

Cracked Selenium을 이용한 CIGS 박막 셀렌화 공정에 관한 연구

김민영¹, 김기림¹, 김종완¹, 손경태¹, 이종관², 임동건^{1,a}

¹ 한국교통대학교 전자공학과

² DMS(주)

A Study on Selenization of Cu-In-Ga Precursors by Cracked Selenium

Minyoung Kim¹, Girim Kim¹, Jongwan Kim¹, Kyeongtae Son¹,
 Jongkwan Lee², and Donggun Lim^{1,a}

¹ Department of Electronic Engineering, Korea National University of Transportation, Chungju 380-702, Korea

² DMS Co., LTD., Suwon 443-810, Korea

(Received May 2, 2013; Revised May 30, 2013; Accepted June 13, 2013)

Abstract: In this study, Cu(In_{1-x}Ga_x)Se₂ (CIGS) thin films were prepared on the Mo coated soda-lime glass by the DC magnetron sputtering and a subsequent selenization process. For the selenization process, selenization rapid thermal process(RTP) with cracker cell, which was helpful to smaller an atomic of Se, was adopted. To make CIGS layer, they were then annealed with the cracked Se. Based on this selenization method, we made several CIGS thin film and investigated the effects of In deposition time, and selenization time. Through x-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM), energy dispersive spectroscopy (EDS), and atomic force microscopy (AFM), it is found that the Mo/In/CuGa structure and the high sputtering power shows the dominant chalcopyrite structure and have a uniform distribution of the grain size. The CIGS films with the In deposition time of 5 min has the best structure due to the smooth surface. And CIGS films with the selenization time of 50 min show good crystalline growth without any voids.

Keywords: Selenization, CIGS, Cracker cell, RTP

1. 서론

세계적으로 많은 연구자들이 지난 30여 년간 다양한 공정을 이용하여 CIGS 박막을 제조해왔지만, 현재 가장 좋은 효율을 보고하고 있는 공정은 3-stage 진공증발법이다. 진공증발법을 이용한 CIGS 태양전지는

현재 소면적 셀에서 20% 이상의 고효율을 보고하고 있으며, 이 공정을 이용한 CIGS 박막은 결정립의 크기가 크고 미세구조가 매우 우수하다. 또한 많은 사람들이 오랫동안 연구를 수행해왔기 때문에 공정에 대한 전반적인 이해가 매우 높은 편이라 할 수 있다 [1]. 하지만 진공증발법을 이용하여 CIGS 모듈을 제조했을 때에는 모듈 효율이 약 13%밖에 되지 않을 정도로 상당한 효율감소가 일어나게 된다. 따라서 진공증발법을 이용한 CIGS 태양전지의 제조는 분명히 한계가 존재하며, 이를 극복할 수 있는 공정으로 각광받고 있는 것이 셀렌화 공정이다. 이는 Cu-In-Ga

a. Corresponding author; dglim@ut.ac.kr

전구체를 먼저 증착한 뒤에 Se을 반응시켜서 CIGS 화합물을 만드는 것이다. 양질의 태양전지용 박막을 형성할 수 있기 때문에 현재 많은 연구가 이루어지고 있지만, 셀렌화 공정에 따른 압력이나 분위기에 따른 박막 특성 변화에 대한 연구는 아직 부족한 실정이다 [3,4].

2. 실험 방법

Molybdenum (Mo)이 증착되어진 soda lime glass (SLG) 위에 CuGa/In, In/CuGa, CuGa/In/CuGa, In/CuGa/In 여러 가지 형태의 금속 전구체를 상온에서 DC sputtering으로 증착하였다. 박막 제작 실험을 위해 사용된 CuGa 타겟은 Cu 80 wt%와 Ga 20 wt%의 합금으로 이루어진 타겟이며, In 타겟은 순도 99.99%의 제품으로 직경 4 inch, 두께 1/4 inch로 제작되었다. 증착 시 CuGa, In 타겟 각각 90 W로 DC power를 고정하였고, Cu-In-Ga 전구체 박막의 두께는 800 nm로 고정하였다.

CIGS 박막을 형성하기 위하여 RTP 장비를 이용하여 셀렌화 공정을 진행하였다. 기판온도는 Halogen lamp를 이용하여 상온에서 25초 동안 상승시켜 500℃를 유지하면서 열처리하였다. 셀렌화 공정에 이용된 소스는 고순도 제품인 Selenium (Se)으로 99.999%의 순도를 가진다. Se은 cracker cell (JMON, SCS-500D)을 사용하여 가열하였다. Cracker cell은 Se을 증발시키는 reservoir zone과 Se 분자를 더 작은 분자들로 열분해시키는 cracking zone으로 나뉜다. Reservoir zone의 온도를 조절하여 Se flux를 변화시킬 수 있으며 cracking zone은 대략 800℃ 이상의 고온으로 유지시킨다.

본 연구에서는 selenization RTP 장비를 이용하여 2단계 공정 방법으로 CIGS 박막을 제조하였다. 2단계 공정이란 기판온도를 저온 (210~250℃)에서 20 min을 유지하여 $Cu_{2-x}Se$, In_2Se 의 이차상을 얻은 후, 기판온도를 고온 (500~550℃)으로 승온시켜 40 min을 유지하여 찰코파이라이트의 구조를 갖는 CIGS 결정을 형성하여 최종적인 CIGS 박막을 얻는 방법을 말한다. 본 실험에서는 첫 번째 단계에서 reservoir zone 320℃, cracking zone 800℃를 유지한 Se 분위기에서 250℃에서 저온공정을 하였고, 이후 두 번째 단계에서 기판온도를 500℃로 승온하여 유지 시간을 30~60 min으로 변화시키면서 증착시켰다.

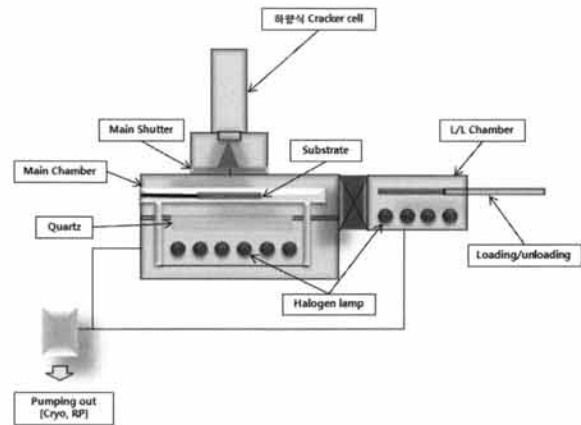


Fig. 1. Selenization RTP.

증착된 샘플은 XRD (X-ray diffraction), SEM (scanning electron microscope), EDS (energy dispersive spectroscopy), AFM (atomic force microscopy), 4 point probe 등을 이용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 In 조성에 따른 CIGS 박막

DC sputtering으로 Cu-In-Ga 전구체를 증착할 때 In 증착 시간을 변화하였고, 셀렌화 공정을 거친 후 CIGS 박막의 특성을 살펴보았다.

In 조성에 따른 CIGS 박막 표면의 형태변화를 살펴보기 위해 SEM을 측정하였다. 그림 2에서 알 수 있듯이 In 증착 시간이 짧을수록 입자 간의 경계면이 뚜렷하지 않고 작은 크기의 입자 형태를 가지는 것을 알 수 있으며, In 증착 시간이 길어질수록 입자 간에 경계면이 뚜렷해지면서 입자크기가 커진 것을 볼 수 있다. 또한 표면 형태가 In 증착 시간이 길어질수록 평평해지는 것을 알 수 있다. 이에 표면 구조에서는 In 조성 많은 영향을 끼쳤음을 알 수 있었다.

그림 3에서는 In 증착 시간에 상관없이 모든 박막이 Mo층과의 경계면에 아주 작은 부피의 입자들이 형성된 것을 볼 수 있다. 이는 Se이 CIG 전구체의 표면에서부터 반응이 일어나면서 박막 내부까지 침투하지 못한 것으로 파악된다. In 증착 시간이 제일 짧을 때 표면의 결정 구조가 날카롭게 성장했으며, In 증착 시간 5 min과 6 min에서 큰 부피의 결정립 성장으로

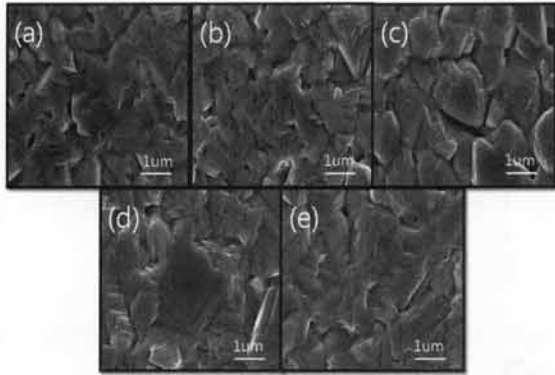


Fig. 2. Surface SEM image of CIGS at different In deposition time. (a) 4 min, (b) 5 min, (c) 6 min, (d) 7 min, (e) 8 min.

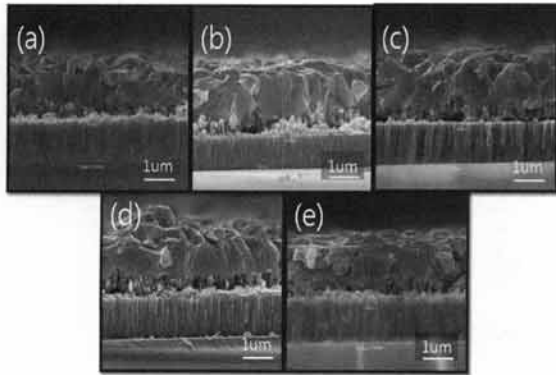


Fig. 3. Cross-sectional SEM image of CIGS at different In deposition time. (a) 4 min, (b) 5 min, (c) 6 min, (d) 7 min, (e) 8 min.

안정감 있는 박막 구조를 보였으며, In 증착 시간이 더 길어질수록 일부 크게 성장한 결정립으로 인하여 표면의 평탄도가 나빠졌음을 알 수 있다.

In 조성에 따른 결정학적 특징을 살펴보기 위해 CIGS 박막의 XRD 회절패턴을 측정된 결과를 그림 4에 나타내었다. 모든 박막에서 (112) 우선 배향성을 보이고 있으며, In 증착 시간이 5 min과 6 min에서는 (112) 피크 강도가 다른 조건에 비해서 다소 낮은 것을 알 수 있다. 이는 그림 3을 바탕으로 (112) 피크 강도가 좋을수록 결정립의 성장은 다소 좋지 않은 것을 알 수 있다. In 증착 시간에 따른 (220/204) 피크의 변화를 관찰하였을 때, 중복 형성된 피크의 강도가 In 증착 시간이 증가할수록 커지고 있음을 알 수 있다. 이는 CIGS 박막에서 In-rich일 때 나타나는 현

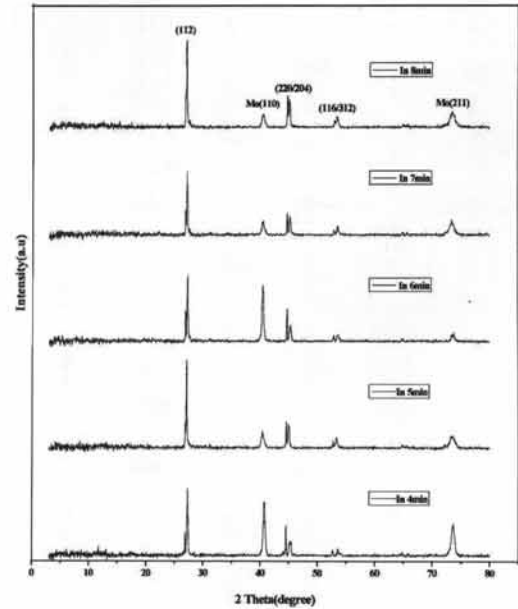


Fig. 4. XRD patterns of CIGS at different In deposition time. (a) 4 min, (b) 5 min, (c) 6 min, (d) 7 min, (e) 8 min.

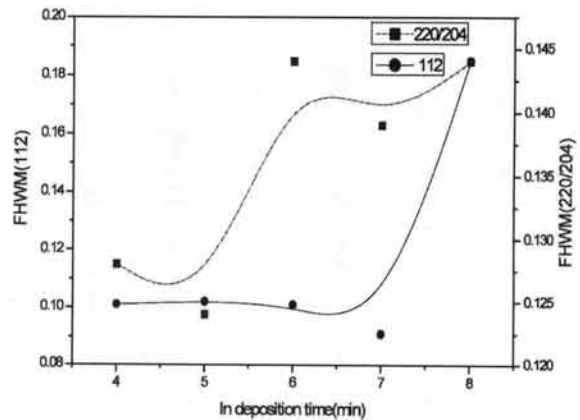


Fig. 5. FWHM of CIGS (112) and (220/204) peaks at different In deposition time.

상으로 조건에 따라 In 조성비가 증가하면서 중복 형성된 피크의 강도도 증가한 것으로 알 수 있다 [6].

In 조성에 따른 CIGS 박막의 (112), (220/204) 피크의 반가폭을 살펴본 결과를 그림 5에 나타내었다. (112) 피크의 반가폭은 전체적으로 In 증착 시간이 4~7 min까지는 큰 변화가 없으며, 8 min에서 급격히 증가를 하였다. 증착 시간이 4 min, 5 min일 경우 (112),

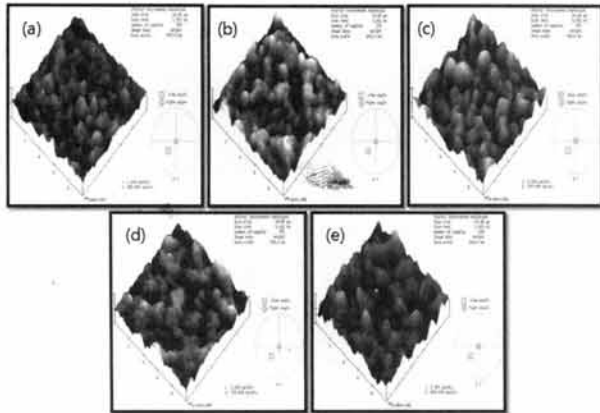


Fig. 6. AFM of CIGS at different In deposition time. (a) 4 min, (b) 5 min, (c) 6 min, (d) 7 min, (e) 8 min.

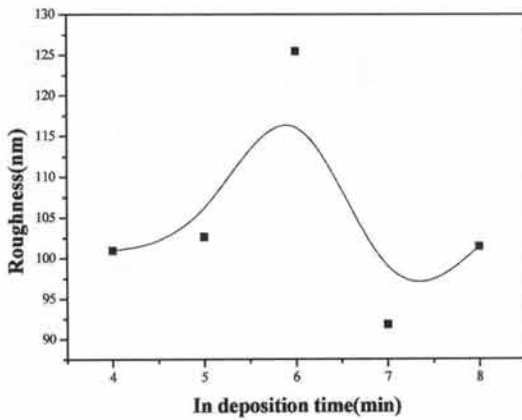


Fig. 7. Roughness of CIGS at different In deposition time.

(220/204) 피크 모두 반가폭이 좁은 것으로 나타났고, 이는 Cu-rich일 때 결정립의 성장이 좋아진다는 것을 알 수 있다 [7].

이를 더욱 정밀하게 분석하기 위하여 CIGS 박막의 표면 거칠기 변화를 살펴보기 위해 AFM을 측정하였다. 그림 6은 In 증착 시간이 6 min까지 증가할수록 표면 형태가 둥근 결정립이 모여 있으며, 7 min 이상에서는 시간이 증가할수록 표면의 결정립의 모양이 날카로운 형태로 바뀌는 것을 알 수 있다. 그림 7은 그림 6에 따른 거칠기를 그래프로 나타낸 것이다. 증착 시간이 6 min에서 거칠기 강도가 가장 높았으며, 7 min에서 거칠기 강도가 가장 낮은 것으로 나타났다. 이는 6 min에서 결정립이 가장 크게 성장한 것으로 알 수 있다.

3.2 셀렌화 공정 시간조건에 따른 CIGS 박막

본 연구에서 언급하는 셀렌화 공정은 Cu-In-Ga 전구체를 Se 분위기에서 급속 열처리를 하는 방법을 말한다. 이번 실험에서는 셀렌화 공정 중 열처리 시간이 늘어남에 따라 CIGS 박막에 미치는 영향을 알아보았다.

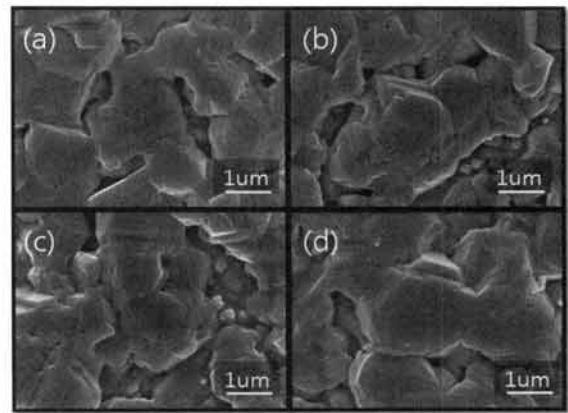


Fig. 8. Surface SEM image of CIGS at different selenization time. (a) 30 min, (b) 40 min, (c) 50 min, (d) 60 min.

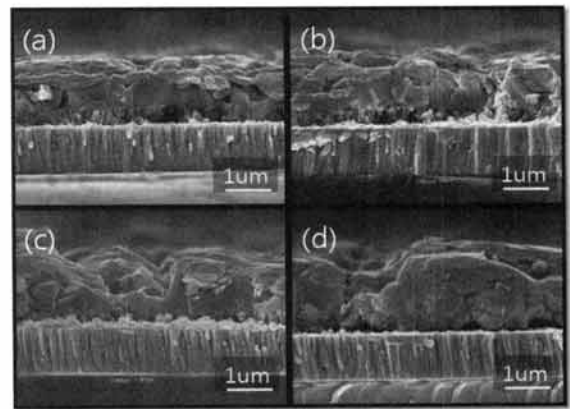


Fig. 9. Cross-sectional SEM image of CIGS at different selenization time. (a) 30 min, (b) 40 min, (c) 50 min, (d) 60 min.

셀렌화 공정 시간에 따른 CIGS 박막 표면의 형태 변화를 살펴보기 위해 SEM을 측정하여 그림 8, 9에 나타내었다. 그림 8에서 보는 바와 같이 셀렌화 공정

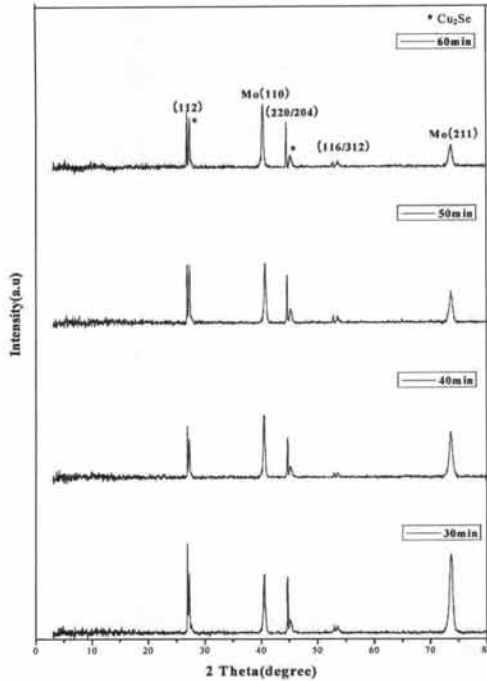


Fig. 10. XRD patterns of CIGS at different selenization time. (a) 30 min, (b) 40 min, (c) 50 min, (d) 60 min.

시간이 늘어남에 따라 결정립의 성장은 큰 변화는 없었지만, 입자 간의 공극이 채워짐을 알 수 있다.

그림 9는 셀렌화 공정 시간이 30 min, 40 min인 경우 박막 단면 구조는 CIGS 박막은 결정립의 크기가 작고 결정립 성장이 고르게 되지 않아 Mo층과의 경계면에 작은 공극들이 형성되어 접합이 제대로 이루어지지 않았음을 알 수 있다. 그러나 셀렌화 공정 시간이 증가함에 따라 큰 결정립을 가지며 Se이 Mo층과의 경계면까지 침투하여 반응하면서 결정립의 성장을 고르게 하는 경향을 보였다. 이는 Se 성분이 결정립을 커지게 하는 성향을 보이고 있으며, CIGS 박막의 결정립의 성장을 촉진시키는 것으로 알 수 있다.

셀렌화 공정 시간에 따른 결정학적 특징을 살펴보기 위해 CIGS 박막의 XRD 회절패턴을 측정하였다. 그 결과를 그림 10에 나타내었다. 셀렌화 공정 시간이 30 min인 경우 CIGS 박막은 (112) 피크의 우선 배향성을 보이고, 40 min 이후부터는 (112) 피크와 (220/204) 피크의 강도가 비슷하게 변화함을 알 수 있다. 이는 기존에 잘 형성된다고 알려져 있는 (112) 피크의 우선배향이 아니라 (220/204) 피크의 배향을 가

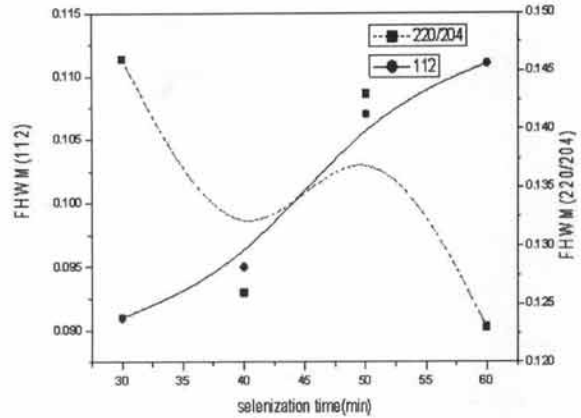


Fig. 11. FWHM of CIGS (112) and (220/204) peaks at different selenization time.

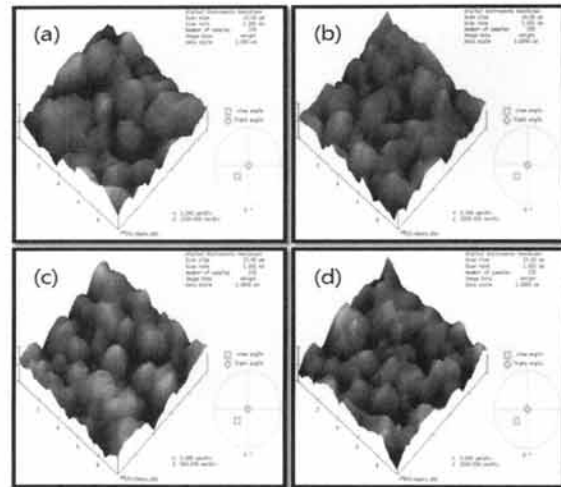


Fig. 12. AFM of CIGS at different selenization time. (a) 30 min, (b) 40 min, (c) 50 min, (d) 60 min.

지는 표면이 더욱 open structure를 가지며, 이로 인해 CdS 버퍼 증착 시 Cd이 쉽게 확산하여 CIGS층과 이중접합 형성을 더욱 용이하게 한다고 보고된 내용에 따라 셀렌화 공정 시간이 40 min 이후부터는 결정립 성장을 좋게 하여 표면이 더욱 open structure로 변화된 것으로 판단된다.

그림 10을 바탕으로 셀렌화 공정 시간에 따른 CIGS 박막의 (112), (220/204) 피크의 반가폭을 측정하였다. 그 결과를 그림 11에 나타내었다. 셀렌화 공정 시간이 증가함에 따라 (112) 피크의 반가폭이 늘어나는 것을 알 수 있으며, (220/204) 피크의 반가폭의

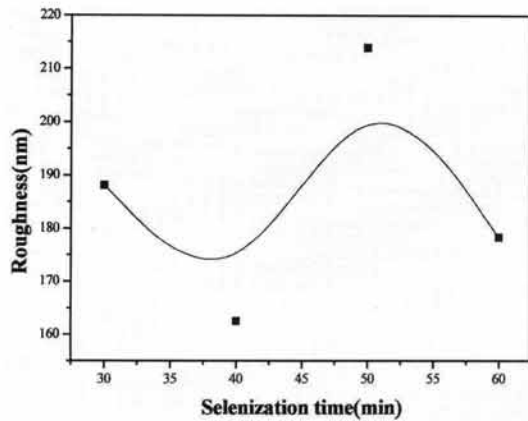


Fig. 13. Roughness of CIGS at different selenization time.

변화를 관찰하였을 때, 셀렌화 공정 시간이 60 min 일 때 가장 낮았으며, 30 min 일 때 반가폭의 크기가 가장 높게 나타났다. 40 min일 경우 (112), (220/204) 피크의 반가폭이 제일 낮은 값을 가지므로 결정성이 가장 좋다는 것을 알 수 있다 [10].

이를 더욱 정밀하게 분석하기 위하여 CIGS 박막의 표면 거칠기 변화를 살펴보기 위해 AFM을 측정하였다. 그림 12는 셀렌화 공정 시간이 증가함에 따라 표면 형태가 작은 언덕 모양으로 세분화되는 것을 볼 수 있다. 그림 13을 보면 셀렌화 공정 시간에 따라 CIGS 박막의 거칠기는 40 min에서 가장 낮았으며, 50 min에 가장 높게 나타났다. 이는 셀렌화 공정 시간이 50 min일 경우 결정립 성장이 가장 크게 나타났으며, 시간이 더 길어질 경우 결정립의 크기가 줄어드는 것을 알 수 있다.

4. 결론

In 증착 시간에 따른 CIGS 박막의 특성변화에 관하여 실험하였다. In 증착 시간이 낮을 경우 결정립의 성장이 고르게 형성되어 결정립이 찰코파이라이트 구조의 형태를 가지는 것을 알 수 있다. 그러나 In 증착 시간이 증가함에 따라 표면 구조에서는 In이 다소 많은 영향을 끼쳤음을 알 수 있었다. 또한 In 조성이 증가함에 따라 결정립 성장이 제대로 이루어지지 않았음을 알 수 있다. 그리고 박막의 표면형태가 보다 평평해지는 것을 알 수 있다. 반가폭의 변화에서 In 증

착 시간은 5 min에서 가장 좋은 결정립을 가지는 것으로 확인하였다. 셀렌화 공정 시간에 따른 CIGS 박막의 특성 변화에 관하여 실험하였다. Se 분위기에서 열처리가 이루어지는 실험이므로 셀렌화 공정 시간이 증가함에 따라 Se의 양이 증가하여 박막의 두께가 두꺼워짐을 확인하였다. 셀렌화 공정 시간이 늘어남에 따라 결정립의 성장이 고르게 형성되어 결정립이 찰코파이라이트 구조의 형태를 가지는 것을 알 수 있다. 셀렌화 공정 시간에 따라 결정배향성이 (112) 피크에서 (220/204) 피크로 변화함을 확인하였다. 셀렌화 공정 시간에 따른 반가폭을 관찰하여 40 min일 경우 가장 좋은 결정립을 갖는 것을 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 2013년도 지식경제부의 재원으로 지식경제 R&D 전략기획단의 지원을 받아 수행한 연구과제입니다.

REFERENCES

- [1] P. Jackson, D. Hariskos, E. Lotter, S. Paetel, R. Wuerz, R. Menner, W. Wischmann, and M. Powalla, *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, 19, 894 (2011).
- [2] S. Seyrling, S. Calnan, S. Bucheler, J. Hupkes, S. Wenger, D. Bremaud, H. Zogg, and A. N. Tiwari, *Thin Solid Films*, 517, 2411 (2009).
- [3] K. W. Mitchell, C. Eberspacher, J. Ermer, and D. Pier, *Proc. 20th IEEE Photovoltaic Specialists Conf.*, 1384 (1989).
- [4] J. Han, J. Koo, H. Jung, and W. K. Kim, *J. Alloys Comp.*, 552, 131 (2013).
- [5] S. Ito, I. M. Dharmadas, G. J. Tolan, J. S. Roberts, G. Hill, H. Miura, J. H. Yum, P. Pechy, P. Liska, P. Comte, and M. Gratzel, *Sol. Energy*, 85, 1220 (2011).
- [6] F. O. Adurodija, M. J. Carter, and R. Hill, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 40, 359 (1996).
- [7] T. Yamamoto, M. Nakamura, J. Ishizuki, T. Deguchi, S. Ando, H. Nakanishi, and S. Chichibu, *J. Phys. Chem. Solids*, 64, 1855 (2003).
- [8] A. M. Gabor, J. R. Tuttle, M. A. Contreras, D. S. Albin, A. Franz, D. W. Niles, and R. Noufi, *12th European Photovoltaic Solar Energy Conf.*, 1 (1994).
- [9] F. O. Adurodija, M. J. Carter, and R. Hill, *Sol.*

- Energ. Mat. Sol. C.*, 40 (1996).
- [10] F. B. Dejene and V. Alberts, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 38, 22 (2005).
- [11] N. Kohara, T. Negami, M. Nishitani, Y. Hashimoto, and T. Wada, *Appl. Phys. Lett.*, 67, 835 (1997).
- [12] S. K. Kim, J. C. Lee, K. H. Yoon, J. Song, S. H. Kwon, and B. T. Ahn, *Kor. Sol. Energ. Soc. Spring Conference*, 98, 507 (1998).
- [13] I. Repins, M. A. Contreras, B. Egaas, C. Dehart, J. Scharf, C. L. Perkins, B. To, and R. Noufi, *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, 235 (2008).
- [14] T. Nakada, H. Ohbo, M. Fukuda, and A. Kunioka, *Sol. Energ. Mat. Sol. C.*, 49, 216 (1997).
- [15] T. Dullweber, G. Hanna, U. Rau, and H. W. Schock, *Sol. Energ. Mat. Sol. C.*, 67, 145 (2001).