

Cu/In 비에 따른 CuInS₂ 박막의 특성에 관한 연구

A Study on Properties of CuInS₂ Thin Films by Cu/In Ratio

양현훈^{1,a}, 박계춘¹

(Hyeon-Hun Yang^{1,a} and Gye-Choon Park¹)

Abstract

CuInS₂ thin films were synthesized by sulfurization 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 CuInS₂ thin films with non-stoichiometry composition. CuInS₂ thin film was well made at the annealed 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. The compositional deviations from the ideal chemical formula for CuInS₂ material can be conveniently described by non-molecularity ($\Delta x = [\text{Cu}/\text{In}] - 1$) and non-stoichiometry ($\Delta y = \{2S/(\text{Cu} + 3\text{In}) - 1\}$). The variation of Δx would lead to the formation of equal number of doner and accepters and the films would behave like a compensated material. The Δy parameter is related to the electronic defects and would determine the type of the majority charge carriers. Films with $\Delta y > 0$ would behave as p-type material while $\Delta y < 0$ would show n-type conductivity. 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 : CuInS₂, non-Stoichiometry, Ternary compound

1. 서 론

현재 태양광 발전은 저가, 고효율, 고신뢰도의 태양전지를 제작하는데 연구가 집중되고 있으며, 이러한 측면에서 a-Si 박막, CIGS, CdTe 박막[1,2]과 다결정 실리콘 박막이 적극적으로 연구 개발되고 상용화에 박차를 가하고 있다. 그중 다결정 박막화가 가능하고 열화현상에서 우수한 성능을 나타내고 있는 Cu-III-VI계 태양전지는 CuInSe₂/CdS[3] 이종접합구조로 이루어지고 있는데, 현재는

흡수층을 CuInGaSe₂ 4원 화합물로 개발하여서 다결정 실리콘(18.6 %)보다 높은 20 % 이상의 광전 변환 효율을 얻고 있는 상황이다[4,5].

지금까지 태양전지의 광흡수층으로 사용되어 15 % 이상의 효율을 나타낸 재료로는 단결정 Si, 다결정 Si, GaAs, CuInSe₂ (실제는CuInGaSe₂)와 CdTe가 개발되어 있고 10 % 이상[6]으로서는 비직접 Si, Cu₂S과 InP가 개발되어 있다. 그런데, Si은 비직접 천이형이며 광흡수계수가 직접천이형에 비해 상대적으로 작아서 광자를 효과적으로 흡수할 수가 없으며 광자의 효과적인 흡수를 위해서는 직접천이형 반도체에[7] 비하여 보다 넓은 폭의 공간전하영역이 필요하다. 또한 운반자의 라이프 타임을 길게 하여 생성된 전자와 홀이 공간전하영역에서 재결합하지 않도록 하기 위해 고순도의 Si이 필수적이다.

1. 목포대학교 전기공학과

(전남 무안군 청계면 도립리 61)

a. Corresponding Author : koreayhh@mokpo.ac.kr

접수일자 : 2007. 4. 26

1차 심사 : 2007. 6. 18

심사완료 : 2007. 6. 22

표 1. CIGS 박막태양전지의 국외개발동향.

Table 1. Overseas development of CIGS thin film solar cell.

Organization	Device structure	Size[cm ²]	Eff.	Output[W _p]
NREL	CdS/CIGS	0.408	19.5	
AGU	ZnS(O,OH) ₂ /CIGS	0.5	18.6	
Showa Shell Sekiyu K.K.	Zn(O,S,OH) ₂ /CIGSS/CIGS	3456	13.6	47.0
Showa Shell Sekiyu K.K.	Zn(O,S,OH) ₂ /CIGSS/CIGS	3459	13.4 (30cm×30cm connected in parallel)	46.5
Shell Solar Gmbh	CdS/CIGSS	4938	13.1	64.8
Warth Solar	CdS/CIGS	6500	13.0	77.0
Shell Solar Industries	CdS/CIGSS	3623	12.8	46.5
Warth Sola	CdS/CIGS	5932	12.5	74.0

자료참고: 한국에너지기술연구원(KIER)

그러나 고순도의 단결정 Si 태양전지의 제작은 높은 발전단가를 요구하게 된다. 효율은 약간 낮아도 원가를 낮추기 위해 다결정 Si를 이용하기도 하며 비정질 Si이 이용되기도 하나 비정질은 장시간 사용에 따라 열화가 진행되는 문제점 등을 가지고 있다. Si의 단점들을 보완할 수 있는 물질로 Cu₂S가 사용되기도 하였는데, 초기에는 10 % 정도의 효율을 보이므로 경제성이 있다고 판단되어서 그 뒤 시험 생산까지 되었으나 Cu₂S의 성질 저하(degeration, low Voc, non-stoichiometry) 등으로 인한 안정성의 문제를 해결하지 못하여 더 이상 진전되지 못하였다. 또한 GaAs, CdTe, InP 및 CdS와 같은 화합물 반도체를 이용한 태양전지도 개발되었는데, GaAs를 이용한 경우에는 32.3 %까지의 좋은 효율도 발표되고 있으나 이것은 특수목적에만 사용될 것이고 이러한 GaAs 태양전지가 가까운 장래에 지상용 태양전지로서 저렴하게 충분히 많은 양이 제조될 가능성은 없는 것으로 전망되고 있다. 그런데 최근 들어 지상용 태양전지로서 Cu를 기초로 한 Cu-III-VI계 3원화합물 태양전지가 주목을 받기 시작했으며 선진국들 간에 경쟁적으로 활발한 연구가 이루어지기 시작했다. 이들은 구성원소의 성분 및 제작조건에 따라 다양한 물성을 갖는 다결정 박막화가 가능하고 가장 문제시되는 열화현상에서 좋은 결과를 나타내고 있으며, I-III-VI계 화합물중 CuInSe₂는 직접천이 에너지 밴드갭이 실온에서 약 1.04 eV이고 흡수계수 [8]가 약 5×10¹⁵ cm⁻¹로 에너지 밴드갭 약 2.42 eV인 CdS와 이중접합에서 격자 부정합도 [9]가 1.2 %이하로 좋은 광기전력 효과를 나타내고 있다.

그러나 같은 I-III-VI계 계열인 CuInS₂는 밴드갭이 1.50 eV로서 태양광 스펙트럼과 동일접합일 때 이용효율이 27~32 %로 발표[10,11] 되고, Se보

다 풍부한 원료인 S원소의 함유성분을 달리함으로써 n형 또는 p형 반도체의 제작이 용이하며, CuInSe₂와 함께 직렬(tandem)구조[12] 태양전지도 개발이 검토되고 있으나 현재까지 CuInSe₂에 비해서 연구가 미진한 상태이다[13,14].

따라서 본 실험에서는 CuInS₂ 박막이 S의 조성 비율에 따라 전도성(n형,p형)이 크게 변한다고 알려져 있어 확실한 n형 또는 p형 CuInS₂를 얻고자 하며, Cu/In 조성비율에 따라서도 저항률과 전도성의 변화가 보고되어 여러 가지 증착인자와 열처리 조건을 다양하게 변화시키고 구조적, 전기적 특성 측정을 통하여 최적의 공정변수를 도출하였다.

2. 실험

본 실험에서는 화학량론적 조성비가 되도록 박막을 제조하기 위해 Cu, In, S(Aldrich Chem. Co., 99.99[%])각 단위원소의 성분비를 변화시키면서 전자선 가열 진공증착기(KV-660, 10⁻⁷ Torr)를 사용하여, CuInS₂ 박막을 제조하였다. 사용된 기판은 슬라이드글라스(3×1[inch] Superior Co. Germany)이며, 기판의 표면 세척 정도는 박막의 성장과 부착력에 큰 영향을 끼치기 때문에 세척에 신경을 기하였다.

불완전한 세척은 기판 표면에凹凸(hillock) 형성이나 막의 부착력 약화, 잔류 기공 클러스터 등의 여러 가지 문제를 발생하게 된다. 세척 완료 후 대류 오븐에서 충분히 건조시킨 후 기판을 장착하여 전자선 가열 진공증착기를 사용하여 CuInS₂ 박막을 만들었다. CuInS₂ 박막은 두께 1.5 μm 이상에서 1×10⁴ cm⁻¹이상의 큰 흡착계수를 갖으며, 다결정이 성장된다는 보고로 부터 S, In, Cu가 각각 7500 Å, 5500 Å, 2400 Å의 두께가 되도록 일정한 중량비로 천칭한 후 증착하여 박막의 두께를 1.5 μm로 하였다.

CuInS₂ 3원화합물을 얻고자 기판과 boat 간격은 균일한 박막 두께를 얻기 위해서 21 cm로 하였다. 증착된 S, In, Cu 3원 화합물을 10⁻³ Torr의 진공 중에서 할로젠 램프(250 W×5 EA)로 가열하여 열처리 공정을 사용하였다.

한편 Cu/In 조성비율에 따라서도 저항률과 전도성의 변화가 보고되어 Cu와 In의 증착비율을 달리 하여서 제작 하였으며, Cu, In, S을 순차적으로 증착하여 Sulfurization하는 방법과 Cu, In만 순차적으로 증착하고 Sulfurization하는 방법의 두 가지를 사용하여 single-phase CuInS₂ 박막을 제조하였다.

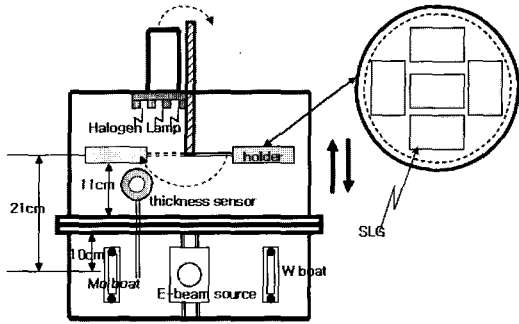


그림 1. 전자선가열 진공증착기(KV-660, 10^{-7} torr).
Fig. 1. Electrical beam evaporator system.

표 2. 그림 2의 EDX 분석 결과.

Table 2. Fig. 2 of EDX analyze result.

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

3. 결과 및 고찰

3.1 CuInS₂의 구조적 특성

연구에 사용된 Evaporation 시스템의 저진공은 로타리 펌프, 고진공은 Diffusion pump를 사용하여 초기 진공도가 약 2×10^{-6} Torr까지 도달되며, S의 박막 형성용으로 사용되었다. Evaporation은 보통 10^{-2} Torr정도의 증기압이 요구되며, 이를 얻기 위해서는 1000~2000 °C의 온도가 필요하다.

더불어 Cu, In, S을 순차적으로 증착하여 Sulfurization하는 방법과 Cu, In만 순차적으로 증착하고 Sulfurization하는 방법의 두 가지를 사용하여 single-phase CuInS₂ 박막을 제조하였다.

Cu와 In 그리고 S의 비율에 따라서 여러 가지 형태를 나타내고 있으며, 이에 대한 EDX 분석결과를 표 2에 나타내었으며, Cu/In 비율은 0.47~1.48, S/(Cu+In) 비율은 0.10~0.84의 분포를 보였다.

그림 2에서 CuInS₂ 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.

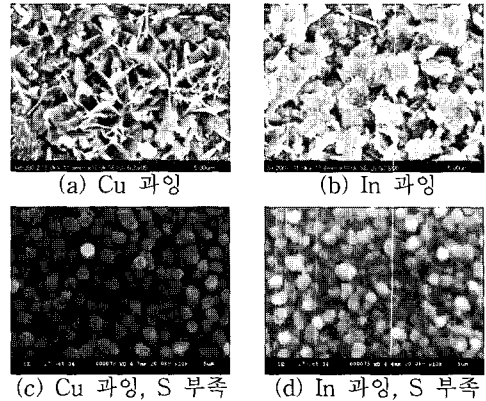


그림 2. CuInS₂의 성분비에 따른 표면 형상.
Fig. 2. Surface morphology of CuInS₂ thin film by Composition rate.

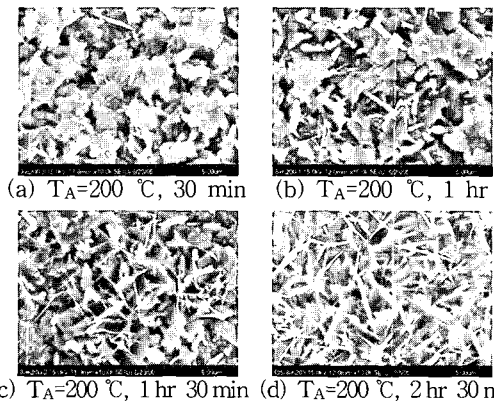


그림 3. CuInS₂의 열처리 시간에 따른 표면 형상.
Fig. 3. Surface morphology of CuInS₂ thin film by annealed time.

또한 Cu와 In의 함량에 비해 S의 함량이 과도하게 부족할 때는 그림 2(c), (d)와 같은 등근 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 3에서도 Cu에 비해 In의 함량이 점차 줄어드는 경향을 보이고 있다.

이는 Cu에 비해 In의 용점과 비점이 현저히 낮은 데에 그 원인이 있으며, S의 함량이 비슷한 것

표 3. 그림 3의 EDX 분석 결과.

Table 3. Fig. 3 of EDX analyze result.

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

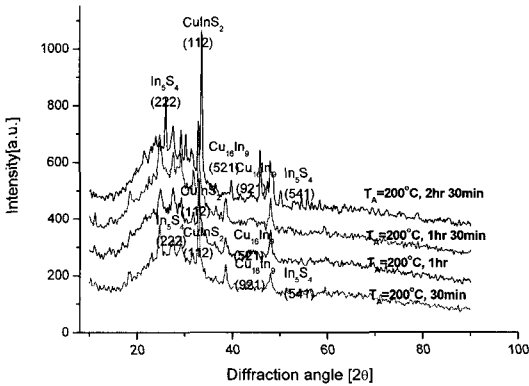


그림 4. CuInS₂의 열처리 시간에 따른 XRD 분석.
Fig. 4. XRD result of CuInS₂ thin film by annealed time.

은 밀폐된 석영관 내에서 S 분위기를 지속적으로 유지했기 때문이라 생각된다.

그림 4는 CuInS₂ 박막을 200 °C에서 30분부터 2시간 30분까지 Sulfurization한 경우의 XRD 분석 결과이다. 이들은 CuInS₂, In₅S₄, Cu₁₆In₉, In₅S₄ 등이 혼재하여 나타나고 있으며, 이들 2원상들이 CuInS₂ 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.

3.2 CuInS₂의 전기적 특성

화학양론적 조성에 근접하고 있는 박막들은 Cu/In을 Thermal Evaporation법으로 증착하고, S 분위기에서 200 °C로 Sulfurization한 경우이므로 이들 중 대표적인 박막들에 대하여 Hall effect 측정을 하여 표 4에 나타내었다. 표에서 보듯이 p-type과 n-type의 CuInS₂이 교대로 나타나고 있다. 그 원인을 분석하기 위해 Stoichiometry에서 벗어나는 오차 정도를 잘 표현하는 ΔS 값을 구해 보았다.

표 4. CuInS₂의 성분비와 전기적 특성과의 관계.

Table 4. Properties of CuInS₂ thin film by composition rate and electrical.

Sample No.	type	Carrier concentration [cm ⁻³]	mobility [cm ² /V · s]	Resistivity [Ω · cm]
CIS2-8h200	p	7.7470×10 ²⁰	2.22580	3.62×10 ⁻³
CIS2-6h200	n	4.2139×10 ¹⁷	26.65097	4.65×10 ⁻¹
CIS2-5h200	p	2.5656×10 ¹⁸	461.28653	3.40×10 ⁻²
CIS2-3h200	n	2.1170×10 ¹⁹	34.09999	1.95×10 ⁻²
CIS2-3h200-3	n	9.1056×10 ¹⁷	312.50208	2.36×10 ⁻²
CIS2-3h200-1	n	4.9813×10 ¹⁸	7.49163	1.66×10 ⁻¹
CIS2-3h200-2	n	4.9813×10 ¹⁸	7.88583	1.59×10 ⁻¹

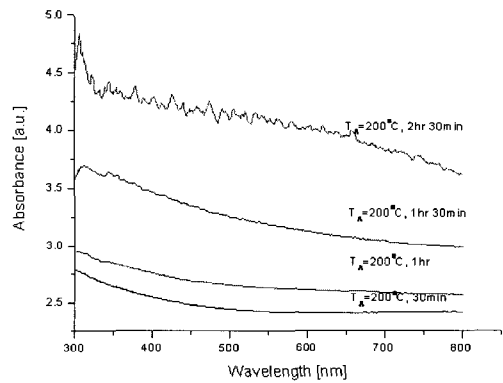


그림 5. CuInS₂ thin film의 흡수 스펙트럼.
Fig. 5. Absorption spectrum of CuInS₂ thin film.

($\Delta y = \{[2S/(Cu+3In)]-1\}$) 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 CuInS₂을 얻는 것이 목적인데, 이 경우에는 캐리어 농도는 약 10¹⁷~10¹⁸ cm⁻³ 정도로 적절하나 이동도는 약 30~300 cm²/V · s로서 변동 폭이 크게 나타났다. 일반적으로 태양전지의 n-type 층으로서 사용되기 위해서는 캐리어 농도와 이동도의 값은 10¹⁷~10¹⁸ cm⁻³, 100~300 cm²/V · s 범위 안에 속하면 되므로 제조된 박막을 사용하는 데는 큰 무리가 없을 것으로 사료된다.

3.3 CuInS₂의 광학적 특성

Chalcopyrite 구조로 성장된 CuInS₂ 박막의 에너지 밴드갭을 구하기 위해 상온에서 광흡수 스펙트럼을 측정하고 그 결과를 그림 5에 나타내었다.

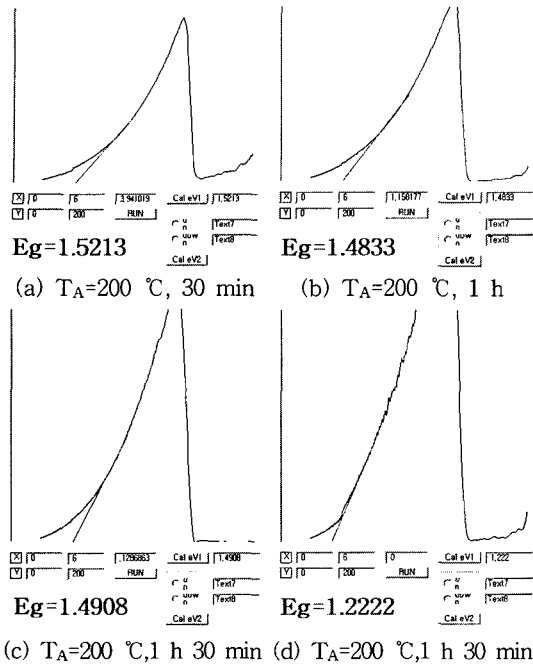


그림 6. CuInS₂의 에너지 밴드갭.

Fig. 6. Energy band gap of CuInS₂ thin film.

직접천이형의 경우 흡수계수 α 는 다음과 같이 주어진다.

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

여기서 E_g 는 띠 간격의 에너지이고, A 는 물질의 종류에 관계하는 상수이다.

그림 6에서는 전반적으로 보았을 때 단결정 CuInS₂의 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.

본 연구에서는 Sputtering법과 Evaporation법을 이용하여 유리기판 위에 기판온도와 열처리 온도 및 성분비를 변화시켜 CuInS₂ 박막을 성장시키고 이들의 특성을 조사하였으며, 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

4. 결론

- (1) Cu(2400 Å), In(5500 Å), S(7500 Å)의 각 증착률을 컨트롤하여 Cu : In : S = 1 : 1 : 2조

성비의 CuInS₂ 박막을 얻을 수 있는 공정조건을 확립하였다.

- (2) CuInS₂은 본질적으로 p-type의 박막이 쉽게 얻어지고, n-type은 구현하기가 어렵다고 알려져 있지만, 본 연구에서는 n-type CuInS₂ 박막을 구현할 수 있었다.
- (3) 열처리 온도 200 °C 부근에서 얻어진 CuInS₂ 박막의 캐리어 농도, 홀 이동도, 저항률 그리고 광학적 에너지 밴드갭은 각각 $10^{17} \sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, $30 \sim 300 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$, $10^{-1} \sim 10^{-2} \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ 및 1.5 eV이었다.
- (4) 단결정 CuInS₂의 에너지 밴드갭은 약 1.5 eV 내외의 결과가 나타났으며, 2시간 30분 이상의 열처리 시간에서는 그 광흡수단이 장파장 쪽으로 천이함을 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 에너지관리공단 에너지 자원 기술개발 위탁사업 일환으로 수행되었습니다.

참고 문헌

- [1] Photovoltaic Energy Program Overview Fiscal 2000, US DOE, 2001.
- [2] K. Zweibel, "Reproducibility studies on thin-film copper indium diselenide prepared from copper indium oxide", Solar Energy Materials & Solar Cells, Vol. 63, p. 375, 2000.
- [3] C. G. Park, "A study on photovoltaic characteristics of CuInS₂/Cds Hetero-junction", Devices, Theses of Dr., 1994.
- [4] 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 hetero junction", J. Vac. Sci. Technol., Vol. 14, No. 1, p. 65, 1977.
- [5] A. Rockett and R. W. Birkmire, "CuInSe₂ for photovoltaic applications", J. Appl. phys., Vol. 70, No. 7, p. R81, 1991.
- [6] S. D. Kim, H. J. Kim, K. H. Yoon, and J. S. Song, "Effect of selenization pressure on CuInSe₂ thin films selenized using co-sputtered Cu-In precursors", Solar Energy

- Materials & Solar, Vol. 62, p. 357, 2000.
- [7] S. Isomura, "Chalcopyrite型 3元 化合物半導體", 應用物理, 第43卷, 第12號, p. 1184, 1974.
- [8] 酒井博, 兵敏夫, "CuInSe₂ 薄膜の 製作と 太陽電池への應用", 應用物理, 第60卷, 第2號, p. 149, 1993.
- [9] B. Tell, J. L. Shay, and H. M. Kasper, "Room-temperature elec-trical properties of ten I-III-VI₂ semiconductors", J. Appl. Phys., Vol. 43, No. 5, p. 2469, 1972.
- [10] S. K. Deb, "Current statux of thin film solar coll research at SERI", Thin Solid Films, Vol. 163, p. 75, 1988.
- [11] M. Gorsks, R. Beaulieu, J. J. Loferski, and B. Roessler, "CuInS₂ films prepared by srepared by spray pyrolysis", Solar Energy Meterials, Vol. 1, p. 313, 1979.
- [12] D. Haneman, S. N. Sahu, and R. D. L. Kristensen, "CuInSe₂ films for photovoltaics and photoelectrochomistry", Thin Solid Films, Vol. 163, p. 167, 1988.
- [13] S. M. Babu, R. Dhanasekaran, and P. Ramasamy, "Thin film deposition and characteriwation of CuInSe₂", Thin Solid Fil-ms, Vol. 198, p. 269, 1991.
- [14] S. A. Al Kuhaimi and S. Bahammam, "Al screen-printed CdS/CuInSe₂ solar cells", J. J. A. P., Vol. 29, No. 8, p. 1499, 1990.