

CuInSe₂ 박막의 열처리에 의한 특성분석

박정철^{1,a}, 추순남²

¹ 경원대학교 전자공학과

² 경원대학교 전기공학과

A Study on Properties of CuInSe₂ Thin Film by Annealing

Jung-Cheul Park^{1,a} and Soon-Nam Chu²

¹ Department of Electronics Engineering Kyungwon University, Seongnam 461-701, Korea

² Department of Electrical Engineering Kyungwon University, Seongnam 461-701, Korea

(Received October 29, 2010; Revised November 25, 2010; Accepted January 10, 2011)

Abstract: In this paper, CuInSe₂ thin film was prepared by use of the co-evaporation method with the variation of the substrate temperature in the range of 100°C to 400°C. The film was annealed at 300°C for an hour in a vacuum chamber at 3×10⁻⁴ Pa. After annealing, the thin film prepared at the substrate temperatures of 100°C and 200°C was observed. The XRD (x-ray diffraction) pattern of sample prepared at 100°C showed the single phase formation of CuInSe₂. However, at 200°C, there was no apparent difference in the XRD pattern except a variation in the intensity of the peak. As the annealing treatment of substrate improved the crystal structure of the film, it affected to the increase of an electron mobility, resulted in an increase in conductivity and a decrease in resistance. As a results, when the substrate temperature was at 200°C and 300°C, the sheet resistance was 1.534 Ω/□ and 1.554 Ω/□, respectively, and the resistivity was 1.76×10⁻⁶ Ω·cm and 1.7210⁻⁶ Ω·cm, respectively. From the absorption spectrum measurements, there was no variation between the before and after annealing conductions. And it means that the annealing step does not affect the thickness of the thin film.

Keywords: CuInSe₂ thin film, Co-evaporation method, Substrate temperature, Sheet resistance.

1. 서론

1974년 Shay와 Wagner가 CuInSe₂ 단결정을 이용하여 이중접합 태양전지 제작에 성공한 이후 CuInSe₂ 박막형 태양전지에 대한 연구가 증대되기 시작되었다 [1]. CuInSe₂ 박막은 광흡수계수가 1×10⁵ cm⁻¹ 이며 직접 천이형 반도체로서 에너지 밴드갭이 1.04 eV로 응용범위가 넓다. 또한 열적으로 매우 안정하기 때문에 열경화 현상은 거의 보이지 않고 있다. 그러므로 CdS등과의 이중접합 태양전지구조에서 광 흡수층 재

료로 널리 연구되어지고 있다 [2]. CuInSe₂ 박막의 제조방법 중 실제로 효율을 얻는 공정방법으로는 sputtering, screen printing, electrodeposition, close-spaced vapor transport, two-stage process, co-evaporation, three-stage process 등이 있다 [2-8]. 이들 중 10% 이상의 고효율을 보인 방법은 two-stage process, co-evaporation, three-stage process 이다. Two-stage process는 sputtering 방법으로 Cu와 In을 증착한 후 gas-phase selenization 공정을 거쳐서 CuInSe₂ 박막을 형성하는 방법으로 제작된 박막은 많은 기공 (pore)과 이원화화합물이 형성되는 문제점이 있다. Three-stage process방법은 In

a. Corresponding Author: jcpark@kyungwon.ac.kr

과 Se을 먼저 증착한 후, Cu와 Se을 증착하므로써 CuInSe₂ 박막을 형성하는 방법으로 제작 시 축적된 기술이 필요로 한다 [9]. 여러 방법 중 동시진공증발(co-evaporation) 방법을 이용한 박막 연구가 활발히 개발되고 있는 중이며, 본 연구에서는 동시진공증발법 [10]을 이용하여 효율개선을 위한 방법으로 기판온도를 변화시키면서 CIS박막을 제작하였고, 제작된 시편을 열처리를 통하여 박막의 결정구조 및 광학적, 전기적 특성을 조사하였다.

2. 실험 방법

본 실험은 동시진공증발법으로 CIS (CuInSe₂) 박막을 제작하였다. Cu, In, Se 세가지 분말의 증발보트는 120°되게 균일하게 평면증발대위에 배치하였으며, 3개 증발대 위쪽에 모두 가리개를 설치하였다. 박막을 만드는 과정에서 Cu, In은 전류제어, Se는 온도조절기를 통해 증발과정을 제어하였다. Se의 가열방식은 실온에서 90°C까지 3분, 그리고 100°C 까지 5분 동안 가열한 후, 160°C까지 20분 가열을 통해 증발을 완료시켰다. In의 가열방식은 전류를 30 A로 조절하여 2분간 예열한 다음 전류를 51 A로 10분간 유지하여 증발을 완료시켰다. Cu의 가열방법은 전류를 60 A까지 조절하여 2분간 예열한 다음 전류를 90 A 올려 10분간 유지함으로써 증발과정을 종료시켰다. 증착과정에서 진공도는 5×10⁻⁴ Pa 유지하였다. Se이 160°C, 10분이 지나면 Cu 증발보트의 전류를 90 A로 조절하고, In 증발보트의 전류를 51 A로 조절하여 박막을 제작하였다. 본 실험에 사용한 기판은 ITO (indium tin oxide)가 200 nm 코팅된 투명전도성 유리로서 아세톤, 에틸알코올 순으로 초음파 세척기를 이용하여 10분 동안 세척한 후 적외선 건조기에서 20분 정도 건조시킨 후 사용하였다. 제작된 시편을 열처리 전·후의 특성을 관찰하기 위해하여 3×10⁻⁴ Pa의 진공에서 300°C, 1시간동안 열처리를 하였다. 제작된 시편의 박막 결정특성 및 배합특성을 알아보기 위해 X-ray diffractometer (target: Cu K α , power: 40kV, 20 mA, 2 θ : 10°~90°)를 사용하였다. HMS-300를 이용하여 흡수계수를 측정하였으며 시편의 표면을 관찰하기위해 SEM을 이용하였다. 또한 흡수계수를 알기위해서 UV-visible spectrophotometer를 이용하여 기판에 수직 방향으로 광을 입사시켜 측정하였다. 이때 파장범위는 250~1000 nm로 하였다.

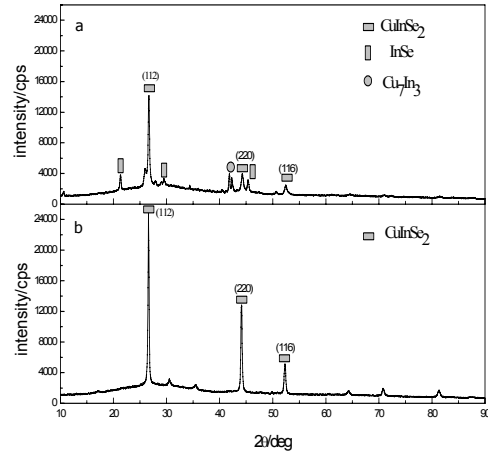


Fig. 1. XRD patterns of before and after annealing treatment of CIS films deposited at 100°C. (a) before annealing; (b) after annealing.

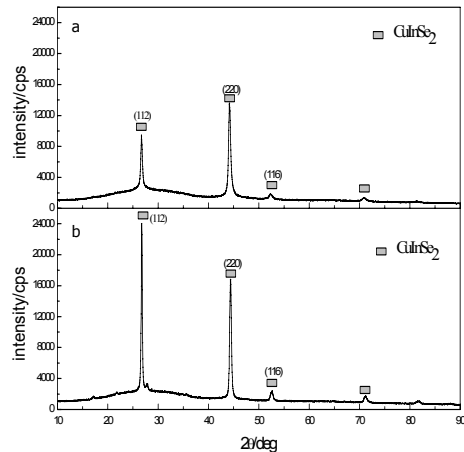


Fig. 2. XRD patterns of CIS films deposited at 200°C. (a) before annealing; (b) after annealing.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 기판온도가 100°C일때 열처리 전·후의 XRD 패턴이다. 열처리 전의 박막에서는 InSe와 Cu₇In₃의 2원상과 CuInSe₂이 존재하였다. 이것은 기판온도가 충분히 높지 않아서 momentum 과 growth energy를 충분히 주지 못하여서 이원화화합물이 형성된 것으로 판단된다 [11]. 열처리 후는 박막과 기판의 접촉력이 증가되고 박막 중에 기체분자가 흡착하는 것을 막음으로서 원소의 확산을 더욱 균일하게 하여 이원화화합물을 제거하고 단상 (single-phase)의

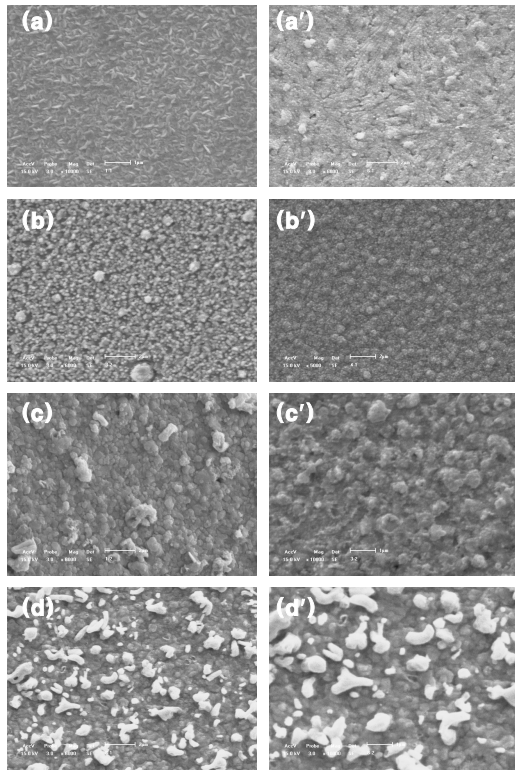


Fig. 3. SEM photographs of before and after annealing treatment. (a, a' 100°C, b, b' 200°C, c, c' 300°C, d, d' 400°C) (before annealing: a, b, c, d, after annealing: a', b', c', d').

CuInSe₂ 박막을 얻을 수가 있는 것으로 관찰되었다.

그림 2는 기판온도가 200°C일때 CIS 박막의 XRD 그림이다. 열처리 전·후의 변화가 없으며 단상인 CuInSe₂ 만 측정되었다. 다만 열처리 전 제일 큰 피크의 위치는 2θ에서 44.2° 즉 (220)면이지만 열처리 후에는 2θ는 26.75°의 (112)면이 가장 강한 피크가 나타났다. 이것은 결정입자의 크기가 커졌고 밀도가 증가된 것으로 판단 할 수 있었다.

그림 3은 기판온도 변화에서 CIS 박막의 열처리 전·후의 SEM사진이다. 열처리 후의 박막구조가 모두 비교적 치밀하고 균일하며 결정입자의 크기가 현저히 커졌다. 기판온도가 100°C에서 열처리 후의 경우, 결정입자는 커졌으나 기공이 많이 생겨났다. 이것은 태양전지의 효율을 감소시키는 요인이 될 것으로 생각된다. 200°C에서는 열처리 후의 결정구조가 비교적 치밀해졌고 결정입자는 커졌으며 기공 또한 많이 감소된 것으로 나타났다. 300°C에서 열처리 후의 박

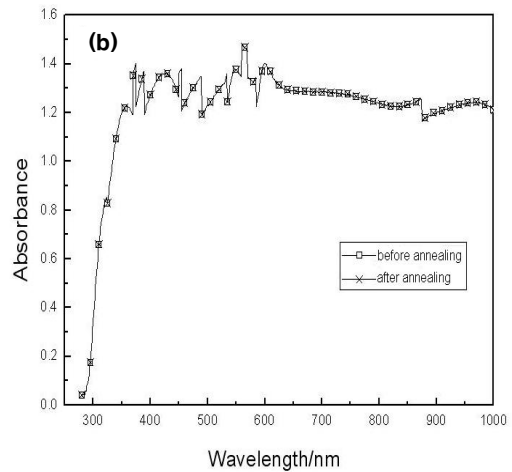
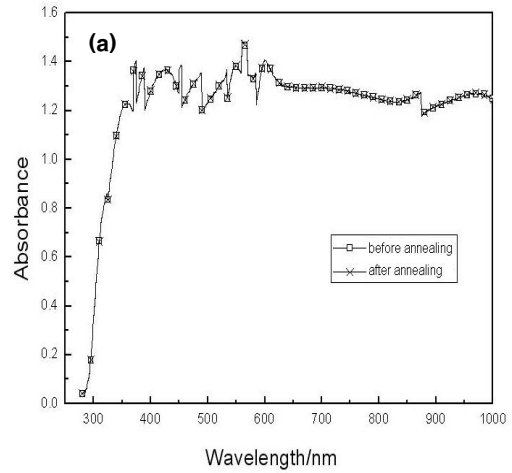


Fig. 4. Absorbency spectra of before and after annealing treatment of CIS films. (a) 100°C (b) 300°C.

막의 구조가 매우 치밀하고 결정입자 사이에 긴밀히 배열되었으나 200°C 보다 기공이 많이 생겨났다

그림 4는 기판온도가 100°C와 300°C에서 열처리 전·후 흡수스펙트럼이다. 열처리 전·후의 흡수지수는 거의 변화 없으며 열처리는 박막의 흡수지수에 영향을 크게 주지 않는 것으로 나타났다. 즉 열처리는 부분적으로 결정형성의 결함을 없애며 박막의 구조와 성능을 개선하지만 박막의 두께에 대한 영향이 크지 않기 때문에 흡수지수에 영향을 주지 않는 것으로 나타났다.

표 1은 박막의 열처리 전·후에 대한 전기적 특성을 나타냈다. 열처리에 의해 면저항이 작아진 것으로 측정되었다. 이것은 열처리에 의해 원소의 확산이 더

Table 1. The electrical properties of before and after annealing treatment of CIS film.

Substrate temperature		100℃	200℃	300℃	400℃
Hall coefficient (cm ² /c)	Before annealing	2.01	2.23	2.48	3.27
	After annealing	2.13	2.46	2.39	3.59
Sheet resister (Ω/□)	Before annealing	184.44	89.824	95.4	200.5
	After annealing	1.562	1.534	1.554	2.131
Resistivity (Ω·cm)	Before annealing	221×10 ⁻⁴	103×10 ⁻⁴	105×10 ⁻⁴	178×10 ⁻⁴
	After annealing	1.87×10 ⁻⁶	1.76×10 ⁻⁶	1.72×10 ⁻⁶	1.89×10 ⁻⁶

욱 균일하게 되어 단상의 CuInSe₂을 얻고 결정입자는 커지고 부분적으로 박막의 결함을 제거할 수가 있었다. 또한 박막과 기판의 접착력을 증강시키며 막중의 기체분자의 흡착도 없어짐으로써 전체적으로 박막의 개선이 되었다. 결론적으로 열처리 후의 시편들은 홀계수가 증가하였고 전자 이동도가 증가하여 전도도가 증가되므로 저항이 작아진 것으로 추측된다.

4. 결론

본 논문은 동시진공증발법으로 기판온도를 100℃ ~ 400℃로 변화시키면서 CuInSe₂박막을 제작하여 3×10⁻⁴ Pa의 진공에서 300℃, 1시간동안 열처리를 하였다. 표면, 광학특성 및 전기적 특성에 대하여 아래와 같은 결론을 얻었다.

1. 기판온도 100℃에서 열처리 후의 XRD 관찰 결과, 이원화화합물이 제거되었으며 단상의 CuInSe₂막이 형성되었다. 200℃에서는 큰 변화가 없으며 단지 피크의 세기가 변화된 것으로 관찰되었다.
2. 박막의 열처리 후에는 박막의 결정구조가 개선되어 이동도가 증가하여 전도도가 증가되고 저항이 작아진 것으로 관찰되었다. 기판온도가 200℃와

300℃ 일때 각각 1.534 Ω/□와 1.554 Ω/□의 낮은 저항을 얻었다.

3. 흡수스펙트럼 측정에서는 열처리 전·후의 차이점이 발견되지 않았다. 결과적으로, 열처리과정이 박막의 두께에는 영향을 주지 않는다는 것을 확인할 수 있었다.

감사의 글

이 연구는 2010년도 경원대학교 지원에 의한 결과임.

REFERENCES

- [1] G. Cernivec, A. Jagomagi, F. Smole and M. Topic, *Solid-State Electronics* **52**, 78 (2008).
- [2] H.-H. Yang, W.-J. Jeong and G.-C. Park, *J. KIEEME* **20**, 600 (2007).
- [3] M. Nanu, J. Schoonman and A. Goossens, *Nano Letters* **5**, 1716 (2005).
- [4] G. Kang, J.P. Ao, G.Z. Sun and Q. He, Y. Sun, *Materials Chemistry and Physics* **115**, 516 (2009).
- [5] M. D. Kannan, R. Balasundaraprabhu, S. Jayakumar and P.Ramanathaswamy, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **81**, 375 (2004).
- [6] M. A. Contreras, K. Ramanathan, J. AbuShama, F. Hasoon, D. L. Young, B. Egaas and R. Noufi, *Progress of Photovolt res. Appl* **13**, 209 (2005).
- [7] M. V. Yakushev, A. V. Mudrayi, V. F. Gremmenok, V. B. Zalesski, P. I. Romanov, Y. V. Feofanov, R. W. Martin and R. D. Tomlinson, *J PHYS CHEM SOLIDS* **64**, 2006 (2003).
- [8] Wen-Jen Tsai, Chia-Hung Tsai, Chih-Hui Chang, Jyh-Ming Ting, and Rui-Ren Wang, *Thin Solid Films* **519**, 1712 (2010).
- [9] A.M. Gabor and J.R.Tuttle, *SOL ENERG MAT SOL C* **41**, 247 (1996).
- [10] M. Povalla, G. Voorwinden, D. Hariskos, P. Jackson and R. Kniese, *Thin Solid Films* **517**, 2111 (2009).
- [11] J-C Park and S-N Chu, *J. KIEEME* **24**, 600 (2010).