

CMD 방법으로 제조한 CdS 박막의 특성

Properties of CdS Thin Films Prepared by CMD Method

정길룡* 한국과학기술원 박사과정
임호빈 한국과학기술원 교수

G. Y. Chung* KAIST
H. B. Im KAIST

ABSTRACT

Cadmium sulfide thin films were deposited on glass substrate by Chemical Mist Deposition from solutions containing equimolar (0.1M) cadmium chloride and thiourea $[(NH_2)_2CS]$ at a mist velocity of 1.6m/sec. Substrate temperatures were ranged between 200°C and 400°C. The microstructure and semiconducting property of the films were investigated using SEM, X-ray diffraction, UV transmittance measurement and four point probe method. All the films have hexagonal structure and diffraction patterns indicate that the intensity of (112) and (101) reflections increase with increasing substrate temperature, whereas (002) reflection decrease for substrate temperatures between 250°C and 350°C. The films prepared at lower temperature have a significant number of pinholes due probably to entrapped gaseous reaction. Optical transmittance of the films deposited at 350°C was about 75%. Optical bandgap of the films were 2.43eV regardless of substrate temperature. The dark resistivity of the films decreased with increasing substrate temperature up to 300°C and increased with further increasing substrate temperature. The films were photosensitive and had dark-to-light resistivity ratios of about 10 at room temperature for a white-light photoexcitation intensity of 50mw/cm².

1. 서론

II-VI 족 화합물인 CdS는 상온에서 bandgap이 2.43eV 인 직접전이형 반도체로서 TCO/CdS/CdTe, ZnO/CdS/CuInSe₂ 이종접합 태양전지의 광투과층 물질로 많이 연구되어왔다.

CdS 박막은 vacuum evaporation[1], electro-deposition[2], screen printing/sintering[3], spray pyrolysis[4]등의 방법으로 제조할 수 있다. 이 중에서 spray pyrolysis 방법은 박막제조 장치의 간단함과 저가격으로 박막을 제조할 수 있는 장점이 있으며, photon. Inc.에서는 위의 방법으로 10.8% 효율의 SnO₂/CdS/CdTe 태양전지를 개발하였다[5]. 그러나 spray pyrolysis 방법으로 제조한 박막은 droplet의 크기가 균일하지 못해 pinhole이 존재하여 실제 태양전지에서는 상당한 두께를 가져야하고 이로인해 광투과도의 감소를 야기시킨다. 따라서 droplet의 크기를 균일하게 할 수 있는 새로운 용액분무 방법의 개발이 필요하다.

본 연구에서는 Cd와 S를 함유하고 있는 용액을 초음파 발전자를 이용, substrate위에 분무하여 박막을 제조하는 새로운 박막제조 방법인 Chemical Mist Deposition (CMD)법으로 1μm 이내의 CdS 박막을 제조하였다. CMD법의 박막제조 조건이 CdS 박막의 물성에 미치는 영향을 조사하여 TCO/CdS/CdTe 태양전지에 응용가능한 CdS 박막의 제조조건을 알아보고자 하였다.

2. 실험 방법

본 실험에 사용된 용액은 CdCl₂ 와 thiourea 를 용매

인 deionized water에 0.1M로 용해한 후 Cd(OH)₂ 침전물의 생성억제를 위해 소량의 HCl(0.6ml)을 첨가하여 만들었다. 기판으로 borosilicate glass (Corning 7059)를 사용하였으며, trichloethylene, acetone, methanol의 세척용매를 사용하여 각각 30분씩 세척하였다.

그림[1]은 본 연구에서 사용된 CMD장치의 전체적인 외관을 나타낸 것이다. 수용액 상태의 출발물질로부터 mist 생성을 위해 사용한 초음파 진동자는 일본 TDK사 제품으로 mist의 크기를 결정하는 인자인 초음파 주파수는 약 1.7MHz로 고정되어 있고, 이 주파수에서 용매가 들인 경우는 mist의 크기가 약 7-10 μm이다. mist 발생량은 초음파의 강도로 제어되고 본 실험에서는 약 1.5ml/min으로 고정하였다. mist를 기판까지 이동시키는 carrier gas는 N₂ gas(99.9%)를 사용하였고, mist injector와 기판 사이의 거리는 9cm로 고정시켰다. 기판온도는 200°C-400°C로 변화시켰으며, injector에서 mist 이동도는 1.6m/sec로 고정시켰다.

시편의 결정구조는 X-ray diffractometer를 이용하여 bulk CdS와 비교하였으며, 미세구조는 SEM(Scanning Electron Microscope)로 관측하였다. 광투과도는 UV-spectrometer를 이용하여 측정하였고, 시편의 전기적 특성을 측정하기 위해 ohmic contact으로 Indium-silver paint를 입히고 질소 분위기하의 200°C 로안에서 20분간 열처리하였다. 전기비저항은 4-point probe 방법과 electrometer를 이용하여 판저항을 구한다음 측정된 두께를 곱하여 구하였다. 광상태의 전기 비저항은 50mW/cm²의 light intensity를 갖는 tungsten lamp하에서 측정하였다.

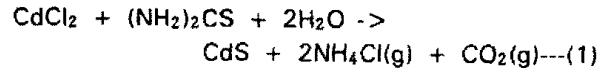
3. 결과 및 고찰

그림[2]은 mist이동속도가 1.6m/sec 일때 기판온도에 따른 박막의 x-ray diffraction pattern을 나타낸 것이다. 기판의 온도가 200°C 일때는 CdS의 결정 peak 과 반응염의 미분해 화합물의 결정 peak이 동시에 나타나서 2θ 값이 26° 일때 매우 큰 결정 peak이 나타난다. M.Krunk스등에 의해 이러한 미분해 화합물은 [Cd(SCN₂H₄)₂]Cl₂와 [Cd(SCN₂H₄)]Cl₂ 등임이 보고되었다[6]. 250°C 에서는 분해반응이 완전히 이루어졌고 CdS 박막층은 HCP 결정구조를 가지고 있고, (002) 면의 결정 peak이 크게 나타난다. 250°C 이상의 기판온도에서는 기판온도가 증가함에 따라 (002)면의 결정 peak은 감소하고, (101)면과 (112)면의 결정 peak이 증가한다.

기판온도에 따른 CdS박막층의 표면 미세구조를 그림[3]에 나타내었다. 기판온도가 200°C 인 경우는 반응염의 분해반응이 완전히 이루어지지 못해서 grain을 구분하기가 힘들고, 반응염 자체가 엉켜붙어 있는 현상을 볼 수 있다. 기판온도가 250°C 이상이 되면서 뚜렷한 grain boundary가 나타나고, grain의 크기는 기판의 온도가 증가되면서 같이 증가한다. 이러한 현상이 나타나는 이유는 기판의 온도가 증가되면서, 기판에 도달한 CdS adatom들의 mobility의 증가때문으로 사료된다. 400°C 의 기판온도에서의 미세구조는 powder 형태로 증착된 것을 볼 수 있다. 이것은 기판의 온도가 매우 높아 mist가 기판에 도달하기전에 반응염이 완전히 분해됨과 동시에 CdS vapor의 homogeneous 반응이 일어나면서 증착되었기

때문인것으로 생각된다.

그림[4]는 CdS 박막층의 파장변화에 따른 광투과도의 변화를 나타내었다. 박막층의 두께는 0.3μm-0.5μm 이었다. 기판온도가 350°C 까지 증가함에 따라 광투과도가 증가하다가 기판온도가 400°C 에서 다시 광투과도가 감소함을 볼 수 있다. 그림[5]는 250°C에서 증착한 CdS 박막내에 존재하는 pinhole를 나타낸 것이다. 저온의 기판온도에서 광투과도가 작은이유는 반응염의 미분해 화합물과 많은 수의 pinhole이 광산란원으로 작용하기 때문인것 같다. Mist의 화학 분해반응식은 David.S등에 의해 다음식으로 보고되었다[7].



기판온도가 낮은 경우에는 mist가 직접 기판에 도달해서 용매의 기화와 반응염의 분해반응이 일어남으로 박막층안에서 gas 반응이 일어나고, 이로인한 gas의 방출에 의해 pinhole이 생성되는 것으로 생각된다. 기판온도의 증가에 따른 광투과도의 증가는 grain크기의 증가와 pinhole수의 감소에 의한 광산란원의 감소때문이고, 400°C 에서 다시 광투과도가 감소하는 이유는 증착된 박막의 미세구조가 powder형태이기 때문인것으로 생각된다. 파장에 따른 광투과도의 변화로부터 박막의 Optical bandgap을 구하면 2.43eV로서, pure한 CdS의 값과 동일하게 나타난다.

그림[6]은 four point probe method 에 의해 측정된 CdS 박막층의 광상태와 암상태의 전기 비저항을 기판온도의 변화에 따라 나타내었다. 기판온도가 300°C 까지는 기판온도가 증가함에 따라 전기 비저항이 감소하고, 그 이상의 기판온도에서는 전기 비저항이 다시 증가한다. 모든 기판온도에서 CdS 박막은 photosensitivity를 나타내고, 광상태와 암상태의 전기 비저항의 비는 약 10 정도의 값을 나타냈다. Chen-ho Wu 등에 의하면 화학적 증착방법으로 제조한 CdS 박막의 전기 비저항은 전자의 mobility에 의해 결정되고, 높은 전하농도에도 불구하고 저항이 높은 이유는 grain boundary에 chemisorbed된 oxygen에 의한 에너지 장벽때문에 mobility가 매우 작기때문이다[8]. 광상태에서의 전기 비저항의 감소는 photoexitation에 의한 에너지 장벽의 감소에 의한 mobility의 증가때문인 것으로 사료된다.

4. 결론

CMD법으로 제조한 CdS박막은 다음과 같은 특성을 나타낸다.

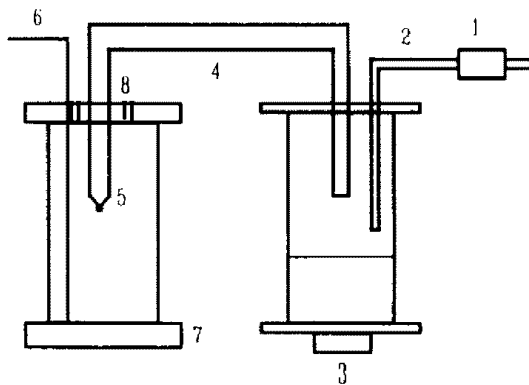
1. Mist 이동속도가 1.6m/sec 일때, 250°C 이상의 기판온도에서 균일한 CdS 박막층을 얻을 수 있었다. 기판온도가 증가함에 따라 결정면의 우선방위가 (002)면에서 (101), (112)면으로 이동하였다.
2. Mist 이동속도가 1.6m/sec 일때, 350°C 이하의 기판온도에서 grain의 크기는 온도가 증가함에 따라 증가하고, 400°C 에서는 박막이 powder형태로 증착되었다.

3. 광투과도는 박막의 미세구조와 pinhole의 존재에 의해 결정되고, 350°C의 기판온도에서 75%의 광투과도를 얻을 수 있었다. CdS 박막의 Optical bandgap은 2.43eV 이었다.

4. 박막의 전기 비저항은 300°C의 기판온도까지는 온도의 증가에 따라 감소하고, 그 이상의 온도에서는 전기 비저항이 다시 증가한다. 모든 박막은 photosensitivity를 나타내고, 광상태와 암상태의 전기비저항의 비는 약10 정도이다.

5. REFERENCE

1. A. Amith, J. Vac. Sci. Tech., 15(2) 352 (1978)
2. G.Fulop, M. Doty P. Meyers, J. Bertz and C.H. Liu, Appl. Phys. Lett., 40 327 (1982)
3. H.Uda et al, Jpn. J. Appl. Phys., 22(12) 1822 (1983)
4. Y. Y. Ma and R.H. Bube, J. Electrochem. Soc., 124(5) 1430 (1977)
5. John F. Jordon et al, Solar Cells, 23 107 (1988)
6. M. Krunks, E. Mellikov, Thin Solid Films, 145 105 (1986)
7. David S. Alvin and Subnash H. Risbud, Thin Solid Films, 147 203 (1987)
8. Chen-ho Wu and R. H. Bube, J. Appl. Phys., 45(2) 648 (1974)



- | | |
|------------------------|-------------------|
| 1. Flow Meter | 5. Mist Injection |
| 2. Carrier Gas Line | 6. Thermocouple |
| 3. Ultrasonic Vibrator | 7. Hot Plate |
| 4. In-line Pipe | 8. Out-line |

Fig.1. Schematic diagram of Chemical Mist Deposition Method for CdS films.

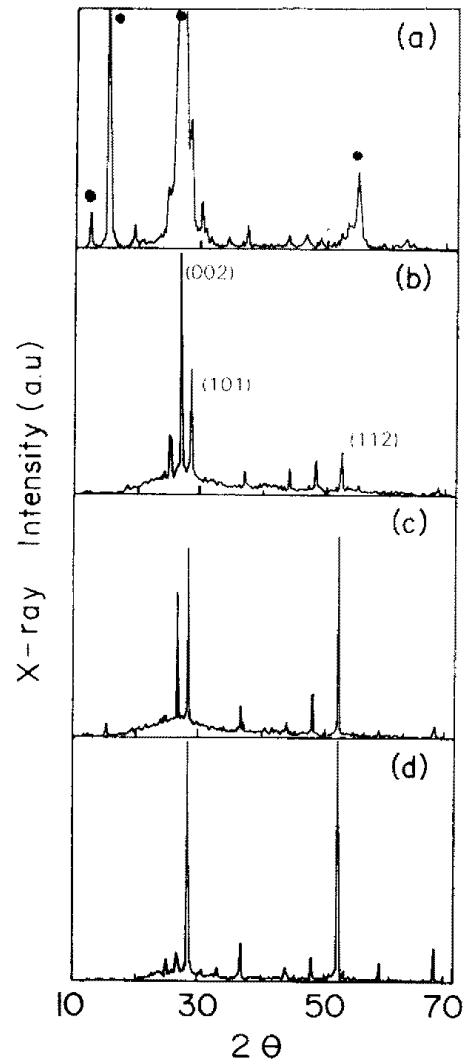


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of CdS films deposited at various substrate temperature.

- : unreacted complex compound
 (a) 200°C (b) 250°C (c) 300°C (d) 350°C

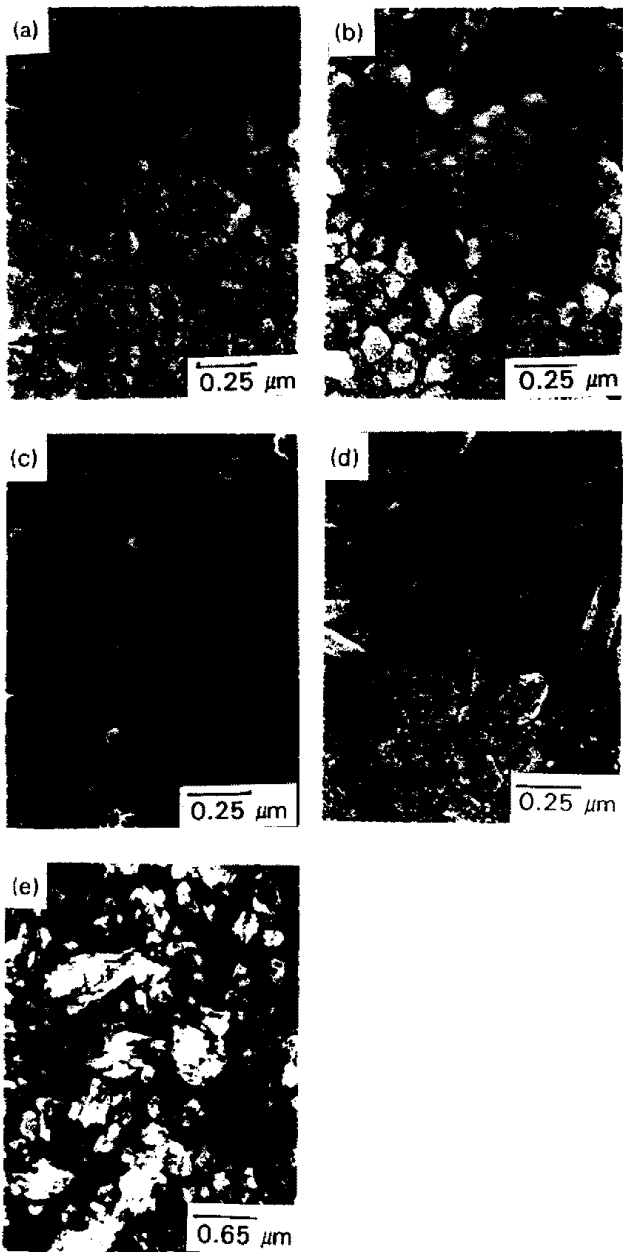


Fig. 3. SEM photographs of the CdS films deposited at various substrate temperature. (a) 200°C (b) 250°C (c) 300°C (d) 350°C (e) 400°C

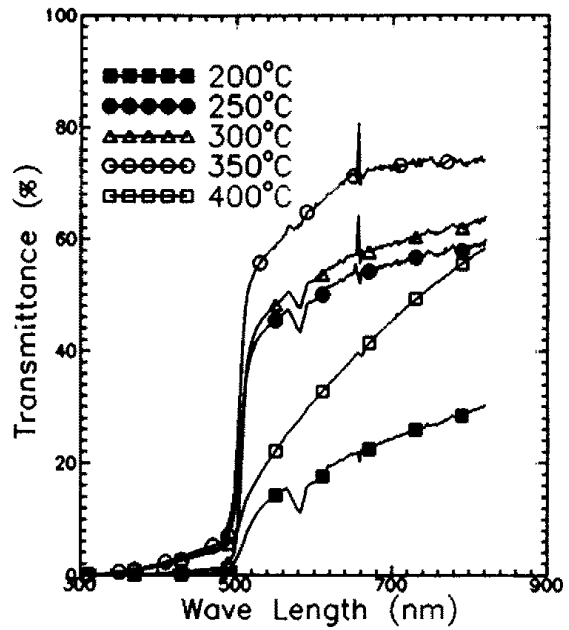


Fig. 4. The optical transmission spectra of CdS films at various substrate temperature.

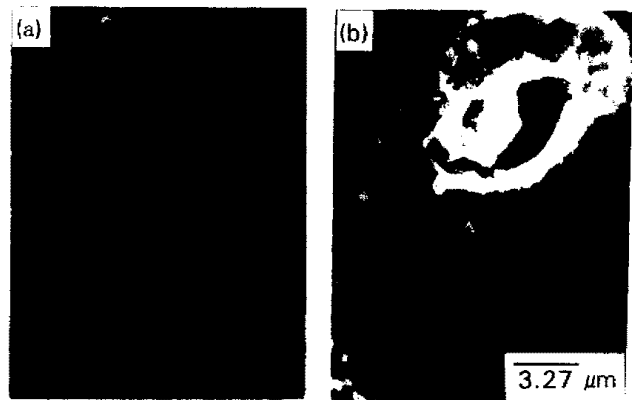


Fig. 5. Optical Microscopy and SEM photographs of the CdS film deposited at 250°C. (a) X 200 (b) X 3000

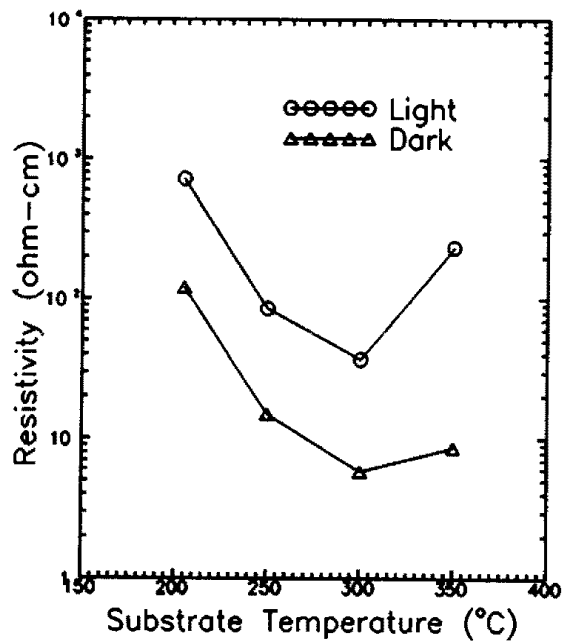


Fig. 6. Light and Dark electrical resistivity as a function of substrate temperature.