

논문 94-3-1-11

CuInS₂ 박막의 구조 및 전기적 특성

김성구*, 박계춘*, 류용택**

Structural and Electrical Properties of CuInS₂ Thin Films

Seong Ku Kim, Gye Choon Park, and Yong Tek Yoo

요 약

Single-phase CuInS₂ 박막을 제작하고 열처리에 따른 특성을 분석하였다. 박막제작은 S, In 및 Cu를 차례로 적층시킨 다음 질소분위기에서 열처리를 하여 Chalcopyrite 구조인 CuInS₂ 박막으로 전환시켰다. 제작된 박막은 p-형이었고 저항률은 0.03~0.007Ωcm였으며, Hall 이동도는 0.07~0.1cm²V⁻¹S⁻¹ 그리고 Hall 농도는 10²⁰⁻²¹cm⁻³이었다.

Abstract

Single-phase CuInS₂ thin film were prepared by E-beam deposition and the effects of its annealing were investigated. The S/In/Cu was stacked from S, In and Cu by EBE method and then, In the nitrogen atmosphere, the stacked layer were annealed to convert chalcopyrite CuInS₂ thin films. and that result we obtained p-type Chalcopyrite CuInS₂ thin films, Its resistivity was 0.03~0.007Ωcm, Hall mobility was 0.07~0.1cm²V⁻¹S⁻¹ and Hall concentration was 10²⁰⁻²¹cm⁻³, respectively.

I. 서 론

현재 지상용 태양전지를 제작하는데 있어서 실리콘 태양전지에 경쟁할 만한 경제성과 고효율특성을 갖는 새로운 광전변환소자용 물질을 찾는데 연구가 집중되고 있으며 I-III-VI₂ 화합물이 이러한 목적에 적합한 것으로 보고된 이후 이에 대한 많은 연구가 있어 왔다.^[1-10]

I-III-VI₂ 화합물 반도체 중 CuInS₂의 구성원소는 지구상에서 가장 풍부한 물질에 속하며 쉽게 요구되는 순도를 얻을 수 있고 n- 및 p-형으로 제작이 가능하여 동종 및 이종접합을 쉽게 만들 수 있다. 특히 band gap이 1.55eV인 직접천이형이어서 광전변환에 최적조건으로 이로 제작한 태양전지는 27~32% 광전 효율을 나타내리라 예견되고 있다.^[2]

CuInS₂ 제작방법에는 Flash Evaporation,^[3] Double-source Evaporation,^[4] Three-source Evaporation,^[5] Sputtering^[6,7] 등이 있다. Kazmerski *et al.*는 single-source 증착법으로는 양질의 single-phase CuInS₂ 박막을 생산하기가 어렵다고 보고하였고,^[8] Hwang *et al.*^[7]은 RF Sputtering로 CuIn layer를 증착한다음 H₂S 개스로 sulphurization하는 방법으로 single-phase CuInS₂ 박막을 제작하고 특성에 관해서 연구한 바 있으나 이와같은 공정으로 CuInS₂ 박막을 제작할 경우, Copper는 Indium과 반응하기 보다는 Sulphur와 매우 빠르게 반응하여 CuInS₂ 형성을 방해하게 된다. 따라서 증착을 S/In/Cu로 하고 열처리하여 CuInS₂를 형성하게 되면 In이 Cu를 덮어서 CuS형성을 차단하게 되고 CuInS₂ 형성이 증진되는 장점이 있다.^[9]

본 논문에서는 이러한 공정을 보완하여 glass/S/In/Cu구조의 소자를 Electron-beam 증착법으로 제작하였다. 그리고 Sulphurization 개스인 H₂S를 이용하지 않고 증착된 적층막을 석영관 속에서 열처리하여 CuInS₂ 박막을 제작한 다음 박막의 구조적, 전기적특성을 연구하였다.

* 正會員 : 全南大學校 電氣工學科
(Dept. of Elec. Eng. Chonnam Nat'l Univ.)

** 正會員 : 全南大學校 電子工學科
(Dept. of Electronics Chonnam Nat'l Univ.)
<접수일자 : 1993년 10월 6일>

II. 실험 및 측정

기판온도 70°C 유지하면서 S를 E-Beam 증착법으로 증착하고 연속해서 In과 Cu를 적층하여 glass/S/In/Cu 소자를 제작하였다. 박막제작시 초기진공도는 5×10^{-6} torr 였으며 증착에 사용한 Cu, In, S의 순도는 4N이상 이었고 각 원소를 화학적 당량비로 계산하여 정량화하였다. 증착시 증착률은 S, In, Cu 모두 25~35 Å/S 였으며 특별히 Cu 증착률이 낮은 경우에 기판에 잘 붙지 않아서 적층된 박막표면은 아주 얇은 구리색을 띠었고 증착률이 높은 경우에는 짙은 구리색을 띠었다.

E-beam 증착시 비교적 양질의 박막은 기판온도 70°C에서 얻어졌고, 각 원소 증착후 열처리공정은 S/In/Cu 적층을 석영관상로 hot-zone에 놓고 질소 분위기 속에서 열처리온도를 200~700°C 범위에서 100°C 간격으로 변화시켜 가면서 각각 30분씩 실시하였다.

본 실험에서 제작한 시편의 저항률은 vander pauw method로 측정하였으며, 오염성 접촉은 인듐으로 형성하였고 전도형은 hot-probe method로 확인하였다. 제작된 박막의 구조적특성은 X-선 회절분석으로, 박막표면의 성분분석은 Energy Dispersive Spectroscopy(EDS)로, 표면형상은 SEM으로, 그리고 결정립 크기는 X-선회절 분석으로부터 계산하였다.

III. 결과 및 고찰

1. X-선 회절 분석

X-선 회절분석 결과를 그림 1과 2에 각각 나타내었다. 그림 1은 Cu K α ($\lambda=1.542$ Å)에 대해서 이론적으로 계산한 것이며,^[10] 그림 2는 열처리온도를 변화시키

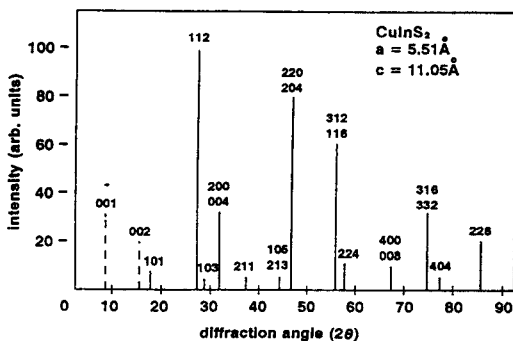


그림 1. 계산된 CuInS₂의 X-선 회절분석도
Fig. 1. Calculated X-ray patterns for CuInS₂.

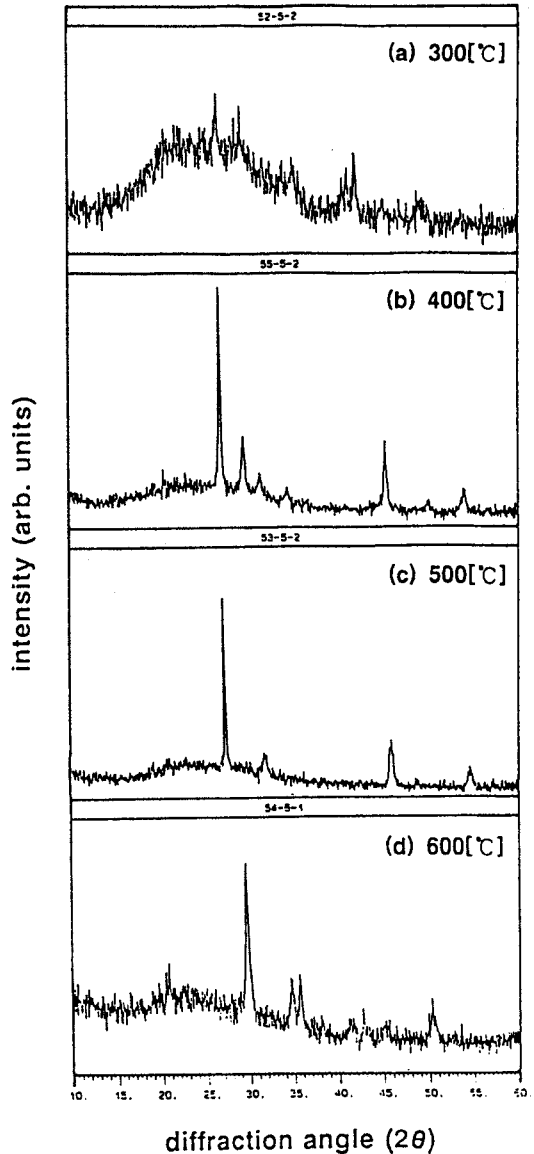


그림 2. 열처리온도에 따른 X-선 회절분석도
Fig. 2. X-ray diffraction patterns at various annealing temperature.

면서 제작한 박막의 X-선 분석결과이다. 회절강도는 박막의 두께에 따라 변화될 수 있기 때문에 두께가 1.5 μm 인 시편을 사용하였다.

적층된 박막에 열처리온도를 달리하여 X-선 회절분석한 결과, 열처리를 300°C로 할 경우에, 비정질에서 CuInS₂ 상이 서서히 성장하기 시작하였으나, CuInS₂, Cu₂S, InS 상들이 혼합되어 있는 다상이었고 광학현미경으로 표면을 관찰해 보면 얼은 구리색을 보인 반면에 유리바닥색같은 매우 불균일하여 이 열처리온도

에서는 S가 박막표면까지 완전확산이 되지 않는 것으로 생각된다.

400°C와 500°C에서는 각 원소들 사이에 반응이 균일하게 일어나 단상 CuInS₂ 박막이 잘 성장되었다. 열처리온도 500°C에서는 X-선 회절강도가 다른온도에 비해 증가하였으며 단상의 X-선회절의 최대반치폭 즉 F.W.H.M.(full angle line width at half maximum intensity) 또한 감소하였다. 광학현미경으로 표면관찰해보았을때 박막표면과 뒷면은 완전히 한색같은 질은 밤색을 띠었다.

열처리온도를 600°C로 할 경우 27° 근방의 CuInS₂상은 사라지고 반면에 30° 근방의 InS가 크게 성장하여 다시 다상으로 성장하는 경향을 나타내었다. 그 이유는 고온열처리를 하게되면 각 원소가 균일확산을 하여 단상 CuInS₂ 성장하기도 전에 Cu가 재증발(re-evaporation)된 것으로 생각된다.

표 1. 계산치와 실험치에 따른 X-선 회절분석
(a) 55-5-2 (b) 53-5-2 (c) ref. 7

Table 1. Calculated and Experimental X-ray diffraction data

calculated values(#)				observed 2θ values & deviation(Δ2θ)					
d(Å)	2θ(°)	hkl	relative intensity	(a)		(b)		(c)	
				2θ	Δ2θ	2θ	Δ2θ	2θ	Δ2θ
10.6	8.34	001!	30	*	*	*	*	*	*
5.56	15.94	002!	20	*	*	*	*	*	*
4.87	18.20	101	10	*	*	*	*	*	*
3.16	28.24	112	100	27.5	-0.74	27.75	-0.74	27.8	-0.24
3.04	29.38	103	5	30.3	+0.92	*	*	*	*
2.74	32.68	200,004	30	32.0	-0.68	32.1	-0.58	32.5	-0.18
2.39	37.64	211	5	*	*	*	*	*	*
2.04	44.42	213,105	5	*	*	*	*	*	*
1.94	46.84	220,204	80	45.95	-0.89	46.25	-0.59	46.5	-0.34
1.66	55.36	312,116	60	54.8	-0.56	54.7	-0.66	55.0	-0.36
1.591	57.98	224	10	*	*	*	*	*	*
1.370	68.5	400,008	10	*	*	*	*	*	*
1.266	75.04	316,332	30	*	*	*	*	*	*
1.128	86.24	228	20	*	*	*	*	*	*

Cu Kα radiation, λ=1.542 Å
* not observed due to low intensity
this table was adopted from ref.7

이 결과로 보아 열처리온도 400~500°C가 가장 적절할 것으로 생각되며 열처리시간을 좀더 연장하면 더 좋은 결과가 나오리라 생각된다. 본 실험에서 얻은 결과는 다음과 같다; (1) N₂ 개스에서 열처리시 온도

를 300°C 이상일때 단상 CuInS₂가 성장하는 것으로 보아 S/In/Cu 적층이 단상 CuInS₂ 박막으로 성장하는 저온부 임계온도는 대략 T>300°C로 생각되고, (2) 600°C 이상 고온으로 열처리하면 2차상이 나타나 고온부 임계 열처리온도는 T<600°C로 생각된다.

계산된 값으로부터 X-선 회절강도의 위치편차는 약 -0.56~+0.92정도였고 Table 1에 나타내었으며 유사한 문과 비교하였다.^[7] 이런 결과는 일반적으로 박막형태에서 찾아볼 수 있으며 편차원인에 대한 분석은 계속 진행중이다.

2. 미세 결정립 크기

표 2에 미세 결정립 크기를 지금까지 보고된 논문과 비교하였다. 결정립 크기 d는 λ/Dcosθ로부터 계산할 수 있다. 여기서 θ는 bragg 각도이고, D는 최대강도의 반이되는 곳에서 측정된 회절선의 최대반치폭이며, λ는 X-선 파장이다. 미세 결정립 크기는 500 Å이 가장 큰 값을 나타내었다.

표 2. 미세 Grain 크기 비교

Table 2. Small Grain size Comparison

년도	이름	제작방법	구조	Small Grain Size
1975	Kazmerski	Evaporation	glass/CIS NaCl/CIS	300Å 1500Å
1979	Steven	Sputtering	glass/CIS	500~1000Å
1980	Hwang	Sputtering	glass/CIS glass/CIS+S	400Å 900Å
	in this paper	E-beam	glass/CIS	500Å

3. Scanning Electron Microscoph

SEM 사진은 표면형상을 연구하는데 편리하며 EDS는 박막표면의 성분을 분석하는데 유용하다. 그림 3, 4에서 제작된 박막 표면을 분석하였다. 일반적으로 박막이 이상적인 화학적조성비에서 벗어나게 되면 박막표면은 매우 불균일하게 표면으로부터 돌출된 구형의 침상결정체로 직경이 큰 0.5~1 μm 범위의 수 많은 입자들이 박막표면에 분포하게 된다. 그림 3(a)는 In이 과잉된 박막이며 반면에 그림 3(b)는 Cu가 과잉된 표면 형상이다.

그림 4는 EDS 표면 분석결과 각 성분이 근사적으로 화학양론적 조성인 박막의 표면사진을 나타내었다. 그림 (c), (d)는 그림 (a), (b)를 더욱 자세히 관찰하기

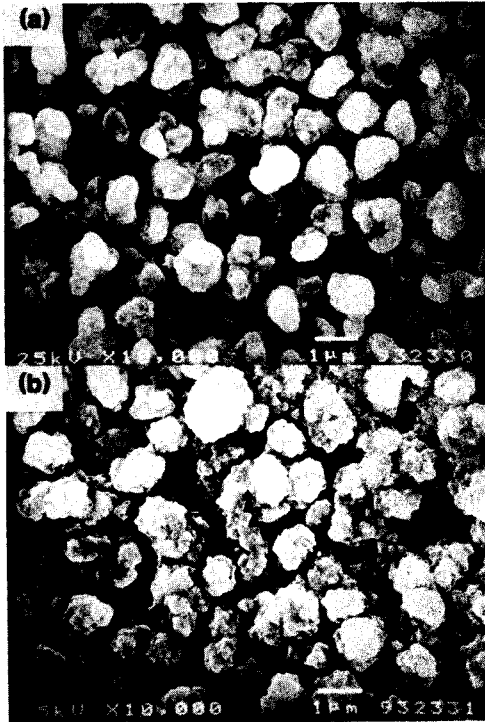


그림 3. SEM 사진
 Fig. 3. Scanning Electron Microscop.
 (a) indium-rich film (52-5-2)
 (b) copper-rich film (54-5-2)

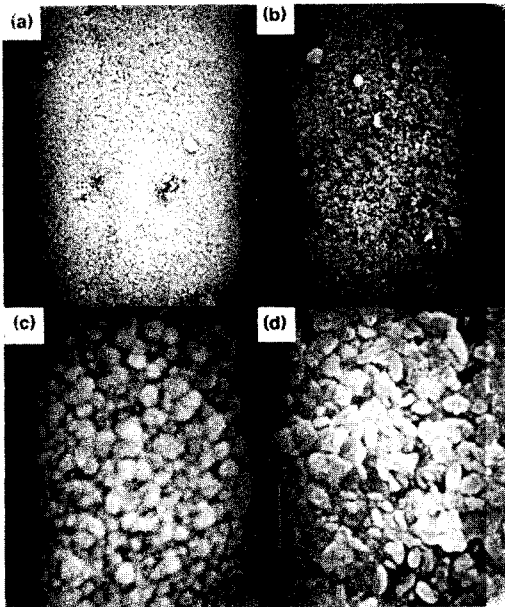


그림 4. Cu-to-In ratio가 1인 박막의 SEM 사진
 Fig. 4. Scanning Electron Microscop of films with a copper-to-indium ratio close to unity.
 (a), (c) 53-5-2 (b), (d) 55-5-2

위해서 각각 고배율($\times 50,000$)로 확대한 형상이다. 입자크기는 화학적 조성에서 벗어난 박막과 비교했을때 침상결정체는 대단히 많이 감소하였고 표면의 평균 결정립 크기는 $0.2 \mu\text{m}$ 였다.^(11,12)

4. 전기적 특성

표 3. 전기적 특성 비교

Table 3. Comparison of electrical properties

년도	이름	Resistivity Ωcm	Mobility $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{S}^{-1}$	Concentration cm^{-3}	n, p
1971	Tell	5	15	10^{17}	p
1975	Kazmerski	0.1~800	0.2~8.3	10^{13-16}	p
1979	Steven	0.1~500	0.1~1.0	10^{15}	p
1980	Hwang	0.1~10 (as-deposited) $\ll 0.1\sim 10$ (sulphur added)			
1989	Wu	0.01~10	0.0025~1.424	10^{17-20}	p
		0.01~10	0.032~21.84	10^{16-19}	n
	in this paper	0.03~0.007	0.07~0.1	10^{20-21}	p

* not reported

본 논문에서 제작한 박막 중 근사적으로 화학양론적 조성인 샘플 53-5-2와 55-5-2 계열의 전기적특성을 조사한 결과 저항률은 $10^{-1}\sim 10^{-2} \Omega\text{cm}$ 였고, 이 분석결과를 다른 논문에서 보고된 것과 비교하여 표3에 나타내었다. 제작된 시편은 p-형 이었고, 농도가 $10^{20-21} \text{cm}^{-3}$ 로 높은 반면에 이동도가 작은 특성을 나타냈으며 현재 이동도를 개선시키기 위한 연구가 진행 중이다.

IV. 결론

S, In, Cu 각 원소를 차례로 적층하고 열처리하는 공정으로 재현성 있는 Chalcopyrite 구조인 단상 CuInS₂ 박막을 제작하였고 다음과 같은 결론을 내렸다.

- (1) 열처리시 적층된 박막이 단상 CuInS₂ 로 전환되는 저온부 임계온도는 $300 \text{ }^\circ\text{C}$ 였으며 고온부 임계온도는 $600 \text{ }^\circ\text{C}$ 였다.
- (2) EDS 분석결과로부터 화학양론적 조성인 CuInS₂ 박막의 표면은 매우 균일한 표면형상이었고 화학양론적조성에서 벗어난 박막은 $0.5\sim 1 \mu\text{m}$ 의 입자

들이 무질서한 입자배열을 나타내었다.

- (4) Vander pauw method로 측정된 저항률은 약 $2.97 \times 10^{-2} \Omega\text{cm}$ 였으며, 캐리어 농도는 대단히 높은 반면에 이동도는 매우작은 특성을 나타내었다.
- (5) 열처리온도 변화는 박막의 화학조성 뿐만 아니라 성장 방향을 변화시킬 수 있었으며, 열처리된 박막은 p-형이었고 미세 결정립크기는 500Å 이하였다.

참 고 문 헌

- [1] J. J. M. Bisma, L. J. Giling, and J. Bloem, J. Cryst. Growth, 50, 429, 1980.
- [2] J. M. Meese, J. C. Manthuruthil, and D. R. Locker, Bull. Am. Phys. Soc. 20, 696, 1975.
- [3] H. L. Hwang, C. C. Tu, J. S. Maa, C. Y. Sun, Solar Energy Marterials 2, 433-446, 1980.
- [4] L. L. Kazmerski, M. S. Ayyagari, and G. A. Sanborn, J. Appl. Phys., 46, 4865, 1975.
- [5] Y. C. Wu, H. Y. Lin, C. Y. Sun, M. H. Yang, H. L. Hwang, Thin Solid Films, 168, 113-122, 1989.
- [6] S. P. Grindle. C. W. Smith and S. D. Mittleman. Appl. Phys. Lett., 35, 24, 1979.
- [7] H. L. Hwang, C. L. Cheng, L. M. Liu, Y. C. liu, and C. Y. Sun, Thin Solid Films, 67, 83, 1980.
- [8] L. L. Kazmerski, M. S. Ayyargari, G. A. Sanborn, R. R. White, and A. J. Merrill, Thin Solid Films, 41, 35, 1977.
- [9] J. J. M. Bisma, H. A. Van Der Linden, Thin Solid Films, 97, 237-243, 1982.
- [10] Gray Hodes, Tina Engelhard, and David Cahen, Thin Solid Films, 128, 93-106, 1985.
- [11] H. Neumann, W. Horig, B. Schumann, G. Kuhn, V. Savelev, and J. Lagzdonis, Thin Solid Films, 79, 167, 1981.
- [12] L. L. Kazmerski and G. A. Sanborn, J. Appl. Phys., 48, 317, 1977.
- [13] Y. Mirovsky, D. C. Cahen, G. Hodes, R. Tenne, and W. Giriat, Sol. Energy Mater., 4, 169, 1981.
- [14] J. J. Loferski, J.Appl.Phys., 27, 777, 1956.
- [15] H. L. Hwang. B. H. Tseng, C. Y. Sun, and J. J. Loferski. Sol. Energy Mater., 4, 67, 1980.
- [16] M. Gorska, R. Beaulieu, J. J. Loferski, and B. Rossler, Sol. Energy Mater., 1, 313, 1979.

著 者 紹 介



김 성 구

1966년 1월 10일생. 1989년 조선대학교 공대 전자공학과 졸업(학사). 1992년 전남대학교 대학원 전자공학과 졸업(석사). 현재 전남대학교 대학원 전기공학과 박사과정.



류 용 택

1933년 8월 19일생. 1957년 전남대학교 물리학과 졸업(학사). 1977년 동국대학교 대학원 전자공학과 졸업(석사). 1981년 전북대학교 대학원 전자공학과 졸업(박사). 현재 전남대학교 전자공학과 교수.



박 계 춘

1960년 8월 11일생. 1983년 전남대학교 계측공학과 졸업(학사). 1985년 전남대학교 대학원 전기공학과 졸업(석사). 현재 전남대학교 대학원 전기공학과 박사과정.