

급속열처리 조건에 따른 II-VI 화합물 태양전지용 CdS 박막의 특성변화

최시혁¹, 박승범¹, 김정연¹, 송우창², 임동건^{1*}

¹충주대학교 전자공학과, ²충주대학교 차세대 BINT 신기술연구소

Effect of Rapid Thermal Process on the Properties of CdS Thin Films for II-VI Compound Solar Cell

Si-hyuk Choi¹, Seung-beum Park¹, Jeong-yeon Kim¹, Woo-chang Song², Dong-gun Lim^{1*}

¹Dept. of Electronic Eng, Chungju national Univ, ²Research Institute of BINT New Technology, Chungju National Univ.

Abstract : 상온에서 밴드갭이 2.42 eV의 에너지를 가지며 직접 에너지 밴드갭을 갖는 고감도의 광전도체로 태양전지의 광투과 물질로 각광을 받고 있으며 광전도 cell로 연구되고 있는 CdS (Cadmium sulfide)를 용액 성장법 (CBD)으로 제조하여 박막의 결정립의 향상과 박막내의 결함 등을 제거하기 위해 RTP (Rapid Thermal Process)를 이용하여 열처리 분위기 N₂, 처리시간 10분을 기준으로 열처리온도 (300 °C, 400 °C, 500 °C)를 변화시키며 박막의 전기적, 광학적 특성을 조사하였다. 캐리어 밀도가 급격히 낮아지고 이동도가 증가한 500 °C에서 1.29*10³ Ωm비저항을 나타냈다. 가시광선 영역에서 76.28 %의 투과율을 보이는 특성을 나타내었다.

Key Words : CBD, Cadmium sulfide (CdS), RTP, Solar cell

1. 서 론

II-VI족 화합물 반도체인 CdS는 상온에서 밴드갭이 2.42 eV의 에너지를 가지며 직접 에너지 밴드갭을 갖는 고감도의 광전도체로 태양전지의 광투과 물질로 각광을 받고 있으며 광전도 cell로 연구되어 왔다.

재현성과 신뢰성 있는 박막소자 제작을 위해서는 높은 투과율과 낮은 비저항 값을 갖는 CdS박막의 물성특성을 제어하는 것이 매우 중요한데, CdS박막의 제조 방법으로는 vacuum evaporation (진공증착법)[1], sputter (스퍼터법)[2], spray pyrolysis (스프레이 열분해법)[3], electrodeposition (전착법)[4], chemical bath deposition (CBD법) 등이 있으나, 일반적으로 이러한 방법으로 제작된 박막은 다결정이고 고저항성이며 낮은 이동도를 가지고 있기 때문에 이를 개선하기 위하여 앞으로도 해결해야 할 문제점들이 많이 남아있다.

본 연구에서는 CBD법으로 제조한 CdS 박막을 급속열처리 (Rapid Thermal Process)로 온도변화에 대한 박막 특성 변화를 조사하였다.

2. 실험

2.1 CBD법에 의한 CdS 박막 제조

CBD법에 의한 CdS박막을 제조하기 위한 기판으로 소다라임 유리를 아세트산, 메탄올과 초순수 순으로 각각 10분씩 초음파 (Sonic405)로 세척한 후 질소가스로 건조하여 사용하였다. Cd²⁺ 및 S²⁻ 이온 공급원으로는 각각 Cd(CH₃COO)₂와 (NH₂)₂CS를 사용하였고, complexing agent 및 pH 조절제로는 NH₃를 사용하였다. 또한 용액 내의 급격한 반응에 의한 많은 침전물 생성을 억제하고, 용액 내의 pH의 변화를 줄이기 위한 버퍼로서 NH₄CH₃COO를 사용하였다. CdS 박막 증착을 위해 먼저 적당량의 초순수가 들어있는 반응용기에 세척된 기판을 지지시킨 후 impeller로 교반하면서 Cd(CH₃COO)₂, NH₃, NH₄CH₃COO 순으로

반응용액을 넣어주었다. 반응용기 내의 온도는 항온수조 내에 설치된 가열로를 이용하여 반응 수조 (Reaction bath) 내 온도를 75 °C로 맞추고 (NH₂)₂CS를 넣는다. 이때부터 50분간 반응시켰다. 반응수조 내부의 온도를 75 °C, pH 11로 유지하며 CdS 박막을 제조하였다. 표1은 CBD법에 의한 CdS 박막의 제조조건을 나타낸 것이다.

2.2 CdS박막의 급속열처리 공정

일반적으로 태양전지를 구성하기 위해 CdTe 증착에 앞서 제조된 CdS 박막의 결정립의 향상과 박막내의 결함 등을 제거하기 위해 열처리 과정을 거친다. 열처리 조건을 최적화하기 위해 CdS 박막의 열처리 분위기를 N₂, 처리시간을 10분으로 고정하고 열처리 온도 (300 °C, 400 °C, 500 °C)를 변화시키며 처리하였다. CBD법으로 제작한 CdS 박막을 RTP 챔버에 넣고 온도센서로 기판의 온도를 측정하였다.

2.3 분석

급속 열처리한 CdS 박막의 미세구조와 결정립 크기를 조사하기 위해 SEM (JSM-6700)으로 관찰하였고, 박막의 전기적 특성을 분석하기 위해서 Hall 측정 장치 (HMS-3000)를 이용하여 캐리어 밀도, 비저항, 이동도를 측정하였다. 그리고 CdS 박막의 투과성을 확인하기 위하여 UV/VIS 분광기 (HP8453)로 측정하였다.

표 1. CBD법에 의한 CdS 박막의 제조조건.

Deposition parameter	Condition
Process temperature	75 °C
Cadmium acetate (Cd(Ac) ₂)	1 mol / 25 ml
Ammonium acetate (NH ₄ Ac)	2 mol / 25 ml
Ammonia (NH ₃)	25 % / 40 ml
Thiourea (NH ₂) ₂ CS	1 mol / 50 ml
Process time	50 min

3. 결과 및 검토

3.1 CdS 박막의 구조

광흡수층인 CdTe와의 격자 부정합과 전자 친화력 차이를 줄이고, 태양전지 효율을 향상시키기 위하여 광투과층으로 사용될 CdS 박막을 CBD법에 의해 제조하였다. CBD법으로 제작된 CdS 박막의 결정립의 향상과 막내의 결함을 제거하기 위하여 급속열처리를 하였다.

SEM분석 결과 300 °C와 400 °C에서 pin-hole이 발생하는 것을 볼 수 있었다. 그림 1은 CBD법으로 증착시킨 CdS 박막을 열처리 분위기 N₂, 처리시간 10분을 기준으로 열처리 온도에 따른 박막의 SEM 분석 결과를 나타낸 것이다.

EDX 분석 결과 none 상태와 500 °C일 때를 비교했을 때 S의 양은 감소하였고 Cd의 양은 증가하는 것을 볼 수 있었다. 표 2는 CdS 박막의 EDX 분석 결과를 나타낸 성분표로 S와 Cd의 비율을 알 수 있다.

3.2 투과율

CdS 박막을 이종접합 태양전지의 창층으로 사용하기 위해서는 가시광 영역에서의 높은 광투과율을 가져야 한다. 파장이 장파장 쪽으로 시프트 되면서 500 °C때의 밴드갭이 감소함을 알 수 있었다. 파장이 길어질수록 투과율이 높아지는 특성을 보였으며, 가시광선 영역에서 76.28 %의 투과율을 보이는 특성을 보였다. 그림 2는 CBD법으로 증착시킨 CdS 박막을 열처리 분위기 N₂, 처리시간 10분을 기준으로 열처리 온도에 따른 투과율을 나타낸 것이다.

3.3 Hall 효과

측정한 Hall data로부터 500 °C에서 비저항은 $1.29 \times 10^3 \Omega \text{m}$, 캐리어 밀도는 32.1 V/cm로 급격히 낮아지는 것을 볼 수 있었다. 500 °C에서 이동도가 $2.46 \times 10^{15} \text{cm}^2/\text{sV}$ 로 급격히 상승하였다. 그림 3은 열처리 온도에 따른 CdS 박막의 비저항을 나타낸 것이다.

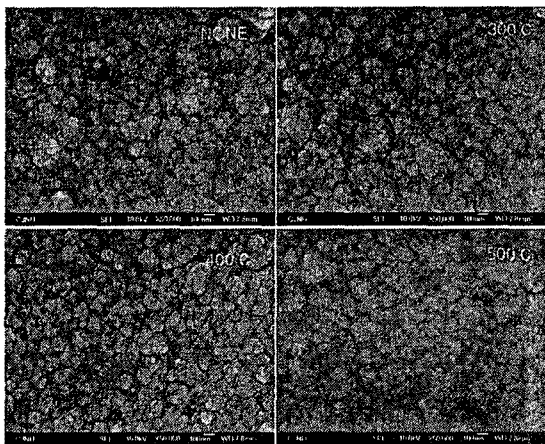


그림 1. 열처리 온도에 따른 CdS 박막의 미세구조.

표 2. CdS 박막의 EDX.

	none	300 °C	400 °C	500 °C
S	46.71 %	45.75 %	45.94 %	46.47 %
Cd	53.29 %	54.25 %	54.06 %	53.53 %

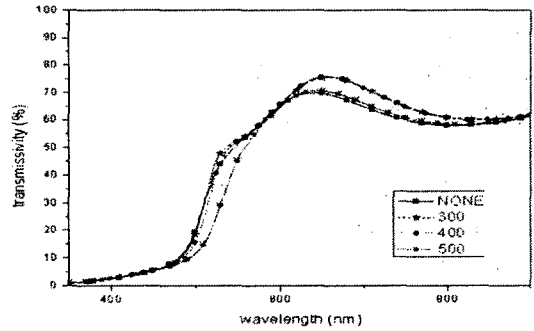


그림 2. 열처리 온도에 따른 CdS 박막의 투과율.

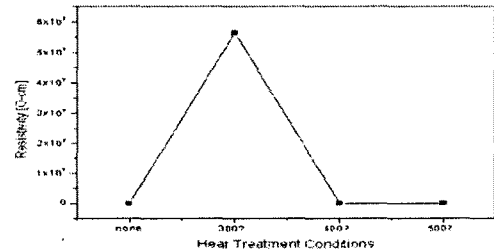


그림 3. 열처리 온도에 따른 CdS 박막의 비저항.

4. 결론

본 연구에서는 용액 성장법으로 제조한 CdS 박막의 결정립의 향상과 막내의 결함 등을 제거하기 위해 RTP를 이용하여 열처리 분위기 N₂, 처리시간 10분을 기준으로 열처리 온도 (300 °C, 400 °C, 500 °C)를 변화시키며 박막의 전기적, 광학적 특성을 조사하였다. 캐리어 밀도가 급격히 낮아지고 이동도가 증가한 500 °C에서 $1.29 \times 10^3 \Omega \text{m}$ 비저항을 나타냈다. 가시광선 영역에서 76.28 %의 투과율을 보이는 특성을 나타내었다.

참고 문헌

- [1] Y. Kashiwaba, T. Komatsu, M. Nishikawa, Y. Ishikawa, K. Segawa, Y. Hayasi, Thin Solid Films, Vol. 408, p.43, 2002
- [2] J. Pouzet, J. C. Bernede, A. Khellil, H. Essaiou, S. Benhida, Thin Solid Films, Vol.208, p.252-259, 1992.
- [3] S. Riad, S.Darwish, H. H Afify, Thin Solid Films, Vol. 391, p.109, 2001.
- [4] G. Sasikala, R. Dhanasekaran, C. Subramanian, Thin Solid Films, Vol. 302, p.71-76, 1997.