

## 조성비에 따른 CuInS<sub>2</sub> 박막의 특성변화에 관한 연구

**양현훈\***, 김영준\*, 정운조\*, 소순열\*, 이진\*, 정해덕\*, 박계춘\*, 최용성\*\*, 이경섭\*\*  
 목포대학교\*, 동신대학교 \*\*

### A Study on Properties of CuInS<sub>2</sub> thin films by composition ratio

HyeonHun Yang, YoungJun Kim, WoonJo Jeong, SoonYoul So, Jin Lee, HaeDeok Chung, GyeChoon Park,  
 YongSung Choi, GyungSup Lee  
 Mokpo University, Dongshin University

**Abstract**

CuInS<sub>2</sub> thin films were fabricated by sulfurization of Cu/In Stacked elemental layer deposited onto glass substrates by vacuum annealing at various temperatures. And structural and electrical properties were measured in order to certify optimum conditions for growth of the ternary compound semiconductor CuInS<sub>2</sub> thin films by composition ratio.

Physical properties of the thin film were investigated at various fabrication conditions; substrate temperature, annealing temperature and annealing time by XRD, FE-SEM and hall measurement system. CuInS<sub>2</sub> thin film was well made at the heat treatment 200[°C] of SLG/Cu/In/S stacked elemental layer .

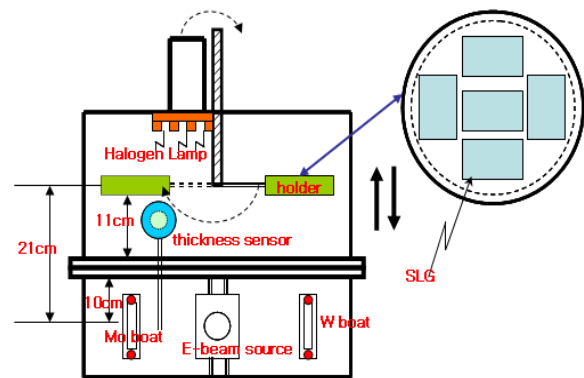
### 1. 서 론

I-III-VI<sub>2</sub> 화합물 반도체는 sphalerite II-VI족 화합물 반도체에서 금속원자 대신 같은 수의 I,III족 금속원자가 규칙적으로 배치된 quasi-cubic (c/a≈2) tetragonal chalcopyrite 구조를 갖고 있으며, 그 성질이 II-VI족 반도체와 유사하다. I-III-VI<sub>2</sub> 화합물 반도체는 1953년 Hahn 등에 의하여 처음으로 합성되었으며, 1954년 Goodman 등에 의하여 반도체로서의 이용 가능성이 제시되었다. 대부분 chalcopyrite 화합물은 녹는 온도 이하에 두 곳의 상변이점을 갖고 있을 뿐만 아니라 압축왜곡(c/2a < 1)이나 신장왜곡(c/2a > 1)이 있어 양질의 결정성장이 어렵다. 이 때문에 그동안 연구가 등한시 되어 오다가 최근에 상 (phase) 관계에 대한 연구의 진전과 결정성장 방법의 발전 등으로 많은 연구가 진행되고 있다. I-III-VI<sub>2</sub> 화합물중에서도 CuInS<sub>2</sub>는 밴드갭이 1.50[eV]로서 태양광 스펙트럼과 동일접합일때 이론효율이 27~32[%]로 발표 되고, Se보다 풍부한 원료인 S원소의 함유성분도 달리함으로써 n형 또는 p형 반도체의 제작이 용이하며, CuInSe<sub>2</sub>와 함께 직렬(tandem)구조 태양전지로도 개발이 검토되고 있으나 현재까지 CuInSe<sub>2</sub>에 비해 거의 연구가 진행되어 있지 않은 상태이다. 따라서 본 연구에서는 CuInS<sub>2</sub> 박막이 각 원소의 조성 비율에 따라 전도성(n형,p형)이 크게 변한다고 알려져 있어 확실한 n형 또는 p형 CuInS<sub>2</sub>를 얻고자 하며, Cu/In 조성비율에 따라 저항률 변화도 분석하고 기판온도, 열처리조건등 여러 가지 증착인자에 따른 구조적, 전기적 특성 측정과 분석을 통하여 제작의 최적 공정변수를 얻고자 하였다.

### 2. 실 험

본 실험에서는 CuInS<sub>2</sub>박막의 제조에서 Cu, In, S(Aldrich

Chem. Co., 99.99[%]이상, Powder) 3원 물질이 화학량론적 조성비를 갖도록 하기위하여 각 구성원소의 원자비(atom%)에 따른 정량으로 양을 맞추고 그림. 1에 보인바와 같은 진공증착기(KV-660, 10<sup>-7</sup> [Torr])를 사용하여 증착한 다, 진공전기로 이용하여 열처리하므로써 CuInS<sub>2</sub> 박막을 만들었다. 또한 보다 치밀한 막을 얻고자 Sputtering System을 사용하여 3층막을 얻은 후 열처리도 하여 CuInS<sub>2</sub> 박막을 얻고 구조적 및 전기적 특성을 분석하였다.



〈그림 1〉 진공증착기. (KV-660, 10<sup>-7</sup>[torr])

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 CuInS<sub>2</sub>박막의 구조적 특성

연구에 사용된 Evaporation 시스템의 저진공은 로타리 펌프, 고진공은 Diffusion pump를 사용하여 초기 진공도가 약 2×10<sup>-6</sup>[Torr]까지 도달되며, S의 박막 형성용으로 사용되었다. Evaporation은 보통 10<sup>-2</sup>[Torr]정도의 증기압이 요구되며, 이를 얻기 위해서는 1000~2000[°C]의 온도가 필요하다.

더불어 Cu, In, S을 순차적으로 증착하여 Sulfurization하는 방법과 Cu, In만 순차적으로 증착하고 Sulfurization하는 방법의 두 가지를 사용하여 single-phase CuInS<sub>2</sub> 박막을 제조하였다.

Cu와 In 그리고 S의 비율에 따라서 여러 가지 형태를 나타내고 있으며, 이에 대한 EDX 분석결과를 표 1에 나타내었으며, Cu/In 비율은 0.47~1.48, S/(Cu+In) 비율은 0.10~0.84의 분포를 보였다. 그림 2에서 CuInS<sub>2</sub> 박막의 미세구조는 Cu와 In 그리고 S의 성분비에 밀접하게 관계되는데, 박막 중의 S의 함량이 비슷할 때 Cu의 함량이 많으면 침상 구조를 많이 보이다가, 상대적으로 In의 함량이 늘어날수록 침상 구조는 사라지는 현상을 나타

났다.

〈표 1〉 성분비에 따른 EDX 분석 결과.

No.	Cu : In : S [atom%]	Cu/In	S/(Cu+In)
(a)	31.23 : 23.20 : 45.57	~ 1.35	~ 0.84
(b)	24.87 : 30.45 : 44.68	~ 0.82	~ 0.81
(c)	43.57 : 29.39 : 27.04	~ 1.48	~ 0.37
(d)	29.16 : 62.04 : 8.80	~ 0.47	~ 0.10

또한 Cu와 In의 함량에 비해 S의 함량이 과도하게 부족할 때는 결정립이 둥근 형상으로 나타나고 있다. 열처리 시간이 길어질수록 표면 형상은 Cu 과잉이었을 때의 형태인 침상구조가 두드러지게 나타나고 있으며, EDX 분석결과 표 2에서도 Cu에 비해 In의 함량이 점차 줄어드는 경향을 보이고 있다. 이는 Cu에 비해 In의 용점과 비점이 현저히 낮은 데에 그 원인이 있으며, S의 함량이 비슷한 것은 밀폐된 석영관 내에서 S 분위기를 지속적으로 유지했기 때문이라 생각된다.

〈표 2〉 열처리 시간에 따른 EDX 분석 결과.

No.	Cu : In : S [atom%]	Cu/In	S/(Cu+In)
(a)	24.87 : 30.45 : 44.68	~ 0.82	~ 0.81
(b)	31.23 : 23.20 : 45.57	~ 1.35	~ 0.84
(c)	34.43 : 22.17 : 43.40	~ 1.55	~ 0.77
(d)	36.81 : 20.51 : 42.68	~ 1.79	~ 0.75

CuInS<sub>2</sub> 박막을 200[°C]에서 30분부터 2시간 30분까지 Sulfurization한 경우의 XRD 분석결과에서 CuInS<sub>2</sub>, In<sub>5</sub>S<sub>4</sub>, Cu<sub>16</sub>In<sub>9</sub>, In<sub>5</sub>S<sub>4</sub> 등이 혼재하여 나타나고 있으며, 이들 2원상들이 CuInS<sub>2</sub> 박막의 전기적 및 광학적 특성에 미치는 영향을 살펴보기 위하여 Hall 측정과 UV/VIS Spectrophotometer를 사용한 광학적 측정을 하였다.

또한 200[°C] 이상의 열처리 온도에서는 심한 박리 현상이 나타나서 측정 및 결과 분석을 하지 않았다.

### 3.2 CuInS<sub>2</sub>박막의 전기적 특성

화학양론적 조성에 근접하고 있는 박막들은 Cu/In을 Thermal Evaporation법으로 증착하고, S 분위기를 200[°C]로 Sulfurization한 경우이므로 이들 중 대표적인 박막들에 대하여 Hall effect 측정을 하여 표 3에 나타내었다. 표에서 보듯이 p-type과 n-type의 CuInS<sub>2</sub>이 교대로 나타나고 있다. 그 원인을 분석하기 위해 Stoichiometry에서 벗어나는 오차 정도를 잘 표현하는 ΔS 값을 구해 보았다.

( $\Delta y = \{2S/(Cu+3In) - 1\}$ ) 값이 (+)이면 p-type이고 (-)이면 n-type으로 알려져 있는데, 약간의 오차가 발견되기는 하지만 대체적으로 잘 일치하고 있음을 알 수 있다. 그러므로 각 원소의 성분비를 적절히 조절하면 p-type 혹은 n-type을 인위적으로 얻을 수 있음을 알 수 있다. 본 연구에서는 n-type의 CuInS<sub>2</sub>을 얻는 것이 목적인데, 이 경우에는 캐리어 농도는 약  $10^{17} \sim 10^{18} [cm^{-3}]$  정도로 적절하나 이동도는 약  $30 \sim 300 [cm^2/V \cdot s]$ 로서 변동 폭이 크게 나타났다. 일반적으로 태양전지의 n-type층으로서 사용되기 위해서는 캐리어 농도와 이동도의 값은  $10^{17} \sim 10^{18} [cm^{-3}]$ ,  $100 \sim 300 [cm^2/V \cdot s]$  범위 안에 속하면 되므로 제조된

박막을 사용하는 데는 큰 무리가 없을 것으로 사료된다.

〈표 3〉 CuInS<sub>2</sub>의 성분비와 전기적 특성과의 관계.

Sample No.	(ΔS)	type	Carrier concentration [cm <sup>-3</sup> ]	mobility [cm <sup>2</sup> /V·s]	Resistivity [Ω·cm]
CIS2-8h200	-0.132	p	$7.7470 \times 10^{20}$	2.22580	$3.62 \times 10^{-3}$
CIS2-6h200	-0.112	n	$4.2139 \times 10^{17}$	26.65097	$4.65 \times 10^{-1}$
CIS2-5h200	+0.018	p	$2.5656 \times 10^{18}$	461.28653	$3.40 \times 10^{-2}$
CIS2-3h200	-0.193	n	$2.1170 \times 10^{19}$	34.09999	$1.95 \times 10^{-2}$
CIS2-3h200-3	-0.231	n	$9.1056 \times 10^{17}$	312.50208	$2.36 \times 10^{-2}$
CIS2-3h200-1	-0.096	n	$4.9813 \times 10^{18}$	7.49163	$1.66 \times 10^{-1}$
CIS2-3h200-2	-0.140	n	$4.9813 \times 10^{18}$	7.88583	$1.59 \times 10^{-1}$

## 4. 결 론

본 연구에서는 Sputtering법과 Thermal Evaporation법을 이용하여 유리기판 위에 기판온도와 열처리 온도 및 성분비를 변화시켜 CuInS<sub>2</sub> 박막을 성장시키고 이들의 특성을 조사하였으며, 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

(1) Cu(2400 Å), In(5500 Å), S(7500 Å)의 각 증착률을 컨트롤하여 Cu : In : S = 1 : 1 : 2 조성비의 CuInS<sub>2</sub> 박막을 얻을 수 있는 공정조건을 확립하였다.

(2) CuInS<sub>2</sub>은 본질적으로 p-type의 박막이 쉽게 얻어지고, n-type은 구현하기가 어렵다고 알려져 있지만, 본 연구에서는 n-type CuInS<sub>2</sub> 박막을 구현할 수 있었다.

(3) 열처리 온도 200[°C] 부근에서 얻어진 CuInS<sub>2</sub> 박막의 캐리어 농도, 홀 이동도와 저항률은 각각  $10^{17} \sim 10^{18} [cm^{-3}]$ ,  $30 \sim 300 [cm^2/V \cdot s]$  및  $10^{-1} \sim 10^{-2} [\Omega \cdot cm]$  이었다.

## [참 고 문 헌]

- [1] F.O.Adurođija, M.J.Carter, R.Hil, "Synthesis and Characterization of Ternary CuInS<sub>2</sub> Nanorods via a Hydrothermal Route", Solar Energy Materials & Solar Cells, Vol.40, 1996, pp.359-369.
- [2] Y.yamamoto, T.Yamaguchi, T.Tanaka, N.Tanagashi, A.Yoshida, "Characterization of CuInS<sub>2</sub> films prepared by sputtering from binary compounds", Solar Energy and Solar Cells, Vol.49, 1997, pp.399-405.
- [3] R.Scheer, M.Alt, I.Luck, H.J.Liwerenz, "Electrical properties of coevaporated CuInS<sub>2</sub> thin films", Solar Energy Materials & Solar Cells, Vol.49, 1997, pp.423-430.
- [4] K. Kondo, S. Nakamura, H. Sano, H. Hirasawa, K. Sato, "Growth of CuInS<sub>2</sub> films by rf ion plating and their characterization", Solar Energy Materials & Solar Cells, Vol.49, 1997, pp.327-335.
- [5] T.Nakabayashi, T.Miyazawa, Y.Hashimoto, K.Ito, "Over 10% efficient CuInS<sub>2</sub> solar cell by sulfurization", Solar Energy Materials & Solar Cells, Vol.149, 1997, pp.375-381.