

RF Power 변화에 의한 CdS 박막 특성에 관한 연구

이달호*, 박정철**

The Korea Institute of Information, Electronics, and
Communication Technology

Dal-Ho Lee*, Jung-Cheul Park**

요약 본 논문은 ITO 유리를 기판으로 사용하여 CdS 박막을 제작하였다. MDS (Multiplex Deposition Sputter System)을 이용하여 RF power와 증착시간을 변화시키면서 소자를 제작하였다. 제작된 시편은 광학적 특성에 대해 분석을 하였다. 본 논문의 목적은 태양전지의 광흡수층에 적용될 수 있는 제작조건을 찾는 것이다. RF power가 50W이고 증착시간이 10분 일 때, 두께는 64Å로 측정되었다. 100W일때, 두께는 406Å로 측정되었고, 150W일 때는 두께는 889Å로 측정되었다. 박막은 RF power가 증가할수록 두께가 증가되는 것을 확인하였다. 광투과율 측정된 결과, 550~850nm는 RF power가 50W, 100W, 150W일 때 모두 투과율이 대략 70% 이상으로 관찰되었다. RF power가 증가되면 두께가 증가되고 입자 크기가 커지므로 박막의 밀도가 증가되어 광투과율이 감소되었다. RF power를 100W로 하고 증착시간을 15분 일 때, 밴드갭은 3.998eV로 계산되었다. 증착시간을 20분일 때, 3.987eV이고 150W는 15분에서는 3.965eV이며 20분에서는 3.831eV이다. RF power가 증가하면 밴드갭이 증가하는 것으로 측정되었다. XRD 분석에서 RF power와 증착시간의 변화에 관계없이 $2\theta=26.44$ 에서의 회절 피크를 관찰할 수가 있었다. 반치폭은 증착시간이 증가하면 감소되는 것을 알 수가 있었다. 그리고 RF power를 일정하게 하고 증착시간을 증가하면 입자크기는 증가되는 것으로 측정되었다.

Abstract This paper produces CdS thin film using ITO glass as substrates. The MDS (Multiplex Deposition Sputter System) was used to produce devices by changing RF power and deposition time. The manufactured specimen was analyzed for its optical properties. The purpose of this paper is to find the fabrication conditions that can be applied to the photo-absorbing layer of solar cells. When RF power was 50W and deposition time was 10 minutes, the thickness was measured at 64Å. At 100W, the thickness was measured at 406Å and at 150 W, the thickness was measured at 889Å. Thin films were found to increase in thickness as RF power increased. As a result of the light transmittance measurement, 550-850nm was observed to have a transmittance of approximately 70% or more when the RF power was 50W, 100W, and 150W. Increasing RF power increased thickness and increased particle size, resulting in increased thin film density, resulting in reduced light transmittance. When RF power was 100W and deposition time was 15 minutes, the band gap was calculated at 3.998eV. When deposition time is 20 minutes, it is 3.987eV, 150W is 3.965eV at 15 minutes, and 3.831eV at 20 minutes. It was measured that the band gap decreased as the RF power increased. At XRD analysis, diffraction peaks at $2\theta=26.44$ could be observed regardless of changes in RF power and deposition time. The FWHM was shown to decrease with increasing deposition time. And it was measured that the particle size increased as RF power was constant and deposition time was increased.

Key Words : band gap, density, ITO glass, photoabsorption, RF power, transmittance,

*** Department of Electronic Engineering, Gachon University

** Corresponding Author : Department of Electronic Engineering, Gachon University (jcpark@gachon.ac.kr)

Received March 8, 2021

Revised March 15, 2021

Accepted April 01, 2021

1. 서론

현재 국내외 산업계에서는 태양광 세계시장 경쟁력 확보를 위해 태양광발전 시스템의 고성능화 및 저가를 위한 기술개발 경쟁을 하고 있으며, 태양광 발전 시스템 중 핵심소자인 태양전지도 낮은 제조단가 및 고효율화 기술 개발이 진행되고 있다[1]. 박막형 태양전지의 재료로 Si, CIGS, CdTe, 계열 등 여러 가지 반도체 소자가 사용되고 있다. 이들 중 II-VI족 화합물 반도체는 직접천이형 밴드구조를 가지며 광흡수단 이하의 파장영역에서 광흡수 계수가 크기 때문에 이들 재료를 광흡수층으로 사용하고 두께를 얇게 제작할 수 있으며 제작공정 또한 여러 가지 방법이 존재하여 다른 재료들보다 쉬운 방법으로 제조가 가능하다[2]. 화합물반도체는 고효율 태양전지를 제작하는데 있어 가장 영향을 미치는 요소는 접합 특성이며, 또한 광흡수층의 재료에 영향을 많이 받는다. 광흡수층으로 많이 사용되는 CdS 박막의 제조방법으로는 spray pyrolysis, 진공증착법, CBD(Chemical Bath Deposition) 등이 있다[3,4]. Spray pyrolysis법은 박막 제조시 편홀이 발생될 수 있으며 CBD는 대면적 박막 제작이 어렵다는 단점이 있다.

CdTe 태양전지의 흡수층으로 널리 사용되는 물질로는 CdS이며 직접천이형 n형 반도체이고 에너지밴드갭이 약 2.4eV이다[5]. CdS는 낮은 비저항과 광흡수층에서 가시광영역에서 높은 광투과율을 나타낸다는 장점이 있다[6,7]. CdS 박막제작방법으로 스퍼터링을 이용할 경우 다른 증착법에 비해 더 좋은 흡수층을 제작할 수 있다[8,9]. 현재 적용되는 태양전지용 CdS의 두께는 약 2,000Å 정도이며, 광투과율은 400nm ~ 800nm에서 60% 이상 광투과율을 가져야 한다. 본 논문은 MDS (Multiplex Deposition Sputter System)을 이용하여 소자를 제작하였다[10]. 참고문헌[10]은 증착시간을 10분으로 고정시켜서 시편을 제작하여 물성특성을 분석한 것이고 본 논문은 증착시간을 15분, 20분으로

각각 진행하여 시편을 제작하였다. 증착된 박막은 UV-Vis (UV-Vis spectro photometer)를 통해 투과율을 측정하였다. 그리고 XRD(X-ray Diffraction Spectroscopy)를 통해 박막의 결정구조를 측정하였다. 본논문의 목적은 ITO 유리를 기판으로 이용하여 태양전지용 광흡수층으로 가장 좋은 증착 조건을 찾고자 한다.

2. CdS 박막 제작 실험방법

본 논문은 ITO 유리위에 CdS 박막을 증착하여 태양전지의 흡수층으로 사용하기 위해 좋은 제작조건을 찾기 위해 실험을 하였다. CdS 박막 제작순서로는 먼저 ITO 유리(기판)를 스퍼터 홀더에 맞춰 자른 후 아세톤, 에탄올, D.I water (초순수 증류수) 순으로 세척 후 N₂ gas gun으로 건조를 시켜준다. 건조 후 진공 상태의 챔버를 Vent하여 open한다. 홀더 지지대에 세척한 기판을 넣은 샘플 홀더를 연결 후 Rotary pump와 Roughing valve를 열어 1×10^{-2} [Torr] 이하가 될 때까지 진공 상태를 유지하고, Roughing Valve를 닫고 Fore-line valve와 Turbo pump를 켜서 Turbo pump가 27,000 rpm이 되면, main valve를 열어 고진공 상태를 만든다. 고진공이 1×10^{-6} [Torr]가 되면 공정압력을 0으로 고정시키고, MFC로 Ar 가스를 20 sccm을 흘려주면서, 공정압력 7.5×10^{-3} [Torr]를 맞춰준다. 샘플 홀더를 회전 시켜주는데 이 때 회전 속도는 10 [rpm]을 맞춰주어 회전시키면서 다음 공정을 진행한다. RF power와 증착시간을 변화시키면서 플라즈마 생성 후에 pre-sputtering을 진행 한다. pre-sputtering 이후 셔터를 열어 sputtering을 진행하여 소자를 제작하였다. 마지막으로 열처리(annealing)는 200°C에서 10분을 하였다.

3 결과고찰

ITO 유리에 n-Type CdS 박막을 증착할 때

RF power를 50,100,150W로 각각 변화를 주고 또한 증착시간을 10,15,20분씩 변화를 주어 시료를 제작하였다. 그림 1은 RF power를 변화시키고 증착시간을 10분 하였을 때 단면사진을 나타냈다. 50W 일 때 64Å, 100W는 406Å, 150W는 889Å로 측정되어 RF power가 증가할수록 두께가 증가되는 것을 알 수가 있었다. 즉 RF power가 증가할수록 타겟으로부터 증착되는 CdS 입자수가 RF power에 비례하기 때문에 증착된 입자의 에너지가 증가되어 이로 인해 입자들이 기판표면에서의 이동도가 커지므로 박막의 두께가 증가되는 것을 알 수가 있었다.

그림 2는 RF power를 변화시켰고, 증착시간은 그림(a)는 15분, 그림(b)는 20분을 변화시켰을 때 투과율을 측정하는 것이다. 파장이 320nm에서 RF power가 50W일 때 투과율이 40%로 가장 높은 것은 두께와 연관이 있다. 즉 두께가 증가하면 투과율은 감소된다. 500nm 이상의 파장영역에서는 박막 두께에 의한 간섭현상으로 인해 파형의 거동을 보이고 있다[11].

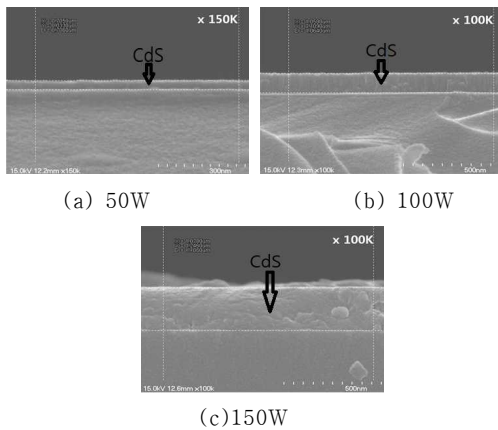
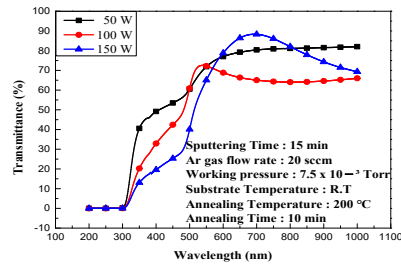


그림 1. RF power 변화에 의한 CdS 박막 두께 변화

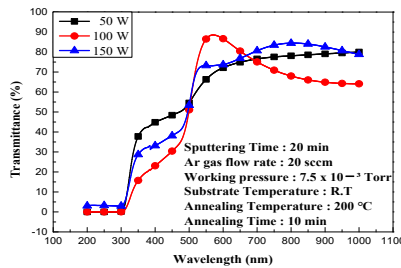
Fig. 1. Variation of CdS thin film thickness by RF power variation

또한 RF power가 증가될수록 흡수단이 장파장 쪽으로 이동함을 알 수가 있다. 300nm에서

RF power가 증가될수록 두께가 증가되고 입자 크기가 커져 박막의 밀도가 증가되므로 투과율이 감소되었고 550~850nm 파장영역에서는 RF power가 100W, 150W일 때 투과율이 70% 이상으로 관찰되었다. 또한 RF power가 150W일 때 오히려 광투과율이 큰 것은 고에너지의 입자들이 성장 중인 박막표면에 충돌하여 박막표면의 거칠기가 증가하여 투과율이 증가된 것으로 예측된다[11]. 그리고 증착시간을 15분에서 20분으로 변화시켰을 때 투과율이 증가된 것으로 관찰되었다.



(a) 15min



(b) 20min

그림 2. RF power 변화에 따른 투과율

Fig. 2. Transmissivity with RF power variation

그림 3은 광투과율로부터 밴드갭을 실험적으로 구해진 것을 나타냈다. 박막 표면에서의 반사율을 무시한 경우, 흡수계수와 투과율 사이에는 식(1)처럼 성립된다.

$$\alpha = -\frac{1}{d} \ln\left(\frac{1}{T}\right) \quad (1)$$

α : 흡수계수, T : 광투과율, d : 박막두께

가전자대역과 전도대역이 parabolic한 상태밀도를 갖는 직접전이형 반도체인 경우 광자에너지에 따른 흡수계수는 식 (2)로 표현된다.

$$\alpha = A \frac{(h\nu - E_g)^2}{h\nu} \quad (2)$$

A: 상수, $h\nu$: 광자에너지, E_g : 밴드갭

식(2)를 이용하여 $(\alpha \cdot h\nu)^2 - h\nu$ plot의 선형적인 부분에서 광자에너지 축으로 외삽하여 그 절편으로부터 에너지 밴드갭을 구할 수 있다. 이 그래프로부터 계산된 것을 그림 3에 나타냈다.

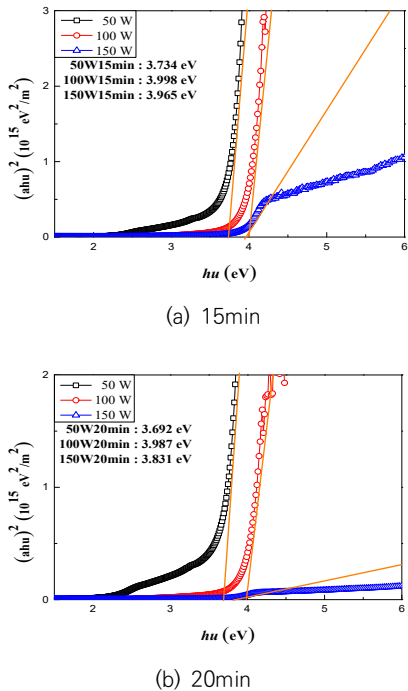


그림 3. RF power 변화에 따른 밴드갭
Fig. 3. Bandgap with RF power variation

밴드갭은 RF power가 100W까지 증가하고 150W일때는 감소하였다. RF power가 증가할수록 밴드갭이 증가하며, 높은 파워에서 밴드갭의 증가폭이 둔화되었다. 또한 RF power를 고정하고 증착시간을 15분, 20분을 하였을 때, 20분에서 밴드갭이 감소하는 것으로 측정되었다. 즉 전자-전자 산란과 전자-불순물 산란이 에너

지밴드 갭을 줄이는 역할을 하기 때문이다[12]. 증착시간이 증가할수록 Cd가 많이 증착되므로 산란으로 인해 에너지갭이 감소되는 것으로 생각된다.

그림4는 증착된 CdS 박막을 XRD로 측정된 것이다. RF power와 증착시간의 변화에 관계없이 $2\theta=26.44$ 에서의 회절 피크를 관찰할 수가 있었다. 그러나 RF power와 증착시간이 증가할수록 (002)면으로 우선방위가 증가함을 확인할 수가 있었다. 즉 RF power와 증착시간이 증가할수록 소스로 부터 증발된 원자들의 운동에너지가 증가하여 기판에서 안정한 c축 방향으로의 확산이 충분히 이뤄지기 때문인 것으로 관측된다. 그러므로 진공 증착된 박막은 c축 방향으로의 우선방위를 갖는 wurtzite 구조로 성장되며 RF power가 증가될수록 우선방위가 증가됨을 알 수가 있었다. 그리고 증착시간을 증가시키면 우선방위가 증가되고 CdS(103)면이 감소되는 것을 확인하였다.

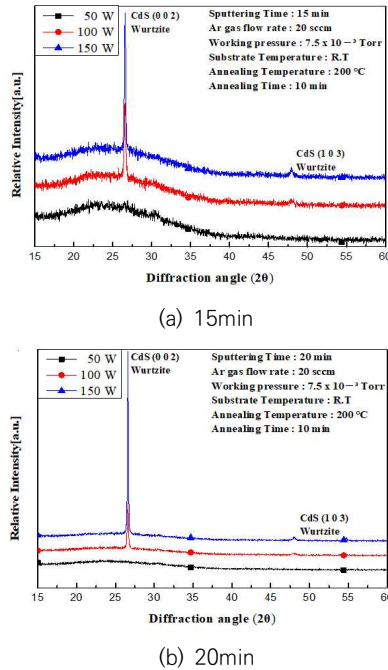


그림 4. RF power 변화에 따른 XRD
Fig. 4. XRD with RF power variation

XRD 스펙트럼을 통해 반치폭(Full Width at Half Maximum, FWHM)을 측정하고, 이에 입자 크기를 식 (3)을 통해 구하였다.

$$t = \frac{0.9\lambda}{B \cos\theta_B} \quad (3)$$

λ = X-선의 파장, B= 반치폭
 θ_B = 최대피크치에서의 회절각

그림 5에 측정된 반치폭(FWHM) 및 입자 크기를 나타냈다. 그림 5(a)에서 100W,15분일 때 0.215로 계산되었고 20분 일때 0.161로 감소하였다. 150W,15분은 0.158로 계산되었고 20분 일때는 0.134이다. 즉 증착시간이 증가할수록 반치폭은 감소되는 것을 알 수가 있었다. 그림 5(b)에서 반치폭과 반대로 RF power를 일정하게 하고 증착시간을 증가하면 입자 크기는 증가되는 것으로 측정되었다.

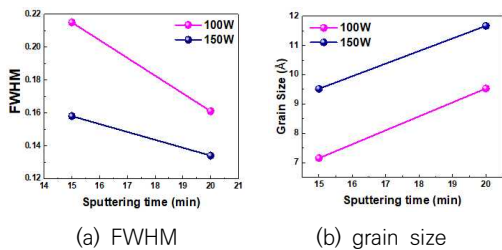


그림 5. 반치폭과 입자크기
 Fig. 5. FWHM and grain size

4. 결론

본 논문은 ITO 유리 기판을 이용하여 태양전지를 제작하기 위해 선행조건으로 광흡수층으로 CdS 박막을 증착할 때 최적의 제작조건을 찾기 위한 실험을 하였다. 실험에 사용된 장비는 multiplex deposition sputter system이고 ITO 유리에 CdS 박막을 증착하였다.

RF power와 증착시간을 증가할수록 두께가 증가되는 것을 알 수가 있었다. 광투과율 측정에

서는 RF power가 증가될수록 두께가 증가되어 투과율이 감소되었고 550~850nm 파장영역에서는 투과율이 70% 이상으로 관찰되었다. RF power를 고정하고 증착시간을 증가하면 밴드갭이 감소되었고 또한 RF power가 증가하면 밴드갭도 증가하였다. XRD 분석에서 RF power와 증착시간의 변화에 관계없이 $2\theta=26.44$ 에서의 회절 피크를 관찰할 수가 있었다. 그러나 RF power와 증착시간이 증가할수록 (002)면으로 우선방위가 증가함을 확인 할 수가 있었다. 반치폭은 증착시간이 증가하면 감소되는 것을 알 수가 있었다. 그리고 RF power를 일정하게 하고 증착시간을 증가하면 입자크기는 증가되는 것으로 측정되었다.

위 결과에서 본 논문에서의 실험조건으로 CdS 박막을 제작하면 태양전지의 광흡수층으로 충분히 이용될 수 있다고 사료된다.

REFERENCES

- [1] E.S.Cha, K.C.Park, B.T.Ahn. "Stability Improvement of CdTe Solar Cells using ZnTe:Na Back Contact," Current Photo voltaic Research Vol.3, No.1, pp.10~15, 2015
- [2] K.H.Kim, "Study of Light-induced Degradation in Thin Film Silicon Solar Cells: Hydrogenated Amorphous Silicon Solar Cell and Nano-quantum Dot Silicon Thin Film Solar Cell", Journal of the Korean Solar Energy Society Vol. 39, No. 1, pp.1~8, 2019
- [3] B.E.McCandless, S.S.Hegedus, "Influence of CdS window layers on thin film CdS/CdTe solar cell performance", Proc.22th IEEE Photovoltaic Specialists Conferences, p.967,1991
- [4] T.L.Chu,S.S.Chu, C.Ferekides, C.Q.Wu, J.Britt,C.Wang, "High efficiency CdS/ CdTe solar cell from solution growth CdS films", Proc.22th IEEE Photovoltaic Specialists Conferences, p.952,1991
- [5] H.T.Tung, D.H. Phuc, "The Optimized

- Thickness of Silver Doping on CdS/ CdSe for Quantum Dot-Sensitized Solar Cell", International Journal of Photo energy, Vol.20, No.19, pp.1~7, 2019
- [6] M. S. Ilangoa, S. K. Ramasesha, "Patterning of nanopillars-based CdS/ CdTe thin films for photonic applications", SURFACE ENGINEERING, Vol. 34, No. 12, pp. 907-914, 2018
- [7] C.C Lin , Y.J. Chuang , W.H. Sun, " Ultrathin singlecrystalline silicon solar cells for mechanically flexible and optimal surface morphology designs", Microelectron Eng. Vol.145, pp.128-132, 2015
- [8] N. E. Gorji, "Oxygen incorporation into CdS/CdTe thin film solar cells", Opt Quant Electron Vol.47, pp.2445-2453 2015
- [9] N.E. Gorji, "Electrical and optical characterization of R.F. sputtered CdTe thin films. IEEE Trans. Device Mater. Reliab. Vol.14, No.4, pp. 983-988, 2014
- [10] D.H.Lee, J.C.Park, "A Study on CdS Deposition using Sputtering", The Journal of Korea Institute of Infor mation & Electronic Communication Technology, Vol.13 No.4 ,pp.293~297, 2020
- [11] S.M.kim. C.W.Jeon, "Influence of CdS Post-deposition Treatment on CIGS Solar Cells", New&Renewable Energy 2016. Vol.12, No.1, pp.26~30, 2016
- [12] J.C.Park, S.N.Chu, "A Study on the Electrical and Optical Properties of CdS THin Film by Annealing for Solar Cell", Journal of the Korean Institute of Electrical and Electronic Materinal Engineers, Vol.22, No.11. p.999~1003, 2009

저자약력

이 달 호(Dal-Ho Lee)**[정회원]**

- 1982년 서울대학교
- 제어계측공학과 공학사
- 1985년 서울대학교
- 제어계측공학과 공학석사
- 1992년 서울대학교
- 제어계측공학과 공학박사
- 1992년~현재 가천대학교
- 전자공학과 교수

〈관심분야〉 시스템 식별, 신재생에너지

박 정 철(Jung-Chuel Park)**[정회원]**

- 1983년 명지대학교
- 전자공학과 공학사
- 1992년 명지대학교
- 전자공학과 공학석사
- 2000년 명지대학교
- 전자공학과 공학박사
- 2007년 ~현재 가천대학교
- 전자공학과 교수

〈관심분야〉 신재생에너지