

# 박막증착조건 변화에 따른 $CuInSe_2$ 박막의 특성에 관한 연구

김영준, 양현훈, 소순열, 정운조, 박계춘, 이진, 정해덕

목포대학교

## Characterization of $CuInSe_2$ thin films depending on deposition parameters

Young-Jun Kim, Hyeon-Hun Yang, soon-Youl So, Woon-Jo Jeong, Gye-Choon Park, Jin Lee, Hae-Deok Chung  
Mokpo national Univ.

**Abstract** : Process variables for manufacturing the  $CuInSe_2$  thin film were established in order to clarify optimum conditions for growth of the thin film depending upon process conditions (substrate temperature, sputtering pressure, DC/RF Power), and then by changing a number of vapor deposition conditions and Annealing conditions variously, structural and electrical characteristics were measured. Thereby, optimum process variables were derived.

For the manufacture of the  $CuInSe_2$ , Cu, In and Se were vapor-deposited in the named order. Among them, Cu and In were vapor-deposited by using the sputtering method in consideration of their adhesive force to the substrate, and the DC/RF power was controlled so that the composition of Cu and In might be 1 : 1, while the surface temperature having an effect on the quality of the thin film was changed from 100[°C] to 300[°C] at intervals of 50[°C].

**Key Words** :  $CuInSe_2$ (박막태양전지), Ternary compound(3원화합물), thin film(박막)

### 1. 서 론

Cu-III-VI계 태양전지의 세계 개발현황을 표 1에 나타내었는데 아직까지는  $CuInSe_2$ 를 기초로 한 태양전지가 최고의 효율을 얻고 있다.<sup>(1-4)</sup>

미국은 Cu-III-VI계 화합물 중에서도 유일하게  $CuInSe_2$ 를 기초로 한 태양전지만 연구하고 있는데<sup>(5)</sup> Maine 대학과 Bell Labs에서 고효율 태양전지의 가능성이 처음 확인된 후 1986년 BECO(Boeing Electric Company), SERI(Solar Energy Research Institute)와 IEC(Institute of Energy Conversion)등에서 동시 증착법으로 제작하여  $CuInSe_2$ 박막의 태양전지에서 12.4[%]의 효율을 얻었고<sup>(6-8)</sup> 현재 NREL은 더욱 효율을 높이기 위해  $CuGaIn(S, Se)_2$  5원 화합물까지 각 구성원소의 보다 정밀한 조절과 그에 따른 분석을 적극적으로 추진하고 있으며, 2002년에 돌아와서 Cu-III-VI계 3원 화합물들의 탠덤 적용에도 관심을 기울이기 시작했다. 한편 유럽은 독일의 Stuttgart 대학을 중심으로 12개 연구소가 공동으로 참여하고 있는 EURO CIS팀이 주관하여  $CuInSe_2$ 를 기초로 한 태양전지 뿐 만 아니라 그동안 Cu-III-VI계 3원 화합물 전체를 기초로 한 태양전지에 집중적으로 투자 개발하고 있다.<sup>(9)</sup> 일본은 21세기 전후에서 실리콘 원료 부족을 예견함으로써 3원 또는 다원 화합물 반도체의 연구가 활발히 이루어지고 있는 나라로서 마쓰시다 전기에서  $CuInGaSe_2$  4원 화합물박막의 제조기법을 개발하였고 특히 Makoto Konagai<sup>(10)</sup> 등의 연구진을 중심으로 Zn를 첨가함으로써 5원 화합물로 보다 효율을 높이고자 하는 연구가 이루어지고 있다. 그러나 탠덤형 구조는 비정질 실리콘의 경우에 시도되고 있으며,<sup>(11)</sup> Cu-III-VI계 3원 화합물의 탠덤형에 대한 연구는 거의 이루어지지 않고

있다. 본 실험에서는 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  $CuInSe_2$ , 화합물 박막을 제작하는데 목적이 있다.

**Table 1.** Cu-III-VI based solar cell and module development status.<sup>(1-4)</sup>

종류	재료	효율[%]	면적[cm <sup>2</sup> ]	발표기관
태양전지	$Cu(In,Ga)Se_2$	18.8	0.432	미국 NREL
	$Cu(In,Ga)Se_2$	17.6	0.38	EUROCIS
	$Cu(In,Ga)Se_2$	18.5	0.96	일본 Matsushita
모듈	$Cu(In,Ga)Se_2$	12.1	3,651	미국 Siemens Solar
	$Cu(In,Ga)Se_2$	7.7	3,100	미국 EPV
	$Cu(In,Ga)(S,Se)_2$	14.1	50.2	일본 Showa Shell
	$Cu(In,Ga)Se_2$	13.9	90.6	유럽 IPE, ZSW

### 2. 실험

본 실험에서는  $CuInSe_2$  3원 화합물 박막을 제조하기 위해 각 단위원소를 Sputtering 법과 Evaporation법을 사용하여 증착하고 전기로에서 열처리 공정을 사용하여 Single-phase 화합물 박막을 얻고자 하였다. 이를 위한 여러 가지 증착

인자와 열처리 조건을 다양하게 변화시키고 구조적, 전기적 특성 측정을 통하여 최적의 공정변수를 도출하였다.

실험에서 순차적으로 증착되어지는 물질은 Cu, In, Se인데, 이들 중 Cu와 In은 보다 뛰어난 기판과의 부착력을 기대할 수 있는 스퍼터링법을 사용하였고, Se는 낮은 응점을 가지고 있어 스퍼터링은 곤란한 Thermal Evaporation법을 사용하여 증착하였다. Cu는 스퍼터율이 뛰어나고 높은 전기전도도를 가지고 있어 DC Sputtering법을 사용하였으며, In은 보다 안정된 스퍼터가 가능하도록 RF Sputtering 하였다. 또한 Cu와 In의 성분비가 1 : 1 부근이 되도록 DC/RF Power에 따른 스퍼터율을 컨트롤하였고, 박막의 품질에 큰 영향을 미치게 되는 기판온도를 50[°C]간격으로 100~300[°C]까지 변화시켰다. 사용된 Cu와 In Target은 순도 4N(99.99)의 미국 Cerac사 제품이였다. 이때 원하지 않는 조건에서 스퍼터 되는 것을 방지하기 위해 기판과 타겟 사이에 셔터를 설치하였다. 각 스퍼터 조건에서의 증착률은 두께 컨트롤러(STM-100/MF, Sycon)를 사용하여 조절하였고, 보다 정확한 두께 보정을 위해 단면 형상 측정 장치(Dektak 3, USA)로 확인하였다.

스퍼터링법에 의해 박막을 증착하는 방법은 세 가지 종류가 있는데, 즉 Cu, In, Se의 세 가지 타겟을 사용하는 방법과 Cu<sub>2</sub>Se, In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>의 두 가지 타겟을 사용하는 방법, 그리고 CuInSe<sub>2</sub> 단일 타겟을 사용하는 방법이 있다.

본 실험에서는 첫번째 방법을 선택하였는데, 이 방법에서 Se 타겟으로 인한 두 가지 문제점이 존재한다. 첫째, Se의 낮은 열전도성 때문에 Se 타겟 표면에 국부적인 온도상승이 유발될 수 있어, 이로 인해 Se의 유속이 일정하지 않아서 균일하지 않은 스퍼터링이 일어날 수 있다는 점과 둘째 Se의 유속으로 인하여 Cu 및 In 타겟 표면의 오염이 발생됨으로서 스퍼터링율이 감소될 수 있다. 그래서 본 실험에서는 Cu와 In은 Sputter로 순차적으로 증착한 후 Se는 Thermal Evaporation으로 증착하였다.

### 3. 결과 및 토론

스퍼터링법에 의해 박막을 증착하는 방법은 세 가지 종류가 있는데, 즉 Cu, In, Se의 세 가지 타겟을 사용하는 방법과 Cu<sub>2</sub>Se, In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>의 두 가지 타겟을 사용하는 방법, 그리고 CuInSe<sub>2</sub> 단일 타겟을 사용하는 방법이 있다.

본 실험에서는 첫번째 방법을 선택하였는데, 이 방법에서 Se 타겟으로 인한 두 가지 문제점이 존재한다. 첫째, Se의 낮은 열전도성 때문에 Se 타겟 표면에 국부적인 온도상승이 유발될 수 있어, 이로 인해 Se의 유속이 일정하지 않아서 균일하지 않은 스퍼터링이 일어날 수 있다는 점과 둘째 Se의 유속으로 인하여 Cu 및 In 타겟 표면의 오염이 발생됨으로서 스퍼터링율이 감소될 수 있다. 그래서 본 실험에서는 Cu와 In은 Sputter로 순차적으로 증착한 후 Se는 Thermal Evaporation으로 증착하였다.

#### 3.1 DC/RF Power에 따른 증착률과 미세구조

스퍼터링 수율이나 증착률은 이온 에너지에 따라 변화

하게 되는데, 그 이온 에너지는 인가된 가속 전압으로 조절할 수 있다. Cu는 높은 전기전도도와 열전도도로 인하여 DC Power를 사용한 Sputter에서도 뛰어난 안정성을 유지하면서 성막이 가능하였다. 반면 In은 DC Power에서는 스퍼터율이 떨어지고 안정성 면에서도 문제점을 가지고 있어 RF Power를 사용해서 스퍼터하였다.

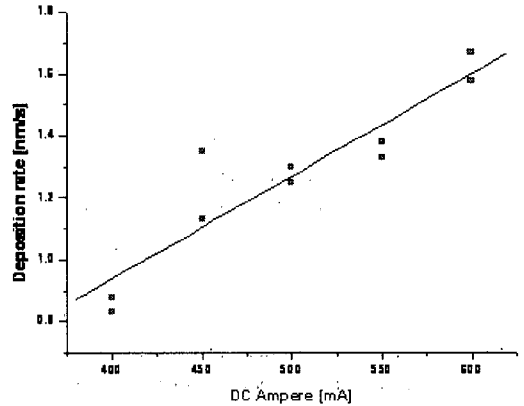


Fig. 1 Deposition rate by DC power.

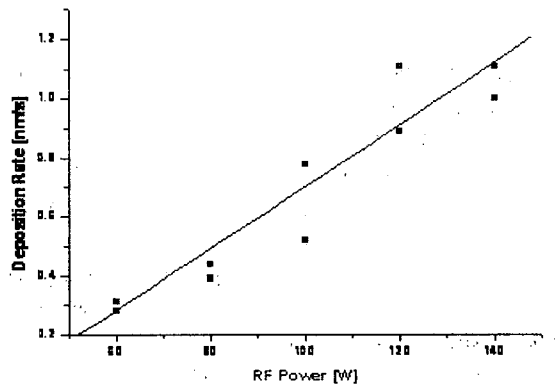


Fig. 2 Deposition rate by RF power.

Cu의 증착률을 조사하기 위해 DC Power를 400~600[mA]의<sup>(12)</sup> 범위로 변화시키면서 형성된 박막의 두께와 표면 형상을 SEM과 Surface Profile Meter로 측정하였다. 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.

### 3.2 CuInSe<sub>2</sub>의 결정학적 특성

제작된 CuInSe<sub>2</sub> 박막의 기판온도 및 열처리 온도에 따른 X선 회절무늬를 조사하였다.

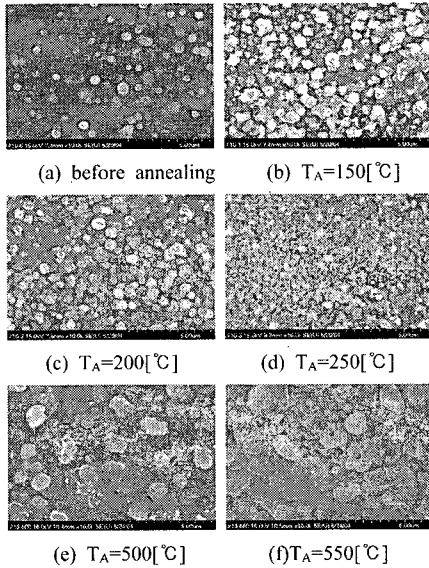


Fig. 3 Surface morphology of CuInSe<sub>2</sub> thin film by annealing temperature.

그림 4는 기판온도 100[°C]에서 제작된 샘플을 200~350 [°C]로 열처리 한 경우인데, 열처리 온도 300[°C] 까지는 Cu<sub>2</sub>Se, Cu<sub>11</sub>In<sub>9</sub>, β-CuSe, β-In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 등의 이차 상들이 나타나다가 열처리 온도 350[°C]에서는 이러한 이차 상들은 사라지고, 오직 CuInSe<sub>2</sub>의 단일 상만이 관측되었다.

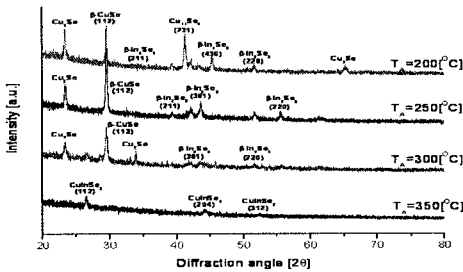


Fig. 4 XRD results by substrate temperature.

(T<sub>S</sub>=100[°C])

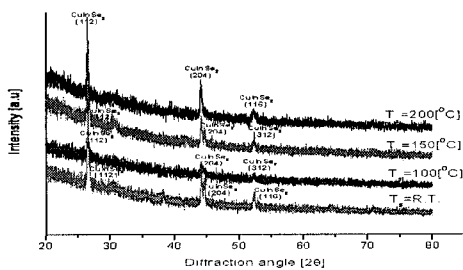


Fig. 5 XRD results by annealing temperature.

(T<sub>A</sub>=350[°C])

(T<sub>S</sub>=R.T.)200[°C]의 낮은 열처리 온도에서는 Cu 과잉인 Cu<sub>11</sub>In<sub>9</sub>상이 나타나다가 250[°C] 이상에서는 이러한 Cu 과잉인 상은 사라지고, β-In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 등의 이차 상들이 나타나는데, 이러한 변화는 그림 3의 SEM 사진에서도 250[°C]의 열처리 온도에서 표면형상이 변화되었던 것과 잘 일치하고 있다. 이러한 이차 상들은 350[°C]의 열처리 온도에서는 나타나지 않는데, 이를 좀 더 자세히 고찰하기 위하여 여러 기판온도에서 제작된 샘플을 모두 350[°C]로 열처리 하였고 그 결과를 그림 5에 보였다. 예상했던 때로 이차 상들은 전혀 관찰되지 않았고 CuInSe<sub>2</sub> 단일 상들만 나타났다. 본 실험의 목적은 SEL법으로 3원 화합물 단일 상을 얻고자 하는 것인데, 일단은 이러한 목적 달성은 이루어졌다고 판단할 수 있다.

### 3.3 CuInSe<sub>2</sub>의 전기적 특성

CuInSe<sub>2</sub>의 각 원소별 조성비를 살펴보기 위해 EDX 분석을 행한 결과와 그 전도 형태, 캐리어 농도 및 홀 이동도를 보기 위한 홀 효과 측정 결과로부터 기판온도는 실온 200[°C], 열처리 온도는 200~350[°C]로 변화시켰는데, p-type과 n-type이 교대로 나타나고 있다. 그 원인을 분석하기 위해 stoichiometry에서 벗어나는 오차 정도를 수식

$$\Delta s = \frac{2[Se]}{[Cu]+3[In]} - 1$$

로부터 ΔS 값을 구했으며, 값이 (+)이면 p-type이고 (-)이면 n-type으로 알려져 있는데, 대체적으로 실험에 따른 결과 n-type으로 잘 일치하고 있음을 알 수 있다. 또한 실험으로부터 각 원소의 성분비를 적절히 조절하면 p-type 혹은 n-type을 인위적으로 얻을 수 있음을 알 수 있다. 본 실험에서는 n-type의 CuInSe<sub>2</sub>을 얻는 것이 목적인데, 이 경우에는 대체적으로 p-type에 비하여 캐리어 농도와 이동도가 낮기는 하지만 이를 흡수 층으로 사용하는데 큰 무리가 없을 것으로 사료된다. 단지 열처리 온도가 250[°C] 이하에서는 전혀 화합물이 형성되지 않고 있으며, 이는 앞서의 SEM 사진으로부터도 확인된 바 있다. 350[°C] 이상의 열처리 온도에서의 성분비와 전기적 특성과의 관계를 고찰하기 위해 홀 효과 측정을 하였고, 표 2에 결과를 보였다.

Table. 2. Best condition and result table of CuInSe<sub>2</sub> thin film fabrication

A.T 500.[°C]	ΔS	CT	Cc	HM	R
1h	0.028	n	2.12×10 <sup>19</sup>	1.89	1.5
2h (250[°C] 20min)	0.0749	p	5.37×10 <sup>18</sup>	2.3×10 <sup>4</sup>	4.8

A.T.=Annealing Temp. ΔS=Non-stoichiometry,  
CT:Conduction type, HM:Hall mobility[cm<sup>2</sup>/V · s]  
R:Resistivity[Ω · ×10<sup>3</sup>cm]  
Cc=Carrier concentration [cm<sup>-3</sup>]

#### 4. 결론

본 실험에서는 Sputtering법과 Evaporation법을 이용하여 유리기판 위에 기판온도와 열처리 온도 및 성분비를 변화시켜 CuInSe<sub>2</sub> 박막을 성장시키고 이들의 특성을 조사하였으며, 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

(1) Cu, In, Se의 각 증착률을 컨트롤하여 원하는 조성비의 CuInSe<sub>2</sub> 박막을 얻을 수 있는 공정조건을 확립하였다.

(2) CuInSe<sub>2</sub>은 본질적으로 p-type의 박막이 쉽게 얻어지고, n-type은 구현하기가 어렵다고 알려져 있지만, 본 실험에서는 n-type CuInSe<sub>2</sub> 박막을 용이하게 구현할 수 있었다.

(3) CuInSe<sub>2</sub> 박막에서는 열처리 온도 250[°C] 부근에서 상전이가 일어났으며, 350[°C]의 열처리 온도에서 단일상의 박막을 얻을 수 있었다.

(4) 실험에 의해 얻어진 CuInSe<sub>2</sub> 박막의 캐리어 농도, 홀이동도 및 저항률은 각각  $1.27\sim 9.88 \times 10^{17}$  [cm<sup>-3</sup>], 49.95~185 [cm<sup>2</sup>/V · s] 및  $10^{-1}\sim 10^{-2}$  [Ω · cm] 이었다.

이상의 결과로부터 본 실험에서 얻어진 CuInSe<sub>2</sub> 박막은 태양전지를 구현하는데 적합한 물성을 갖추었다고 사료된다.

#### 감사의 글

본 연구는 에너지관리공단 에너지자원 기술개발 위탁사업 일환으로 수행되었습니다.

#### 참고문헌

- [1] 박계춘, 류용택, □CuInS<sub>2</sub>/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'l PVSEC-11, Hokkaido, Japan, 1999. pp.627-630.
- [5] F. O. Adurodija, M. J. Carter, R. Hill, "Solid-liquid reaction mechanisms in the formation of high quality CuInSe<sub>2</sub> 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 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. Lourenço, R. G. Dhere and L. L. Kazmerski, Solar Cell 16, 369. 1986.
- [9] S. Zweigart, D. Schmid, J. Kessler, H. Dittrich, H. W.

Schock, "Studies of the growth mechanism of polycrystalline CuInSe<sub>2</sub> thin films prepared by a sequential process", Journal of Growth, Vol.146, 1995, pp.233-238.

- [10] Stoshi YAMANAKA, Makoto KONAGAI and Kiyoshi TAKAHASHI, "Characterization of Copper Indium Diselenide Thin Films by Raman Scattering Spectroscopy for Solar Cell Applications", JAPANE JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, Vol.28, No.8, 1989, pp.L1337-L1340.
- [11] S. A. AL KUHAIMI and S. BAHAMMAM, "All screen-processed CdS CuInSe<sub>2</sub> solar cells", JAPANE JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, Vol.29, No.8, 1990, pp.1499-150.
- [12] P. Menna et al., Solar Energy Materials and Solar Cells, 35, 165 (1994).