Cu, Zn, Sn의 스퍼터링 적층방법과 황화 열처리공정이 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 태양전지재료 특성에 미치는 효과

박남규 · 비나야쿠마 · 김의태[†]
충남대학교 공과대학 재료공학과

Effects of Sputter Deposition Sequence and Sulfurization Process of Cu, Zn, Sn on Properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Solar Cell Material

Nam-Kyu Park, Vinaya Kumar Arepalli and Eui-Tae Kim[†]

Department of Materials Science & Engineering, Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea

(2013년 4월 19일 접수: 2013년 5월 27일 최종수정: 2013년 5월 27일 채택)

Abstract The effect of a sputter deposition sequence of Cu, Zn, and Sn metal layers on the properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) was systematically studied for solar cell applications. The set of Cu/Sn/Zn/Cu multi metal films was deposited on a Mo/SiO₂/Si wafer using dc sputtering. CZTS films were prepared through a sulfurization process of the Cu/Sn/Zn/Cu metal layers at 500°C in a H₂S gas environment. H₂S (0.1%) gas of 200 standard cubic centimeters per minute was supplied in the cold-wall sulfurization reactor. The metal film prepared by one-cycle deposition of Cu(360 nm)/Sn(400 nm)/Zn(400 nm)/Cu(440 nm) had a relatively rough surface due to a well-developed columnar structure growth. A dense and smooth metal surface was achieved for two- or three-cycle deposition of Cu/Sn/Zn/Cu, in which each metal layer thickness was decreased to 200 nm. Moreover, the three-cycle deposition sample showed the best CZTS kesterite structures after 5 hr sulfurization treatment. The two- and three-cycle Cu/Sn/Zn/Cu samples showed high-efficient photoluminescence (PL) spectra after a 3 hr sulfurization treatment, whereas the one-cycle sample yielded poor PL efficiency. The PL spectra of the three-cycle sample showed a broad peak in the range of 700-1000 nm, peaked at 870 nm (1.425 eV). This result is in good agreement with the reported bandgap energy of CZTS.

Key words CZTS, solar cells, sputtering, sulfurization.

1. 서 론

차세대 태양전지의 재료로서 p-type 화합물 반도체인 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS)가 크게 주목받고 있다.¹⁻⁸⁾ 기존의 상용화된 태양전지 재료인 Cu(In,Ga)Se_2 (CIGS)⁹⁻¹¹⁾ 및 CdTe¹²⁻¹³⁾ 20 % 이상의 우수한 전기변환 효율을 보이고 있으나 In 및 Te, Se는 지구 내에 매장량이 작고 이에 따라 원재료 값이 매우 비싼 단점이 있다. 더욱이 Cd, Te, Se는 인체 및 환경에 극히 유해한 물질들로서 태양전지 제조 및 관리, 폐기 시에도 큰 환경비용을 소요로 한다. 이에 반해 CZTS에 사용되는 원재료들인 Cu와 Zn, Sn, S는

CIGS 및 CdTe 대비 원재료 값이 매우 저렴하고 친환경적인 재료들이다. 또한 CZTS는 태양전지에 이상적인 밴드갭인 1.3-1.5 eV이고 p-type 반도체로서 최근 연구가 시작되었지만 10 % 이상의 전기변환 효율을 보이고 있어 CIGS나 CdTe를 대신할 유망한 차세대 태양전지재료로서 부각되고 있다.^{1,2)}

박막 CZTS는 스퍼터링이나³⁻⁵⁾ e-beam eVaporation deposition,⁶⁾ pulsed laser deposition,⁷⁾ chemical bath deposition⁸⁾ 등의 다양한 방법으로 제조되고 있으나 스퍼터링법이 대량생산의 가장 유력한 방법으로 연구되고 있다. 스퍼터링법으로 CZTS 제조시 일반적으로 Cu/Sn/Zn/

[†]Corresponding author

E-Mail : etkim@cnu.ac.kr (E. T. Kim, Chungnam Nat'l Univ.)

© Materials Research Society of Korea, All rights reserved.

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

Cu와 같은 순으로 다층의 금속층을 증착 후 황화 열처리 공정을 통해 CZTS를 형성하게 된다. CZTS 박막의 결정성과 광학적 특성, 태양전지 특성은 스퍼터링과 황화 열처리 공정 조건에 영향을 받게 되며 이에 관한 많은 연구결과가 보고되고 있다.³⁻⁵⁾ 그러나 CZTS의 형성은 무엇보다 각 원소의 상호확산과 황화반응에 의해 결정되기 때문에 각 금속층의 두께가 중요한 요소일 수 있지만 이를 다룬 연구결과는 매우 미미하다. 본 연구에서는 스퍼터링법으로 Cu/Sn/Zn/Cu의 다층 금속박막 증착 시 이들의 두께를 달리 조절한 적층방법이 표면형상 및 sulfurization 열처리를 통한 CZTS 형성에도 영향을 미친다는 것을 보인다. 전체 금속층의 두께를 1.6 μm 로 고정하고 Cu/Sn/Zn/Cu의 순에 따라 한 번의 사이클을 통해 성장한 경우와 Cu/Sn/Zn/Cu 세트를 두 번과 세 번 반복을 통해 금속층을 형성한 경우의 CZTS 결정성과 광학특성을 비교하였다.

2. 실험 방법

Cu/Sn/Zn/Cu 다층 박막은 dc 스퍼터링법으로 Mo/SiO₂/Si 기판 위에 상온에서 증착되었다. 스퍼터링 증착압력은 3 mtorr이었으며 Cu와 Sn, Zn을 위한 dc power는 각각 50 W, 10 W, 그리고 15 W 이었다. 이때 측정된 증착속도는 각각 10 nm/min, 8 nm/min, and 19 nm/min 이었다. 먼저 Cu(360 nm)/Sn(400 nm)/Zn(400 nm)/Cu(440 nm) 순으로 증착하여 총 1.6 μm 의 다층 금속막이 형성되었다(이후 sample #1으로 표기). 두 번째 시료는 Cu(180 nm)/Sn(200 nm)/Zn(200 nm)/Cu(220 nm)를 두 번 반복하여 총 1.6 μm 의 다층 금속막이 형성되었다(이후 sample #2으로 표기). 세 번째 시료는 Cu(120 nm)/Sn(133 nm)/Zn(133 nm)/Cu(146 nm)를 세 번 반복하여 역시 총 1.6 μm 의 다층 금속막이 형성되었다(이후 sample #3으로 표기). 이와 같이 성장된 다층 금속막을 CZTS로 형성하기 위해 500 °C에서 H₂S(0.1 %) 가스가 200 SCCM (standard cubic centimeter per minute) 유량으로 지속적으로 공급되는 상압 분위기에서 황화 열처리 공정이 수

행되었다. 황화 열처리 반응시간은 1시간, 3시간 그리고 5시간으로 변화시키며 CZTS 형성 정도를 조사하였다. CZTS 형성 및 결정구조는 X-선 회절 분석기(Rigaku사 D/MAX-RC, Cu K α radiation, Ni filter)를 사용하여 분석하였다. Cu/Sn/Zn/Cu의 다층 금속박막과 CZTS 박막의 두께와 미세구조, 형상은 장방출 주사전자현미경(SEM: Jeol사 JSM 7000F)을 사용하여 관찰하였으며, CZTS의 광학적 특성은 photoluminescence(PL) spectroscopy(532 nm 반도체 레이저 excitation)를 사용하여 상온에서 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1(a), (b)와 (c)는 각각 sample #1, #2, #3의 SEM 사진이다. Cu/Sn/Zn/Cu 세트를 한 번 증착하여 형성한 sample #1의 경우 금속층의 표면이 가장 거친 것을 볼 수 있으며 두 번 반복한 sample #2는 표면형상이 크게 개선되어 확연히 매끄러워진 것을 볼 수 있다. 세 번 반복한 sample #3은 sample #2와는 큰 차이를 보이지는 않았다. Sample #1의 경우 SEM 사진에서도 볼 수 있듯이 Cu, Zn, Sn 금속층들이 약 400 nm 정도로 증착될 때 주상구조로 성장 발달하면서 표면의 요철이 심해진 것을 알 수 있다. 반면에 이를 두 번 세 번 나누어 200 nm 미만 두께로 성장하는 경우 하나의 금속층이 주상구조로 발달하기 전에 다른 금속층이 증착되면서 주상구조로 발달하는 것을 억제하기 때문에 상대적으로 매끄러운 표면을 형성하는 것으로 판단된다. Fig. 2는 sample #1, #2 그리고 #3의 XRD 분석결과이다. 세 가지 시편 모두 유사한 XRD 패턴을 보이고 있으나 각 층의 두께가 두껍고 주상구조로 잘 발달된 sample #1이 약간 명확한 결정 피크들을 보이고 있다. 각 금속층 중에서는 가장 두껍게 증착되고 윗 층에 형성된 Cu의 피크가 두드러지게 관찰되고 있다.

이와 같이 형성된 Cu/Sn/Zn/Cu 금속 다층막을 황화 열처리 공정을 통해 CZTS 박막으로 성장하였다. 먼저 CZTS 형성을 위한 최적의 조건을 알아보기 위해 황화

Fig. 1. SEM images of as-grown Cu/Sn/Zn/Cu films: (a) sample #1, (b) sample #2, and (c) sample #3.

Fig. 2. XRD patterns of as-grown Cu/Sn/Zn/Cu films (sample #1, #2, and #3).

열처리 시간에 따른 변화를 관찰하였다. Fig. 3은 sample #1을 1시간, 3시간 그리고 5시간 황화 열처리 하였을 때의 XRD 분석결과이다. 1시간의 경우 아주 약하지만 Cu 금속 피크가 관찰되고 CZTS의 kesterite 결정구조 피크가 잘 발달되지 않은 것을 볼 수 있다. 반면에 3시간의 경우 어떠한 금속층의 피크도 관찰되지 않고 보다 명확한 CZTS 피크들을 볼 수 있다. 특히 3시간과 5시간으로 반응시간을 증가시킨 경우 CZTS의 대표적인 결

Fig. 3. XRD patterns of as-grown Cu/Sn/Zn/Cu film (sample #1) and CZTS films sulfurized for 1, 3, and 5 hr. The inset shows the relative intensity of CZTS (112) to Mo peaks.

정면 (112)의 피크가 다른 피크들에 비해 강도가 상대적으로 크게 증가하는 것을 관찰할 수 있다. Fig. 3에 삽입된 그래프는 황화 열처리 시간에 따른 기판인 Mo 피크 대비 CZTS (112) 면의 피크의 상대적인 세기 변화를 보인 것이다. 1시간에 비해 3시간의 경우 (112) 피크 세기가 크게 증가하였으며 5시간으로 증가한 경우 피크 세기 증가가 둔화되는 경향을 보였다. 이루 미

Fig. 4. (a) cross-sectional and (b) planar surface SEM images of CZTS film (sample #1) sulfurized for 1 hr. (c) cross-sectional and (d) planar surface SEM images of CZTS film (sample #1) sulfurized for 3 hr. The triangle mark shows CZTS crystal growth.

Fig. 5. PL spectra of CZTS films (sample #1) sulfurized for 1, 3, and 5 hr.

Fig. 7. PL spectra of CZTS films (sample #1, #2, and #3) sulfurized for 3 hr.

Fig. 6. XRD patterns of CZTS films (sample #1, #2, and #3) sulfurized for 5 hr. The inset shows the relative intensity of CZTS (112) to Mo peaks.

루어 본 황화 열처리 조건에서는 CZTS 결정성만을 위해서는 5 시간이 가장 우수한 것으로 판단된다.

Fig. 4는 1 시간과 3 시간 황화 열처리를 통해 형성된 CZTS 박막의 단면과 표면 SEM 사진을 보이고 있다. 단면 SEM 사진으로부터 약 $2.6\ \mu\text{m}$ 두께로 CZTS 박막이 형성된 것을 관찰할 수 있다. 그러나 CZTS 박막과 Mo 금속층과의 계면 접촉상태가 매우 좋지 않은 것을 볼 수 있으며 이는 CZTS에서 광여기되어 운송될 정공의 흐름을 막게 되어 태양전지효율을 크게 저하시키기 때문에 향후 태양전지 효율제고를 위해 해결해야 할 과제로 인식된다. 표면 SEM 사진에서는 1 시간과 3 시간 황화 열처리 처리에 따른 CZTS 결정성장(Fig. 4(b)와 (d)에서 삼각형 표기) 차이를 보다 명확히 볼 수 있다. 이는 Fig. 3의 XRD 결과와도 잘 부합하는 결과로 생각된다.

Fig. 5는 황화 열처리 1시간, 3시간 그리고 5시간 처리된 sample #1의 PL 스펙트럼 결과이다. 세 가지 시편 모두 PL 피크의 위치는 $870\ \text{nm}$ ($1.425\ \text{eV}$)를 가지며 $700\text{--}1000\ \text{nm}$ 영역에서 폭 넓은 PL 특성을 보이고 있다. 이는 보고된 CZTS 밴드갭 에너지인 $1.4\text{--}1.6\ \text{eV}$ 와 잘 일치하는 결과이다. PL의 세기를 보면 5시간에서 가장 우수한 결과를 볼 수 있는데 이는 충분한 황화 열처리 반응 시간에 따라 Fig. 3에서 보인 것과 같이 CZTS 결정성장이 가장 잘 이루어진 결과로 판단된다.

Fig. 6은 sample #1, #2와 #3을 5시간 황화 열처리 처리한 후에 형성된 CZTS 박막들의 XRD 분석결과이다. 세 가지 시편 모두 잘 형성된 CZTS kesterite 결정구조 XRD 패턴을 보이고 있다. Fig. 6에 삽입된 그래프는 기판인 Mo 피크 대비 CZTS (112) 면의 피크의 상대적인 세기 변화를 보인 것이다. Sample #1과 #2의 경우 큰 차이를 볼 수 없지만 sample 3의 경우 (112) 피크의 상대 강도가 증가한 것으로 미루어 결정성이 보다 향상된 것으로 생각된다. 이는 비록 황화 열처리 시간이 5시간이라고 할지라도 Cu 및 Zn, Sn 각 금속층의 두께가 약 $130\ \text{nm}$ 정도로 얇게 적층된 경우가 CZTS 화합물을 형성하는데 보다 효과적으로 작용했기 때문으로 판단된다.

Fig. 7은 세 가지 시편의 3시간 황화 열처리 한 후의 PL 스펙트럼 결과이다. Sample #1의 경우 가장 낮은 PL 세기를 보였고 sample #2와 #3는 sample #1에 비해 크게 향상된 PL 세기를 보였다. 이는 각 금속층의 두께가 $200\ \text{nm}$ 미만인 경우 효과적인 상호확산에 의해 CZTS 형성에 유리했기 때문으로 생각된다. Sample #3의 PL 피크는 CZTS의 밴드갭 에너지와 잘 일치하는 $\sim 870\ \text{nm}$ 이고 $700\text{--}1000\ \text{nm}$ 영역에서 PL 특성을 보이고 있다. 5시간 황화 열처리한 경우 PL 결과는 여기에서 보여주지

는 않았지만 sample #1의 PL 강도도 크게 향상되어 시편간의 큰 차이를 관찰할 수 없었다. 그러나 적층방법 차이에 의한 CZTS 특성의 차이는 실제 CdS/CZTS p-n 접합구조를 형성하고 태양전지특성에서 더 크게 나타날 수 있을 것으로 기대하고 있으며 향후 이에 대한 후속 연구가 잇따를 것이다.

4. 결 론

본 연구에서는 스퍼터링법으로 두께 1.6 μm 의 Cu/Sn/Zn/Cu 다층 금속막을 Mo/SiO₂/Si 기판 위에 증착하고 황화 열처리 공정을 통해 2.6 μm 두께의 CZTS 박막을 형성하였다. 특히 Cu/Sn/Zn/Cu의 다층 금속박막 적층방법이 표면형상 및 황화 열처리를 통한 CZTS 형성에도 영향을 미친다는 것을 보였다. Cu/Sn/Zn/Cu 순으로 한 번의 사이클로 증착하여 금속층을 형성하는 경우 주상구조로 성장 발달하여 요철이 심한 거친 표면을 보였다. 반면에 이를 각 금속층의 두께가 200 nm 이하가 되도록 하여 Cu/Sn/Zn/Cu 세트를 두 번과 세 번 반복 사이클로 증착한 경우 금속층이 주상구조로 발달하는 것을 억제하여 치밀하면서 고른 표면을 보였다. 이러한 금속층을 500 °C에서 H₂S(0.1 %) 가스 분위기에서 5시간 열처리 한 경우 세 번의 사이클로 형성된 sample #3가 가장 우수한 CZTS kesterite 결정구조로 형성됨을 확인하였다. 형성된 CZTS 박막은 또한 우수한 PL 특성을 보였다. PL 스펙트럼 피크 위치는 870 nm (1.425 eV)를 가지며 700-1000 nm 영역에서 폭 넓은 PL 특성을 보였다.

감사의 글

본 논문은 2011년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(No. 2011-0009878).

References

1. S. Ahmed, K. B. Reuter, O. Gunawan, L. Guo, L. T. Romankiw, H. Deligianni, *Adv. Energy Mater.*, **2**, 253-259 (2012).
2. B. Shin, O. Gunawan, Y. Zhu, N. A. Bojarczuk, S. J. Chey, S. Guha, *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, **21**, 72-76 (2013).
3. J. Han, S. W. Shin, M. G. Gang, J. H. Kim, J. Y. Lee, *Nanotechnology*, **24**, 095706 (2013).
4. K. Jimbo, R. Kimura, T. Kamimura, S. Yamada, W. S. Maw, H. Araki, K. Oishi, H. Katagiri, *Thin Solid Films*, **515**, 5997-5999 (2007).
5. F. Liu, K. Zhang, Y. g. Lai, J. Li, Z. Zhang, Y. Liu, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **13**, H379 (2010).
6. H. Katagiri, K. Jimbo, K. Moriya, K. Tsuchida, 3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, p.2874-2879, Osaka, Japan (2003).
7. A. V. Moholkar, S. S. Shinde, A. R. Babar, K. U. Sim, Y. B. Kwon, K. Y. Rajpure, P. S. Patil, C. H. Bhosale, J. H. Kim, *Sol. Energy*, **85**, 1354-1363 (2011).
8. A. Wangperawong, J. S. King, S. M. Herron, B. P. Tran, K. Pangan-Okimoto, S. F. Bent, 35th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, p.001986-001989, Honolulu, Hawaii, USA (2010).
9. I. Repins, M. Contreras, M. Romero, Y. Yan, W. Metzger, J. Li, S. Johnston, B. Egaas, C. Dehart, J. Scharf, 33rd IEEE Photovoltaic Specialists Conference, p.1-6, San Diego, California, USA (2008).
10. G. S. Chen, J. C. Yang, Y. C. Chan, L. C. Yang, W. Huang, *Sol. Energy Mater. & Sol. Cells*, **93**, 1351-1355 (2009).
11. Y. B. He, A. Krost, J. Blasing, W. Kriegseis, A. Polity, B. K. Meyer, C. Kieselowski, *Thin Solid Films*, **451**, 229-232 (2004).
12. C. S. Ferekides, D. Marinskiy, V. Viswanathan, B. Tetali, V. Palekis, P. Selvaraj, D.L. Morel, *Thin Solid Films* **361-362**, 520-526 (2000).
13. H. Ohyama, T. Aramoto, A. Kumazawa, et al., 26th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, p.343-346, Anaheim, California, USA (1997).