

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2014-0097645 (43) 공개일자 2014년08월07일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) H01L 31/0749 (2012.01) H01L 31/042 (2014.01) H01L 31/18 (2006.01) C23C 14/34 (2006.01)	(71) 출원인 조선대학교산학협력단 광주광역시 동구 필문대로 309 (서석동)	(72) 발명자 김남훈 광주 서구 발산로 36, 108동 1803호 (양동, 양동 휴먼시아) 오성하 광주 남구 제중로 123, 101동 605호 (백운동, 사 직스카이) 이우선 광주 남구 봉선중앙로 8, 101동 701호 (봉선동, 쌍용스윗닷홈에가아파트)
(21) 출원번호 10-2013-0009267 (22) 출원일자 2013년01월28일 심사청구일자 2013년01월28일	(74) 대리인 이은철	

전체 청구항 수 : 총 5 항

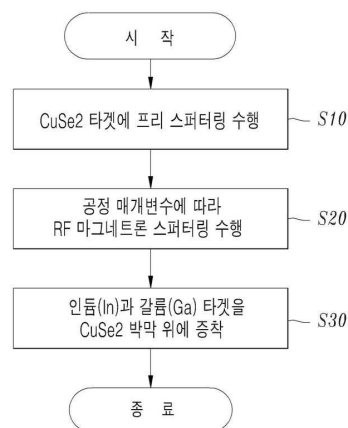
(54) 발명의 명칭 CuSe₂를 타겟으로 하는 비셀렌화 스퍼터링 공정을 이용한 CIGS 박막 제조방법

(57) 요약

본 발명은 CuSe₂를 타겟으로 하는 비셀렌화 스퍼터링 공정을 이용한 CIGS 박막 제조방법에 관한 것으로서, CuSe₂ 타겟으로 스퍼터링 증착을 수행하여 CIGS 박막을 제조하기 위한 방법을 제공함에 그 목적이 있다.

이러한 목적을 달성하기 위한 본 발명은, (a) 기판에 마련된 CuSe₂ 타겟에 프리 스퍼터링 수행하는 단계; (b) RF 마그네트론 스퍼터링 수행하는 단계; 및 (c) Ga/In/CuSe₂ 다층 스택구조를 생성하기 위하여, 인듐(In) 및 갈륨(Ga) 타겟을 RF 스퍼터링을 수행하여 CuSe₂ 박막 위에 증착하는 단계; 를 포함한다.

대표도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 04-021

부처명 교육과학기술부

연구사업명 지역혁신인력양성사업

연구과제명 집광형용 고효율 화합물박막태양전지 모듈 및 고정밀 태양광 추적장치 개발

기 여 율 1/1

주관기관 조선대학교 산학협력단

연구기간 2011.04.01 ~ 2014.03.31

특허청구의 범위

청구항 1

- (a) 기판에 마련된 CuSe₂ 타겟에 프리 스퍼터링 수행하는 단계;
- (b) RF 마그네트론 스퍼터링 수행하는 단계; 및
- (c) Ga/In/CuSe₂ 다층 스택구조를 생성하기 위하여, 인듐(In) 및 갈륨(Ga) 타겟을 RF 스퍼터링을 수행하여 CuSe₂ 박막 위에 증착하는 단계; 를 포함하는 CuSe₂를 타겟으로 하는 비셀렌화 스퍼터링 공정을 이용한 CIGS 박막 제조방법.

청구항 2

- 제 1 항에 있어서,
- 상기 (a) 단계에서,
- 상기 기판은, 코닝(corning) 유리 기판인 것을 특징으로 하는 CuSe₂를 타겟으로 하는 비셀렌화 스퍼터링 공정을 이용한 CIGS 박막 제조방법.

청구항 3

- 제 1 항에 있어서,
- 상기 (a) 단계에서,
- 프리 스퍼터링(pre-sputtering)을 1분 내지 10분간 수행하는 것을 특징으로 하는 CuSe₂를 타겟으로 하는 비셀렌화 스퍼터링 공정을 이용한 CIGS 박막 제조방법.

청구항 4

- 제 1 항에 있어서,
- 상기 (b) 단계에서,
- 매개 공정변수에 따라, RF 마그네트론 스퍼터링을 수행하는 것을 특징으로 하는 CuSe₂를 타겟으로 하는 비셀렌화 스퍼터링 공정을 이용한 CIGS 박막 제조방법.

청구항 5

- 제 1 항에 있어서,
- 상기 (c) 단계에서,
- 상기 인듐(In)과 갈륨(Ga) 타겟을 각각 20와트(Watt) 내지 40와트(Watt)의 RF 스퍼터링 파워로, RF 스퍼터링을 수행하는 것을 특징으로 하는 CuSe₂를 타겟으로 하는 비셀렌화 스퍼터링 공정을 이용한 CIGS 박막 제조방법.

명 세 서

기술 분야

본 발명은 CIGS 박막 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 인듐(In), 갈륨(Ga), 구리 셀레나이드(CuSe₂)를 타겟으로 하는 비셀렌화 스퍼터링 공정을 이용한 CIGS 박막 제조방법에 관한 것이다.

[0001]

배경 기술

- [0002] 태양전지 광흡수층 제조방법과 관련해서는, 한국공개특허 제10-2011-0017061호(이하, '선행문헌') 외에 다수 출원 및 공개되어 있다.
- [0003] 선행문헌에 따른 방법은, 기판 상에 금속전구체층을 증착하는 단계; 및 상기 금속전구체층 상에 셀렌을 증착하는 단계; 를 포함하고, 상기 각 단계들은, 상기 기판을 챔버 내에서 회전이송하면서 수행하는 것을 특징으로 한다.
- [0004] 한편, 다결정 CIGS 박막과 칼코파이라이트 격자구조는 광흡수율과 우수한 전기-광학 안정성, 결함에 대한 높은 내성, 비소나 카드뮴 요소와 같은 독성이나 유해 오염물질의 결여 그리고 Ga/(In+Ga)비율의 조절에 의해 최적의 광 밴드갭 값을 조정할 수 있다는 이유로 태양광전지에서 흡수층으로 연구가 되었다. 헤테로 구조 CIGS 태양전지 제조에서 기존의 다결정 실리콘 태양 전지의 최고 효율이라 할 수 있는 20.3 %를 초과하는 높은 변환 효율이 달성되었다.
- [0005] 다양한 CIGS 제조공정 중에서, 기존 동시증발법의 비용이 비싼 장비, 느린 증착속도 그리고 낮은 재현성과 절차의 복잡성과 같은 산업 생산을 위한 단점에 비해 H₂Se 증기를 사용하여 스퍼터한 Cu-In-Ga 전구체의 셀렌화는 적은 비용으로 CIGS 박막을 준비하기 위한 적절한 방법으로 발견되었다. 그러나 셀렌화 공정은 H₂Se의 높은 독성, 배면전극과의 낮은 접착력과 반응이 느리다는 핵심적인 문제들 역시도 발견되었다. 비셀렌화 공정은 CIGS 박막을 제조하기 위한 개발되어야 하지만 극소수의 연구들만 수행되었다(Cu-In-Ga의 DC-magnetron 스퍼터링과 Se의 열증착한 후 황화 분위기에서의 RTA를 진행하여 전구체 박막을 형성하였다).
- [0006] 또한, Cu-Ga 합금과 In-Se 합금 타겟들을 동시 스퍼터링 방법을 활용하여 CIGS 박막을 제조하였다. 이러한 작업은 어떤 셀렌화 공정 없이도 In, Ga, CuSe₂ 합금 타겟들의 RF 마그네트론(magnetron) 스퍼터링을 활용하여 칼코파이라이트 CIGS 박막을 형성할 수 있다는 것을 증명한다. 이 제안된 방법은 간단하고 대량생산을 위한 광범위한 영역에서 제조 그리고 Ga/(In + Ga) 비율의 화학적 조성을 쉽게 조정할 수 있다는 이점들을 포함한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0007] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 감안하여 안출된 것으로, CuSe₂ 타겟으로 스퍼터링 증착을 수행하여 CIGS 박막을 제조하기 위한 방법을 제공함에 그 목적이 있다.

과제의 해결 수단

- [0008] 이러한 기술적 과제를 달성하기 위한 본 발명은 (a) 기판에 마련된 CuSe₂ 타겟에 프리 스퍼터링 수행하는 단계; (b) RF 마그네트론 스퍼터링 수행하는 단계; 및 (c) Ga/In/CuSe₂ 다층 스택구조를 생성하기 위하여, 인듐(In) 및 갈륨(Ga) 타겟을 RF 스퍼터링을 수행하여 CuSe₂ 박막 위에 증착하는 단계; 를 포함한다.
- [0009] 또한 상기 (a) 단계에서, 상기 기판은, 코닝(corning) 유리 기판인 것을 특징으로 한다.
- [0010] 또한 상기 (a) 단계에서, 프리 스퍼터링(pre-sputtering)을 1분 내지 10분간 수행하는 것을 특징으로 한다.
- [0011] 또한 상기 (b) 단계에서, 매개 공정변수에 따라, RF 마그네트론 스퍼터링을 수행하는 것을 특징으로 한다.
- [0012] 그리고 상기 (c) 단계에서, 상기 인듐(In)과 갈륨(Ga) 타겟을 각각 20와트(Watt) 내지 40와트(Watt)의 RF 스퍼터링 파워로, RF 스퍼터링을 수행하는 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

- [0013] 상기와 같은 본 발명에 따르면, CIGS 박막태양전지 흡수층 제작을 위해 고비용 및 고난도의 셀렌화 공정을 수행하던 종래와 달리, CuSe₂ 타겟을 이용한 비셀렌화 스퍼터링 공정을 수행함으로써, 고품질의 CIGS 박막을 생산할 수 있는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

- [0014] 도 1 은 본 발명의 일실시예에 따른 CuSe₂를 타겟으로 하는 비셀렌화 스퍼터링 공정을 이용한 CIGS 박막 제조방법에 관한 전체 흐름도.

도 2 는 본 발명의 일실시예에 따른 CuSe₂, 증착된 CuSe₂-In-Ga 박막, 로에서 열처리한 박막 및 RTA에 의해 열처리한 박막들의 XRD 패턴들을 보이는 그래프.

도 3 은 본 발명의 일실시예에 따른 열처리한 표본들의 전기적 광학적 특성을 보이는 일예시도.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0015] 본 발명의 구체적 특징 및 이점들은 첨부도면에 의거한 다음의 상세한 설명으로 더욱 명백해질 것이다. 이에 앞서 본 발명에 관련된 공지 기능 및 그 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는, 그 구체적인 설명을 생략하였음에 유의해야 할 것이다.
- [0016] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명을 상세하게 설명한다.
- [0017] 본 발명의 일실시예에 따른 CuSe₂를 타겟으로 하는 비셀렌화 스퍼터링 공정을 이용한 CIGS 박막 제조방법에 관하여 도 1 내지 도 3 을 참조하여 설명하면 다음과 같다.
- [0018] 도 1 은 본 발명의 일실시예에 따른 CuSe₂를 타겟으로 하는 비셀렌화 스퍼터링 공정을 이용한 CIGS 박막 제조방법에 관한 전체 흐름도이다.
- [0019] [제 1 단계] CuSe₂ 타겟에 프리 스퍼터링 수행.
- [0020] 2*2cm 코닝(corning) 유리 기판에 마련된 CuSe₂ 타겟(99.99% 순도, 2-inch 직경)에 프리 스퍼터링(pre-sputtering)을 5분간 수행한다(S10).
- [0021] [제 2 단계] RF 마그네트론 스퍼터링 수행.
- [0022] 공정 매개변수에 따라 RF 마그네트론 스퍼터링을 수행한다(S20).
- [0023] 이때, 공정 매개변수는 다음과 같다.
- [0024] 20sccm의 아르곤 기압, $1.0 * 10^{-6}$ Torr의 기압, 5.0cm의 기판 거리, 35와트(Watt)의 RF 스퍼터링 파워, 상온에서 2분 30초 동안 스퍼터링될 때의 $7.5 * 10^{-3}$ Torr의 진공 기압.
- [0025] [제 3 단계] 인듐(In) 및 갈륨(Ga) 증착.
- [0026] Ga/In/CuSe₂ 다층 스택구조를 생성하기 위하여, 인듐(In)(99.99% 순도, 2-inch 직경)과 갈륨(Ga)(99.99% 순도, 2-inch 직경) 타겟을 RF 스퍼터링을 수행하여 CuSe₂ 박막 위에 증착한다(S30).
- [0027] 여기서, 인듐(In)과 갈륨(Ga) 타겟을 각각 20와트(Watt)와 35와트(Watt)의 RF 스퍼터링 파워로, 20초와 5분 동안을 제외한 모두 동일한 공정조건에서 RF 스퍼터링을 수행한다.
- [0028] 이에 따라, X-ray reflectometry(XRR)를 이용하여 측정한 결과, 인듐(In)과 갈륨(Ga) 박막의 평균두께는 약 150nm와 100nm이다.
- [0029] 이처럼 증착된 샘플은, 열처리를 위해 로(furnace)나 RTA를 이용하였다.
- [0030] 열처리 공정의 초기 단계에서 각 증착된 샘플은 관형 세라믹 실험실 로에서 10분 동안 미리 가열한 후 진공 분위기($\sim 10^{-3}$ Torr)에서 400℃나 600℃의 온도로 1시간 동안 열처리되었다. 열처리 후, 샘플들은 진공 챔버 안에서 유지되었고 실온에서 천천히 냉각되었다. 기존의 로 열처리 보다 온도 균일성을 향상시키기 위하여 N₂가스 분위기 내에서 400℃로 10초 동안 RTA를 사용하였다.
- [0031] X-ray diffraction(XRD, Cu K α = 0.15405 nm, 40 kV, 30 mA)를 사용하여 박막들의 결정구조를 분석하였다. UV-visible spectrophotometer을 사용하여 400-800nm 범위 내에서 박막들의 광학특성을 분석하였다. 실온에서 Hall Effect measurement system을 사용하여 캐리어 농도, 저항과 이동도를 포함하는 박막들의 전기적 특성들을 알아볼 수 있었다.

- [0032] 도 2 는 (a) 는 CuSe₂, (b) 는 증착된 CuSe₂-In-Ga 박막, (c) 는 로에서 400℃로 열처리한 박막, (d) 는 로에서 600℃에서 열처리한 박막, (e) 는 RTA에 의해 400℃로 열처리한 박막들의 XRD 패턴들을 보여준다.
- [0033] 회절 스펙트럼은 10-90° 범위 내에서 2θ을 스캔하여 얻을 수 있었다.
- [0034] 도 2 의 (a) 에서 CuSe₂ 박막의 회절 패턴은 2θ = 21.35° , 30.39° , 35.27° , 37.45° , 41.59° , 45.39° , 50.79° , 60.49° 에서 (211), (222), (400), (411), (322), (431), (440), (622) 과 같이 ITO 기판에 해당하는 피크들의 존재를 보여준다.
- [0035] 도 2 의 (b) 의 증착된 CuSe₂-In-Ga 박막 2θ = 32.93° 에서 In (101) 피크가 나타난다. CuSe₂-in-Ga 박막들이 로에서 400℃로 1시간동안 열처리 된 후, 우선방위의 회절피크 (112) at 2θ = 26.90° , (220)/(204) at 2θ = 44.71° and (312)/(116) at 2θ = 52.85° 는 CIGS 칼코파이라이트 상들에 해당한다.
- [0036] 어떤 가스의 주입이 없었던 로에서 400℃로 열처리한 CuSe₂-In-Ga 박막들은 결과적으로 칼코파이라이트 구조가 되었다. (220) / (204) 및 (312) / (116) 회절 피크의 강도는 이전 연구에서 보고된 농도보다 선명하고 강했던 반면, (112) 피크의 값은 비슷했는데, 이것은 이러한 방법론이 결정의 질과 결정립 성장을 얻을 수 있다는 것을 의미한다. (112), (220)/(204), (312)/(116) 회절 피크는 CuSe₂-In-Ga 박막이 상대적으로 높은 600℃로 로에서 1시간동안 열처리 된 박막에서는 발견되지 않았으나 63.51° 에서 CIGS 칼코파이라이트 상에 해당하는 (323)/(305) 회절피크가 발생하였다. 이 결과는 열처리 온도가 550℃ 이상으로 증가할 때 XRD 회절 피크가 점차 감소하는 이전 연구와 정확히 일치한다. 개방전압(Voc)과 단락전류(Jsc)를 포함하는 전기적 특성들은 알려진 바와 같이 꼭 찬 (112), (220)/(224), (312)/(116) 중심입자가 박막에서 구조적 결함으로 인해 누설전류와 캐리어 재결합을 줄이기 때문에 이 조건에서 악화될 것이다. 보여지는 도 2 의 (c) 와 (e) 처럼, RTA처리한 샘플들과 로에서 400℃ 열처리한 샘플들이 거의 또는 전혀 변화가 없는 것이 관찰되었는데 이것은 (112), (220)/(204), (312)/(116)가 칼코파이라이트 상들이기 때문이다. RTA 처리는 짧은 반응시간과 낮은 온도에서의 박막의 In의 낮은 손실과 열응력을 통해 화학양론의 확실한 조절과 같은 몇 가지 이점들을 제공한다. 400℃이하에서의 RTA 처리의 추가 분석들이 필요하다.
- [0037] 도 3 은 열처리한 표본들의 전기적 광학적 특성을 보여준다. 열처리한 CuSe₂-In-GA 박막의 전도성(σ), 캐리어 농도(N), 홀 이동도(μ) 및 흡수 계수(α)는 측정되었고, 사전연구에서 규정하거나 기록된 값과 비교했다.
- [0038] 흡수계수는 박막의 표면 아래로 흡수된 주어진 파장의 입사 광자가 얼마나 먼지를 측정하기 위한 방법이다. 이것은 광자를 흡수하는 반도체의 능력이고 Beer-Lambert의 법칙을 사용하여 계산될 수 있다. CIGS 박막의 흡수계수는, Han et al.에 의해 10⁵ cm⁻¹에 근접하고 박막의 두께에 관계없이 높은 광자 에너지의 영역에서 흡수계수의 필수 값과 일치했다. 이 실험에서 열처리한 CuSe₂-In-Ga 박막의 모든 흡수계수는 8.24 * 10⁵ cm⁻¹에서 2.41 * 10⁶ cm⁻¹까지의 범위 안에 있었고 이 값은 필수 값 이상이었다. RTA 처리한 시편은 가장 높은 값을 보였고 반면에 로에서 600℃로 열처리한 시편은 가장 낮은 값을 보였다.
- [0039] 이 시험에서 열처리한 CuSe₂-In-Ga 박막들의 모든 전도성들은 3.34 * 10² S/cm 이상으로 동일한 두께(500nm)인 CIGS 박막의 기록된 값(0.22S/cm)를 초과하였다. 전도성의 향상은 400℃에서 열처리한 시편들에서 보다 컸다.
- [0040] 특히, RTA 처리한 시편에서 2.33 * 10³ S/cm로 가장 큰 값이었다. 모든 열처리한 박막들은 p-형의 전도성을 보였다. CIGS 박막의 캐리어 농도는 2 * 10¹⁶ cm⁻³ 이상으로 제안되었고 이 값은 NRLL 19.9% 디바이스의 관련자산이었다. 이 실험에서 측정된 값은 대략 10¹⁹-10²⁰ cm⁻³이었고 이는 필요 값에 비해 매우 컸다. 캐리어 농도는 CuSe₂ 타겟을 스퍼터링한 후 RTA 처리한 시편에서 4.43 * 10²⁰ cm⁻³의 최대값을 얻었다. CIGS 박막의 홀 이동도는 이전 연구와 같은 두께(500nm)에서 4.25 cm²/Vs 주위였다. 이 실험에서 열처리한 CuSe₂-In-Ga 박막의 홀 이동도는 로에서 600℃와 400℃로 열처리한 샘플에서 대략, 10.90 cm²/Vs의 최소값과 90.10 cm²/Vs의 최대값을 나타내었다. 로에서 600℃로 열처리한 시편에 비해 400℃에서 RTA 처리한 시편은 34.30cm²/Vs의 높은 홀 이동도를 얻었지만 캐리어 농도와는 반대의 경향을 보였는데, 그 이유는 아마도 박막의 낮은 결함 밀도가 RTA 처리한 시편에서 낮은 포논의 분산을 유도했기 때문이다.
- [0041] 정리하면, CuSe₂ 타겟을 스퍼터링 증착을 이용하여 CIGS 박막을 제조하기 위한 비셀렌화 방법이 제안되었다. 셀렌화나 황화가스 없는 종래의 로와 RTA에서 400℃로 열처리를 하여 CIGS 칼코파이라이트 (112), (220)/(204),

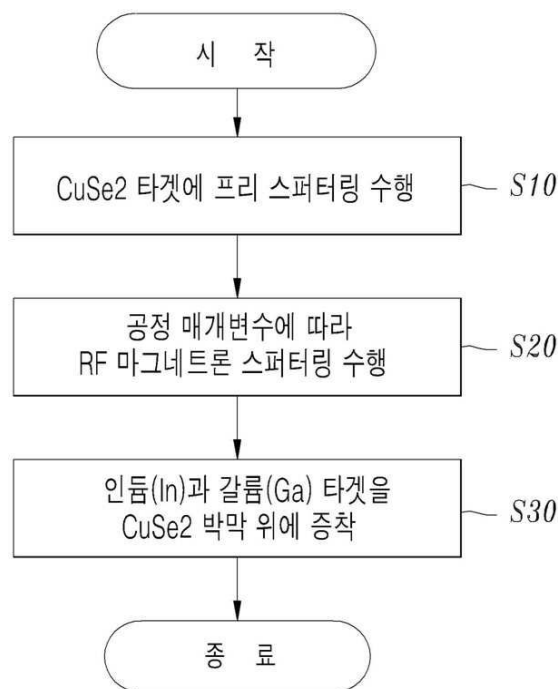
(312)/(116)상은 성공적으로 형성하였다. 열처리한 모든 박막의 전도성, 캐리어 농도, 홀 이동도 그리고 흡수계수가 필요하거나 보고된 값보다 현저히 뛰어났다. 낮은 온도와 짧은 유지시간에 RTA를 통해 얻은 안정적인 특성은 다음과 같다. 2.33×10^3 S/cm의 전도성, 4.43×10^{20} cm⁻³의 캐리어 농도, 34.30 cm²/Vs의 홀 이동도 그리고 2.41×10^6 cm⁻¹의 흡수계수.

[0042]

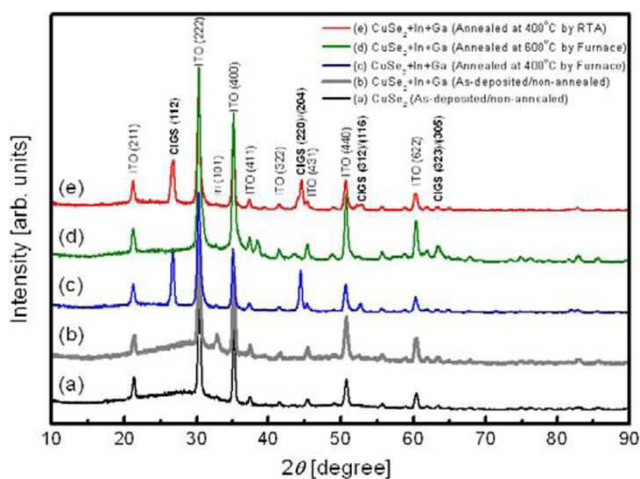
이상으로 본 발명의 기술적 사상을 예시하기 위한 바람직한 실시예와 관련하여 설명하고 도시하였지만, 본 발명은 이와 같이 도시되고 설명된 그대로의 구성 및 작용에만 국한되는 것이 아니며, 기술적 사상의 범주를 일탈함이 없이 본 발명에 대해 다수의 변경 및 수정이 가능함을 당업자들은 잘 이해할 수 있을 것이다. 따라서, 그러한 모든 적절한 변경 및 수정과 균등물들도 본 발명의 범위에 속하는 것으로 간주되어야 할 것이다.

도면

도면1



도면2



도면3

