

황화급속열처리를 이용한 SnS 박막성장 및 온도의존성 연구

심지현, 김제하^a

청주대학교 에너지융합학과

Study of Growth and Temperature Dependence of SnS Thin Films Using a Rapid Thermal Processing

Ji-Hyun Shim and Jeha Kim^a

Department of Energy Conversion Eng., Cheongju University, Cheongju 28503, Korea

(Received December 7, 2015; Revised January 21, 2016; Accepted January 22, 2016)

Abstract: We fabricated a tin sulfide (SnS) layer with Sn/Mo/glass layers followed by a RTP (rapid thermal processing), and studied the film growth and structural characteristics as a function of annealing temperature and time. The elemental sulfur (S) was cracked thermally and applied to form SnS polycrystalline film out of the Sn precursor at pre-determined pressures in the RTP tube. The sulfurization was done at the temperature from 200°C to 500°C for a time period of 10 to 40 min. At $\leq 300^\circ\text{C}$, 20 min., p-type SnS thin films was grown and showed the best composition of at.% of $[\text{S}]/[\text{Sn}] \cong 1$ and [111] preferred orientation as investigated from using XRD (X-ray diffraction) analysis and EDS (energy dispersive spectroscopy) and SEM (scanning electron microscopy), and optical absorption by a UV-VIS spectrometer. In this paper, we report the details of growth characteristics of single phase SnS thin film as a function of annealing temperature and time associated with the pressure and ambient gas in the RTP tube.

Keywords: Tin sulfide (SnS), Rapid thermal process, Sulfurization, Elemental sulfur(S), Annealing temperature

1. 서 론

최근 CIGS (CuInGaSe_2) 박막태양전지는 셀 전환효율 21.7%를 보이는가 하면 [1], 16.5%의 대면적 상용제품을 출시되고 있다 [2]. 그렇지만 결정질 실리콘 태양전지에 비하여 여전히 저가화의 요구가 상존하고 있다. 한편, 범용원소 광흡수체인 SnS, CZTS, Zn_3P_2 , FeS_2 등은 소재 원가가 0.005 cents/W, 0.0007 cents/W, 0.000002 cents/W로 아주 낮은 것으로 예상되고 있어 차세대 태양전지 소자로 최근

R&D가 재조명되고 있다 [3]. 이들 소재의 공통점은 태양전지에 이상적인 밴드갭 에너지 1.0~1.5 eV와, 높은 광흡수 계수 $\sim 10^5 \text{ cm}^{-1}$ 이다 [3]. 또한, 직접천이형 화합물 반도체로서, 태양광 전환효율이 최고효율 > 25%가 가능할 것으로 전망되고 있다 [4]. 이와 같은 이원계 p-형 반도체인 SnS는 밴드갭이 1.3 eV이며, 광흡수 계수 $\sim 10^5 \text{ cm}^{-1}$ 가 높아 이론효율은 20% 이상이라고 알려져 있어 최근 주요 연구결과가 발표되고 있다 [5,6]. 본 연구에서는 p-형 반도체 SnS 광흡수층을 DC-스퍼터와 RTP 황화 열처리 방법을 이용한 2-단계 공정기술을 이용하여 박막 성장을 하였다 [7,8]. Sn 전구체는 소다라임글라스(SLG) 위에 형성한 Mo층 기판을 이용하였으며, 황화 반응은 S 단원자 분말을 고온 증발시켜 Sn 박막과 반응하였다. SnS 박막의 특성의 변화를 RTP의 열처리 온도, T_{RTP} , 열처리 시간, t_{RTP} 에 따르는 성장변화와 분석결과를 보고한다.

a. corresponding author; jcha@cju.ac.kr

2. 실험 방법

2.1 시료 제작

이 실험의 박막 시료는 소다라임글라스 (sodalime glass; SLG) 위에 후면전극인 Mo과 전구체인 Sn을 DC 마그네트론 스퍼터링(자체제작)으로 증착시켰다 (그림 1) [8]. SLG는 소다 석회 유리 내에 존재하는 Na이 확산하여 후면 전극으로 사용되는 Mo 층의 면저항 및 비저항 값을 낮추기 때문에 SLG 기판을 사용하였다.

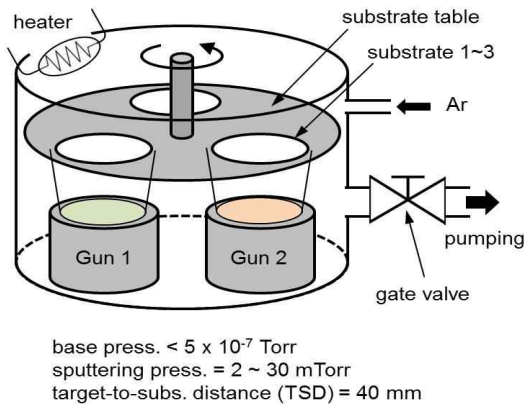


Fig. 1. Schematic of DC magnetron sputter system.

SLG 세척은 아세톤, 알코올, 증류수(DI water) 순으로 각각 10분씩 초음파세척을 한 후 N_2 gas를 사용하여 표면을 건조하였다. 시료 기판은 스퍼터 챔버에 장착을 하고 진공도를 높이기 위하여 400 W 할로겐 램프를 이용하여 내부온도를 높였다(bake-out). DC 스퍼터의 기본 Ar 압력과 공정 압력은 각각 $< 5 \times 10^{-7}$ torr와 < 10 mtorr 였다. 기판과 타겟간의 거리는 70 mm 였다. Mo의 스퍼터 조건은 DC 출력 130 W, Ar 분압 2 mtorr에서 12분 50초 동안 증착하여 500 nm를 제작하였다. 이 때 기판 온도는 $T_{Sub} = 90 \sim 100^\circ C$ 였다. 다음으로 Mo 박막층 위에 스퍼터링을 통하여 Sn 박막층을 형성하였다. Sn 증착은 Ar 30 sccm을 주입시키고, 상온에서 실시하였으며, 기판과 타겟간의 거리는 50 mm, DC 출력 60 W, Ar 분압 30 mtorr에서 12분 30초 동안 약 700 nm 증착시켰다. Sn 단일 박막으로부터 SnS 박막을 제작하기 위해 RTP (rapid thermal processing)을 사용하였다. 본 실험에서는 기존의 맹독성 H_2S 가스를 사용하지 않고 S 단원자 분

말을 고온으로 증발시켜 Sn 박막과 반응하는 방식을 사용하였다. Sn/Mo/SLG 시료를 흑연(graphite)홀더에 위치시키고 S 분말을 0.2 g 넣고 뚜껑을 덮은 채로 석영 튜브관(quartz tube) 반응기 내부로 위치시켰다.

또한 Ar 가스를 400 cc/min 주입하였다. 황화반응 (sulfurization) 온도는 200, 300, 400, $500^\circ C$ 로 변경하였으며, 반응 시간은 10, 20, 30, 40 min.을 이용하였다. 동일한 Sn 전구체 (700 nm) 박막을 사용하였으나 열처리 온도 및 시간에 따라 Sn_xS_y 화합물 박막의 SEM 단면 두께는 617 nm~2,200 nm으로 측정되었다. 일단 Sn 전구체 대비 박막 두께의 변화가 없는 것은 Sn_xS_y 화합물을 전혀 형성하지 못하기 때문이며, 황화 (sulfurization) 반응에 의한 화합물을 형성한 경우 부피 변화는 일반적인 셀렌화 및 황화반응에 의한 부피 변화와 같은 약 3~4배 증가하는 것으로 관측 되었다.

2.2 측정 및 분석

샘플의 표면 특성 및 조성비 확인을 위해 FE-SEM (field emission scanning electron microscope), EDS (energy dispersive spectrometer)을 측정하였다 (Zeiss, Ultraplus). 그림 2.1은 SnS 박막의 열처리 온도, T_{RTP} 에 따른 평면 및 단면 결정분석을 보이고 있다. RTP 공정 조건으로 열처리 시간을 20분으로 고정을 하였으며, 각 열처리 온도에 따라 결정성 및 결정립의 성장변화를 관찰하였다. 샘플의 단면 이미지를 보았을 때 Mo 박막의 두께는 500 nm로 일정하였다. 열처리 온도가 $200^\circ C$ 를 20분간 유지하였을 때, 표면의 결정립이 형성되는 것을 그림 2.1-(a)에서 알 수 있었다. 그러나 그림 2.1-(b) 단면은 일정한 결정면을 구성하는 모습을 보이지 않았다. 열처리 온도가, $T_{RTP} = 300^\circ C$ 로 증가하였을 때 그림 2.1-(c)에서 보이듯이 표면의 결정립이 잘 형성되는 것을 알 수 있었으며, 결정립의 단면도 그림 2.1-(d)에서와 같이 결정화 된 것을 알 수 있었다. 열처리 온도가 $T_{RTP} = 400^\circ C$ 가 되었을 때는 결정립의 모습에 큰 변화를 보이고 있으며 (그림 2.1-(e)), 그 단면도 박막 성장 방향에 수직인 방향으로 작은 직경의 기둥 형으로 변화하기 시작하였다. 열처리 온도를 더 증가하여 $T_{RTP} = 500^\circ C$ 가 되었을 때는 표면과 단면의 결정립의 모습이 바늘형상(fisker)의 결정립으로 변화되는 것을 알 수 있었다. RTP의 열처리 온도를 결정립이 가장 잘 형성되는 $T_{RTP} = 300^\circ C$ 에 고정을 한 다음 열처리 시간, t_{RTP} 에 따른 박막표면 변화를 관측하였다. 그림 2.2는 열처리 시간 $t_{RTP} =$

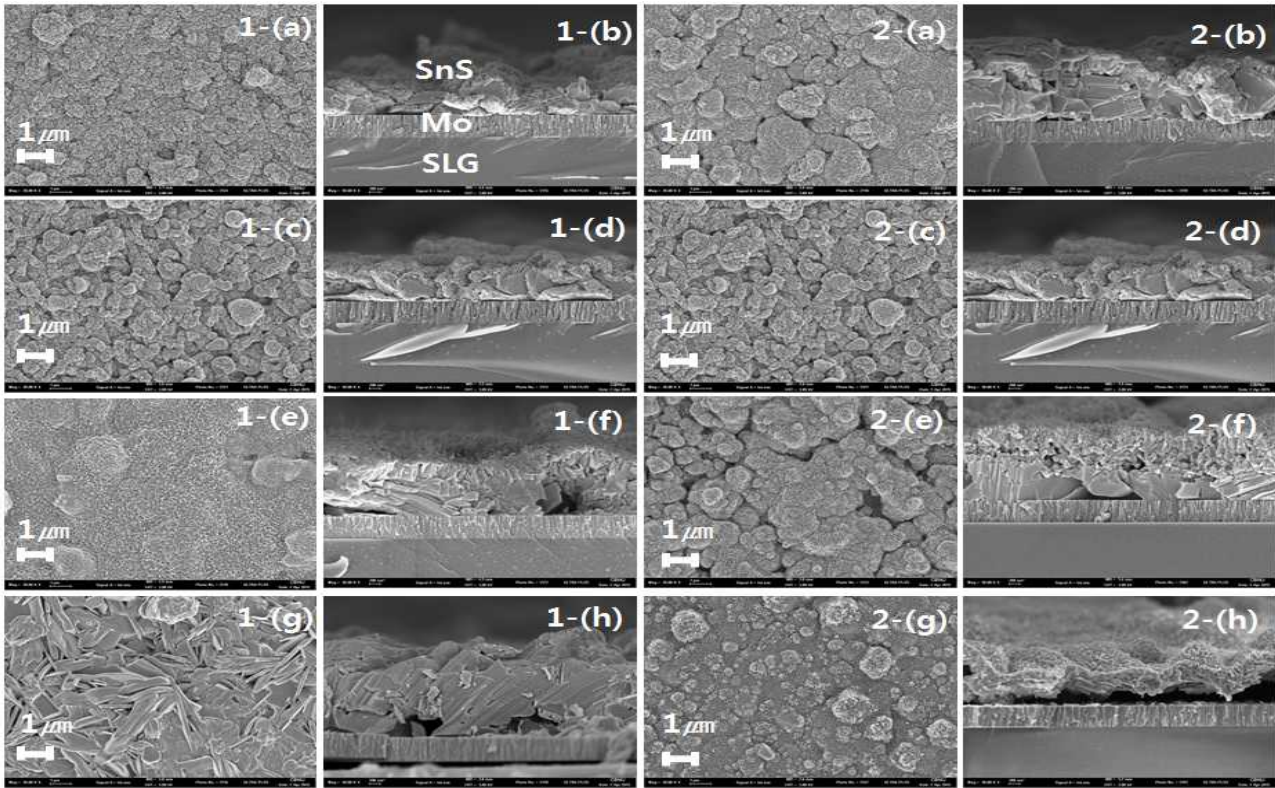


Fig. 2. Planar and cross-sectional SEM images of SnS polycrystalline films.

1. Variation of annealing temperature, T_{RTP} at constant annealing time, $t_{RTP} = 20$ min; (a), (b) 200°C, (c), (d) 300°C, (e), (f) 400°C, (g), (h) 500°C.
2. Variation of annealing time, t_{RTP} at constant $T_{RTP} = 300^\circ\text{C}$; (a) (b) 10 min, (c) (d) 20 min, (e) (f) 30 min, (g) (h) 40 min.

10, 20, 30, 40분 후에 측정된 SEM 사진을 보이고 있다. 먼저 그림 2.2-(a), (b)에 보이는 바와 같이 10분의 열처리 후에도 SnS 결정화가 많이 진행된 것을 알 수 있다. 20분의 열처리 시간이 지난 후에 결정립 모습은 그림 2.2-(c), (d)에 보이는 바와 같이 잘 형성된 것을 알 수 있다. 이후 열처리 시간이 더 증가하게 되면 결정립은 3차원 형태의 덩어리가 자라나고 (그림 2.2-(e), (f)), 40분 후에는 다시 결정립의 크기는 작아지지만 표면이 평탄화하는 모습을 보였다 (그림 2.2-(g), (h)). 열처리 온도와 시간에 따른 박막의 결정성 변화를 XRD 실험을 통하여 조사하였다. 박막의 결정성을 보기 위해 XRD (X-ray diffraction)을 추가적으로 측정하였다 (Rigaku, Smartlab). 이 X-ray 측정은 $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0.154$ nm)를 사용하였으며 θ - 2θ 반사 조건에서 실험을 하였다.

그림 3은 열처리시간, $t_{RTP} = 30$ 분에서 열처리온도 변화에 대한 결정상의 XRD 스펙트럼의 변화를 보인다. 그림 3-(a)에 보이듯이 $T_{RTP} = 200^\circ\text{C}$ 반응시킨 시료는 열처리시간에 관계없이 Sn의 결정상(심볼 ×)만을 나

타냈다(JCPDS 카드번호: 004-0673). 이는 열처리 온도가 너무 낮아서 Sn 전구체와 S와 반응하지 않았기 때문인 것으로 해석된다. 한편, $T_{RTP} = 300^\circ\text{C}$ 에서 반응한 시료는 SnS 단일 결정상(심볼 *)만이 나타났으며, 회절피크는 (JCPDS 카드번호: 039-0354)와 일치하였다 (그림 3-(b)). 그렇지만 열처리 온도가 $T_{RTP} = 400^\circ\text{C}$ 에서 반응시킨 시료는 Sn_2S_3 (JCPDS 카드번호: 014-0619) 결정상(심볼 ○)이 함께 나타났으며, $T_{RTP} = 500^\circ\text{C}$ 반응 샘플은 오로지 Sn_2S_3 상이 발견되는 것으로 나타났다. 결론적으로 SnS 결정상은 T_{RTP} 가 $200 \sim 300^\circ\text{C}$ 범위에서 가장 효과적으로 형성되는 것을 알 수 있었다. 한편, Sn_xS_y 결정상이 T_{RTP} 에서 의해 이미 결정된 박막은 열처리시간이 10분에서 50분으로 변화하더라도 상변화를 보이지 않는 것으로 나타났다. 열처리 시간이 더 증가할수록 박막보다는 벌크 분말 특성을 갖는 경향을 보였다. Sn_xS_y 박막의 원자 조성비를 알아보기 위하여 EDS 분석을 하였다(Thermo, NS7).

그림 4는 Sn_xS_y 박막의 조성비, $[\text{S}]/[\text{Sn}]$ 을 RTP 열처리 온도와 시간에 따른 변화를 그린 그래프이다.

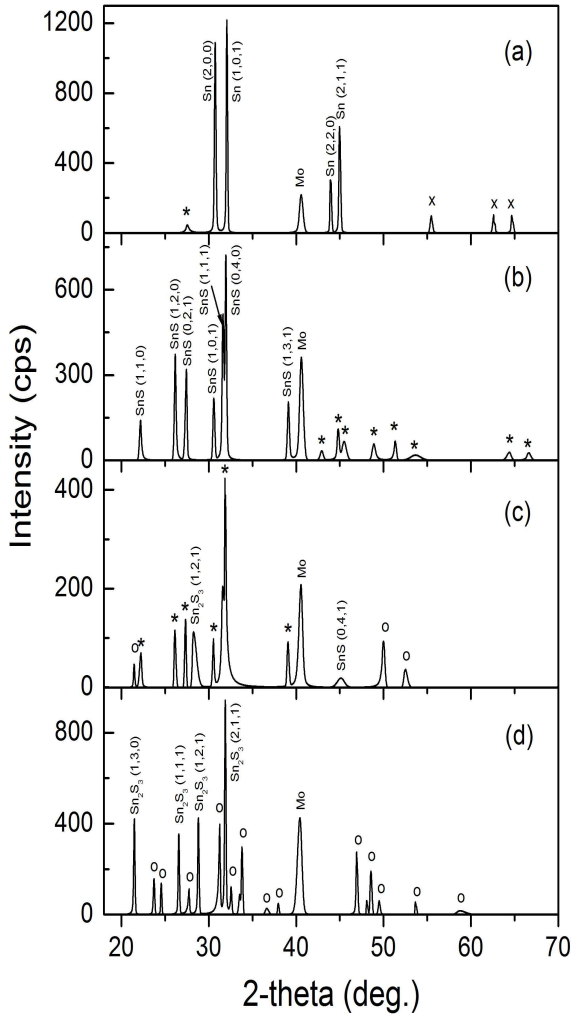


Fig. 3. XRD spectra with T_{RTP} 's for $t_{RTP} = 30$ min.; (a) 200°C, (b) 300°C, (c) 400°C, (d) 500°C.

열처리 온도, $T_{RTP} = 300^\circ\text{C}$ 에서 조성비 $[\text{S}]/[\text{Sn}] = 1.1\sim 1.5$ 를 얻었다. 온도가 올라감에 따라 조성비가 증가하였으나 $T_{RTP} \geq 400^\circ\text{C}$ 부터는 감소하였다. 이 결과는 XRD 측정에서 나타났듯이 $T_{RTP} \geq 400^\circ\text{C}$ 에서는 SnS보다는 Sn_2S_3 의 결정상이 우세하기 때문에 $[\text{S}]$ 의 비율이 높아진 것으로 분석되었다. SnS 박막의 전기적 및 광학적 특성을 알기 위하여 이상에서 알려진 결과를 토대로 Sn 전구체를 SLG기판위에 DC-스퍼터를 통하여 증착하고 $T_{RTP} = 300^\circ\text{C}$, $t_{RTP} = 25$ 분 동안 열처리하여 Sn(SnS)/SLG 박막을 제작하였다. 그림 5는 SnS 박막이 $[111]$ 방향을 따라 주로 성장한 모습을 보이고 있다.

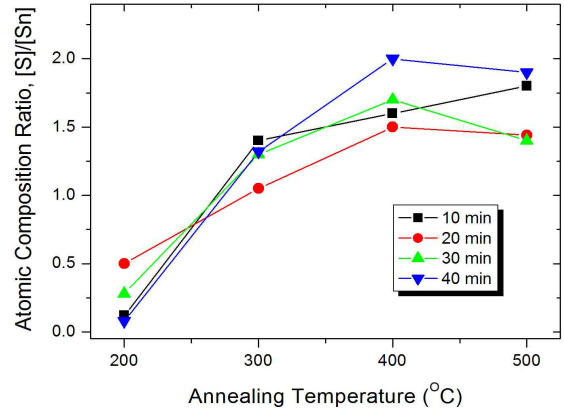


Fig. 4. Atomic composition ratio, $[\text{S}]/[\text{Sn}]$ vs. T_{RTP} and t_{RTP} .

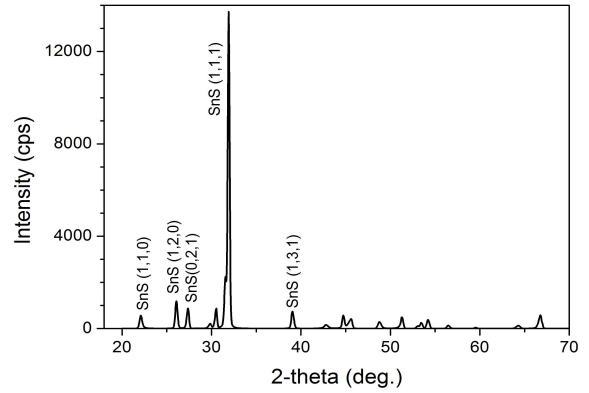


Fig. 5. XRD spectrum of textured SnS/SLG.

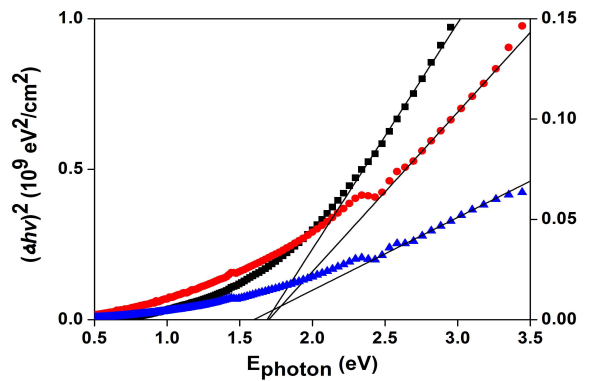


Fig. 6. Tauc plot of SnS/SLG.

이 시료를 이용하여 SnS 박막의 광학적 특성을 평가하기 위하여 UV-VIS 분광기 (Perkin Elmer, Lambda 750)를 이용하여 모든 대역의 파장에서 광투과 스펙트

를 측정하였다. 직접전이 반도체의 경우 광흡수계수 $\alpha = A(h\nu - E_g)^{1/2}/h\nu$ 이다. 여기서, A는 상수이다. 즉, $(\alpha h\nu)^2$ 과 광자에너지, $h\nu$ 는 선형관계가 되어야 하며 (Tauc plot), $h\nu$ 축과 만나는 절편은 그 물질의 밴드갭 에너지 E_g 와 같다는 것을 의미한다. 그림 6은 단원자 황(S) 원소 기화 시 서로 다른 RTP 조건에서 반응시킨 SnS의 Tauc plot를 보이고 있다. 이 Tauc plot으로 부터 추출한 SnS 박막의 밴드갭, E_g 는 1.6~1.7 eV였다.

Hall 측정으로부터 SnS(S)/SLG 시료의 저항은 1.1 M Ω /sq 였으며, 정공 이동도는 9.2 cm²/V·s, p-형 반도체의 전하밀도는 1.27 $\times 10^{16}$ /cm³였다.

3. 결과 및 고찰

우리는 열처리 온도와 시간 변화에 따른 Sn 전구체의 SnS 화합물 형성의 변화를 관측하였다. 그림 4에서 보이듯이 Sn 전구체는 열처리온도 변화에 매우 분명한 특성 변화를 보였다. 즉, $T_{RTP}=200^\circ\text{C}$ 에서 시료는 Sn의 결정상만을 나타냈다. 이는 열처리 온도가 너무 낮아서 Sn 전구체와 S와 반응하지 않았기 때문인 것으로 분석된다. 한편, $T_{RTP}=300^\circ\text{C}$ 에서 반응한 시료는 SnS 단일 결정상만이 나타났으나, $T_{RTP}\geq 400^\circ\text{C}$ 에서는 Sn₂S₃ 결정상이 나타나기 시작하였으며, $T_{RTP}=500^\circ\text{C}$ 반응 샘플은 오로지 Sn₂S₃ 상이 발견되는 것으로 나타났다. 이와 같은 온도 변화에 대비하여 특정 시간에 형성된 Sn_xS_y 결정상은 열처리시간이 10분에서 50분으로 변화하더라도 상변화를 보이지 않았으며, 그 열처리 시간이 더 증가할수록 시료는 박막보다는 벌크 분말 특성을 보였다.

그림 4에 보인 열처리온도에 따른 Sn_xS_y 조성 변화 측정으로부터 SnS ([S]/[Sn]=1) 박막을 제작하기 위해서는 $T_{RTP} = 250\sim 300^\circ\text{C}$ 가 최적의 공정온도임을 나타내고 있다. 열처리 온도가 $T_{RTP} < 250^\circ\text{C}$ 에서는 황화반응이 완전히 이루어지지 않고 Sn 전구체의 박막을 유지한 반면, $T_{RTP} > 400^\circ\text{C}$ 에서는 다중의 SnS 및 Sn₂S₃의 결정립이 자라는 것으로 나타났다. 원자 조성비가 [S]/[Sn] $\cong 1$ 을 갖는 SnS 박막은 $250^\circ\text{C} \leq T_{RTP} \leq 300^\circ\text{C}$ 에 형성할 수 있었다.

그러나 이상의 조건을 이용하여 제작한 SnS/SLG 박막의 광투과특성과 밴드갭 특성은 SnS보다는 SnS₂의 특성을 보이고 있다. 이와 같은 현상은 그림 2의 SEM 결과에서 알 수 있듯이 결정형상이 매우 3차원으로 불규칙하여 결정상인 SnS와 SnS₂의 혼재가 나타났

을 수 있다는 점을 시사하고 있다. 실제로 그림 3-(b)와 그림 5의 가장 큰 회절피크는 $2\theta = 31.86 \pm 0.26^\circ$ 인데, 이 피크는 SnS (1,1,1), SnS (0,4,0), SnS₂ (1,0,1)의 2θ 반사각이 각각 31.53° , 31.97° , 32.17° 으로 매우 인접하고 있어서 이 XRD 실험에서 일부 결정립이만 들어 졌지만 구분되어 나타나지 않은 것으로 판단된다. 이 실험의 결과는 SnS의 조성 및 단일 결정상을 갖는 박막을 제조하기 위하여 RTP의 열처리 온도와 단원소 황 증발조건이 최적화가 이루어지지 않았기 때문으로 판단된다.

Tauc plot으로부터 추출한 SnS 박막의 밴드갭, $E_g=1.6$ eV는 오히려 SnS_{2-x} 결정상과 연관을 지을 수 있다 [9]. 이는 그림 3에서 제시된 바와 같이 SnS의 박막 결정성 형성에서 여러 XRD 위상이 보인 것과 연관이 있으며, SnS_{2-x}의 중간 결정상이 SnS와 함께 존재하는 것을 의미한다. 즉, 단일상 확보를 위한 적정 반응온도의 범위가 매우 좁을 수 있을 것으로 판단된다.

4. 결론

이 실험에서는 DC-스퍼터와 RTP 황화 열처리 방법을 이용한 2-단계 공정기술을 이용하여 SnS 박막 성장을 하였다. Sn 전구체는 소다라임글라스(SLG) 위에 형성한 Mo층 기판을 이용하였으며, 황화 반응은 황(S) 단원자 분말을 고온 증발시켜 Sn 박막과 반응하였다. RTP 공정은 열처리 온도, $T_{RTP} = 200, 300, 400, 500^\circ\text{C}$ 와 열처리 시간, $t_{RTP} = 10, 20, 30, 40$ 분을 변화할 때, Sn_xS_y 박막의 표면 특성과 물성을 조사하였다. SnS 박막형성은 열처리 온도가 $250^\circ\text{C} \leq T_{RTP} \leq 300^\circ\text{C}$ 에 가장 잘 형성할 수 있을 것으로 나타났으며, 열처리 시간의 증가는 박막특성 보다는 벌크 특성을 보이는 것으로 나타났다. 이 실험에서 RTP 조건인 $T_{RTP} = 300^\circ\text{C}$, $t_{RTP} = 20$ 분에서 p-형 반도체 SnS가 성장되었다. 큰 밴드갭($E_g = 1.6$ eV)은 SnS_{2-x}의 중간 결정상이 존재하는 것을 의미한다.

감사의 글

이 논문은 2015학년도에 청주대학교 산업과학연구소가 지원한 학술연구조성비(특별연구과제)에 의해 연구되었음. 이 연구는 2014년도 청주대학교 대학원 연구장학금으로 지원되었음.

REFERENCES

- [1] P. Jackson, D. Hariskos, R. Wuerz, O. Kiowski, A. Bauer, *Phys. Status Solidi RRL*, **9**, 28 (2015).
[DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/pssr.201409520>]
- [2] J. Gifford, *PV magazine*, http://www.pv-magazine.com/news/details/beitrag/inside-tsmcs-165-cigs-module-world-record_100019430/#axzz3tQFcexg8 (2015).
- [3] C. Waida, A. Paulalivisatos, and D. Kammen, *Environ. Sci. Technol.* **43**, 2072 (2009). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/es8019534>]
- [4] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, and E. D. Dunlop, *Solar cell efficiency tables. Prog. Photovoltaics Res Appl.*, **19**, 565 (2011). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/pip.1150>]
- [5] P. Sinsersuksakul, L. Sun, S. W. Lee, H. H. Park, S. B. Kim, C. Yang, and R. G. Gordon, *Adv. Energy Mat.*, 1400496 (2014).
- [6] P. Sinsersuksakul, K. Hartman, S. D. Kim, J. Heo, L. Sun, H. H. Park, R. Chakraborty, T. Buonassisi, and R. G. Gordon, *Applied Physics Letters*, **102**, 053901 (2013).
[DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.4789855>]
- [7] W. K. Kim, E. A. Payzant, T. J. Anderson, and O. D. Crisalle, *Thin Solid Films* **515**, 5837 (2007).
[DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2006.12.173>]
- [8] C. Cifuentes, M. Botero, E. Romero, C. Calderon, and G. Gordillo, *Brazilian J. Phys.*, **36**, 1046 (2006).
[DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/S0103-97332006000600066>]