한국표면공학회지
J. Kor. Inst. Surf. Eng.
Vol. 38, No. 3, 2005.
<연구논문>

화학적으로 증착된 CdS 박막의 반응온도에 따른 물성

송 우 창*
삼척대학교 전기공학과

Effect of Reaction Temperature on Properties of CdS Thin Films Prepared by Chemical Bath Deposition

Woochang Song*
Dept. of Electrical Engineering, Samcheok National Univ.

(Received 2 June 2005 ; accepted 17 June 2005)

Abstract

In this paper, CdS thin films, which were widely used as a window layer of the CdS/CdTe and the CdS/$CuInSe_2$ heterojunction solar cell, were grown by chemical bath deposition, and the structural, optical and electrical properties of the films on reaction temperatures were investigated. Cadmium acetate and thiourea were used as cadmium and sulfur source, respectively. And Ammonium acetate was used as the buffer solution. As the reaction temperatures were increased, the deposition rate of CdS films prepared by CBD was increased and the grain size was large due to increasing reaction rate in solution, also optical transmittance of the films in visible lights was increased on rising reaction temperatures.

Keywords : CBD(Chemical bath deposition), CdS, Reaction temperature, Window layer

1. 서 론

II-VI족 화합물 반도체인 CdS는 상온에서의 에너지 밴드 갭(band gap)이 2.42 eV 정도로서, 가시광 영역의 대부분의 빛을 투과시키고, 적절한 제작 조건하에서 비교적 낮은 비저항을 보이기 때문에 CdTe 혹은 $CuInSe_2$ 태양전지의 광투과층으로 널리 사용되고 있다.

이러한 CdS 박막의 제조 방법으로는 진공증착법(vacuum evaporation), 스퍼터법(sputter), 전착법(electrodeposition), 스프레이 열분해법(spray pyrolysis), CBD법(Chemical Bath Deposition) 등이 있는데, 이 중 용액 성장법으로도 불리는 CBD법은 저가로서 경제성이 뛰어나고, 박막의 대면적화를 이룰 수 있으며, 재현성 또한 우수하다. CBD법에서 박막의 물성에 영향을 미치는 조건으로는 cadmium과 sulfur 소스(source)의 종류 및 농도, 반응온도, 용액 내의 pH 등이다. 따라서, 본 연구에서는 CBD법을 이용하여 태양전지의 광투과층으로 사용되는 CdS 박막을 반응온도를 변화시켜 제작하고, 반응온도에 따른 CdS 박막의 구조적, 광학적 및 전기적 특성을 조사하여 분석하였다.

2. 실험방법

CBD법에 의한 CdS 박막을 증착시킬 기판으로 Corning 7059 유리를 아세톤, 메탄올, 초순수를 이용하여 세척한 후 질소 가스로 건조하여 사용하였다. Cadmium 및 sulfur 이온 공급원으로는 각각 cadmium acetate ($Cd(CH_3COO)_2$)와 thiourea ($(NH_2)_2CS$)를 사용하였고, complexing agent 및 pH 조절제로는 ammonia(NH_3)를 사용하였다. 또한 급격한 반응에 의한 많은 침전물 생성을 억제하고, 용액 내의 pH의 변화를 줄이기 위한 버퍼(buffer)로서 ammonium acetate(NH_4CH_3COO)를 사용하였다. 이때 cadmium acetate 및 thiourea의 농도는 0.025 M,

*Corresponding author. E-mail : swc8384@dreamwiz.com

ammonium acetate의 농도는 0.1 M로 고정시키고, pH 10인 일정 조건에서 300 nm 두께로 증착된 시편을 제조하였다. CdS 박막 증착을 위해 먼저 적당량의 초순수가 들어있는 반응용기에 세척된 기판을 지지시킨 후 impeller로 교반하면서 cadmium acetate, ammonia, ammonium acetate 순으로 반응용액을 넣어준다. 반응용기 내의 온도를 water bath 내에 설치된 heater를 이용하여 65~95°C로 조절한 후 thiourea를 넣는다. 이때부터를 반응시간으로 정하였고, 증착된 막의 두께를 측정하여 CdS 박막의 증착속도를 계산하였다. 제조한 박막의 두께는 surface profiler(α-step, Tencor 500)를 이용하여 측정하였으며, 결정구조를 조사하기 위해 X-선 회절검사(Rigaku Co., Rotaflex Ru-200, Japan)를 하였다. 박막의 미세구조와 결정립 크기는 SEM(Scanning Electron Microscope, Stereoscan 440, Leica Cambridge Ltd., England)으로 관찰하였고, 또한 박막 내부의 성분비 변화는 SEM에 부착된 EDS(Energy Dispersive Spectroscopy)를 이용하여 조사하였다. 파장에 따른 박막의 광투과율과 반사율은 UV-Visible spectrophotometer(Hitachi U-3100, Japan)를 이용하여 기판에 수직한 방향으로 광을 입사시켜 측정하였다. 이때의 파장범위는 각각 300~2000 nm으로 하였다. 제조된 박막의 암 상태에서의 비저항은 two-probe 방법으로 측정하였다. 비저항 측정을 위한 전극으로는 인듐(indium)을 약 100 nm 정도 진공 증착하였다. 광 상태에서의 비저항은 광원인 halogen lamp로부터 시편에 조사되는 빛의 세기를 photometer (Newport, 1815-C)를 이용하여 100 mW/cm^{2}로 조절한 후 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 cadmium acetate/thiourea의 비와 ammonium acetate의 농도를 각각 0.025/0.025 M, 0.1 M으로 고정시키고, pH 11인 일정조건에서 반응용액의 온도를 65~95°C로 변화시켰을 때 CdS 박막의 성장률을 나타낸 것이다. 온도 증가에 따라 반응 속도가 빨라져 원하는 두께의 CdS 박막을 제작하는데 걸리는 시간은 단축되었지만, 용액 내에 CdS 미립자가 많이 형성되었다. 높은 반응온도에서는 cadmium acetate와 thiourea의 분해속도가 빨라져 용액내의 Cd^{2+}와 S^{2-} 이온의 농도가 증가하고, 이온들의 kinetic energy 증가에 따른 활발한 이온 간의 상호작용으로 인해 반응속도가 증가한다. 그러나 높은 반응속도로 인한 용액 내에서의 증가된 균질한(homogeneous) 반응은 용액 내에 CdS colloidal 미립자를 형성시키

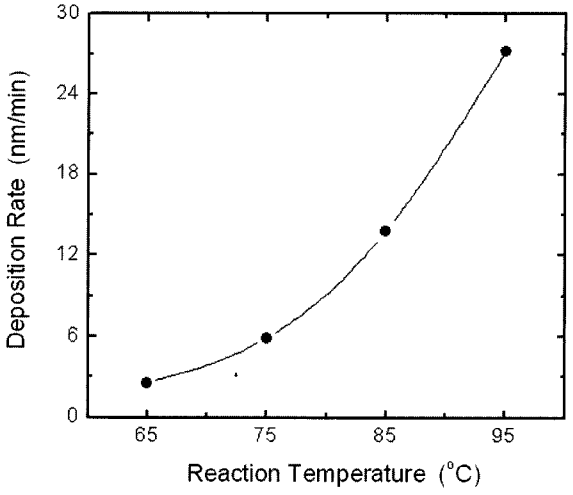


Fig. 1. Deposition rate of CdS films as a function of the reaction temperature.

고, 이러한 미립자들은 기판 표면에 흡착되어 분말상의 부착력이 나쁜 박막이 형성된다. 따라서 태양전지의 광투과층으로 적합한 CdS 박막을 제작하기 위해서는 반응용액의 온도를 낮춰 용액내의 균질한 반응을 억제시키고, CdS의 성장속도를 낮추는 것이 필요하다. 이러한 결과는 다른 연구 결과[1]와 유사한데, Nair 등[2]은 20°C 정도의 낮은 반응 온도에서는 0.9 μm 정도의 두꺼운 CdS 박막을 얻을 수 있지만, 급격한 침전이 일어나는 80°C 이상의 반응온도에서 얻을 수 있는 최대 막 두께는 제한됨을 보고하였다.

그림 2는 반응온도에 따른 CdS 박막의 XRD(X-Ray Diffraction)를 나타낸 것이다. CBD법에 의해 제작한 CdS 박막은 반응온도에 관계없이 hexagonal phase의 (002), (110), (112)면 또는 cubic phase의 (111), (220), (311)면으로부터의 반사에 해당하는 peak을 관찰할 수 있으며, hexagonal의 (002) 또는 cubic의 (111)면 방향으로 우선방위를 가지고 성장했음을 알 수 있다. CdS는 hexagonal (wurtzite) phase와 cubic(zinc blende) phase의 두 개의 결정 구조로 존재하는데, hexagonal phase는 25~900°C에서 안정하다고 알려지고 있으며[3], 일반적으로 용액내의 이온농도와 반응온도가 낮고, 용액을 일정하게 교반하면 보다 안정한 상이 얻어진다. 순수한 hexagonal 또는 hexagonal과 cubic phase가 혼재되어 있는 박막은 ion-by-ion 성장에 의해 밀착력이 우수하며, 매우 투명하여 태양전지 제작을 위한 창층으로서 적합한 특성을 나타내지만, 분말상의 박막은 cluster-by-cluster에 의해 성장되며, 항상 cubic phase를 갖는다. Korsunskaya 등[4]의 보고에 따르면 (001)면으로 성장된 CdS, CdSe, Cd(S, Se)막은 저온에서 양

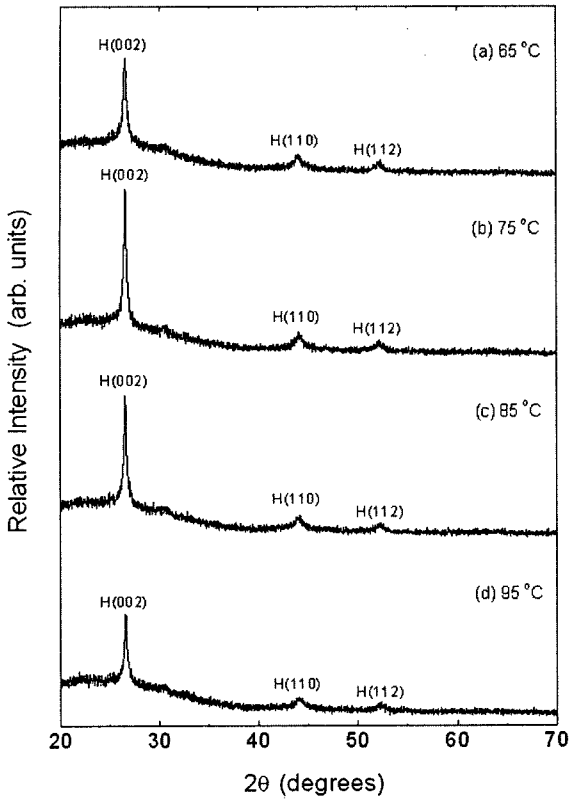


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of CdS films deposited at different reaction temperatures.

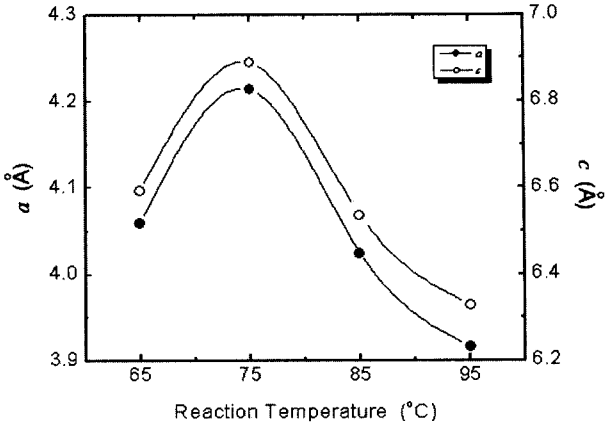


Fig. 3. Dependence of lattice constant of CdS films on reaction temperature.

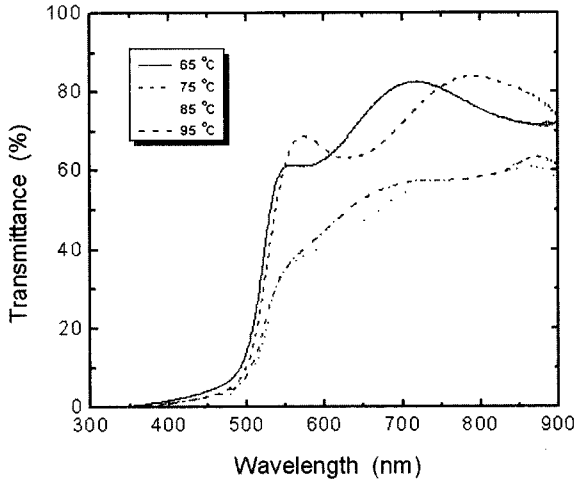


Fig. 4. Optical transmittance of CdS films deposited at different reaction temperatures.

호한 전기 전도 특성을 갖는다고 보고하고 있는데, 본 연구에서의 CdS 다결정 박막은 (002)면으로 우선방위를 가지며 성장한 것으로 보아 저온에서도 우수한 전기 전도 특성을 가짐을 알 수 있다. 또한 그림에서 hexagonal phase의 (002) 또는 cubic phase의 (111)면에 대응하는 peak의 세기는 반응온도에 따라 증가하는데, 이것은 박막의 (002) 또는 (111) 면으로의 우선방위의 증가를 의미한다. 그러나 75°C 이상의 온도에서는 이러한 peak 세기가 다시 감소하는데, 이것은 앞서 언급했듯이 높은 반응온도에서는 용액 내에서의 균질한 반응이 증가하고, 이에 의해 생성된 CdS 미립자들이 성장 중인 박막 표면에 흡착되어 박막의 결정성이 나빠지고, 우선방위가 감소되기 때문이다. 그림 3은 그림 2의 XRD pattern으로부터 계산한 격자상수 값을 나타낸 것이다. 반응 온도가 높아짐에 따라 CdS 박막의 격자상수는 단결정 CdS의 격자상수 값(a_0=4.136Å, c_0=6.713Å)에 가까워져 결정성이 향상되나 반응온도가 85°C 이상인 경우 오히려 격자상수 값이 작아져 결정성이 나빠짐을 알 수 있다.

CdS 박막을 이종접합 태양전지의 창층으로 사용되기 위해서는 가시광 영역에서의 높은 광투과율과 낮은 비저항을 가져야 하므로, 제조된 CdS 박막의 반응온도에 따른 광투과율을 측정하여 그림 4에 나타내었다. 그림에서 반응온도에 관계없이 CdS의 밴드 갭(band gap)에 해당하는 500 nm 부근에서 날카로운 흡수단(absorption edge)을 관찰할 수 있으며, 흡수단 이상의 파장영역에서의 광투과율은 반응온도 75°C까지는 큰 변화가 없지만, 85°C 이상의 온도에서는 60% 이하로 감소하였다. 또한 반응온도가 증가함에 따라 흡수단이 장파장 쪽으로 이동함을 관찰할 수 있는데, 이는 밴드 갭의 감소를 의미한다. 광투과율 곡선으로부터 광학적 밴드 갭을 실험적으로 구할 수 있는데, 박막 표면에서의 반사율을 무시한 경우 흡수계수와 투과율 사이에는 다음과 같은 관계가 성립한다.

$$\alpha = -\ln(T)/t \quad (1)$$

여기서 α는 흡수계수(absorption coefficient), t는 막두께, T는 광투과율이다. 또한, 만일 가전자대(valance

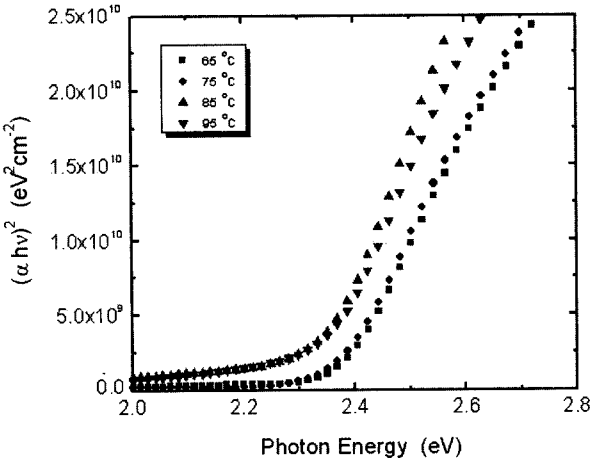


Fig. 5. $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ plot of CdS films deposited at different reaction temperatures.

band)와 전도대(conduction band)가 parabolic한 상태밀도를 갖는 직접 천이형 반도체인 경우 광자 에너지(photon energy)에 따른 흡수계수는 다음과 같이 표현될 수 있다[5].

$$\alpha = A(h\nu - E_g)^{1/2}/h\nu \qquad (2)$$

여기서 A는 상수, $h\nu$는 광자 에너지이고, E_g는 광학적 밴드 갭이다. 따라서 식 (2)를 이용하여 $(\alpha \cdot h\nu)^2 - h\nu$ plot의 선형적인 부분에서 광자 에너지 축으로 외삽하여 그 절편으로부터 E_g를 구할 수 있다. 그림 5는 $(\alpha \cdot h\nu)^2 - h\nu$ plot을 나타낸 것이고, 그림 6은 이러한 $(\alpha \cdot h\nu)^2 - h\nu$ plot으로부터 구한 광학적 밴드 갭을 반응 온도에 따라 나타낸 것이다. 그림 6에서 보듯이 반응온도 증가에 따라 밴드 갭이 감소함을 알 수 있다. 이와 같은 현상은 박막 내에 전자-전자 산란(electron-electron scattering)과 전자-불순물 산란(electron-impurity scattering)이 밴드 갭을 줄이는 역할을 하기 때문이며, 에너지 밴드 갭은 다음과 같이 표현될 수 있다[6].

$$E_{opt} = E_{g_0} + \Delta E_g$$

$$= E_{g_0} + \hbar\sum_c(k_F, \omega) - \hbar\sum_v(k_f, \omega)$$

여기서 E_{g_0}는 unperturbed된 광학적 밴드 갭, ΔE_g는 광학적 밴드 갭의 변화, $\hbar\sum_c$ 항은 전자-전자 산란에 의한 자체 에너지, 그리고 $\hbar\sum_v$ 항은 전자-불순물 산란에 의한 항이다. 따라서 반응온도에 따른 밴드 갭의 감소는 박막 내 결함밀도의 증가에 의한 전자-불순물 사이의 산란이 증가 때문으로 생각된다. 또한 그림 5의 $(\alpha \cdot h\nu)^2 - h\nu$ plot에서 낮은 광자 에너지 부분에서 선형적인 거동을 하지 않고 tail 현상을 볼 수 있는데, 이런 현상은 흡수단의 낮은 에너지 영역에서 저준위 불순물(low level impurity)을 통한 천이나 간접 천이(indirect transition)를 하는 것을 나타내며, 반응온도가 증가할수록 이 tail이 증가하는 것을 알 수 있다. 따라서 반응온도에 따른 밴드 갭의 감소와 tail의 증가는 XRD 분석에서 언급했듯이 반응온도가 높아짐에 따라 박막 표면에 CdS 미립자가 흡착되어 박막의 결정성이 나빠지고, 박막내의 결함밀도가 증가하기 때문으로 생각된다. Nair 등[2]의 보고에 따르면 박막 표면에 존재하는 CdS 미립자들로 인해 막내로 입사된 광은 굴절뿐만 아니라 다중반사를 일으켜 흡수단 이상의 파장영역에 대한 광투과율이 감소하게 되는데, 반응 온도가 증가할수록 박막 표면에 이러한 미립자의 양이 많아져 광투과율이 감소한다고 보고하였

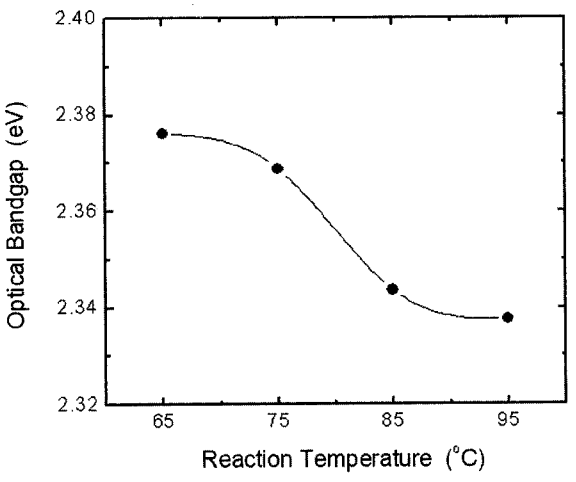


Fig. 6. Optical band gap of CdS films deposited at different reaction temperatures.

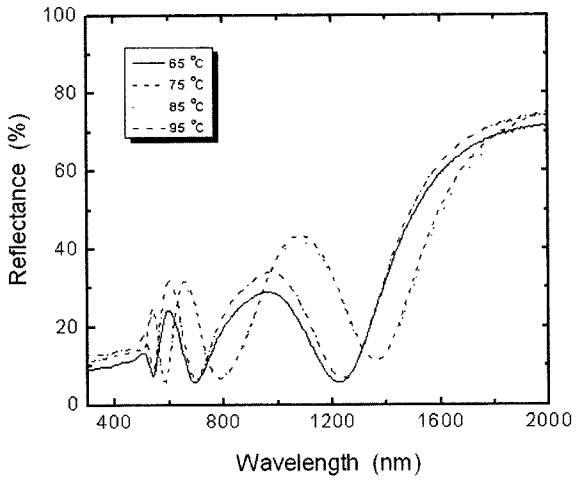


Fig. 7. Optical reflectance of CdS films deposited at different reaction temperatures.

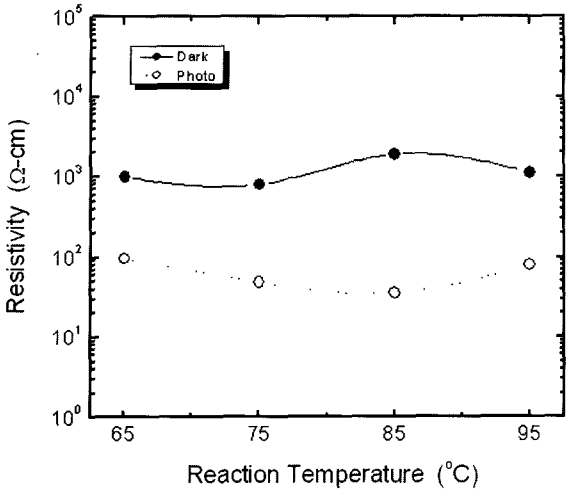
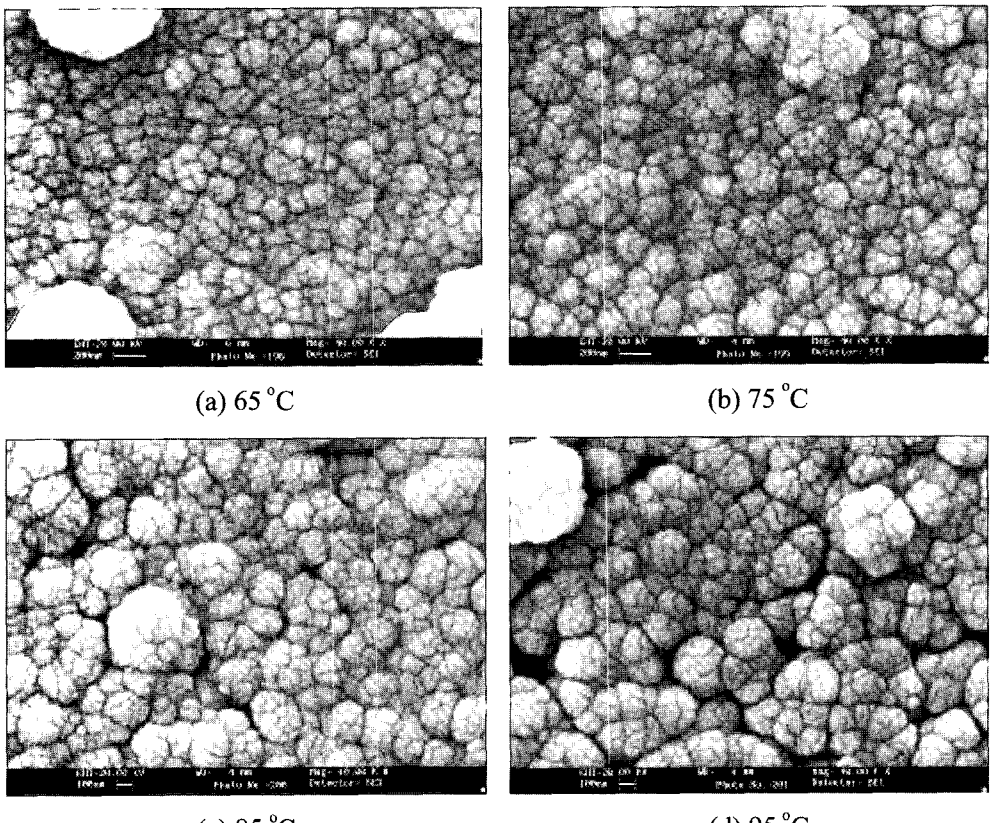


Fig. 8. Resistivity of CdS films as a function of reaction temperature.

다. 한편, 그림 7은 반응온도에 따른 CdS 박막의 반사율을 나타낸 것으로, 반응온도가 증가함에 따라 반사율이 증가하나 95°C에서는 오히려 감소함을 알 수 있다.

그림 8은 CdS 박막의 암상태 및 광 조사시의 비저항 변화를 나타낸 것이다. 암상태에서 CdS 박막의 비저항은 그림 8에서와 같이 반응온도 증가에 따라 큰 변화 없이 10^3 Ω-cm 정도의 값을 갖는다. 광조사시의 비저항은 암상태의 비저항보다 10~60 배 정도 작은 값을 나타내었다.

그림 9는 반응 온도를 65~95°C로 변화시켰을 때의 CdS 박막의 SEM 분석 결과를 나타낸 것이다. 반응온도 65°C에서 제작된 CdS 박막의 경우 ion-by-ion 성장에 의해 수백 Å의 입자 크기를 갖는 매우 조밀하며, 균일한 형태로 증착되었음을 알 수 있다. 반응온도가 높아짐에 따라 박막 내의 입자 크기는 점점 커지나, 미세구조는 큰 변화가 없음을 볼 수 있다. 반응온도 변화에 따른 미세구조가 변화 없다는 것은 성장 기구(growth mechanism)가 반응온도에 관계없이 ion-by-ion에 의해 박막이 성장됨을 의미하며, 이것은 XRD 결과에서도 예측할 수 있다. 반응온도가 높아짐에 따라 입자 크기가 커지는 것은 반응온도가 높을수록 반응속도가 증가하여 보다 큰 크기를 갖는 CdS 핵들이 기판 표면에 생성될 수 있고, 이러한 핵들이 성장하여 막을 성장시키기 때문으로 생각된다. 그러나 그림 9(d)에서 볼 수 있듯이 박막 내부에 상대적으로 큰 결정립들의 성장으로 인해 높은 반응온도에서는 막 내부에 void가 생성됨을 확인할 수 있었다. 따라서 그림 4에서 반응온도 증가에 따른 투과율의 감소는 용액 내에



(a) 65 °C (b) 75 °C

(c) 85 °C (d) 95 °C

Fig. 9. SEM micrographs of CdS films deposited at different reaction temperatures.

서의 균질한 반응의 증가로 보다 많이 생성된 CdS 미립자들의 박막 표면에의 흡착과 막 내부에 발생하는 void에 의한 산란 때문인 것으로 사료된다.

4. 결 론

Chemical bath deposition법에 의해 CdS 박막을 반응온도를 변화시켜 제조하고, 반응온도에 따른 박막의 물성 변화를 조사하여 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

반응온도가 증가함에 따라 용액 내에서의 반응속도 증가로 인해 CdS 박막의 성장속도가 증가하였고, 박막 내 입자 크기는 커진다. CdS 박막의 전기비저항은 반응온도에 따라 큰 변화가 없었으나, 가시광 영역에서의 광투과율은 온도 증가에 따라 향상되었다. 그러나 85℃ 이상의 온도에서는 박막 내에 형성된 void와 표면에 흡착된 CdS 미립자들로 인해 오히려 감소하였다. 광학적 밴드 갭의 경우 반응온도 증가에 따라 감소하는 경향을 나타내었다.

참고문헌

1. Neelkanth G. Dhere, Debbie L. Waterhouse, 23rd IEEE Photovoltaic Specialists Conference, (1993) 566-571.
2. M. T. S. Nair, P. K. Nair, J. Campos, Thin Solid Films, 161 (1988) 21-34.
3. T. L. Chu, Shirley S. Chu, N. Schultz, C. Wang, C. Q. Wu, J. Electrochem. Soc., 139(9) (1992) 2443-2446.
4. N. E. Korsunskaya, I. V. Markevich, E. P. Shulga M. K. Shein Kman, Semicon. Sci. Technol., 7 (1992) 92.
5. A. L. Fahrenbruch, R. H. Bube, Fundamentals of Solar Cells, Academic Press, Chap. 3, (1983).
6. H. D. Kim, Ph. D. thesis, Kaist, (1995).