

RF Magnetron Sputtering법으로 제조한 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 박막 특성에 관한 연구

이재춘, 설재승, 남효덕*, 배인호**, 김규호

영남대학교 재료금속공학부, 전기전자공학부*, 물리학과**

A study on the properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films prepared by rf magnetron sputtering process

J. C. LEE, J. S. SEOL, H. D. NAM*, I. H. BAE**, K. H. KIM

School of Material and Metallurgical Engineering, Electrical and Electronic Engineering*,
Physics** Yeungnam University, 214-1 Dae-dong, Kyongsan, Kyongpook, 712-749, Korea

Abstract

$\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) thin film is one of the candidate materials for the solar cell. It has an excellent optical absorption coefficient as well as appropriate 1.4~1.5eV band gap. The purpose of this study is replacing a half of high-cost Indium (In) atoms with low-cost Zinc (Zn) atoms and the other half with low-cost Tin (Sn) atoms in the lattice of CIS. Thin films were deposited on ITO glass substrates using a compact target which were made by Cu_2S , ZnS , SnS_2 powder at room temperature by rf magnetron sputtering and were annealed in the atmosphere of Ar and S_2 (g).

We investigated potentialities of a low-cost material for the solar cell by measuring of thin film composition, the structure and optical properties. We could get an appropriate $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ composition. Structure was coarsened with increasing temperature and (112), (200), (220), (312) planes appeared to conform to all the reflection Kesterite structure. A (112) preferred orientation was advanced with increasing the annealing temperature as shown in the diffraction peaks of the CIS cells and was available for photovoltaic thin film materials. The band gap increased from 1.51 to 1.8eV as the annealing temperature increased. The optical absorption coefficient of the thin film was about 10^4cm^{-1} .

1. 서 론

태양광 발전은 청정성, 균일한 분포성과 무한 특성으로 인하여 화석연료 대체 에너지로 주목받고 있다.¹⁻⁴⁾

태양전지의 재료 중 특히 CuInSe_2 태양전지는 직

접 천이형 반도체로서 박막화가 가능하고, 밴드갭이 1.04eV로 비교적 광변환에 적합하며, 광흡수 계수가 알려진 태양전지 재료 중에서 큰 값을 나타내는 재료이다.^{5, 6)} 그러나, 이 재료는 고가의 In의 사용으로 생산단가가 비교적 높으며 band gap이 다소 낮고, Se의 유독성으로 인한 문제점이 있다. 태양전지

의 효율 향상과 비용 절감을 위해서는 밴드갭을 보다 높이며 저가 원소로 대체하는 등 새로운 재료 및 제조법의 개발이 요구되고 있으며, Cu_2ZnSnS_4 는 그러한 요구에 부합되는 소재로 부각되고 있다. Stannite⁷⁾ 또는 Kesterite⁸⁾ 구조로 불리는 Cu_2ZnSnS_4 는 광흡수 계수와 밴드갭 등 반도체 재료 특성이 Chalcopyrite 구조의 $CuInSe_2$ 계와 유사한 것으로 알려져 있다. Cu_2ZnSnS_4 의 광흡수 계수는 $10^4/cm$ 이상으로 높고⁹⁾, 금지대 폭 또한 $1.4 \sim 1.5eV$ 로 태양전지 박막재료로서 이상적이며¹⁰⁾, $CuInSe_2$ (CIS)계를 대체할 새로운 저가형 태양전지 재료로 응용 가능성이 기대된다¹¹⁾.

따라서, 본 연구에서는 저가 태양전지재료 개발의 일환으로 이미 성능과 제조법이 많이 알려진 CIS계 박막의 고가 In 원소를 저가의 Zn, Sn으로 대체한 Cu_2ZnSnS_4 박막제조와 특성조사에 그 목적이 있다. 실험으로는 비교적 값싼 재료인 Cu_2S , ZnS , SnS_2 분말을 혼합하여 성형한 타겟을 이용해 rf magnetron sputtering 방법으로 Cu_2ZnSnS_4 화합물 반도체 박막을^{12, 13)} 제조하고, 제조된 박막의 전기·광학적 특성을 평가함으로써, 저가 태양전지 재료로서의 응용 가능성을 조사하고자 한다.

2. 실험 방법

2.1. 실험 장치 및 조건

본 실험에 rf magnetron sputtering 장치를 사용하였다.

타겟은 조성제어가 용이한 Cu_2S (Cerac, 99.9%), ZnS (고려아연, 99.9%), SnS_2 (Cerac, 99.5%) 분말을 혼합·성형하여 이용하였으며, 예비실험에 의해 목적 조성에 근접하도록 원료 조성비를 위해 각각 2:1.5:1의 몰 비로 24시간 ball mill하여 프레스로 가압(5000kgf) 성형하여 제조하였다. Glass 기판은 Indium-Tin-Oxide (ITO) glass를 사용하였다. 표면의 유기 오염 물질을 제거하기 위해서 아세톤(CH_3COCH_3), 메틸 알코올(CH_3OH) 및 증류수(H_2O) 순

으로 각 15분간 초음파 세척하였다. 각 처리 공정 사이에 N_2 가스로 건조시켰다.

준비된 타겟은 챔버 내 하단 부의 타겟지지대에 설치하고, 전 처리한 기판은 상부 시편지지대에 장착한 후, Table 1의 조건으로 박막을 증착하였다. 75W 입력전력에서 박막을 증착 후, 분위기로에서 진공 중에서 30분간 Ar으로 purging하고 상압에서 2sccm으로 $Ar+S_2(g)$ 을 흘리면서 온도 $200^\circ C \sim 400^\circ C$ 로 열처리를 하였다. 이때 열처리 방법은 $2^\circ C/min$ 의 승온 속도로 가열한 후, 1시간 동안 설정 온도로 유지한 다음 $2^\circ C/min$ 의 냉각 속도로 냉각시켰다.

Table 1. Deposition conditions.

Deposition parameters	Conditions
Sputter source	Radio frequency
Working pressure	$2.5 \cdot 10^{-2}$ Torr
Purging method	Ar (10sccm) for 10 min.
rf power	50 ~ 150W
Sputtering time	120 minutes
Discharge gas	Ar (2sccm)
Temperature	Room temperature
Substrate	ITO glass

2.2. 박막 분석

2.2.1. 조성 분석

박막 조성 분석은 에너지 분산형 X-선 분광기(Energy Dispersive X-ray Spectroscopy, Fisons, KE-VEX SUPER DRY)를 이용하여 random하게 4회 측정하여 평균값으로 조성을 측정하였다.

2.2.2. 결정구조 분석

박막의 생성상 및 우선 배향성 등 결정구조는 X-ray diffractometer (Phillips, $Cu-K\alpha$, monochromator, thin film collimator, fixed angle : 2°)를 사용하여 얻은 회절 패턴으로부터 확인하였다.

2.2.3. 표면 조직 관찰

주사 전자 현미경 (Scanning Electron Microscope,

Hitachi S-4100, Japan)을 사용하여 증착상과 열처리에 따른 생성 박막의 조직을 관찰하였고, 두께는 -step을 사용하여 확인하였다.

2.2.4. 광학특성 측정

광원으로는 W-lamp를 사용하며, monochrometer에서 방출되는 double beam을 이용하는 UV-Vis-NIR spectrophotometer (CARY 5G, Varian)를 사용하여 측정된 투과율에 대한 데이터로부터 박막의 굴절률(n), 반사율(R), 흡수계수(α), 밴드갭을 구할 수 있다.

3. 결과 및 고찰

3. 1. 조성

Fig. 1은 출발원료로 Cu_2S , ZnS , SnS_2 1:1:1의 몰비로 혼합 제조한 타겟을 사용하여 rf power를 변수로 하여 증착한 박막의 조성비를 나타낸 것이다.

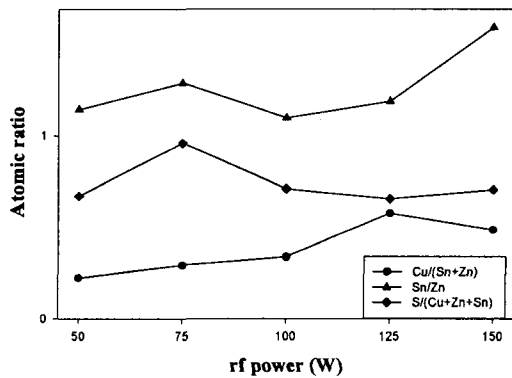


Fig. 1. The atomic ratio of the $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin film as a function of the rf power (Target : $\text{Cu}_2\text{S}:\text{ZnS}:\text{SnS}_2$ 1:1:1).

증착 박막의 조성은 타겟 조성비와 달랐으며, 박막의 조성은 Zn/Sn 을 제외한 $\text{Cu}/(\text{Zn}+\text{Sn})$, $\text{S}/(\text{Cu}+\text{Zn}+\text{Sn})$ 의 조성비는 화학양론적 조성비에 미치지 못하고 있다. 이것은 각각의 황화물의 sputter yield의 차이에 의한 것으로 생각된다. 이와 같은 박막의 화학 조성비의 차이를 해결하기 위해 예비 실험

결과로부터 원료 분말의 조성비를 2:1.5:1 몰비로 혼합하였다.

Fig. 2은 예비실험에 의해 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 양론 조성에 근접하도록 Cu_2S , ZnS , SnS_2 을 2:1.5:1 mole로 혼합한 타겟을 사용하여 증착한 박막의 rf power에 따른 각 원소의 조성변화이다.

100W이하의 $\text{Cu}/(\text{Zn}+\text{Sn})$, Sn/Zn 의 조성비가 비교적 화학양론적 조성에 가깝고 변화가 거의 없지만, $\text{S}/(\text{Cu}+\text{Zn}+\text{Sn})$ 의 함량은 다소 부족하다. 그러나 100W 이상에서는 rf power의 증가에 따라 $\text{Cu}/(\text{Sn}+\text{Zn})$ 의 함량이 급격히 감소하고, Sn 의 함량이 증가함을 볼 수 있다. 이는 rf power가 증가할수록 플라즈마의 이온화 밀도가 높아지고, 이에 따라 높은 에너지를 갖는 이온이 타겟에 충돌하여 타겟 온도의 상승시킨다. 이때, 용점이 낮은 Sn 황화물이 연화 또는 용융되어 플라즈마가 형성되는 부분으로 확산 또는 물질 이동하여 다른 원료계 보다 우선 공급되는 것에 기인하는 것으로 생각된다.

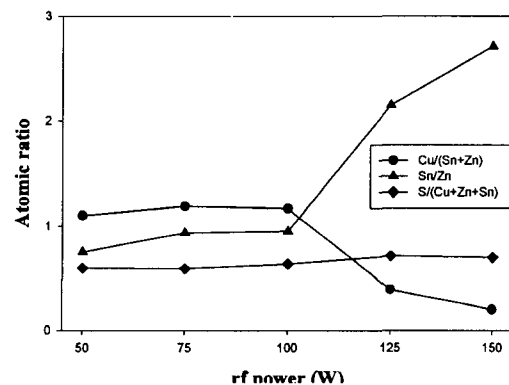


Fig. 2. The atomic ratio of the $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin film as a function of the rf power (Target : $\text{Cu}_2\text{S}:\text{ZnS}:\text{SnS}_2$ 2:1.5:1).

Fig. 1과 Fig. 2에서 타겟 제조 시 Cu_2S , ZnS , SnS_2 의 혼합비 변화에 의해 박막 조성의 제어가 가능한 것을 알 수 있었고, 각 황화물을 2:1.5:1 몰비로 혼합하였을 때 1:1:1 몰비로 혼합한 타겟에 비하여 화학양론적 조성비에 가까워졌으나, 양쪽 모두 S 의 함량이 다소 부족함을 알 수 있었다.

Fig. 3은 Fig. 2에서 석출 조성비가 화학양론 조건에 근접한 Cu₂S, ZnS, SnS₂를 2:1.5:1몰 비의 황화물 타겟을 이용하여 75W에서 2시간 증착한 박막을 Ar+S₂(g) 분위기로 200~400에서 1시간 열처리시킨 박막의 조성비이다. Ar+S₂(g) 분위기에서 열처리된 박막은 S가 보충되어 비교적 화학양론적 조성비에 가까운 박막이 형성되었다.

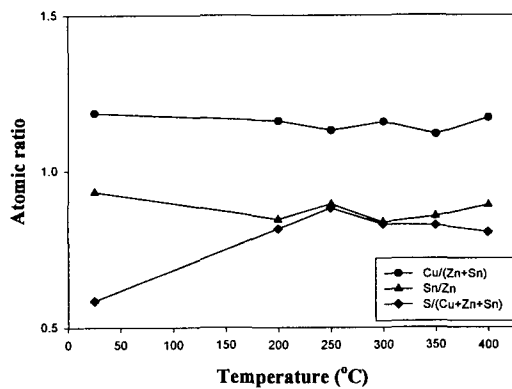


Fig. 3. The atomic ratio of the Cu₂ZnSnS₄ thin film as function of the annealing temperature.

3. 2. 결정구조

Cu₂S, ZnS, SnS₂ 몰비가 2:1.5:1인 타겟을 사용하여 제조한 박막의 X-선 회절 패턴을 Fig. 4에 나타냈다. As-deposit상태에서는 결정화가 이루어지지 않은 상태이나, rf power가 높은 경우에는 일

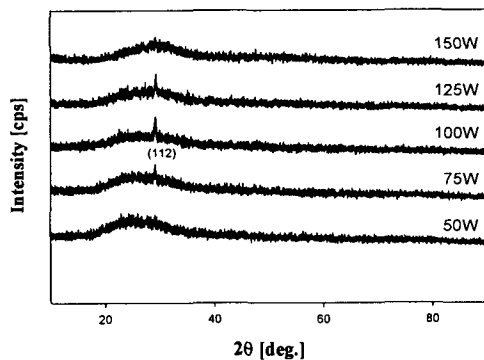


Fig. 4. The x-ray diffraction patterns of the Cu₂ZnSnS₄ thin film as a function of rf power.

부 Kesterite 구조인 Cu₂ZnSnS₄ (112) 면의 회절 피크가 관찰되었다.

Fig. 5은 박막을 상압, Ar+S₂(g) 분위기에서 200~400 범위에서 1시간 동안 열처리한 시편의 X-선 회절 패턴이다. 기판을 가열없이 ITO 기판 위에 증착한 박막에서는 Cu₂ZnSnS₄의 회절 패턴이 감지되지 않았으나, 200~400 열처리한 박막은 Kesterite 구조의 (112), (200), (220), (312)면의 회절 피크가 관찰되었다. 박막은 200 이상 열처리에서 결정화가 진행되었으며 이때 CuInSe₂계에서와 같이 (112)면 우선 배향성이 일치하여 태양전지의 광흡수층 재료로 활용 가능할 것으로 추측된다.

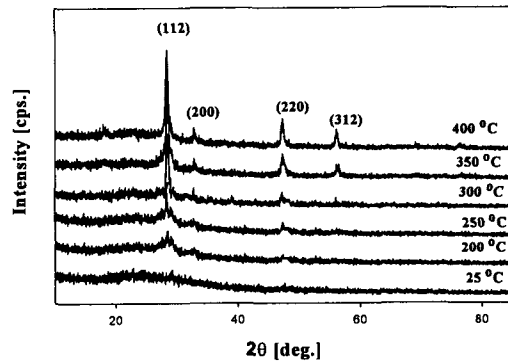


Fig. 5. The x-ray diffraction patterns of Cu₂ZnSnS₄ thin film as a function of the annealing temperature.

3. 3. 조직

Fig. 6은 상기 박막을 1시간 동안 열처리하여 열처리 온도에 따른 증착된 박막의 표면 조직을 관찰한 것이다. Fig. 6 (a)의 열처리하지 않은 박막은 증착된 입자가 평활하고 아주 미세하나, (b)~(f)의 200 이상 열처리한 박막의 표면 조직에서는 결정화가 진행되어 입자들이 서로 응집하여 뭉쳐져 조대하고 있음을 보여주고 있다. 이는 X-선 회절 분석 결과에서도 알 수 있었듯이 열처리 온도가 증가할수록 결정이 조대해지며, 결정성이 좋아지는 것을 확인할 수 있었다. Fig. 7은 rf power에 따른 Cu₂ZnSnS₄ 박막의 두께를 -step으로 측정된 것이다.

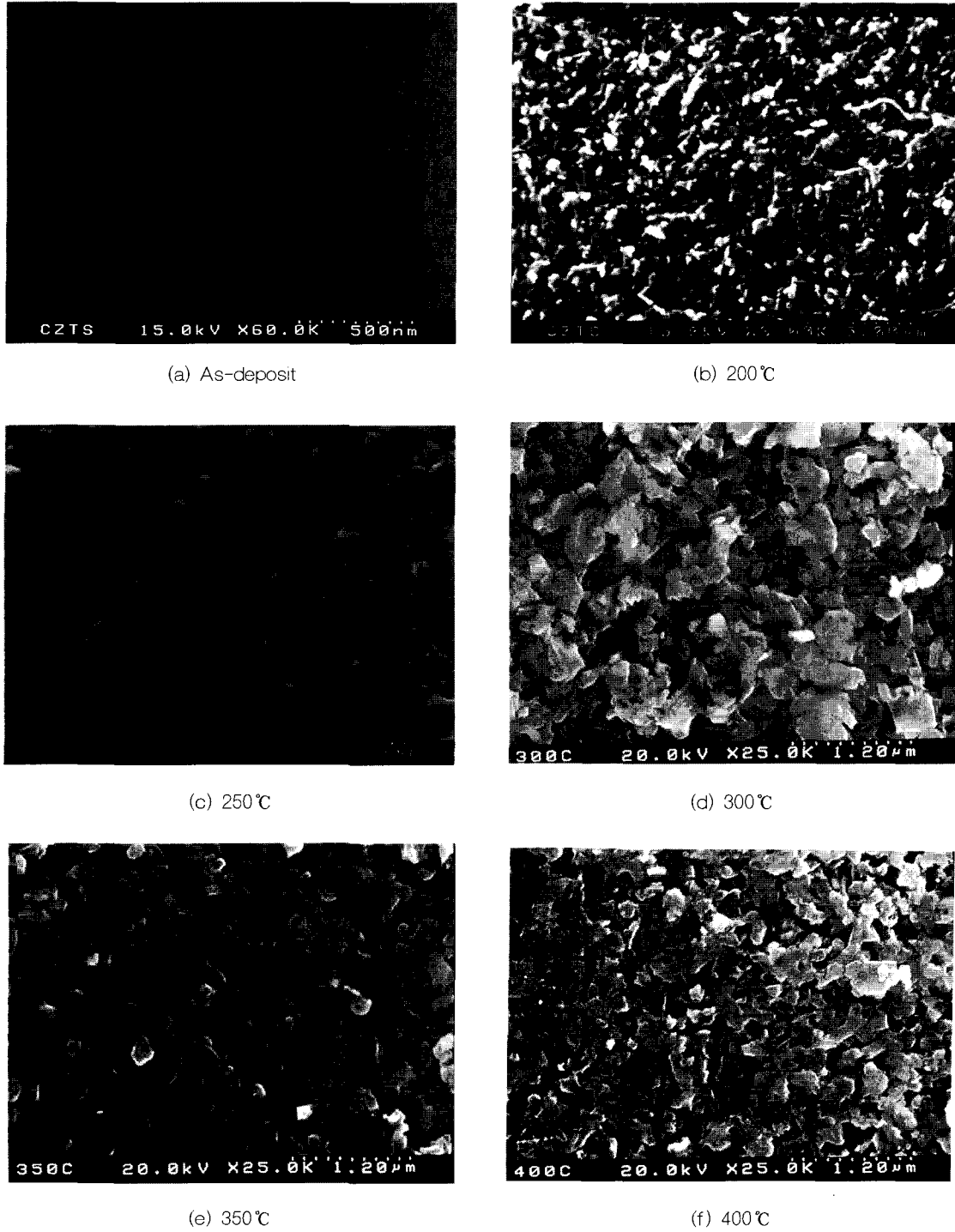


Fig. 6. The Surface morphology of the $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin film as a function of the annealing temperature.

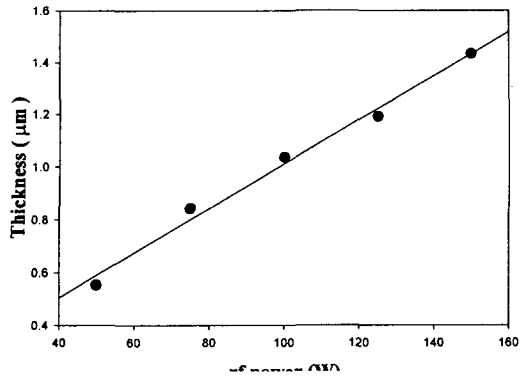


Fig. 7. The thickness of the $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin film for 2 hour sputtering as a function of the rf power

Power가 증가할 수록 박막의 두께도 이에 비례하여 증가하였다. 이는 rf power가 증가할 수록 플라즈마의 밀도가 증가하고, 따라서 고 에너지를 갖는 이온이 타겟에 충돌되며 스퍼터되는 양이 증가하기 때문이다.

3. 4. 광학적 특성

Fig. 8은 상온에서 400°C까지의 열처리 온도에서 Uv-Vis-NIR spectrophotometer로 측정된 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 박막의 광투과율이다.

광투과도가 장파장 영역에서는 300°C까지는 파장의 선폭이 크며 300°C 이상의 온도에서 광투과율이

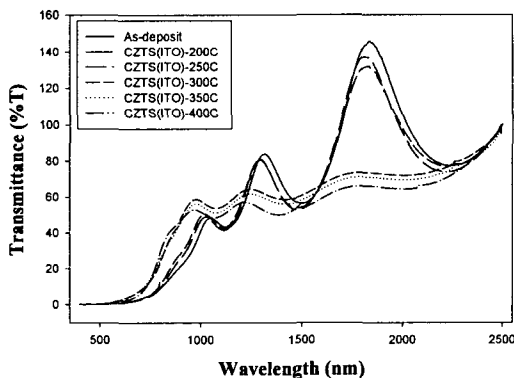


Fig. 8. The transmittance of the $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin film as a function of annealing temperature.

다소 낮아지는 것을 관찰할 수 있었으며, 단파장 영역에서는 선폭이 적음을 관찰 할 수 있었다. 이것은 조직의 조대화와 열처리 후 냉각과정에서 ITO glass와 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 박막의 열팽창 계수의 차이에 의한 열적 스트레스가 가해져 잔류 응력에 의해 생긴 결함에 기인된 것으로 사료된다.

장파장 쪽에서는 다중 반사에 의한 간섭의 결과로서 물결 무늬의 투과광 스펙트럼이 얻어졌으며, 간섭무늬를 이용하여 계산된 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 박막의 굴절률(nf)과 반사율(R)을 Fig. 9에 나타내었다.

열처리 온도에 따른 박막의 반사율과 굴절률의 변화가 거의 일정하였다. 이것은 반사율과 굴절률 값의 인자인 박막의 두께가 열처리 온도의 변화에도 거의 변화가 없기 때문이다.

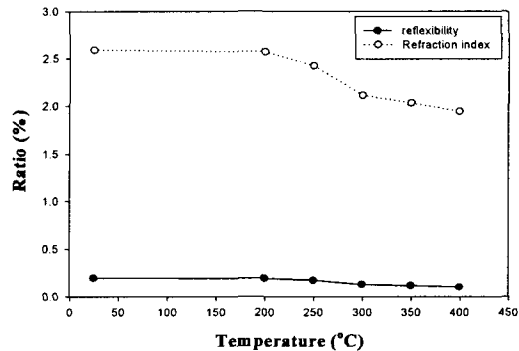


Fig. 9. The refractive index and the reflexivity of the $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin film as a function of annealing temperature.

Fig. 10는 열처리 온도에 따른 박막의 광흡수 계수를 나타낸 것이다. 광흡수 계수는 굴절률, 반사율 그리고 투과율로부터 구하였다. 광흡수 계수가 10^4 cm^{-1} 이상으로서, 박막두께가 얇고 가벼운 저가형 박막형 태양전지의 광흡수층 재료로 충분한 값을 나타내고 있으며, 0.7~1.3eV부근에서 곡선이 떨어지 것을 관찰할 수 있었다

이와 같은 현상은 투과도 측정 시 장파장에서 단파장으로 변환되면서 감지 변환에 따른 현상이다. 이와 같은 현상은 다른 장비에서도 찾아 볼 수 있었다.

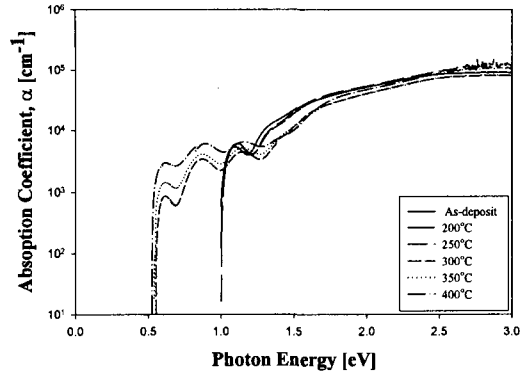


Fig. 10. The absorption coefficient (α) of the $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin film as a function of the annealing temperature.

그리고 광흡수 계수 와 입사 광자 에너지 $h\nu$ 의 관계인 $\alpha^2 = A(h\nu - E_g)$ 식을 이용하여 α^2 을 세로축으로 하고, $h\nu$ 를 가로축으로 하는 그래프로 직선부를 $h\nu$ 축에 외삽하여 구한 금지대폭을 Fig. 11에 나타내었다.

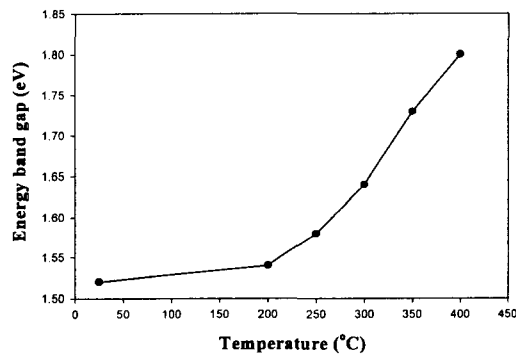


Fig. 11. The energy band gap of the $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin film as a function of the annealing temperature.

rf power 75W의 상온에서 증착한 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 박막의 밴드갭은 1.51eV로 태양전지의 광흡수층 재료로서 우수한 금지대폭을 나타내고 있다. 이는 일본의 Katagiri¹⁴⁾가 Cu/Zn/Sn 다층박막을 제조, 황화법으로 열처리하여 만든 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 박막의 금지대폭과 일치한다.

열처리 온도가 증가함에 따라 에너지 밴드 갭이 증가하였으며, 이러한 증가는 빛에 의해 여기되는 캐리어가 감소하기 때문에 변환효율도 감소되리라 생각되어진다.

4. 결 론

CIS계 박막의 고가 In 원소를 저가의 Zn, Sn으로 대체하기 위하여 3종의 황화물 Cu_2S , ZnS 및 SnS_2 를 혼합·성형한 분말 타겟을 사용하여 rf magnetron sputtering법으로 태양전지용 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 박막을 제조하였다

제조된 박막의 조성, 결정구조, 전기 및 광학 특성을 조사한 결과가 아래와 같다.

1) $\text{Cu}_2\text{S} : \text{ZnS} : \text{SnS}_2$ 몰비율 2:1.5:1로 혼합·성형한 타겟을 사용하여 rf power가 75W에서 스퍼터링할 때 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 화학양론 근접조성의 박막을 제조할 수 있었다. $\text{Cu}/(\text{Sn}+\text{Zn})$ 에 비해 $\text{S}/(\text{Cu}+\text{Zn}+\text{Sn})$ 가 낮음을 S의 함량을 높인 열처리 분위기로 해결할 수 있었다.

2) 박막을 온도 200~400°C 범위에서 열처리한 결과, 열처리 온도가 높아짐에 따라 결정이 조대하여지며 결정성이 향상되었다. 또한 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Kesterite 구조의 (112)면으로 우선 성장하였다.

3) 제작된 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 박막의 굴절률은 1.94~2.54이며, 광흡수 계수는 10^4cm^{-1} 이상이었으며, 열처리 온도변화에 따라 금지대폭이 1.51eV~1.8 eV로 변화하였다.

4) $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 박막은 저가의 태양전지 광흡수층 재료로 사용 가능할 것으로 예측된다.

참고문헌

1. B. R. Pamplin, T. Kiyosawa and K. Masumoto, Prog. Crysta. Growth Charac., Vol. 1, PP. 331

- (1979).
2. Yamamoto, M. Yamaguchi, Appl. Phys. Lett., 44 (No. 6), (1984) 611
 3. C. Rincon, C. Beilabarba and J. Gonzalez, Solar Cells, 16, (1986) 335
 4. 윤경훈, 전기전자재료학회, 11, (제 8호) (1998) 43
 5. K. W. Mitchell, C. Eberspacher, and J. Ermer, Proc. 20th IEEE Photovoltaic specialists Conf., (1989) 1384
 6. R. H. Mauch, J. Hedstrom, and D. Lincot, Proc. 20th IEEE Photovoltaic specialists Conf., Vol. II, (1991) 898
 7. Hall S. R., Szymariski J. T., and Stewart J. M., Can. Mineral, 16, (1978) 131
 8. R. Nitsche, D. F. Sargent and P. Walter, J. Cryst. Growth, 1, (1969) 52
 9. Friedlmeier TM, Wieser N, Walter T, Dittrich H, and Schock HW, pro. 14th PVSEC, (1997) 254
 10. Ito K. and Nakazawa T., Jpn. J. Appl. Phys. 27, (1988) 2094
 11. Nakayama N. and Ito K. Appl. Surf. Sci. 92, (1996) 171
 12. Theresa Magorian Friedlmeier, Herbert Dittrich and Hans-Werner Schock. Inst. Phys. Conf. Ser. No. 152 : Section B, September, (1997) 345
 13. Hironori Katagiri, Naoya Ishigaki and Masato Nishimura, The Institute Electronics Information and Communication Engineers, Oct. (1997) 53
 14. Hironori Katagiri, Naoya Ishigaki and Masato Nishimura, The institute Electronics Information and Communication Engineers, Oct. (1997) 53
 15. Woo Chang Song, Jae Hyeong Lee, Jun-Shin Yi, Yong Kwan Park, International Photovoltaic Science and Engineering Conference, Jun. (2001) 531