

# 진공증착에 의해 제조된 CuInS<sub>2</sub> 박막의 제작 및 특성

양현훈, 정운조, 김덕태, 박계춘

목포대학교

동아인재대학교

## Fabrication and Characteristics of CuInS<sub>2</sub> thin films produced by Vacuum Evaporation

Hyeon-Hun Yang<sup>1</sup>, Woon-Jo Jeong, Duck-Tae Kim<sup>2</sup>, Gye-Choon Park<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Department of Electrical Engineering, Mokpo national university

<sup>2</sup>DongAh InJae University

**Abstract :** CuInS<sub>2</sub> thin films were synthesized by sulphurization of Cu/In Stacked elemental layer deposited onto glass Substrates by vacuum furnace annealing at temperature 200[°C].

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 with non-stoichiometry composition. CuInS<sub>2</sub> thin film was well made at the heat treatment 200 [°C] of SLG/Cu/In/S stacked elemental layer which was prepared by thermal evaporator, and chemical composition of the thin film was analyzed nearly as the proportion of 1 : 1 : 2.

Physical properties of the thin film were investigated at various fabrication conditions substrate temperature, annealing and temperature, annealing time by XRD, FE-SEM and hall measurement system.

At the same time, carrier concentration, hall mobility and resistivity of the thin films was  $9.10568 \times 10^{17} [\text{cm}^{-3}]$ ,  $312.502 [\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}]$  and  $2.36 \times 10^{-2} [\Omega \cdot \text{cm}]$ , respectively.

**Key Words :** CuInS<sub>2</sub>, non-Stoichiometry, ternary compound

### 1. 서론

최근 I-III-VI<sub>2</sub> 화합물 반도체는 sphalerite II-VI족 화합물 반도체에서 금속원자 대신 같은 수의 I,III족 금속원자가 규칙적으로 대치된 quasi-cubic ( $c/a \approx 2$ ) 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 그 동안 연구가 등한시 되어 오다가 최근에 상(phase) 관계에 대한 연구의 진전과 결정성장 방법의 발전 등으로 많은 연구가 진행되고 있다.

그러나 CuInS<sub>2</sub>는 밴드갭이 1.50[eV]로서 태양광 스펙트럼과 동일접합일때 이용효율이 27~32[%]로 발표 되고, Se 보다 풍부한 원료인 S원소의 함유성분을 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 비교해 거의 연구가 진행되어 있지 않은 상태이다.

따라서 본 실험에서는 CuInS<sub>2</sub> 박막이 S의 조성비율에 따라 전도성(n형,p형)이 크게 변한다고 알려져 있어 확실한 n형 또는 p형 CuInS<sub>2</sub>를 얻고자 하며, Cu/In 조성비율에 따라서도 저항률과 전도성의 변화가 보고되어 여러 가지 증

착인자와 열처리 조건을 다양하게 변화시키고 구조적, 전기적 특성 측정을 통하여 최적의 공정변수를 도출하였다.

### 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 그림. 1의 전자선 가열 진공증착기(KV-660, 10<sup>-7</sup> [Torr])표시된 2개의 전극인 W boat와 Mo boat를 사용하여, CuInS<sub>2</sub> 박막을 제조하였다.

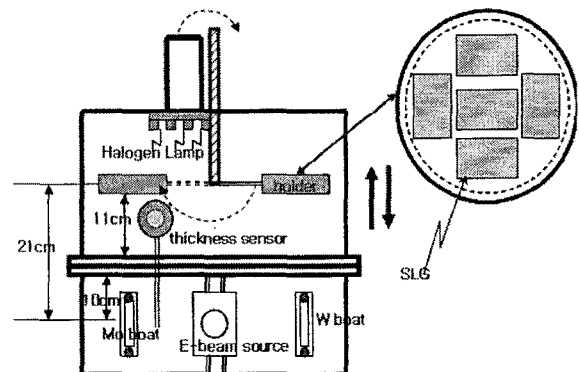


그림 1. 전자선가열 진공증착기. (KV-660, 10<sup>-7</sup>[torr])

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 CuInS<sub>2</sub>의 구조적 특성

연구에 사용된 Evaporation 시스템의 저진공은 로타리 펌프, 고진공은 Diffusion pump를 사용하여 초기 진공도가 약  $2 \times 10^{-6}$  Torr까지 도달되며, S의 박막 형성용으로 사용되었다. Evaporation은 보통  $10^{-2}$  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.

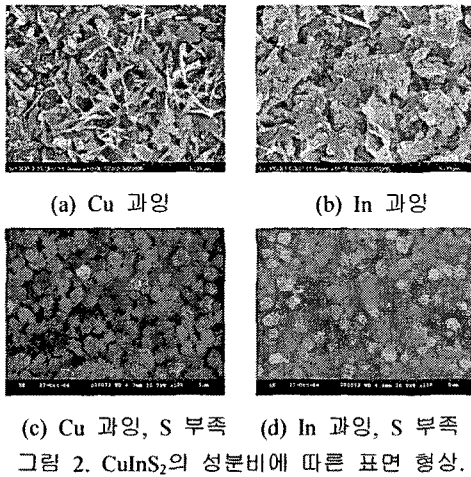


그림 2. CuInS<sub>2</sub>의 성분비에 따른 표면 형상.

표 1. 그림 2의 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

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 그림 2(a)와 같이 침상 구조를 많이 보이다가, 상대적으로 In의 함량이 늘어날수록 그림 2(b)처럼 침상 구조는 사라지는 현상을 나타냈다. 또한 Cu와 In의 함량에 비해 S의 함량이 과도하게 부족할 때는 그림 2(c), (d)와 같은 둥근 형상이 나타나고 있다. 그림 2의 결과 중 화학양론적 조성에 근접하는 샘플은 (a), (b)인데, 이들에 대하여 열처리 시간을 30분에서 2시간 30분까지 변화시켜 표면형상의 변화를 살펴보고 그 결과를 그림 3에 나타내었다. 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.

그림 4는 CuInS<sub>2</sub> 박막을 200[°C]에서 30분부터 2시간 30분까지 Sulfurization한 경우의 XRD 분석결과이다. 이들은 CuInS<sub>2</sub>, In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, Cu<sub>16</sub>In<sub>9</sub>, In<sub>2</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 실험이 행해지지 않았다.

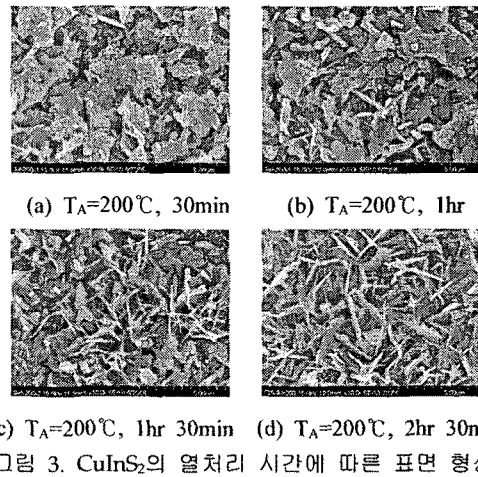


그림 3. CuInS<sub>2</sub>의 열처리 시간에 따른 표면 형상.

표 2. 그림 3의 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

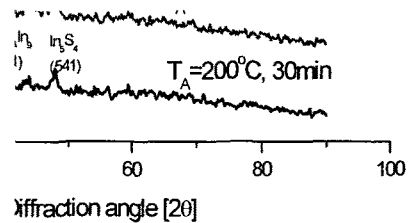


그림 4. CuInS<sub>2</sub>의 열처리 시간에 따른 XRD 분석.

#### 3.2 CuInS<sub>2</sub>의 전기적 특성

화학양론적 조성에 근접하고 있는 박막들은 Cu/In을 Thermal Evaporation법으로 증착하고, S 분위기에서 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 벗어

나는 오차 정도를 잘 표현하는  $\Delta S$  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  $CuInS_2$ 를 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.  $CuInS_2$ 의 성분비와 전기적 특성과의 관계.

Sample No.	( $\Delta S$ )	type	Carrier concentration $[cm^{-3}]$	mobility $[cm^2/V \cdot s]$	Resistivity $[\Omega \cdot cm]$
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	$1.59 \times 10^{-1}$

### 3.3 $CuInS_2$ 의 광학적 특성

Chalcopyrite 구조로 성장된  $CuInS_2$  박막의 에너지 밴드갭을 구하기 위해 상온에서 광흡수 스펙트럼을 측정하고 그 결과를 그림 5에 나타내었다. 직접천이형의 경우 흡수 계수  $\alpha$ 는 다음과 같이 주어진다.

$$\alpha(h\nu) = (A/h\nu)(h\nu - E_g)^{\frac{1}{2}}$$

여기서  $E_g$ 는 띠틈 간격의 에너지이고,  $A$ 는 물질의 종류에 관계하는 상수이다. 전반적으로 보았을 때 단결정  $CuInS_2$ 의 에너지 밴드갭 값과 유사한 약 1.5 [eV] 내외의 결과가 나타났으며, 2시간 30분 이상의 너무 긴 열처리 시간에서는 그 광흡수단이 장파장 쪽으로 천이함을 알 수 있었다.

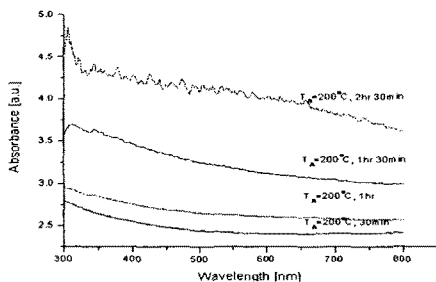


그림 5.  $CuInS_2$ 의 흡수 스펙트럼.

본 연구에서는 Sputtering법과 Evaporation법을 이용하여 유리기판 위에 기판온도와 열처리 온도 및 성분비

를 변화시켜  $CuInS_2$  박막을 성장시키고 이들의 특성을 조사하였으며, 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

### 4. 결론

- (1)  $Cu(2400 \text{ \AA})$ ,  $In(5500 \text{ \AA})$ ,  $S(7500 \text{ \AA})$ 의 각 증착률을 컨트롤하여  $Cu : In : S = 1 : 1 : 2$  조성비의  $CuInS_2$  박막을 얻을 수 있는 공정조건을 확립하였다.
- (2)  $CuInS_2$ 은 본질적으로 p-type의 박막이 쉽게 얻어지고, n-type은 구현하기가 어렵다고 알려져 있지만, 본 연구에서는 n-type  $CuInS_2$  박막을 구현할 수 있었다.
- (3) 열처리 온도  $200 [^\circ C]$  부근에서 얻어진  $CuInS_2$  박막의 캐리어 농도, 홀 이동도, 저항률 그리고 광학적 에너지 밴드갭은 각각  $10^{17} \sim 10^{18} [cm^{-3}]$ ,  $30 \sim 300 [cm^2/V \cdot s]$ ,  $10^{-1} \sim 10^{-2} [\Omega \cdot cm]$  및  $1.5 [eV]$ 이었다.

### 감사의 글

본 연구는 에너지관리공단 에너지 자원 기술개발 위탁 사업 일환으로 수행되었습니다.

### 참고 문헌

- [1] F.O.Adurodija, M.J.Carter, R.Hil, "Synthesis and Characterization of Ternary  $CuInS_2$  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  $CuInS_2$  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  $CuInS_2$  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  $CuInS_2$  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  $CuInS_2$  solar cell by sulfurization", Solar Energy Materials & Solar Cells, Vol.149, 1997, pp.375-381.
- [6] M.Abaab, M.Kanzari, B.Rezig, M.Brunel, "Structural and optical properties of sulfur-annealed  $CuInS_2$  thin films", Solar Energy Materials & Solar Cells, Vol.59, 1999, pp.299-307.
- [7] M. Krunks, O. Bijakina, T. Varema, "Structural and optical properties of sprayed  $CuInS_2$  films", Thin Solid Films, Vol.1338, 1999, pp.125-130.