creative commons

COMMONS DEED

저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:

저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.

비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.

변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 이용허락규약(Legal Code)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

Disclaimer

dCollection

[UCI]I804:24011-200000264292

2014年 2月

碩士學位 論文

2014年 2月 碩士學位論文

박막태양전지 광흡수층 제조를 위한 비정질 $CuSe_2$ 박막 특성

全 芝 恩

박막태양전지 광흡수층 제조를 위한 비정질 $CuSe_2$ 박막 특성

朝鮮大學校 大學院

電氣工學科

全 芝 恩

박막태양전지 광흡수층 제조를 위한 비정질 $CuSe_2$ 박막 특성

Characteristics of Amorphous $CuSe_2$ Thin Films for Absorption Layer in Thin Film Solar Cells

2014年 2月 25日

朝鮮大學校 大學院

電氣工學科

全 芝 恩

박막태양전지 광흡수층 제조를 위한 비정질 $CuSe_2$ 박막 특성

指導敎授　李 愚 宣

이 論文을 工學碩士學位 申請論文으로 提出함.

2013年 10月

朝鮮大學校 大學院

電氣工學科

全　芝　恩

全芝恩의 碩士學位論文을 認准함

委員長 朝鮮大學校 敎 授 白 亨 來 印

委 員 朝鮮大學校 敎 授 曺 錦 培 印

委 員 朝鮮大學校 敎 授 李 愚 宣 印

2013年 11月

朝鮮大學校 大學院

목 차

LIST OF TABLES

LIST OF FIGURES

ABSTRACT

Ⅰ. 서 론 ····· 1

A. 연구의 필요성 ····· 1

B. 연구의 배경 ····· 3

C. 연구 목적 ····· 4

Ⅱ. 박막의 형성 원리 ····· 5

A. 플라즈마(Plasma) ····· 5

1. 플라즈마의 특성 ····· 7

2. 플라즈마의 응용 ····· 9

B. 스퍼터링(Sputtering) ····· 11

1. 스퍼터링 ····· 11

2. 스퍼터링의 종류 및 증착법 ····· 12

Ⅲ. 실험 및 결과 ····· 19
A. 기판 및 타겟 ····· 19
B. 박막 증착 및 도핑 공정 ····· 19
1. 박막 증착 ····· 19
2. 레이저확산법을 통한 Ga/In 도핑 ····· 21
C. 측정 및 분석 ····· 23
1. 박막의 결정학적 특성 ····· 23
2. AES 측정을 통한 α-$CuSe_2$ 박막 도핑 분석 ····· 26
3. α-$CuSe_2$ 박막의 광 특성 ····· 31
4. α-$CuSe_2$ 박막의 홀효과 특성 ····· 41

Ⅳ. 결론 ····· 44

참고문헌

List of Tables

Table. 1 Process Parameters of Sputtering for Ga / In and $CuSe_2$ ···· 20

List of Figures

Fig. 1 Temperature according to the State of the Matter ····· 5

Fig. 2 Basic Schematic Diagram of Planar Diode Sputter ····· 12

Fig. 3 Basic Schematic Diagram of Triode Sputter ····· 13

Fig. 4 Basic Schematic Diagram of Ion Beam Sputter ····· 14

Fig. 5 Basic Schematic Diagram of DC Diode Sputter ····· 15

Fig. 6 Basic Schematic Diagram of RF Sputter Equipment ····· 16

Fig. 7 Schematic Diagram of RF Magnetron Sputtering ····· 17

Fig. 8 A Picture of Plasma Formed in RF Magnetron Sputtering by Selective Strengthening of the Magnetic Field at the Target ·· 17

Fig. 9 He-Ne Laser Equipment ····· 21

Fig. 10 XRD(X-ray Diffraction) Equipment ····· 23

Fig. 11 X-ray Diffraction to Determine ····· 24

Fig. 12 XRD Patterns of the Laser-induced Doping of Ga / In into $CuSe_2$ Thin Films at Different Laser-irradiation Time Ratios for Ga : In ····· 25

Fig. 13 AES(Auger Electron Spectroscopy) Equipment ····· 26

Fig. 14 AES depth Profile of the Ga / In Doped α-$CuSe_2$ Thin Films at the Different Laser-irradiation Time Ratio for Ga : In of (a) 1 : 11 Minute ····· 28

Fig. 15 AES depth profile of the Ga / In Doped α-$CuSe_2$ Thin Films at the Different Laser-irradiation Time Ratio for Ga : In of (b) 6 : 6 minute ····· 29

Fig. 16 AES depth profile of the Ga / In Doped α-$CuSe_2$ Thin Films at the Different Laser-irradiation Time Ratio for Ga : In of (c) 11 : 1 Minute ····· 30

Fig. 17 HR UV-VIS-NIR Spectrophotometer Equipment ····· 31

Fig. 18 Optical Transmittances of the α-$CuSe_2$ Thin Films in the 400 - 800 nm Range with Different Laser-irradiation Time Ratios for Ga : In ····· 33

Fig. 19 Optical Transmittances of the α-$CuSe_2$ Thin Films in the 400 - 1500 nm Range with Different Laser-irradiation Time Ratios for Ga : In ····· 34

Fig. 20 Absorption Coefficients of the α-$CuSe_2$ Thin Films, (d) As-deposited (Undoped) and Doped with Ga / In at a the Laser-irradiation Time Ratios for Ga : In of (a) 1 : 11, (b) 6 : 6 and (c) 11 : 1 Minutes ····· 37

Fig. 21 Mean Absorbance of the α-$CuSe_2$ Thin Films, (d) As-deposited (Undoped) and Doped with Ga / In at a the Laser-irradiation Time Ratios for Ga : In of (a) 1 : 11, (b) 6 : 6 and (c) 11 : 1 Minutes ····· 38

Fig. 22 Tauc Plot of $(\alpha h\nu)^2$ vs. Photonen Energy($h\nu$) of the α-$CuSe_2$ Thin Films with Different Laser-irradiation Time Ratios for Ga : In of (a) 1 : 11, (b) 6 : 6 and (c) 11 : 1 Minutes as along with that of the (d) As-deposited (Undoped) Thin Film ····· 39

Fig. 23 Optical Band Gap Energies of the α-$CuSe_2$ Thin Films with Different Laser-irradiation Time Ratios for Ga : In of (a) 1 : 11, (b) 6 : 6 and (c) 11 : 1 Minutes as along with that of the (d) As-deposited (Undoped) Thin Film ····· 40

Fig. 24 Hall Effect Measurement System ····· 41

Fig. 25 Carrier Concentration, Resistivity and Carrier Mobility of the α-$CuSe_2$ Thin Films with Different Laser-irradiation Time Ratios for Ga : In ····· 43

ABSTRACT

Characteristics of Amorphous $CuSe_2$ Thin Films for Absorption Layer in Thin Film Solar Cells

Jeon, Ji Eun

Advisor : Prof. Lee, Woo-Sun, Ph D.

Department of Electrical Engineering

Graduate School of Chosun University

Laser-induced doping of amorphous copper diselenide (α-$CuSe_2$) thin film with gallium (Ga) and indium (In) was performed to control/improve their electrical and optical properties. The $CuSe_2$ thin films sputtering-deposited using a $CuSe_2$ alloy target were amorphous and remained amorphous after doping with Ga/In.

Doping of group-III-elements enhanced the absorption ability of the α-$CuSe_2$ thin films in the near-infrared spectral regions (800 - 1500 nm). The insufficient laser-irradiation time to Ga attributed the non-uniform distribution of Ga content around the surface of the α-$CuSe_2$ thin films, which prevented the incident light from transiting through the thin film, particularly in the visible spectral region (400-800 nm).

Consequently, the absorption coefficient increased with the non-uniformly distributed specimen in the visible and near-infrared spectral regions, which improved the mean absorbance of the α

$-CuSe_2$ thin films from 1.03 to 1.66 by decreasing the optical band gap energy from 2.50 to 2.10 eV in the same spectral region. The resistivity, carrier concentration and carrier mobility of the $\alpha-CuSe_2$ thin films were in 3.76×10^{-4} – $3.83\times10^{-3}\Omega-cm$, 1.41×10^{20} – 2.00×10^{21} cm^{-3} and 9.9 – 19.4 cm^2/Vs, respectively, regardless of doping, making these films suitable as a wide spectral range absorber layer in photovoltaic applications.

Ⅰ. 서 론

A. 연구의 필요성

현재 전세계는 지구환경문제와 화석에너지의 고갈, 원자력발전의 폐기물처리 및 신규발전소 건설에 따른 위치선정 등의 문제로 인하여 신 · 재생에너지에 대한 관심이 고조되고 있으며, 그 중에서도 무공해 · 무진장의 에너지원인 태양광발전에 대한 연구개발이 국내외적으로 활발하게 진행되고 있다. 에너지 자원의 주된 연구테마는 친환경, 저비용으로 요약할 수 있으며, 이를 위해 태양광, 바이오, 연료전지, 태양열 등의 신재생에너지에 관한 연구가 활발히 진행 중이다. 이 중 태양전지를 이용하여 광기전력 효과를 통해 태양광을 전기 에너지로 변환시켜주는 태양광 발전은 현재 가장 실용화에 근접한 신재생에너지이다. 최근 태양전지 시장의 주종은 결정질 실리콘 기판을 이용한 태양전지이다. 하지만 결정질 실리콘은 기판 소재 비용이 전체 가격 대비 차지하는 비중이 높고 잉곳-웨이퍼-전지-모듈 등의 단속적이고 복잡한 공정을 거쳐야하기 때문에 가격 저감에 있어서 한계가 있다. 또한 최근의 실리콘 원자재 가격 급등은 전체적인 태양광 발전 시스템 발전단가에 부담이 되고 있다.

이러한 문제들을 해소하기 위하여 박막 태양전지가 대안으로 제시되고 있다. 박막 태양전지는 수 ㎛이하의 박막을 태양전지 광흡수층으로 이용함으로써 원자재 소모가 극히 적으며, 반도체 공정을 사용하기 때문에 연속공정이 가능하다. 또한 유리, 금속 등의 기판을 사용하게 되면 저가의 건물일체형 태양전지 모듈도 제조할 수 있다.[1]

박막 태양전지는 광흡수층 소재에 따라 실리콘 박막, 화합물 박막 태양전지로 구분되며, I-III-VI_2 화합물인 $Cu(In,Ga)Se_2$(CIGS) 박막 태양전지와 II-VI족 화합물인 CdTe 태양전지가 대표적인 화합물 박막 태양전지에 포함된다. 또한 CIGS, CdTe 모두 Se, Te 등의 VI족 원소를 사용하기 때문에 칼코게나이드계 (Chalcogenide Material) 소재로 표현되기도 한다.

칼코게나이드 소재는 주기율표 6족의 칼코젠 원소로 구성되는 이원계 이상의 화합물반도체이자 반금속으로 분류되는 소재이다. 최근 빠른 스위칭 특성 및 용

액 증착법으로 재료개발이 가능해짐에 따라 차세대 원천소재로 평가되어 전 세계적으로 급격한 연구가 이루어지고 있으며 고유가로 인한 신재생 에너지등으로 활용분야가 확대되고 있다. 이러한 의미에서 칼코게나이드 재료는 융합기술에서 융합산업의 제시에 이르는 기본적인 역할을 할 수 있는 재료로 판단된다. 따라서 칼코게나이드 재료는 융합산업 분야에서 더욱 각광받을 것으로 예상되며, 칼코게나이드 재료의 공정 및 소자기술의 개발이 시급하다고 판단된다.[2]

B. 연구의 배경

구리 칼코게나이드 화합물은 쇼트키 다이오드, 슈퍼 이온 전도체, 광 검출기, 전자 전도성 전극과 태양 전지 등의 영역에서 우수한 특성을 가지고 있기 때문에 전자, 광전자 및 광전지등의 적용을 위해 상당한 주목을 받고 있다.[3,4] 구리- 셀렌 화합물은 칼코게나이드 화합물로 반도체 특성과 함께 화학양론에서 다양한 편차를 보여준다. 비화학양론적인 $Cu_{2-x}Se$는 차치하고, 화학양론적인 Cu_2Se, Cu_3Se_2, CuSe 그리고 $CuSe_2$ 들이 보고되었다.[4,5] 구리 (I) 셀렌화합물(Cu_2Se)은 결정학상 사방정계(Orthorhombic), 단사정계(Monoclinic) 그리고 입방정계(Cubic)구조 범위를 보여준다.[6] 이 물질은 P형 전도성과 적절한 광학 및 전기적 특성으로 인하여 광전지와 슈퍼 이온 전도체에 적용되었다.

구리 (II) 셀렌 화합물(CuSe)은 일반적으로 P형 전도성을 보이며 잠재적으로 N형 반도체인 카드늄 황화물(CdS) 또는 실리콘(Si)과의 이종접합(Hetero Junction)으로 인해 각각 흡광(Absorption) 또는 윈도우(Window) 층으로 쓰기에 유용하다.[4] CuSe는 실온에서 육방정계(Hexagonal) 구조이며 48°C에서는 사방정계 구조로 120°C에서는 다시 육방정계 구조로 전환되는 특성이 있다.[7,8]

비화학양론적인 $Cu_{2-x}Se$ ($0 < x < 0.25$)은 면심입방구조와 함께 넓은 밴드갭 에너지를 가진다.[5] 한편, 구리 디셀렌($CuSe_2$)의 특성에 대한 몇 가지 보고가 있었다. $CuSe_2$는 일반적으로 347℃에서 부조화용융(Incongruent Melting)에 의한 CuSe와 Se-rich 액체 상태는 입방정계 및 사방정계 구조를 가지는 것으로 보는데 Xue등의 보고에 의하면 세 가지 유형의 구리 셀렌 화합물(Cu_2Se, CuSe, $CuSe_2$)은 제어가능하게 제작할 수 있으며, $CuSe_2$의 표면은 거대 입자 응집체로 구성되어 있다.[5,9,10] 최근 선행실험으로 $CuSe_2$ 합금 타겟을 사용한 스퍼터링 방법으로 구리, 인듐, 갈륨, 디셀렌($CuIn_{1-x}Ga_xSe_2$, CIGS) 흡광체를 제조하였는데, $CuSe_2$ 물질의 특성은 스퍼터 증착 후에도 비정질(Amorphous) 상태 외에는 발견되지 않았다.[11]

비정질 반도체 물질은 의도하는 방향으로 재료의 전기·광학 특성을 변경할 수 있다고 알려져 있다.

C. 연구 목적

본 논문에서는 구리칼코게나이드 화합물인 $CuSe_2$ 합금 타겟(Target)을 스퍼터링법으로 증착한 후 비정질 $CuSe_2$(α-$CuSe_2$) 박막에 갈륨(Ga) / 인듐(In)을 차례로 증착하고 He-Ne Laser(632.8nm)를 사용하여 레이저확산법(Laser-induced Doping Method)으로 도핑 한 후 α-$CuSe_2$ 박막의 특성을 알아보고자 다음과 같이 연구를 수행하였다.

첫째, He-Ne 레이저 조사된 Ga 과 In 도핑정도와의 연관성을 증명하기 위하여 α-$CuSe_2$ 박막에 Ga과 In을 각각 서로 다른 레이저 조사시간으로 조사하여 광투과율, 흡수계수, 평균흡광도, 캐리어 농도, 캐리어 이동도 및 비저항 등의 전기·광학 특성을 분석하여 Ga / In 도핑 효과를 검증한다.

둘째, 광흡수층의 공정에서 스퍼터를 사용하면 넓은 면적에 걸쳐서 균일한 두께의 박막 증착이 가능하고, 박막의 두께 조절과 화합물의 성분 조절이 용이한 특징을 가지고 있어 RF 마그네트론 스퍼터를 광흡수층 제조 공정에 적용 가능성을 타진한다.

셋째, $CuSe_2$ 합금 타겟을 이용하여 스퍼터 증착하므로 열처리 공정에서의 셀렌화(selenization) 공정의 문제점을 최소화 할 수 있는 공정을 만든다.

Ⅱ. 박막의 형성 원리

A. 플라즈마(Plasma)

기체상태의 물질에 열을 가하거나 기체방전을 하면, 물질은 기체 분자들끼리 격렬하게 충돌하여 기체 내부는 양이온과 전자가 발생하고 이것들이 움직여 떠돌아다니는 상태가 된다. 이러한 상태는 밀도와 온도를 주요 파라미터로 사용하며 이 두 가지 요소에 따라 우리주변에서도 쉽게 찾아 볼 수 있는 있는데 네온사인이나 형광등으로부터 시작하여 북극의 오로라, 태양의 상태, 핵융합로에서의 플라즈마 상태 등 광범위하게 분류되어질 수가 있다. 이러한 상태를 물질의 제4의 상태, 즉 플라즈마(Plasma)라고 부른다. 그림1은 온도에 따른 물질의 상태를 나타낸 것이다.

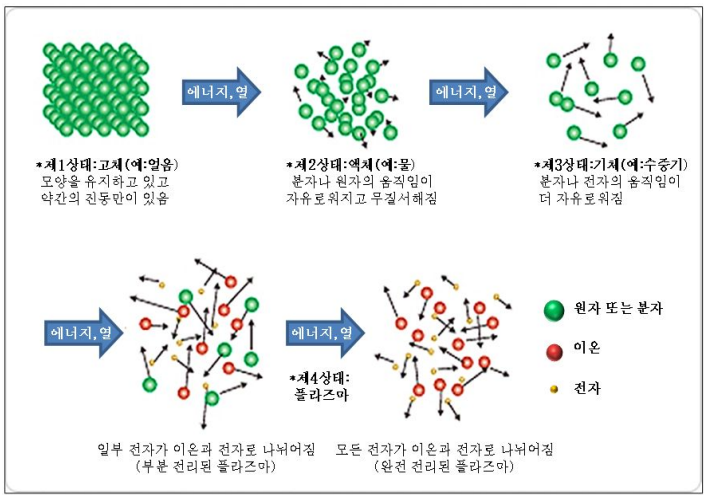

Fig. 1 Temperature according to the State of the Matter

플라즈마는 고속으로 이동하는 고에너지 기체 원자와 분자의 무리이다. 원자나 분자들이 충돌하면 분해되거나 전리되어서, 이온이나 전자, 활성 분자나 원자의

풍부한 소스를 생성하고 자외선과 가시광선을 생성하게 된다. 이것은 상당한 반응성 혼합이기 때문에 화학결합을 깨뜨리거나 만들 수가 있고, 표면 에너지나 소수성 같은 특성이나 접촉하는 표면의 특성을 변경하는데 이용할 수 있다. 이중 공업적으로 이용이 활발한 플라즈마는 저온 글로우 방전(Cold Glow Discharge) 플라즈마로서 반도체 공정에서 플라즈마 식각(Plasma Etch) 및 증착(PECVD, Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition), 금속이나 고분자의 표면처리, 신물질의 합성 등에서 이용되고 있다. 공정의 미세화, 저온화의 필요성 때문에 플라즈마 공정이 종래의 공정을 대체하고 있으며, 경우에 따라서는 플라즈마만이 제공할 수 있는 물질이나 환경을 이용하기 위한 응용분야가 점점 더 확대되고 있다.

1. 플라즈마의 특성

플라즈마를 이용한 공정의 가장 큰 장점은 높은 온도의 열반응(thermal Reaction) 에서나 가능했던 기존의 화학반응이 낮은 시료 온도에서도 일어날 수 있다. 따라서 플라즈마를 이용하면 열 안정성이 없는 기판에서도 막을 증착하고 성장시키는 것이 가능해진다. 더욱이 낮은 공정 온도는 확산(Diffusion)을 방지하고 결정 성장을 제어해야 할 때, 특히 매우 작은 크기의 홈(Trench)과 얕은 접합부를 갖는 마이크로 전자 소자 제조에 매우 중요하다.

저온 플라즈마에서 일어나는 화학작용은 플라즈마의 에너지에 의해 만들어지며, 처리되는 표면이나 혼합기체의 온도에 의해 결정되지 않는다. 이러한 비평형 특성 때문에 저온 플라즈마는 낮은 온도에서도 화학적 활성종들을 효율적으로 만들 수 있다. 고에너지 전자에 의해 만들어지는 비평형 정상상태는 CF_4와 같은 보통의 비활성 분자 기체를 활성이 높은 물질로 변화시키기 때문에 저온 플라즈마 내의 모든 종들은 사실상 잠재적인 활성 물질이다.

기체의 이온화로 생성된 플라즈마 내의 전자들은 외부 전기장에서 기체로 에너지를 전송하는 주된 역할을 한다. 이러한 에너지 전이는 전자와 기체 분자들 사이의 탄성 충돌이나 비탄성 충돌에 의해서 일어난다. 전자와 분자의 탄성충돌은 분자의 운동 에너지를 증가시키고 비탄성 충돌은 해리와 이온화를 시켜 자유 라디칼(Free Radical), 여기된 준안정 종(Excited Metastable)과 이온을 만든다. 플라즈마 종들은 생성과 동시에 손실도 일어나는데, 전자는 주로 플라즈마와 접촉하고 있는 표면으로 확산되어 손실되고 이온은 전자와 같이 표면으로 확산되어 손실되거나 전자와 재결합하여 손실된다, 중성 원자들과 라디칼은 주로 기상에서 재결합하거나 반응 용기의 벽 표면에서 표면 반응을 통해 재결합 하면서 손실된다.

전자는 충돌을 통해 외부 에너지를 플라즈마로 전달하는 주된 역할을 한다. 전기적으로 전하를 띠는 전자나 이온은 인가된 외부 전기장과 상호 작용하며 가속받아 에너지를 얻게 된다. 전자는 충돌을 통해서 분자들에게 에너지를 전달하며 분자들을 이온화시키고 분해하며 이러한 과정은 전자의 밀도가 증가할수록 증대된다. 이온 역시 플라즈마 내에서 일어나는 화학반응에 매우 중요한 역할을 한다. 플라즈마에서 일어나는 많은 반응들은 이온들에 의해 제어되고 영향을 받는

다. 그러므로 이온이 관여하는 반응의 속도를 증가시키기 위해 높은 이온 밀도를 얻는 것은 매우 중요하다.

플라즈마에서 일어나는 다양한 물리적 작용과 화학적 작용의 특성시간의 차이가 매우 작아 화학적 동력학을 고려할 때 다양한 작용들을 분리하기는 매우 어렵다. 일반적으로 각 종들의 생성과 손실에 하나 이상의 반응이 관여하므로 매우 복잡하지만 특정 플라즈마 장치에서는 하나의 생성, 손실 메커니즘이 지배적인 경우도 있다.[12]

2. 플라즈마의 응용

플라즈마를 이용하는 공정을 '플라즈마 공정(또는 처리)' 이라고 하는데 여기에는 PACVD(Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition), PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Eeposition), 이온질화법(Ion Nitriding), 플라즈마 식각 (Plasma Etching) 등을 포함하는 다양한 영역이 있다.

플라즈마를 사용하는 공정 기술은 마이크로 전자 소자, 집적 소자 제조에 핵심적인 기술이며 ULSI 제조에서는 플라즈마를 이용한 박막 증착과 식각이 없다면 현재나 다음 세대의 소자들을 만들 수 없을 정도이다. 플라즈마 공정은 나노미터급의 실리콘, 금속, 유전체 패턴 식각에 사용되고 있으며 또한 비정질 실리콘과 유사 다이아몬드(Diamond-like) 막과 같은 고유한 성질을 갖는 물질 개발을 가능하게 한다.

산업적으로 사용되는 플라즈마는 저온 플라즈마와 열 플라즈마로 나눌 수 있는데 저온 플라즈마의 경우 반도체 제조 공정에서 가장 널리 사용되고 있으며, 열 플라즈마는 금속의 절단 등에 응용하고 있다. 저온 플라즈마의 응용으로는 플라즈마에 의해 활성화된 라디칼, 전자 등을 이용하여 에칭하는 건식 식각(Dry Etching)이 있고, 주로 반도체 분야의 박막 형성에 적용 가능한 기상합성으로 기능성 막을 생성시키는 방법인 화학 기상 증착(CVD, Chemical Vapor Deposition), 플라즈마에 모노머를 주입시켜 Polimerization을 통하여 기판에 고분자막을 생성시키는 플라즈마 중합, 플라즈마에 의해 활성화된 이온이나 전자들에 의해 고체 표면을 화학적으로 개질하는 표면개질, 이온 등을 전계로 가속시켜 대상물질에 입사시키면 대상 물질에서 이온 등의 입자가 방출되고 이것들을 기판에 증착 또는 코팅시키는 스퍼터링 등이 있다.

열 플라즈마 즉, 고온 플라즈마 같은 경우에는 고융점 분말을 플라즈마로 녹여 고체 표면 위에 코팅시켜 내열, 내식, 내마모성 등을 높이는 플라즈마 용사, 열 플라즈마의 고온, 고활성을 이용하여 기상반응으로 합성된 입자를 급냉시켜 초미립자로 합성하는 초미립자 제조, 열 플라즈마의 고온, 고활성을 이용하여 폐기물을 분해 및 유리화시키는 열 플라즈마 환경기술, 난소결성의 세라믹 등을 단시간에 치밀화시키는 플라즈마 소결, 플라즈마의 고온, 활성을 이용하여 금속을 정

련, 제련하는 플라즈마 야금(Extractive Metallurgy) 등이 있다.

이 밖에 최근에는 차세대 고선명 디스플레이에서 요구되는 대화면 평판 표시장치의 하나인 플라즈마 표시장치(Plasma Display Panel)에 대한 연구가 수행되었다. 장기적으로는 21세기에 들어 요구되는 에너지, 신재료, 반도체 소자 제조, 환경 분야 등에서 플라즈마의 이용이 점점 더 늘어날 전망이며, 이에 따라 다양한 플라즈마의 생성 및 제어, 측정 기술, 플라즈마의 물성을 측정하는 플라즈마 진단법의 개발이 현재도 활발하게 이루어지고 있다.

B. 스퍼터링(Sputtering)

1. 스퍼터링

물리적인 박막제조 방법으로는 진공증착법(Co-evaporation), 스퍼터링(Sputtering) 등이 있고, 전기화학적인 전착법(Electrodeposition) 등이 있다. 이 중에서 진공증착법과 스퍼터링법은 이미 상용화 되어있다. 진공증착법은 장치 구조가 간단하여 오래 전부터 실험실에서 폭넓게 사용되어 오던 방법이다. 이 방법은 대면적화가 어렵고, 진공장치 내부오염이 심각하여 양질의 박막 제작이 용이하지 않은 단점이 있다. 스퍼터링법은 비교적 장치가 간단하며 손쉽게 금속 또는 절연체를 증착할 수 있어 연구용도 뿐만 아니라 생산용으로 폭넓게 활용되고 있는 기술이다. 특히 스퍼터링은 아르곤과 다른 혼합가스를 사용함으로써 반응이 수반되는 화합물의 증착이 가능하여 산화물 박막이나 질화물 박막 등의 제작에 유용하게 사용되고 있다.

스퍼터링은 타겟에 아르곤(Ar) 등의 불활성 원소를 부딪쳐서 대상 물질에서 입자가 방출되어 표면에 막을 부착하는 기술이라 할 수 있다. 진공이 유지된 챔버(Chamber) 내에서 스퍼터링 기체로 불활성 물질인 Ar 가스를 흘려주면서 타겟에 cm^2당 1W 정도 직류 전원을 인가하면 증착하고자 하는 기판과 타겟 사이에 플라즈마가 발생한다. 이러한 플라즈마 내에는 고출력 직류전류계에 의해 Ar 가스 기체가 양이온으로 이온화 된다. Ar 양이온은 직류 전류계에 의해서 음극으로 가속되어 타겟 표면에 충돌하게 된다. 이렇게 충돌시킨 타겟 물질은 원자가 완전 탄성 충돌에 의해 운동량을 교환하여 밖으로 튀어나오게 된다. 이처럼 이온이 물질의 원자간 결합에너지 보다 큰 운동에너지로 충돌할 경우 이 이온 충격에 의해 물질의 격자 간 원자가 다른 위치로 밀리게 되는데 이때 원자의 표면 탈출이 발생하게 된다. 본 실험에서는 RF 마그네트론 스퍼터링법을 이용하여 박막을 증착하였다.

2. 스퍼터링의 종류 및 증착법

a. 판형 다이오드 스퍼터링(Planar Diode Sputtering)

판형 다이오드 장치는 가장 간단하면서도 가장 폭넓게 이용되고 있는 형태이다. 음극의 직경은 일반적으로 10~30 cm 이고 양극간 거리는 5~10cm로 비교적 짧으며, DC 및 RF 공급 전원 모두에 의해 동작된다. 그림 2와 같이 음극인 타겟 재료와 양극인 기판 사이에 불활성 가스(통상 Ar 가스)를 불어넣고 전압을 걸어주면 저압력 방전이 일어나며 Ar 가스가 이온화되고, 이온화된 아르곤 이온이 음극으로 대전된 타겟 재료 표면에 충돌하여 타겟 재료 원자를 방출시킨다. 그리고 방출된 타겟 재료 원자는 양극으로 대전된 기판 표면에 접착하여 피복되게 하는 방식이다. Ar 가스를 사용한 경우, 방전을 일으키기 위하여 5×10^{-3}Torr 이상 및 작업압력은 2×10^{2}~10^{-1}Torr를 유지해야 한다. 약 5㎝ 정도 이격시킨 음극과 기판 사이에 1000~5000V의 전압을 걸어준다. 피복율은 입사이온 에너지와 이온수에 비례하며, 걸어준 전압이 증가할수록 피복율은 증가하며, 대략 100Å/min 정도이다. 물론 Ar 가스의 압력이 증가할수록 이온전류가 증가하여 가스 스퍼터링 영향 때문에 피복율이 감소하는데 최적 피복변수는 경험적으로 구해야한다. 이 방식은 타겟 재료가 스퍼터링 되는 속도가 느려 피복율이 느리지만 비교적 간단하여 널리 이용되고 있다.

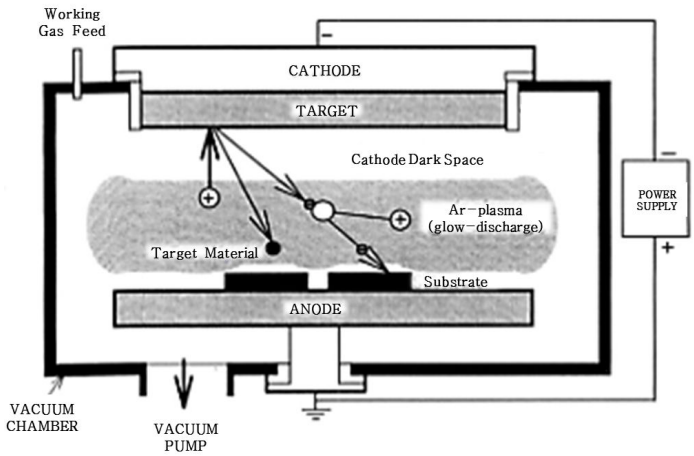

Fig. 2 Basic Schematic Diagram of Planar Diode Sputter

b. 삼극 스퍼터링(Triode Sputtering)

판형 다이오드 스퍼터링법은 증착속도가 너무 느리기 때문에 산업화에 많은 제약이 따랐다. 스퍼터링 장치 개발 이후 증착속도를 증가시키기 위한 많은 연구가 있었으며, 그 결과 삼극 스퍼터링 장치가 개발되었다. 삼극법은 판형 다이오드 스퍼터링법에 열전자 방출원과 방출된 열전자의 흐름을 제어할 수 있는 제 3의 양극이 존재하는 시스템으로 그림 3과 같이 양극에는 +50~100V정도의 전압이 인가된다.

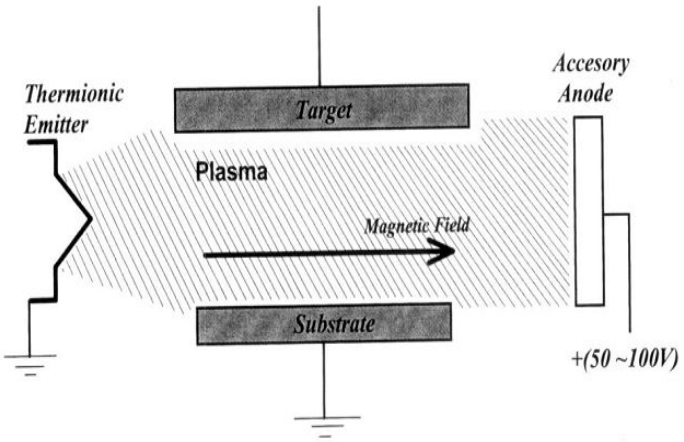

Fig. 3 Basic Schematic Diagram of Triode Sputter

임의 물체로의 플라즈마 손실은 외부 코일을 이용하여 필라멘트-양극 축 방향으로 자계를 인가하여 줄일 수 있다. 그 결과 타겟 전류분포는 찌그러지게 된다. 스퍼터 입자로부터 필라멘트의 손상을 막기 위해 일반적으로 필라멘트는 벨자 밑부분의 끝 모서리에 배치할 수 있다. 삼극법을 이용하면 증착속도를 증가시킬 수 있는데, 그 이유는 열전자 방출원으로 부터 발생된 전자가 플라즈마 내의 전자밀도를 높여주고 전자들의 활발한 움직임으로 이온화율이 증가되기 때문이다. 따라서 판형 다이오드 스퍼터링법 보다 낮은 압력(0.5~1mTorr)으로 방전을 유지할 수 있으며, 타겟을 가격하는 이온의 수도 증가 되어 증착속도를 높이게 된다. 플라즈마 내의 이온 밀도는 필라멘트 전자전류 또는 양극전압을 조절하므로 제어할 수 있다.

c. 이온빔 스퍼터링(Ion Beam Sputtering)

글로우 방전 스퍼터링 기술은 원통형 마그네트론 스퍼터링 방식을 제외하고는 작용가스의 압력을 독립적으로 조절할 수 없는 관계로 큰 제한 사항이 있다. 그런데 이온빔 스퍼터링은 그림 4와 같이 타겟 재료를 선택한 에너지와 플럭스 밀도를 가진 별도의 이온원에 의해 생성된 이온빔을 경사지게 입사시켜 방출되는 표적이온이 기판 표면에 응착되게 한 것이다. 그러나 이온빔이 점원방식이므로 넓은 기판 코팅은 곤란하고(500eV, 1㎃/㎠ 이온빔의 경우 약 20㎝ 크기의 기판에 균질한 피복을 할 수 있음), 이온빔 부식이나 특수한 피복층 형성 시에 널리 이용된다.

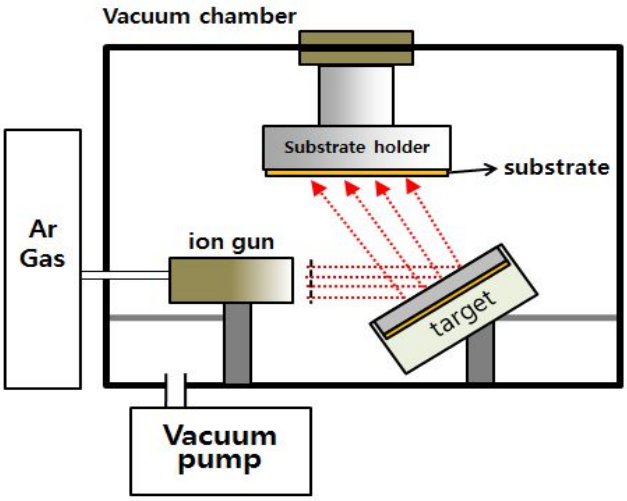

Fig. 4 Basic Schematic Diagram of Ion Beam Sputter

d. DC 스퍼터링(DC Diode Sputtering)

그림 5와 같이 직류 전원을 이용한 DC 스퍼터링의 특징은 구조가 간단하며, 가장 표준적인 스퍼터링 장치로써 성막 속도가 여러 종류의 금속에 대해 거의 일정하다. 또한 전류량과 박막두께가 거의 정비례하므로 조절이 쉽고 RF 스퍼터링에 비해 성막속도가 크며 박막의 균일도가 높다. 높은 에너지의 공정이므로 밀

착강도가 높다. 그러나 타겟 재료가 금속에 한정되고 높은 Ar 압력이 필요하며 기판이 과열되기 쉽다. 위와 같은 결점은 diode 대신 triode 형으로 하여 플라즈마 형성용 전자방출 전극을 이용하여 전자와 기체의 충돌을 촉진시킴으로써 낮은 Ar 압력하에 스퍼터링 할 수 있게 하거나, 마그네트론 방식을 사용하여 해결할 수 있다.

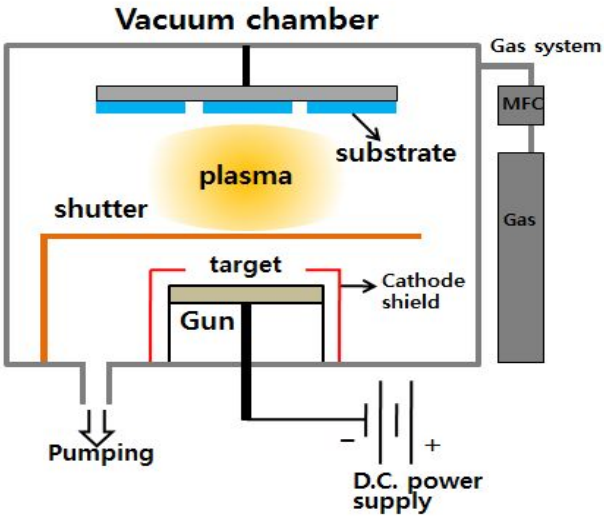

Fig. 5 Basic Schematic Diagram of DC Diode Sputter

e. RF 스퍼터링(RF Diode Sputtering)

RF 스퍼터링 장치는 절연체의 박막을 증착시키기 위하여 개발되었다. 플라즈마를 DC 전력 공급장치가 아닌 AC 전력 공급장치로 얻는 방식으로, 비전도성 타겟 재료의 경우 DC 전력 공급 장치를 사용할 경우 타겟 표면에 축척되어 스퍼터링할 수 없는 경우에 사용한다. 만일 전극주위에 플라즈마가 모여 있고 AC 전압이 작용된 경우, 전자와 이온은 질량의 차이로 전자의 이동도가 더 크므로 음극에 발생된 것보다 훨씬 더 많은 전자전류가 양극에 발생될 수 있다. 이때 플라즈마 전압에 대하여 부전위가 흘러 타겟을 스퍼터링할 수 없게 된다. 이러한 경우 AC전류를 전극에 통하면 유동 전위보다 부(−)인 전극에 흐르는 전자전류

보다 정(+)인 전극에 흐르는 전류가 많게 된다. 그러므로 RF를 공급한 경우 부전압 싸이클 동안 흐르는 이온의 총 흐름은 짧은 정싸이클 동안 흐르는 전자 흐름과 같기 위해서 전극은 음으로 바이어스 되어야 한다. 그래서 충분한 스퍼터링을 일으키기 위해서는 싸이클 동안의 평균 바이어스는 AC의 최고전압과 거의 같아야 한다.

전형적인 RF 스퍼터링은 그림 6과 같다. 각 1/2싸이클 동안 음극과 양극이 반대가 된다. 이온 방전이 축적되는 싸이클 동안 전극의 방전이 일어나며, 전극이 음극이 되는 싸이클 동안은 방전이 일어나지 않는다. 효과적인 전극 방전이 일어나는 주파수는 낮은 MH_Z의 주파수이어야 하나 미국연방 통신규약의 전파관리상 라디오 주파수와 간섭을 피하기 위하여 산업에 사용되는 주파수를 $13.56MH_Z$에 작동하도록 규제하고 있다. RF 스퍼터링은 DC 장치와 유사해 보이나, 바이어스 전압을 타겟에 걸어줌으로서 접착성이 우수하고 치밀한 조직을 얻을 수 있는 장점이 있는데, 주로 전자산업에 널리 이용된다. RF 스퍼터링을 이용하면 금속, 합금, 산화물, 질화물, 탄화물 등 거의 모든 종류의 물질을 스퍼터 증착할 수 있지만, 생성된 막이 타겟의 조성과 반드시 일치하지 않기 때문에 절연막의 증착에는 주의가 요망된다.

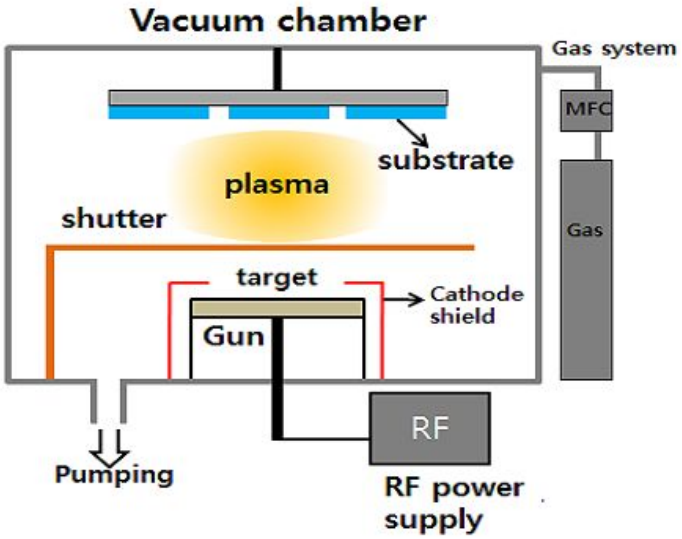

Fig. 6 Basic Schematic Diagram of RF Sputter Equipment

f. RF 마그네트론 스퍼터링(RF Magnetron Sputtering)

마그네트론 스퍼터링(Magnetron Sputtering)이란 발생된 플라즈마를 영구자석에서 발생하는 자속(flux)에 의해 집진하며 기판에 성막시키는 방법으로 그림 7과 같다.

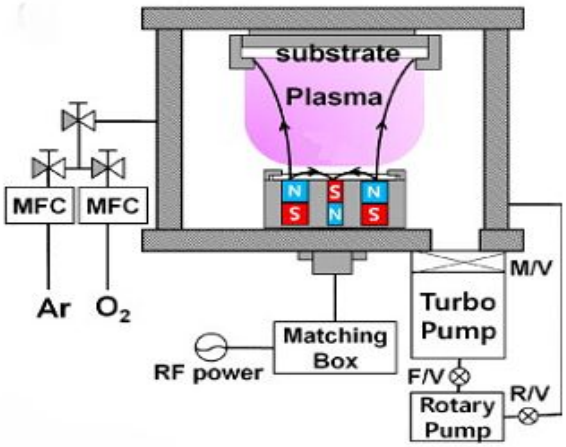

Fig. 7 Schematic Diagram of RF Magnetron Sputtering

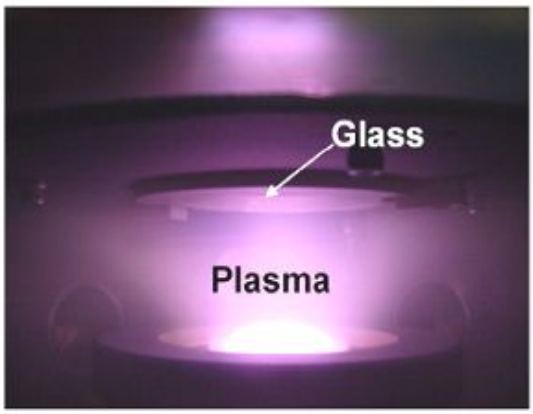

Fig. 8 A Picture of Plasma Formed in RF Magnetron Sputtering by Selective Strengthening of the Magnetic Field at the Target

이러한 집진이 이루어질 경우 발생한 플라즈마가 그림 8과 같이 균일하게 증착되어 결과적으로 균일한 박막을 제조할 수 있다. 영구자석은 NbFeB계가 주로 사용되며 과거에는 링(Ring)형태를 여러 개 합쳐서 제조하였지만 현재는 평판(Planar)형태로 제작한다. Magnetron은 타겟 밑에 놓으며 인가된 전원에 따라 RF · DC 마그네트론 스퍼터링이라 한다.

본 논문에서 AC 전원을 인가한 RF 마그네트론 스퍼터링으로 $\alpha-CuSe_2$ 박막을 ITO 기판에 증착시키고, Ga/In을 차례로 증착하여 레이저를 조사하여 성막하였다.

Ⅲ. 실험 및 결과

A. 기판 및 타겟

산화인듐(ITO) 박막은 180nm 두께로 2×2cm ITO/Corning 유리 기판에 RF 마그네트론 스퍼터링(RF Magnetron Sputtering)으로 증착되어 광학적 투과성은 89%, 면저항(R_s) 8-9Ω/sq. 그리고 표면의 매끄러움은 ≤ 2nm 정도이다. 박막의 증착 공정 이전에 기판은 DIW에서 초음파세정(Ultra-sonication) 및 건조 작업을 진행하였다.

타겟은 $CuSe_2$ 합금타겟(TASCO, 99.99% Purity, 2 Inches-diameter)과 직경 2인치 Ga(MTI Co. Inc., 99.99% Purity) 및 In(MTI Co. Inc., 99.99% Purity) 타겟을 사용하였다.

B. 박막 증착 및 도핑 공정

1. 박막 증착

ITO/Corning glass 기판에 5분 동안의 Pre-sputtering 후에 고정 세팅한 공정 매개변수에 따라서 RF 마그네트론 스퍼터링(Vacuum Science Co.)에 의하여 증착되었다. 아르곤 유량은 20sccm, 초기 압력은 1.0×10^{-6}Torr 였으며, 기판과의 거리는 5.0cm로 설정하였으며 RF 마그네트론 스퍼터링 파워는 35W, 진공 압력은 7.5×10^{-3}Torr로 상온에서 150초간 스퍼터링 공정을 수행하였다.

Ga과 In은 선행실험을 통하여 증착률과 최적 공정 조건을 조사하여, 상대적으로 스퍼터링 파워가 높을수록 증착률이 높았던 In은 RF 스퍼터링 파워를 20W로 하고 Ga은 35W의 파워로 공정한 것을 제외하고 모두 동일한 공정조건에서 α-$CuSe_2$ 박막 위에 증착되었다. Ga와 In의 해당조건에서 증착률은 각각 10, 300nm/minute를 보였다. 자세한 스퍼터링 공정조건은 Table. 1에 제시되어 있다.

Table. 1 Process Parameters of Sputtering for Ga / In and $CuSe_2$

Substrate	$2\times2cm^2$ Glass	
Pre-Sputtering Time	5 minutes	
Ar Gas Flow Rate	20 sccm	
RF Power	CuSe2, Ga	35 watts
	In	20 watts
Base Pressure	1.0×10^{-6} Torr	
Vacuum Pressure	7.5×10^{-3} Torr	
Substrate Temperature	20℃	

2. 레이저확산법을 통한 Ga/In 도핑

그림 9의 632.8nm의 붉은 파장을 가지는 헬륨-네온(He-Ne) 레이저는 대표적인 가스레이저이다.

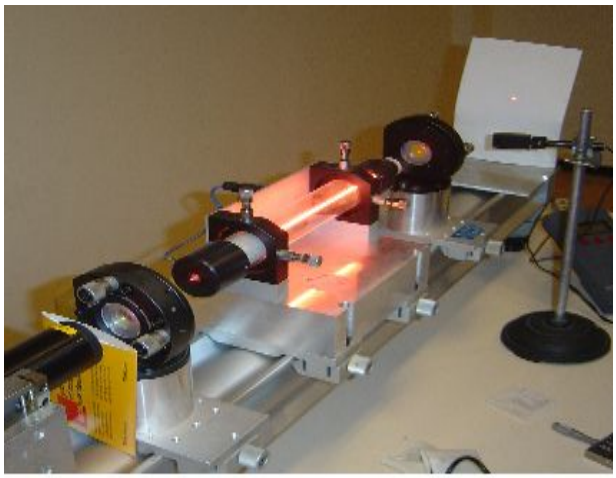

Fig. 9 He-Ne Laser Equipment

주로 간섭, 회절, 굴절 등 기초광학 실험용으로 가장 흔히 사용되고 있으며, 작은 것은 출력이 0.1mW 에서 큰 것은 100mW에 이르는 대형 레이저까지 다양한 제품이 시판되고 있다. 이 레이저의 매질은 He와 Ne의 혼합 기체로서 Ne 가스에서 레이저가 발진된다. He 가스는 Ne 가스를 여기 시키기 쉽게 하기 위한 것으로서 길이가 수십 cm되는 모세관에 약 수 torr(mmHg) 이하의 He과 Ne을 채우고 수 천 볼트의 직류 고전압을 가하여 방전시키면 전자가 He 원자와 충돌하여 He이 2^1s와 2^3s의 높은 에너지 상태로 들뜨게 된다. 이 들뜬 He 원자는 Ne 원자와 충돌하여 He 에너지가 Ne에 전달된다. 충돌 후 He은 낮은 에너지 상태로 떨어지고 Ne은 각각 5s와 4s 상태로 들뜨게 되는데, 이들보다 낮은 4p와 3p 상태는 수명이 이들보다 짧아서 쉽게 아래로 떨어지므로 결국 5s 와 4p 사이에서 밀도반전이 일어나고 4s와 3p 또는 5s와 3p 사이에서도 밀도반전이 형성된다. 이 때 공진기의 선택에 따라서 5s와 4p 사이에서 적외선인 3.39 ㎛ 파장 5s와 3p 사이의 632.8nm의 붉은 파장, 또는 4s와 3p 사이의 1.15㎛를 선택할 수 있게 된다.

본 논문에서 무극성 He-Ne 레이저(λ_o=632.8nm)의 조사는 50 mW/cm^{2}의 강도로 상온에서 초기 광점의 직경 5.0nm로 샘플에 노출하였고 전체적인 조사 시간은 12분으로 $CuSe_2$ 박막 안으로 금속을 확산시켰다.[10,11] 레이저 파워는 샘플 표면에서는 2mW/cm^2 이었다. Ga 박막에 1, 6 및 11분 동안 레이저 조사 후 $CuSe_2$ 표면의 Ga 잔여물들을 HNO_3:H_2O (1:4) 로 5초 동안 wet-etching 공정을 사용하여 제거 하였다. 이후 In 박막을 증착 후에 레이저 조사는 11, 6 및 1분 동안 수행하는 등 전체 레이저 조사 시간을 12분으로 고정하며, Ga/In 조사 시간 비율을 조절하였다. In 박막의 잔여물 또한 레이저 조사 후에 Ga과 동일한 방법으로 제거되었다.

C. 측정 및 분석

1. 박막의 결정학적 특성

α-$CuSe_2$ 박막에 Ga/In을 증착하여 각각 레이저 조사시간을 달리한 박막의 결정구조 및 방향성의 특성 변화를 알아보기 위하여 그림 10과 같이 XRD(X-ray Diffractometer) 장비로 분석하였다.

Fig. 10 XRD(X-ray Diffraction) Equipment

XRD는 독일의 물리학자 뢴트겐(Wilhelm Conrad Roentgen)에 의해 1895년에 발견되었으며, 라우에(Max von Laue)에 의해 결정에도 이용할 수 있는 X-선의 회절현상이 발견되었다. 이는 계속하여 브래그(Bragg) 부자에 의한 X-선이 원자가 규칙적으로 배열되어 있는 평행면에서 반사된다는 생각에 기인한 유명한 법칙인 브래그 법칙등으로 계속적인 발전을 거듭하여 오늘날에 이르게 되었다.

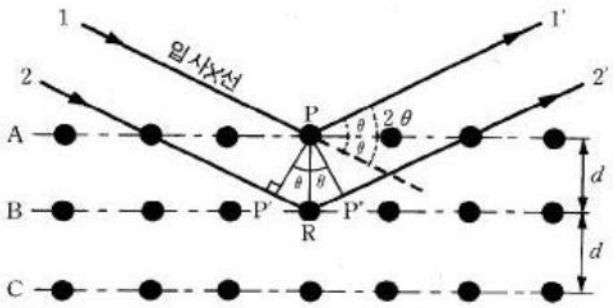

Fig. 11 X-ray Diffraction to Determine

그림 11과 같이 임의의 결정상태에서 원자가 간격 d를 갖고 있는 평행된 격자라고 가정하면 A, B, C상태로 배열되어 있을 때 파장을 가지고 있는 X선을 입사각 쎄타(θ)로 조사하면, X선은 원자에 의해 모든 방향으로 산란된다. 산란된 X선의 행로차 P'RP"이 입사 X선 파장의 정수배로 된 X선은 간섭효과에 의해 강해진다. 이 현상을 회절현상이라고 하고, 이렇게 발생된 X선을 회절 X선이라고 부른다. 이 경우 브래그 법칙(Bragg's Law)이 적용된다.

식(1)은 브래그 법칙을 나타낸 것이다. d는 브래그 평면 사이의 간격이고, θ는 X-선의 입사(반사)방향과 평면이 이루는 각, 또 n은 임의의 정수이다.

$$2d\sin\theta = n\lambda \qquad (1)$$

본 논문에서는 Philips사의 X'pert-PRO-MRD XRD 장비를 이용하였다. X-ray 파장 Cu Kα=0.15405nm이며, 2θ의 범위는 15° ~80° 이고, Scan Speed는 약 3°/min으로 하였으며, 가속전압과 전류는 40kV 및 30mA으로 분석하였다. 그림 12는 Ga/In을 $CuSe_2$ 박막에 도핑하고 Ga/In에 각각 (a) 1:11, (b) 6:6 그리고 (c) 11:1분의 서로 다른 레이저 조사시간으로 조사된 박막의 XRD 패턴을 보여주고, (d)는 증착직후 또는 (as-deposited undoped)에 $CuSe_2$ 박막의 XRD 패턴을 비교하고 있다. 증착직후 $CuSe_2$ 박막의 XRD 패턴은 (211), (222), (400), (411), (322), (431), (440), (611) 및 (622)의 피크를 나타내고, 이는 각각 2θ = 21.35°, 30.39°, 35.27°, 37.57°, 41.59°, 45.39°, 50.79°, 55.73° 및 60.49° 에 해당한다.

이것은 그림12(d)의 Ga 또는 In을 증착 및 도핑하지 않은 증착직후의 $CuSe_2$ 박막의 XRD패턴과 동일한데, 이는 ITO기판에서 기인한 것이다.[15,16] $CuSe_2$ 타겟으로부터 스퍼터링법으로 증착된 증착직후의 $CuSe_2$ 박막은 ITO와 관련한 피크를 제외하면 주요 피크를 관찰할 수 없는 비정질 특성을 보여준다. 이러한 결과는 Ga과 In을 레이저 조사 도핑한 그림12 (a)-(c)에서도 유사하게 나타난다. ITO 피크와 관련된 모든 것을 제외하고 Cu, Se, Ga 및 In의 결정상과 관련된 피크는 나타나지 않았는데, 이는 레이저 도핑에 의한 시료들도 미세조직이 비정질 상태임을 의미한다.

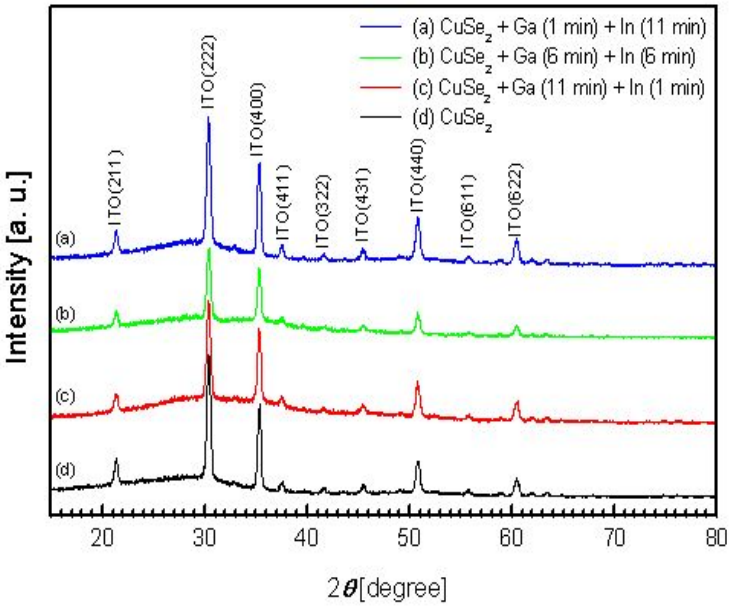

Fig. 12 XRD Patterns of the Laser-induced Doping of Ga / In into $CuSe_2$ Thin Films at Different Laser-irradiation Time Ratios for Ga : In

2. AES 측정을 통한 α-$CuSe_2$ 박막 도핑 분석

Ga/In의 도핑 정도는 도핑된 $CuSe_2$ 박막에 그림 13과 같은 Perkin-Elmer PHI-660 장비를 사용하여 Auger Electron Spectroscopy(AES) depth profile 을 측정하였다.

Fig. 13 AES(Auger Electron Spectroscopy) Equipment

AES는 시료의 표면에 특정 전자빔(3~25eV)을 입사하여, 방출되는 Auger 전자를 측정함으로써 시료표면의 조성 및 화학적인 결합상태를 알 수 있다. 에너지원으로 전자가 사용되어 도체 및 반도체 또한 절연체에 적용이 가능함으로 도체 및 반도체 박막의 분석에 큰 장점을 가지고 있으며, 전바빔의 크기 조절이 가능하므로 국소영역의 분석 또한 가능하다. 또한 이온빔으로 표면을 식각하며 깊이에 대한 분포도를 측정할 수 있다. 표면에서 방출되는 전자를 직접 검출하므로 표면 민감도가 매우 뛰어나 고체표면의 원소뿐만 아니라, 전자구조에 관한 정보를 직접 얻을 수 있는 가장 유력한 수단이다. 표면 구성 원소의 정성분석에는 Auger 피크의 위치가 이용되는데 피크의 세기가 약하기 때문에 스펙트럼을 에너지에 대해 미분한 그래프를 사용하는 경우가 보편적 이다.

α-$CuSe_2$ 박막에 Ga/In을 서로 다른 레이저 조사시간 비율로 실험하여 AES depth profile을 조사하였다. 증착직후의 AES depth profile 그래프에서는 시료 표면에서 어떠한 Ga 및 In 관련 피크가 발견되지 않았고, 본 논문에서는 제외했다. 그림 14, 15, 16은 α-$CuSe_2$ 박막에 Ga과 In을 도핑하고 Ga / In 의 레이저 조사 시간 비율을 (a) 1:11, (b) 6:6 그리고 (c) 11:1분으로 다르게 조사한 것을 AES depth profile로 각각 나타내었다. Ga/(Ga+In)는 AES depth profile의 원자 농도로부터 면적비를 계산하였다. Ga/(Ga+In)의 면적비는 Ga/In의 레이저 조사시간 비율이 (a) 1:11 분 일 때 38.5%인 반면에 (c) 11:1 분 일 때의 면적비는 36.7%였다. 이 면적비는 Ga의 상당한 레이저 조사시간의 차이에도 불구하고 큰 차이가 없다는 것을 의미한다. 한편, Ga의 확산깊이는 (a) 44.25nm에서 (c) 61.95nm로 Ga의 레이저 조사시간이 (a) 1분에서 (c) 11분 까지 증가함에 따라서 함께 증가하였다. 이것은 (a) 1:11 분일 때 Ga의 확산이 α-$CuSe_2$ 박막 표면 근처에 집중되어 축적된 것을 의미하는 반면, 비슷한 Ga 농도가 Ga/In의 (c) 11:1분의 레이저 조사시간 비율에서는 α-$CuSe_2$ 박막의 넓은 영역에서 균일하게 분포되어 있음을 확인할 수 있다. AES depth profile을 통하여 Ga/In의 레이저 조사시간 비율이 같을 때 (Ga+In)/Cu의 면적비를 계산하였다. 레이저 조사시간의 비율이 (a) 1:11 및 (b) 6:6분일 때 각각 22.28%, 22.85%로 유사한 비율을 가지는 것을 볼 수 있었으나, (c) 11:1분일 때는 31.91%로 급격하게 비율이 증가된 것을 볼 수 있었다. 이것은 상대적으로 낮은 레이저 조사 시간 비율로 인해 박막내 구리 비율보다 하부층인 ITO 박막에 보다 많은 구리가 확산된 것을 의미한다. 이것은 구리의 높은 확산성으로 인하여 댕글링본드(Dangling Bond) 현상 또는 격자이탈 때문에 이온주입법과 유사하게 갈륨 이온이 깊이 침투함과 동시에 발생된 것으로 볼 수 있다.[17]

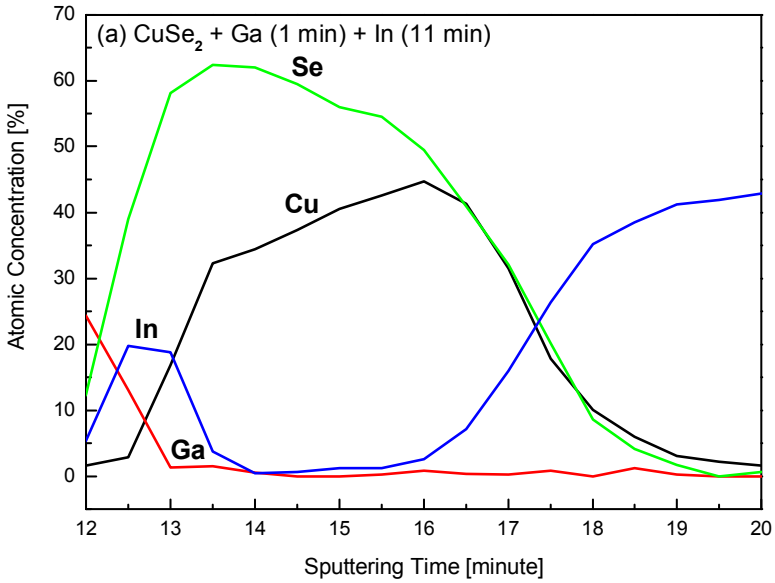

Fig. 14 AES depth Profile of the Ga / In Doped α-$CuSe_2$ Thin Films at the Different Laser-irradiation Time Ratio for Ga : In of (a) 1 : 11 Minute

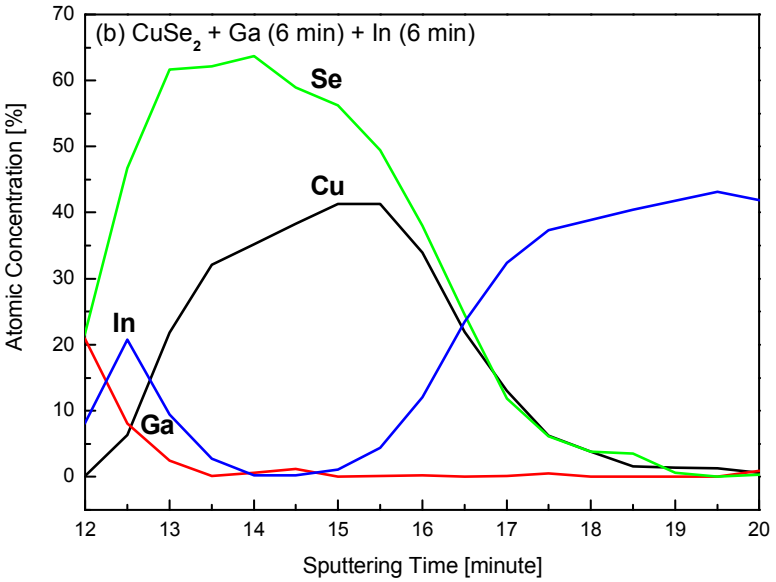

Fig. 15 AES depth profile of the Ga / In Doped α-$CuSe_2$ Thin Films at the Different Laser-irradiation Time Ratio for Ga : In of (b) 6 : 6 minute

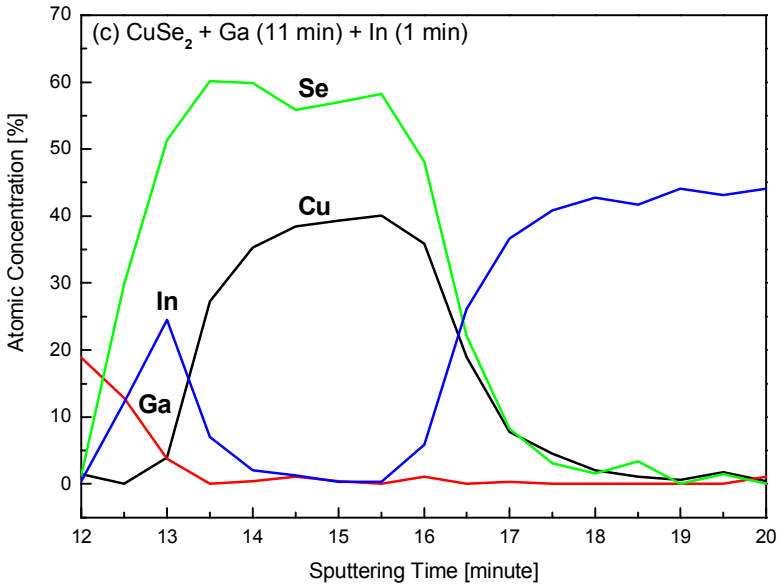

Fig. 16 AES depth profile of the Ga / In Doped α-$CuSe_2$ Thin Films at the Different Laser-irradiation Time Ratio for Ga : In of (c) 11 : 1 Minute

3. α-$CuSe_2$ 박막의 광 특성

α-$CuSe_2$ 박막의 광학적 특성들은 가시광선 그리고 근적외선 스펙트럼 영역(400-1500nm)의 범위에서 그림 17의 UV-Visible spectrophotometer (Varian Techtron, Cary500scan)을 사용하여 측정하였다.

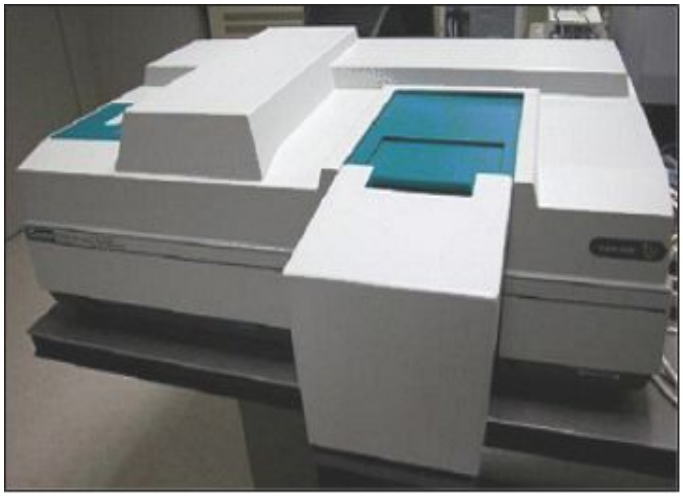

Fig. 17 HR UV-VIS-NIR Spectrophotometer Equipment

그림 18은 α-$CuSe_2$ 박막에 Ga/In의 레이저 조사시간의 비율을 (a) 1:11, (b) 6:6 및 (c) 11:1 분으로 다르게 조사하여 가시광선 영역(400~800nm)에서 광투과율(Optical Transmittance)을 측정하였다. 모든 스펙트럼은 400~800nm의 전체 파장범위에서 15% 이하로 측정되었고, 평균 광투과율도 동일한 범위에서 6%이하로 측정되는 등 광흡수층으로써 우수한 특성을 나타내었다. 광투과율은 Ga/In의 레이저 조사시간 비율이 (b) 6:6 그리고 (c) 11:1 분 일때 각각 5.89%, 5.20%이었고, 이것은 (d) 증착직후(undoped) α-$CuSe_2$ 박막(3.90%)보다는 다소 높은 편이였다. 다른 한편으로 Ga/In 레이저 조사시간 비율이 (a) 1:11분일 때에는 평균 광투과율이 1.76%이었으나, 그림 18과 같이 파장 범위가 가시광선에서 근적외선 영역(800~1500nm)까지 확대되었을 때에 광투과율이 확연한 차이를 보여주고 있다. 평균 광투과율은 파장의 범위가

400~1500nm이고 α-$CuSe_2$ 박막에 도핑이 되어 있지 않을 때에는 19.45%로 증가되나 도핑된 샘플들은 9% 미만의 매우 낮은 값을 보여주고 있다. 일반적으로 불순물 산란은 불순물 도핑 때문에 박막을 통해서 이동하는 입사광을 방해한다고 알려져 있다.[18-20] 따라서 α-$CuSe_2$ 박막에 Ga/In의 도핑은 투과율을 매우 낮게 하는 것을 알 수 있다. Ga/In 레이저 조사시간의 비율이 (a) 1:11분일 때 400~1500nm에서 평균 광투과율의 최소값은 3.41%이었는데, 이것은 입사광의 96.59%가 Ga/In으로 도핑된 100nm 두께의 α-$CuSe_2$ 박막을 투과하지 못하고 차단 된 것을 의미한다. 투과율 곡선의 간섭무늬 패턴은 모든 Ga/In 도핑된 α-$CuSe_2$ 박막에서 낮거나 평면이 되었는데, 이는 도핑된 박막에서 반사는 미미한 반면에 강한 산란 또는 흡수가 발생된 것을 의미한다.[21] 이러한 결과는 도핑된 α-$CuSe_2$ 박막이 근적외선 스펙트럼 영역에서의 광흡수를 개선시킬 수 있어 태양광 응용에서 흡수체로 사용되는 것이 적절할 것으로 판단된다.

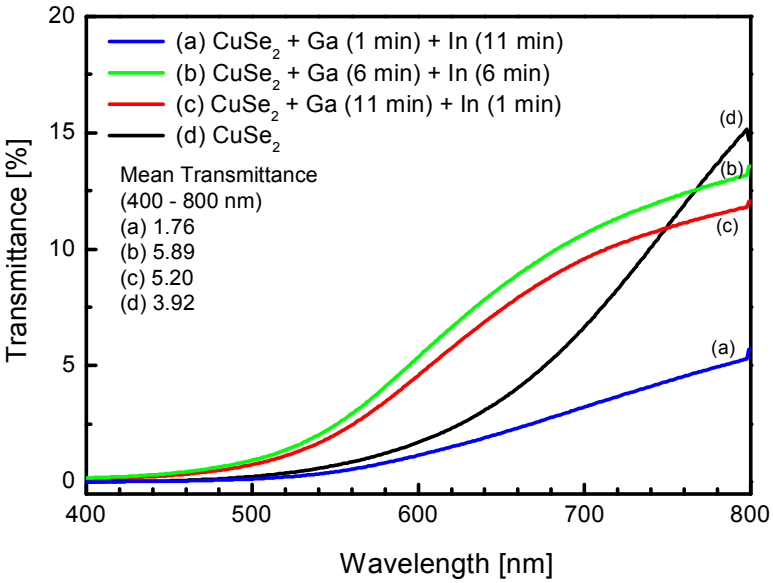

Fig. 18 Optical Transmittances of the α-$CuSe_2$ Thin Films in the 400 - 800 nm Range with Different Laser-irradiation Time Ratios for Ga : In

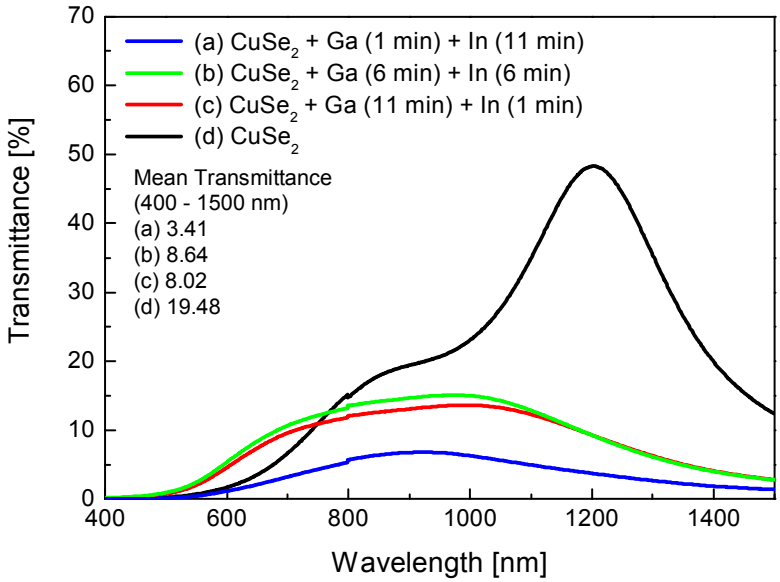

Fig. 19 Optical Transmittances of the α-$CuSe_2$ Thin Films in the 400 - 1500 nm Range with Different Laser-irradiation Time Ratios for Ga : In

그림 20은 α-$CuSe_2$ 박막은 Beer-Lambert의 식(2)를 이용하여 흡수계수(α)를 계산하였다.[22,23] 식(2)에서 $\alpha(\nu)$, d 와 A는 각각 흡수계수, 박막의 두께 그리고 흡광도이다. 흡수계수는 특정 파장의 입사광이 α-$CuSe_2$ 박막의 표면 아래로 어느 정도 깊이까지 흡수되는 지를 측정하는 반도체의 광자 흡수 능력이라고 할 수 있다.[19,24] 이것을 식(3)의 d, R 및 T와 같이 박막의 두께, 반사율, 광투과율로 각각 표현 될 수 있다.[25]

$$\alpha(\upsilon) = (2.303/d)A \tag{2}$$

$$\alpha = (1/d)\ln[(1-R)/T] \tag{3}$$

α-$CuSe_2$ 박막의 흡수계수(약 $10^4 cm^{-1}$)는 가시광선 영역에서 높은 편이었지만, 근적외선 영역에서는 감소하였다. α-$CuSe_2$ 박막에 레이저 조사 도핑된 Ga/In이 근적외선 스펙트럼 영역에서도 $10^4 cm^{-1}$으로 유지되는 등 흡수계수에 도움을 주는데, 그 이유는 group-III-elements(Ga/In)으로 도핑된 α-$CuSe_2$ 박막내의 자유롭게 이동하는 불순물들이 근적외선 영역의 흡수에 영향을 주었기 때문이다.[26] 그림 20에서 볼 수 있듯이 α-$CuSe_2$ 박막의 흡수계수는 증착징 후의 α-$CuSe_2$ 박막과 비교시 Ga/In의 레이저 조사시간 비율이 (a) 1:11분이었을 때에는 장파장 영역에 위치하고, (b)와 (c)의 조사시간 비율에서는 보다 단파장 영역에 위치하였다.

그림 20에서 α-$CuSe_2$ 박막의 흡수계수는 동일한 두께일 때 광투과율에 직접적인 영향을 받는 것을 볼 수 있다. α-$CuSe_2$ 박막의 근적외선 스펙트럼 영역(800~1500nm)에서 낮은 투과율과 향상된 흡수계수는 불순물 산란이 기여한 것으로 판단된다. (a) 같은 경우, α-$CuSe_2$ 박막의 흡수계수가 가시광선영역(400~800nm)의 장파장에 위치해 있는데, 그 이유는 α-$CuSe_2$ 박막의 Ga 농도가 불균일하게 분포되어 표면 주변에서 박막을 통해서 이동하는 입사 가시광선을 방해하고 있기 때문이고, 이것은 그림 14, 16의 AES depth profile에서 확인할 수 있다. 이 결과는 이전의 논문에서도 광흡수도는 가시광선 영역에서 도펀트(Dopant)의 낮은 분산성으로 산란이 일어난 것에 기안한 것으로 보고 있다.[27]

$$A = -\log T = \log I_0 / I \quad (4)$$

흡광도는 식(4)을 사용하여 구할 수 있는데, A는 흡광도, T는 투과율, I_0 는 입사광의 강도이고 I 는 특정 파장의 투과광의 강도이다. 그림 21은 α-$CuSe_2$ 박막의 흡광도를 400~1500nm 까지의 평균값으로 나타내고 있다. 증착직후 α-$CuSe_2$ 박막에서의 평균흡광도는 약 1.03인데 이것은 400~1500nm 까지의 범위에서 입사광의 약 90.7%가 두께 100nm의 α-$CuSe_2$ 박막에 흡수될 수 있다는 것을 의미한다. 레이저 조사 도핑에 의해 평균흡광도가 향상되었다. Ga/In 레이저 조사시간 비율이 (a) 1:11분일 때 최고 평균흡광도는 1.66인데, 이것은 도핑된 α-$CuSe_2$ 박막의 가시광선 및 근적외선 광선 영역에서 입사광의 약 97.8%가 흡수된 것을 의미한다. α-$CuSe_2$ 박막에 Ga/In의 도핑으로 인한 상당한 불순물 산란은 α-$CuSe_2$ 박막의 광흡수특성을 개선하는데 도움을 준 것으로 판단된다. α-$CuSe_2$ 박막의 광밴드갭에너지(E_g)는 그림 22와 같이 $(ah\nu)^2$과 광자에너지($h\nu$)와의 관계를 나타내는 Tauc plot으로부터 에너지 축에 대한 각 곡선의 선형 외삽법에 의해서 측정하여, 그림 23과 같이 레이저 조사시간 비율에 따른 α-$CuSe_2$ 박막의 광밴드갭에너지(E_g)를 나타냈다. 여기서 α는 흡수계수이고, h는 플랭크 상수(4.135667×10^{-15}eV·s), ν는 입사광의 주파수이다.

이상과 같이 확보한 증착직후 α-$CuSe_2$ 박막의 광밴드갭에너지(Eg)는 2.50 eV이다. 그림 23과 같이 α-$CuSe_2$ 박막의 광밴드갭에너지(Eg)는 Ga/In의 도핑에 의해 감소하였다. α-$CuSe_2$ 박막에 Ga/In의 레이저 조사 도핑은 장파장에서 입사광을 보다 효과적으로 흡수할 수 있도록 한다. 광밴드갭에너지(Eg)를 낮춰 줄 수 있어서 Han 등은 α-$CuSe_2$ 박막의 표면주변에 Ga이 불균일하게 분포되어 있으면 광밴드갭에너지(Eg)를 낮춰 준다고 보고되는데,[14,29,30] 본 실험결과와 일치함을 확인할 수 있다. 입사광을 급속히 분해(Dissolue)시키는 금속이온인 Ga이 표면의 얇은 영역에 집중되어 있고, α-$CuSe_2$ 박막내에 중성 불순물로서의 Ga 도판트가 레이저 조사시간 비율 (a) 1:11분일 때에 쉽게 이온화 되지 못하기 때문이다. 광밴드갭에너지(Eg)는 Ga/In의 레이저 조사시간의 비율이 (c) 11:1분일 때 증가하고, 영역내에 Ga의 균일한 분포조건 뿐만 아니라 (Ga+In)/Cu이 상대적으로 높은 비율의 조건에서도 영향을 받았다.[28,29]

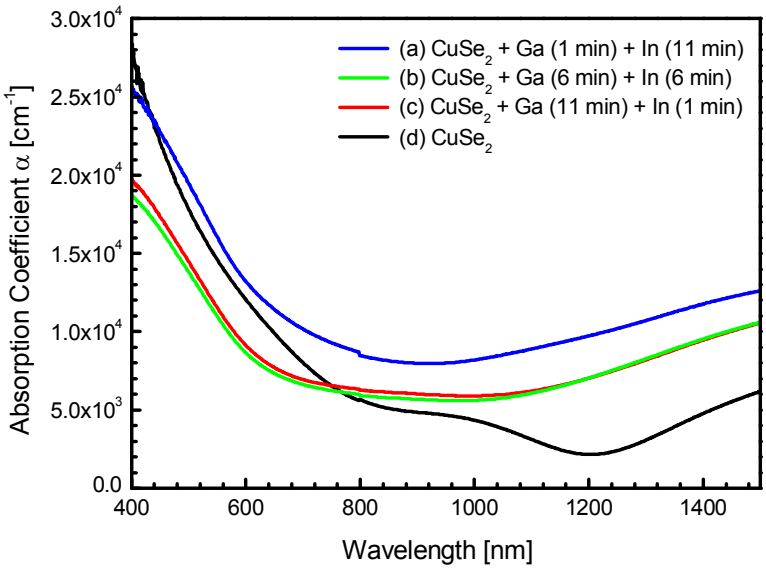

Fig. 20 Absorption Coefficients of the α-$CuSe_2$ Thin Films, (d) As-deposited (Undoped) and Doped with Ga / In at a the Laser-irradiation Time Ratios for Ga : In of (a) 1 : 11, (b) 6 : 6 and (c) 11 : 1 Minutes

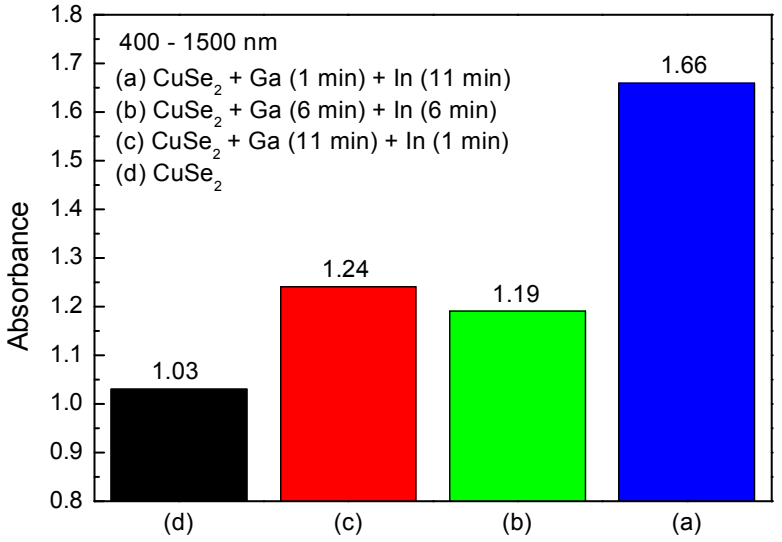

Fig. 21 Mean Absorbance of the α-$CuSe_2$ Thin Films, (d) As-deposited (Undoped) and Doped with Ga / In at a the Laser-irradiation Time Ratios for Ga : In of (a) 1 : 11, (b) 6 : 6 and (c) 11 : 1 Minutes

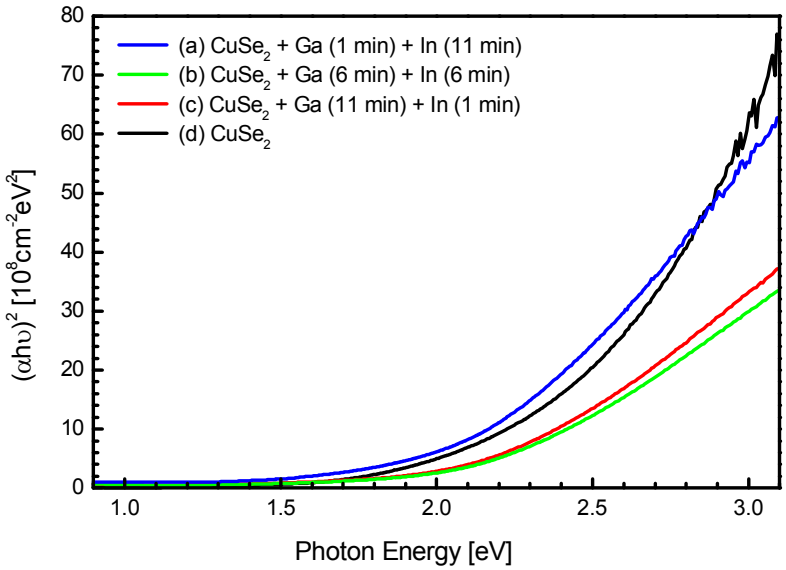

Fig. 22 Tauc Plot of $(\alpha h\nu)^2$ vs. Photonen Energy$(h\nu)$ of the α-$CuSe_2$ Thin Films with Different Laser-irradiation Time Ratios for Ga : In of (a) 1 : 11, (b) 6 : 6 and (c) 11 : 1 Minutes as along with that of the (d) As-deposited (Undoped) Thin Film

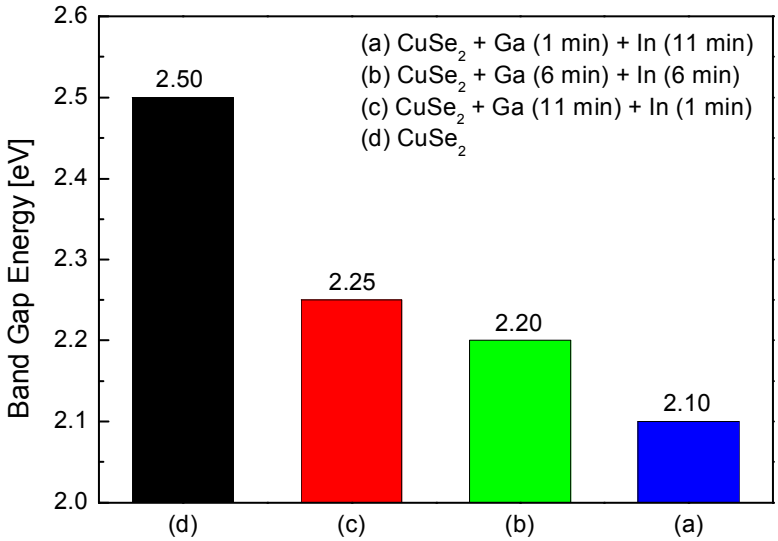

Fig. 23 Optical Band Gap Energies of the α-$CuSe_2$ Thin Films with Different Laser-irradiation Time Ratios for Ga : In of (a) 1 : 11, (b) 6 : 6 and (c) 11 : 1 Minutes as along with that of the (d) As-deposited (Undoped) Thin Film

4. α-$CuSe_2$ 박막의 홀효과 특성

증착직후 및 Ga/In의 레이저 조사시간 비율에 따라서 도핑된 α-$CuSe_2$ 박막 박막들의 캐리어농도, 비저항, 캐리어이동도를 포함하는 전기적 특성들은 실온에서 그림 24의 Hall Effect Measurement System(Accent Optical Technologies, HL5500PC)를 사용하여 측정하였다.

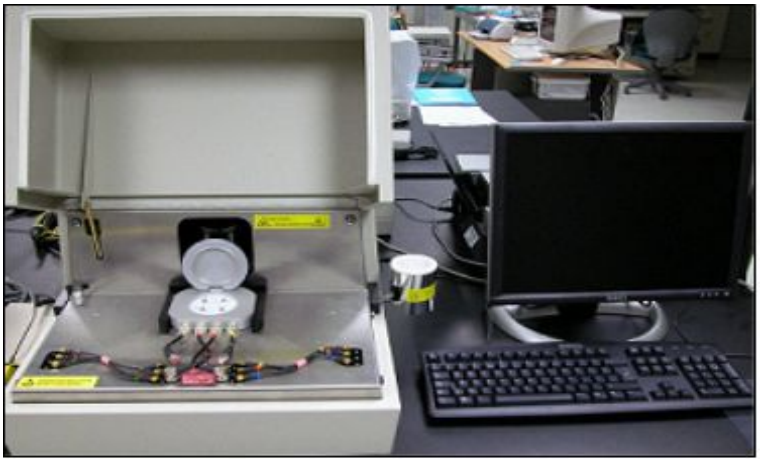

Fig. 24 Hall Effect Measurement System

측정결과 α-$CuSe_2$ 박막은 N형 전도특성을 나타냈다. 증착직후 α-$CuSe_2$ 박막은 N형 전도성을 가지고 있어 과잉 자유전자들로 인하여 캐리어 농도는 $10^{21}cm^{-3}$로 측정 되었다. 레이저 조사 도핑후에 Ga/In의 불순물 원자는 충분한 레이저 조사시간 후에 이온화 되었고, 이온화된 불순물들은 α-$CuSe_2$ 박막 안의 자유전자와 결합하였다. 따라서, 도핑된 α-$CuSe_2$ 박막의 캐리어농도는 감소하게 되었다.

한편, 도핑된 α-$CuSe_2$ 박막에 1분 동안의 불충분한 레이저 조사를 한 (a)에서의 Ga 또는 (c)에서의 In은 순조롭게 여기되지 못한다. 충분한 레이저 조사시간은 (a)에서 또는 (c)에서 Ga의 불순물들을 이온화시켜 여기할 수 있다. 도핑된 α-$CuSe_2$ 박막에서 Ga와 In의 불순물 모두를 여기 시키기에 충분한 레이저 조사시간은 6분으로 밝혀졌다. 따라서, α-$CuSe_2$ 박막에서 더욱 많이 이온

화된 불순물들이 과잉 자유전자와 결합하여 낮은 캐리어 농도를 나타내는 것이 그림 25(b)에서 보여지고 있다. 증착직후 $\alpha-CuSe_2$ 박막은 흡수층에 많은 하전 캐리어들로 저항은 $10^{-3}\Omega-cm$ 수준이고, 이는 태양광 응용 분야에 적합함을 알 수 있다. 도핑된 $\alpha-CuSe_2$ 박막의 격자는 치환 불순물에 의해 원자의 교체가 일어났고, 이는 $\alpha-CuSe_2$ 박막의 강한격자 디스오더(Disorder)를 일으켰다. 그림 25(b)의 경우, Ga/In의 불순물들 모두를 이온화할 수 있는 충분한 레이저 조사시간에 의한 다량의 이온화된 불순물들은 박막에 더욱 강한 디스오더를 야기하였다.[33] 따라서 그림 25(b)에서 매우 낮은 캐리어농도에 의한 캐리어이동도의 감소에 따라 비저항의 증가가 야기되었다. 이는 (a) 및 (c)의 경우와 같이 상대적으로 높은 캐리어 농도에서 이동도는 상대적으로 낮은 $\alpha-CuSe_2$ 박막의 구조상 디스오더 때문에 증가 되었고, 결과적으로 그림 25의 (a) 및 (c)와 같이 저항이 감소되었다.

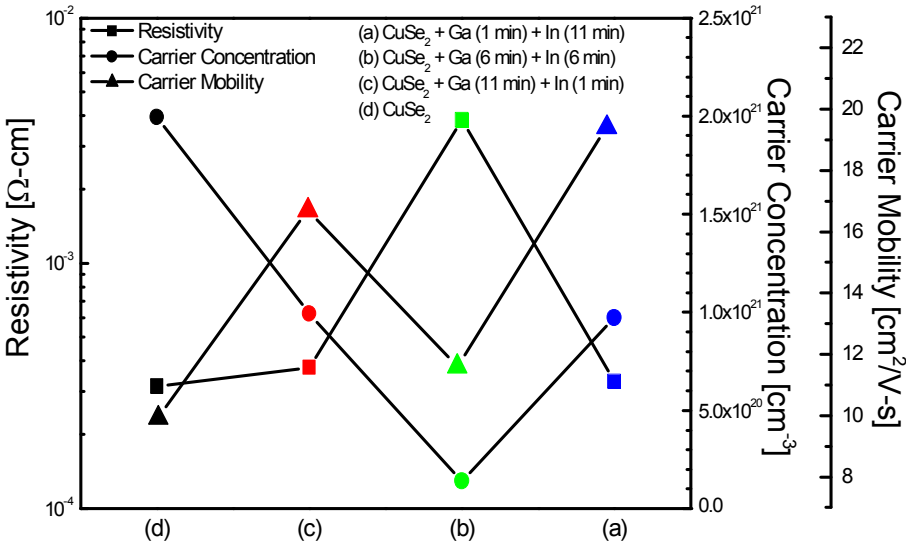

Fig. 25 Carrier Concentration, Resistivity and Carrier Mobility of the α-$CuSe_2$ Thin Films with Different Laser-irradiation Time Ratios for Ga : In

Ⅳ. 결론

본 논문에서는 $CuSe_2$ 합금 타겟을 사용하여 RF 마그네트론 스퍼터로 증착된 비정질 $CuSe_2$(α-$CuSe_2$) 박막에 레이저 조사 도핑을 하여 박막 특성을 알아보았다. α-$CuSe_2$ 박막에 Ga/In의 서로 다른 레이저 조사시간 비율로 Ga/In의 레이저 조사 도핑에 대한 효과를 검증하였다. α-$CuSe_2$ 박막의 XRD는 증착직후 및 도핑한 시료 모두에서 비정질 상을 보였다. α-$CuSe_2$ 박막에 Ga/In의 레이저 조사 도핑은 근적외선 영역(800~1500nm)의 광특성에 영향을 주는 것으로 나타났다. 도핑된 α-$CuSe_2$ 박막의 광투과율은 가시광선 영역(400~800nm)에서는 유사하게 나타난 반면 근적외선 영역(800~1500nm)에서는 19.48%에서 9% 미만의 매우 낮은 값으로 감소하였다. 특히, α-$CuSe_2$ 박막의 표면 근처에 불균일하게 분포된 Ga 농도가 불충분한 레이저 조사시간에 기인된 것으로 보여지나 시료는 증착직후(Undoped)시료(3.90%)와 비교하여 가시광선 영역에서 우수한 광투과율(1.76%)을 보여주고 있다. 흡수계수는 불균일하게 분포된 시료에서 증가되었는데, 그 이유는 불순물의 산란이 특히 가시광선 영역에서 입사광을 방해하여 박막의 투과를 방해했기 때문이다. 결과적으로 불 균일하게 도핑된 α-$CuSe_2$ 박막의 평균흡광도를 1.03에서 1.66으로 개선시키고 400~1500nm 파장의 범위에서 광밴드갭에너지(Eg)는 2.50에서 2.10eV로 감소하였다. 100nm 두께의 α-$CuSe_2$ 박막에서 평균흡광도는 1.66을 나타내며 400~1500nm 범위에서 입사광의 약 97.8% 정도를 흡수할 수 있다는 것을 나타낸다.

α-$CuSe_2$ 박막의 비저항, 캐리어농도 및 캐리어이동도는 각각 3.76×10^{-4}~$3.83\times10^{-3}\Omega$cm, 1.41×10^{20}~2.00×10^{21}cm^{-3} 그리고 9.9~19.4cm^2/Vs 이다. 따라서 홀 효과 측정은 도핑된 α-$CuSe_2$ 박막이 도핑에 관계없이 태양광 응용의 다양한 스펙트럼 범위의 흡수층으로 적합하다고 사료된다.

참고문헌

[1] Polymer Science and Technology Vol. 17, No. 4, August (2006)

[2] 전자통신분석 제 23권 제5호 'Chalcogenide Materials and Its Applications' 송기봉 외 (2008)

[3] J. Y. C. Liew et al., Cent. Eur. J. Phys. 7, 379 (2009).

[4] S. R. Gosavi et al., J. Alloy. Compd. 448, 344 (2008).

[5] M. Z. Xue et al., J. Electrochem. 1 Soc. 153, A2262 (2006).

[6] F. Yakuphanoglu et al., J. Non-Cryst. Solids 353, 2934 (2007).

[7] V. M. Garc ´ ı a et al., Superficies y Vac ´ ı o 9, 213 (1999).

[8] A. L. N. Stevels et al., Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas 111, 273 (1971).

[9] G. P. Bernardini et al., Miner. Depos. 3, 375 (1968).

[10] J. A. N. Malik et al., J. Mater. Res. 24, 1375 (2009).

[11] N. H. Kim et al., J. Korean Phys. Soc. 61, 1177 (2012).

[12][공정플라즈마 기초와 응용] Alfred Grill (2003)

[13] N. H. Kim et al., J. Korean Phys. Soc. 59, 2286 (2011).

[14] N. H. Kim et al., J. Korean Phys. Soc. 60, 425 (2012).

[15] J. Herrero et al., Vacuum 67, 611 (2002).

[16] A. Kampmann et al., Thin Solid Films 361 362, 309 (2000).

[17] K. C. Wilson et al., Appl. Phys. Lett. 89, 013510 (2006).

[18] Y. Gu et al., J. Cryst. Growth 305, 36 (2007).

[19] S. Chandramohan et al., Thin Solid Films 516, 5508 (2008).

[20] I. Muntele et al., Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. Sect. B 242, 512 (2006).

[21] P. M. R. Kumar et al., Semicond. Sci. Technol. 20, 120 (2005).

[22] D. Souria et al., J. Non-Cryst. Solids 355, 1597 (2009).

[23] J. M. Gonz ´ alez-Leal et al., Mater. Lett. 39, 232 (1999).

[24] R. Sathyamoorthy et al., Sol. Energ. Mat. Sol. C. 76, 339 (2003).
[25] M. S. Oh et al., J. Electrochem.Soc. 155, D599 (2008).
[26] K. Matsubara et al., Thin Solid Films 431 432, 369 (2003).
[27] R. Buonsanti et al., Nano Lett. 11, 4706 (2011).
[28] A. Han et al., Semicond. Sci. Technol. 27, 035022 (2012).
[29] C. J. Kim et al., Trans. Korean Inst. Elec. Eng. 60, 1079 (2011), [In Korean].
[30] R. Maity et al., Sol. Energ. Mat. Sol. C 90, 597 (2006).
[31] S. H. Han et al., Appl. Phys. Lett. 87, 151904 (2005).
[32] L. Zhang et al., Sol. Energ. Mat. Sol. C 99, 356 (2012).
[33] N. S. Subramanian et al., Photonics 2004, in 7th International Conference on Optoelectronics, Fiber Optics and Photonics (Cochin, India, 2004). Availiable at:
http://een.iust.ac.ir/profs/Sadr/Papers/omdp41.pdf.