



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

박막 태양전지용 비화학양론적  
CIGST 박막의 물성 및 응력 연구

A Study on the Characteristics and Stress in  
Non-Stoichiometric CIGST Thin Films for  
Thin-Film Solar Cells

2023年 2月 24日

朝鮮大學校 産業技術創業大學院

電氣技術融合工學科

柳 允 珠

박막 태양전지용 비화학양론적  
CIGST 박막의 물성 및 응력 연구

指導教授 金南勳

이 論文을 工學 碩士學位 申請論文으로 提出함.

2022年 10月

朝鮮大學校 産業技術創業大學院

電氣技術融合工學科

柳允珠

# 柳允珠의 工學碩士學位論文을 認准함

審査委員長 朝鮮大學校 教授 조금배 印

審査委員 朝鮮大學校 教授 최연욱 印

審査委員 朝鮮大學校 教授 김남훈 印

2022年 11月

朝鮮大學校 産業技術創業大學院

# Contents

## ABSTRACT

I . 서론 .....	1
II . 이론적 배경 .....	4
A . 태양광 발전 소자 .....	4
1 . 태양전지 .....	4
2 . CI(G)S 박막 태양전지 .....	8
B . 스퍼터링 박막 증착 공정 .....	10
III . 실험방법 .....	12
IV . 결과 및 고찰 .....	15
V . 결 론 .....	28

## 【참고문헌】

## 그림 목 차

그림 1. Comparison of the electronic band structures of metals, semiconductors, and insulators . . . . .	5
그림 2. A p-n junction in thermal equilibrium with zero bias voltage applied . . . . .	6
그림 3. Chalcopyrite unit cell structure: Red is Cu, blue is Se and yellow is In/Ga . . . . .	8
그림 4. Schematic arrangement and band alignment for a CuInSe <sub>2</sub> thin film solar cell with a transparent front contact . . . . .	9
그림 5. Principle of the reactive radio frequency (RF) magnetron sputtering . . . . .	11
그림 6. RF magnetron sputtering equipment (I.D.T. ENG) . . . . .	12
그림 7. EDX analyses of CIGST thin films with various Te contents: [a] 0, [b] 0.1, [c] 0.2, [d] 0.3, [e] 0.4, [f] 0.5, and [g] 0.6 . . . . .	15
그림 8. FE-SEM surface images of CIGST thin films with various Te contents: [a] 0, [b] 0.1, [c] 0.2, [d] 0.3, [e] 0.4, [f] 0.5, and [g] 0.6 . . . . .	16
그림 9. Average grain size, which was estimated using FE-SEM images and ImageJ software of CIGST thin films with various Te contents: [a] 0, [b] 0.1, [c] 0.2, [d] 0.3, [e] 0.4, [f] 0.5, and [g] 0.6 . . . . .	17
그림 10. X-ray diffraction (XRD) patterns of CIGST thin films with various Te contents: [a] 0, [b] 0.1, [c] 0.2, [d] 0.3, [e] 0.4, [f] 0.5, and [g] 0.6 . . . . .	18

그림 11. Full width at half maximum (FWHM) and crystallite size along the (220/204) plane of CIGST thin films with various Te contents: [a] 0, [b] 0.1, [c] 0.2, [d] 0.3, [e] 0.4, [f] 0.5, and [g] 0.6 . . . . . 19

그림 12. Optical transmittances in the wavelength range from 250 to 3000 nm of CIGST thin films with various Te contents: [a] 0, [b] 0.1, [c] 0.2, [d] 0.3, [e] 0.4, [f] 0.5, and [g] 0.6 . . . . . 21

그림 13. Tauc plots of  $(\alpha h\nu)^2$  versus photon energy ( $h\nu$ ) of CIGST thin films with various Te contents: [a] 0, [b] 0.1, [c] 0.2, [d] 0.3, [e] 0.4, [f] 0.5, and [g] 0.6 . . . . . 22

그림 14. Optical band gap energy ( $E_g$ ) of CIGST thin films with various Te contents: [a] 0, [b] 0.1, [c] 0.2, [d] 0.3, [e] 0.4, [f] 0.5, and [g] 0.6 . . . . . 23

그림 15. Resistivity ( $\rho$ ) of CIGST thin films with various Te contents: [a] 0, [b] 0.1, [c] 0.2, [d] 0.3, [e] 0.4, [f] 0.5, and [g] 0.6 . . . . . 24

그림 16. Carrier concentration ( $n$ ) of CIGST thin films with various Te contents: [a] 0, [b] 0.1, [c] 0.2, [d] 0.3, [e] 0.4, [f] 0.5, and [g] 0.6 . . . . . 25

그림 17. Carrier mobility ( $\mu$ ) of CIGST thin films with various Te contents: [a] 0, [b] 0.1, [c] 0.2, [d] 0.3, [e] 0.4, [f] 0.5, and [g] 0.6 . . . . . 26

## 표 목 차

표 1. Process Parameters of CIGST Sputtering · · · · · 13



## ABSTRACT

### A Study on the Characteristics and Stress in Non-Stoichiometric CIGST Thin Films for Thin-Film Solar Cells

Rou, Yun Ju

Advisor: Prof. Kim, Nam-Hoon, Ph. D.

Department of Electrical Technology Convergence Engineering,  
Graduate School of Industrial Technology and Entrepreneurship,  
Chosun University

Efficiency improvement of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> (CIGS) chalcopyrite semiconductors rapidly increased up to 23.4%. CIGS chalcopyrite semiconductors are promising materials for thin-films solar cell due to its high optical absorption ( $>10^5 \text{ cm}^{-1}$ ) and tunable band gap ( $E_g = 1.04 - 1.68 \text{ eV}$ ). Various approaches to the manufacture of CIGS thin films have also been developed, but this conventional method has several drawbacks such as process complexity, equipment cost, slow deposition rate, and poor reproducibility. Selenization of the sputtered Cu-In-Ga precursors using Se-containing vapor, such as H<sub>2</sub>Se was also proposed as a suitable low cost preparing method for CIGS thin films. An eco-friendly, simple and cheap method for fabricating CIGS thin films without additional selenization process using Se-containing vapor needs to be developed; however, a sufficiently good crystal quality could not be attained through either the grain growth or the removal of crystal defects because the loss of Se in the thin films due to volatilization in heat treatment at higher temperatures for longer times could not be suppressed. In this study, radio-frequency (RF) magnetron co-sputtering technique is carried out in order to prepare CuInGaSe<sub>2-x</sub>Te<sub>x</sub> (CIGST) thin films by incorporating

tellurium (Te) in to the space charge region of homogenous CIGS. Te has a similar orbit configuration of Se, which participates in  $p-d$  and  $s-p$  transitions to form the order defect compound and develop microcrystalline in thin films. CIGST thin films were deposited with  $\text{Cu}_{0.9}\text{In}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$  and Te targets. Te and Se composition were adjusted roughly by changing the deposition time according to the desired stoichiometry to complete the losing of Se content in CIGS thin films, in advance of rapid thermal annealing (RTA) without selenization process. The purpose of this study is to examine several properties and to determine the suitable conditions for the formation of non-equilibrium CIGST thin films against the Se volatilization for the photovoltaics applications. The CIGST films were heat treatment by using rapid thermal annealing. Microstructural properties of the CIGST thin films were analyzed by using X-ray diffraction. Composition and the morphology of the CIGST thin films were characterized by using an energy dispersive X-ray spectroscope combined with a field-emission scanning electron microscope. Optical properties and Hall characteristics of the CIGST thin films were analyzed by using a UV-Visible spectrometer and a Hall effect measurement system.

## 1. 서론

지속 가능한 에너지원의 보편적 사용을 위해서는 기존 화석 연료를 대체 가능한 정도로 높은 에너지변환 효율을 확보할 수 있는 태양광 소재에 대한 연구 및 상용화가 매우 중요하다. CdTe, CuInSe<sub>2</sub> (CIS) 등 박막 태양광 소재는 높은 광흡수율(absorption coefficient)을 보유하여 이론적으로 얇은 소재 적용으로도 기존 실리콘 태양광 소자 이상의 에너지변환 효율 확보가 가능하며 상용화를 위한 생산 단가 저감의 장점도 보유하고 있다. 이미 화합물 I-III-VI<sub>2</sub> 반도체 박막 기반 태양전지는 100 MW/년 규모로 상업 양산에 돌입한 상태이다 [1]. 화합물 I-III-VI<sub>2</sub> 반도체의 대표 격인 CIS 계열 박막은 적외선 및 X선 이미징 시스템, 통신용 광학 장치 및 태양 전지와 같은 많은 응용 분야에 사용되어 왔다 [2,3].

CIS 소재는 칼코파이트(chalcopyrite) 격자 구조를 갖는 다결정 박막으로서 우수한 광흡수율( $> 10^5 \text{ cm}^{-1}$ ), 적절한 밴드갭 ( $E_g = 1.04 \text{ eV}$ ), 장기 전열(electrothermal) 안정성, 결함에 대한 높은 내성, 비소(As) 및 카드뮴(Cd) 등의 독성(toxic) 및 유해한 오염물질을 사용하지 않는 등의 장점을 가지고 있다 [4,5]. 따라서 CIS 계열 소재를 흡광체(absorber)로 적용할 시에 높은 에너지변환 효율을 가지며 경제성 및 친환경성을 확보할 수 있는 유력한 박막 태양전지의 제조가 가능할 것으로 기대된다 [6,7]. 특히 CIS 계열 소재 중 CuInGaSe<sub>2</sub>(CIGS)는 우수한 광흡수율, 전열 안정성, 무독성 등의 CIS 소재의 장점을 보유하며, 갈륨(Ga)과 인듐(In)의 조성비를 조절함으로써 밴드갭의 조절 ( $E_g = 1.04 - 1.68 \text{ eV}$ )이 가능하다는 장점도 있다.

이러한 CIS/CIGS 소재는 높은 에너지변환 효율을 달성하기 위해 공동증발(co-evaporation) 및 후속 셀렌화(post-selenization) 공정을 사용한 제조 방법이 널리 사용되지만, 이 방법은 공정의 복잡성, 고가의 장비, 느린 증착 속도 및 낮은 재현성과 같은 산업 생산을 저해하는 여러 가지 단점도 상존한다 [8]. 그리고 스퍼터링 후 I-III-VI<sub>2</sub> 전구체의 셀렌화도 제안되었는데 [9], 셀렌화 공정은 독성이 매우 강한 H<sub>2</sub>Se 증기를 사용하는 치명적인 단점과 함께 느

린 반응 속도, 후면 전극(back contact)과의 접착(adhesion) 불량 등의 문제는 여전히 남아 있다 [4].

따라서 CIGS 박막을 제조하기 위해 여러 연구그룹에서 비셀렌화 공정이 제안되었다. AVANCIS GmbH사는 직류(DC) 마그네트론 스퍼터링으로 I-III-VI<sub>2</sub> 화합물을 제작한 후 셀레늄(Se)의 진공증착(thermal evaporation) 공정 후 황(S)을 포함한 분위기(ambient)에서 급속어닐링(rapid thermal annealing, RTA) 등의 3단계 공정에 의해 막을 형성하였다 [10,11]. Jheng 등은 Cu-Ga 합금 및 In-Se 합금 타겟으로 동시스퍼터링(co-sputtering)한 후 진공 하에서 추가적인 셀레늄 공급 없이 2단계 어닐링 공정을 통하여 I-III-VI<sub>2</sub> 박막을 제조하였다 [4]. Kim 등은 CuSe<sub>2</sub> 합금 타겟과 InSe<sub>2</sub> 합금 타겟을 사용한 동시스퍼터링 후 추가적인 셀레늄 공급 없이 셀레늄의 자연 증발분을 고려한 급속열처리를 통하여 I-III-VI<sub>2</sub> 박막을 제조하였고 [1], 고온 및 장시간 후속 열처리에 따른 셀레늄의 증발에 따라 낮은 온도에서 짧은 시간 후속 급속열처리를 통하여 In 원소 타겟 및 CuSe<sub>2</sub> 합금 타겟을 사용하여 비화학양론(stoichiometric)에 가까운 I-III-VI<sub>2</sub> 박막을 제조하는 방법을 제안하였다 [2]. 하지만 증기압(vapor pressure)이 낮은 셀레늄은 장시간 고온에 노출되면 휘발성이 매우 강한 원소로 알려져 있기 때문에 우수한 특성을 보유한 박막 제조는 여전히 해결해야 할 문제로 남아 있다.

본 연구의 목적은 제조 단순성, 대량생산 가능성, 독성 또는 유해한 오염 물질 미사용, 박막 특성이 우수한 CIGS 박막에 텔루륨(tellurium, Te) 원소를 첨가해 셀레늄의 자연증발분을 보완하는 비화학양론적(non-stoichiometric) CuInGa(Se,Te)<sub>2</sub> (CIGST) 박막을 제안하고, 우수한 특성을 확보할 수 있으며 안전하고 저비용의 제조 공정을 개발하는 것이다. 본 연구의 실험적 구현을 위해서 CIGS 합금 타겟과 Te 원소 타겟을 사용하여 텔루륨 함량을 변화시키며 동시 스퍼터링 공정을 진행하였고 후속 급속열처리 공정을 수행하였다. 제작된 CIGST 박막의 표면특성을 관찰하기 위해 전계방사주사전자현미경(field emission scanning electron microscope)을 수행하였고 박막의 조성 분석을 위해서 EDX(energy dispersive X-ray spectroscopy) 분석을 수행하였다. 또한 CIGST 박막의 결정과 구조적인 특성을 분석하기 위해 XRD(X-ray diffraction)

를 수행하였고, 텔루륨 함량에 따른 CIGST 박막의 광학적/전기적 특성을 분석하기 위하여 자외선-가시광선분광법(UV-Visible spectrometer)과 홀효과측정법(Hall effect measurement)을 사용하였다. 제2장에는 이론적 배경에 대한 설명을 하였고, 제3장에서는 실험적 구현에 사용된 실험 및 분석 방법을 기술하였다. 이상의 실험결과 및 분석적 논의는 제4장에 설명하였다. 마지막으로 연구를 통해 확보된 본 논문의 몇 가지 결론은 제5장에 요약되어 있다.

## II . 이론적 배경

### A. 태양광 발전 소자

#### 1. 태양전지

태양광 발전 소자(photovoltaic device) 또는 태양전지(solar cell)는 광에너지를 전기에너지로 변환하는 소자이다. 상기 고체 반도체 태양전지에서의 광흡수층은 단결정(crystalline), 다결정(polycrystal) 또는 비정질(amorphous) 반도체일 수 있다. 실리콘(Si)은 현재 태양전지에 가장 널리 사용되는 물질이지만, 최근에는 CdTe와 CIGS와 같은 물질들에 더욱 많은 관심이 집중되었고, 이들 물질은 주로 다결정 박막으로 제조된다. 이러한 물질들은 우수한 광흡수율 특성에 의해 광흡수층 소재 두께를 실리콘의 수백  $\mu\text{m}$ 에서  $\mu\text{m}$  이하로 감소시킬 수 있는 장점이 있다. 이러한 장점은 효율적인 제조 방법이 적용될 경우 잠재적으로 생산 비용을 저렴하게 할 수 있다.

반도체 태양전지는 기본적으로는 pn 접합 다이오드이다. 입사광 하에서 물질의 밴드갭보다 높은 에너지를 가진 광자(photon)들은 물질의 가전자대(valence band)의 전자에 의해 흡수된다. 이러한 광자를 흡수한 전자들은 들뜨게(excited) 되어 전도대(conduction band)에서 과잉 전자-정공 쌍이 생성된다. 이러한 전자-정공 쌍은 캐리어가 공핍영역(depletion) 내에서 생성되거나 해당 영역으로 확산될 수 있을 정도로 충분히 가까운 경우 이러한 전자-정공 쌍은 내부 전기장에 의해 분리될 수 있다. 분리된 정공과 전자는 접합부의 n-도핑된 쪽에서 p-도핑된 쪽으로 전류를 생성한다.

반도체는 가전자대와 전도대의 고유한 전자 상태 밴드를 가지고 있고, 이들은 에너지의 금지대(forbidden band), 즉 밴드갭에 의해 분리되며, 이상적인

결정질 물질은 전자 상태가 존재하지 않는다. 파울리 배타 원리로 인해 두 개의 전자는 동일한 에너지 상태로 존재할 수 없다. 따라서 절대 영도에서 물질의 전자는 해당 물질에서 사용할 수 있는 가장 낮은 에너지 상태로 압축된다. 절대 영도에서 전자가 차지하는 가장 높은 에너지 준위를 물질의 페르미 준위 (Fermi level)라고 한다.

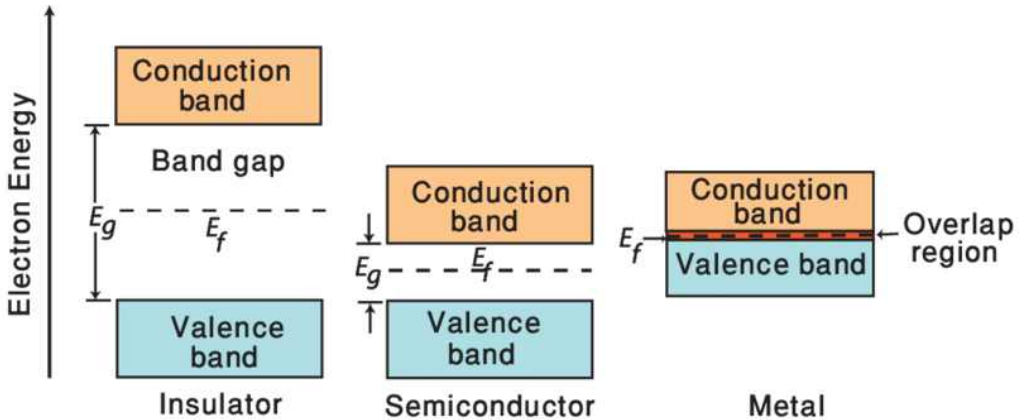


Fig. 1 Comparison of the electronic band structures of metals, semiconductors, and insulators [13]

만약 그 물질의 페르미 준위 바로 위에 그 물질의 전자가 차지할 수 있는 높은 밀도의 에너지 상태가 존재한다면, 그 물질은 전도(conduct)할 것이다. 즉, 전자는 거의 또는 전혀 에너지 소요 없이 더 높은 에너지 수준으로 뛰어오를 수 있다. 기본적으로 전자는 에너지 준위 사이에서 자유롭게 이동할 수 있다. 물질에 전위차가 가해지면 물질 원자의 에너지 준위가 변화하여 물질의 에너지 준위에서 기울기가 설정될 것이다. 더 많은 양의 전위를 가진 물질 측의 비점유 상태는 더 많은 양의 전위를 가진 점유 상태보다 더 낮은 에너지에 있을 것이다. 이러한 이유로 전자는 음전위가 더 큰 물질의 끝 부분에 있는 점유 상태에서 더 많은 양의 전위를 가진 물질 쪽의 비점유 상태로 이동한다. 이것은 전자가 전기 상태 사이를 쉽게 이동할 수 있기 때문에 가능하다. 즉, 전자는 물질을 통해 흐를 수 있고 이러한 물질을 도체라고 한다.

반도체는 전자가 적은 양의 에너지로 더 높은 에너지 상태로 여기(excited)

될 수 있을 만큼 충분히 작은 밴드갭을 갖는 물질이다. 밴드갭의 크기가 태양에서 방출되는 광자의 에너지와 같을 때 반도체는 태양전지에 사용될 수 있다. 태양의 광자가 이러한 물질에 부딪히면 전자가 더 높은 에너지 준위로 여기될 수 있다. 밴드갭 위의 에너지 준위는 여기된 전자에 의해 채워지지 않기 때문에 이러한 여기된 전자는 자유롭게 흐르고 그림 1과 같이 전위차를 생성하는데 사용할 수 있다.

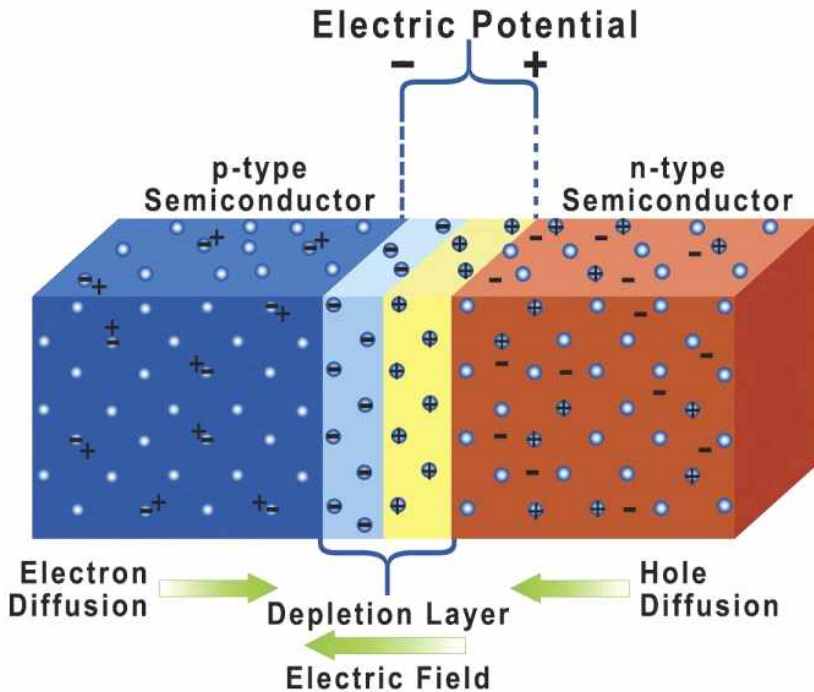


Fig. 2 A p-n junction in thermal equilibrium with zero bias voltage applied [14]

움직이는 전하는 전류를 구성한다. 이 전하는 어떤 입자에 의해 운반되어야 한다. 전류 흐름에 대해 생각하는 두 가지 주요 방법이 있다. 음전하 캐리어인 전자 또는 전자의 부재를 나타내어 양전하 캐리어로 간주되는 개념적 입자인 정공이다. 기존의 태양전지는 원자가 최외각 궤도에 4개의 전자가 있는 반도체 재료인 실리콘으로 만들어진다. 이러한 이유로, 4개의 다른 실리콘 원자와 결합을 형성하여 격자를 형성한다. 실리콘이 4개의 다른 원자와 결합하면 전자 중 어느 것도 격자 주위를 자유롭게 이동할 수 없다. 자유전자가 없기 때문에



순수한 실리콘은 거의 완벽한 절연체이다.

이러한 이유로 태양전지에 사용하기 위해 순수한 실리콘은 도핑된다. 다른 원자는 태양전지를 작동시키기 위해 의도적으로 격자 구조에 도입된다. 5개의 원자가전자를 가진 인(P)과 같은 소량의 원자가 격자에 도입되면 여분의 전자가 격자 구조에 추가되어 n형 실리콘을 생성한다. 반면에 붕소(B)와 같이 원자가전자가 3개인 원자를 격자 구조에 도입하면 격자에 과잉 정공이 생겨 전자로 채워질 수 있어 p형 실리콘을 생성할 수 있게 된다.

이 때 p형 반도체가 n형 반도체와 접촉하게 되면, n형 물질의 과잉 전자 중 일부는 p형 물질로 흘러 들어가 p형 반도체에 있는 과잉 정공의 일부와 재결합한다. 이것은 무한정 일어나지는 않지만 전자가 n형 반도체에서 p형 반도체로 이동할 때 p-n 접합 부근의 n형 반도체 원자는 양전하를 띄고 p-n 접합 부근의 p형 반도체 원자는 음전하를 띄게 된다. 이것은 전자를 n형 물질로 밀어 넣는 성향이 있는 전기장을 생성하게 된다. 즉, p-형 물질의 과잉 전자는 n-형 물질로 휩쓸려 가게 되지만, 그림 2와 같이 전기장을 가로질러 다시 이동할 수는 없다. 정공의 경우는 그 반대이다.

따라서 반도체의 전자 중 하나를 여기 시키기에 충분한 에너지를 가진 태양의 광자가 태양전지에 충돌하면 반도체의 원자가전자 중 하나가 더 높은 에너지 준위로 여기 되어 이전 에너지 준위에 정공을 남긴다. 이 정공은 p형 물질 쪽으로 휩쓸리는 경향이 있는 반면에 에너지 준위 근처에 다른 전자가 상대적으로 부족하여 원자 사이를 쉽게 이동할 수 있는 전자는 n형 물질 쪽으로 휩쓸려 갈 것이고, 전자는 정공과 재결합하도록 유도된다. 따라서 n형 물질이 외부 배선에 의해 p형 물질에 연결되면 전자는 n형 물질에서 p형 물질로 배선을 통해 이동하여 움직이는 전하 또는 전류를 생성하게 된다.

기존의 태양전지에서 반도체는 두 가지 주요 역할을 하게 된다. 즉 전자를 공급하는 소스(source) 역할을 하고 전하를 분리하기 위한 전기장을 제공한다. 이 때문에 두 전하 캐리어가 분리될 기회가 있기 전에 여기 된 전자가 정공과 재결합할 때 전하 분리의 일부가 손실된다. 이는 기존 태양전지의 효율을 크게 떨어뜨리는 원인이 된다.

## 2. CI(G)S 박막 태양전지

박막을 사용하게 되면 상당한 비용상의 이점, 재료 소비의 감소, 대형 태양 전지 제조의 용이성, 장치 면적의 감소, 처리 단계의 감소, 재료 선택 폭의 확대, 일체식(monolithic) 장치 통합의 용이성, 재료 품질에 대한 허용 오차 증가와 같은 많은 장점이 있다 [15].

CI(G)S는 직접 밴드갭 소재이며 그림 3과 같은 칼코파이트(chalcopyrite) 결정 구조를 가진 사면체 결합 반도체이다. 우수한 광흡수율( $> 10^5 \text{cm}^{-1}$ ), 장기간 전열 안정성, 결합에 대한 높은 내성, 비소 및 카드뮴과 같은 유독하거나 위험한 오염 물질을 사용하지 않으며, 태양전지의 흡수층으로 적절한 밴드 갭 (1.04eV)을 가진다. 즉 CIS는 광흡수가 매우 강하고  $1\mu\text{m}$ 의 두께로도 대부분의 입사광을 흡수할 수 있다.

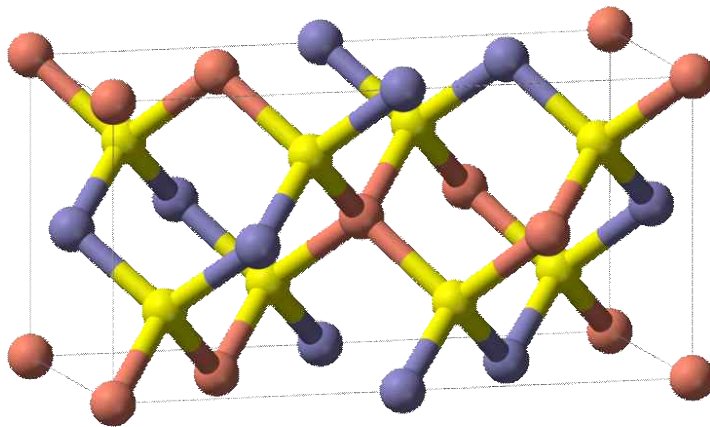


Fig. 3 Chalcopyrite unit cell structure: Red is Cu, blue is Se and yellow is In/Ga [16]

CI(G)S 박막 태양전지의 기본 구조는 그림 4와 같다. 가장 일반적인 기판은 1-3mm 두께의 소다석회 유리이다. 한쪽 면을 금속 후면 전극(back contact) 역

할을 하는 몰리브덴(Mo)으로 도포하고, 이종접합은 반도체 CI(G)S와 산화아연(ZnO) 사이에 형성되며, 얇은 황화카드뮴(CdS) 층이 진성 ZnO 층을 분리한다. CI(G)S는 고유 결함(intrinsic defects)으로부터 p형으로 도핑되고, ZnO는 알루미늄(Al)의 투입을 통해 훨씬 더 큰 정도로 n형으로 도핑된다. 이 비대칭 도핑은 공간 전하 영역이 ZnO보다 CI(G)S로 훨씬 더 확장되도록 한다. 이에 따라 재료의 층 두께와 밴드갭이 일치하게 된다. 넓은 CI(G)S 층은 밴드갭이 1.04eV 인 흡광체 역할을 하고, 상위층에서는 창층(window layer)이라고 하여 더 큰 밴드갭( $E_{g,ZnO} = 3.2\text{eV}$  및  $E_{g,CdS} = 2.4\text{eV}$ )을 선택하여 광흡수를 최소화 시킨다. 도핑된 ZnO는 전류 수집을 위한 전면 전극 역할(front contact)도 하게 된다.

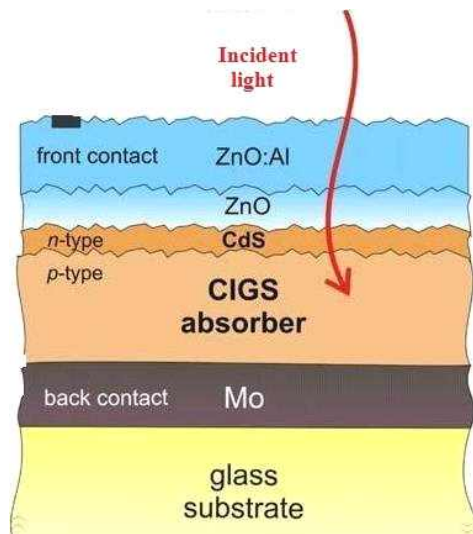


Fig. 4 Schematic arrangement and band alignment for a  $\text{CuInSe}_2$  thin film solar cell with a transparent front contact [17]

최적의 성능을 위한 CI(G)S 박막의 특성과 품질은 전반적인 Cu 결핍 및 제조 방법 등과 같은 몇 가지 중요한 요인에 의해 영향을 받는다. Cu 결핍은 전자 수용체(acceptor)로 작용하는 Cu 공석(vacancy)의 수를 증가시켜 다수 캐리어인 정공의 농도를 증가시킨다. 또한 CI(G)S 박막이 인듐(In)이 풍부한 경우, 필름의 표면층은 정렬된 결함 화합물(ordered defect compound, ODC)을 형성하게 된다. ODC는 n형으로  $\alpha$  상과 ODC 사이의 계면에서 막에 p-n 동종접합을 형

성한다.  $\text{Cl(G)S/CdS}$  경계면에서 재결합 속도는 동종접합의 존재에 의해 감소된다. ODC 형성으로 인한 계면 재결합의 감소는 대부분의 박막에서의 재결합이 Cu 결핍 박막의 주요 손실 메커니즘인 반면, Cu 풍부 박막의 주요 손실은  $\text{Cl(G)S/CdS}$  계면에 있다고 알려져 있다.

## B. 스퍼터링 박막 증착 공정

물리적 박막 증착법으로 대표적으로 진공증착법(thermal evaporation)과 스퍼터링법(sputtering)이 있다. 스퍼터링법은 스퍼터링 가스를 진공분위기로 이루어진 챔버 내로 주입하여 플라즈마를 생성시킨 후 성막하고자 하는 타겟(target) 물질과 충돌시켜 이를 기판(substrate)에 증착시키는 방법이다. 일반적으로 사용되는 스퍼터링 가스는 불활성 가스(inert gas)인 Ar을 사용한다. 스퍼터링 장치의 시스템은 타겟 쪽을 음극으로 하고 기판 쪽을 양극로 한다. 전원을 인가하면 주입된 스퍼터링 가스(Ar)는 음극쪽에서 방출된 전자와 충돌하여 여기되어  $\text{Ar}^+$ 로 되고 이 여기된 가스는 음극인 타겟 쪽으로 끌려서 타겟과 충돌한다. 이때 여기된 가스 하나 하나는  $h\nu$ 만큼의 에너지를 가지고 있으며 충돌 시 에너지는 타겟 쪽으로 전이되며 이때 타겟을 이루고 있는 원소의 결합력과 전자의 일함수를 극복할 수 있을 때 타겟으로부터 원자와 분자가 떨어져 나오게 된다. 떨어져 나온 타겟의 원자와 분자는 자유행정거리만큼 부상하고 타겟과 기판과의 거리가 자유행정거리 이하일 때 성막된다.

따라서 스퍼터링 시 기판과 타겟과의 거리는 중요한 인자가 된다. 여기서 인가된 전원이 직류일 경우를 직류스퍼터링법(DC sputtering method)라 하며 일반적으로 도전체의 스퍼터링에 사용된다. 절연체와 같은 부도체는 교류 전원을 사용하여 박막을 제조한다. 이때 교류전원은 13.56 MHz의 주파수를 가지며 이를 RF(radio frequency)라 한다. 이러한 교류 전원을 인가전원으로 사용하는 스퍼터링법을 교류스퍼터링(RF sputtering)법이라 한다. RF 스퍼터링법은 다른 디지털 회로에 노이즈의 발생 원인이 될 수 있으므로 시스템적으로 노이즈 필터나

절연체에 의한 차폐와 접지가 중요하다.

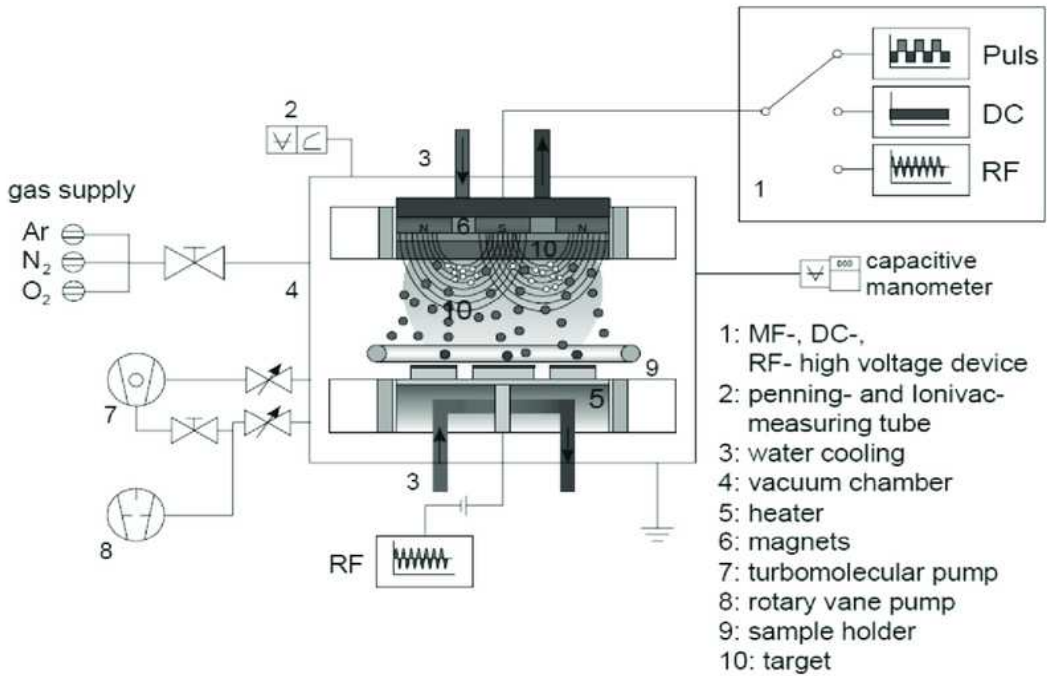


Fig. 5 Principle of the reactive radio frequency (RF) magnetron sputtering [18]

마그네트론 스퍼터링(magnetron sputtering)이란 발생된 플라즈마를 영구자석에서 발생하는 자속에 의해 집진하여 기판에 성막시키는 방법이다. 이러한 집진이 이루어질 경우 전체가 발생한 플라즈마는 균일하게 되어 결과적으로 균일한 박막을 제조할 수 있다. 영구자석은 NbFeB계가 주로 사용되며 과거에는 링형태를 여러개 합쳐서 제조하였지만 현재는 평판형태로 제작한다. 마그네트론은 타겟 밑에 놓으며 인가된 전원에 따라 RF·DC magnetron sputtering이라고 한다.그림 5는 이러한 RF 마그네트론 스퍼터링법의 원리를 나타낸 것이다.

이러한 스퍼터링법의 장점은 넓은 면적에서 균일한 박막두께로 증착이 가능하며 박막 두께의 조절이 비교적 용이하고 다른 증착법에 비하여 보다 정확한 합금 성분 조절 가능하다는 것이다.

### III. 실험방법

CIGST 전구체(precursor)는 RF 마그네트론 동시스퍼터링(IDT Engineering Co.) 장비를 활용하여 증착하였다.  $20 \times 20\text{mm}^2$  크기의 코닝 유리기판 위에 상업용 CIGS(RNDKorea Corp.,  $\text{Cu}_{0.9}\text{In}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$ , 99.99% 순도, 지름 2인치) 및 Te (RNDKorea Corp., 99.999% 순도, 지름 2인치) 타겟들을 사용하였다. 본 실험을 위해 사전 스퍼터링을 3분간 수행한 이후, 상온에서 기본 압력  $1.0 \times 10^{-5}\text{Torr}$ , 아르곤(Ar) 가스 유량(flux) 50sccm, 진공 압력  $7.5 \times 10^{-5}\text{Torr}$ , 타겟과 기판 사이 거리 5.0cm을 기본 공정 조건으로 설정하였다.

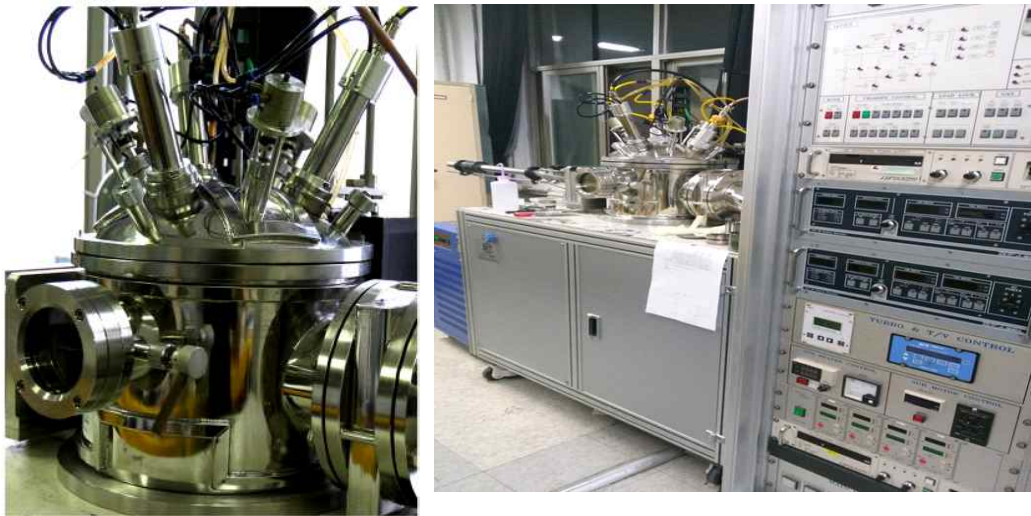


Fig. 6 RF magnetron sputtering equipment (I.D.T. ENG) [19]

총 400nm의 동일한 두께의 박막을 제조하며 Te 조성비에 따른 박막 특성을 비교하기 위하여 동시스퍼터링 공정 조건을 설계하였다. CIGS 타겟 및 Te 타겟에 대한 RF 파워를 각각 35W 및 10W로 고정하고, 각 타겟에 대해 스퍼터링 시간을 3600/0, 3438/270, 3294/510, 3150/750, 3033/945, 2916/1140, 2808/1320초로 변경하였다. 이는 CIGS 및 Te 타겟의 증착율 6.67nm/min과

4.0nm/min을 고려하여 설계한 것이다. 따라서 약 400nm 두께의 전구체에서 CIGS/Te의 두께비를 400/0, 382/18, 366/34, 350/50, 337/63, 324/76, 312/88nm으로 조정하며 증착하였다.

Table 1 Process Parameters of CIGST Sputtering.

Substrate	20 × 20mm <sup>2</sup> Glass
Pre-sputtering Time	3 minutes
Ar Gas Flow Rate	50 sccm
RF Power	35 watts
Base Pressure	1.0 × 10 <sup>-6</sup> Torr
Vacuum Pressure	7.5 × 10 <sup>-3</sup> Torr
Substrate Temperature	20°C
CIGS/Te Sputtering Time	3600/0, 3438/270, 3294/510, 3150/750, 3033/945, 2916/1140, 2808/1320 seconds

동시스퍼터링 방법을 통하여 조성을 달리한 CIGST 전구체는 급속열처리장치 (RTA, GD-TECH Co., GRT-100)를 사용하여, 결정화를 위한 어닐링(annealing) 공정을 수행하였다. 모든 전구체 시료에 대해서 동일하게 N<sub>2</sub> 가스 20sccm 분위기에서 400°C 온도 조건으로 20분간 열처리를 수행하였다.

급속열처리 공정을 수행한 CIGST 박막들에 대하여 표면 형상학(morphology) 분석을 위하여 전계방사주사전자현미경(field-emission scanning electron microscope, FESEM, JEOL, JSM-7500F)를 사용하였고, FESEM 장비에 부착된 EDX(energy-dispersive X-ray spectroscope, Oxford Instruments, INCA)를 사용하여 각 CIGST 박막의 화학조성을 분석하였다. 각 조성별 CIGST 박막의 구조적 결정성 분석을 위하여 XRD(X-ray diffraction, PANalytical X' pert PRO MRD) 장비를 사용하였으며, 이 때 40 kV 및 30 mA의 Cu K $\alpha$  radiation( $\lambda$

=0.15406nm) X-ray 소스를 사용하여  $2\theta=10-90^\circ$  범위에서 측정하였다. 각 조성별 CIGST 박막의 광학적 특성과 홀효과(Hall effect)를 측정하기 위하여 상온에서 자외선-가시광선분광법(Varian Techtron, Cary500scan) 및 홀효과측정 시스템(Accent Optical Technologies, HL5500PC) 장비를 사용하여 분석하였다.



## IV. 결과 및 고찰

그림 7은 동시스퍼터링 방법을 통하여 조성을 달리하여 증착한 후 급속열처리 공정을 수행한 CIGST 박막의 EDX 화학조성 분석 결과이다. CIGST 박막의 총 두께를 400nm로 고정하고, Te 동시스퍼터링의 박막 두께를 각각 0, 18, 34, 50, 63, 76, 88nm 순으로 증가시키며 전체 박막 내에서 Te의 함량 증대를 목표로 하였다. 기존의 CIGS 타겟만을 사용하여 스퍼터링 증착하고 급속열처리 공정을 수행한 시료 (a)의 경우에 Cu-In-Ga-Se의 조성비는 각각 22.41, 23.36, 8.47, 45.76at%로 나타났다. CIGS 타겟의 조성비  $Cu_{0.9}In_{0.7}Ga_{0.3}Se_2$ 와 비교하였을 때 Se는 휘발성(volatility)의 영향으로 상대적으로 낮은 조성비를 나타내었다. 이는 기존에 보고된 결과와 유사한 특성이다 [1,2].

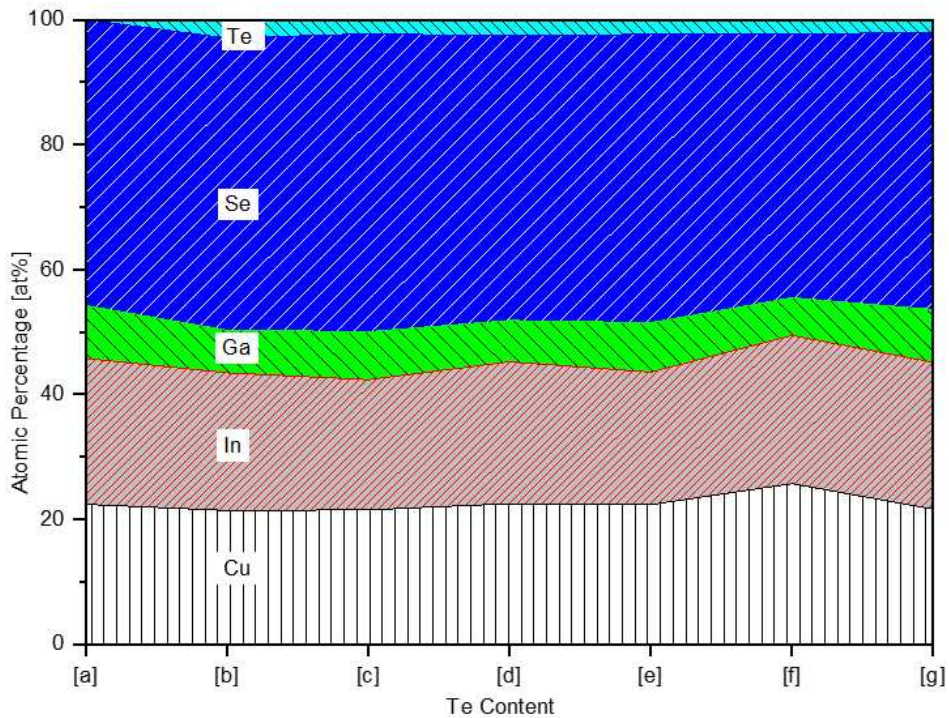


Fig. 7 EDX analyses of CIGST thin films with various Te contents: [a] 0, [b] 0.1, [c] 0.2, [d] 0.3, [e] 0.4, [f] 0.5, and [g] 0.6

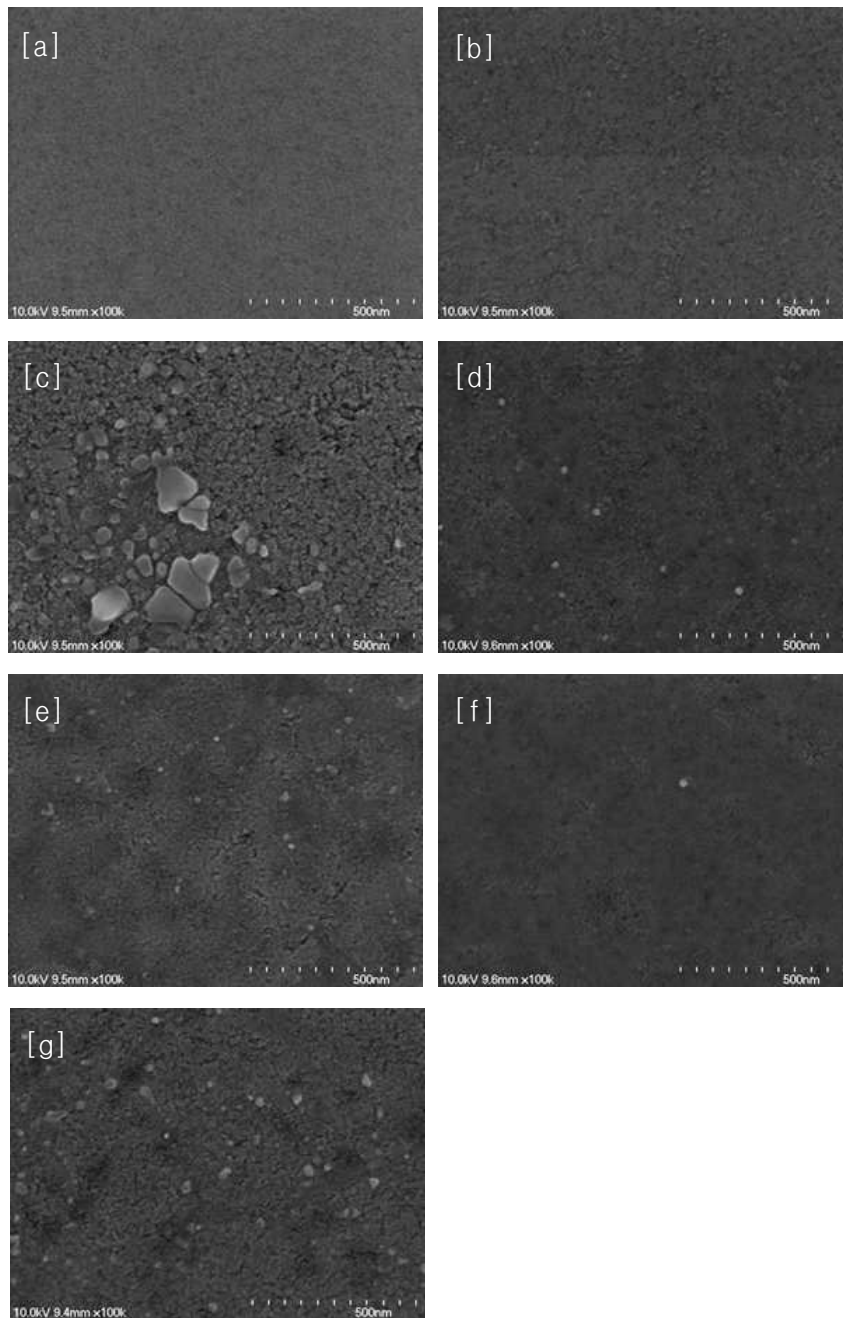


Fig. 8 FE-SEM surface images of ClGST thin films with various Te contents: [a] 0, [b] 0.1, [c] 0.2, [d] 0.3, [e] 0.4, [f] 0.5, and [g] 0.6

따라서 Se의 휘발성을 고려하여 총 400nm의 두께를 유지한 CIGST 박막 내에 Te 동시스퍼터링에 의해 0, 18, 34, 50, 63, 76, 88nm를 보완적으로 증착한 시료 (b)~(g)에서의 Te 조성비가 2.95, 2.26, 2.61, 2.34, 2.37, 1.95at%로 나타날 때, Se 조성비는 46.75, 47.68, 45.55, 46.16, 42.14, 44.45at%로 나타났고, 박막 증착 두께 비율과는 일치하지 않았다.

그림 8은 동일한 조건에서 동시스퍼터링 증착 후 급속열처리 수행한 CIGST 박막의 FESEM 표면형상 분석 결과이다. 열처리를 수행한 모든 CIGST 박막의 표면에서 밀집된 결정립(grain)들을 관찰할 수 있으나 일부 조성에서는 표면에 거대 결정들이 나타나는 것도 확인할 수 있다.

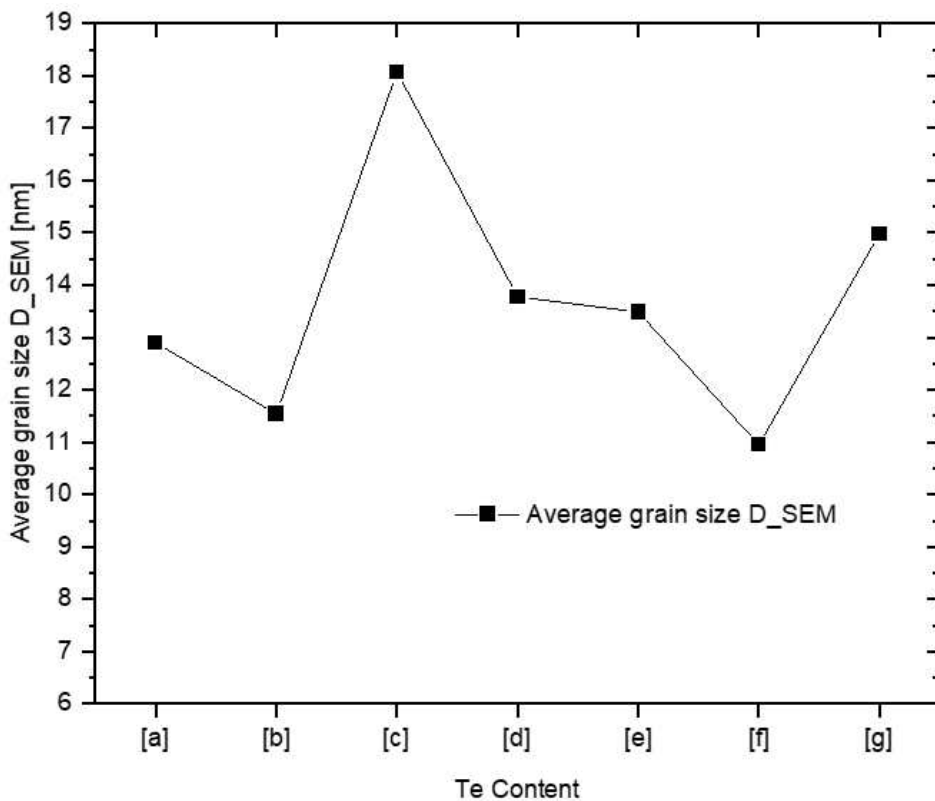


Fig. 9 Average grain size, which was estimated using FE-SEM images and ImageJ software of CIGST thin films with various Te contents: [a] 0, [b] 0.1, [c] 0.2, [d] 0.3, [e] 0.4, [f] 0.5, and [g] 0.6

그림 9는 상기 FESEM 사진을 ImageJ 소프트웨어를 사용하여 평균 결정립 크기를 조사한 결과이다. 평균 결정립 크기는 Te 조성비의 변화에 따라서 약 11~18nm 범위에서 결정성을 보이는 것으로 조사되었다. 그림 8(c)의 FESEM 표면형상 분석 결과에서와 같이 (c)조건에서 다른 조건에 비해 상대적으로 큰 평균 결정립 크기가 나타남을 볼 수 있다.

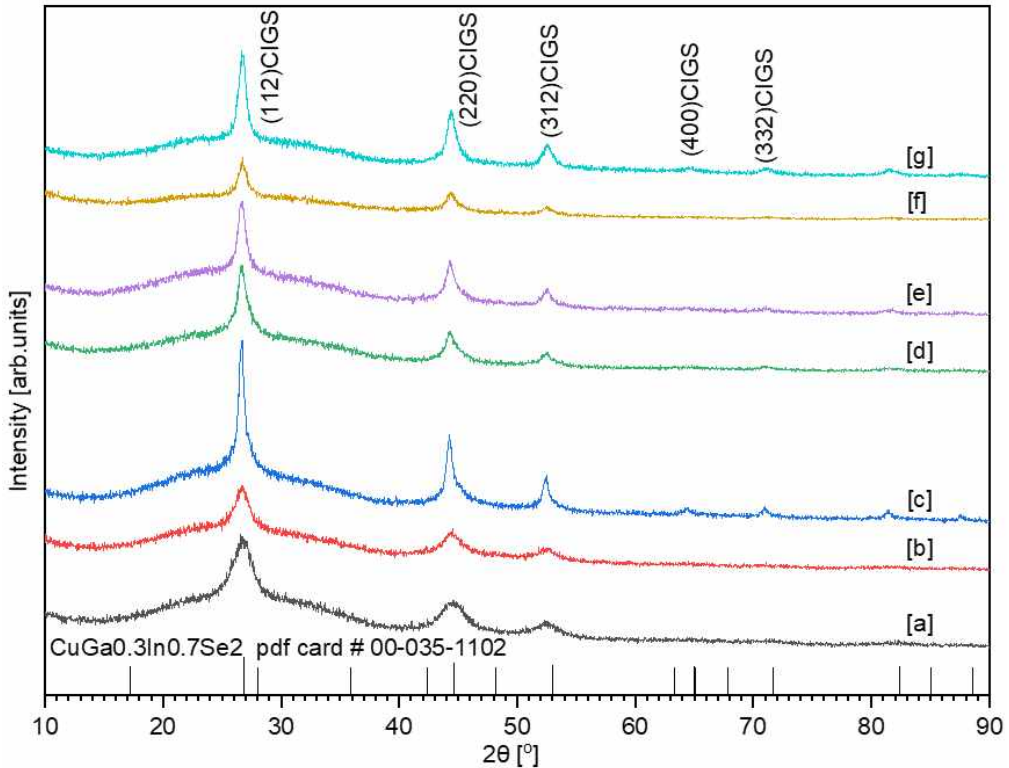


Fig. 10 X-ray diffraction (XRD) patterns of CIGST thin films with various Te contents: [a] 0, [b] 0.1, [c] 0.2, [d] 0.3, [e] 0.4, [f] 0.5, and [g] 0.6

그림 10은 동시스퍼터링 방법을 통하여 조성을 달리하여 증착한 후 급속열처리 공정을 수행한 CIGST 박막의 XRD 분석 결과이다. 모든 조건의 시료에서  $2\theta = 27.68^\circ$ ,  $44.46^\circ$ ,  $52.52^\circ$  에서 (112), (220/204), (312/116)에 해당하는 칼코파이라이트(chalcopyrite) 상이 관찰되었다. 이는 동시스퍼터링 방법에 의한 Te의 증착에 따른 조성비가 상이한 모든 시료에서  $400^\circ\text{C}$ , 20분간의 급속열처리 공정에 의해서 수용할 수 있는 수준의 결정성(crystallinity)과 CIGST 결정립 성장을 달성할 수 있음을 의미한다. 특히 FESEM 표면 형상 사진에서 상대적으로 큰 결정이 보이는 (c)조건에서 (112) 및 (220/204) 피크 등의 강도(intensity)와 반치폭(full width at half maximum, FWHM)이 크게 나타나는 것을 볼 수 있다. 이는 해당 조건에서 우수한 결정성에 기인한 것으로 판단된다.

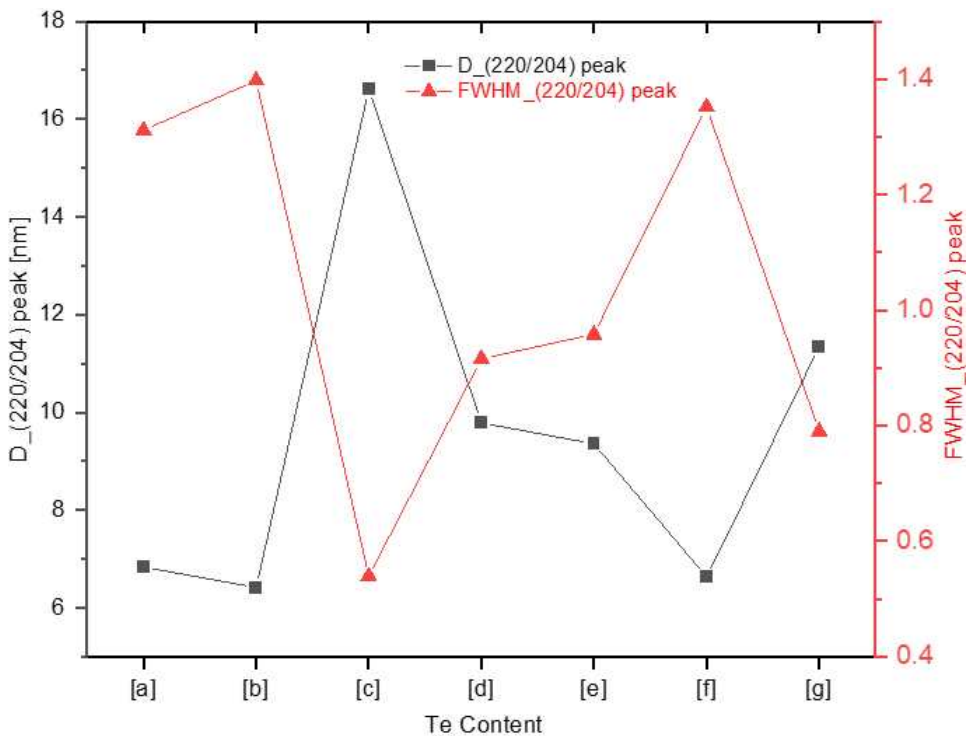


Fig. 11 Full width at half maximum (FWHM) and crystallite size along the (220/204) plane of CIGST thin films with various Te contents: [a] 0, [b] 0.1, [c] 0.2, [d] 0.3, [e] 0.4, [f] 0.5, and [g] 0.6

그림 11은 동시스퍼터링의 Te 박막 두께를 각각 0, 18, 34, 50, 63, 76, 88nm 순으로 증가시키면서 증착한 후 급속열처리 공정을 수행한 CIGST 박막의 XRD 결과를 통해 확보한 결정립 크기를 나타낸 것이다. CIGST 박막의 결정 크기는 (220/204) 회절피크의  $\theta$ 값과 반치폭을 통해서 드바이-슈어러방정식 (Debye-Scherrer formula)  $D = 0.94 \lambda / \omega \cdot \cos \theta$ 에 의해서 산출되었다. 이 식에서  $\lambda$ 는 XRD 분석에 사용된 Cu K $\alpha$  방사의 파장  $\lambda = 0.15406\text{nm}$ 이고,  $\omega$ 는 (220/204) 회절피크의 FWHM이며,  $\theta$ 는 각각의 (220/204) 회절피크에 해당하는 각도를 나타낸다 [7-9]. FWHM( $\omega$ )과 결정립의 크기(D)는 드바이-슈어러방정식에 따라서 반대 경향의 형태로 나타나게 된다.

(220/204) 방향의 평균 결정립 크기는 기존의 CIGS 타겟만을 사용하여 스퍼터링 증착하고 급속열처리 공정을 수행한 시료 (a)의 경우에 6.84nm이었다. Se의 휘발성을 고려하여 총 400nm의 두께를 유지한 CIGST 박막 내에 Te 동시스퍼터링에 의해 18, 34, 50, 63, 76, 88nm를 추가적으로 증착한 시료 (b)~(g)에서의 평균 결정립의 크기는 각각 6.42, 16.62, 9.78, 9.35, 6.63, 11.34nm로 변화하였다. 일관성 있게 증가하거나 감소하는 경향성은 나타나지 않았지만, 전반적으로 기존 CIGS 타겟만을 사용하였던 (a)조건보다 결정립의 크기가 유사하거나 증가하였고, 추가적으로 34nm의 Te을 동시스퍼터링한 (c)조건에서 동일한 두께의 CIGST 박막에서는 가장 큰 결정립 크기를 나타내었다.

결정립 크기의 증가는 CIGST 박막의 결정성 향상과 함께 결함(defect)으로서의 결정립계(grain boundary)의 감소를 의미하므로 바람직한 결과이다. 결정립계가 증가하는 것은 박막 내 결정격자(lattice)의 불완전성(imperfections)을 의미하며, 반송자들의 재결합 중심(recombination centers)으로서의 역할을 하는 것으로 여겨지므로 결국 태양전지의 성능을 저하시키게 되기 때문이다 [10]. 추가적으로 결정성이 감소하는 것은 격자상수(lattice parameters)의 비율 편차에 의해 발생하는 격자압박(lattice strain)에 영향을 줄 수 있게 되는 요소가 되기도 한다 [11].

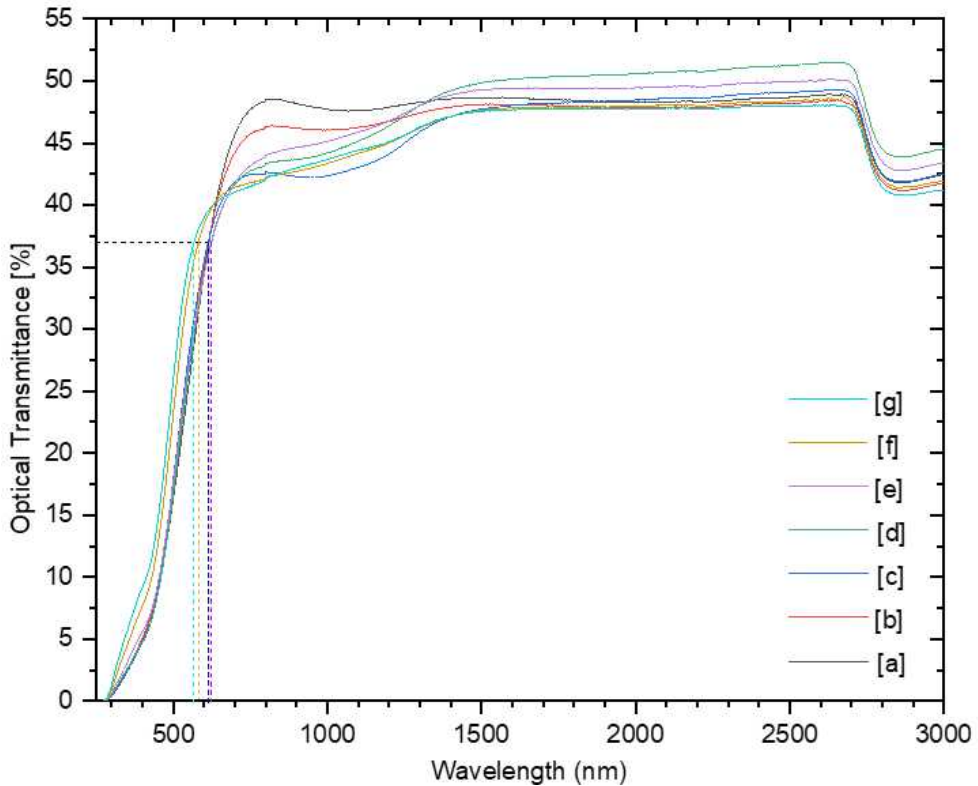


Fig. 12 Optical transmittances in the wavelength range from 250 to 3000 nm of CIGST thin films with various Te contents: [a] 0, [b] 0.1, [c] 0.2, [d] 0.3, [e] 0.4, [f] 0.5, and [g] 0.6

그림 12는 동시스퍼터링의 Te 박막 두께를 각각 0, 18, 34, 50, 63, 76, 88nm 순으로 증가시키면서 증착한 후 급속열처리 공정을 수행한 CIGST 박막의 광투과율(optical transmittance) 결과이다. 380~3000nm의 가시광 및 근적외선(near infrared radiation) 영역에서 400nm 두께를 가지는 CIGST 박막의 광투과율을 나타내었다. 기존의 CIGS 타겟만을 사용하여 스퍼터링 증착하고 급속열처리 공정을 수행한 시료 (a)로부터 총 400nm의 두께를 유지한 CIGST 박막 내에 Te 동시스퍼터링에 의해 18, 34, 50, 63, 76, 88nm를 추가적으로 증착한 시료 (b)~(g)에서의 광투과율 특성을 살펴보면, 흡광경계(absorption edge)가 (b)~(c)조건에서는 약간 낮은 파장 쪽으로 이동 후 (d)~(e)조건에서 (a)조건보다 높은 파장 쪽으로 이동한 후, (f)~(g)조건에서 다시 급격하게 낮은 파장

쪽으로 이동하는 경향을 나타낸다. 결정립 크기가 가장 컸던 (c)조건에서 보다는 기존 CIGS 박막보다 상대적으로 큰 결정립 크기를 가지는 (d)~(e)조건에서 버스타인-모스 편이(Burstein-Moss shift) 또는 청색 편이(blue shift) 현상을 관찰할 수 있음을 확인했다. 이는 (c)조건에서 결정립 크기의 증가 외의 결정성을 저하시키는 결함이 존재할 수 있음을 의미하고, 추후 격자압박 등에 대해서 면밀한 조사가 필요하다. 또한 기존의 CIGS 타겟만을 사용하여 제조한 Se이 휘발한 시료보다 Te을 약간량 첨가하여 결정성을 일부 개선한 (d)~(e)조건의 CIGST 박막의 경우가 태양광 스펙트럼 파장 범위로 흡광 영역이 확대되는 이유 때문에 박막 태양전지의 흡광층(absorption layer)로서 보다 우수한 특성을 나타낼 수 있다는 것을 의미한다.

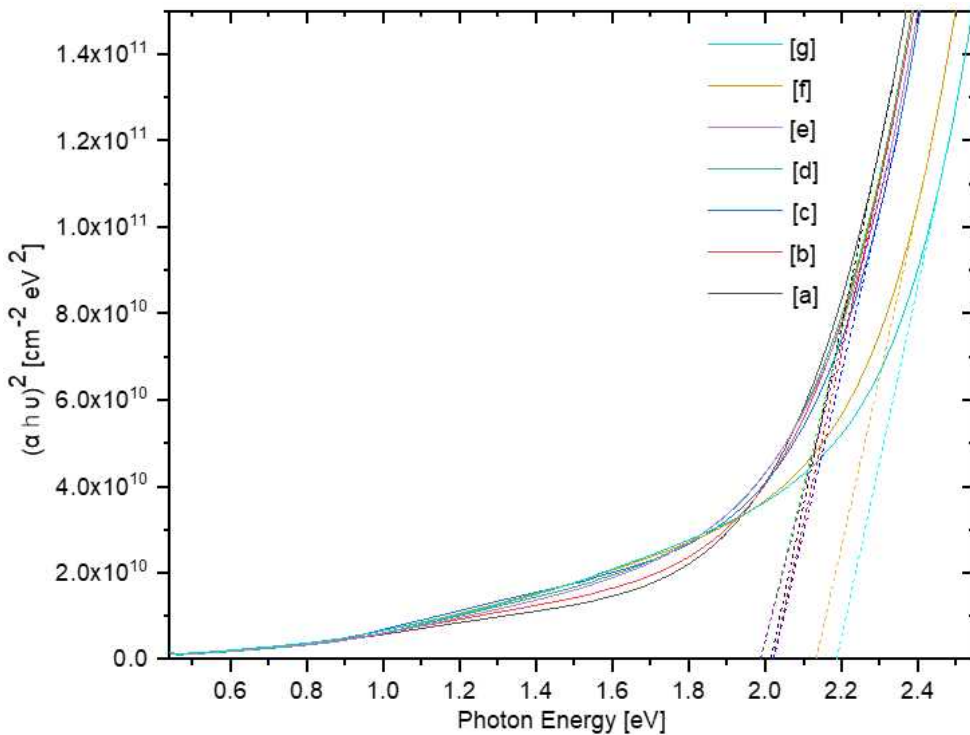


Fig. 13 Tauc plots of  $(\alpha h\nu)^2$  versus photon energy  $(h\nu)$  of CIGST thin films with various Te contents: [a] 0, [b] 0.1, [c] 0.2, [d] 0.3, [e] 0.4, [f] 0.5, and [g] 0.6



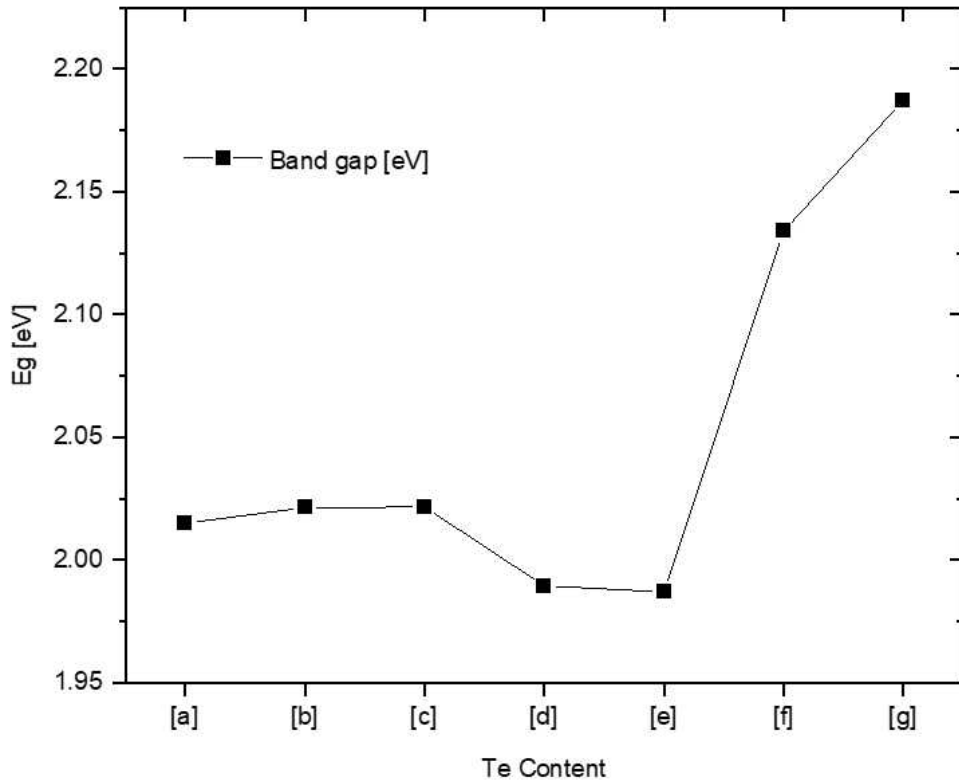


Fig. 14 Optical band gap energy ( $E_g$ ) of CIGST thin films with various Te contents: [a] 0, [b] 0.1, [c] 0.2, [d] 0.3, [e] 0.4, [f] 0.5, and [g] 0.6

그림 13과 그림 14는 동시스퍼터링의 Te 박막 두께를 각각 0, 18, 34, 50, 63, 76, 88nm 순으로 증가시키면서 증착한 후 급속열처리 공정을 수행한 CIGST 박막의 Tauc plot 그래프이다. CIGST 박막과 같은 직접 천이(direct transition)형 반도체의 경우에 흡수계수( $\alpha$ )를 이용하여 밴드갭( $E_g$ , band gap)을 구할 수 있다. Tauc plot은 흡수계수  $(\alpha h\nu)^2$ 과 광자에너지  $h\nu$ 의 관계를 나타낸 그래프로  $h$ 는 플랑크 상수(Planck constant),  $\nu$ 는 입사광의 주파수(frequency)를 나타낸다. 이 때 각각의 그래프에 외접선을 그어  $(\alpha h\nu)^2 = 0$  되는 지점의 값이 밴드갭( $E_g$ )을 나타낸다. 박막의 총 두께를 400nm로 고정하

고, Te 동시스퍼터링에 의해 0, 18, 34, 50, 63, 76, 88nm를 추가적으로 증착한 시료 (a)~(g)에서의 CIGST 박막의 밴드갭은 그림과 같이 각각 (a) 2.015, (b) 2.021, (c) 2.021, (d) 1.990, (e) 1.987, (f) 2.134, (g) 2.187eV로 나타났다. 기존의 CIGS 타겟만을 사용하여 제조한 Se이 휘발한 시료보다 Te을 약간량 첨가하여 결정성을 일부 개선한 (d)~(e)조건의 CIGST 박막의 경우가 밴드갭이 감소함을 확인할 수 있는데, 이는 보다 우수한 집광성(light harvesting) 성능을 나타낸다.

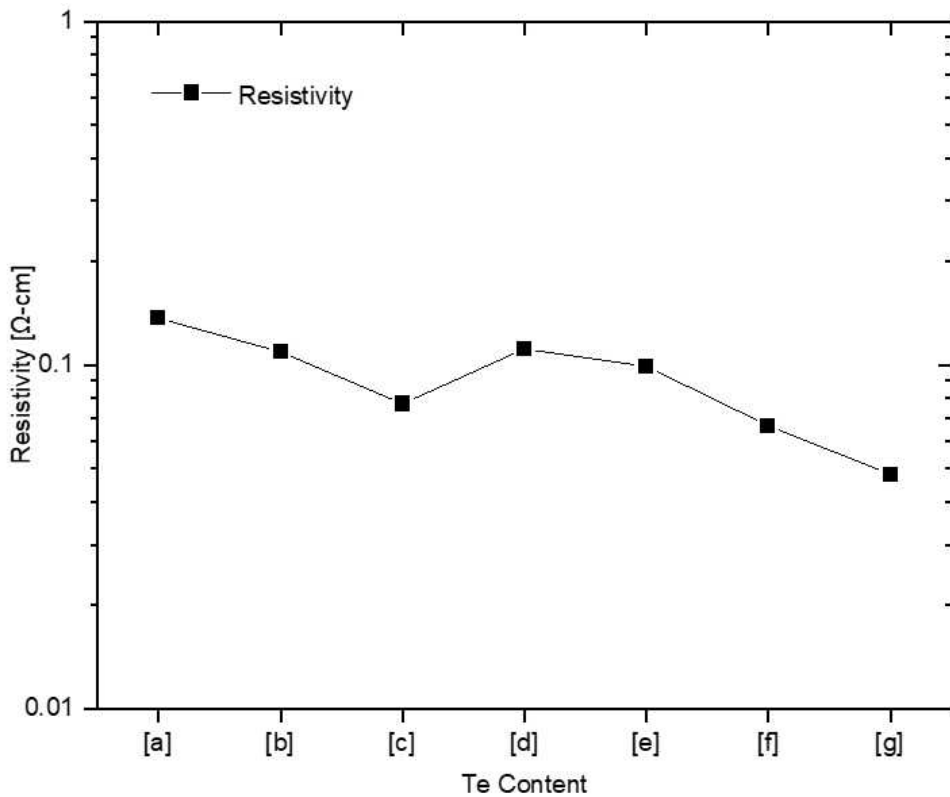


Fig. 15 Resistivity ( $\rho$ ) of CIGST thin films with various Te contents: [a] 0, [b] 0.1, [c] 0.2, [d] 0.3, [e] 0.4, [f] 0.5, and [g] 0.6

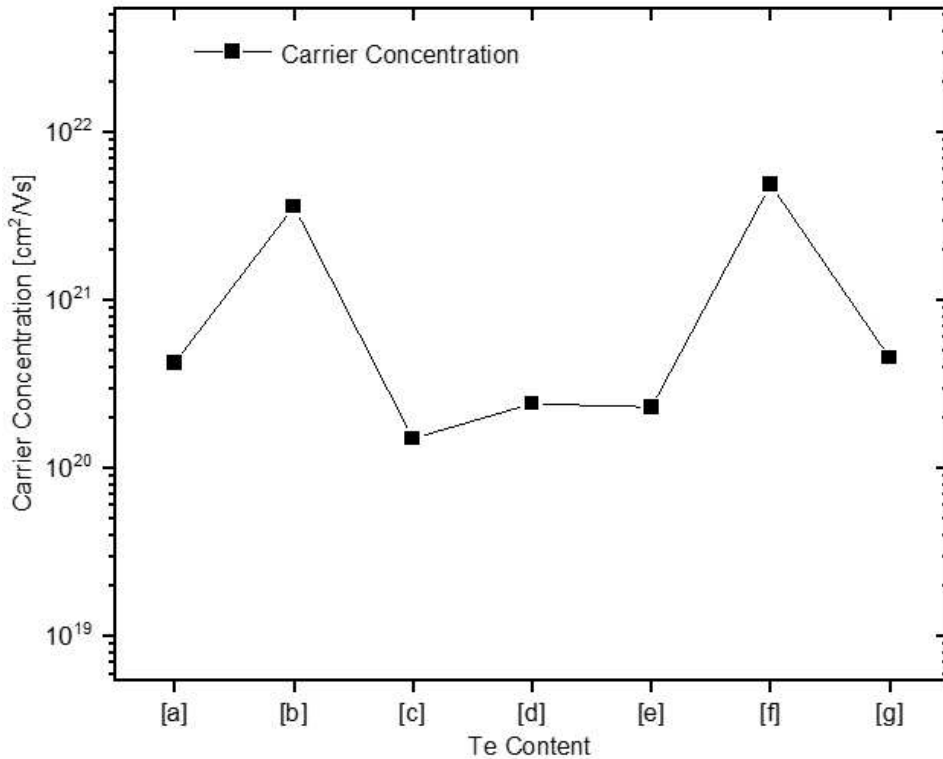


Fig. 16 Carrier concentration of CIGST thin films with various Te contents: [a] 0, [b] 0.1, [c] 0.2, [d] 0.3, [e] 0.4, [f] 0.5, and [g] 0.6

그림 15~17은 동시스퍼터링 방법을 통하여 조성을 달리하여 증착한 후 급속 열처리 공정을 수행한 CIGST 박막의 홀효과(Hall effect) 결과이다. CIGST 박막의 총 두께를 400nm로 고정하고, Te 동시스퍼터링의 박막 두께를 각각 0, 18, 34, 50, 63, 76, 88nm 순으로 증가시키며 측정하였을 때 비저항( $\rho$ , resistivity)은 (a) 0.136 $\Omega \cdot \text{cm}$ 에서 대체로 감소하는 경향성을 보이며 (g) 조건에서는 0.048 $\Omega \cdot \text{cm}$ 까지 감소하는 경향성을 보였다.

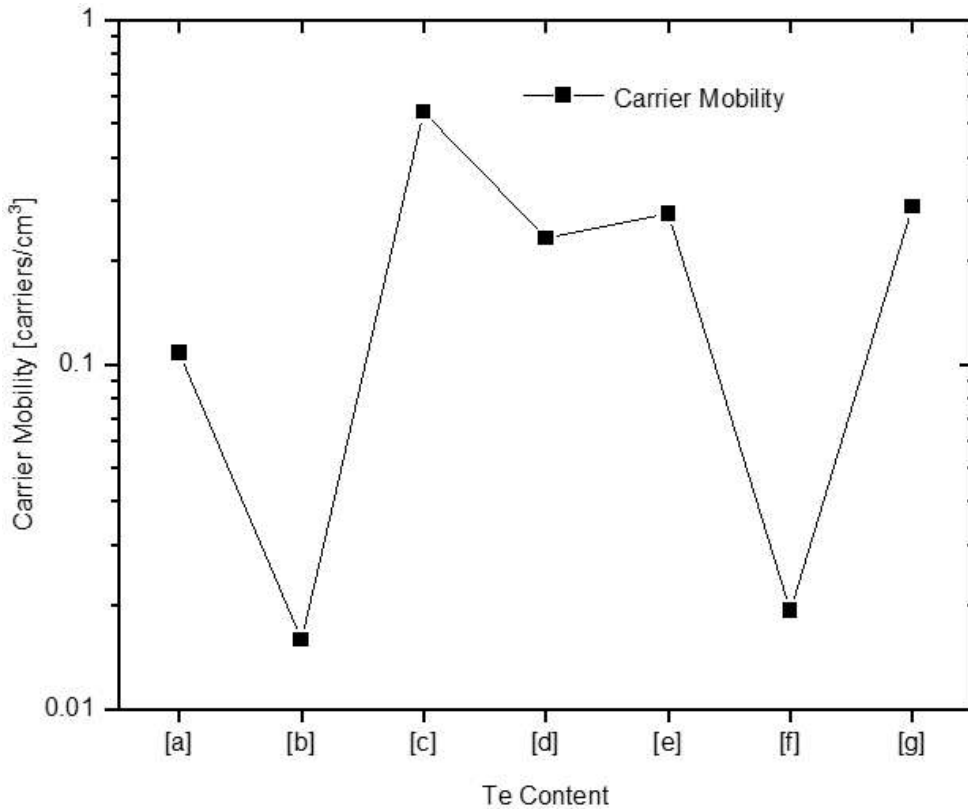


Fig. 17 Carrier mobility ( $\mu$ ) of CIGST thin films with various Te contents: [a] 0, [b] 0.1, [c] 0.2, [d] 0.3, [e] 0.4, [f] 0.5, and [g] 0.6

일반적으로 알려져 있는 CIGS의 전기전도특성과 달리 Te 첨가없이 제작한 CIGS 박막은 n형 특성을 나타냈고, Te가 첨가된 모든 시료는 Te 조성비에 관계 없이 p형 특성을 나타내었다. CIGS 박막이 n형 특성을 나타낸 이유는 Se의 휘발에 따른 결정구조의 결함 발생 때문으로 판단되지만 보다 면밀한 조사가 필요하다. CIGS 또는 CIGST 박막은 p형 반도체로서 CdS/ZnO 등의 n형 반도체와 pn접합을 형성해야만 하므로 Te의 첨가는 바람직한 결과를 나타낸 것으로 평가할 수 있다. 캐리어농도( $n$ , carrier concentration)는 동일한 조건에서 Te를 첨가한 CIGST 박막의 (b)~(g)조건에서 모두  $10^{20}$ ~ $10^{21}$ carriers/cm<sup>3</sup>을 나타냈

다. 결정립 크기는 가장 컸지만 오히려 밴드갭이 약간 증가하여 버스타인-모스 편이가 발생하며 광흡수 특성이 좋지 않아서 결정성을 저하시키는 결함이 존재할 것으로 판단되는 (c)조건에서 캐리어농도가 가장 낮았다. 동시스퍼터링 방법으로 Te의 첨가에 의해 Te 조성비가 변화 되었을 때에 결정구조 내에서 결함이 발생하고 이에 따른 결정성 저하, 캐리어의 감소 및 비저항의 증가 등의 박막 특성의 변화가 나타난 것으로 판단되지만, 향후 CIGST 박막의 결함 메커니즘에 대한 심도있는 추가 연구가 필요할 것으로 사료된다.

## V. 결 론

본 논문은 박막 태양전지의 흡광 물질로 유력한 CIGS 박막의 제조 공정 상의 위험을 방지할 수 있고 낮은 공정비용이 소요되는 새로운 공정을 개발하기 위하여 기존에 사용되어지던 3단계 진공증착 방법의 문제점들을 개선할 수 있는 2단계 전구체 셀렌화 방법에서도 진일보한 새로운 공정에 관한 연구이다. 2단계 전구체 셀렌화 공정에서 셀렌화 공정의 비환경적인 문제와 고가의 제조 장비 및 셀렌 가스의 위험성 등의 문제가 제기되었고, 이를 개선하기 위하여 스퍼터링 전구체 제작 후 비셀렌화 후 열처리 공정으로 CIGS 박막을 제작하는 연구를 시행하였다. 하지만 Se의 낮은 승화 온도에 따른 고유한 휘발성 문제로 야기되는 CIGS 4원 화합물의 조성 제어 문제와 이에 기인하는 결정성 저하 문제를 해결하는 문제에 따라 자연 휘발을 고려한 강제 과잉 Se 박막을 제조하거나 휘발분 만큼의 Se을 추가 증착하는 연구를 수행한 바가 있다. 본 논문에서는 스퍼터링 제조된 CIGS 전구체의 Se 휘발분을 고려하여 Te을 동시스퍼터링 방법으로 첨가하여 제작하고, 급속열처리 공정을 통해서 CIGST 박막의 결정성 향상을 도모하는 연구를 수행하였다.

CIGST 박막의 총 두께를 400nm로 고정하고, Te 동시스퍼터링의 박막 두께를 각각 0, 18, 34, 50, 63, 76, 88nm 순으로 증가시키며 제작한 CIGST 전구체를 제작하였다. CIGST 전구체를 급속열처리 공정으로 N<sub>2</sub> 가스 분위기에서 400°C 온도 조건으로 20분간 수행한 후 구조적, 광학적, 전기적 특성을 분석하였다. 기존의 CIGS 타겟만을 사용하여 스퍼터링 증착하고 급속열처리 공정을 수행한 시료와 비교하여 Te 동시스퍼터링으로 첨가한 CIGST 시료들은 결정립의 크기가 전반적으로 증대하는 등 결정성이 향상되었고, 밴드갭이 낮아지는 등 결정성 향상에 기인한 광학적 특성의 개선이 발생하였다. Te 첨가에 따라서 결정립 크기는 증가함에도 결정 결함 발생에 기인하여 광학적 특성이 전기적 특성이 저하된 조건도 발견되었는데, 결정 결함과 관련한 추가적인 연구의 필요성을 제시한다. 본 논문을 통해서 차세대 박막태양전지 제조 공정에 혁신적인 개선이 있을 것으로 기대한다.

< 참고 문헌 >

- [1] N.-H. Kim et al., J. Elec. Eng. Tech. 9, 1009-1015, 2014.
- [2] N.-H. Kim et al., J. Kor. Phys. Soc. 66, 1001, 2015.
- [3] H. Neumann and R. D. Tomlinson, Solar Cells 28, 301, 1990.
- [4] S. Karthikeyan et al., Thin Solid Films 519, 3107, 2011.
- [5] S. Wu et al., Mat. Sci. Semicon. Proc. 18, 128, 2014.
- [6] N.-H. Kim et al., J. Kor. Phys. Soc. 70, 809, 2017.
- [7] P. Jakhmola et al., Appl. Nanosci. 6, 673, 2016.
- [8] J. W. Park et al., J. Crys. Growth 311, 2621, 2009.
- [9] J-C. Park et al., Opt. Mater. Express 6, 3541, 2016.
- [10] J. Keller et al., Sol. Energ. Mat. Sol. C. 117, 592, 2013.
- [11] R. Baier, "Electronic grain boundary properties in polycrystalline Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> semiconductors for thin film solar cells", Freie Univ. Berlin, Germany, 2012.
- [12] J. M. P. Coelho et al., Polym. Test. 23, 307, 2004.
- [13] A. Shaheen et al., "Band structure and electrical conductivity in

semiconductors", Diss. LUMS School of Science and Engineering, Lahore, Pakistan, 2011.

[14] <https://www.mks.com/n/diode-physics>

[15] Singh, H. K. "CIGS Thin Film Photovoltaic", 2011.

[16] Y. Velásquez "The kinetics of the dissolution of chalcopyrite in chloride media", Diss. Murdoch University, Australia, 2009.

[17] S. M. Shamim et al., European Scientific Journal 11, 156-163, 2015.

[18] J. Hao et al., Polymers 9, 502, 2017.

[19] S. Kim and N.-H. Kim, Coatings 10, 1209, 2020.