<연구논문>

한국표면공학회지
J. Kor. Inst. Surf. Eng.
Vol. 46, No. 2, 2013.

<http://dx.doi.org/10.5695/JKISE.2013.46.2.075>

셀렌화 공정을 제외한 RF 마그네트론 스퍼터링으로 제작된 Cu(In,Ga)Se₂ 박막의 구조 및 전기적 특성

최정규, 황동현, 손영국*

부산대학교 재료공학부

Structural and Electrical Properties of Cu(In,Ga)Se₂ Thin Films Prepared by RF Magnetron Sputtering without Selenization

Jung-kyu Choi, Dong-Hyun Hwang, Young-Guk Son*

Department of Materials Science and Engineering, Pusan National University, Busan 609-735, Korea

(Received March 13, 2013 ; revised April 12, 2013 ; accepted April 26, 2013)

Abstract

A one-step route was developed to fabricate Cu(In,Ga)Se₂ (CIGS) thin films by radio frequency (RF) magnetron sputtering from a single quaternary CuIn_{0.75}Ga_{0.25}Se₂ target. The effects of the substrate temperatures on the structural and electrical properties of the CIGS layers were investigated by X-ray diffraction (XRD), field emission scanning electron microscopy (FESEM), energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) and Hall effect measurements. All the deposited films showed a preferential orientation along the (112) direction. The films deposited at 300°C and 400°C revealed that chalcopyrite main (112) peak and weak prominent peaks of (220)/(204) and (312)/(116), indicating polycrystalline structures. The element ratio of the deposited film at 300°C were almost the same as the near-optimum value. The carrier concentration of the films decreased with increasing substrate temperatures.

Keywords: CIGS, RF Magnetron sputtering, Absorber layer, Solar cells

1. 서 론

Cu(In,Ga)Se₂ (CIGS)는 chalcopyrite 격자구조의 화합물 반도체로서 직접천이형 밴드갭과 가시광선 영역에서 높은 광흡수계수 및 장시간 안정성을 가지고 있는 우수한 태양전지 재료로 현재까지 많은 연구가 진행되고 있다^{1,2)}. CIGS 박막의 증착방법에는 동시증발법(co-evaporation), 셀렌화법(selenization), 전기증착법(electro-deposition), 스퍼터링법(sputtering) 등의 다양한 방법이 사용되고 있다³⁻⁶⁾. 동시증발법은 고효율의 CIGS 태양전지 제작에 대표적으로 사용되고 있는 증착 방법이다⁷⁾. 하지만 복잡한 공정과정

과 높은 공정비용으로 인하여 대면적화가 어렵다는 단점이 있다⁸⁾. 셀렌화법의 경우 공정과정에서 사용되는 H₂Se 가스의 독성이 문제가 된다. 이러한 셀렌화법의 단점을 극복하고자 Se을 금속 전구체(precursor)와 함께 증착하는 방법이 연구되고 있으며, CIGS 타겟(target)이나 덩어리(bulk)를 제조하고 이를 이용하여 스퍼터링 법이나 전자빔 증착법 등으로 증착하는 방법이 있다^{9,10)}. 본 연구에서는 단일 CIGS 타겟을 사용하여 RF 마그네트론 스퍼터링(radio frequency magnetron sputtering) 법으로 CIGS 박막을 증착하였고 다양한 기판온도 변화에 따른 박막의 구조 및 전기적 특성과 화학적 조성비를 조사하였다.

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

2. 실험방법

본 연구에서는 단일 CIGS 타겟을 이용하여 RF 스퍼터링 법으로 CIGS 박막을 유리기판 위에 셀렌화 공정없이 제조하였다. 기판으로는 두께가 0.5 mm, 크기가 30 mm×30 mm인 코닝유리(Corning E2000)를 사용하였고, 초음파세척기로 아세톤, 에탄올, 증류수에서 각각 10분씩 세척하였다. Cu, In, Ga, Se(pure 99.99%)의 화학 조성비가 각각 25, 18.75, 6.25, 50 at%인 직경 2 inch CIGS 타겟을 사용하였다. 증착 전 챔버 내의 초기 진공도는 약 6×10^{-5} Torr 이하까지 배기하였으며 증착압력은 Ar 가스 분위기에서 3×10^{-2} Torr를 유지하였다. 기판과 타겟과의 거리는 50 mm로 고정하였고, 기판온도를 각각 100°C, 200°C, 300°C, 400°C로 변화시켰다. 타겟 표면의 이물질질을 제거하기 위하여 10분간 예비 스퍼터링을 수행한 후 120 W에서 50분간 증착하였다. CIGS 박막의 결정방향 및 결정성은 X-선 회절(XRD; BRUKER; AXS D8 Discover)을 통해 분석하였으며 표면형상은 전계 방출 주사현미경(FESEM; TESCAN; MIRA3 FEG)을 이용하여 조사하였다. 증착된 박막의 화학적 조성은 X-선 분광 분석기(EDS; AMETEK)로 측정하였으며 전기적인 특성은 Hall effect measurements(ECOPIA; HMS-3000)를 통해 홀 이동도(hall mobility)와 캐리어 농도(carrier concentration), 비저항(resistivity)을 알아보았다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 다양한 기판온도에서 증착된 CIGS 박

Fig. 1. XRD patterns of the CIGS films deposited at various substrate temperatures.

막의 X-ray 회절 패턴을 나타낸 것이다. 증착된 모든 박막에서 (112)면의 우선 성장이 관찰되었으며, 기판온도의 증가에 따라 피크의 세기 또한 증가하였다. 200°C 이하의 기판온도에서 증착된 박막의 경우, (112)면의 단일 피크 형상만 관찰되었다. 이는 CIGS 결정구조를 형성하는 모든 면들 중에서 가장 낮은 표면에너지를 갖는 (112)면의 결정학적 특성과 밀접한 관련이 있다. 상대적으로 낮은 온도 범위에서(100~200°C) 얻어지는 에너지는 원자가 가장 낮은 에너지 위치로 이동하여 안정적 결정구조인 (112)면을 형성하는데 충분하기 때문이다¹¹⁾. 300°C 이상의 기판온도에서 증착한 박막의 경우, (220)/(204), (312)/(116)면의 피크가 추가적으로 관찰되어 다결정 chalcopyrite 결정구조[JCPDS 35-1102]를 나타내었다. 이는 높은 기판온도가 CIGS 박막의 Cu, In, Ga, Se 원자들의 확산과 임의의 원자 배열을 더욱 촉진시켜 다결정 구조 형성에 기여한 것으로 사료된다¹²⁾. 기판온도가 상승 할수록 증착된 박막의 반치폭(FWHM) 값은 점차적으로 감소하는 경향을 보였다. 이는 기판온도의 증가로 인해 박막의 평균입자 크기가 성장 하여 결정성이 개선된 것으로 사료된다.

그림 2는 기판온도 변화에 따른 CIGS 박막의 화학조성을 EDS로 분석한 것이다. Cu의 조성비는 기판온도가 상승할수록 증가하였고 In과 Se은 감소하는 경향을 나타내었다. Cu의 농도비 증가는 In과 Se의 농도 감소에 인한 결과이며, 높은 기판온도에서 In의 재 증발과 Se의 휘발에 기인하는 것으로 사료된다¹³⁾. 그림 3은 EDS로 분석한 Cu, In, Ga, Se 원소의 화학조성을 각각 [Cu]/[In+Ga], [Ga]/[In+Ga], [Se]/[Cu] 비율로 나타낸 것이다. 일반적으로 [Cu]/[In+Ga]의 조성비가 0.75~0.98 범위 내의

Fig. 2. Chemical composition of the CIGS films deposited at various substrate temperatures.

값일 때 고효율의 CIGS 태양전지를 얻을 수 있으며, 1.05를 초과 할 경우 광전지 효과가 좋지 않다고 보고되고 있다¹⁴⁾. 증착된 CIGS 박막의 $[Cu]/[In+Ga]$ 비는 온도가 상승함에 따라 증가하며, 300°C에서 0.98로 고효율 태양전지 특성에 부합하였다. 반면, 400°C에서는 1.14로 1.05를 초과하는 값을 나타내었다. CIGS 박막의 $[Ga]/[In+Ga]$ 조성비는 0.25~0.3에서 높은 효율의 태양전지 제작이 가능한 것으로 보고되었다¹⁴⁾. 제조된 박막에 $[Ga]/[In+Ga]$

Fig. 3. Element ratio of Cu/(In+Ga), Ga/(In+Ga), and Se/Cu of the CIGS films deposited at various substrate temperatures.

의 경우, 100°C에서 400°C로 기판온도가 증가함에 따라 0.24~0.27의 값을 보였다. 이는 본 연구에서 증착된 모든 박막의 $[Ga]/[In+Ga]$ 비가 양질의 CIGS 박막 조성비에 근접한 것임을 시사한다. $[Se]/[Cu]$ 의 비의 경우, 고온에 의한 Se 원소의 결핍으로 온도가 증가할수록 감소하는 경향을 보여주었다.

그림 4는 기판온도를 변화시켜 성장시킨 박막의 미세 표면 형상을 관찰한 결과이다. 100°C에서 증착된 박막의 경우, 미세한 결정들이 결정립계를 형성하며 부분적으로 클러스터를 구성하여 성장하고 있음을 보여준다. 이러한 클러스터는 기판온도가

Fig. 5. Hall effect measurements of the CIGS films deposited at various substrate temperatures.

Fig. 4. FESEM images of the CIGS films deposited at various substrate temperatures: (a) 100°C, (b) 200°C, (c) 300°C, (d) 400°C, respectively.

200°C에서 400°C로 상승함에 따라 그 크기가 증가하였고, 300°C에서 가장 조밀하고 균일하게 분포되어 있는 형상을 보여주었다. 그림 5는 증착된 CIGS 박막의 기판온도 변화에 따른 홀 측정 결과이다. 증착한 박막의 비저항, 홀 이동도, 캐리어 농도는 Van der Pauw method를 이용하여 측정하였고, 홀 계수는 $R_h = [d / BI] \times \Delta V$ 식으로 구하였다. R_h , B , I , d , ΔV 는 각각 홀 계수, 자기장 강도, 전류, 시편의 두께, 자기장의 유무에 따른 전압차이다. 홀 측정은 전류와 자기장 세기를 각각 1 μA 와 0.55T로 고정하여 측정하였다. 증착된 박막의 비저항과 홀 이동도는 기판온도가 상승할수록 점차 증가하는 경향을 나타내었고 300°C에서 부터 크게 증가하였다. 이러한 경향은 기판온도 증가에 따른 Se 감소와 결정 입자 성장의 결과로 사료된다¹⁵⁾. 캐리어 농도는 $N = 1 / [q \times R_h]$ 식으로 산출하였으며, N 과 q 는 각각 캐리어 농도와 전하량($1.602 \times 10^{-19} C$)이다. 기판온도가 증가함에 따라 캐리어 농도는 전체적으로 감소하는 경향을 보여주었다. 일반적으로 양질에 CIGS 단상 소자의 캐리어 농도는 $10^{17} \sim 10^{18} cm^{-3}$ 범위의 값을 가진다¹³⁾. 300°C에서 증착된 박막의 캐리어 농도는 $1.54 \times 10^{17} cm^{-3}$ 로 양질의 캐리어 농도 범위에 적합하였다. 반면 400°C에서는 $8.24 \times 10^{16} cm^{-3}$ 로 낮았다. 증착된 모든 박막은 p 타입의 전도도를 나타내었다¹⁶⁾.

4. 결 론

본 연구에서는 추가적인 셀렌화 공정없이 단일 타겟을 이용하여 RF 마그네트론 스퍼터링으로 CIGS 박막을 증착하여 다양한 기판온도 변화에 따른 박막의 구조적인 특성과 화학조성비, 전기적인 특성을 조사하였다. XRD 분석 결과 모든 박막은 (112)면 우선방향으로 성장하였고 300°C와 400°C에서 (220)/(204), (312)/(116)면의 CIGS chalcopyrite 구조를 보였다. 증착된 모든 박막의 피크 강도는 기판온도가 증가할수록 증가하였으며 반치폭 값은 감소하는 경향을 나타내었다. EDS 분석에서는 [Cu]/[In+Ga] 조성비가 기판온도의 상승에 따라 증가하는 경향을 나타내었다. 300°C에서 제조한 박막의 [Cu]/[In+Ga], [Ga]/[In+Ga] 조성비 값은 각각 0.98, 0.26로 모든 박막 중 고효율의 태양전지 화학조성비에 가장 부합하였다. FESEM 표면형상에서 기판온도가 증가할수록 결정립 클러스터의 크기가 커지는 것을 볼 수 있으며 300°C에서 가장 결정입자들이 조밀하며 균일한 표면형상을 보여주었다. 홀 측

정 결과, 모든 박막은 p타입 전도도를 가지는 것을 알 수 있었다. 비저항과 홀 이동도는 기판온도 상승에 따라 증가하였고 캐리어 농도는 감소하는 경향을 보여주었다. 이러한 근거를 바탕으로 300°C의 기판온도에서 증착된 박막이 양질의 CIGS 흡수층 특성에 가장 적합한 것으로 사료되며 CIGS 박막 제작에 있어서 기판온도가 박막의 특성에 영향을 미치는 중요한 공정변수임을 확인하였다.

후 기

이 논문은 부산대학교 자유과제 학술연구비(2년)에 의하여 연구되었음.

참고문헌

1. K. Ramanathan, G. Teeter, J. C. Keane, R. Noufi, *Thin Solid Films*, 480 (2005) 499.
2. Abou-Ras, D. L. Bazner, F. J. Haug, M. Kalin, D. Rudmann, A. N. Tiwari, *Res. Appl.*, 12 (2004) 93.
3. M. B. Ard, K. Granath, L. Stolt, *Thin Solid Films*, 361-362 (2000) 9.
4. M. Marudachalam, H. Hichri, R. Klenk, R. W. Birkmire, W. N. Shafarman, *Appl. Phys. Lett.*, 67 (1995) 26.
5. R. Ugarte, R. Schrebler, R. Cordova, E. A. Dalchiele, H. Gomez, *Thin Solid Films*, 340 (1999) 117.
6. Z. Q. Li, Q. Q. Liu, J. J. Li, Z. Sun, Y. W. Chen, Z. Yang, S. M. Huang, *Solid-State Electronics*, 68 (2012) 80.
7. M. Powalla, G. Voorwinden, D. Hariskos, P. Jackson, R. Kniese, *Thin Solid Films*, 517 (2009) 2111.
8. Z. Yu, C. Yan, T. Huang, W. Huang, Y. Yan, Y. Zhang, L. Liu, Y. Zhang, Y. Zhao, *Appl. Surf. Sci.*, 258 (2012) 5222.
9. J. A. Frantz, R. Y. Bekele, V. Q. Nguyen, J. S. Sanghera, A. Bruce, S. V. Frolov, M. Cyrus, I. D. Aggarwal, *Thin Solid Films*, 519 (2011) 7763.
10. M. Venkatachalam, M. D. Kannan, S. Jayakumar, R. Balasundaraprabhu, N. Muthukumarasamy, *Thin Solid Films*, 516 (2008) 6848.
11. C. Lei, A. Rockett, I. M. Robertson, W. N. Shafarman, M. Beck, *J. Appl. Phys.*, 100 (2006) 073518.
12. A. J. Zhou, D. Mei, X. G. Kong, X. H. Xu, L. D. Feng, X. Y. Dai, T. Gao, J. Z. Li, *Thin Solid Films*, 520 (2012) 6068.
13. Y. C. Lin, J. H. Ke, W. T. Yen, S. C. Liang, C. H. Wu, C. T. Chiang, *Appl. Surf. Sci.*, 257 (2011) 4278.

-
14. P. Jackson, R. Wurz, U. Rau, J. Mattheis, M. Kurth, T. Schlotzer, G. Bilger, J. H. Werner, Prog. Photovolt. Res. Appl., 15 (2007) 507.
 15. Y. C. Lin, Z. Q. Lin, C. H. Shen, L. Q. Wang, C. T. Ha, C. Peng, J. Mater. Sci.: Mater. Electron., 23 (2012) 493.
 16. L. Djellal, S. Omeiri, A. Bouguelia, M. Trari, J. Alloys Comp., 476 (2009) 584.