

D.C. Magnetron Sputtering에 의해 Indium/Copper

논문
8-3-8

층이 Selenizing된 CuInSe₂막의 특성

Properties of CuInSe₂ Thin Films Selenizing Indium/Copper Layers Prepared by D.C. Magnetron Sputtering

한상규, 김선재*, 이형복, 이병하, 박 성

(Sang-Kyu Han, Sun-Jae Kim, Hyung-Bock Lee, Byung-Ha Lee, Sung Park)

Abstract

Copper-indium diselenide, CuInSe₂, thin films have been fabricated by selenizing Cu/In stacked layers with different sputtered Cu/(Cu+In) mole ratios at 450°C for 1hr on alumina substrates. The selenium source was selenium vapor. Microstructure, crystallization, and composition of the selenized CuInSe₂ films were examined by using scanning electron microscope, X-ray diffraction, Auger electron spectroscopy, and secondary ion mass spectrometry. Electrical resistivity and hall effects were also measured to investigate the electrical properties. As the sputtered Cu/(Cu+In) mole ratio of In/Cu layer increased, the amounts of void and CuSe phase in the selenized films increased but the composition of CuInSe₂ phase was the same regardless of the sputtered mole ratio. Comparing the electrical properties of CuInSe₂ thin film before and after the chemical etching, it was seen that the electrical resistivity, carrier concentration, and carrier mobility of the selenized films were affected by the amount of CuSe phase which seemed to increase primarily the hole concentration of the selenized films.

Key Word(중요용어) : Copper-indium diselenide(CuInSe₂), Sputtered Cu/(Cu+In) mole ratio (스퍼터 증착된 Cu/(Cu+In) 몰비), Electrical resistivity(전기 비저항), Hall Effect(전하효과)

1. 서 론

CuInSe₂ 화합물 반도체는 약 1.02eV의 에너지 금지대폭과 큰 광흡수계수 ($>1 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$)를 가지면서도 열적으로 매우 안정하기 때문에 이중접합 태양전지 구조에서 광흡수층재료로 널리 연구되어

지고 있다¹⁾. 실제로 다결정 CuInSe₂ 박막을 광흡수층 재료로 사용한 ZnO/CdS/ CuInSe₂ 박막형 태양전지는 그 효율이 이미 14% 이상을 나타낼 뿐만 아니라 매우 안정한 것으로 알려져있다^{1,2)}. Single-source³⁾ 와 multi-source evaporation⁴⁾, molecular-beam epitaxy⁵⁾, R.F. sputtering⁶⁾, reactive sputtering⁷⁾, spray pyrolysis⁸⁾, 그리고 two-stage process^{9,10,11,12)} 등과 같은 여러가지 증착방법들을 이용하여 많은 연구자들이 CuInSe₂ 박막을 제조하고자 하였다. 이 모든 증착방법들이 CuInSe₂ 박막을 제조하는데 성공하였으나, 그중에서 우수한 태양전지 특성을 나타내는 것은 단지

* : 원자력연구소 무기재료개발팀

** : 명지대학교 무기재료공학과

접수일자 : 1994년 10월 31일

심사완료 : 1995년 2월 25일

multi-source evaporation과 two-stage process 방법으로 제조한 박막에서 얻어졌을 뿐이다. 여기에서 two-stage process란 먼저 기판 위에 stacked layer 형태로 화합물을 형성하는 Cu와 In 금속원소층을 증착한 다음, 두번째 selenization 단계에서 이 금속층을 selenium을 포함하는 기체와 반응시켜 원하는 화합물을 얻는 방법을 말한다.

우수한 태양전지가 multi-source evaporation에 의해서 얻어졌다 할지라도 이 방법은 대면적의 CuInSe₂ 박막을 대량으로 생산하는데에는 유리하지 못하다. 반면, two-stage process는 박막을 대면적으로 대량으로 생산하는데에는 경제적이고 편리한 방법이다. 이 two-stage process에서 구성 금속원소층을 얻는 방법에는 electrochemical deposition^{9,10}, vacuum evaporation¹¹ 그리고 sputtering¹² 등이 있으나 여기서 화합물의 조성을 조절하기 위하여 정확한 증착두께의 조절이 가능해야 한다. 스퍼터링은 증착되는 박막의 두께를 정확히 조절할 수 있을 뿐만 아니라 대면적과 대량 생산에도 적용이 가능하다. 한편, two-stage process의 두번째 단계에서 selenium의 source로서 널리 사용되는 H₂Se가스는 매우 유독할 뿐아니라 비싸다는 단점을 갖고 있다.

그러므로 본 연구에서는 다음과같은 박막제조 방법을 사용하였다. 첫번째 단계에서는 D.C. magnetron sputtering를 이용하여 Cu와 In층을 차례로 증착하였고, 두번째 단계에서는 H₂Se 기체보다 덜 위험한 selenium 금속을 selenium source로 사용하여 selenization을 하였다. 본 논문에서는 스퍼터링시의 Cu와 In의 몰비가 selenization 후의 CuInSe₂ 박막의 전기적 성질에 미치는 영향에 대하여 조사하였다.

2. 실험방법

Two-stage process의 첫 단계인 Cu와 In층의 증착은 알루미늄 기판위에 2개의 magnetron sputter gun을 갖는-oil diffusion pumped-진공장비에서 차례로 수행되었고, 이때 증착전의 초기 진공도는 3×10^{-7} Torr였으며, 금속 증착층의 최종 증착 두께는 1 μ m이 되도록 조절하였다. 박막의 균질성을 향상시키기 위하여 기판 지지대를 분당 30회의 속도로 돌려 주었다. 기판과 스퍼터 gun과의 수직거리는 10cm였다. Cu와 In타겟은 미국의 CERAC사 제품으로 99.999%의 순도를 가진것을 사용하였다. 스퍼터링시의 vacuum chamber의 진공도는 Ar 가스를 1 sccm (standard cubic

centimeter per minute)으로 흘러 주면서 진공벨브의 구멍크기를 조절하여 1×10^{-2} Torr를 유지하였다. Cu박막을 먼저 알루미늄 기판위에 증착하고, 이어 In박막을 그 위에 차례로 증착하였다. 이때 Cu와 In의 증착속도는 각각 분당 200Å, 500Å이었으며, 박막의 조성은 증착된 박막의 두께비로부터 계산하였다¹³. 두번째 단계에서는, 스퍼터링 방법으로 제조한 stacked layer(In/Cu/알루미늄)를 selenium금속과 함께 특별히 제작된 석영 boat에 집어넣고 석영관상로에서 가열하여 450°C에서 1시간동안 selenization을 시켰다. 이때, selenization을 위한 열원으로는 halogen lamp를 사용하였으며, 온도는 R-type열전대를 이용하여 측정하였다. Selenization 도중에 증착된 금속층의 산화를 방지하기 위하여 질소 가스(99.999%)를 200cc/min으로 불어넣었다.

Selenium 금속증기와 stacked layer와의 반응으로부터 얻은 박막위에 존재하는 결정상은 X-선 회절 방법으로 확인하였다. 박막의 미세구조와 조성은 주사전자 현미경, Auger Electron Spectroscopy (AES), 그리고 이차전자 질량분석기 (Secondary Ion Mass Spectrometry)를 사용하여 얻었다. 박막의 전기 비저항은 four point probe와 van der pauw 방법으로 측정하였으며, ohmic 전극으로는 molybdenum금속을 스퍼터 증착하여 사용하였다. 전하농도와 전하 이동도는 ± 4.4 kG의 magnetic field를 사용하여 hole 전압을 측정함으로써 얻었다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 알루미늄 기판 위에 Cu와 In을 차례로 증착한 후 450°C에서 1시간동안 selenium증기분위기로 열처리한 시편에 대한 X-선 회절 실험결과를 나타낸 것이다. 기판 위에 증착될 때의 Cu와 In의 몰비는 72:28(a), 60:40(b)으로 조절하였고, selenization된 시편의 회절면지수는 ASTM 회절 데이터와 비교하여 구하였다¹⁴. Selenization처리된 두시편 모두 (101), (103), 그리고 (105/213)의 chalcopyrite CuInSe₂상의 특성의 피크를 보이고 있다. 또한, 두 시편 모두 60% 이상에 해당하는 In을 함유하는 시편을 사용했음에도 불구하고 In_ySe_x상 대신에 Cu_xSe상에 의한 약한 X-선회절피크가 관찰되고 있다. 유리 기판을 사용한 실험에서, selenization초기에 In원소의 손실이 크기 때문에 Cu_xSe상이 형성된다는 것을 보고하였다¹³. 여

기서도, 유리기판에서의 현상과 마찬가지로, 알루미늄 기판위의 박막을 selenization하는 중에도 In 원소의 손실이 크기때문에 Cu_xSe 상이 형성된다고 할 수 있다. 알루미늄 기판위에서 여러가지 몰비를 갖는 In/Cu 박막을 selenium금속증기로 selenization을 했을때, selenization된 박막들은 $CuInSe_2$ 와 Cu_xSe 의 두상으로 이루어져 있다는 것을 X-선 회절 방법으로 확인할 수 있었다.

각 상에 해당하는 X-선회절 강도의 합은 형성된 상의 양에 비례하므로 selenization된 박막에서 두 상에 대한 각각의 X-선 회절 피크 강도들을

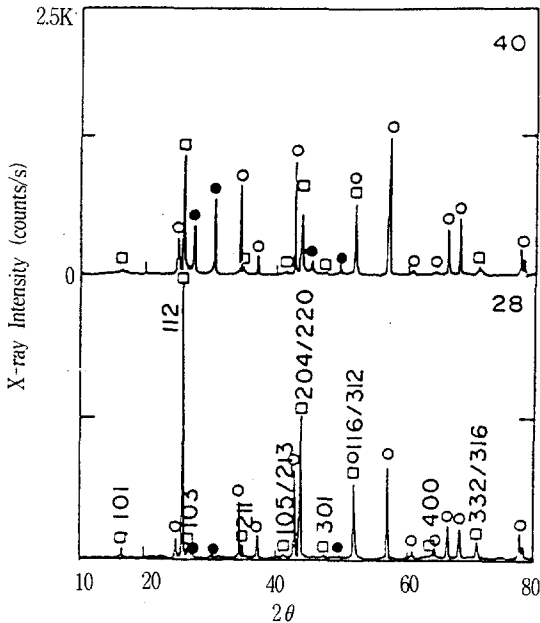


그림 1. 450°C 질소분위기 하에서 1시간 동안 알루미늄 기판위에 In/Cu층을 증착해서 제작된 막의 X-ray 회절분석
(a) In/Cu=72/28 (b) In/Cu=60/49
● : CuSe □ : CuInSe₂ ○ : Alumina substrate

Fig. 1. X-ray diffraction patterns of the films prepared by depositing In/Cu layers, which were sequentially sputtered with (a) In/Cu=72/28(M=0.28) and 60/49 (M=0.40) mole ratio, on alumina substrates and selenizing with selenium vapor at 450°C for 1hr in a nitrogen atmosphere.

모두 합하여 그 값을 스퍼터 증착된 몰비, M의 함수로서 그림 2에 나타내었다. 여기에서 스퍼터 증

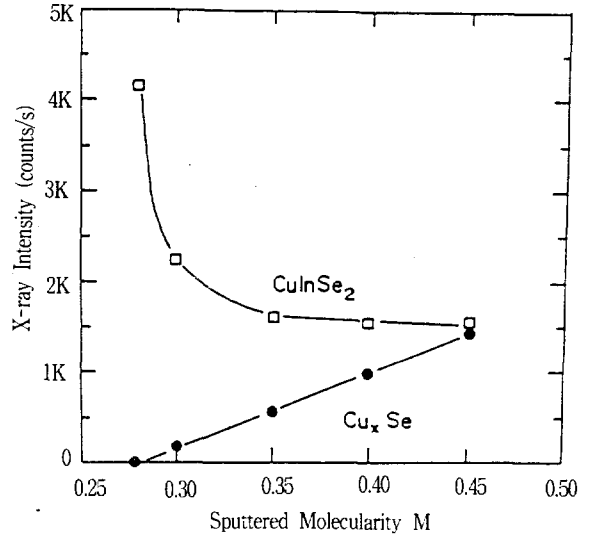


그림 2. Selenization된 박막에서 스퍼터 증착된 몰비에 따른 $CuInSe_2$ 와 Cu_xSe 상에 대한 X-Ray 피크의 합

Fig. 2. Sums of X-ray peak intensities for $CuInSe_2$ and Cu_xSe phases in the selenized films as a function of sputtered mole ratio.

착된 몰비, M은 In/Cu층의 증착 두께로부터 계산된 $Cu/(Cu+In)$ 의 비를 의미한다. 그림 2는 In/Cu층에 대한 스퍼터 증착된 몰비 값이 증가함에 따라, 즉 박막내의 Cu양이 많아짐에 따라, $CuSe$ 상에 대한 X-선 회절강도의 합은 직선적으로 증가하였으나 $CuInSe_2$ 상에 대한 강도의 합은 0.35의 스퍼터 증착된 몰비 값까지는 급격히 감소하다가 그 이상에서는 완만하게 감소하고 있음을 보이고 있다. 이는 In/Cu 박막내의 몰비가 증가할수록 박막내에 존재하는 제2상, Cu_xSe 의 양이 증가한다는 것을 의미한다. 450°C 1hr의 반응 온도, 시간동안에 selenization반응이 시편전체에 대해 고르게 일어났는지를 확인해 보기 위해, 위의 시편들에 대해 두께방향으로의 조성비 분포를 이차이온 질량분석기(SIMS)를 이용하여 그림 3에 나타내었다. 이때, 입사 이온으로는 산소이온을 사용하였으며, 공기중의 처리과정중에 생긴 오염물질등을 제거하기 위해 15초동안 presputtering을 한 후에 데이터를 얻었다. 그림 3을 보면, Cu, In, Se에 대한 신호가 시편 내에서 거의 일정한 것을 볼수 있다. 이것은 selenization 공정에 의해 각 원소들이 확산, 혼합되어 완전하게 반응이 일어났다는 것을 의미한다.

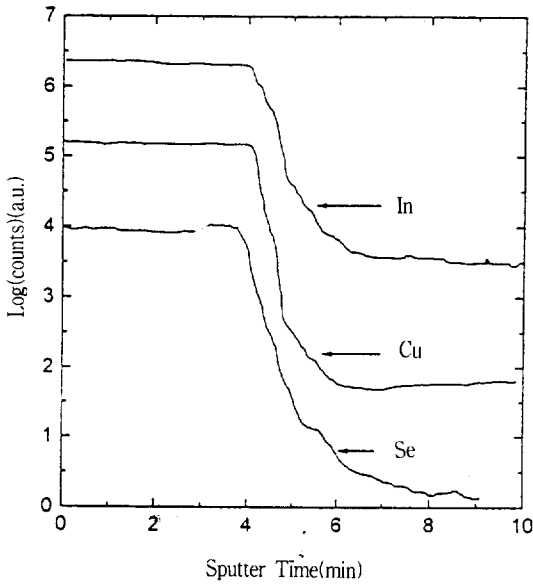


그림 3. Selenization된 박막에서 산소 이온을 사용해 이차 이온 질량분석기로 측정된 깊이별 조성

Fig. 3. A secondary ion mass spectrometry depth compositional profiles for the selenized film of Fig.3(a), using an incident oxygen ion source.

다.

그림 4는 주사전자 현미경으로 박막의 미세구조의 변화를 관찰한 결과를 보이고 있다. 그림 4의 (a)와 (b)는 각각 0.28과 0.40의 초기몰비를 갖는 박막을 450°C 에서 1시간 동안 selenization 처리하였을 때의 표면사진이다. 이 사진에서 여러 형태와 크기를 갖는 판상의 제2상은 Cu_xSe 상이고, 기지는 $CuInSe_2$ 상이라는 것을 Auger Electron Spectroscopy (AES)로 확인하였다. 그림 4의 (b)에서와 같이 몰비 값이 컸던 시편에서 더 많은 제2상이 관찰되고 있음을 알 수 있다. 이는 그림 2에서 In/Cu 층의 몰비 값이 증가함에 따라 제2상에 대한 X-선 회절선의 강도가 증가하는 결과와 일치하는 것으로 초기 몰비가 증가할수록 박막내에는 제2상인 Cu_xSe 상의 형성양이 증가한다는 것을 확인할 수 있는 것이다.

그림 4의 시편에서 관찰되는 Cu_xSe 상은 태양전지 제조시 태양전지의 특성 열화를 유발시키기 때문에 이를 제거해 주어야 한다. 시편내에 존재하는 Cu_xSe 상과 혹시 존재할지도 모르는 excess Se을 매우 효과적으로 녹이고, In_xSe 와 $CuInSe_2$ 상은 녹

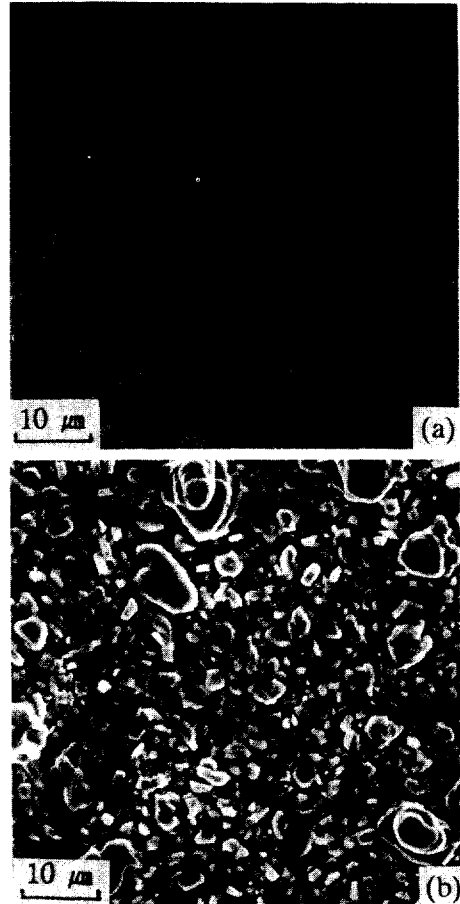


그림 4. 450°C하에서 1시간 동안 Selenization된 박막의 SEM사진 (a) 0.28 (b) 0.40

Fig. 4. Scanning electron microscope photographs of the selenized films which had the mole ratios of (a) 0.28 and (b) 0.40 before the selenization and were selenized at 450°C for 1hr in nitrogen atmosphere.

이지 않는 KCN수용액¹⁵⁾을 이용해서 그림 4의 박막에서 관찰되는 제2상을 제거한 후의 표면미세구조를 관찰한 결과를 그림 5에 나타내었다. 에칭된 박막에서 $CuInSe_2$ 입자의 크기는 2~3 μm 이고, 두께는 약 2.6 μm 이다. 에칭 전후에 $CuInSe_2$ 입자에 대하여 조성분석을 해보아 조성이 에칭에 관계없이 일정하다는 것을 확인하였다. 에칭 전에 박막의 표면에 판상형태로 관찰되던 Cu_xSe 상이 그림 5에서 관찰되지않는 것으로 보아, KCN 수용액에서 에칭으로 Cu_xSe 상이 거의 완전하게 제거되었음을 알 수

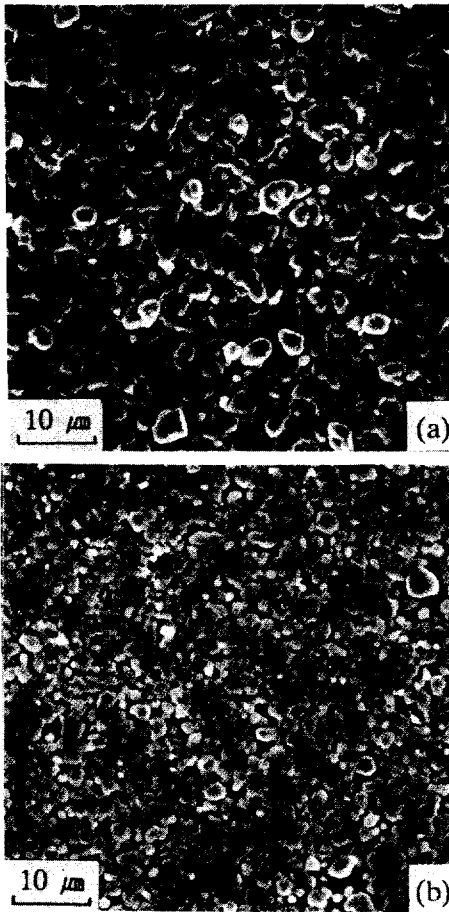


그림 5. Selenization된 박막(그림 4)을 KCN용액으로 에칭 처리한 후의 SEM 사진 초기 몰비 : (a) 0.28 (b) 0.40

Fig. 5. Scanning electron microscope photographs of the selenized films after the KCN chemical etching of Fig. 4. The films had sputtered mole ratios of (a) 0.28 and (b) 0.40 before selenization.

있다. 또한, 그림 5의 (b)에서 (a)의 경우보다 많은 void가 관찰되고 있다. 이는 초기 In/Cu박막의 몰비가 증가함에 따라 제2상인 Cu_xSe 상이 많이 형성되었고, 이를 KCN용액에서 에칭해 주었을 때, 많은 양의 제 2상이 제거되어 표면에 더 많은 void가 관찰되는 것이라 사료된다.

그림 6은 selenization된 $CuInSe_2$ 박막을 제조했을 때 (open circle)와 KCN용액으로 에칭한 후 (closed circle)의 박막의 전기 비저항을 비교하여 나타낸 것이다. 그림 6에서 스퍼터 증착된 초기 몰비 값이 증가함에 따라 selenization된 상태의 박막

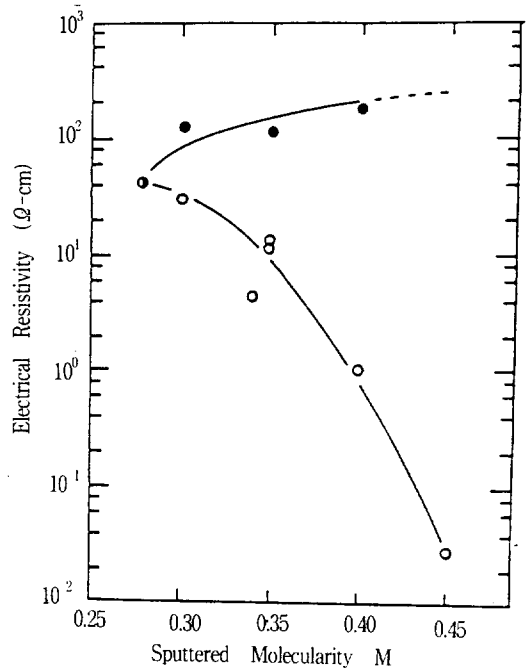


그림 6. Sputter 몰비에 따른 에칭 전후의 막에 대한 전기저항

○ : 에칭 전 ● : 에칭 후

Fig. 6. Electrical resistivities of the selenized films before(open circle) and after the chemical etching(closed circle) as a function of the sputtered mole ratio.

의 전기 비저항은 0.30의 몰비 값까지 서서히 감소하다가 그 이상 몰비 값에서는 급격히 감소하고 있음을 알 수 있다. Cu_xSe 상이 거의 없는, 0.28의 몰비 값을 갖고 selenization된 박막의 전기비저항은 에칭에 상관없이 일정한 값을 보이고 있으나, 초기 몰비 값이 증가할수록 selenization된 상태의 박막의 비저항과 에칭 후의 비저항의 값의 차이가 커지는 것을 알 수 있다. 또한, selenization된 상태의 박막의 전기비저항 값에 비해 에칭후의 박막의 전기비저항의 값이 크다는 것을 알 수 있다. $CuInSe_2$ 상의 조성이 스퍼터 증착된 In/Cu박막의 초기 몰비 값에 관계없이 일정하였고, 에칭에 의해 영향을 받지 않는다는 것을 앞서 확인하였으므로, 에칭 전후의 비저항 차이는 Cu_xSe 상의 양에 의한 것임을 알 수 있다.

스퍼터 증착된 몰비 값에 따른 그림 6의 전기 비저항 값의 변화원인을 조사해 보기 위하여 van der Pauw 방법으로 KCN용액으로 에칭하기 전 (open circle)과 후(closed circle)의 전하농도와 전

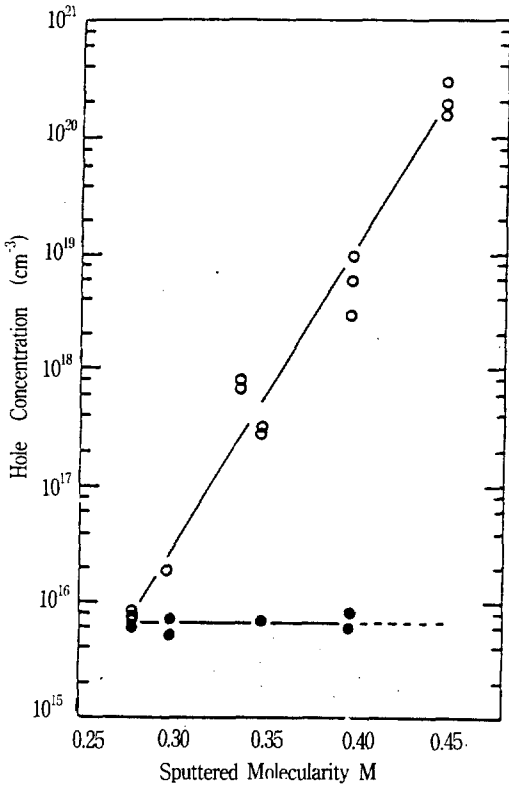


그림 7. Sputter 몰비에 따른 에칭전후의 막에 대한 전하 농도

○ : 에칭 전 ● : 에칭 후

Fig. 7. Hole concentration of the films before (open circle) and after the chemical etching(closed circle) as a function of the sputtered mole ratio.

하이동도를 측정하여 그 결과를 그림 7과 8에 각각 나타내었다. Hole coefficient 와 hot-probe voltage의 부호로서 그림 7, 8에 나타난 모든 시편들이 p형 전도성을 가지고 있는 것을 확인하였다. selenization된 상태의 박막의 hole농도는 스퍼터 증착된 몰비 값이 증가함에 따라 직선적으로 증가하고 있으나 에칭된 시편들은 스퍼터 증착된 몰비 값에 관계없이 0.28의 몰비 값에서 제조된 박막의 전하농도값과 거의 같은 값을 보여주고 있다. 이 결과는 박막에 형성된 Cu_xSe 상이 selenization된 박막의 hole 농도를 높이는 역할을 했다는 것을 의미한다.

한편, 그림 8에 나타낸 에칭전 박막들의 전하이동도는 스퍼터 증착된 몰비 값이 0.35까지 증가함에 따라 급격히 감소하다가 그 이상의 몰비 값에서는 서서히 감소하고 있다. 에칭후 박막의 전하이

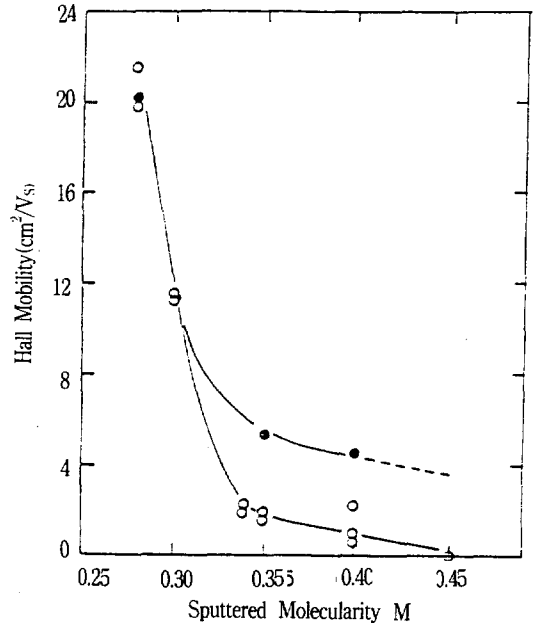


그림 8. Sputter 몰비에 따른 에칭전후의 막에 대한 전하 이동도

○ : 에칭 전 ● : 에칭 후

Fig. 8. Mobility of the films before(open circle) and after the chemical etching(closed circle) as a function of the sputtered mole ratio.

동도는 스퍼터 증착된 몰비 값에 따라 에칭전과 변화되는 양상이 비슷하지만, 0.35보다 큰 몰비를 갖고 있었던 박막들은, 몰비 값이 같을 때, 전하이동도가 에칭전보다 오히려 증가하고 있다. 따라서, 에칭전의 In/Cu 박막의 초기 몰비 값이 증가함에 따른 전하이동도의 감소는 그림 5의 에칭된 미세 구조에서 볼 수 있었던 void 양의 증가와 관계가 있는 것 같다. 또한, 같은 값의 스퍼터 증착된 몰비에서 에칭전보다 에칭후에 전하이동도가 증가하는 것은 Cu_xSe 상에 의한 전하농도 증가에서 발생하는 lattice scattering이, Cu_xSe 상이 제거됨에 따라 제거되는 것과 관련이 있는 것으로 사료된다.

그러므로, 에칭전에, 스퍼터 증착된 몰비 값이 증가함에 따른 selenization된 상태의 박막의 전기 비저항의 변화요인은, 그림 8에서 살펴보았던 전하이동도의 변화량이 적으므로, 그림 7의 hole 농도의 증가에 의해서 이루어진다고 할 수 있으나, 에칭 후에는 오히려 hole 농도의 변화량이 작기 때문에 전하이동도의 감소와 관련이 있다고 할 수 있다. 결론적으로, 제 2상인 Cu_xSe 상이 seleniza-

tion된 $CuInSe_2$ 박막의 전기적 성질, 특히 박막의 전하농도에 큰 영향을 미치고 있다는 것을 알 수 있다.

4. 결 론

알루미나 기판 위에 여러가지 스퍼터 증착된 물비를 갖도록 Cu와 In을 차례로 증착한 다음, selenium 금속증기를 이용하여 1시간동안 $450^\circ C$ 로 반응시켜 $CuInSe_2$ 상으로 이루어진 박막을 제조하였다. $CuInSe_2$ 박막을 제조하는과정 중에 얻은 결론은 다음과 같다.

1. Selenium 금속을 이용한 selenization 방법으로 다결정 chalcopyrite $CuInSe_2$ 박막을 제조할 수 있었으나 In 원소의 손실이 심하게 발생하였다
2. In/Cu 막의 스퍼터 증착된 초기 물비 값이 증가함에 따라 selenization 된 박막에서 제 2 상인 Cu_xSe 상의 양이 증가하였다. 기지인 $CuInSe_2$ 상의 조성비는 스퍼터 증착된 물비 값에 관계없이 일정하였다.
3. Selenization된 박막의 전기비저항 값은 형성된 제2상인 Cu_xSe 상의 양에 따라 영향을 받았다. 여기에서 Cu_xSe 상은 selenization 된 박막의 hole농도를 높이는 역할을 하였다.

참 고 문 헌

1. K.W. Mitchell, C. Eberspacher, and J. Ermer and D. Pier, Proc. 20th IEEE Photovoltaic Specialists' Conf., 1384 (1989)
2. K.W. Mitchell, Proc. 9th European Photovoltaic Solar Energy Conf., 292 (1989)
3. A.N.Y. Samaan, R. Vaidhyathan, R. Noufi, and R.D. Tomlinson, Solar Cell, 16, 181 (1989)
4. W.E. Devaney, R. A. Mickelsen, W.S. Chen, Proc. 18th IEEE Photovoltaic Specialists' Conf., 1733 (1985)
5. F.R. White, A.H. Clark, M.C. Graf, S.P. Grindle, and L.L. Kazmerski, J. Vac. Sci. Technol, 16, 287 (1979)
6. J. Piekoszewski, J.J. Loferski, and R. Beaulieu, Solar Energy Materials, 2, 363 (1980)
7. J.A. Thornton, T.C. Lommason, H. Taieh, and B.H. Tseng, Solar Cells, 24, 1 (1988)
8. B.J. Brown, B. Haba, and C.W. Bates, Jr., J. Electrochem. Soc., 135, 1559 (1988)
9. V.K. Kapur, B.M. Basol and E.S. Tseng, Proc. 18th IEEE Photovoltaic Specialists' Conf., 1429 (1985)
10. G. Hodes and D. Cahen, Solar Cell, 16, 245 (1986)