

CuInSe₂ 3원 화합물 박막의 전기적 구조적 특성

김영준, 양현훈, 박중윤, 정운조, 박계춘
목포대학교

Structural and Electrical Properties of CuInSe₂ Ternary Compound Thin Film

Young-Jun Kim, Hyeon-Hun Yang, Jung-Yun Park, Woon-Jo Jeong, Gye-Choon Park
Mokpo National University.

Abstract : CuInSe₂ thin films were fabricated at various fabrication conditions (substrate temperature, sputtering pressure, DC/RF power, vapor deposition, heat treatment). And structural and electrical properties were measured in order to certify optimum conditions for growth of the ternary compound semiconductor CuInSe₂ thin films with stoichiometric composition. CuInSe₂ thin film was well made at the heat treatment of 500[°C] of SLG/Cu/In/Se stacked elemental layer which was prepared by sputter and thermal evaporator, and chemical composition of the thin film was analyzed nearly as the proportion of 1 : 1 : 2. At the same time, carrier concentration, hall mobility and resistivity of the thin films was $1.27 \sim 9.88 \times 10^{17}$ [cm⁻³], 49.95 ~ 185 [cm²/V · s] and $10^{-1} \sim 10^{-2}$ [Ω · cm], respectively.

Key Words : CuInSe₂, CuInSe₂ ternary compound thin film, ternary compound,

1. 서론

현재 NREL은 효율을 높이기 위해 CuGaIn(S, Se)₂ 5원 화합물까지 각 구성원소의 보다 정밀한 조절과 그에 따른 분석을 적극적으로 추진하고 있으며, 2002년에 들어와서 Cu-III-VI계 3원 화합물들의 탠덤 적층에도 관심을 기울이기 시작했다. 한편 유럽은 독일의 Stuttgart 대학을 중심으로 12개 연구소가 공동으로 참여하고 있는 EUROICIS 팀이 주관하여 CuInSe₂를 기초로 한 태양전지 뿐만 아니라 그동안 Cu-III-VI계 3원 화합물 전체를 기초로 한 태양전지에 집중적으로 투자 개발하고 있다.⁽¹⁾

일본은 마쓰시다 전기에서 CuInGaSe₂ 4원 화합물 박막의 제조기법을 개발하였고 특히 Makoto Konagai⁽²⁾ 등의 연구를 중심으로 Zn를 첨가함으로써 5원 화합물로 보다 효율을 높이고자 하는 연구가 이루어지고 있다.⁽³⁻⁴⁾

본 실험에서는 4원 또는 5원 화합물의 제조보다는 훨씬 단순한 공정으로 저가 제조가능하며, 구성성분 조절이 용이한 Cu-III-VI계 3원 화합물 반도체 박막을 탠덤형 구조로 하여 n-type의 CuInSe₂ 화합물 박막을 제작하는데 목적이 있다.

2. 실험

CuInSe₂ 3원 화합물 박막을 제조하기 위해 Sputtering 법과 Evaporation법을 사용하여 증착하고 전기로에서 열처리 공정을 사용하여 Single-phase 화합물 박막을 얻고자 하였다.

순차적으로 증착되어지는 물질은 SLG/Cu/In/Se인데, 이들 중 Cu와 In은 보다 뛰어난 기판과의 부착력을 기대할 수 있는 스퍼터링법을 사용하였고, Se는 낮은 용점을 가지고 있어 스퍼터링은 곤란한 바 Thermal Evaporation 법을 사용하여 증착하였다.

Cu와 In의 성분비가 1 : 1 부근이 되도록 DC/RF Power에 따른 스퍼터율을 컨트롤하였고, 박막의 품질에 큰 영향을 미치게 되는 기판온도를 50[°C]간격으로 100 ~ 300[°C]까지 변화시켰다.

제작된 박막의 결정성은 X선 회절 장치(D/MAX-1,200, Rigaku Co.)를 사용하여, 40[kV], 20[mA]에서 주사 속도 10[°/min]로 분석하였다. 또한, 박막 두께, 결정성 및 표면형상을 분석하기 위해 전계 방출형 주사전자현미경(FE-SEM, field emission scanning electron microscope, Hitachi사, S-4,700)을 이용하여 분석하였으며, 박막의 전도형태 및 전기적 특성은 그 화학 양론적 조성비에 크게 의존하게 되는데, EDS(SSX-100, Surface Science Instrument Co.) 분석으로 Cu, In, Se의 성분비를 조사하여 비교 분석하였다.

3. 결과 및 검토

스퍼터링법에 의해 박막을 증착하는 방법중 Cu, In, Se의 세 가지 타겟을 사용하고자 하였는데 이 방법은 Se 타겟으로 인한 두 가지 문제점이 존재한다. 첫째, Se의 낮은 열전도성 때문에 Se 타겟 표면에 극부적인 온도상승이 유발될 수 있어, 이로 인해 Se의 유속이 일정하지 않아서 균일하지 않은 스퍼터링이 일어날 수 있다는 점과, 둘째 Se의 유속으로 인하여 Cu 및 In 타겟 표면의 오염이 발생됨으로서 스퍼터링율이 감소될 수 있다. 그래서 본 실험에서는 Cu와 In은 Sputter로 순차적으로 증착한 후 Se는 Thermal Evaporation으로 증착하였다.

DC/RF Power에 따른 증착률과 미세구조를 알아보기 위해 먼저 Cu의 증착시 DC Power를 400 ~ 600[mA]의⁽⁵⁾ 범위로 변화시키면서 형성된 박막의 두께와 표면 형상을 FE-SEM으로 측정하여 그 결과를 그림 1에 나타냈으며, DC 전력에 따라 거의 선형적으로 변화하고 있음을 알 수

있고, 이는 DC 전력이 증가하면 타겟에 입사하는 Ar이온의 에너지가 커지게 되고, 그에 따라 스퍼터 수율이 상승되어 결국 증착 속도의 증가를 초래한다고 생각된다.

In은 상대적으로 전기전도도와 열전도도가 구리에 비해서 낮기 때문에 비슷한 스퍼터율을 달성하기 위해서 RF Power를 사용하였다. DC를 사용하였을 때보다 상당히 안정된 스퍼터링을 행할 수 있었고, RF Power를 60~140[W]로 변화시켜 그에 따른 증착률을 그림 2에 나타냈으며, RF Power가 증가함에 따라 증착률은 거의 선형적으로 증가함을 알 수 있었다.

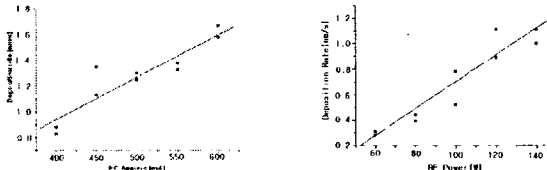


Fig. 1. Deposition rate by DC power.
Fig. 2. Deposition rate by RF power.

CuInSe₂의 전기적 특성을 알아보기 위해 먼저 EDS 분석을 통해 각 원소별 조성비를 살펴보고 그 결과 전도 형태, 캐리어 농도 및 홀 이동도를 보기 위한 홀 효과를 측정하였다. 기판온도는 실온200[°C], 열처리 온도는 200~350[°C]로 변화시켰는데, p-type과 n-type이 교대로 나타나고 있다. 그 원인을 분석하기 위해 stoichiometry에서 벗어나는 오차 정도를 수식 $\Delta S = \frac{2[Se]}{[Cu]+3[In]} - 1$ 로부터 ΔS 값을 구했으며, 값이 (+)이면 p-type이고 (-)이면 n-type으로 알려져 있는데, 대체적으로 실험에 따른 결과 n-type으로 잘 일치하고 있음을 알 수 있다.⁽⁶⁾ 또한 실험으로부터 각 원소의 성분비를 적절히 조절하면 p-type 혹은 n-type을 인위적으로 얻을 수 있음을 알 수 있다. 본 실험에서는 n-type의 CuInSe₂를 얻는 것이 목적인데, 이 경우에는 대체적으로 p-type에 비하여 캐리어 농도와 이동도가 낮기는 하지만 이를 흡수 층으로 사용하는데 큰 무리가 없을 것으로 사료된다. 더불어 열처리 온도에 따른 성분비와 전기적 특성과의 관계를 고찰하기 위해 홀 효과 측정하였고 그 결과를 표 1에 나타 내었다. 또한, 화학양론적 조성에 가까울수록 p-type가 나타남을 알 수 있고, n-type을 나타내기 위해서는 In의 양이 더 증가해야 한다는 것을 확인하였다.

Table. 1. Best condition and result table of CuInSe₂ thin film fabrication

A.T 500[°C]	Cu:In:Se [at%]	ΔS	CT	Cc	HM	R
1h	20.70:27.00:52.30	0.028	n	$2.12 \cdot 10^{19}$	1.89	1.5
2h (250[°C]에서 20분 유지)	23.94:24.19:51.87	0.0749	p	$5.37 \cdot 10^{18}$	$2.3 \cdot 10^1$	4.8

A.T,=Annealing Temp. ΔS =Non-stoichiometry.
CT:Conduction type, HM:Hall mobility[cm²/Vs]
R:Resistivity[$\Omega \cdot \text{cm}$] Cc=Carrier concentration [cm⁻³]

4. 결론

CuInSe₂ 3원화합물 박막을 제작하기 위해 각 단위원소를 Sputtering법과 Evaporation법을 이용하여 유리기판 위에 기판온도와 열처리 온도 및 성분비를 변화시켜 CuInSe₂ 박막을 성장시키고 이들의 특성을 조사하였으며, SLG/Cu/In/Se의 각 증착률을 컨트롤하여 원하는 조성비의 CuInSe₂, 박막을 얻을 수 있는 공정조건을 확립하였다. CuInSe₂은 본질적으로 p-type의 박막이 쉽게 얻어지고, n-type은 구현하기가 어렵다고 알려져 있지만, 본 실험에서는 n-type CuInSe₂ 박막을 용이하게 구현하였고, 350[°C]의 열처리 온도에서 단일상의 박막을 얻을 수 있었다.. 실험에 의해 얻어진 CuInSe₂ 박막의 캐리어 농도, 홀 이동도 및 저항률은 각각 $1.27 \sim 9.88 \times 10^{17}$ [cm⁻³], 49.95~185[cm²/Vs] 및 $10^{-1} \sim 10^{-2}$ [$\Omega \cdot \text{cm}$] 이었다.

참고 문헌

- [1] S. Zweigart, D. Schmid, J. Kessler, H. Dittrich, H. W. Schock, "Studies of the growth mechanism of polycrystalline CuInSe₂ thin films prepared by a sequential process", Journal of Growth, Vol.146, 1995, pp.233-238.
- [2] Stoshi YAMANAKA, Makoto KONAGAI and Kiyoshi TAKAHASHI, "Characterization of Copper Indium Diselenide Thin Films by Raman Scattering Spectroscopy for Solar Cell Applications", JAPANE JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, Vol.28, No.8, 1989, pp.L1337-L1340.
- [3] S. A. AL KUHAIMI and S. BAHAMMAM, "All screen-processed CdS CuInSe₂ solar cells", JAPANE JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, Vol.29, No.8, 1990, pp.1499-150.
- [4] Satochi YAMANAKA, Masayuki TANDA, Nobuyuki NAKADA, Akira YAMADA, Makoto KONAGAI and Kiyoshi TAKAHASHI, " Study of CuInSe₂ Formation Kinetics in the Selenization Process by Raman Spectroscopy", JAPANE JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, Vol.30, No.3, 1991, pp.442-446.
- [5] P. Menna et al., Solar Energy Materials and Solar Cells, 35, 165 (1994).
- [6] J. Schmidt et al., Thin Solid Films, 251, 116 (1994).