

## 전자빔 증착기로 증착된 CuInS<sub>2</sub> 박막의 전기적 구조적 특성

양 현훈<sup>1)</sup>, 김 영준<sup>1)</sup>, 정 은조<sup>1)</sup>, 박 계춘<sup>1)</sup>

### Electrical and Structural Properties of CuInS<sub>2</sub> thin films fabricated by EBE(Electronic Beam Evaporator)Method

HyeonHun Yang, YoungJun Kim, WoonJo Jeong, GyeChoon Park

Key words : CuInS<sub>2</sub> thin film, stacked elemental layer (SEL)

**Abstract** : CuInS<sub>2</sub> thin films were appeared from 0.84 to 1.27 of Cu/In composition ratio and sulfur composition ratios of CuInS<sub>2</sub> thin films fabricated. Also when Cu/In composition ratio was 1.03, CuInS<sub>2</sub> thin film with chalcopyrite structure had the highest XRD peak (112). And lattice constant (a) of and grain size of the film tin s ambient were appeared a little larger than those in only Vacuum.

The films in S ambient were p-type with resistive of around 10<sup>-1</sup>Ωcm and optical energy band gaps of the films in S ambient were appeared a little larger than those in only Vacuum.

Analysis of the optical energy band gap of CuInS<sub>2</sub> thin films a value of 1.53eV.

## 1. 서 론

대체에너지원으로서 태양광을 이용하려는 연구는 저가, 고효율, 고신뢰도의 태양전지를 제작하는데 집중되고 있다. 그 중에서 다결정 박막화가 가능하고 열화현상에서 좋은 결과를 나타내고 있는 Cu-III-VI계 화합물을 이용한 이중접합 Cu-III-VI계 태양전지는 현재 미국, 일본, 독일 등의 몇 그룹에 의해서 활발히 연구되어 효율 15%이상(미국 NREL은 21.2%의 실험값을 보고)이 발표되고 있으며 앞으로 우주용과 지상용으로 실용화가 매우 유망하다.

한편 Cu-III-VI계 태양전지는 CuInSe<sub>2</sub>가<sup>(1)</sup> 주로 연구되고 있는데, 이들의 성능을 개선하기 위하여 Ga 및 S를 첨가한 Cu(In,Ga)(S,Se)<sub>2</sub>의 5원화합물 또는 Na나 Zn까지도 첨가하는 6원화합물까지 동시증착법(Co-evaporation, Co-sputtering)에 의한 연구가 진행되고 있다. 그러나 현재의 제조공정은 너무 복잡하고 더불어 상용화를 위해 앞으로도 그 각각의 제조 및 물성 분석에서 해결해야 할 과제가 산재해 있다.

Cu-III-VI족 화합물<sup>(2)</sup>은 II-VI족 화합물과 유사한 성질들을 갖고 있지만 구성 원소의 성분을 달리하여 n형과 p형을 유용하게 만들

수 있고 광소자 및 에너지 밴드갭을 조절할 수 있다고 발표 되고 있어 현재, 대체에너지 개발의 필요성에 따라 광에너지를 전기에너지로 변화시키는 광기전력 소자 재료로서 많은 관심을 불러일으키고 있다.

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 맞게 하여 전자선 가열 진공증착기(KV-660, 10<sup>-7</sup> [Torr])와 2개의 W boat와 Mo boat 를 사용하여, CuInS<sub>2</sub>박막제조하고자 한다. 이와 더불어 CuInS<sub>2</sub>는 S의 조성비에 따라 전도성(n형, p형)이 크게 변한다고 알려져 있어 확실한 n형 또는 p형 CuInS<sub>2</sub>를 얻고자 하며, Cu/In 조성비에 따라저항률과 전도성의 변화가 보고 되어 여러 가지 증착인자와 열처리 조건을 다양하게 변화시키고 구조적, 전기적 특성을 통하여 최적의 공정변수를 도출하였다.

## 2. 실험

본 실험에서는 Cu, In, S(Aldrich Chem. Co., 99.99[%]이상, Powder)의 3원물질을 화학량론적 조성비가 되도록<sup>(3)</sup> 박막을 제조하기 위해 각 단위원소를 원자비(atom%)에 맞춰 그림. 1. 의 전자선 가열 진공증착기(KV-660,

$10^{-7}$  [Torr]) 표시된 2개의 전극인 W boat와 Mo boat를 사용하여,  $\text{CuInS}_2$  박막을 제조하였다.<sup>(4), (6)</sup>

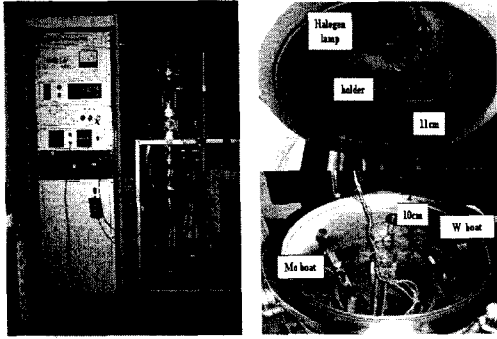


그림 1. 전자선 가열 진공증착기(KV-660,  $10^{-7}$ [Torr])

사용된 기판은 슬라이드글라스(3× inch Superior Co. W.Germany)이며, 그림 2 과 같이 기판의 표면 세척 정도는 박막의 성장과 부착력에 큰 영향을 끼치기 때문에 완벽한 세척을 하여야 한다. 불완전한 세척은 기판 표면에凹凸(hillock) 형성이나 막의 부착력 약화, 잔류 기공 클러스터 등의 여러 가지 문제를 발생하게 된다.

또한 균일한 박막 두께를 얻기 위해서 기판과 boat 간격은 21 [cm]로 하였다.

증착된 S, In, Cu 3원 화합물을  $10^{-3}$ [Torr]의 진공 중에서 할로겐 램프(250[W]) >[EA]로 가열하여 열처리 공정을 사용하였다.  $\text{CuInS}_2$ 는 S의 조성비율에 따라 전도성(n형, p형)이 크게 변한다고 알려져 있어 확실한 n형 또는 p형  $\text{CuInS}_2$  박막<sup>(6), (8)</sup>을 얻고자 별도로 S를 공급하면서 열처리 하였다. 한편 Cu/In 조성비율에 따라 저항율과 전도성의 변화가 보고되어 Cu와 In의 증착비율을 달리 하였으며, 구조적, 전기적 특성을 통하여 최적의 공정변수<sup>(9)~(10)</sup>를 도출하고자 하였습니다.

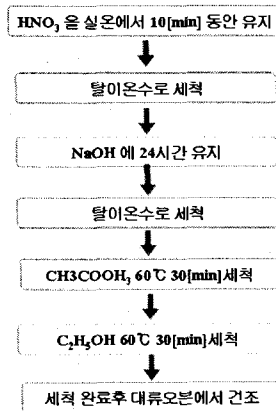


그림 2. 슬라이드 글라스 세척공정

### 3. 결과 및 검토

제작된  $\text{CuInS}_2$  박막의 열처리 온도 및 시간에 따른 XRD 회절무늬를 조사하였다.

먼저, 열처리된 시료의 XRD 결과<sup>(11)</sup>는 그림 3(a), (b)에 보였는데 200 [°C]까지  $\text{Cu}_2\text{S}$ ,  $\text{In}_2\text{S}_3$ , CuS 및 InS인 2원 화합물 회절 강도의 피크가 순서적으로  $\text{CuInS}_2$ 의 것보다 더 크게 나타났으며 250 [°C]일 때

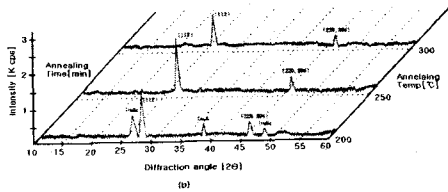
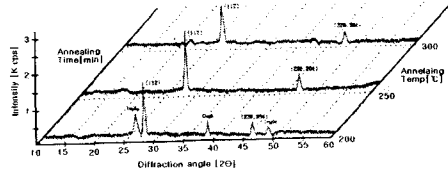


그림 3. 열처리된 시료의 XRD결과.  
(Heat treatment condition : (a), (b) Vacuum)

회절각 27.7. 에서 면지수 (112), 46.25. 에서 면지수 (220)를 갖는 단상의  $\text{CuInS}_2$ 만으로 성장되었다. 그러나 온도 300 [°C]에서 열처리된 경우에는 단상  $\text{CuInS}_2$ 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 3(a), (b)에서 60 [min]이 가장 양호한 결과임을 보였으며, 그 이전까지는  $\text{CuInS}_2$  다결정이 성장되고 있음을 확인할 수 있었고 그 이후에는  $\text{CuInS}_2$ 의 회절강도 피크가 60 [min]일 때 보다 오히려 작아졌다. 따라서 chalcopyrite 구조를 갖는 단상  $\text{CuInS}_2$  박막제작의 최적 열처리 온도는  $\text{CuInS}_2$  3원 화합물의 융점이 1050 [°C] 이상임에도 불구하고 250 [°C]이고 열처리 시간은 60 [min]이 가장 좋음을 알았다.

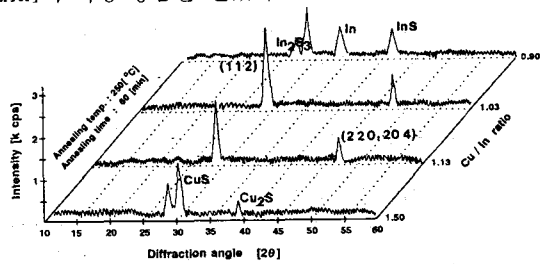


그림 4. Cu/In 증착비율에 따른 XRD 결과

더불어 Cu/In 증착비율에 따른 XRD 결과는 그림 4.에 나타내었는데 증착비율이 1.03에서

1.13 안에 있을때만 단상의 CuInS<sub>2</sub>가 나타났으며 그 외의 증착비율에서는 Cu증착이 과잉일 때 Cu<sub>2</sub>S 및 CuS 의 피크가 보였고 과잉 In 증착일 때는 In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 및 InS와 함께 단일 원소 In의 피크까지 나타남을 알았다.

그림. 5.(a) 및 그림. 5(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]일 때는 2차 상인 Cu<sub>2</sub>S 가 존재함을XRD 결과로부터 판단할 수 있었다.

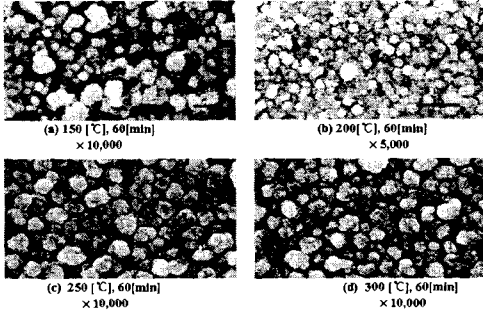


그림 5. 열처리된 온도와 시간에 따른 CuInS<sub>2</sub> 박막사진

250 [°C]에서 60 [min] 열처리된 시료는 2차 상들이 사라지고 단상 CuInS<sub>2</sub> 가 됨을 확대 사진인 그림. 5(C)에서 확인할 수 있으며 이때 결정립 크기는 약 1 [μm]이다. 그 이상 온도 및 시간에서는 그림. 5(d)에서 알수 있는 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.

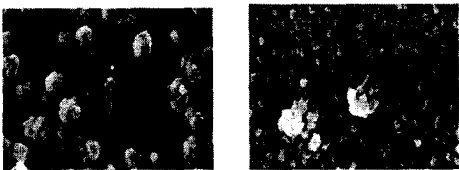


그림 6. Cu:In 증착비율에 따른 CuInS<sub>2</sub> 박막의 SEM사진

또한 Cu/In 증착비율이 1.26이상인 경우에는 그림. 6에서 알수 있는 바와 같이 결정립 크기가 1.3[μm]이상으로 크며,

Cu/In 증착비율이 0.97이상인 경우에는 결정립 크기가 오히려 훨씬 작아져 0.5 [μm]까지 됨을 볼수 있었는데 이러한 현상은 CuInS<sub>2</sub> 막막에서 Cu 량이 많을수록 결정립의 크기가 증대됨을 알았다.

표 1은 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> 다결정

이었다.

표 1. XRD결과에서 얻은 단상의 CuInS<sub>2</sub>에 대한 각 원소들의 정량적 값

Sample No.	Deposition Condition [atom%]			Composition according to EDAX [atom%]				
	Cu	In	S	Cu	In	S	Cu/In	[2S/(Cu+3In)]-1
C25-60	28	22	50	27.93	22.15	49.92	1.26	0.05
C25-60(S)	28	22	50	26.49	23.47	50.04	1.13	0.03
D25-60	25	25	50	24.62	25.43	49.95	0.97	-0.01
D25-60(S)	25	25	50	25.39	24.58	50.03	1.03	0.009
E25-60	22	28	50	22.93	27.11	49.96	0.84	-0.04
E25-60(S)	22	28	50	24.64	25.12	50.04	0.99	-0.001
H25-60	20	20	60	26.16	23.90	49.94	1.09	0.02
I25-60	18	18	64	25.08	24.90	50.02	1.01	0.002
J25-60	16	16	68	25.37	24.57	50.06	1.03	0.01

표 2. CuInS<sub>2</sub> 박막의 전기적 특성

Sample No	Carrier Conc[Car <sup>-3</sup> ]	Mobility Cm <sup>2</sup> /Vsec	Resistivity [Ωcm]	Hall coefficient	Conduction type
C15-60	9.404 × 10 <sup>14</sup>	11.88	3.587 × 10 <sup>-1</sup>	6.673 × 10 <sup>-1</sup>	p
C25-60(S)	3.367 × 10 <sup>14</sup>	14.80	1.254 × 10 <sup>-1</sup>	1.855 × 10 <sup>0</sup>	p
D25-60	1.335 × 10 <sup>15</sup>	44.80	1.045 × 10 <sup>0</sup>	-4.681 × 10 <sup>-3</sup>	n
D25-60(S)	7.492 × 10 <sup>17</sup>	12.46	6.692 × 10 <sup>-1</sup>	8.343 × 10 <sup>0</sup>	p
E25-60	1.540 × 10 <sup>12</sup>	50.46	8.038 × 10 <sup>-1</sup>	-4.058 × 10 <sup>0</sup>	n
E25-60(S)	2.084 × 10 <sup>15</sup>	28.10	1.068 × 10 <sup>0</sup>	2.999 × 10 <sup>0</sup>	p
H25-60	1.045 × 10 <sup>15</sup>	8.91	6.699 × 10 <sup>-1</sup>	5.592 × 10 <sup>0</sup>	p
I25-60	1.618 × 10 <sup>14</sup>	30.91	1.248 × 10 <sup>-1</sup>	3.857 × 10 <sup>0</sup>	p
J25-60	7.551 × 10 <sup>14</sup>	14.80	5.585 × 10 <sup>-1</sup>	8.266 × 10 <sup>0</sup>	p

각각 저항율을 측정하여 전도형은 열전효과로 조사하여 그 결과를 원소 성분비에 따라서 표 2와 그림 7, 8 에 나타내었다. 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.

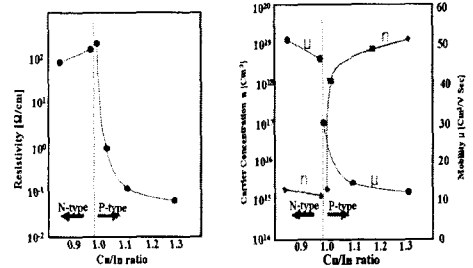


그림 7. Cu:In 성분비율에 따른 CuInS<sub>2</sub> 박막의 저항율

그림 8. Cu:In 성분비율에 따른 CuInS<sub>2</sub> 박막의 농도와 이동도

#### 4. 결론

1) 화학량론적 조성비를 갖도록 S/In/Cu/SLG 를 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 0.97에서 1.26안에 있을때만 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 In등 다상이 나타났는데 EDAX 분석 결과 단상 CuInS<sub>2</sub> 는 Cu/In 성분비율이 0.84에서 1.26임을 확인 하였다. 또한 Cu/In 증착비율이 1.26 이상일때는 결정립 크기가 1.3[ $\mu$ m]이상이었고 Cu/In 증착비율이 0.97 이하인 경우에는 0.5 [ $\mu$ m] 이다.

3) CuInS<sub>2</sub> 박막에서 Cu/In 성분비율이 1.26 이상일때 저항율이 최소  $5.587 \times 10^{-2} [\Omega/\text{cm}]$ 을 가졌으며, Cu/In의 성분비율이 작아질수록 저항율이 커져 최고저항율은 성분비율이 0.99일때  $1.068 \times 10^2 [\Omega/\text{cm}]$ 을 가졌고 또한 p형 일때는 Cu/In 성분비율이 작을수록 저항율이 증가하고, 캐리어 농도는 감소하며, 이동도는 커지고 있는데 이 것은 SEM의 결과로부터 알 수 있었던 바와 같이 결정립 크기가 작아지면서 치밀한 미세구조 형성이 추진되고 결정내의 결함이 감소하여 캐리어 이동에 대한 에너지장벽이 작아짐으로 이동도가 향상되었다고 판단할 수 있다.

## 후 기

본 연구는 에너지 관리공단 일환으로 수행되었습니다.

## References

- [1] T.Miyauachi, N.Yamamoto and H.Hoguchi, "Application of sin-tering method to prepare perfectly densified and oriented CuInS<sub>2</sub> crystals, "J.J.A. P., Vol.27, No.7, 1988, pp. L 1178 - L1180.
- [2] 飯田誠, 大家明廣, "I-III-VI<sub>2</sub>およびII-IV-VI<sub>2</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.
- [3] 박계춘, 류용택, "CuInS<sub>2</sub>/CdS 이중접합 소자의 광기전력 특성에 관한 연구." 전남대학교 (1994)
- [4] Sigurd Wagner, J. L.Shay, P. Migliorato, and H.M.Kasper: Appl. Phys. Lett., 25, 434(1974).
- [5] I.Shih, A. Vahid Shahi, and C. H. Champness: J. Appl. Phys., 56,421(1984).
- [6] P. Migliorato, J. L. Shay, and H. M. Kasper: J.Elec.mate., 4, 209(1975).
- [7] L.L. Kazmerski, P.J.Ireland, F.R. white and R.B.Copper: 13th IEEE Photovoltaic specialists cont. Record (IEEE, Princeton 1978) P184.
- [8] 中博道, 山本信行, "カルコバイライト型結晶の光學方異 性と非線型學," 應用物

- 理, 第60卷, 第2號, 1991, pp.112-119.
- [9] 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
- [10] T.W.F. Russell, B.N.Baron, and R.E.Rocheleau: J. Vac. Sci. Technol., B2(4), 840(1984).
- [9] J.E.Jaffe and Alex Zunger: Phys. Rev., B, 28, 5822(1983).
- [10] H.Hahn, G. Frank, W.Klinger, A.D, Meyer and G. Storger, Z. anorg: allg.chem., 271,153(1953)
- [11] C.H.L. Goodman and R.W. Douglas: Physica, 20,1107 (1954).