

논문 94-3-1-12

EBE법으로 제작한 CuInS_2 박막 특성에 관한 연구

박계춘*, 김성구*, 류용택**

On the Study of Properties and Preparation of the CuInS_2 thin films by EBE method

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

요 약

EBE법으로 S, In과 Cu를 순차적으로 증착하여 S/In/Cu적층막을 제작하고, 진공 및 별도 S(Sulphur)공급하면서 열처리하여 다결정 CuInS_2 박막을 제작하였다. 진공중에서 열처리한 박막은 chalcopyrite 구조를 갖는 n형 CuInS_2 이었고 이때 최저 저항율은 $142\Omega\text{Cm}$ 이었다. 또한 별도 S 공급하면서 열처리한 박막은 p형으로 chalcopyrite 구조를 갖고 성장되었으며 최저 저항율은 $137\Omega\text{Cm}$ 이었다.

Abstract

The polycrystalline CuInS_2 thin films were prepared by annealing in vacuum and extra S supply of S/In/Cu stacked layers, which were deposited by sequential electron beam evaporation(EBE). n-type CuInS_2 was fabricated in vacuum with chalcopyrite structure and its minimum resistivity was $142\Omega\text{Cm}$. Also, p-type CuInS_2 was made in extra S supply with chalcopyrite structure and its minimum resistivity was $137\Omega\text{Cm}$.

I. 서 론

3원 화합물 CuInS_2 (CIS)는 에너지 밴드갭이 태양 광 스펙트럼의 피크파장과 잘 일치하는 약 1.5 eV로 직접천이형 반도체이며 구성원소 조성에 따라서 전도형 조절이 가능하여 현재, 수광 및 광기전력변환 소자로 주목받고 있다. 더욱 CIS 동종 및 이종접합 태양전지에서는 이론 변환효율이 27%~32%까지 예견되고 있어 지상용 태양전지 재료로 많은 연구가 수행되고 있는 실정이다.^[1,2]

한편 CuInS_2 박막제조는 넓은 면적 및 저렴한 가격으로 대량생산이 가능하기 때문에 황화(Sulfidiza-

tion)라고 불리는 2단계 제작공정이 많은 관심을 끌고 있으나^[3] 황화 공정시 CuInS_2 박막 성장 과정과 여러 가지 특성은 아직까지 잘 보고 되지않고 있다.^[4,5] 따라서 본 논문에서는 적층된 S/In/Cu 박막을 진공 및 별도 S 공급하면서 열처리하여 CuInS_2 박막을 제작하고, 단상 CuInS_2 박막을 제작하기 위한 최적조건과 제작된 박막의 구조적, 전기적 특성을 연구하였다.

II. 실험 및 측정

적층된 S/In/Cu 박막은 진공도 10^{-6} Torr 에서 화학적 당량비로 계산한 S, In과 Cu 를 EBE(Electron Beam Evaporation)법으로 연속 증착하였다. 증착시 기판온도는 70°C 를 유지하였고 S, In과 Cu의 최종 증착두께는 열처리된 CuInS_2 가 정량적 조성이 되도록 각각 8000 \AA , 6000 \AA 과 2400 \AA 로 조절하였다.^[6] 그 다음 S/In/Cu 적층막을 황화시키기 위해 진공도 10^{-2}

* 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 11월 29일>

Torr 에서 시간은 30분 간격으로 120분까지 하고 온도는 50°C 간격으로 350°C 까지 열처리하였다. 또한 적층된 S/In/Cu박막을 진공중 열처리하는 동안 황 탈착(Sulphur desorption) 때문에 생기는 조성 변화를 보상하기 위해서 별도로 S를 5 Å/S 의 증착율로 공급하면서 열처리를 하였다.

제작된 박막의 결정구조 분석은 XRD(X-ray diffraction)로, 표면형상은 SEM(Scanning Electron Microscopy)로, 정량 분석은 ESCA(Electron Spectrometer for Chemical Analysis)로 하였고 박막의 저항율은 4-탐침법으로, 전도형 결정은 홀효과(hall effect) 측정으로부터 조사하였다.

전체적인 실험 과 분석은 그림 1과 같다.

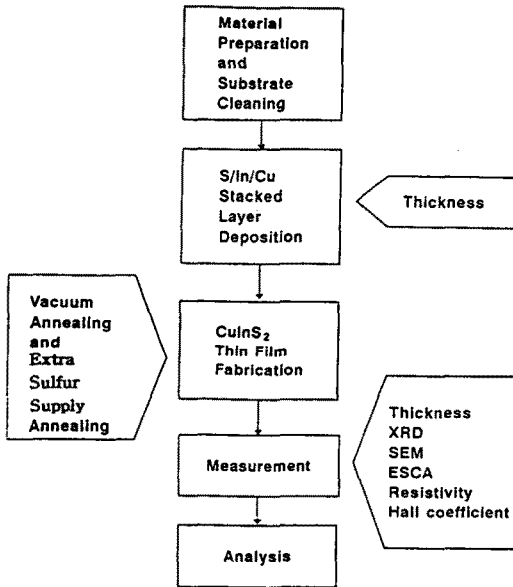


그림 1. 실험 및 분석 흐름도
Fig. 1. Flow diagram of experiment and analysis.

III. 결과 및 고찰

1. XRD 분석

열처리 온도 및 시간에 따른 XRD 무늬는 그림 2와 같은데 열처리 온도가 열처리 시간 보다 chalcopyrite 구조를 갖는 CIS 박막 성장에 크게 영향을 미치는 것을 보여 주었다. 온도 200°C 에서 열처리한 경우 CIS와 더불어 In 피크도 있었는데 단상 CIS의 (112) 피크는 250 °C, 60 분의 열처리온도에서 가장 큰 강도를 보였으며 열처리온도 300 °C 와 시간

60분을 넘으면서 오히려 회절 강도가 감소함을 알 수 있었다.

한편 별도 S 공급하면서 온도 200°C로 열처리한 경우에는 CIS, In₂S₃, CuS와 Cu₂S 피크까지 나타났다. 그리고 별도 S 공급하면서 250°C, 60분간 열처리된 단상 CIS의 (112) 피크는 별도 S 공급 없이 열처리할 때 보다 회절강도가 약간 높게 나타났고 열처리시간 60분을 넘어서는 (112) 피크는 점차로 감소하였다. 위 결과로 부터 chalcopyrite 구조를 가지는 단상 CIS박막을 제작할때 S/In/Cu 적층막의 최적 열처리온도 및 시간은 250°C와 60분임을 알 수 있었다.^[7]

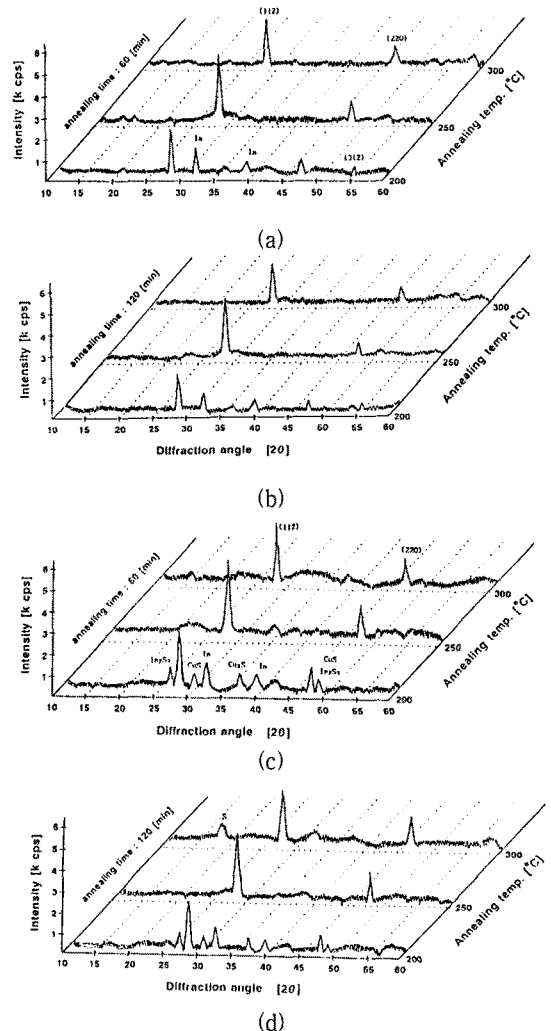


그림 2. 열처리 온도 및 시간에 따른 X선 회절 무늬
Fig. 2. XRD pattern by annealing temp. and time.
[Annealing condition : (a), (b) vacuum, (c), (d) under extra S supply]

2. SEM 사진

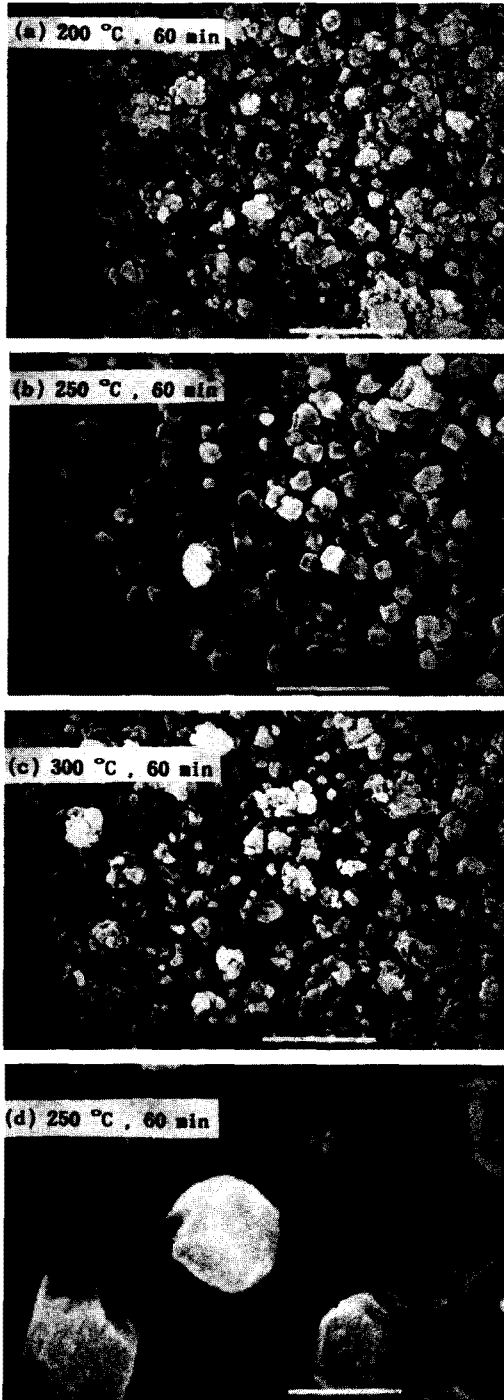


그림 3. 열처리에 따른 SEM 사진

Fig. 3. SEM photograph by annealing.
[Annealing condition : (a), (b), (c) vacuum,
(d) under extra S supply]

그림 3은 제작된 CIS 박막의 표면형상을 나타낸 SEM 사진으로서 단상 CIS 형상은 열처리온도 250°C, 열처리시간 60분 [그림 3(b)] 이상에서만 나타남을 알았으며 온도 250°C, 시간 60분간 열처리된 CIS 박막은 입자 크기가 약 9000Å로 색깔은 옅은 밤색을 띄었고 그 이상의 조건에서는 오히려 엷어짐을 볼 수 있었다. 한편 별도 S 공급하면서 열처리된 CIS 박막은 별도 S 공급없이 열처리한 것보다 약간 더 진한 밤색을 나타내었는데 확대사진[그림 3(d)]에서도 볼 수 있는 바와같이 표면형상은 S 공급 없을 때와 큰 차이가 없었다.

3. ESCA 분석

최적조건으로 제작된 CIS박막의 조성 성분을 알아보기 위하여 ESCA 분석하여 그림 4에 나타내었다. 표면을 스퍼터(sputter) 에칭하지 않은 경우에는 예상대로 O(산소)와 C(탄소)의 측정치가 산재되어 있었지만 에칭시간 4분(두께 : 2000Å)후에는 그림 4(a)에서 알 수 있는 바와 같이 S, In 과 Cu의 성분이 정량적으로 분포되어 있음을 확인할 수 있었다. 한편, 별도 S 공급하면서 열처리하여 제작된 박막[그림 4(b)]은 결합에너지의 값이 이동되었을 뿐 조성의 큰 변화는 가져오지 않음을 알았다.

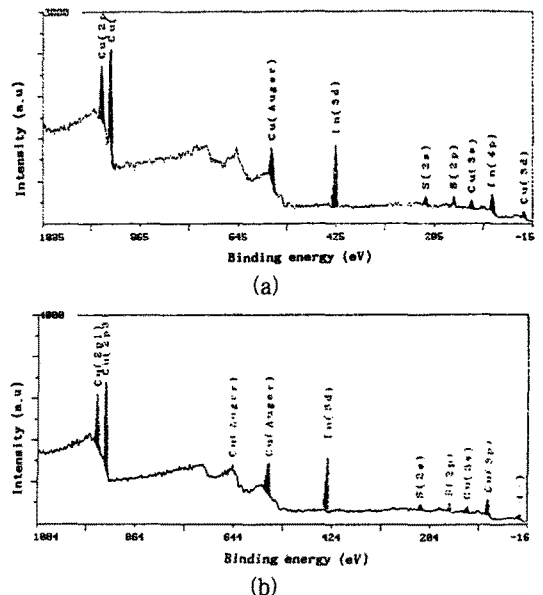


그림 4. ESCA 분석도

Fig. 4. ESCA spectra.

[Annealing condition : (a) vacuum, (b) under extra S supply]

4. 저항률

제작조건에 따른 CIS 박막의 저항률을 측정하여 그림 5(a)와 그림 5(b)에 나타내었는데 각각 진공과 별도 S 공급하면서 열처리된 것이다. 열처리온도 250°C까지는 온도가 증가할수록 저항률이 떨어졌으며 또한, 열처리시간 60분까지도 시간이 경과할수록 저항률은 작아짐을 알 수 있었다, 이 결과는 입자 크기가 열처리함에 따라서 커져 결국 반송자 이동도가 증가하여 저항률이 작아짐을 나타낸 것으로 판단되었다.^[8] 한편, 최적 열처리 조건 250°C, 60분을 넘어서는 저항률이 다시 증가하였는데 이것은 XRD 결과에서도 볼 수 있었던 바와 같이 과한 열처리로 입자크기가 도리어 작아지기 때문으로 본다.^[9] 진공 및 별도 S 공급하여 제작된 CIS의 가장 낮은 저항률은 각각 142 ΩCm 과 137 ΩCm 이었고 본 연구에서 별도 S 공급으로 제작된 CIS 박막의 저항률은 별도 S 공급없을 때보다 작음을 확인하였다.

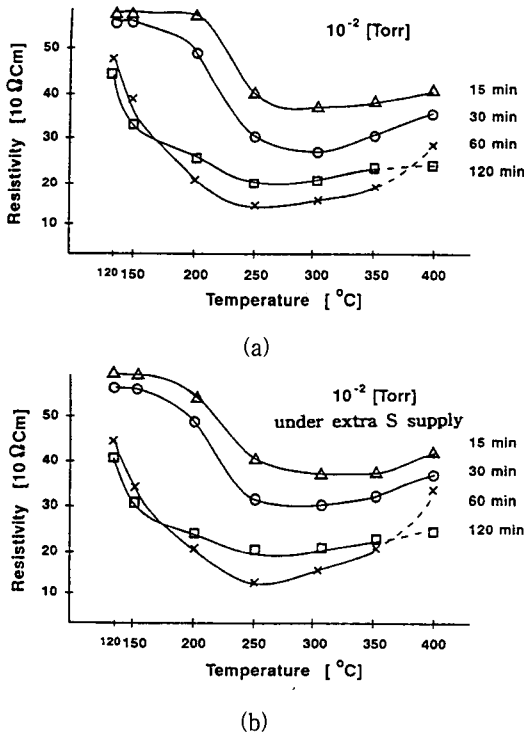


그림 5. 열처리 온도 및 시간에 따른 저항률
 Fig. 5. Effect of annealing temp. and time on resistivity. [Annealing condition : (a) vacuume, (b) under extra S supply]

5. 홀계수

제작된 CIS 박막의 전도형을 확인하기 위해서 열처리온도와 시간에 따른 홀계수를 측정하여 그림 6에 나타내었다. 그림 6(a)는 10⁻²Torr의 진공중에서 열처리한 CIS 박막에 대한 홀계수를 나타낸 것인데 제작된 모든 박막의 전도형은 n형이었고 열처리온도와 시간이 증가할수록 더욱 높은 n형 홀계수를 나타내었다. 그림 6(b)는 별도 S 공급하면서 열처리된 CIS박막에 대한 홀계수를 나타낸 것으로 최적조건에서 제작된 CIS 박막은 p형이었고 또한 p형 홀계수도 별도 S 공급하면서 열처리할때 온도와 시간에 따라 더불어 증가함을 알았다. 따라서 별도 S 공급하면서 열처리할때 p형이며 cholcopyrite 구조를 갖는 양호한 단상 CIS 박막이 제작됨을 알 수 있었다.

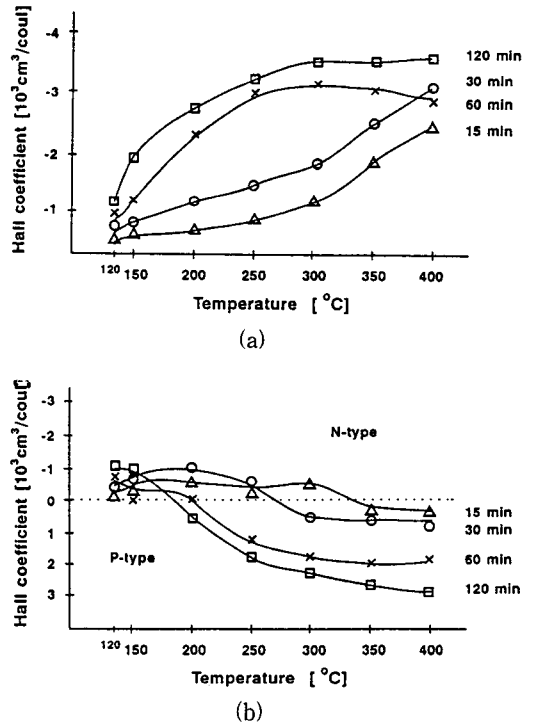


그림 6. 열처리 온도 및 시간에 따른 홀계수
 Fig. 6. Effect of annealing temp. and time on hall coefficient. [Annealing condition : (a) vacuum, (b) under extra S supply]

IV. 결론

S/In/Cu 적층막을 열처리하여 chalcopyrite 구조를 갖는 단상 CuInS₂ 박막을 제작하였다. 진공중 열처리로 제작된 CIS 박막의 최저저항률은 142 ΩCm 이었

고 전도형은 n형 이었다. 또한 별도 S 공급하면서 열 처리로 제작한 CIS는 최저 저항율이 $137 \Omega\text{cm}$ 이었으며 p형 전도형을 갖았다. 따라서 본 연구에서 양질의 p형 CuInS_2 박막은 S/In/Cu 적층막을 별도 S 공급하면서 온도 250°C 로 60분간 진공열처리하여 얻을 수 있었다.

참 고 문 헌

- [1] G. Hodes, T. Engelhard, D. Cahen, L. L. Kazmerski, and C. R. Herrington, "Electroplated CuInS_2 and CuInSe_2 layers : preparation and photovoltaic characterization," *Thin Solid Films*, 128, pp. 93-106, 1986.
- [2] T. M. Hsu, J. S. Lee, and H. L. Hwang, "photoreflectance of sulfur annealed copper indium disulfide," *J. Appl. Phys.*, 68(1), pp. 283-287, 1990.
- [3] J. J. M. Binsma and H. A. Van der linden, "Preparation of thin CuInS_2 films via a two-stage process," *Thin Solid Films*, 97, pp. 237-243, 1982
- [4] T. Miyauchi, N. Yamamoto, and H. Higuchi, "Application of sintering method to prepare perfectly densified and oriented CuInS_2 crystals," *J. J. A. P.*, vol. 27, no. 7, pp. L1178-1180, 1988.
- [5] H. L. Hwang, B. H. Tseng, C. Y. Sun, and J. J. Loferski, "Growth and properties of CuInS_2 epitaxial layers obtained by chemical vapor transport," *Solar Energy Materials*, 4, pp. 67-79, 1988.
- [6] H. L. Hwang, Physics, "chemistry and material preparation of a ternary chalcopyrite semiconductor- CuInS_2 ," Proc. 2nd Seoul Int. Symp. (semicond.), pp. 195-222, 1984.
- [7] J. J. M. Bisma, L. J. Giling, and J. Bloem, "Phase relations in the system $\text{Cu}_2\text{S}-\text{In}_2\text{S}_3$," *J. of crystal growth*, 50, pp. 429-436, 1980.
- [8] L. L. Kazmerski, F. R. White, M. S. Ayyagari, Y. J. Juang, and R. P. Patter, "Growth and characterization of thin film compound semiconductor photovoltaic heterojunction," *J. Vac. Sci. Technol.*, vol. 14, no. 1, pp. 65-68, 1977.
- [9] H. Matsushita, S. Endo, and T. Irie, "Thermodynamical properties of I-III-VI₂ group chalcopyrite semiconductors," *J. J. A. P.*, vol. 30, no. 6, pp. 1181-1185, 1991.

著 者 紹 介

박 계 준

『센서학회지 제3권 제1호』 논문 94-3-1-11, p. 82 참조.
현재 전남대학교 전기공학과 박사과정.

김 성 구

『센서학회지 제3권 제1호』 논문 94-3-1-11, p. 82 참조.
현재 전남대학교 전기공학과 박사과정.

류 용 택

『센서학회지 제3권 제1호』 논문 94-3-1-11, p. 82 참조.
현재 전남대학교 전자공학과 교수.