

# CuInS<sub>2</sub> 박막 제조 및 그 특성

## Fabrication and Characteristics of CuInS<sub>2</sub> Thin Film

박 계 준\*, 정 운 조, 김 성 구, 류 용 텍

전남대학교 전기공학과

정 해 덕, 이 진

목포대학교 전기공학과

Gye-Choon Park\*, Woon-Jo Jeong, Seong-Ku Kim, Yong-Tek Ryu

Dept. of Electrical Eng., Chonnam Univ.

Hae-Duck Chung, Jean-Lee

Dept. of Electrical Eng., Mokpo Univ.

### Abstract

The polycrystalline CuInS<sub>2</sub> thin films are prepared by vacuum heat treatment of layer, which is deposited by vacuum evaporation in order.

The electrical and optical properties of the films are investigated at various sulfur deposition mole rate, substrate temperature, heat treatment temperature and time.

From data, n type- CuInS<sub>2</sub> exhibits resistivity, transmittance and energy band gap with 142[Ω·cm], 73[%], and 1.5[eV] respectively at optimum fabrication condition.

Finally, the films are fabricated with chalcopyrite structure.

따라서, 지상용으로 사용될수 있는 고효율이며 보다 저가의 제조(5[c/kwh])가 가능한 새로운 재료가 요구되었고, II-VI족 화합물과 유사한 성질들을 갖는 I-III-VI족 3원 화합물에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.

3원 화합물 중에서도 특히 CuInS<sub>2</sub>는 에너지 밴드갭이 실온에서 약 1.5[eV]로서 광에너지 변환에 적합하고, 동종접합시 이론변환 효율이 28[%]로 보고되고 있으며, S원소의 함유성분을 달리하므로써 n형 또는 p형 반도체의 제작이 용이하다고 발표되는 등 CuInSe<sub>2</sub>와 더불어 직렬구조 태양전지로도 개발이 검토됨에 따라 많은 관심을 불러 일으키고 있다.

그러나, CuInS<sub>2</sub>는 3원 화합물이므로 양질의 박막 제조방법조차 제시되지 못하였고, CuInSe<sub>2</sub>에 비교 하여 많은 연구가 요구되고 있는 실정이다.

본 연구는, 3원(Cu, In, S)물질을 화학적 당량비로 각각 정량하고, 전자건과 직접저항가열을 사용한 진공증착법으로 CuInS<sub>2</sub>박막을 제작한 다음, 제작조건에 따른 여러 특성을 분석하여, 양호한 CuInS<sub>2</sub>막을 얻을 수 있는 제작최적조건을 찾아보고자 한다.

### 1. 서 론

태양광을 이용하여 전기를 발생시키는 태양전지의 개발목표는 높은 광전 변환효율과 저가의 제조에 있으며, 재료는 실리콘과 화합물 반도체로 대별된다.

실리콘과 화합물 반도체 중에서 GaAs, CdTe 태양전지는 비교적 높은 광전변환효율(15[%]이상)을 가지므로 상업용 및 우주용으로 활용되고 있으나 전지의 제작비가 고가(24[c/wh])이다.

### 2. 실험

전체적인 실험 및 분석 흐름도는 그림1에 나타내었다.

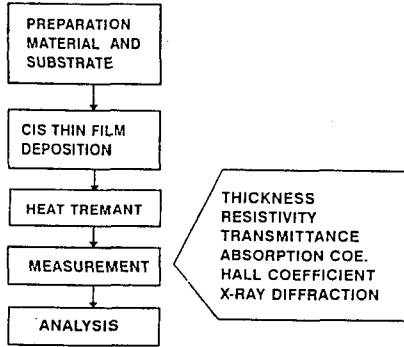


Fig.1. Schematic representation of sample preparing and analysis.

## 2-1 시료제작

Cu, In, S의 3원 물질을 각각 정량한 다음, 3개의 도가니를 사용하여 순차적으로 진공증착 하였으며, 증착된 다층박막은 온도와 시간을 변화시키면서 진공 열처리하여  $CuInS_2$ 의 다결정 화합물로 제작되었다.

슬라이드유리의 기판은 할로겐 램프를 이용하여 가열 되었고, 기판과 3원 물질의 증발 도가니간 거리는 21[cm]로 하였으며, 증착시 S의 점도를 고려하여 S의 증착물비는 2.0~5.0으로 가변하였다. 기판의 온도변화는 박막의 증착시 기판 온도가 박막의 형성에 중요한 영향을 미치므로 3원 물질의 용융점을 고려하여 Cu와 In은 200[°C]와 150[°C]로 하였고 S는 온도를 30~110[°C]로 가변하여 박막을 제작한 다음, 최적의 기판 온도를 구하고자 하였다. 증착시의 진공도는  $0.5 \times 10^{-5}$  [Torr]로 하였고, 열처리의 진공도는  $0.5 \times 10^{-2}$  [Torr]로 하였다.

## 2-2 측정

### (1) 증착율

증착율의 조절은 두께모니터(XTC, Leybold Infiction Inc.)를 사용하였고, 제작된 박막의 두께측정은 Interferometer( $A^0$ -Scope, Varian)로 하였으며, 제작된 박막의 총 두께는 15,000 ~ 17,000[ $A^0$ ]이었다.

### (2) 전기적 특성

제작된 박막의 저항율과 홀계수를 조사하였다.

저항율은 면저항의 값을 구한 다음 그값에서 환산되었고, 면저항은 4탐침법을 이용하여 자체 제작된 저항 측정기를 사용하여 측정되었으며, 측정시 탐침의 간격은 5[mm]로 하였다.

홀계수를 구하기 위한 홀전압 측정은 전자석을 이용하여 10[KG]의 자장을 가하면서 Vander Pauw법으로 상온에서 측정하였고, 측정된 홀계수의 극성으로 부터 p

형과 n형 반도체를 판별하였다. 판별된 p형과 n형 반도체를 자체 제작한 Seeback 효과를 응용한 장치로 확인한 결과도 홀계수에 의한 결과와 일치하였다.

### (3) 광학적 특성

광투과율을 조사하기 위하여 Monochromator(Baush & Lomb)와 Lux meter를 사용하였으며, 측정 파장은 증착 물비에 따라 투과율을 측정할수 있는 1050[nm]와 850[nm]로 하였다. 스펙트럼 투과율은 전체 투과율에서 산란투과율을 뺀 값으로 하였다.

광흡수계수는 Spectrometer(FT-IR, Mattson)를 이용하여 측정하였고, 스펙트럼의 측정파장은 700[nm]에서 1250[nm]까지로 하였으며, 저온장치는 He-Displex(Air products Co.)를 사용하였다.

### (4) 결정구조

증착된후 진공 열처리된 박막은 X선회절장치(Gigerflex, Rigaku)를 이용하여 결정상태가 조사되었다. 이 때 사용된 X선의 파장은 1.5418[ $A^0$ ]의  $Cu(K\alpha)$ 선이고 회절각  $2\theta$ 는 20 ~ 90[°]이었다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3-1 저항율

제작된 시료의 저항율을 황(S)의 물비 변화에 대하여 측정하고 그 결과를 그림 2에 나타냈다.

그림 2에서 기판의 온도에따른 저항율은 열처리온도와 황의 증착물비에 관계없이 기판온도 70[°C]에서 가장 작은 값을 보였고, 이 결과는 70[°C] 기판온도에서 황의 구성입자가 가장 잘 성장하여 증착이 잘 되었음을 의미한다. 입경의 크기는 기판온도 70[°C]일때 약 1.3[ $\mu m$ ]이었으며 그이상의 기판온도에서는 큰변화를 가져오지 않았다.

열처리온도에따른 저항율은 열처리의 온도가 300[°C]로 증가할 때까지는 감소하였고 이 온도를 초과하여서는 오히려 저항율이 증가하였다. 이 결과는  $CuInS_2$ 의 용융점은 1100[°C]부근임에도 불구하고 진공열처리 온도 300[°C]에서 결정이 가장 잘 성장하기 때문으로 생각된다.

증착물비에 따른 저항율은 황의 물비가 커질수록 증가하였고, 물비의 증가에 따라 최적 열처리 온도도 변화함을 알 수 있었다. 증착물비에 따른 저항변화는 황 물비증가에 따라  $CuInS_2$ 다결정 성장에 황의 비중이 커지기 때문으로 분석된다.

이상의 결과로부터 기판의온도 70[°C], 열처리온도 300[°C], 황의 증착물비 2.0인 증착조건에서 최저저항값 39[ $\Omega \cdot cm$ ]을 얻을수 있었다. 최저의 저항값은 황의 점도와 증착된 결정내의 캐리어농도 및 이동도의

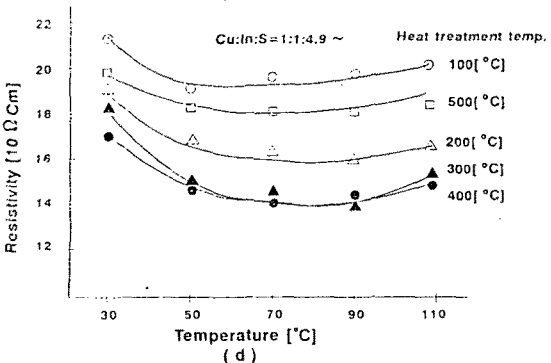
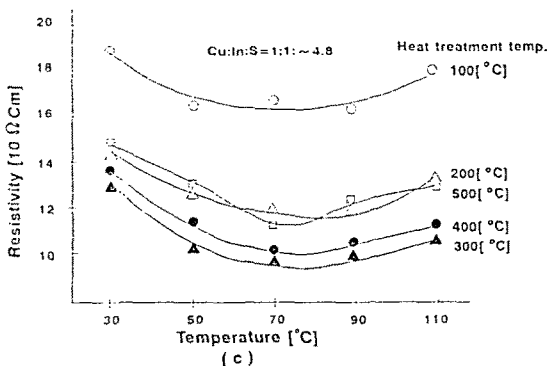
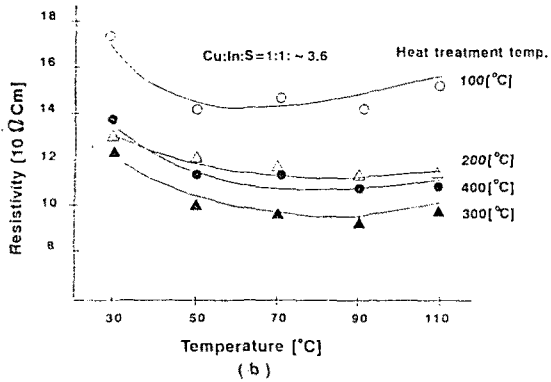
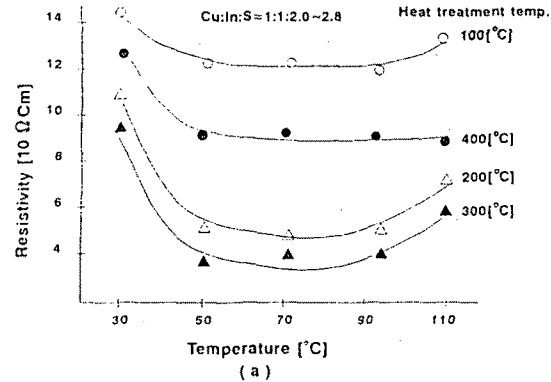


Fig.2. Effect of substrate tem. and treatment tem. on resistivity

증감에 기인한다고 생각된다.

### 3-2 투과율

기판온도와 진공열처리 온도에 따른 투과율을 조사하여 그림 3에 나타내었다.

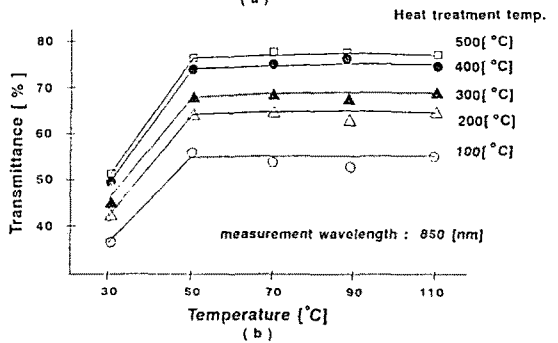
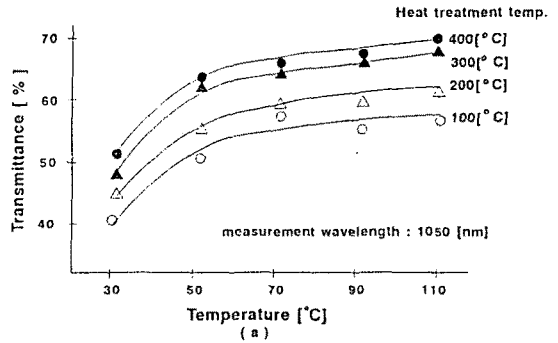


Fig.3. Effect of substrate tem. and treatment tem. on transmittance. (Cu:In:S; (a)1:1:2 (b)1:1:4.9)

CuInS<sub>2</sub> 화합물은 황의 증착물비에따라 기조 흡수단이 변화하므로, 측정 파장은 황의 물비가 2.0인 시료에서 1050[nm], 4.9인 시료에서 850[nm]로 하였다.

그림 3에서 투과율은 기판온도가 상승할수록 증가하다가 70[°C]이상에서는 거의 일정한 값을 나타냈다. 이 결과는 황의 점도와 증기압에따른 영향으로 기판온도 70[°C]이하에서 증착은 완료되지 못하고, 이 온도를 초과하면 양호한 증착을 이룰수 있기 때문이다.

열처리 온도에따른 투과율은 황의 물비 2.0에서는 400[°C], 4.9에서는 500[°C]에서 각각 최대값 69[%], 75[%]를 나타냈고, 이 결과는 열처리 온도 증가에 따라 박막의 다결정화가 증대되어서 입자의 크기 증가를 가져와 투과율이 좋게 나타내기 때문이다. 최대 투과율을 보이는 온도를 초과할 경우, 시료는 균열되어 투과율의 측정이 불가능하였다.

### 3-3 열처리 특성

기판온도 70[°C], 진공열처리 온도 400[°C], 황증착 물비 4.9로 증착된 CuInS<sub>2</sub>의 박막을 시간을 변화시키면서 열처리하고 저항율과 투과율을 측정하였다.

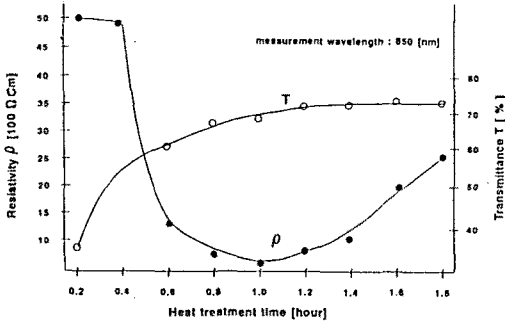


Fig. 4. Effect of heat treatment time on resistivity. (Cu:In:S=1:1:4.9, heat treatment tem.:400[°C], substrate tem.:70[°C])

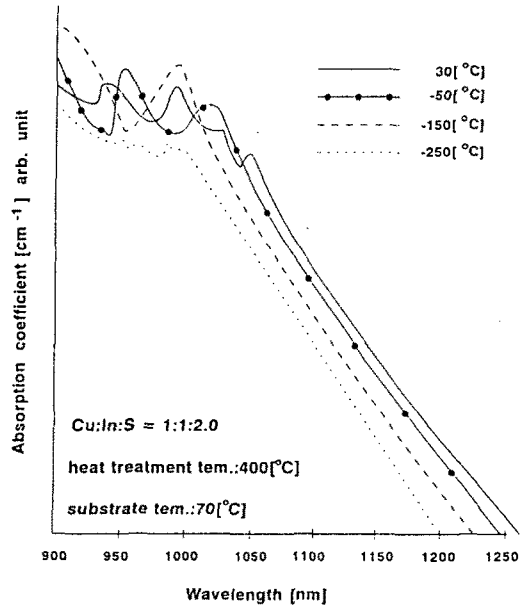
그림 4는 저항율과 투과율의 곡선으로서, 저항율은 열처리 이전에는 매우 큰 값(10<sup>6</sup>Ω이상)이었으나 열처리 시간이 증가함에 따라 저항율이 개선되었다. 열처리 시간에 따른 저항율의 값은 1시간 열처리시 142[Ω·cm]를 나타내어 최적의 열처리는 1시간임을 알 수 있었고 1시간 이상의 열처리시 도리어 저항율이 나빠지는 것은 캐리어의 농도 감소가 있기 때문이다.

투과율은 열처리 시간이 증가함에 따라 계속 상승하여 1시간 정도부터는 최고치인 73[%]에 도달하였고, 그 이상 시간에서는 거의 일정하게 나타났다. 이상의 결과로부터 증착된 다층 박막의 열처리 시간은 저항율과 투과율 측면에서 1시간이 가장 좋음을 알았다.

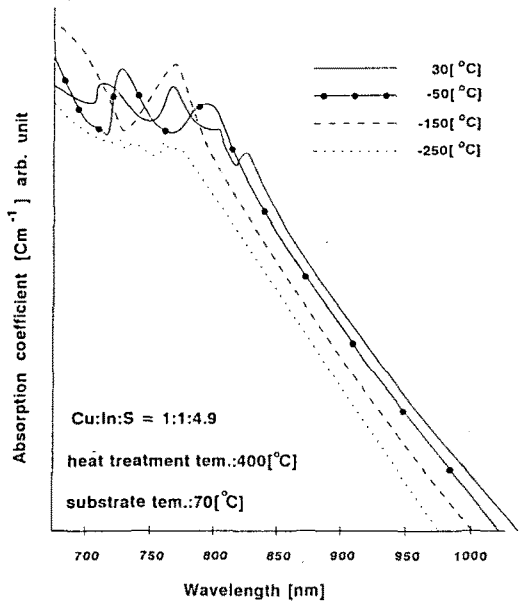
### 3-4 흡수 스펙트럼

기판온도를 70[°C], 열처리 온도 400[°C]로 1시간 진공열처리하여서 CuInS<sub>2</sub> 다결정 박막을 제작하고 그 시료의 에너지 밴드갭을 구하기 위해 온도에 따른 광흡수 스펙트럼을 측정하여 그림 5에 보였다.

그림 5에서 측정온도를 높이면 흡수단위 장파장 쪽으로 이동함을 볼 수 있는데 이것은 박막의 에너지 밴드갭이 온도상승에 따라 감소함을 나타내고, 흡수계수도 측정온도가 높을수록 큰 값을 가졌는데 이 결과들은 반도체의 일반적인 온도특성과 잘 일치한다. 황 증착물비 2.0, 측정파장 1040[nm]일 때 상온에서 흡수계수는 7.1×10<sup>4</sup>[cm<sup>-1</sup>]이고 황 증착물비 4.9, 측정파장 826[nm]일 때는 상온에서 7.6×10<sup>4</sup>[cm<sup>-1</sup>]이었고 제작된 시료의 에너지밴드갭은 상온에서 E<sub>g</sub>=1240/λ 관계식 등으로부터 각각 1.2[eV], 1.5[eV]임을 알았다.



(a)



(b)

Fig. 5. The absorption coefficient spectra at various temperature.

황 증착물비가 커짐에 따라서는 흡수파장이 단파장 쪽으로 이동함을 알 수 있는데 이것은 화학적 당량비에 따른 고유결함밀도의 증가로 인한 광학적 에너지 밴드갭이 커진 것으로 생각할 수 있다.

### 3-5 홀 효과

열처리온도와 황의 증착물비에 따른 홀 계수를 측정하여 그림 6에 나타내었다.

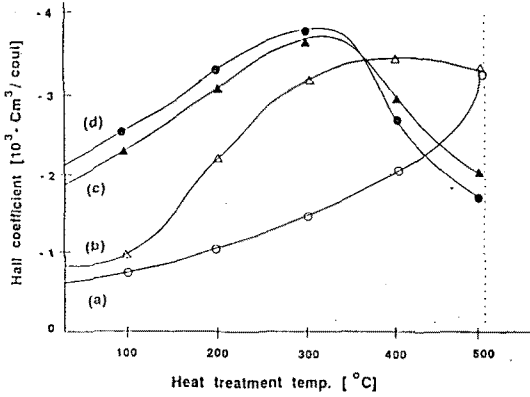


Fig.6. Hall coefficient of CuInS<sub>2</sub> thin films. (Cu:In:S ; (a) 1:1:2 (b) 1:1:3.6 (c) 1:1:4.8 (d) 1:1:4.9)

증착물비 2일때는 홀계수가 열처리 온도에 따라 일정하게 증가하지만 증착물비 4.8 과 4.9에서는 300[°C]를 기준으로 홀계수가 크게 변곡함을 볼수있다. 이 결과는 캐리어의 이동도와 농도의 변화 때문으로 본다.

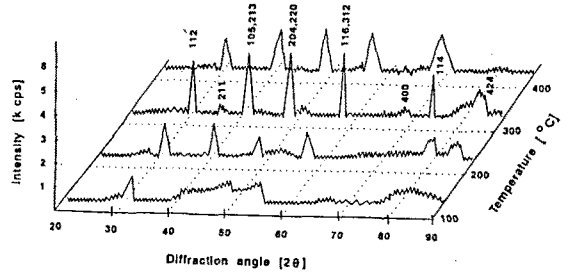
한편, 측정된 시료의 홀계수는 음의 값이므로 n형 반도체임을 알수 있었고, Seeback 효과로 측정된 결과도 전극의 극성으로부터 같은 결론을 얻었다. 따라서 열처리 온도와 황 증착물비변화는 홀계수의 변화를 가져왔고 최고 홀계수는 열처리 온도 300[°C], 황 증착물비 4.9일때  $-3.6 \times 10^3 [\text{cm}^3/\text{coul}]$ 을 나타냈다.

### 3-6 결정구조

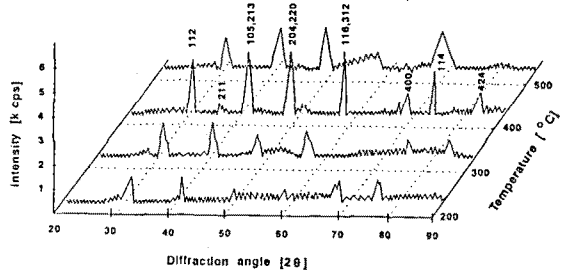
제작된 박막의 열처리온도와 물비에 따른 시료의 X선 회절분석 결과를 그림 7에 나타내었다. 그림으로부터 황 증착물비 2 일때 300[°C], 4.9일때 400[°C]에서 결정성장이 가장 잘 됨을 알수 있었고 회절두피로부터 결정구조는 chalcopyrite구조로 성장되었음을 알았다.

### 4. 결론

진공증착법으로 Cu, In, S 의 3원 물질을 유리기판위에 증착시킨다음  $0.5 \times 10^{-2} [\text{Torr}]$ 로 진공열처리하여 3원 화합물 CuInS<sub>2</sub>다결정 박막을 제작하고 다음과 같은 결론을 얻었다.



(a) Cu:In:S = 1:1:2



(b) Cu:In:S = 1:1:4.9

Fig.7. Changes in diffraction pattern of CuInS<sub>2</sub> thin films with heat treatment temperature.

- 1) 저항율은 황 증착물비 2.0, 기판온도 70[°C], 열처리온도 300[°C], 열처리 시간 1[hr]일때 가장 적은 39 [ $\Omega \cdot \text{cm}$ ]이었다.
- 2) 무가율은 황 증착물비 4.9, 기판온도 70[°C]이고 온도 500[°C]로 1시간 열처리된 시료에서 측정파장 850[nm]일때 최고치 75[%]를 갖었다.
- 3) 광학적 에너지 밴드갭은 상온에서 황 증착물비 2.0 일때 1.2[eV], 황 증착물비 4.9일때 1.5[eV]이었으며 광흡수계수는 각각  $7.1 \times 10^4 [\text{cm}^{-1}]$ ,  $7.6 \times 10^4 [\text{cm}^{-1}]$ 이었다.
- 4) 이상의 결과로부터 양호한 chalcopyrite구조를 가진 n형 CuInS<sub>2</sub> 다결정 박막은 황 증착물비 4.9, 기판온도 70[°C], 열처리 온도 400[°C], 열처리 시간 1[hr]일때 저항율 142[ $\Omega \cdot \text{cm}$ ], 무가율 73[%]를 갖고 광학적 에너지 밴드갭 1.5[eV]인 시료로 제작되었다.

### 참고 문헌

- 1) R.Tell, J.L.Shay and H.M.Kasper, "Room-temperature electrical properties of ten I-III-VI<sub>2</sub> semiconductors", J. Appl. Phys., Vol. 43, No. 5, 1972.

- 2) N. Yamamoto and T. Miyachi, "Growth of Single crystals of  $\text{CuGaS}_2$  and  $\text{CuGa}_{1-x}\text{In}_x\text{S}_2$  in In Solution", J. J. A. P., 11, 1972.
- 3) L. L. Kazmerski, M. S. Ayyagari and G. A. Sanborn "CuInS<sub>2</sub> thin films: Preparation and Properties", J. Appl. Phys., Vol. 46, no. 11, 1975.
- 4) S. D. Mittleman, J. J. Loferski and A. Wold, "Some effects of heat treatment and electron irradiation on the cathodoluminescence spectra of CuInS<sub>2</sub>", J. Appl. Phys., Vol. 48, No. 9, 1977.
- 5) L. L. Kazmerski and G. A. Sanborn, "CuInS<sub>2</sub> thin film solar cells", J. Appl. Phys., Vol. 48, no. 7, 1977.
- 6) B. Tell and F. A. Thiel, "Photovoltaic properties of p-n junction in CuInS<sub>2</sub>", J. Appl. Phys., Vol. 50, No. 7, 1979.
- 7) L. L. Kazmerski, Thin Solid Films, 57, 1979.
- 8) R. A. Mickelson and W. S. Chen, U.S. patent, 4, 335, 266, the Boeing company, 1980.
- 9) N. Lahlou and G. Masse, "Donor - acceptor pair transitions in CuInS<sub>2</sub>", J. Appl. Phys., 52(2), 1981.
- 10) H. Takenoshita and T. Nakau, "Heteroepitaxy of CuInS<sub>2</sub> on ZnSe by LPE method from In solution", J. J. A. P., Vol. 21, No. 1, 1982.
- 11) A. L. Fahrenbruch and R. H. Bube, "Fundamentals of Solar Cells", Academic Press, New York London, 1983.
- 12) T. I. Chu, S. S. Chu, S. C. Lin and J. Yue, "Large Grain Copper Indium Diselenide Films", Solid-State Science and Technology, Vol. 131, No. 9, 1984.
- 13) T. Miyauchi, N. Yamamoto and H. Higuchi, "Application of sintering method to prepare perfectly densified and oriented CuInS<sub>2</sub> crystals", J. J. A. P., Vol. 27, No. 7, 1988.
- 14) J. Szot and U. Prinz, J. Appl. phys, 66, 6077, 1989.
- 15) 電気學會誌, 39卷, 10號, 1990.
- 16) N. Yamamoto, J. Ogiwara and Horinaka, "Electrical and optical properties of CuInS<sub>2</sub> grown by sintering method", J. J. A. P., Vol. 29, No. 4, 1990.
- 17) H. Matsushita, S. Endo and T. Irie, "Thermodynamical properties of I-III-VI<sub>2</sub> group chalcopyrite semiconductors", J. J. A. P., Vol. 30, No. 6, 1991.