

CuInSe₂ 3원 화합물 박막의 제작과 분석에 관한 연구

김영준, 양현훈, 정운조, 박중윤, 박계춘
목포대학교

A Study on the Properties and Fabrication of CuInSe₂ Ternary Compound Thin Film

Young-Jun Kim, Hyeon-Hun Yang, Woon-Jo Jeong, Joung-Yun Park, Gye-Choon Park
Mokpo National University.

Abstract : A solar cell is an element to transform the solar light energy into the electric energy in a moment. The single crystal element of high quality on which many studies were conducted in the past has a high efficiency of energy transformation, but its price competitiveness is so poor that it has failed to be popularized. However, recently, in terms of an environment-friendly alternative energy, studies on applicability of the polycrystal solar cell have been actively under way. Among subject substances for such solar cell, CuInSe₂ has several good physical properties so that the greatest attention is paid to it as an optical absorption layer material for a low-cost solar cell of high efficiency. In order to manufacture the CuInSe₂ compound thin film, the unit element was deposited by using the sputtering method and the evaporation method and the heat treatment process was used in an electric furnace. Thereby, we intended to get a single-phase CuInSe₂ compound thin film.

Key Words : CuInSe₂, ternary compound, CuInSe₂ ternary compound thin film, CuInSe₂ 3원 화합물 박막

1. 서 론

Cu-III-VI계 3원 화합물의 탠덤형에 대한 연구는 거의 이루어지지 않고 있다. 본 연구에서는 4원 또는 5원 화합물의 제조보다는 훨씬 단순한 공정으로 저가 제조가 가능하며, 구성성분 조절이 용이한 SEL법으로 만든 Cu-III-VI계 3원 화합물 반도체 박막만을 이용하여, 각 단위 접합층에서 태양광의 넓은 파장 영역에 걸친 스펙트럼을 유효하게 흡수하여 22[%]이상의 고효율을 얻을 수 있는 Cu-III-VI계 탠덤형 태양전지를 위한 선행기술 개발로서 n-type의 CuInSe₂ 화합물 박막을 제작하는데 목적이 있다.

2. 실험

본 실험에서는 CuInSe₂ 3원 화합물 박막을 제조하기 위해 Sputtering 법과 Evaporation법을 사용하여 증착하고 전기로에서 열처리 공정을 사용하여 Single-phase 화합물 박막을 얻고자 하였으며, 본 실험에서는 Cu와 In은 보다 뛰어난 기판과의 부착력을 기대할 수 있는 스퍼터링법을 이용, Se는 낮은 용점을 가지고 있어 스퍼터링은 곤란한바 Thermal Evaporation법을 사용하여 증착하였다. Cu는 스퍼터율, 높은 전기전도도를 가지고 있어 DC Sputtering 하였으며, In은 보다 안정된 스퍼터가 가능하도록 RF Sputtering 하였다.

3. 결과 및 검토

3.1 DC/RF Power에 따른 증착률과 미세구조

Cu의 증착률을 조사하기 위해 DC Power를 400~600[mA]의 범위로 변화시키면서 형성된 박막의 두께와 표면 형상을 SPM과 FE-SEM으로 측정하여 그 결과를

그림 1에 나타냈으며, 그림에 나타난 것과 같이 DC 전력에 따라 거의 선형적으로 변화하고 있음을 알 수 있고, 이는 DC 전력이 증가하면 타겟에 입사하는 Ar이온의 에너지가 커지게 되고, 그에 따라 스퍼터 수율이 상승되어 결국 증착 속도의 증가를 초래한다고 생각된다.

In은 상대적으로 전기전도도와 열전도도가 구리에 비해서 낮기 때문에 비슷한 스퍼터율을 달성하기 위해서 RF Power를 사용하였다. DC를 사용하였을 때보다 상당히 안정된 스퍼터링을 행할 수 있었고, RF Power를 60~140[W]로 변화시켜 그에 따른 증착률을 그림 2에 나타냈으며, RF Power가 증가함에 따라 증착률은 거의 선형적으로 증가함을 알 수 있었다.

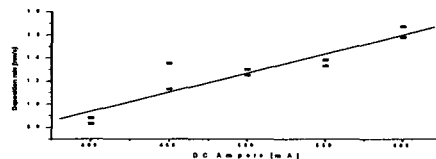


Fig. 1. Deposition rate by DC power.

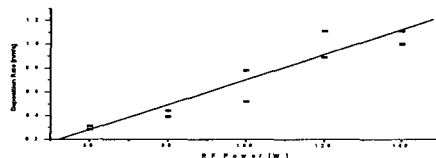


Fig. 2. Deposition rate by RF power.

3.2 CuInSe₂의 결정학적 특성

그림 3는 기판온도 100[°C]에서 제작된 샘플을 200~350[°C]로 열처리 한 경우인데, 열처리 온도 300[°C]까지는 Cu₃Se, Cu₁₁In₉, β-CuSe, β-In₂Se₃ 등의 이차 상들이

나타나다가 열처리 온도 350[°C]에서는 이러한 이차 상들은 사라지고, 오직 CuInSe₂의 단일 상만이 관측되었다. 이를 좀 더 자세히 고찰하기 위하여 여러 기판온도에서 제작된 샘플을 모두 350[°C]로 열처리하였고 그 결과를 그림 4에 보였다. 예상했던 때로 이차 상들은 전혀 관찰되지 않았고 CuInSe₂ 단일 상들만 나타났다.

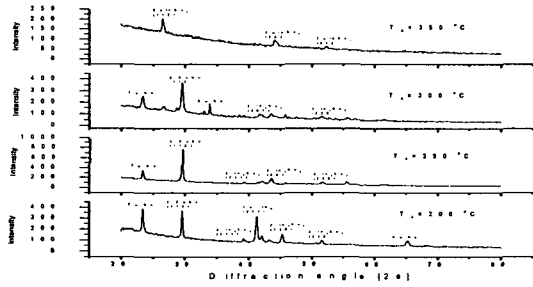


Fig. 3. XRD results by substrate temperature.

(T_S=100[°C])

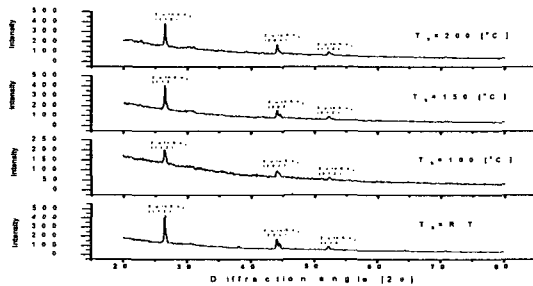


Fig. 4. XRD results by heat treatment temperature.

(T_A=350[°C])

3.3 CuInSe₂의 전기적 특성

CuInSe₂의 각 원소별 조성비를 살펴보기 위해 EDX 분석을 행한 결과로부터 n-type의 CuInSe₂를 얻는 것이 목적이며, 이 경우에는 대체적으로 p-type에 비하여 캐리어 농도와 이동도가 낮기는 하지만 이를 흡수 층으로 사용하는데 큰 무리가 없을 것으로 사료된다. 350[°C] 이상의 열처리 온도에서의 성분비와 전기적 특성과의 관계를 고찰하기 위해 흡수 효과 측정을 하였고, 표 1에 결과를 보였다. 두 샘플 다 거의 화학양론적 조성을 가지고 있는데 화학양론적 조성에 가까울수록 더 강하게 p-type을 나타낼 수 있고, A.T500[°C] 1h의 경우에 확실한 n-type을 나타내기 위해서는 In의 양이 더 증가해야 한다는 것을 확인하였다.

Table. 1. Best condition and result table of CuInSe₂ thin film fabrication

A.T 500[°C]	Cu:In:Se [at%]	ΔS	CT	Cc	HM	R
1h	20.70:27.00:52.30	0.028	n	2.12×10 ¹⁹	1.89	1.5
2h (250[°C]에서 20분 유지)	23.94:24.19:51.87	0.0749	p	5.37×10 ¹⁶	2.3×10 ¹	4.8

A.T.=Annealing Temp. ΔS=Non-stoichiometry,

CT:Conduction type, HM:Hall mobility[cm²/V·s]

R:Resistivity[Ω·×10⁻¹cm]Cc=Carrier concentration [cm⁻³]

4. 결론

본 실험에서는 Sputtering법과 Evaporation법을 이용하여 유리기판 위에 기판온도와 열처리 온도 및 성분비를 변화시켜 CuInSe₂ 박막을 성장시키고 이들의 특성을 조사하였으며, 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다. (1) Cu, In, Se의 각 증착률을 컨트롤하여 원하는 조성비의 CuInSe₂ 박막을 얻을 수 있는 공정조건을 확립, (2) CuInSe₂은 본질적으로 p-type의 박막이 쉽게 얻어지고, n-type은 구현하기가 어렵다고 알려져 있지만, 본 실험에서는 n-type CuInSe₂ 박막을 용이하게 구현, (3) CuInSe₂ 박막에서는 열처리 온도 250[°C] 부근에서 상전이가 일어났으며, 350[°C]의 열처리 온도에서 단일상의 박막을 얻음. (4) 실험에 의해 얻어진 CuInSe₂ 박막의 캐리어 농도, 흡수 이동도 및 저항률은 각각 1.27~9.88×10¹⁷[cm⁻³], 49.95~185[cm²/V·s] 및 10⁻¹~10²[Ω·cm] 이었다. 이상의 결과로부터 본 실험에서 얻어진 CuInSe₂ 박막은 태양전지를 구현하는데 적합한 물성을 갖추었다고 사료됨.

참고 문헌

- [1] 박계춘, 류용택, "CuInS₂/Cds 이중접합 소자의 광기전력 특성에 관한 연구." 전남대학교 (1994)
- [2] M. A. Contreras, B. Egass, K. Ramanathan, J. U. Hiltner, A. Swartzlander, F. Hasoon and R. Noufi, Prog. in Photovoltaics, Short Communication, July-August 1999.
- [3] J. Zhao, A Wang, M. Green and F. Ferrazza "19.8% Efficient 'Honeycomb' Textured Multicrystalline and 24.4% Monocrystalline Silicon Solar Cell", Appl. Phys. Lett., 73(14), p. 1991, 1998.
- [4] F. H. Kang, "Development and Manufacturing of CIS Thin Film Solar Modules", Technical Digest of the Int '1 PVSEC-11, Hokkaido, Japan, 1999. pp. 627-630.
- [5] F. O. Adurodiya, M. J. Carter, R. Hill, "Solid-liquid reaction mechanisms in the formation of high quality CuInSe₂ by the stacked elemental layer(SEL) technique", Solar Energy Materials & Solar Cells, Vol.37, 1995, pp.203-216.
- [6] R. Noufi, R. L. Matson, R. C. Powell and C. Harrington, Solar Cell 16, 479. 1986.
- [7] R. A. Mickelson and W. S. Chen, Proc. 16th IEEE photovoltaic specialists' Conf. (San Diego, CA, 1982), p. 781
- [8] N. G. Dhere, M. C. Lourenco, R. G. Dhere and L. L. Kazmerski, Solar Cell 16, 369. 1986.