

# 대면적 CIGS 광흡수층 증착을 위한 선형증발원 개발

서제형<sup>a\*</sup> · 정승욱<sup>a</sup> · 이원선<sup>a</sup> · 최윤성<sup>a</sup> · 최명운<sup>a</sup> · 최진철<sup>b</sup> · 정광호<sup>c</sup>

<sup>a</sup>(주)야스 시스템개발팀, 파주 413-840

<sup>b</sup>연세대학교 물리학과, 원주 220-710

<sup>c</sup>연세대학교 물리학과, 서울 120-749

(2012년 8월 7일 받음, 2013년 1월 18일 수정, 2013년 1월 21일 확정)

600×1,200 mm 기판에 대면적 CIGS 광흡수층 증착을 위한 선형증발원 개발을 위해 다른 크기의 노즐과 일정한 노즐 간격을 가지는 선형증발원의 플렉스 밀도를 전산 모사하여 플렉스 균일도 ±5%의 조건을 구하였다. 이를 바탕으로 제작된 선형증발원을 이용하여 Cu, In의 단일막 두께균일도를 확인하였고, CIGS 광흡수층을 동시증발법으로 증착하여 박막의 두께균일도 및 증착 조성의 균일도로 선형증발원을 평가하였다. XRF 조성 분석을 통해 구한 조성불균일도는 600 mm 폭에서 Cu≤5%, In≤7%, Ga≤4%, Se≤3%으로 균일한 조성비로 성막된 것을 확인하였고 SEM 분석을 통해 표면 결정립의 형상을 확인하였다. 또한 XRD측정을 통해 선형증발원 방향의 대면적 CIGS 광흡수층이 칼코피라이트 구조임을 확인하였다. 이를 통해서 개발된 하향 선형증발원이 CIGS 광흡수층 증착에 적합함을 확인하였다.

**주제어** : 대면적 Cu(In<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>)Se<sub>2</sub>, Copper indium gallium selenium, 선형증발원, 열 증발법

## I. 서 론

칼코피라이트계 구조의 CIGS 태양전지는 직접천이형 반도체로서 Ga의 농도에 따라 1.0~1.7 eV의 밴드갭 조절이 가능하고 광흡수계수(~10<sup>-5</sup> cm<sup>-1</sup>)가 높아 1 μm~2 μm의 얇은 두께로 태양전지제작이 가능하다. CIGS 태양전지는 실리콘 태양전지를 대체할 차세대 태양전지로 주목받고 있으며 현재 많은 연구가 진행되고 있다 [1-4].

CIGS 태양전지 제조방법은 스퍼터링(sputtering), 전착법(electro deposition) 진공 증착(vacuum evaporation) 등이 있으며 [3-6], 그 중에는 진공 증착법으로 증착한 ZSW의 CIGS 태양전지가 20.3% (cell area=0.5 cm<sup>2</sup>)의 효율을 달성하여 현재 가장 높은 광변환효율로 보고되고 있다 [6]. 대면적 모듈(module area=900 cm<sup>2</sup>)의 경우 독일의 AVANCIS의 CIGS 태양전지가 최고 효율인 15.5%로 발표되었다 [7]. 일반적으로 소면적 CIGS 태양전지는 점증발원을 이용하여 제작되며, 대면적 CIGS 태양전지의 경우 생산성을 고려하여 선형증발원을 이용하여 제작된다.

선형증발원을 사용하여 증착된 대면적 CIGS 태양전지 모듈의 높은 효율을 달성하기 위해서는 대면적 CIGS 광흡

수층의 조성균일도와 두께균일도가 좋아야 하며 칼코피라이트 구조의 박막이 형성되어야 한다 [8].

현재, 대면적 CIGS 모듈의 효율향상과 생산성 향상을 위하여 증발원의 플렉스 균일도와 조성균일도가 높은 600 mm급 저항가열 증발원이 요구되고 있다. 이를 위해 대면적 증착이 가능한 선형증발원을 개발하였으며, 이를 적용하여 동시증발법으로 증착한 대면적 CIGS 태양전지의 광흡수층에 대한 조성균일도, 표면분석 및 박막의 구조를 분석하여 제작된 선형증발원의 특성을 평가하였다.

## II. 선형증발원 전산모사

대면적 기판(600×1,200 mm)에 증착 가능한 선형증발원을 개발하기 위해 선형증발원과 기판과의 거리, 각 노즐 사이의 거리 및 노즐 크기를 변수로 두어 다음 계산식을 통해 전산모사를 실시하였다 [9].

$$t = \frac{m}{\pi\rho} \times \frac{\cos\phi \times \cos\theta}{R^2} \tag{1}$$

\* [전자우편] seojh8818@yonsei.ac.kr

전산모사 결과에 의하면 선형증발원의 플럭스 밀도는 노즐과 노즐사이의 거리가 15 mm일 때가 가장 균일한 결과를 얻을 수 있었으며, 증발원 가장자리의 플럭스 밀도(flux density)의 감소효과를 보완하기 위해 양쪽 끝단의 노즐크기를 중앙부의 노즐 크기보다 상대적으로 크게 조절하였다. 또한, 기판과 선형증발원의 거리를 300 mm로 고정하였을 때, 최적의 전산모사 플럭스 균일도는 5.24%이다 (Fig. 1).

### III. 선형증발원 제작

전산모사 결과(Fig. 1)에서 나온 최적의 플럭스 밀도로 물질 분사구의 구멍 크기와 구멍 사이 간격을 적용하여 선형증발원을 개발하였으며, 인라인 CIGS 광흡수층 증착장비에 적용하여 제작된 선형증발원의 성능을 검증하였다(Fig. 2).

고온 증발원의 열원은 고순도 흑연을 사용하여 양쪽 끝단에 전극을 연결하고, 고순도 Boron Nitride 재질의 도가

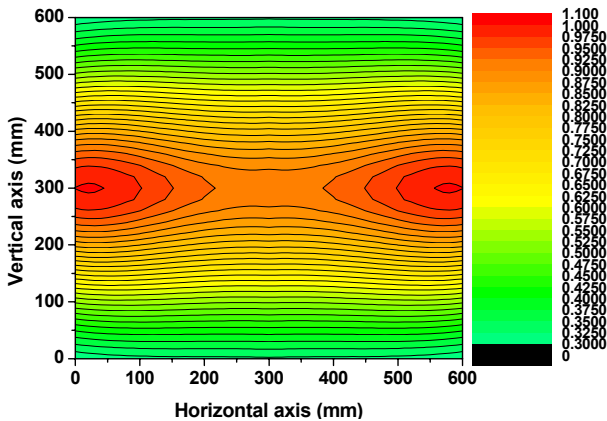


Figure 1. Simulation of linear source deposition in the 600 mm width.

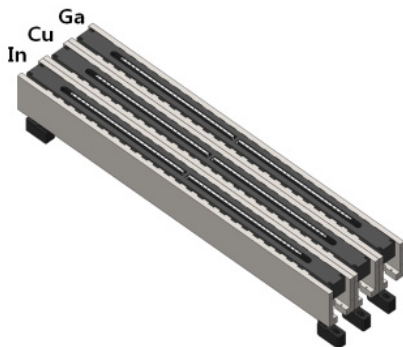


Figure 2. Cu, In, Ga linear source assembly.

니를 열원 내부에 장착하여 도가니의 물질 분사구를 제외한 모든 면을 직접 가열할 수 있게 하여 금속 증기의 응축 현상을 최소화하였다(Fig. 3).

도가니는 길이 방향으로 다수의 격자로 분할되어 있어 용융 금속의 쓸림 현상 방지하였고, 금속 증기의 증기압 불균일 현상을 방지하기 위해 도가니 내부에 금속증기의 원충층을 형성시켜 금속증기의 부분압력이 균일할 수 있게 제작하였다. 또한, 열원의 열 손실을 최소화하기 위해 Ta, Mo, W 등의 금속 시트의 반사판을 설치하여 열 손실을 최소화하였다.

물질의 증발은 각각의 도가니에 넣고 고순도 흑연 열원에 연결된 정류기의 인가전력을 조절함으로써 각 물질이 증발되는 양을 조절할 수 있다. 각 원소(Cu, In, Ga, Se)의 증발률과 플럭스의 균일도 및 증발률을 확인 후 동시증발법으로 CIGS 광흡수층을 증착하였다.

### IV. 실험 방법

선형증발원 평가를 위해 'CIGS 광흡수층 증착 시스템'을

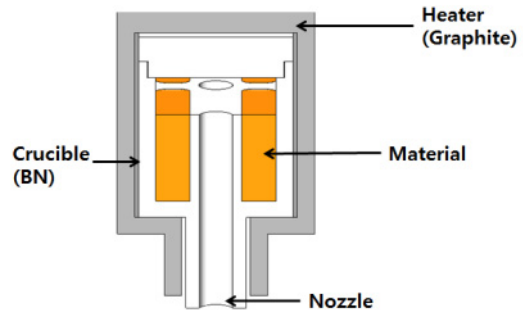


Figure 3. Cross view of linear source.

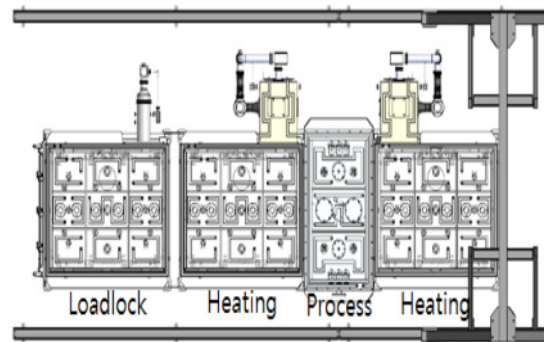


Figure 4. Deposition system of CIGS absorber layer.

사용하였으며, CIGS 광흡수층 증착 시스템은 600×1,200 mm 크기의 기판에 증착이 가능하다. 증착 시스템의 구성은 기판의 투입 및 배출을 위한 로드락 챔버, 기판의 가열을 위한 가열 챔버 및 CIGS 증발원이 배치되어 있는 증착 챔버로 구성되었다(Fig. 4).

CIGS 광흡수층 증착 공정은 가열 챔버에서 기판온도 약 550°C로 가열 후, Cu, In, Ga, Se 소스가 동시 증발되는 증착 챔버에서 4원소 동시증발법(Single stage)으로 진행하여 대면적 CIGS 광흡수층을 증착하였다.

유리 기판은 트레이 및 이송 시스템에 의해 가열 챔버, 증착 챔버, 가열 챔버를 순차적으로 거치면서 CIGS 광흡수층을 증착하였고, 8회의 왕복 움직임을 통해 약 1 μm의 두께의 CIGS 광흡수층을 선형증발원으로 증착하였으며, 이때의 기판의 이동속도는 1,000 mm/min을 유지하였다.

CIGS 광흡수층의 조성비 조절은 각각의 원소에 대해 Quartz crystal sensor (Ulvac社) 및 Flux monitor (YAS社, XTR™)로 증발률을 모니터링 후 정류기의 인가전력을 각 증발원의 열원에 대해 조절하는 개별 제어 방식을 적용하였다.

증착된 CIGS 광흡수층의 분석은 선형증발원의 방향과 동일한 600 mm 폭 방향으로 150 mm 간격으로 다섯 샘플을 선정하여 CIGS 광흡수층의 구조적 특성을 분석하였다.

대면적 CIGS 광흡수층의 표면 분석은 FE-SEM (Field emission scanning electron microscope, JSM-6701F, JEOL)측정을 이용하여 박막의 결정립의 형태를 보았으며

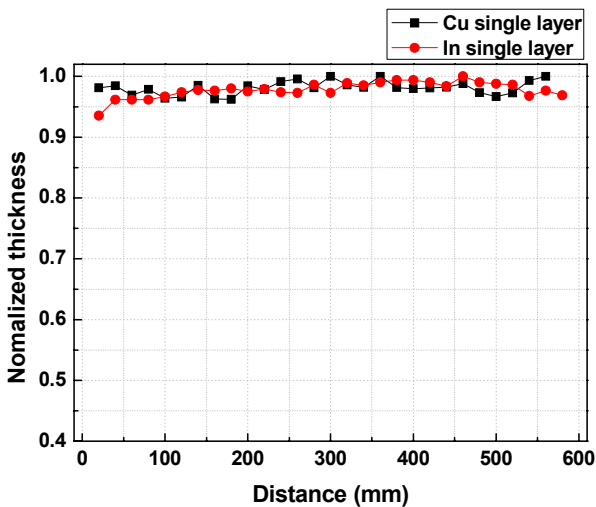


Figure 5. Thickness uniformity of Cu, In single layer.

XRF (Shimadze, XRF-1700) 측정으로 플럭스 균일도 및 조성의 불균일도를 확인하였다. X선 회절 분석(Ultima IV, RIGAKU)을 이용하여 대면적 CIGS 광흡수층의 결정 구조 및 결정성을 분석하여 선형증발원을 평가하였다.

### V. 결과 및 분석

전산모사 결과를 바탕으로 제작된 선형증발원으로 Cu와 In을 각각 증착시켜 단일막 두께균일도를 확인하였다 (Fig. 5).

Cu 단일박막의 두께균일도는 ±3%이고 In 단일박막의 두께균일도는 ±5%임을 확인하였다. 두께균일도의 계산은 600 mm 폭에 대해 20 mm 간격으로 30포인트의 두께를 측정한 후 각 두께에 대해 Min-Max 계산법을 적용하여 다음과 같이 계산하였다.

$$Uniformity(\%) = \frac{(Max - Min)}{(Max + Min)} \times 100 \quad (2)$$

두 단일막은 전산모사의 결과와 유사한 모양으로 균일한 형상을 확인하였으며 각 원소(Cu, In)의 단일막 측정은 Alpha step (P-15, Tencor)으로 하였다.

XRF 분석을 통한 원자수의 조성 비율 평균은 Cu ≈ 20.35±0.67%, In ≈ 14.63±0.71%, Ga ≈ 6.43±0.16%, Se ≈ 58.57±0.90%이다(Fig. 6). 삼족원소에 대한 조성비는

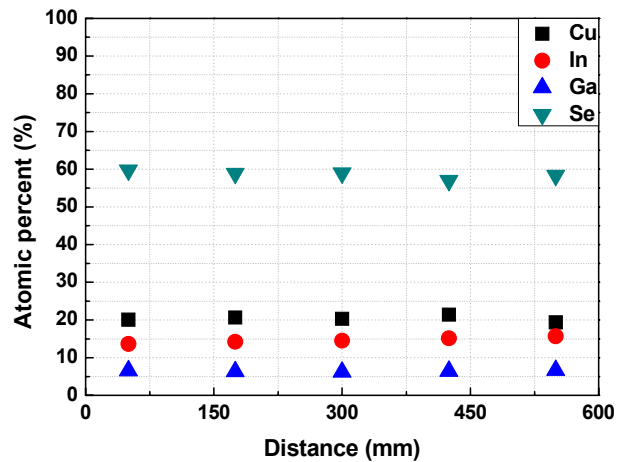


Figure 6. Composition in at % across deposition width of 600 mm.

Cu/III $\approx$ 0.97, Ga/III $\approx$ 0.31, Se/I+III $\approx$ 1.41로 최적의 광 흡수층이 형성되었다.

600 mm 폭 방향의 조성 불균일도는 Min-Max 계산법에 의해 Cu $\leq$ 5%, In $\leq$ 7%, Ga $\leq$ 4%, Se $\leq$ 3%로 균일한 조성비로 증착된 것을 확인하였다.

Fig. 7은 선형증발원 방향으로 0~600 mm구간의 표면

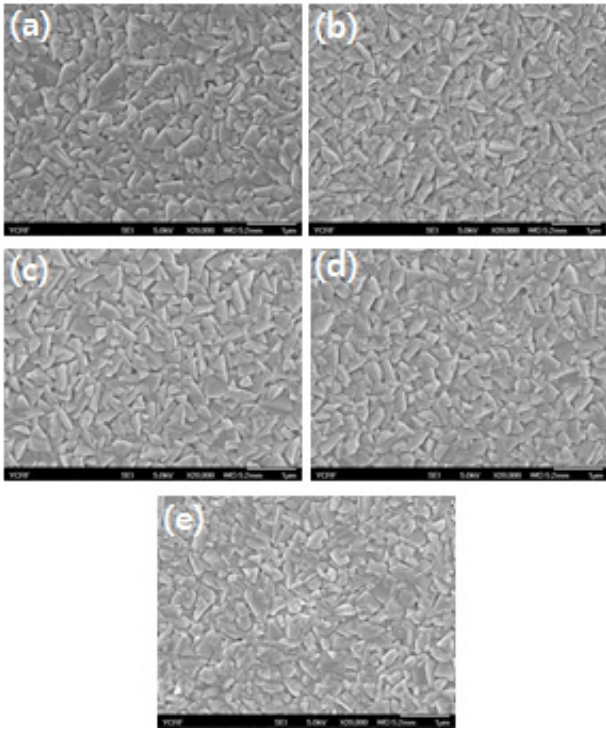


Figure 7. SEM micrographs of CIGS absorber layer with 0~600 mm width. (a) 0 mm, (b) 150 mm, (c) 300 mm, (d) 450 mm, (e) 600 mm.

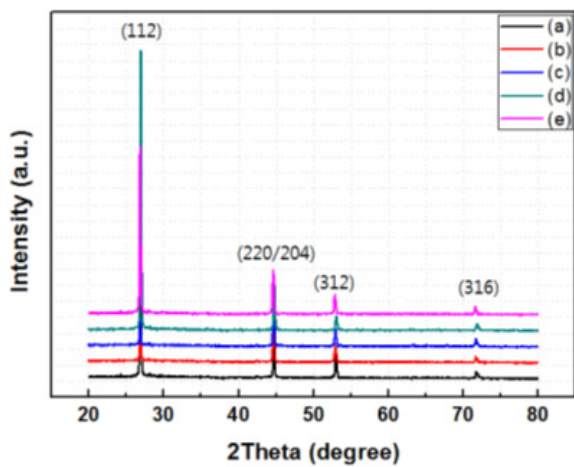


Figure 8. XRD patterns of CIGS/Glass. (a) 0 mm, (b) 150 mm, (c) 300 mm, (d) 450 mm, (e) 600 mm.

미세구조이다. 결정립은 각진 삼각형형태의 치밀한 구조이며, 증착된 대면적 CIGS 광흡수층은 선형증발원의 폭 방향으로 균일한 형상임을 확인하였다.

Fig. 8은 CIGS 광흡수층의 X선 회절 분석 결과이다. 대면적 CIGS 광흡수층의 (112), (220/204), (312), (316) 피크 관찰을 통해 칼코피라이트 구조임을 확인하였으며, 모든 대면적 CIGS 광흡수층에서 각 피크의 위치가 동일함을 확인하였다.

## VI. 결 론

600 mm급의 선형증발원을 제작하여 Cu, In의 단일막 두께균일도, CIGS 광흡수층의 조성균일도 및 결정립의 형태를 측정하여 선형증발원의 성능을 평가하였다. Cu와 In의 각각의 개별 증발원의 단일막 두께균일도는 5% 이하임을 확인하였고, 이를 적용한 CIGS 광흡수층은 선형증발원 방향의 600 mm 폭 방향으로 우수한 조성균일도(Cu $\leq$ 5%, In $\leq$ 7%, Ga $\leq$ 4%, Se $\leq$ 3%)와 CIGS 광흡수층의 칼코피라이트 결정구조 확인을 통해 선형증발원의 성능을 확인하였다. 단일막 테스트의 두께균일도 결과와 CIGS 광흡수층의 차이는 다수의 증착원의 동작에 의한 진공도 변화와 기판 온도(550 $^{\circ}$ C)유지에 의한 챔버 분위기의 변화에 기인하는 것으로 판단된다. 이와 같은 외부 조건의 변화에 의한 플럭스 분포의 차이는 선형증발원의 노즐 분포를 개선함으로써 균일도를 향상할 수 있다.

따라서, 본 연구를 통해 개발된 선형증발원은 대면적 CIGS 광흡수층 증착에 적합함을 확인하였고, 좀 더 나은 선형증발원 및 CIGS 광흡수층을 구현하기 위해서는 CIGS 광흡수층의 증착 환경에 따른 선형증발원에 대한 지속적인 연구가 필요하다.

## 감사의 글

본 논문은 지식경제부 기술혁신사업(10031981, 대면적용 CIGS 증발원 요소기술 개발)으로 지원된 연구임.

## 참고문헌

- [1] M. Acciarri, S. Binetti, A. Le Donne, B. Lorenzi, L. Caccamo, L. Miglio, R. Moneta, S. Marchionna, and M. Meschia, *Cryst. Res. Technol.* **46**, 871 (2011).
- [2] S. H. Choi, J. J. Park, J. O. Yun, Y. H. Hong, and I. S. Kim, *J. Korean Vac. Soc.* **21**, 142 (2012).
- [3] S. Aksu, J. Wang, and B. M. Basol, *Electrochem. Solid-State Lett.* **12**, D33 (2009).
- [4] C. Y. Su, W. H. Ho, H. C. Lin, C. Yo. Neih, and S. C. Liang, *Sol. Energ. Mater. Sol. C.* **95**, 261 (2011).
- [5] J. H. Shi, Z. Q. Li, D. W. Zhang, Q. Q. Liu, Z. Sun, and S. M. Huang, *Prog. Photovolt: Res. Appl.* **19**, 160 (2011).
- [6] P. Jackson, D. Hariskos, E. Lotter, S. Paetel, R. Wuerz, R. Menner, W. Wischmann, and M. Powalla, *Prog. Photovolt: Res. Appl.* **19**, 894 (2011).
- [7] F. Karg, *Energy Procedia* **15**, 275 (2012).
- [8] T. Negami, T. Satoh, Y. Hashimoto, S. Nishiwaki, S. Shimakawa, and S. Hayashi, *Sol. Energ. Mater. Sol. C.* **67**, 1 (2001).
- [9] L. Holland, *Vacuum Depositon of Thin Films* (Chapman & Hall Ltd., London, 1961), pp. 141-168.

## Linear Source for Evaporating Large Area CIGS Absorber Layer

J. H. Seo<sup>a\*</sup>, S. W. Jung<sup>a</sup>, W. S. Lee<sup>a</sup>, Y. S. Choi<sup>a</sup>, M. W. Choi<sup>a</sup>, J. C. Choi<sup>b</sup>, and K. H. Jeong<sup>c</sup>

<sup>a</sup>System Development Team, YAS Co. Ltd, Paju 413-840

<sup>b</sup>Department of Physics, Yonsei University, Wonju 220-710

<sup>c</sup>Department of Physics, Yonsei University, Seoul 120-749

(Received August 7, 2012, Revised January 18, 2013, Accepted January 21, 2013)

In this paper, to develop linear source for evaporating 600×1,200 mm size of large area CIGS absorber layer, we simulated linear thermal source and obtained ±5% thickness uniformity with various nozzle sizes and regular nozzle distance. Flux density was confirmed linear source length. Using this linear source, we tested thickness uniformity of Copper, Indium single layer which was obtained Cu ±5% and In ±5% thickness uniformity. And then CIGS absorber layers were evaporated with In-line single-stage co-evaporation. Large area CIGS absorber layers were confirmed composition uniformity of Cu ≤5%, In ≤7%, Ga ≤4%, Se ≤3% with 600 mm width by XRF. Uniform shape of CIGS absorber layers was confirmed by SEM. XRD showed peaks which indicate chalcopyrite structure of CIGS absorber layers. Thus, developed linear source is suitable for evaporating CIGS absorber layer.

Keywords : Large area Cu(In<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>)Se<sub>2</sub>, Copper indium gallium selenium, Linear source, Thermal evaporation

\* [E-mail] seojh8818@yonsei.ac.kr