





[UCI]1804:24011-200000265885

2017年 2月 碩士學位論文

InSe₂ 박막의 열처리에 따른 전기적 특성에 관한 연구

朝鮮大學校 産業技術融合大學院

朴 潤 住



InSe₂ 박막의 열처리에 따른 전기적 특성에 관한 연구

A Study on the Electrical Properties of InSe₂ Thin Films by Annealing Process

2017年 2月 24日

朝鮮大學校 産業技術融合大學院

電氣技術融合工學科

朴 潤 住



InSe₂ 박막의 열처리에 따른 전기적 특성에 관한 연구

指導教授 李 愚 宣

이 論文을 工學 碩士學位 論文으로 提出함.

2016年 11月

朝鮮大學校 産業技術融合大學院

電氣技術融合工學科

朴 潤 住





朴潤住의 碩士學位論文을 認准함

委員	長	朝鮮大學校	教授		錦	培	印
委	員	朝 鮮 大 學 校	教授	崔_	孝	祥	印
委	員	朝 鮮 大 學 校	教授	李	愚	宣	印

2016年 11月

朝鮮大學校 産業技術融合大學院



목차

ABSTRACT

Ι.	서	론	 1

Ⅱ. 이론적 고찰
A. RF 마그네트론 스퍼터링
1. RF 스퍼터링4
2. 마그네트론 스퍼터링
B. 급속열처리 장치 (RTA)7
C. CIGS 박막 태양전지9
1. CIGS 박막 태양전지 구조9
2. 박막 특성12

분 증착된 InSe2박막의 전압, 전류 특성	
s-dep 상태의 전압, 전류 특성	16
FA 200℃ 열처리 후 전압, 전류 특성	



3.	RTA 400℃ 열처리 후 전압, 전류 특성
4.	5분 증착된 박막의 as-dep, RTA 200℃, RTA 400℃ 비교 분석… 19
В.	15분 증착된 InSe ₂ 박막의 전압, 전류 특성20
1.	As-dep 상태의 전압, 전류 특성
2.	RTA 200℃ 열처리 후 전압, 전류 특성
3.	RTA 400℃ 열처리 후 전압, 전류 특성
4.	15분 증착된 박막의 as-dep, RTA 200℃, RTA 400℃ 비교 분석…23
C.	5분, 15분 증착된 InSe2박막의 전압, 전류 특성 24
1.	As-dep 상태의 전압, 전류 특성
2.	RTA 200℃ 열처리 후 전압, 전류 특성
3.	RTA 400℃ 열처리 후 전압, 전류 특성
4.	5분, 15분 증착된 박막의 as-dep, RTA 200℃, RTA 400℃ 비교 분
	석

IV.	결론		28
-----	----	--	----

Reference



도목차

그림 1. RF 스퍼터링의 개요4
그림 2. RF 마그네트론 장비 (I.D.T. ENG)6
그림 3. 급속열처리 장치 (GD Tech)
그림 4. 인듐 셀레나이드를 버퍼층으로 사용하는 CIGS
태양 전지의 구조9
그림 5. RF마그네트론 스퍼터링으로 5분 증착된 박막의
전압, 전류
그림 6. RTA로 200℃ 열처리 후 박막의 전압, 전류17
그림 7. RTA로 400℃ 열처리 후 박막의 전압, 전류
그림 8. As-dep 및 각 열처리 조건에 따른 전압, 전류 특성 19
그림 9. RF마그네트론 스퍼터링으로 15분 증착된 박막의 전압,
전류20
그림 10. RTA로 200℃ 열처리 후 박막의 전압, 전류
그림 11. RTA로 400℃ 열처리 후 박막의 전압, 전류
그림 12. 각 조건별 열처리 온도별 전압, 전류 특성
그림 13. 각 조건별 박막의 as-dep 상태의 전압, 전류 특성 24
그림 14. 각 조건별 박막의 200℃ 열처리 후 전압, 전류 특성25
그림 15. 각 조건별 박막의 400℃ 열처리 후 전압, 전류 특성26
그림 16. 각 조건별 열처리 온도별 전압, 전류 특성



ABSTRACT

A Study on the Electrical Properties of InSe₂ Thin Films by Annealing Process

Yun Ju Park Advisor : Prof. Woo Sun Lee, Ph.D. Electrical Engineering Technology Convergence Industrial Technology Convergence Graduate School of Chosun University

Cadmium sulfide (CdS) is the most widely used cushioning membrane for conventional CIGS solar cells. However, since cadmium (Cd) is a heavy metal which is very harmful to humans and the environment, many alternative materials are being researched to replace it. In the solar cell industry, zinc selenide and indium selenide are the substitutes for cadmium to reduce environmental recycling costs. Indium selenide is a III-VI compound with a direct transition bandgap and has useful properties that can be used in electronic, optoelectronic and solar cells. Indium selenide is suitable as a buffer film for CIGS solar cells because it has a wide range of bandgap control ($1.1 \sim 3.5$ eV) and is capable of hetero bonding with CIGS absorption layer. The structural, optical and electrical properties of indium selenide are greatly affected by the deposition process and the post-annealing process.

Methods for depositing indium selenide include a co-deposition method, a bridge method, a spray pyrolysis method, an electrodeposition method, a





sol-gel method, a chemical vapor deposition method, an organic metal chemical vapor deposition method, and a sputtering method. Sputtering provides high deposition rates and good uniformity without toxic selenium-containing gases (H₂Se or Se gas). Simultaneous sputtering can perform simple inline processing. Conditions for replacing the conventional buffer layer in CIGS solar cells require resistivity of $\leq 10^4 \Omega$ cm, appropriate band gap energy (1.68 eV \leq Eg ≤ 3.4 eV), and light transmittance of 80% or more. The light transmittance is directly affected by the film thickness, but defects and resistance and the like must be considered. In this experiment, indium selenide thin film and copper electrode were deposited using RF magnetron sputtering, and heat treatment was performed using RTA (Rapid Thermal Annealing). The properties of the thin films were measured using RT66A equipment.





I. 서 론

카드뮴 설페이드 (CdS)는 기존의 CIGS 태양전지의 완충막으로 가장 널리 쓰이고 있다. 그러나 카드뮴 (Cd)은 인체나 환경에 매우 유해한 중금속이기 때문에 이를 대체하기 위한 대체 재료가 많이 연구되고 있다.[1-7] 태양전지 산업에서 환경 재활용 비용을 줄이기 위해 카드뮴을 대체하기 위한 재료에는 징크 셀레나이드 (zinc selenide)와 인듐 셀레나이드 (indium selenide) 등이 있다. 인듐 셀레나이드는 직접 천이형 밴드갭을 갖는 III-VI 화합물로 전자, 광전자 및 태양전지에서 사용할 수 있는 유용한 특성을 가지고 있다.

인듐 셀레나이드는 넓은 범위의 밴드갭 조절 (1.1~3.5 eV)이 가능하며 CIGS 흡수층과 이종접합이 가능하기 때문에 CIGS 태양전지의 완충막으로서 적합하다. 인듐 셀레나이드의 구조적, 광 및 전기적 특성은 증착공정 및 포스 트-어닐링 처리에 의해 많은 영향을 받는다.[7-13] 인듐 셀레나이드의 증착방 법에는 동시증착법, 브리지만법, 분사 열분해법, 전착법, 졸-겔법, 화학기상증 착법, 유기금속화학증착법, 스퍼터링법 등이 있다.[14-18]

스퍼터링법은 유독성의 셀레늄 함유가스 (H₂Se 또는 Se 가스) 없이 높은 증착률과 좋은 균일성을 제공한다. 동시 스퍼터링법은 간단한 인라인 처리를 수행 할 수 있다. CIGS 태양전지에서 기존의 버퍼층을 대체하기 위한 조건들 에는 ≤10⁴Ω・cm 수준의 비저항, 적절한 밴드갭 에너지(1.68 eV ≤ Eg ≤ 3.4 eV), 80% 이상의 광투과율 등이 필요하다. 광투과율은 막두께에 직접적 인 영향을 받지만, 결함 및 저항 등을 고려해야한다.[19-25]

본 연구에서는 태양전지 성능향상을 위해서 버퍼층으로 많이 쓰이는 인듐 셀레나이드 박막의 성능을 향상시키기 위해서 RF 마그네트론 스퍼터링을 이 용하여 인듐 셀레나이드(InSe₂)박막을 제작하고 버퍼층으로 전기적인 특성을 측정하고자 한다. 전극은 구리(Cu)를 증착하고자하며 RTA(Rapid Thermal Annealing)을 이용해 열처리를 진행하고 박막의 어닐링 온도가 증가함에 따

- 1 -





른 전기적인 특성을 측정하고자 한다. 또한 태양전지 버퍼층으로 쓰이는 인 듐 셀레나이드 박막의 열처리 온도 증가에 따른 전기적인 특성을 비교하고자 한다.





A. RF 마그네트론 스퍼터링

소신내역

물리적 박막 증착 방법으로는 진공 증착 및 스퍼터링이 사용된다. 진공 증 착법은 단순한 구조로 오랫동안 널리 사용되어왔다. 이 방법은 챔버 내에서 양호한 품질을 얻기 위해 내부 오염 된 넓은 영역에 적용하기 어려운 몇 가 지 단점을 가지고 있다. 스퍼터링 방법은 또한 다양한 금속 및 절연체를 증 착하는 데 널리 사용된다. 특히, 스퍼터링 방법은 불활성 가스 내에 상이한 가스의 혼합물을 사용하므로, 산화물 및 질화물 박막을 제조하는데 유용하 다.[26-30]

스퍼터링 방법의 기본 원리는 정력 입자의 충격에 의해 타겟 재료의 타겟 표면으로부터 방출 된 원자가 기판의 표면상에 형성되는 것이다. 스퍼터링 수율 (S)은 스퍼터링 공정에서 가장 중요한 매개 변수 중 하나이며, 이는 다 음 식 1-1과 같이 타겟에서 입사 입자까지 제거 된 평균 원자 수로 정의된 다.

$$S = N_r / N_i \tag{1-1}$$

여기서 Nr은 제거 된 원자의 수이고, Ni는 입사이온의 수이다. 불활성 가스 가 진공챔버 내를 흐르는 동안, 1 W/cm2의 직류전력이 타겟에 인가 된 후, 플라즈마가 기판과 타겟 사이에서 생성된다. 불활성 가스는 양전하의 고전력 전계에 의해 이온화되며 직류 전기장에 의해 음극에 의해 가속되어 목표 표 면에 충돌한다.

- 3 -





1. RF 스퍼터링

RF 스퍼터링은 절연체의 박막을 증착하기 위해 개발되었지만 DC 스퍼터 링은 절연체의 스퍼터링에 사용할 수 없다. 특히 13.56 MHz의 표준 RF 주파 수는 5 ~ 30 MHz의 범위에서 널리 사용되며, 이는 주파수가 플라즈마 공정 에서 국제적으로 받아들여지는 이유다. 고주파수의 교류 전압은 절연체의 스 퍼터링을 계속하기 위해 플라즈마로부터의 전자로 양전하를 띤 표면을 중성 화 할 수 있다.[31-34] 또한 RF 스퍼터링은 전도성 물질을 더 높은 속도로 증착 할 수 있다는 장점이 있다.



그림 1. RF 스퍼터링의 개요

- 4 -





2. 마그네트론 스퍼터링

마그네트론 스퍼터링은 RF 스퍼터링과 유사하지만 캐소드에는 타겟 표면 에 평행 한 방향을 만드는 자기장을 적용하는 영구 자석이 장착되어 있는 형 태이다. 이 영구 자석은 스퍼터링 건에 부착된다. 자기장이 목표 표면에 평행 할 때 전기장은 수직이다. 전자는 로렌츠의 힘을 향한 회전 운동이며, 나선 운동으로 가속화된다. 이것은 전자가 타겟 근처의 플라즈마가 흩어지는 것을 방지하고 타겟의 주변 표면에 매우 가깝게 유지되기 때문에 계속 회전하여 이온화 속도 근처의 영역의 플라즈마 밀도가 증가한다. 이온 방전 전류가 많 이 발생하고 스퍼터링 속도가 빨라질 수 있다. 따라서 기판의 충돌에서 감소 하는 전자는 증착 속도를 향상시키고 저압 스퍼터 또한 가능할 수 있다. 박 막의 증착 속도는 약 50 배로 향상 될 수 있고 증착 압력은 1mTorr로 감소 될 수 있다. 자기장의 전형적인 강도는 200-500G이다. 또한 챔버 및 기판으 로부터의 스퍼터링의 가열은 증착되는 동안 감소한다. 마그네트론 건의 단점 은 타겟이 균일하게 소비되지 않는다는 것이다. 다시 말하면 직선에 가까운 영역에서 자성선이 더 스퍼터링 된다. 따라서 타겟의 균일 한 증착 속도를 얻을 수 없다. 목표물의 활용도를 향상시키고 증착의 불균일성을 개선하기 위해 많은 다른 유형의 타겟이 개발 되고 있다.





그림 2. RF 마그네트론 장비 (I.D.T. ENG)



B. 급속열처리 장치 (RTA)

급속 열처리 (RTA)는 신속한 열처리 장치 중 하나이다. RTA 장비는 할로 젠램프를 사용하여 시료의 표면 온도를 빠르게 상승시킨다. 리플렉터는 반사 율을 높이기 위해 금 (Au)으로 코팅된다. 질량 유량계 (MFC)로 불활성 가 스 흐름을 제공함으로써 RTA에서 가스량을 조정할 수 있다. RTA는 일반적 으로 반도체 재료의 전기 특성화를 위한 전극 재료 코팅 후 열처리에 사용된 다. 비정질 실리콘의 열처리 조건을 변경하면 결정화되어가는 변화를 관찰 할 수 있다. RTA의 장점은 온도를 빠르게 가열하거나 냉각하여 열 예산을 크게 줄일 수 있다는 것이다. RTA는 많은 주목을 받지 못했다. 그 이유는 웨이퍼 전체의 온도를 균일하게 유지하거나, 웨이퍼 온도 유지 시간 특성, 웨 이퍼의 온도와 같은 다른 웨이퍼를 교체 할 때마다 정확하게 측정하고 제어 하기가 어렵 기 때문이다. 그러나 온도 측정 및 온도 제어 기술의 수와 같은 기술적 인 문제의 최근 진보가 현저하게 개선되었다. 퍼니스의 다양한 열처 리 공정은 RTA로 대체 될 것이다. 특히, RTA는 단일 웨이퍼 처리 장치 및 작업 환경에서 변수의 수를 제어하기 쉽다.







그림 3. 급속열처리 장치 (GD Tech)





C. CIGS 박막 태양전지

1. CIGS 박막 태양전지 구조

CIGS 태양 전지의 구조는 그림 4와 같은 다층 박막의 형성에 의해 만들어 진다. Mo와 ZnO는 박막의 후면 전극과 전면 전극에 사용되고 CIGS 박막은 흡수층으로 사용된다. 인듐 셀레나이드 (Indium selenide)는 흡수층과 ZnO 박 막 사이에 버퍼층으로서 완충작용을 하는 역할을 수행한다. CIGS 박막 태양 전지의 일반적인 구조는 다음과 같다.



그림 4. 인듐 셀레나이드를 버퍼층으로 사용하는 CIGS 태양 전지의 구조

- 9 -





a. 기판

소다 라임 유리 (SLG)는 고효율 및 저렴한 특성을 가지고 있기 때문에 태 양 전지의 일반적인 기판 소재로 사용되어 왔다. SLG는 Na이 개방 회로 전 압 (V)과 필 팩터 (FF)를 향상시키기 때문에 CIGS 흡수 장치에 Na가 퍼지 면서 셀에 추가적인 효과를 갖는다. 또한 SLG 기판의 사용은 태양 전지 생 산 비용을 줄이고 다층 구조를 위한 매끄러운 표면을 제공한다.

b. 배면전극

최근 몰리브덴 (Mo)은 CIGS 흡수층과의 후면 접촉 및 전극에 사용된다. Mo 막은 전형적으로 DC 스퍼터링을 사용하여 기판 상에 증착된다. 일반적으 로 DC 스퍼터링으로 증착 된 약 1µm 두께의 Mo가 CIGS 태양 전지의 후면 접촉에 사용된다. Mo는 CIGS에 대한 접촉 저항이 낮다. 증착 압력을 변화시 킴으로써 Mo의 특성을 제어하는 것이 일반적이다.

c. 버퍼층

해테로 접합 태양 전지는 흡수체 층과 창층 사이의 계면에서 큰 격자 불일 치를 갖는다. CIGS 흡수층과 윈도우 층 사이의 특히 In_xSe_y 버퍼 층의 도입 은 CIGS 흡수체 층에 대한 동일한 원소 주입과 더 나은 헤테로 접합으로 인 해 결합 특성을 향상시킬 수 있다.

d. 윈도우 레이어

윈도우 층으로서 ZnO 박막은 전형적으로 RF 스퍼터링 방법에 의해 증착 된다. p-n 접합을 달성 할 수 있는 CIGS 및 ZnO 박막이 있지만, 격자 부정 합이 크기 때문에 계면 결함이 발생할 수 있다. ZnO 박막은 약 3.4eV의 밴드 갭 에너지와 80%의 광 투과율을 갖는다.

- 10 -





e. Grid

그리드와 ZnO 사이에 Al₂O₃의 형성으로 인한 저항 손실을 방지하기 위해, 얇은 Ni 층의 삽입이 일반적이다 : 이중층 Ni / Al 그리드 구조. Ni / Al 격 자는 전자 빔 증발기를 사용하여 ZnO의 표면에 증착되었다.

2. 박막 특성

방사선이 물질과 상호 작용하는 동안 산란, 반사, 형광 / 인광 (흡수 및 재 방출), 광화학 반응 (흡광도 및 결합 파괴) 및 흡광도가 발생할 수 있다. 일반 적으로 광학 투과율은 UV 가시분광법으로부터의 투과율을 측정함으로써 계 산된다.

빛이 박막을 통과하거나 반사 될 때, 흡수 된 빛의 양은 입사 방사선 (I₀)과 투과 방사선 (I) 사이의 차이를 나타낸다. 빛의 흡수는 투과율 또는 흡광도 중 하나로 나타난다. 일반적으로 광 투과율은 1의 비율 또는 백분율로 표시 된다. 그것은 다음과 같이 Beer-Bouguer-Lambert Law를 사용하여 정의할 수 있다.

$$T = I/I_0$$
 or $\% T = (I/I_0) \times 100$ (2-1)

박막의 흡광도는 방정식을 사용하여 특정 파장의 빛에서 계산하였으며 식 2-2와 같이 나타낼 수 있다.

$$A = -\log T = \log(I_0/I)$$
 (2-2)

여기서 A는 흡광도, T는 투과율, IO는 입사 방사선 세기, I는 투과 된 방사 선 세기이다. 고 흡수 영역에서 Beer-Lambert 법칙을 사용하여 계산 된 흡광 계수 (a)는 다음 식 2-3과 같이 나타낼 수 있다.

$$\alpha(v) = (2.303/d)A \tag{2-3}$$

- 11 -



여기서 d와 A는 각각 필름의 두께와 흡광도이다. 이는 주어진 파장을 갖는 입사 광자가 조사량이 입사 레벨의 37 % (즉, 1 / e)로 감소하는 깊이까지 박막의 표면 아래로 흡수 될 수 있는 정도의 척도이다. 침투 깊이 (Γ)는 흡수 계수의 역수를 사용하여 나타낼 수 있다.

직접천이형 밴드갭 물질에 대한 밴드갭 (Eg)은 각 곡선의 선형 영역에서 Tauc 플롯의 (ahu)² 대 광자에너지 (hu)의 에너지 축에 대한 외삽법으로 얻 을 수 있다. 밴드 갭 에너지는 적합한 선이 에너지 축을 통과하는 곳에서 발 견된다. CIS 박막의 밴드갭 (E_g)은 식 2-4로 구할 수 있다.

$$E_q = h\upsilon/\lambda \tag{2-4}$$

여기서 h는 플랑크 상수 (4.135667 × 10⁻¹⁵eVs), λ는 흡수 개시 파장 (nm) (1 / e = 37%), c는 광속 (3 × 10⁸m/s)이다.

홀 효과 측정을 사용하여 반도체의 이동도, 자유 캐리어 밀도 및 저항률을 구할 수 있다. 또한 시료가 p 형인지 n 형 전도성인지 구분할 수 있다. 홀 효 과의 원인은 자기장에 수직으로 움직이는 전자에 작용하는 힘이다. 이 힘은 전류 및 자기장에 수직 인 방향으로 소위 홀 전압 (VH)을 설정한다. 이 전압 은 홀 계수 (RH)를 구할 수 있도록 해준다.

$$R_H = t V_H / BI \tag{2-5}$$

식 (2-5)에서, 자기장은 필름 표면에 수직이라는 가정이 있다. RH의 기호 는 필름의 전도가 정공이나 전자로 인한 것인지에 대한 의존성이 다르다. 그 러므로 전하의 밀도는 다음 식으로 주어진다.

$$p = 1/qR_H$$
 or $n = -1/qR_H$ (2-6)

두 캐리어 유형 모두 전도에 영향을 주면 조건이 더 복잡 해 질 수 있다. 이를 간략화하기 위해 에너지 독립 캐리어 산란 메커니즘은 식 2-6을 추론 할 때 가정된다. 이 단순화는 박막을 평가할 때 일반적으로 사용된다. 다수

- 12 -



캐리어 이동도는 다음 방정식으로부터 계산된다.

$$\mu = |R_H|/\rho \tag{2-7}$$

박막의 캐리어 밀도 및 이동도는 Van der Pauw 법에 의해 평가 될 것이 다. 이 기술에서 필름은 두께가 균일해야하고 격리 된 구멍을 포함하지 않아 야한다. 접촉은 오믹 (ohmic)이어야하며, 충분히 작아야하며 시편의 둘레에 위치해야 한다. 반 데 파우 (Van der Pauw) 방법에서 여러 가지 저항 측정 이 이루어진다. 전류는 각 측정에 대해 두 개의 접점 사이에서 구동되는 동 시에 전압은 두 개의 다른 접점에서 동시에 측정된다. 비접촉 측정은 자기장 이 없는 인접 접촉 사이에서 실현된다. 캐리어 밀도 및 이동도는 자기장이 포함 된 반대 접점 사이의 측정값으로부터 계산되어 진다.





Ⅲ. 실험 및 결과고찰

본 논문에서는 태양전지의 버퍼층으로 쓰이는 인듐 셀레나이드(InSe₂) 박막 의 어닐링 온도에 따른 전기적인 특성을 비교하였다. RF-마그네트론 스퍼터 링을 이용해 인듐 셀레나이드 박막을 각각 5분, 15분 증착하여 전기적인 특 성을 실험하였다. 스퍼터링은 7.5x10⁻³ Torr의 진공에서 50sccm의 Ar 가스를 주입하며 증착하였다. 스퍼터링 파워는 35W로 고정하여 시간조절을 통해 증 착되었다. 전압, 전류 특성을 관찰하기 위해 박막 양 끝에 구리를 증착하여 전극을 만들었다. 전압, 전류 특성은 프로브 스테이션을 이용해 전극을 연결 하고 RT66A를 통해 값을 얻었다.



A. 5분 증착된 InSe2박막의 전압, 전류 특성

1. As-dep 상태의 전압, 전류 특성

그림 5는 RF마그네트론 스퍼터링으로 5분동안 증착된 인듐셀레나이드 박 막의 전압, 전류 특성을 나타낸 것이다. 전압이 증가 할수록 전류도 선형적으 로 증가하는 경향성이 나타났고 5 [V] 전압 인가 시 약 4 [uA] 정도의 전류 가 흐름을 알 수 있었다. 완전한 선형적 증가는 아니고 약간의 물결모양 전 압, 전류 곡선이 발견된 것은 RT66A 특정 도중 주변의 진동에 의해 생긴 것 으로 생각된다.



그림 5. RF마그네트론 스퍼터링으로 5분 증착된 박막의 전압, 전류

- 15 -



2. RTA 200℃ 열처리 후 전압, 전류 특성

그림 6은 앞서 실험된 박막을 RTA로 200℃ 열처리 후 전압, 전류 특성을 측정한 그래프이다. 앞서 나온 값보다는 비선형적으로 증가하였지만 5 [V] 시 전류가 33 [uA] 정도로 약 10 배정도의 전류가 증가하였음을 확인할 수 있었다. 이는 열처리 후 박막의 전기적 특성이 좋아졌음을 말한다.



그림 6. RTA로 200℃ 열처리 후 박막의 전압, 전류

- 16 -



3. RTA 400℃ 열처리 후 전압, 전류 특성

그림 7은 200℃에서 RTA한 박막을 또다시 400℃로 열처리한 박막의 전압, 전류 특정을 나타낸 그래프이다. 위 두 그래프보다 선형적으로 전압에 따른 전류가 증가함을 알 수 있었다. 5 [V]시 전류가 약 47 [uA]로 이전 200℃ 열 처리 보다 1.5배 정도 증가한 것을 알 수 있었다. 전류 증가는 적었지만 그래 프 상으로 전압에 따른 전류가 선형적으로 증가한 것으로 보아 박막의 전기 적인 신뢰성이 향상되었다고 볼 수 있다.



그림 7. RTA로 400℃ 열처리 후 박막의 전압, 전류

- 17 -



4. 5분 증착된 박막의 as-dep, RTA 200℃, RTA 400℃ 비 교 분석

그림 8은 앞선 3가지 조건을 통합하여 나타낸 그래프로 열처리 온도가 올 라갈수록 전류가 증가하는 기울기가 증가하는 것을 알 수 있었다. 또한 40 0℃에서 선형적으로 증가한데는 전기저항도 작아지면서 박막 내부의 불순물 들이 제거되면서 양질의 박막이 얻어짐을 알 수 있었다.



그림 8. As-dep 및 각 열처리 조건에 따른 전압, 전류 특성

- 18 -



B. 15분 증착된 InSe2박막의 전압, 전류 특성

1. As-dep 상태의 전압, 전류 특성

그림 9는 RF마그네트론 스퍼터링으로 15분동안 증착된 인듐 셀레나이드 박막의 전압, 전류 특성을 나타낸 것이다. 전압이 증가 할수록 전류도 선형적 으로 증가하는 경향성이 나타났고 5 [V] 전압 인가 시 약 3.6 [uA] 정도의 전류가 흐름을 알 수 있었다. 앞서 5분 증착된 박막과 비교하여 0.3 [uA] 낮 은 전류가 흐른 것은 전극과 박막의 접착에 있어 불순물 등에 의한 원인으로 예상된다. 또한 막 두께에 따른 차이는 발견되지 않았다. 전압 증가에 따른 전류는 5uA~50uA 사이에서 변동되었는데 상온에서 보다 200℃ 어닐링 한 것이 더 좋았고, 400℃ 어닐링 한 것은 200℃에서의 전류보다 더 높게 나타 났다.



그림 9. RF마그네트론 스퍼터링으로 15분 증착된 박막의 전압, 전류

- 19 -



2. RTA 200℃ 열처리 후 전압, 전류 특성

그림 10은 앞서 실험된 박막을 RTA로 200℃ 열처리 후 전압, 전류 특성을 측정한 그래프이다. 5 [V] 시 전류가 47 [uA] 정도로 약 14 배정도의 전류가 증가하였음을 확인할 수 있었다. 또한 as-dep 상태에서 보다 선형적인 전류 의 증가로 보아 전기적 특성이 크게 향상된 것을 알 수 있었다.



그림 10. RTA로 200℃ 열처리 후 박막의 전압, 전류

- 20 -



3. RTA 400℃ 열처리 후 전압, 전류 특성

그림 11은 200℃에서 RTA한 박막을 400℃로 열처리한 박막의 전압, 전류 특정을 나타낸 그래프이다. 5 [V]시 전류가 약 1.2 [m,A]로 이전 200℃ 열처 리 보다 약 28배 정도 증가한 것을 알 수 있었다. 이는 앞서 실험한 5분 증 착도니 박막의 400℃ 열처리 조건보다 높은 증가율을 보인 것으로 본 실험에 서 가장 좋은 전압, 전류 특성을 나타내었다.



그림 11. RTA로 400℃ 열처리 후 박막의 전압, 전류

- 21 -

4. 15분 증착된 박막의 as-dep, RTA 200℃, RTA 400℃ 비교 분석

그림 12는 앞선 3가지 조건을 통합하여 나타낸 그래프로 열처리 온도가 올 라갈수록 전류가 증가하는 기울기가 증가하는 것을 알 수 있었다. 400℃ 열 처리 조건에서 전류의 양이 급격한 증가를 보였고 매우 선형적인 증가를 보 였다.



그림 12. 각 조건별 열처리 온도별 전압, 전류 특성

- 22 -



C. 5분, 15분 증착된 InSe2박막의 전압, 전류 특성 비교

1. As-dep 상태의 전압, 전류 특성

그림 13은 as-dep 상태에서의 각 증착 시간별 박막의 전압, 전류 특성을 나타낸 그래프이다. 이들은 3.7~4 [uA] 정도의 아주 작은 전류를 나타내었 다. 또한 전류의 증가가 다른 열처리 조건들에 비하여 비선형적인 증가를 보 였다.



그림 13. 각 조건별 박막의 as-dep 상태의 전압, 전류 특성

- 23 -



2. RTA 200℃ 열처리 후 전압, 전류 특성

그림 14은 각 증착 조건별 200℃ RTA 후의 전압, 전류 특성을 비교한 그 래프이다. 5 [V] 시 두께별 전류의 차이는 약 14 [uA]의 차이를 보였고 그래 프 증가추이는 비슷한 것으로 나타났다.



그림 14. 각 조건별 박막의 200℃ 열처리 후 전압, 전류 특성

- 24 -



3. RTA 400℃ 열처리 후 전압, 전류 특성

그림 15는 각 조건별 박막의 400℃ RTA 후 전압, 전류 특성을 나타낸 그 래프이다. 그림에서 보이는 바와 같이 5분 증착된 박막보다 15분 증착된 박 막의 전류가 크게 증가함을 알 수 있었고 5 [V] 시 전류의 차이는 약 25배 정도의 차이가 났다. 이를 통해 박막의 두께가 두꺼우면 높은 온도의 열처리 조건에서 전기적 특성이 크게 증대됨을 알 수 있었다.



그림 15. 각 조건별 박막의 400℃ 열처리 후 전압, 전류 특성

- 25 -



4. 5분, 15분 증착된 박막의 as-dep, RTA 200℃, RTA 40 0℃ 비교 분석

그림 16은 각 증착시간별, 열처리 온도별 박막의 전압, 전류 특성을 나타낸 그래프이다. 5분 증착된 박막의 특성은 실선으로 나타내었고, 15분 증착된 박 막은 점선으로 나타내었다. 분석결과 as-dep 상태에서는 두께에 따른 변화를 거의 관찰 할 수 없었고 열처리 후에 두께에 따른 변화가 나타났다. 5분 증 착된 박막의 400℃ RTA조건과 15분 증착된 200℃ RTA 박막의 전압, 전류 특성 곡선이 거의 일치했다. 이는 낮은 온도의 열처리 조건에서도 두께를 두 껍게 하면 좋은 전기적 특성이 나올 수 있음을 알 수 있게 해주는 그래프이 다. 15분 증착된 400℃ RTA 후 박막이 가장 좋은 특성을 나타냈는데 이는 5 [V]에서 1.2 [mA]의 대전류를 흐르게 하는 좋은 전기적 특성을 나타냈다.



그림 16. 각 조건별 열처리 온도별 전압, 전류 특성

- 26 -





Ⅳ. 결론

본 논문에서는 태양전지의 버퍼층으로 쓰이는 인듐 셀레나이드 (InSe2) 박 막의 어닐링 온도에 따른 전기적인 특성을 연구하기 위하여 RF-마그네트론 스퍼터링을 이용해 인듐 셀레나이드 박막을 증착하고 전기적인 특성을 실험 하였다. 스퍼터링은 7.5x10⁻³ Torr의 진공에서 50sccm의 Ar 가스를 주입하며 증착하고 전압, 전류 특성을 관찰하기 위해 박막 양 끝에 구리를 증착하여 전극을 만들어서 실험한 결과 다음과 같은 주요 결론을 얻었다. RF마그네트 론 스퍼터링으로 5분 동안 증착된 인듐 셀레나이드 박막의 전압, 전류 특성 은 전압이 증가 할수록 전류도 선형적으로 증가하는 경향성이 나타내었는데 완전한 선형적 증가는 아니고 약간의 물결모양 전압, 전류 곡선이 발견된 것 은 RT66A 특정 도중 주변의 진동에 의해 생긴 것으로 생각된다. RTA로 200℃ 열처리 후 전압, 전류 특성은 비열처리한 결과보다 비선형적으로 증가 하였지만 약 10 배정도의 전류가 증가하였음을 확인할 수 있었는데 열처리 후 박막의 전기적 특성이 좋아졌음을 나타내었다. 400℃로 열처리한 박막의 전압, 전류 특성은 선형적으로 전압에 따른 전류가 증가하였으며 5 [V]시 전 류가 약 47 [uA]로 이전 200℃ 열처리 보다 1.5배 정도 증가함을 나타내어서 박막의 전기적인 신뢰성이 향상됨을 보였다. 비열처리한 경우와 200℃와 40 0℃로 열처리하 3가지 조건을 통합하여 나타낸 그래프로 열처리 온도가 올라 갈수록 전류가 증가하는 기울기가 증가하는 것을 보였다. 또한 400℃에서 선 형적으로 증가한데는 전기저항도 작아지면서 박막 내부의 불순물들이 제거되 면서 양질의 박막이 얻어짐을 나타내었다.

RF마그네트론 스퍼터링으로 15분 동안 증착된 인듐 셀레나이드 박막의 전 압, 전류 특성은 전압이 증가 할수록 전류도 선형적으로 증가하는 경향성이 나타났고 5 [V] 전압 인가 시 약 3.6 [uA] 정도의 전류가 흐름을 알 수 있었 다. 또한 막 두께에 따른 차이는 발견되지 않았으며 전압 증가에 따른 전류

- 27 -

는 5uA ~ 50uA 사이에서 변동되었는데 상온에서 보다 200℃ 어닐링 한 것 이 더 좋았고, 400℃ 어닐링 한 것은 200℃에서의 전류보다 더 높게 나타났 다. 박막을 RTA로 200℃ 열처리 후 전압, 전류 특성은 5 [V] 시 전류가 47 [uA] 정도로 비열처리한 경우보다 약 14 배정도의 전류가 증가하였음을 확인 할 수 있었다. as-dep 상태에서 보다 선형적인 전류의 증가로 보아 200℃ 열 처리 경우가 비열처리보다 전기적 특성이 크게 향상된 것을 나타내었다. 20 0℃에서 RTA한 박막을 400℃로 열처리한 박막의 전압, 전류 특성은 5 [V]시 전류가 약 1.2 [m,A]로 이전 200℃ 열처리 보다 약 28배 정도 증가한 것을 나타냈다. 이는 앞서 실험한 5분 증착된 박막의 400℃ 열처리 조건보다 높은 증가율을 보여서 400℃ 열처리 경우가 가장 좋은 전압, 전류 특성을 나타내 었다.

비열처리, 200℃ 및 400℃ 열처리의 3가지 조건에서는 열처리 온도가 올라 갈수록 전류가 증가함에 따라서 기울기가 증가하는 것을 나타내었다. 400℃ 열처리 조건에서 전류의 양과 기울기가 급격한 증가를 보였고 매우 선형적인 증가를 보였다. As-dep 상태에서의 각 증착 시간별 박막의 전압, 전류 특성 은 3.7~4 [uA] 정도의 아주 작은 전류의 변화를 나타내었으며 전류의 증가 가 다른 열처리 조건들에 비하여 비선형적인 증가를 보였다. 각 증착시간에 따른 200℃ RTA 후의 전압, 전류 특성은 5 [V] 시 두께별 전류의 차이는 약 14 [uA]의 차이를 보였고 전류의 증가추이는 증착시간 증가와 무관하게 비슷 한 것으로 나타났다. 각 증착시간에 따른 박막의 400℃ RTA 후 전압, 전류 특성은 5분 증착된 박막보다 15분 증착된 박막의 전류가 크게 증가함을 알 수 있었고 5 [V] 시 전류의 차이는 약 25배 정도의 차이를 나타내었다. 이를 통해 박막의 두께가 두꺼우면 높은 온도의 열처리 조건에서 전기적 특성이 크게 증대됨을 알 수 있었다.

각 증착시간에 따른 열처리 온도별 박막의 전압, 전류 특성을 분석결과 as-dep 상태에서는 두께에 따른 변화는 거의 나타나지 않았고 열처리 후에 두께에 따른 변화가 나타났다. 5분 증착된 박막의 400℃ RTA조건과 15분 증

- 28 -



착된 200℃ RTA 박막의 전압, 전류 특성 곡선이 거의 일치함을 보여서 낮은 온도의 열처리 조건에서도 두께를 두껍게 하면 좋은 전기적 특성이 나타남을 보였다. 15분 증착된 400℃ RTA 후 박막은 5 [V]에서 1.2 [mA]의 대전류가 흘러서 가장 좋은 어닐링에 의한 전기적인 특성을 나타내었다.





Reference

- J. S. Hong, H. Maleki, S. Al Hallaj, L.Reddy, J. R. Selman, J. Electrochem. Soc., 145, 1469 (1998)
- [2] S. Tobishima, J. Tamaki, J. Power Sources., 81-82, 882 (1999)
- [3] M. Arakawa, S. Tobishima, Y. Nemoto, M. Ichimura, J. Power Source., 43, 27 (1993)
- [4] B. di Pieto, M. Patriarca, B. Scrosati, J. Power Source., 8, 289 (1982)
- [5] M. Lazzari, and Scrosatti, J. Electrochem. Soc., 127, 773 (1980)
- [6] T. Nagaura, K. Tazawa, Progr. Batteries Solar Cells., 9, 20 (1990)
- [7] J. Reed, G. Ceder, A. Van Der Ven, Electrochem. Solid-State Lett.,4, A78 (2001)
- [8] A. Hirano, R. Kanno, Y. Kawamoto, Y. Takeda, K. Yamamura, M. Takano, K.Ohyama, M. Ohashi, Y. Yamaguchi, Solid State Ionics., 78, 123 (1995)
- [9] Z. Zhang, D. Fouchard, J. R. Rea, J. Power Sources., 70, 16 (1998)
- [10] J.R. Dahn, E.W. Fuller, M. Obrovac, U. von Sacken, Solid State Ionics., 69, 265 (1994)
- [11] KETI, 이차전지 기술산업동향 분석 및 전망예측과 경쟁력 강화 방 안수립 (2001)
- [12] J. Desilvestro, O. Hass, J. Electrochem. Soc., 137, 5C (1991)
- [13] J.O. Besenhard, G. Eichinger, J. Electroanal. Chem., 68, 1 (1976)
- [14] M. Armand, Materials for Advanced Batteries, D. W. Murphy, Broadhead and B. C. H. Steele eds., Plenum press., NY (1980)
- [15] Sony Lithium Ion Battery Performance Summary, JEC batt. Newsletter., 2, 31 (1994)





- [16] B. Scrosati, J. Electrochem. Soc., 139, 2776 (1992)
- [17] K.M. Abraham. Electrochim. Acta., 38, 1233 (1993)
- [18] K. MIzushima, P.C. Jones, P.J. Wiseman, J.B. Goodenough, Mater.Res. Bull., 15, 783 (1980)
- [19] S. Kikkawa, S. Miyazaki, M. Koizumi, J. Power Sources., 14, 231 (1985)
- [20] T. Ohzuku, H. Komori, M. Nagayama, K. Sawai, T. Hirai. J. Ceramic Soc Jpn.,100, No3, 346 (1992)
- [21] D. Guyomard, J.M. Tarascon, U. S. Patent., 5, 192, 629 (1993).
- [22] D.H. Jang, S.M. Oh, J. Electrochem. Soc., 143, 2204 (1996).
- [23] A.K. Padhi, K.S. Nanjundaswamy, J.B. Goodenough, J. Electrochem.Soc., 144. 4,1188 (1997)
- [24] A.K. Padhi, K.S. Nanjundaswamy, C. Masguelier, S. Okada, J.B. Goodenough. J. Electrochem. Soc., 144(5) 1609–1613 (1997)
- [25] A. Yamada, S.-C. Chung, K. Hinokuma J. Electrochem. Soc., 148, A224 (2001)
- [26] D. Wang, H.Li, Z. Wang, X. Wu, Y. sun, X. Huang, L. Chen: J. Solid State Chem., 177, 4582 (2004)
- [27] R. Dominko, M. Bele, M. Gaberscek, M. Remskar, D. Hanzel, J.M. Goupil, S. Pejovnik, J. Jamnik. J. Power Sources., 153, 274–280 (2006)
- [28] S. Tajimi, Y. Ikeda, K. Uematsu, K. Toda, M. Sato, Solid State Ionics., 175, 287 (2004)
- [29] D.H. Kim, J. Kim, Electrochem. Soc., 9(9) A439-A442 (2006)
- [30] H. Liu, Q. Cao, L. Fu, C. Li, Y. Wu, H. Wu: Electrochem. Commun., 8, 1553(2006)
- [29] D.H. Kim, J. Kim, Electrochem. Soc., 9(9) A439-A442 (2006)
- [30] H. Liu, Q. Cao, L. Fu, C. Li, Y. Wu, H. Wu: Electrochem.

- 31 -





Commun., 8, 1553(2006)

- [31] G. Wang, S. Needham, J. Yao, J. Wang, R. Liu, H. Liu: J. Power Sources., 159, 282 (2006)
- [32] H. Xie, Z. Zhou, Electrochim. Acta., 51, 2063 (2006)
- [33] G. HU, X. Cao, Z. PENG, K. Du, X. Tan, Y. Liu, T. Nonferr. Metal. Soc., 17, 296 (2007)
- [34] M. Zhang, L. Jiao, H. Yuan, Y. Wang, J. Guo, M. Zhao, W. Wang, X. Zhou, Solid State Ionics., 177, 3309 (2006)





감사의 글

논문을 마치고 '감사의 글'을 접하고 보니 지난 대학원 생활이 주마등처 럼 떠오릅니다.

직장생활을 병행하며, 강의시간과 시험에 어렵사리 참석했던 일들을 즐 거운 추억으로 회상하면서, 지난 2년은 제 인생 전체를 볼 때 가장 큰 발 전과 발돋움의 시간이었습니다. 이렇게 변화할 수 있게 지지와 격려를 아 끼지 않으셨던 교수님과 가족 및 주위의 지인들과 더불어 감사의 마음으 로 2016년 뜻깊은 한 해를 마감하고 있습니다.

대학원 과정과 논문을 준비하는데 감사한 분들이 많습니다. 논문 발행 직전까지 부족한 저를 기꺼이 이끌어 주시고 뜨거운 사랑과 열정으로 지 도해 주신 이우선 교수님 감사합니다. 또한, 소중한 충고와 조언을 아끼지 않으셨던 조금배 교수님, 최효상 교수님, 김남훈 교수님, 서길모 교수님, 박채옥 교수님께 감사의 말씀 드립니다. 논문 과정을 함께한 유명한 조교 님께 특별히 감사의 말씀을 전합니다.

꿈을 향해 한 걸음 한 걸음 걷다 보니 어느덧 현실이 되었습니다. 길의 끝은 언제나 또 다른 길의 시작을 의미합니다.

대학원을 마치고 어떠한 길이 제 앞에 나타나더라도 저에게 힘을 주시 는 분들이 있기에 지금까지와는 사뭇 다른 강한 성취감과 자신감으로 걸 어가겠습니다.

대학원에서 보고, 배우고, 느낀 것들을 디딤돌 삼아 현재의 위치에서 할 수 있는 역할을 충실히 하여 사회에 도움이 될 수 있도록 계속 정진하겠 습니다.

지면으로 일일이 언급하지 못하지만, 저를 아끼고 사랑해 주시는 모든 분들께 다시 한번 진심으로 감사의 말씀 드립니다.

박윤주