post-annealed on 2step method, grain size remarkably increased compared to other methods, indicating that chemical composition [Cu/(Ga+In) = 1] of CIGS films was same as CIGS target. After heat treatment by 2step method, band gap energy of the CIGS film deposited at RF 80 W showed 1.4 eV which is broadly similar to identical band gap energy (1.2 eV) of CIGS film prepared by evaporation method. Therefore, 2step heat treatment method could be expected to low temperature process.

Keywords: CIGS, Cu(In,Ga)Se_2, CIGS sintered disc, Thin film solar cell, Magnetron sputtering

1. 서 론

최근 들어 세계적으로 고유가 행진과 화석연료 고갈에 대응하기 위하여 대체 에너지원 발굴에 대한 필요성이 높아지고 있다. 그 중 신재생 에너지로 주목받고 있는 태양전지는 미래의 에너지원으로서의 산업화를 위해서는 가격저감 및 고효율화가 필수적인 과제이다. 따라서 태양전지에 대해서는 구조, 소재, 제조공정을 포함한 다양한 연구가 활발히 진행되고 있다. 그 중 2010년 20.3%의 최고 효율을 기록한 CIGS 박막형 태양전지는 향후 기존의 실리콘계 태양전지를 대체할 수 있는 차세대 박막형 태양전지로 주목 받고 있다[1,2].

*Corresponding author. E-mail : pksong@pusan.ac.kr

Cu(In,Ga)Se_2는 I-III-VI_2족 화합물 반도체로서 기본적으로 Cu, In, 및 Se으로 이루어진 캘커파라이트 (chalcopyrite) 구조를 갖는다[3-5]. 특히 직접 천이형 반도체(E_g = 1.2 eV) 구조로서 에너지 전환효율이 높다. 구조적으로 In원자위치를 대치하는 Ga 도핑에 의한 밴드갭의 조절은 태양전지 성능 향상에 직접적인 영향을 주고 있다. 그 밖에도 Al, Ag, S 등의 불순물원소를 추가함으로써 밴드갭 에너지를 1.0~1.7 eV로 광범위하게 조절을 할 수 있기 때문에 태양전지 효율을 향상시킬 수 있다고 보고되어 있다[6]. 현재의 최고효율 CIGS 태양전지는 Cu, In, Ga, Se의 각 원소를 동시에 진공 증발시키면서 박막의 조성을 제어하는 Co-evaporation 방법을 채택하고 있다. 이는 미국의 NREL(National Renewable Energy Laboratory)에서 제안된 금속원소의 증발과

정을 세 단계의 과정으로 분리해서 박막을 제조하는 3-stage process가 주로 연구되고 있다[7]. 이 공정은 현재 최고효율(20.3%)을 달성하였지만, 대면적화가 어렵고 조성제어가 매우 복잡한 공정이기 때문에 실험실 단위의 소형 태양전지 연구에서만 주로 사용되고 있는 방법이다. 따라서 CIGS 모듈 제조 회사에서는 조성 제어가 용이하고 기존의 Co-evaporation process와 비교하여 공정이 간단하며 대면적화가 가능한 Selenization process을 주로 채택하고 있다[8]. 하지만 이 공정은 Cu, In, Ga의 전구체를 증착 후 독성이 강한 H_2Se 기체를 흘려주면서 열처리를 행하기 때문에 환경적인 측면에서 위험을 안고 있다. 그러므로 친환경적인 공정을 위해서는 후 열처리 시 추가적인 H_2Se 기체 공급없이 간단하게 열처리를 행할 수 있는 방법이 필요하다.

따라서, 본 연구에서는 단일 CIGS 타겟을 이용하여 마그네트론 스퍼터링으로 증착된 CIGS 박막을 H_2Se 기체 공급 없이 무독성의 Ar만을 사용하여 간단하게 열처리를 행한 후, 박막의 미세구조, 화학적 조성, 광학적 특성, 표면 형상에 대해서 비교 평가하였다.

2. 실험방법

기판으로는 25 mm × 25 mm 크기의 Soda Lime Glass (SLG) 기판위에 DC 마그네트론 스퍼터링법을 이용하여 1 μm 두께의 Mo박막을 증착한 후, 그 위에 CIGS 박막을 증착하였다. CIGS박막은 2 inch 사이즈의 단일 CIGS 타겟(MATERION, CIGS Target 25, 17.5, 7.5, 5.0 at%)을 사용하여 RF 방전을 이용하여 증착하였다. 증착 전 챔버 내의 base pressure는 약 1×10^{-5} Torr 이하까지 배기하였다. 증착압력은 약 99.995% Ar 분위기에서 1.0 Pa을 유지하였다. 기판과 타겟 사이의 거리는 60 mm, RF 파워는 20, 40, 60, 80 W로 변화시키며 기판 가열없이 증착하였고, CIGS 박막의 두께는 약 1 μm로 일정하게 하였다. 열처리 공정으로는 비진공의 Ar 분위기에서 3가지 열처리 공정(1step 350°C 2시간, 1step 550°C 2시간, 2step 350°C 1시간 유지 후 550°C로 승온하여 1시간 유지)을 통하여 다양한 물성을 평가하였다. 박막의 미세구조는 X-ray diffraction(XRD, BRUKER GADDS)으로 측정하였으며 결정립 크기는 Field Emission Scanning Electron Microscopy (FE-SEM, Hitachi)를 사용하여 평가하였다. 박막의 화학적 조성은 Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS, Horiba, 7395-H)를 이용하여 측정하였고, 자외선 광학 측정기(UV-Vis, HP-8453, AGILENT)로 광학적 특성을 측정하여 박막의 밴드갭 에너지를 계산하였다. 마지막으로 박막의 표면형상은 atomic force microscope(AFM, XE-120, PSIA)를 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 (a) 1step 350°C, (b) 1step 550°C, (c) 2step 350~550°C에서 열처리한 CIGS박막에 대하여 측정한 X-선 회절 패턴 결과를 나타내었다. 각 열처리 조건별로 RF 스퍼터링 파워가 올라감에 따라 CIGS 주 성장면인 (112)면이 성장하는 것을 확인할 수 있다. 이는 파워 증가에 따라 기판에 도달한 스퍼터 원자의 확산이 촉진되어 결정성이 향상되었다고 설명할 수 있다. 그리고 열처리 공정에 따라서 결정성의 변화를 확인할 수가 있었는데, 특히 (b) 1step 550°C 80 W와 (c) 2step 350~550°C 80 W에서 가장 높은 피크와 낮은 반가폭(FWHM)을 확

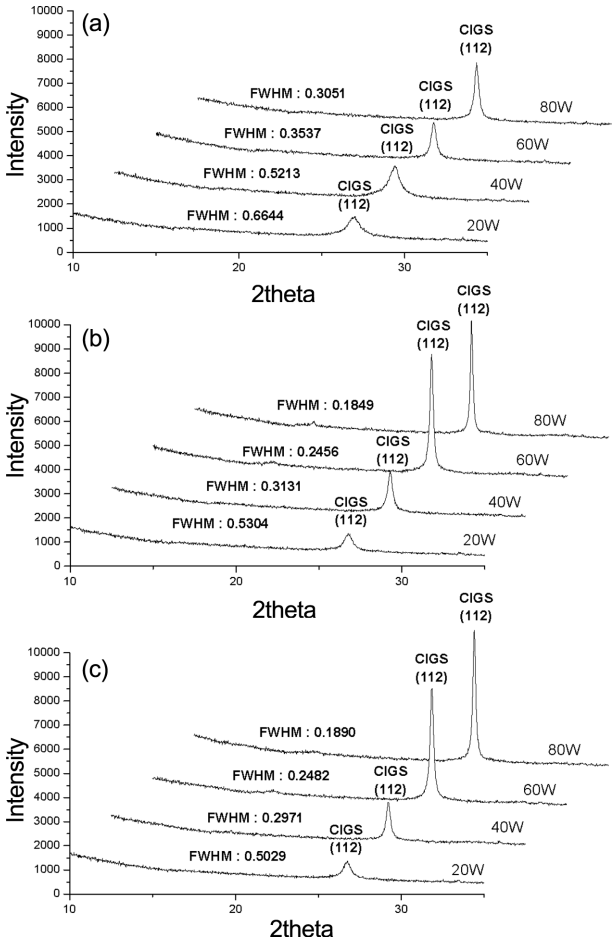

Fig. 1. XRD patterns of sputtered CIGS (1 μm) films deposited at different RF powers in relation to heat treatment condition (a) 1step (350°C for 2 hour), (b) 1step (550°C for 2 hour), (c) 2step (350°C for 1 hour, 550°C in 1 hour).

인할 수 있었다. 이는 (a) 1step 350°C에서 열처리를 실시한 경우 보다 높은 온도에서 열처리를 실시하였기 때문에 추가적인 열에너지 공급으로 인해 결정성이 향상되었다고 생각된다. 특히 (c) 2step 350~550°C 80 W에서 열처리된 시편의 경우 (b) 1step 550°C 80 W와 유사하게 CIGS 주 성장면이 성장한 것을 확인할 수가 있었다. 이는 고온에서 장시간 열처리를 실시하지 않고, 낮은 온도에서 1step으로 열처리를 실시한 후 고온에서 2step 열처리를 실시하여도 비슷한 결정성이 나오는 것을 확인할 수 있기 때문에, 저온공정으로 유리한 장점을 가진다고 생각된다.

그림 2는 다양한 스퍼터링 파워에서 증착한 CIGS 박막의 각 열처리 조건에 따른 FE-SEM 이미지를 관찰한 결과를 나타낸다. 각 열처리 조건에서 낮은 파워의 경우 결정립 안에 2차 결정립이 성장하여 낮은 결정성을 확인할 수가 있었다. 하지만 파워가 증가함에 따라 결정립의 크기가 증가함을 보였으며, 이것은 그림 2에서 나타내었던 CIGS 주 성장면인 (112)면이 잘 성장한 (b) 1step 550°C 80 W와 (c) 2step 350~550°C 80 W에서 가장 큰 결정립을 확인할 수가 있었다. 그리고 (b) 1step 550°C 80 W와

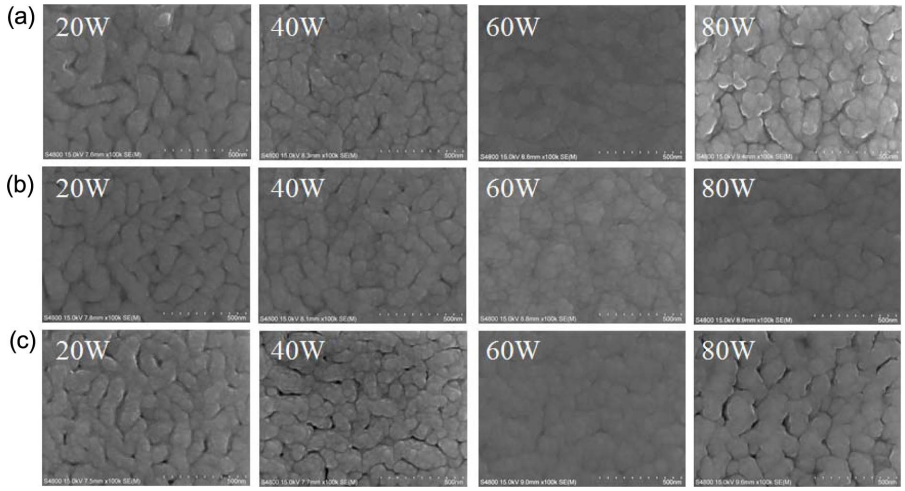

Fig. 2. SEM images of CIGS (1 μm) films deposited at different deposition powers as a function of heat treatment conditions, (a) 1step (350°C in 2 hour), (b) 1step (550°C for 2 hour), (c) 2step (350°C, 550°C, for each 1 hour).

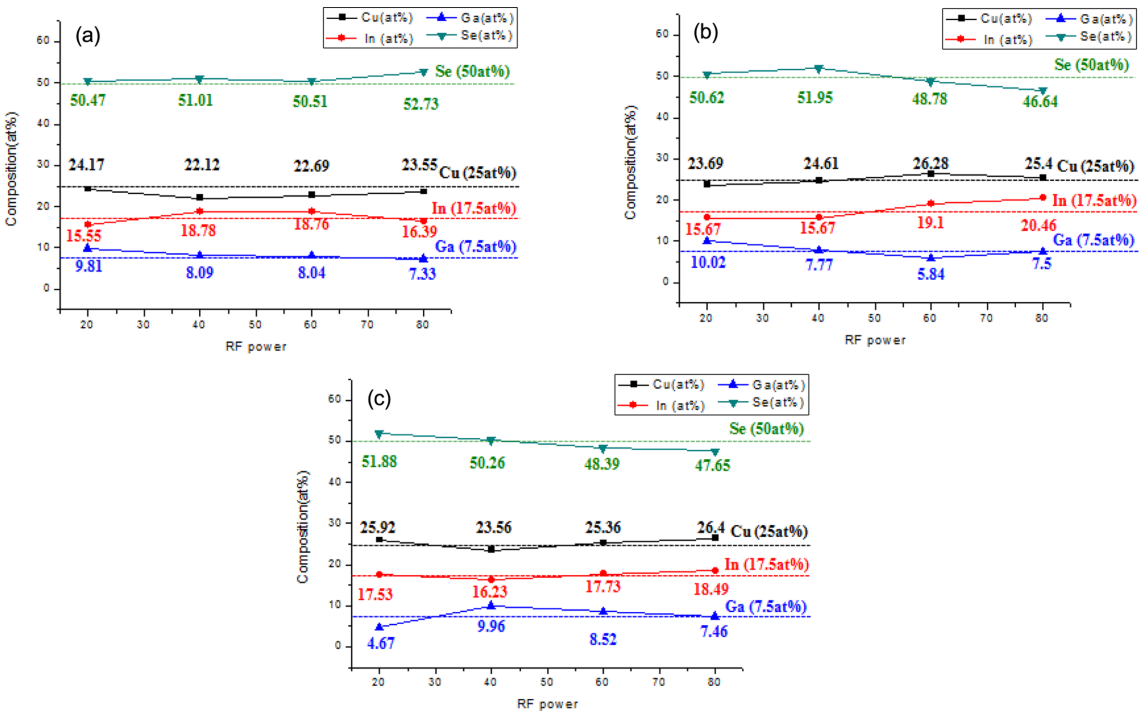

Fig. 3. Chemical composition of CIGS films in relation to various heat treatment conditions determined by EDX (a) 1step (350°C), (b) 1step (550°C), (c) 2step (350°C, 550 °C).

Table 1. Chemical composition of CIGS films in relation to heat treatment condition for each sputtering power

CIGS Composition Rate		Cu/(Ga+In)=1	Ga/(In+Ga)=0.3
1step 350°C (2 h)	20 W	0.95	0.38
	40 W	0.82	0.30
	60 W	0.85	0.30
	80 W	0.99	0.31
1step 550°C (2 h)	20 W	0.92	0.39
	40 W	1.05	0.33
	60 W	1.05	0.23
	80 W	0.91	0.27
2step 350°C (1 h), 550°C (1 h)	20 W	1.17	0.21
	40 W	0.90	0.38
	60 W	0.96	0.32
	80 W	1.01	0.29

(c) 2step 350~550°C 80 W는 각각 170 nm, 200 nm로 두 열처리 조건을 비교하면 (c) 2step 350~550°C 80 W의 경우가 더 크게 결정립이 성장한 것을 확인할 수가 있었다.

그림 3은 각 열처리 조건에 따른 CIGS박막의 화학적 조성을 나타낸 것이다. 그림에서 점선은 소결체 CIGS타겟에 있어서 Cu, In, Ga, Se의 조성으로서, 박막의 조성과 비교검토하기 위하여 나타낸 것이다. 기존의 Evaporation 공정에서는 증기압이 높은 Se의 경우 고온에서 증발을 수반함으로 Se이 부족한 조성을 나타낼 수 있기 때문에 지속적인 Se의 공급을 필요로 한다. 하지만, sputtering법으로 단일 CIGS 타겟을 사용하여 증착한 시편의 경우 후열처리 공정을 실시 후에도 불구하고 Se의 조성이 크게 감소되는 경향은 확인할 수 없었다. 이는 스퍼터링 공정을 이용하여 CIGS 광흡수층 제작할 경우, 박막의 조성은 타겟의 조성과 거의 차이가 없기 때문에 추가적인 분위기 열처리 없이 고품질의 CIGS 태양전지를 제작할 수 있는 가능성을 제시하고 있다. 태양전지 셀 효율에 있어서 화학양론조성비는 중요한데 특히 Cu/(Ga+In) 비가 매우 중요하다. 반가폭이 작으며, 화학조성비 Cu/(Ga+In)가 1에 가까운 값을 나타내는 시편이 태양전지 셀 효율이 높게 나온다고 보고되고 있다[9]. 그러므로 표 1은 열처리 조건에 따른 Cu/(Ga+In)의 비를 분석한 결과를 나타낸다. 열처리 단계별 Cu/(Ga+In) 비가 1에 가장 가까운 조건은 1step 350°C의 80 W, 2step 350~550°C의 80 W임을 확인할 수 있다. 그림 1과 2를 보면 알 수 있듯이 반가폭이 가장 낮고(0.189), 결정립 크기(≒200 nm)가 큰 2step 350~550°C 80 W

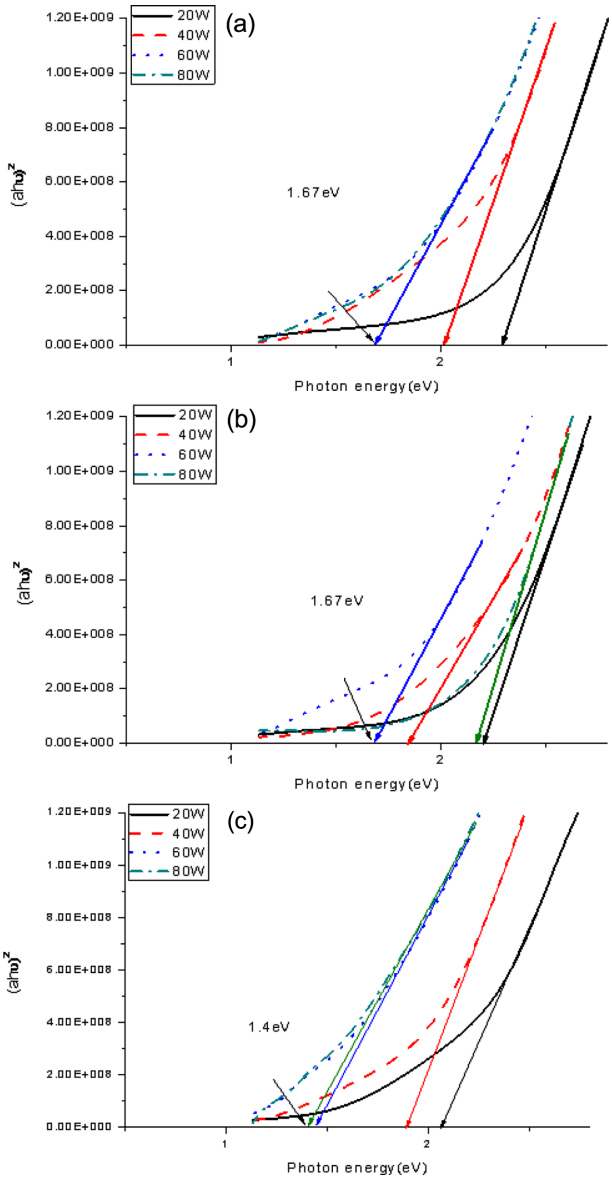

Fig. 4. Transmittance and plot of absorption coefficient squared $(\alpha h\nu)^2$ versus photon energy for the CIGS films in relation to heat treatment conditions. (a) 1step (350°C), (b) 1step (550°C), (c) 2step (350°C, 550°C).

열처리 조건에서 화학적 조성 또한 화학양론비와 거의 일치하는 것을 확인할 수가 있었다. Ga/(In+Ga) 비 또한 결정성에 영향을 미치는데, 계산된 비는 특별한 연관성 없이 나오는 것을 확인할 수가 있었다. 이는 결정성은 Ga/(In+Ga) 비보다 Cu/(Ga+In)의 비가 더 의존한다는 것으로 판단된다.

그림 4는 각 열처리 조건별 CIGS박막의 밴드갭 에너지를 구하기 위하여, 흡수계수$(\alpha h\nu)^2$와 광자에너지의 관계를 나타낸 결과이다. CIGS 박막의 광학 투과율 T(%), R(%)은 CIGS 박막의 광학이며, 구해진 실제 투과율과 CIGS 박막의 두께로부터 광학 흡수계수 α를 도출해 낼 수 있다. 광학 밴드갭

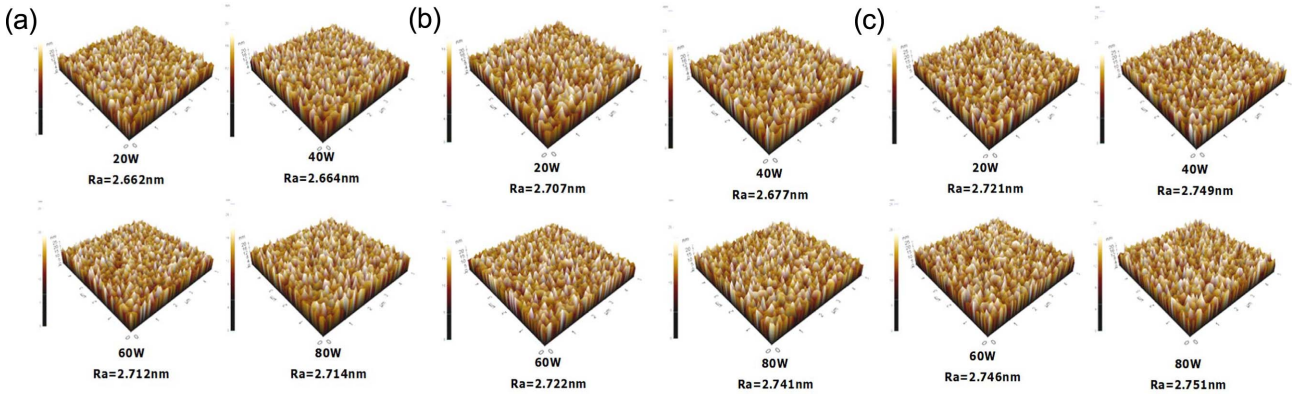

Fig. 5. AFM images and Ra values of CIGS films as a function of heat treatment conditions, (a) 1step (350°C), (b) 1step (550°C), (c) 2step (350°C, 550°C).

E_g를 다음의 식으로 구할 수 있다.

$$\alpha = \frac{1}{d}\left[\ln\frac{100}{T(\%)}\right]$$

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{n/2}$$

여기서 hν는 입사된 빛의 에너지를 나타내는 값으로 h는 Plank 상수는 나타내며, ν는 진동수이다. 광학적 밴드갭 에너지는 (c) 2step 350~550°C의 80 W에서 증착된 시편의 경우, CIGS 태양전지의 이상적인 밴드갭인 1.2 eV에 가장 가까운 1.4 eV로 계산된 것을 확인할 수가 있었다. 이는 다른 열처리 조건과 파워로 증착된 시편보다 2step 350~550°C의 80 W에서 증착된 시편이 가장 높은 결정성을 나타내고, 그로 인해 장파장 영역에서 흡수율이 높아졌다고 생각할 수 있다. 그리고 (b) 1step 550°C 80 W에서 증착시편의 경우 화학적 조성의 차이로 인해서 다른 열처리 공정에 비해 밴드갭이 차이가 나는 것을 확인할 수가 있었다.

각 열처리 조건별 CIGS박막의 표면조도를 관찰한 결과를 그림 5에 나타낸다. 각 열처리 조건에서 증착파워 증가에 따라서 표면조도가 조금씩 증가하는 것을 확인할 수가 있었는데, 이는 그림 2에서 파워 증가에 따른 결정성의 증가로 인해 표면 결정립이 크게 성장하여서 표면 조도가 증가하는 것으로 생각된다. 하지만 그림 2에서의 결정립의 크기와 비교를 해 보면 표면 조도의 차이는 크게 나타나지 않는 것을 확인할 수가 있다. 2step 350~550°C의 20 W와 같은 열처리 조건에서 80 W로 증착된 시편의 결정립 크기의 경우 약 50 nm와 약 200 nm로 더욱더 결정립이 크게 성장을 했지만 표면 조도의 차이는 0.1 nm 정도의 근소한 차이를 나타내는 것을 확인할 수가 있었다. 특히 RF 80 W에서 증착한 CIGS 시편의 경우, 열처리 전에는 표면 조도가 16.493 nm에서 2step 350~550°C에서 열처리한 후에는 2.751 nm로 표면의 거칠기가 매우 향상되었음을 확인할 수 있다. 이것은 후속 공정인 CdS 버퍼층과의 결합력과 부착력을 향상시키고, 단위 면적당 void를 감소시켜 p-n 접합 시 캐리어의 흐름을 원활하게 하여 소자 효율이 향상될 것을 기대할 수 있다.

앞서 나왔던 세 가지 열처리 조건 중 2step으로 열처리를 실시한 경우 미세구조 특성인 결정립 크기가 가장 크게 성장하였고, 화학적 조성비 또한 기존의 가장 높은 효율을 보였던 비와 거의 일치하는 것을 확인할 수 있었다. 그리고 광학적 특성 또한 이론적인 밴드갭 에너지와 가장 가까운 것을 확인할 수 있었다. 이는 열처리 조건에서 고온열처리의 경우 결정성이 향상되는 것을 확인할 수 있었고, 550°C에서 열처리를 실시한 경우보다 350°C에서 열처리를 실시한 후 550°C로 열처리를 실시한 경우가 미세구조 및 광학적 특성이 우수하게 나온 것을 확인할 수가 있었다. 이는 기존의 co-evaporation 3-stage 공정에서의 과정과 유사하게 350°C 열처리 공정에서 In, Ga, Se이 매우 치밀하고 평탄한 구조를 갖는 $(InGa)_2Se_3$막을 형성하여 550°C에서 열처리를 실시할 때 치밀해진 박막에서 증기압이 높은 Se함량의 변화가 거의 없이 결정립이 성장하여, 결정성이 향상되었다고 생각된다. 이는 향후 대량생산 시 저온 공정은 비용적 측면에서 매우 중요하다고 생각된다. 본 실험에서 2step 350~550°C의 경우 1step의 550°C에서 열처리를 실시한 경우 보다 같은 시간 저온 공정으로 실시하여 고품질의 CIGS 박막의 제조가 가능하기 때문에 향후 고효율 CIGS 태양전지 생산에 대한 잠재적 가능성을 기대하게 된다.

4. 결 론

단일 CIGS 타겟을 이용하여 RF 마그네트론 스

퍼터링 공정을 이용하여 CIGS박막을 증착한 후 Ar 분위기에서 3종류의 열처리조건(1step 350ºC, 1step 550ºC, 2step 350~550ºC)에서 열처리를 실시한 후, CIGS 박막의 미세구조, 화학적 조성, 광학적 특성, 표면조도를 조사하였다. RF 파워의 증가에 따라서 결정성이 향상되는 것을 확인할 수가 있었고, 2step 350~550ºC 80 W에서 가장 좋은 결정성(결정립 크기 약 200 nm)을 확인할 수 있었으며, 이는 온도증가에 따른 추가적인 열에너지 공급으로 인해 결정성이 향상된다고 생각할 수 있다. 그리고 열처리 온도를 550ºC로 유지한 상태와 350ºC와 550ºC의 2step으로 열처리를 실시한 경우 같은 열처리 시간이지만 2step으로 열처리를 실시한 경우의 결정성과 비슷하게 나타나는 것을 확인할 수가 있었다. 그리고 화학적 조성의 경우 타겟과 박막의 조성은 Cu/(Ga+In) 비가 2step 350~550ºC에서 1에 가까운 1.01 값이 나오는 것을 확인할 수 있었다. 그래서 밴드갭의 경우 가장 결정성이 좋게 나왔던 2step 350~550ºC 80 W에서 약 1.4 eV로 이상적인 밴드갭(1.2 eV)와 가까운 값을 나타냄을 확인할 수가 있었다. 그리고 열처리를 실시하지 않은 CIGS 박막보다 열처리를 실시한 CIGS 박막의 평균표면조도가 16.493 nm에서 2.751 nm로 크게 감소하기 때문에 CdS 버퍼층과의 균일한 결합을 기대할 수 있었다.

후 기

This research was financially supported by the “Sensitivity touch platform development and new industrialization support program” through the Ministry of Knowledge Economy(MKE) and Korea institute for Advancement of Technology(KIAT) and in part by the human resources development of the Korea Institute of Energy Technology Evaluation and Planning (KETEP) grant funded by the Korea government, Ministry of Knowledge Economy (No. 20124030200020), and in part by Korea Institute of Materials Science (KIMS).

참고문헌

1. K. W. Mitchell, C. Eberspacher, J. Ermer, D. Pier, Proc. 20th IEEE Photovoltaic Specialists Conf., (1989) 1384.
2. A. M. Gabor, J. R. Tuttle, M. A. Contreras, D. S. Albin, A. Franz, D. W. Niles, R. Noufi, 12th European Photovoltaic Solar Energy Conf., (1994) 1.
3. D. Haneman, Crit. Rev. Solid State Mater. Sci. 14 (1988) 377I.
4. A. Rockett, R. W. Birkmire, J. Appl. Phys. 70 (1991) R81.
5. U. Rau, H. W. Schock, Appl. Phys. A69 (1999) 131.
6. A. L. Fahrenbruch, R. H. Bube, Fundamentals of Solar Cells. Academic Press (1983).
7. A. M. Gabor, J. R. Tuttle, Solar Energy Materials and Solar Cells 41/42 (1996) 247.
8. A. Romeo, M. Terheggen, D. Abou-Ras, D. L. Batzner, F.-J. Haug, M. Kalin, D. Rudmann, A. N Tiwari, Prog. Photovoltaics, 12 (2004) 93.
9. Wolfram Witte, Robert Kniese, Michael Powalla, Thin Solid Films 517 (2008) 867.