

## 열처리시간 변화에 의한 CdS 박막 특성에 관한연구

정재필\*, 박정철\*\*

## A Study on the Characteristics of CdS Thin Film by Annealing Time Change

Jae-Pil Chung\*, Jung-cheul Park\*\*

**요약** 본 논문은 multiplex deposition sputter system을 사용하였고 ITO 유리기판 위에 CdS 박막을 증착하여 투과율을 향상시키고 제작비용을 절감하는데 목적을 두었다. CdS 박막을 제작할 때 열처리시간을 변화시켜 태양전지를 제작할 때 우수한 조건을 찾고자 하였다. 열처리 시간 변화에 따른 두께와 면 저항은 큰 차이가 없는 것으로 관찰되었다. 비저항은 최소값 6.68에서 최대값 6.98로 측정되었다. 열처리 시간이 20분 이상이었을 때 투과율은 75% 이상으로 측정되었다. 열처리시간이 10분일 때 밴드갭은 3.665 eV이고 20분 이상은 3.713 eV로 똑같은 결과로 측정되었다. XRD를 분석한 결과 CdS의 구조는 hexagonal로 나왔으며 다른 불순물이 없이 CdS 박막 만 증착되었다. 반치폭 (FWHM)을 계산한 결과는 열처리시간을 20분으로 하였을 때 0.142로 최대값으로 측정되었고 40분일 때 0.133으로 최소값으로 측정되어 열처리 시간을 변화 주었을 때 반치폭은 큰 차이가 없었다. 입자 크기를 측정하는 것으로는 열처리시간을 40분으로 하였을 때 11.65 Å로 최대값이고 20분일 때 10.93 Å로 최소값으로 측정되었다.

**Abstract** This paper uses a multiplex deposition sputter system and aims to improve transmittance and reduce production costs by depositing a CdS thin film on an ITO glass substrate. When manufacturing CdS thin films, we wanted to find excellent conditions when manufacturing solar cells by changing heat treatment time. It was observed that thickness and sheet resistance were not significantly different depending on heat treatment time changes. The specific resistance was measured from a minimum of 6.68 to a maximum of 6.98. When the heat treatment time was more than 20 minutes, the transmittance was measured to be more than 75%. When the heat treatment time was 10 minutes, the bandgap was 3.665 eV and more than 20 minutes was 3.713 eV, which was measured as the same result. The XRD analysis showed that the structure of CdS was hexagonal and only CdS thin films were deposited without any other impurities. The result of calculating the FWHM was a maximum of 0.142 when the heat treatment time was 20 minutes, and a minimum of 0.133 when the heat treatment time was 40 minutes, so there was no significant difference in the FWHM when the heat treatment time was changed. The particle size was measured at 11.65 Å when the heat treatment time was 40 minutes, and at 10.93 Å when the heat treatment time was 20 minutes.

**Key Words** : CdS thin film, ITO glass, multiplex deposition sputter system, solar cells, transmittance

## 1. 서론

세계가 화석연료의 감소 및 심각한 대기오염으로 인하여 외면하고 있는 실정이며 태양에너지가

유일한 해결책으로 여겨지고 있다. 현재 태양전지의 개발목표는 저가, 고효율의 태양전지 제조를 통하여 기존 전력과의 가격 경쟁력을 가지는

\*\*\* Department of Electronic Engineering, Gachon University

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

Received July 28, 2021

Revised August 02, 2021

Accepted August 24, 2021

것이다[1]. 박막형 태양전지는 다양한 방법으로 제조되고 있으며, 실리콘, 금속 혹은 유리기판 위에 비정질 혹은 다결정, 단결정 형태로 제작할 수 있다. 현재는 CIGS, CdTe, Si계열을 사용하여 태양전지를 제작하고 있다[2]. 여러 재료 중에 2~6족 화합물 반도체는 대부분 직접 밴드 구조이고 광흡수 계수가 크기 때문에 광흡수층으로 사용되고, 박막으로 제작할 수 있으며 제작공정은 여러 방법이 존재하여 다른 재료들 보다 간단한 방법으로 제조가 가능하다[3]. 고효율 태양전지를 제작하는데 있어 중요한 영향을 미치는 요소는 접합 특성이고 또한 버퍼층의 종류에 많이 영향을 받는다. 본 논문에서는 CdTe 태양전지에 버퍼층으로 사용되는 CdS 박막의 최적화를 통해 CdTe 태양전지 효율을 개선하고자 한다. CdS는 밴드갭이 약 2.4 eV이고 직접밴드형 n형 반도체이다[4,5]. CdS는 비저항이 낮고 광흡수는 가시광선 영역에서 높은 투과율을 나타낸다[6,7]. 스퍼터링을 이용한 CdS 박막 증착의 경우, 플렉시블 기판에 적용 가능하며 원하는 목표치에 도달하기 용이하다[8]. 현재 사용되는 태양전지용 CdS의 두께는 2000 Å 정도이며 광투과율은 가시광선영역에서 평균 70% 이상의 광투과율을 가져야 한다. 현재 CdTe/CdS 태양전지를 제작할 때 다결정 및 단결정 실리콘 기판을 사용하고 있다. 참고문헌[10]은 MDS (multiplex deposition sputter system)을 사용하여 ITO 유리 기판위에 CdS박막을 제작할 때 RF power를 변화주면서 제작하였다[9,10]. 본 논문은 CdS박막 제작 시 열처리시간을 변화주어서 시편을 제작하였다. 열처리 시간변화에 따라 CdS박막의 결정구조와 두께 및 면저항의 차이점을 알고자 10분, 20분, 40분, 60분으로 시간변화를 주어 시편을 제작하였다. 제작된 CdS박막은 UV-Vis spectrophotometer를 통해 광투과율을 측정하고 4-point-probe 방식을 이용하여 면저항을 측정하였다. 그리고 CdS박막 결정구조는 XRD(X-ray Diffraction Spectroscopy)를 이용하여 관찰하였고, SEM으로 박막 형성 및 두께를 측정하여 태양전지용 버퍼층으로 우수한 증착 조건을 찾고자 한다.

## 2. 실험방법

본 실험에서는 MDS장비를 이용하였고, 타겟은 4 inch CdS (순도 99.6%)를 사용하였다. CdS박막 제작순서로는 ITO 유리기판을 아세톤, 에탄올, DI water 순서로 세척하고 건조한 후, 진공상태의 챔버를  $1 \times 10^{-2}$  [Torr] 이하가 될 때까지 진공 상태를 유지하고,  $1 \times 10^{-6}$  [Torr]가 되면 공정압력을 0로 세팅하고, MFC로 Ar 가스를 20 sccm을 흘려주면서, 공정압력  $7.5 \times 10^{-3}$  [Torr]를 맞춰준다. 이때, 샘플 홀더를 10 [rpm]로 회전시키며 박막을 제작하였다[8,9]. RF power를 150 W로 유지시키고 기판온도는 25℃, 스퍼터링 시간은 20분, 열처리 온도는 200℃ 열처리시간은 10, 20, 40, 60분으로 변화시키면서 박막을 제작하였다.

## 3. 결과 및 고찰

열처리 시간 조건 변화를 줘서 CdS박막 증착하였을 때, 변화에 따른 비저항을 알아보기 위해 면저항 및 두께를 측정하였다. 측정값은 표 1에 나타내었다. 열처리시간이 증가할수록 두께는 큰 차이가 없었으며 면저항은 40분까지 증가하다가 그 이후로는 감소되었다. 결론적으로 열처리 시간 변화에 따른 두께와 면저항은 큰 차이가 없는 것으로 관찰되었다. 그림 1은 열처리 시간을 10분, 20분, 40분, 60분으로 각각 변화주어서 제작된 시편의 단면사진을 나타냈다.

표 1. 열처리 시간변화에 따른 두께 및 면저항  
Table 1. Thickness and sheet resistance of annealing time variation.

Annealing Time [min]	Thickness [Å]	Sheet resistance [ $\Omega/\square$ ]
10	2080	325
20	2014	332
40	2074	338
60	2099	328

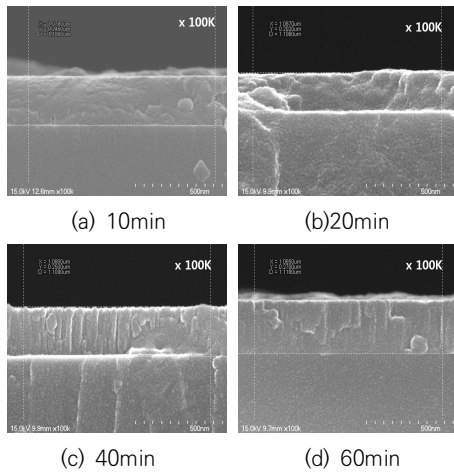


그림 1. 열처리 시간변화에 따른 SEM  
Fig. 1 SEM of annealing time variation

표 2는 열처리 시간 변화에 따른 비저항을 나타내며 비저항 값은 10분에서 20분 사이는 감소하고, 20분 초과 시에는 비저항값이 증가하는 것으로 나타났다. 그러나 최소값 6.68에서 최대값 6.98로 측정되어 큰 변화가 없는 것으로 관찰되었다.

표 2. 열처리 시간변화에 따른 비저항  
Table 2. Resistivity of annealing time variation

Annealing time (min)	Resistivity ( $\Omega \cdot \text{cm} \times 10^{-3}$ )
10	6.73
20	6.68
40	6.98
60	6.94

그림 2는 투과율을 측정된 것을 나타낸 것이다. 열처리 시간 10분과 나머지 박막을 비교했을 때 550 nm 부근의 피크 값 차이를 제외하면 유사한 투과율을 확인 할 수 있다. 열처리 시간이 20, 40, 60분의 투과율은 75% 이상으로 측정되었고 거의 동일한 것을 확인했으며, 열처리 시간이 20분 이상하였을 때 투과율에 큰 영향을 주지 않는 것으로 확인되었다. 이 결과에 의해 두께가 큰 변화가 없다는 것을 예측할 수가 있다.

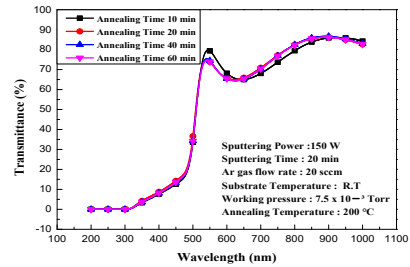


그림 2. 열처리 시간변화에 따른 투과율  
Fig. 2. Transmissivity of annealing time variation

박막 표면에서의 반사율을 무시한 경우, 흡수계수와 광투과율 사이에는 식(1)과 같다.

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

$\alpha$  : 흡수계수,  $T$  : 광투과율,  $d$  : 박막두께

식(1)을 가전자대역과 전도대역이 parabolic한 상태밀도를 갖는 직접밴드형 반도체에서 광자에너지에 따른 흡수계수는 식(2)로 나타낼 수 있다[10].

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

$h\nu$  : 광자에너지,  $E_g$  : 밴드갭,  $A$  : 상수

식(2)를 이용하여  $(\alpha \cdot h\nu)^2 - h\nu$  plot의 선형적인 부분에서 광자에너지 축으로 외삽하여 그 절편으로부터 밴드갭을 구할 수 있다. 이 그래프로부터 계산된 것을 그림 3에 나타냈다. 열처리시간이 10분일 때, 3.665 eV이고 20분 이상은 3.713 eV로 똑같은 결과로 나타났다.

그림 4는 CdS박막 결정 구조를 열처리 시간을 10분, 20분, 40분, 60분으로 하였을 때, XRD 분석 결과를 나타낸 것이다. 증착된 CdS 박막의 구조는 hexagonal로 측정되었으며, 불순물 없이 CdS 만 증착된 것을 확인되었다. 열처리 시간 변화에 관계없이  $2\theta = 26.44$ 에서의 회절 피크가 동일하게 측정되었다. 열처리 시간변화에 관계없이 소스로 부터 증발된 원자들의 운

동에너지가 증가하여 기판에서 c축 방향으로의 확산이 충분히 이뤄진 것으로 관측된다. 그러므로 증착된 CdS박막은 c축 방향으로의 우선방위를 갖는 hexagonal 구조로 성장되어 우선방위가 증가된 것을 알 수가 있었다.

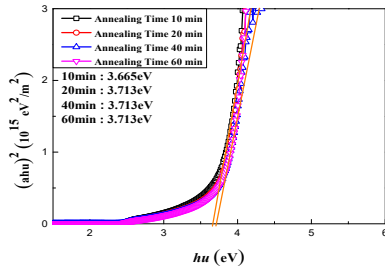


그림 3. 열처리 시간변화에 따른 밴드갭  
Fig. 3. Bandgap of annealing time variation

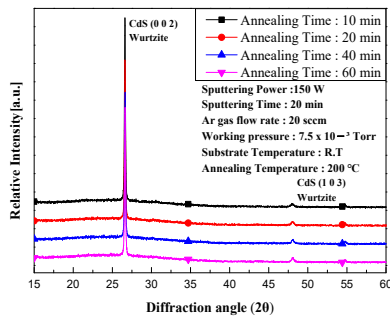


그림 4. 열처리 시간변화에 따른 XRD  
Fig. 4. XRD of annealing time variation

XRD 스펙트럼을 통해 반치폭(Full Width at Half Maximum, FWHM)을 측정하였고, 입자 크기는 식(3)을 통해 구하였다.

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

B ; 반치폭,  $\lambda$  ; X-선의 파장  
 $\theta_B$  ; 최대 피크치에서의 회절각

그림 5는 측정된 반치폭(FWHM)을 나타냈다. 열처리시간을 20분으로 하였을 때 0.142로 최대

값으로 측정되었고 40분일 때 0.133으로 최소값으로 측정되었다. 즉 열처리시간의 변화 주었을 때 반치폭은 큰 차이가 없었다.

그림 6은 입자크기를 측정한 것으로 열처리시간을 40분 하였을 때 11.65 Å으로 최대값이고, 20분일 때 10.93 Å으로 최소값으로 측정되었다. 결론적으로 열처리시간을 변화시켰을 때 입자 크기는 큰 변화가 없는 것으로 관찰되었다.

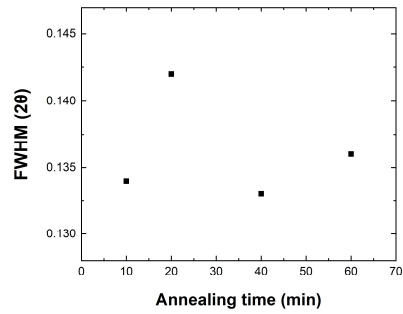


그림 5. 열처리 시간변화에 따른 FWHM  
Fig. 5. FWHM of annealing time variation.

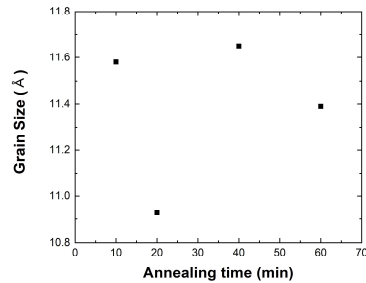
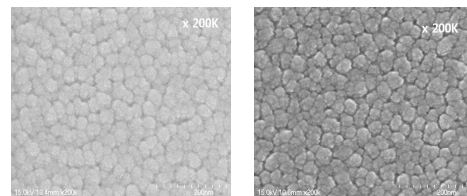


그림 6. 열처리 시간변화에 따른 입자 크기  
Fig. 6. Grain size of annealing time variation.



(a) 10min (b) 20min

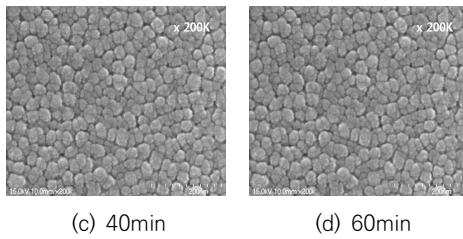


그림 7. 열처리 시간변화에 따른 SEM

Fig. 7. SEM of annealing time variation.

#### 4. 결론

본 논문은 CdS 태양전지 제작을 위해 multiplex deposition sputter system을 사용하였고 투과율을 향상시키고 제작비용을 절감하기 위해 ITO 유리기판을 사용하여 CdS박막을 제작하였다. CdS 박막을 제작할 때 열처리 시간을 변화시켜 태양전지를 제작할 때 우수한 조건을 찾고자 하였다.

열처리 시간 변화에 따른 두께와 면저항은 큰 차이가 없는 것으로 관찰되었다. 비저항은 최소값 6.68에서 최대값 6.98로 측정되어 큰 변화가 없는 것으로 관찰되었다. 열처리 시간이 20분 이상하였을 때 투과율은 75% 이상으로 측정되었다. 열처리 시간이 20분 이상하였을 때 투과율에 큰 영향을 주지 않는 걸 확인했다. 열처리시간이 10분 일 때 밴드갭은 3.665 eV이고 20분 이상은 3.713 eV로 똑같은 결과로 측정되었다. XRD를 분석한 결과 CdS의 구조는 hexagonal로 나왔으며 다른 불순물이 없이 CdS박막 만 증착되었다. 반치폭 (FWHM)을 계산한 결과는 열처리시간을 20분하였을 때 0.142로 최대값으로 측정되었고 40분일 때 0.133으로 최소값으로 측정되어 열처리 시간을 변화 주었을 때 반치폭은 큰 차이가 없었다. 입자 크기를 측정할 것으로는 열처리시간을 40분하였을 때 11.65 Å으로 최대값이고 20분일 때 10.93 Å으로 최소값으로 측정되었다. 결론적으로 열처리 시간을 변화시켰을 때 입자 크기는 큰 변화가 없는 것으로 관찰되었

다. 위 결론에서 CdS박막 제조시 열처리시간은 20분 이상 하는 것이 입자크기가 평균적으로 균일하고 투과율이 우수하게 측정되어서 가장 좋은 조건으로 관찰되었다.

#### REFERENCES

- [1] Z. Fang, X. C. Wang, H. C. Wu, C. Z. Zhao, "Achievements and Challenges of CdS/CdTe Solar Cells", *International Journal of Photoenergy*, Vol. 2011, Article ID 297350, pp.1~7, 2011
- [2] 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
- [3] 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
- [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*, pp.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. Ilango, 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] B. E. McCandless, S. S. Hegedus, "Influence of CdS window layers on thin film CdS/CdTe solar cell performance", *Proc.22th IEEE Photovoltaic Specialist Conferences*, pp.972~981, 1999
- [9] D. H. Lee, J. C. Park, "A Study on CdS Deposition using Sputtering", *The Journal of Korea Institute of Information & Electronic*

Communication Technology, Vol. 13, No. 4,  
pp.293~297, 2020

- [10] D. H. Lee, J. C. Park, "A Study on the Characteristics of CdS Thin Film by RF Power Variation", The Journal of Korea Institute of Information & Electronic Communication Technology, Vol. 14, No. 2, pp.122~127, 2021

---

## 저자약력

---

### 정재필 (Jae-Pil Chung)

[중신회원]



- 1985년 단국대학교 전자공학과 공학사
- 1989년 단국대학교 대학원 전자공학과 공학석사
- 2000년 항공대학교 대학원 통신정보공학과 공학박사
- 1994년 ~현재 가천대학교 전자공학과 교수

〈관심분야〉 신호처리

### 박정철 (Jung-Chuel Park)

[정회원]



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

〈관심분야〉 신재생에너지