

## 전자빔 증착기로 제작한 태양전지용 CuInS<sub>2</sub> 박막특성

양현훈, 김영준, 정운조, 박중윤, 박계춘  
목포대학교

### Properties of CuInS<sub>2</sub> thin film Solar Cell Fabricated by Electron beam Evaporator

Hyeon-hun Yang, Young-Jun Kim, Woon-Jo Jeong, Joung-Yun Park, Gye-Choon Park,  
Mokp national University

**Abstract :** Single phase CuInS<sub>2</sub> thin film with a highest diffraction peak (112) at a diffraction angle (2θ) of 27.7° was well made by SEL method at annealing temperature of 250 °C and annealing hour of 60 min in vacuum of 10<sup>-3</sup> Torr or in S ambience for an hour. And the peak of diffraction intensity at miller index (112) of CuInS<sub>2</sub> thin film annealed in S ambience was shown a little higher about 11 % than in only vacuum. Single phase CuInS<sub>2</sub> thin films were appeared from 0.85 to 1.26 of Cu/In composition ratio and sulfur composition ratios of CuInS<sub>2</sub> thin films fabricated in S ambience were all over 50 atom%. Also when Cu/In composition ratio was 1.03, CuInS<sub>2</sub> thin film with chalcopyrite structure had the highest XRD peak (112). The largest lattice constant of a and grain size of CuInS<sub>2</sub> thin film in S ambience was 5.63 Å and 1.2 μm respectively. And the films in S ambience were all p-conduction type with resistivities of around 10<sup>-1</sup> Ω cm

**Key Words :** CuInS<sub>2</sub> thin film, SEL, S ambience, Lattice constant, Resistivity

### 1. 서 론

최근 연구 중에 박막형 태양전지 중 I-III-VI<sub>2</sub> 반도체가 저가 태양전지 재료로 가장 주목받고 있다. 특히 같은 I-III-VI 족 계열인 CuInS<sub>2</sub>는 밴드갭이 1.50[eV]로서 태양광 스펙트럼과 동일점합일때 이용효율이 27~32[%]로 발표되고, Se보다 풍부한 원료인 S원소의 함유성분을 달리함으로써 n형 또는 p형 반도체의 제작이 용이하며, CuInS<sub>2</sub>와 함께 직렬(tandem)구조 태양전지로도 개발이 검토되고 있으나 현재까지 CuInS<sub>2</sub>에 비교해 거의 연구가 진행되어 있지 않은 상태이다.

따라서 본 실험에서는 Cu, In, S(Aldrich Chem. Co., 99.99[%] 이상, Powder)의 3원물질을 화학량론적 조성비가 되도록 박막을 제조하기 위해 각 단위원소를 원자비(atom%)에 맞게하여 전자선 가열 진공증착기(KV-660, 10<sup>-7</sup> [Torr])와 2개의 W boat를 사용하여, CuInS<sub>2</sub>박막제조하고자 한다.

### 2. 실험

본 실험에서는 Cu, In, S(Aldrich Chem. Co., 99.99[%] 이상, Powder)의 3원물질을 화학량론적 조성비가 되도록 박막을 제조하기 위해 각 단위원소를 원자비(atom%)에 맞춰 2개의 전극인 W boat와 Mo boat를 사용하여, CuInS<sub>2</sub> 박막을 제조하였다.

증착된 S, In, Cu 3원 화합물을 10<sup>-3</sup>[Torr]의 진공 중에서 할로겐 램프(250[W]×5[EA])로 가열하여 열처리 공정을 사용하였다. CuInS<sub>2</sub>는 S의 조성비율에 따라 전도성(n형,p형)이 크게 변한다고 알려져 있어 확실한 n형 또는 p형 CuInS<sub>2</sub> 박막을 얻고자 별도로 S를 공급하면서 열처리 하였다. 한편 Cu/In 조성비율에 따라서도 저항률과 전도성의 변화가 보고되어 Cu와 In의 증착비율을 달리 하였으며, 구조적, 전기적 특성을 통하여 최적의 공정변수를 도출하고자 하였습니다.

### 3. 결과 및 고찰

제작된 CuInS<sub>2</sub> 박막의 열처리 온도 및 시간에 따른 XRD 회절무늬를 조사하였다.

먼저, 열처리된 시료의 XRD결과는 그림 1-1(a), 그림 1-1(b), 에 보였는데 200 [°C]까지 Cu<sub>2</sub>S, In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, CuS 및 InS 인 2원 화합물 회절 강도의 피크가 순서적으로 CuInS<sub>2</sub>의 것보다 더 크게 나타났으며 250 [°C]일 때 회절각 27.7. 에서 면지수 (112), 46.25. 에서 면지수 (220)를 갖는 단상의 CuInS<sub>2</sub>만으로 성장되었다.

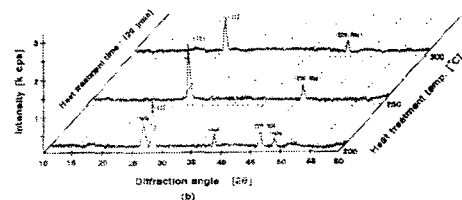
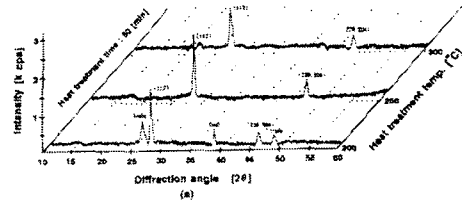


그림 1. XRD pattern of CuInS<sub>2</sub> by Heat treatment temp and time(Heat treatment condition : (a), (b) Vacuum)

그러나 온도 300 [°C]에서 열처리된 경우에는 단상 CuInS<sub>2</sub>의 회절강도가 작아지고 회절무늬의 반치폭(FWHM)은 커졌는데 이것은 과한 열처리 온도로 인하여 결정성이 오히려 250 [°C]일 때 보다 나빠진 것으로 판단되었다. 또한 열처리 시간은 그림 1-1(a), 그림 1-1(b), 에서 60 [min]이

가장 양호한 결과임을 보였다.

따라서 chalcopyrite 구조를 갖는 단상 CuInS<sub>2</sub> 박막제작의 최적 열처리 온도는 CuInS<sub>2</sub> 3원 화합물의 용점이 1050 [°C] 이상임에도 불구하고 250 [°C]이고 열처리 시간은 60[min]이 가장 좋음을 알았다.

그림 2.(a) 및 그림 2.(b)는 각각 150 [°C] 및 200 [°C]에서 60분간 진공중에서 열처리된 시료의 10000배 확대 사진인데 CuInS<sub>2</sub> 와 더불어 150 [°C]에서는 Cu<sub>2</sub>S 및 In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 존재 하며, 200 [°C]일때는 2차 상인 Cu<sub>2</sub>S 가 존재함을 XRD 결과로부터 판단할 수 있었다.

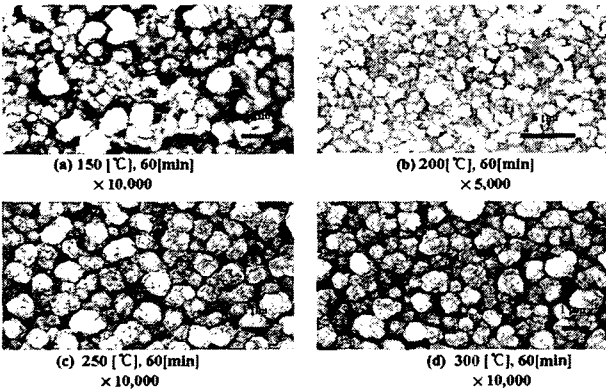


그림 2. SEM photographs of CuInS<sub>2</sub> thin films by heat-treatment temperature and time

250 [°C]에서 60 [min] 열처리된 시료는 2차상들이 사라지고 단상 CuInS<sub>2</sub> 가 뭉을 확대 사진인 그림 2.(c)에서 확인할 수 있으며 이때 결정립 크기는 약 1 [μm]이다. 그 이상 온도 및 시간에서는 그림 2.(d)에서 알수있는 것같이 결정립 크기는 약간 커졌으나 결정입자들의 경계가 열화되는 것을 볼수 있어 표면형상의 관찰에서도 최적열처리 조건은 XRD에서 얻은 결과와 같은 250[°C]와 60 [min]임을 알 수 있었다. XRD결과에서 얻은 단상의 CuInS<sub>2</sub>에 대한 각 원소들의 정량적 값들로서 Cu/In 성분비율이 1.26에서 0.84안에 있을 때 단상의 CuInS<sub>2</sub> 다결정이었다.

각각 저항율을 측정하여 전도형은 열전효과로 조사하여 그 결과를 원소 성분비에 따라서 그림 3.에 나타내었다.

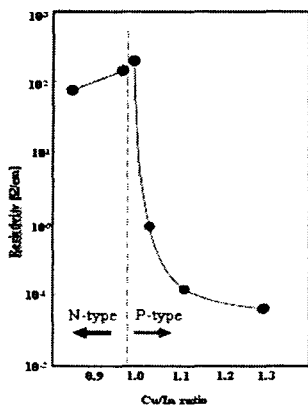


Fig. 3. Resistivities of CuInS<sub>2</sub> thin films by composition Cu/In ratio

성장된 CuInS<sub>2</sub> 박막에서 Cu/In 성분비율이 1.26 일 때 저항율이 최저값 5.587 × 10<sup>-2</sup> [Ωcm]를 가졌고 이 성분비율 까지 전도형은 P형임을 확인 하였다.

#### 4. 결 론

1) 화학량론적 조성비를 갖도록 S/ In/ Cu를 순차적으로 증착한 3층막을 10<sup>-3</sup> [Torr] 진공중에서 열처리하여 chalcopyrite 구조를 갖으며 총 두께 약 1.5 [μm] 인 단상 CuInS<sub>2</sub> 3원 화합물 다결정 박막을 얻었다. 이때 가장 결정성장이 잘되는 열처리 조건은 온도 250°C, 시간 60 [min]이었고 성장된 CuInS<sub>2</sub> 박막의 격자 상수는 a=5.54[Å], c=11.15[Å] 이었으며 결정립 크기는 약 1.0[μm] 이다.

2) Cu/In 증착비율에 따른 XRD 결과에서는 증착비율이 0.84에서 1.26안에 있을때만 CuInS<sub>2</sub> 단상의 회절피크를 보였고 그 외의 증착비율에서는 CuInS<sub>2</sub> 단상의 회절피크를 보였고 그 외의 증착비율에서는 Cu<sub>2</sub>S, CuS, InS, In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 와 In 등 다상이 나타났는데 EDAX 분석 결과 단상 CuInS<sub>2</sub> 는 Cu/In 성분비율이 0.84에서 1.26임을 확인 하였다. 또한 Cu/In 증착비율이 1.26이상일때는 결정립 크기가 1.3[μm]이상이었고 Cu/In 증착비율이 0.97 이하인 경우에는 0.5[μm] 이다.

따라서 Cu/In 성분비율이 1.26인 시료를 비저항 p형 CuInS<sub>2</sub>로 사용하였으며 고저항 p형 CuInS<sub>2</sub> 로는 Cu/In 비율이 0.99인 시료를 제작하여 사용하였다.

#### 참 고 문 헌

- [1] 박계춘, 류용택, "CuInS<sub>2</sub>/CdS 이종접합 소자의 광기전력 특성에 관한 연구." 전남대학교 (1994)
- [2] Sigurd Wagner, J. L. Shay, P. Migliorato, and H.M.Kasper: Appl. Phys. Lett., 25, 434(1974).
- [3] I. Shih, A. Vahid Shahi, and C. H. Champness: J. Appl. Phys., 56, 421(1984).
- [4] P. Migliorato, J. L. Shay, and H. M. Kasper: J. Elec. mate., 4, 209(1975).
- [5] 飯田誠, 大家明廣, "I-III-V<sub>6</sub>および II-IV-V<sub>6</sub>族 化合物 半導體の應用, 應用物理, 第57卷, 第6號, 1988, pp. 871-880(1988), pp.871-880.
- [6] T.W.F. Russell, B.N. Baron, and R.E. Rocheleau: J. Vac. Sci. Technol., B2(4), 840(1984).
- [7] J.E. Jaffe and Alex Zunger: Phys. Rev., B, 28, 5822(1983).
- [8] H. Hahn, G. Frank, W. Klinger, A. D. Meyer and G. Storgler, Z. anorg. allg. chem., 271, 153(1953)
- [9] C.H.L. Goodman and R.W. Douglas: Physica, 20, 1107(1954).
- [10] H.L. Hwang, "Physics, chemistry and material preparation of a ternary chalcopyrite semiconductor CuInS<sub>2</sub>", Proc. 2nd Seoul Int. Symp. (semicond.), 1984, pp. 195-222.
- [11] S. Isomura, "Chalcopyrite型 3元 化合物半導體," 應用物理, 第43卷, 第12號, 1974, pp. 1184-1197