용액성장법을 이용한 태양전지용 CdS 박막의 제작 및 특성에 관한 연구

이호열*. 이재형*. 박용관*. 김정호*. 유영식**. 양계준***
* 성균관 대학교 . ** 여주전문대학 . *** 충주산업대학

The Study on Growth and Properties of CdS Thin Film by Chemical Bath Deposition

H.Y.Lee*. J.H.Lee*. Y.K.Park*. J.H.Kim*. Y.S.Yoo**. K.J.Yang***
* Sung Kyun Kwan Univ. . ** Yeo Joo Technical College . *** Chung-Ju National Univ.

Abstract - In this paper, CdS thin films, which were widely used window layer of the CdS/CdTe and the CdS/$CuInSe_2$ heterojunction solar cell, were grown by chemical bath deposition, and The properties were investigated in detail. Cadmium acetate and thiourea were used as cadmium and sulfur source, respectively. And Ammonium acetate was used as the buffer solution. Also Ammonia was used for controlling pH concentration. The reaction velocity was increased with increasing reaction temperature and decreasing pH concentration. The crystal structure of CdS films grown with various pH concentration had the hexagonal structure with (002) plane peak. In the range of pH 9~9.5, the intensity of the peak was highest, and as increasing pH concentration, decreased the intensity of the peak except pH12.

1. 서 론

태양전지를 구성함에 있어 광투과층으로 가장 널리 사용되는 물질은 가시광 영역에서의 높은 광투과율과 낮은 전기적인 저항을 가져야 하는데, CdS의 경우 에너지 밴드갭이 2.42eV정도로서 광흡수층에서 흡수되어지는 빛의 파장 영역을 통과시키고, 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)[5], 스퍼터링법(sputtering)[6], 전착법(electrodeposition)[7], 스프레이 열분해법(spray pyrolysis), 용액성장법(Chemical Bath Deposition)[1]~[4]등이 있는데, 이 중 용액성장법은 저가로서 경제성이 뛰어나고, 박막의 대면적화를 이룰 수 있으며, 광특성에 대한 제어가 용이하다.

용액성장법에서 박막의 특성에 영향을 미치는 제작조건으로는 Cadmium salt와 sulfur salt의 종류 및 농도, buffer의 농도, 용액내의 pH농도, 그리고 반응온도등이다. 이 중에서 용액내의 pH농도 변화에 따라 제작된 막의 특성은 그 특성이 크게 변화한다.

따라서, 본 연구에서는 용액성장법에 의해 태양전지의 광투과층으로 사용되는 CdS박막을 제작하고, 용액내의 pH농도에 따른 특성을 조사하였다.

2. 실 험

CdS 박막을 증착시킬 기판으로는 Slide glass와 ITO(Indium Tin Oxide)가 2000Å정도 입혀진 투명 전도성 유리를 세제액, 끓는물, DI water순으로 세척한 후 질소 gun으로 건조하여 사용하였다.

Cadnuim 및 sulfur source 로는 각각 cadmium acetate($Cd(Ac)_2$)와 thiourea($(NH_2)_2CS$)를 사용하였고, 용액내의 pH조절제로는 ammonia(NH_4OH)을 사용하였으며, 용액내의 급격한 반응에 의한 많은 침전물 생성을 억제하기 위한 buffer로서 ammonium acetate(NH_4Ac)를 사용하였다.

CdS 박막의 증착은 hot plate를 이용하여 용액의 온도를 75℃로 유지시키며 $Cd(Ac)_2$ 0.025M, NH_4OH, NH_4Ac 0.1M, Thiourea 0.025M 순으로 용액을 넣어 반응시켰다. Bath 내의 균일한 반응을 위해 magnetic bar로 계속 저어주었고, thiourea를 넣는 순간부터를 반응시간으로하여 15~60분 정도 반응시켜 2000~3000Å정도의 막을 증착하였다.

제작된 CdS박막의 결정 구조를 조사하기 위해 X선 회절 검사를 하였고, SEM과 EDS를 통하여 박막의 미세구조와 성분비의 변화를 관찰하였다. 또한 광투과층으로서 가장 중요한 특성은 비저항과 광투과도인데, 비저항은 In을 증착시켜 Ohmic contact를 이룬 후 three terminal method로 측정하였고, 파장에 따른 광투과도는 spectrophotometer를 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

용액성장법에 의한 CdS 박막의 제조는 기본적으로는 알칼리 수용액내에 카드뮴염, 황화물 및

착화제 반응을 기초로 하며, 다음과 같은 반응으로 추정되고 있다.

$$CdAc_2 \rightleftharpoons Cd^{2+} + 2Ac^- \quad (1)$$

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^- \qquad K_1 = 1.8\times10^{-5} \quad (2)$$

$$Cd^{2+} + 2OH^- \rightleftharpoons Cd(OH)_2(S) \qquad K_2 = 1.88\times10^{14} \quad (3)$$

$$Cd^{2+} + 4NH_3 \rightleftharpoons Cd(NH_3)_4^{2+} \qquad K_3 = 3.6\times10^{6} \quad (4)$$

$$(NH_2)_2CS + 2OH^- \rightleftharpoons S^{2-} + 2H_2O + H_2CN_2 \quad (5)$$

$$Cd^{2+} + S^{2-} \rightleftharpoons CdS(S) \qquad K_5 = 7.1\times10^{28} \quad (6)$$

CdS가 생성되는 조건은 용액내의 Cd와 S의 이온농도곱이 Cd와 S의 용해도곱(1.4×10^{-29} at room temperature)보다 큰 경우이다. 정량적으로 충분한 NH_3가 존재하는 경우 카드뮴염은 우선적으로 $Cd(NH_3)_4^{2+}$ 상태로 존재하며 반응(5)의 K 값은 상당히 작다. 또한 반응(3)에서 기판위에 형성된 흰색침전의 $Cd(OH)_2$는 박막의 질을 결정하는 매우 중요한 요소로서 여기에 thiourea를 넣으면 $Cd(OH)_2$의 촉매적인 표면 위에 thiourea가 분해되며 S^{2-}이온이 흡착되어 CdS가 생성되고 연속적으로 Cd^{2+}와 S^{2-} 이온이 붙어 CdS가 성장하게 된다.

CdS박막의 증착에 있어서 반응온도는 반응속도에 영향을 미치며, 반응온도가 높아질수록 반응속도는 빨라졌다. 반응온도 70℃~80℃에서의 박막특성은 큰 변화를 나타내지 않았지만, 그 이하 또는 그 이상일 때에는 막의 특성이 현저하게 떨어지는 것을 관찰할 수 있었다. 따라서 반응온도는 75℃로 고정한 후 pH농도를 9~12로 변화시켜 CdS막을 제작하고, 그 특성을 조사하였다.

pH9인 경우에는 반응시간 15분, pH10인 경우에는 30분, 그리고 pH11, pH12에서는 각각 50분, 60분정도 반응을 시켰을 때, 2000~3000Å정도 두께의 비교적 양질의 박막을 증착시킬 수 있었다.

그림1은 pH농도에 따른 CdS박막의 성장속도를 나타낸 것이다. pH농도가 증가할수록 S^-이온의 농도는 증가하지만 과잉의 NH_3가 용액내에 존재하고, NH_3는 위의 반응식(4)에서 알 수 있듯이 Cd화합물의 생성을 촉진시킨다. 따라서 pH농도가 높아짐에 따라 용액내의 Cd이온의 농도를 감소시켜 CdS의 생성을 억제시킨다.

그림2은 제조된 박막의 pH농도에 따른 X-Ray 회절검사의 결과를 나타낸 것이다. 그림에서 알 수 있듯이 pH농도와 관계없이 hexagonal구조의 (002)면에 대응되는 방향으로 우선방위를 가지며 성장하였다. 그러나 pH8과 pH11에서는 기판에 particle형태로 증착되어 결정을 제대로 이루지 못한 것으로 보인다. pH9일 때 (002)면의 intensity가 가장 높게 나타난 것으로 볼때 pH 9에서의 결정성이 가장 좋은 것으로 생각된다. 제작된 CdS박막의 EDS에 의한 성분분석결과 pH농도에 관계없이 S과잉이 관찰되며 pH9일 때의 Cd와 S성분비가 38 : 62 로 좋게 나타났다. pH농도별로 Cd:S의 비를 표1에 나타내었다.

Table. 1 The composition of CdS thin films deposited at various pH concentra- tion.

pH / atom	pH9 (atom%)	pH10 (atom%)	pH11 (atom%)	pH12 (atom%)
S	61.54	62.52	64.43	63.07
Cd	38.46	37.48	35.57	36.93

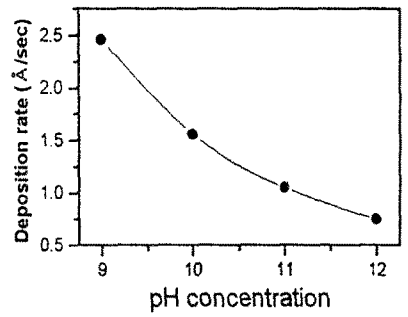

Fig. 1 The deposition rate of CdS film as pH concentration in solution

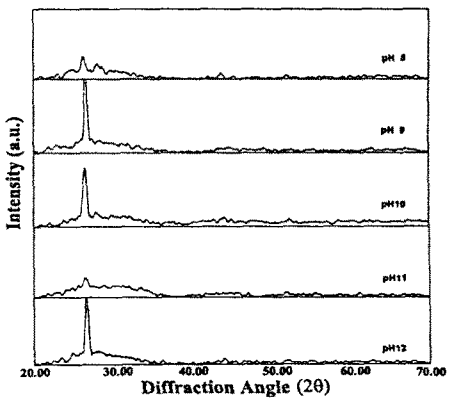

Fig. 2 X-Ray diffraction patterns of CdS films of various pH concentration in solution

그림3는 비저항의 변화를 나타내었다. 비저항값이 pH농도에 따라 매우 큰 변화를 보이고 있다. pH농도가 9일 때 비저항이 가장 낮게 나타났으며, pH11일 경우에 가장 높게 나타났다. Cd와 S의 비율은 비저항값에 큰 영향을 미친다. Cd의 양이 증가할수록 비저항값은 작아지며 Cd가 donor로서 작용하여 캐리어 농도를 증가시키는데서 그 원인을 찾을 수 있다. 표1에서 EDS의 분석결과 Cd의 양이 pH9일 경우 가장 많이 증가되었고, pH11인 경우에 가장 적게 나타났다. pH농도가 적을수록 $Cd(NH_3)_4$를 적게 생성하여 Cd의 양이 증가하는

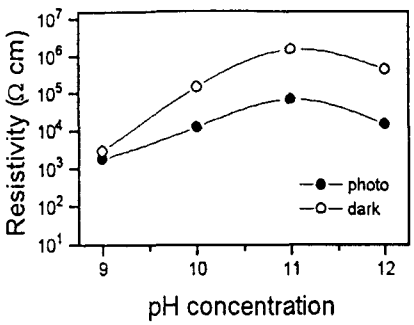

Fig. 3 The resistivity of CdS thin film as pH in solution

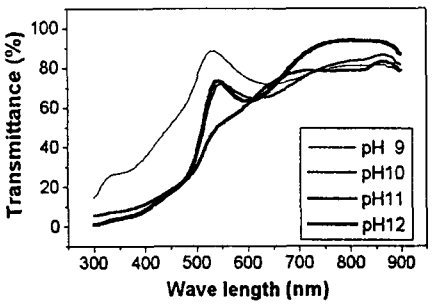

Fig. 4 The transmittance of CdS thin film deposited on ITO glass as pH in solution

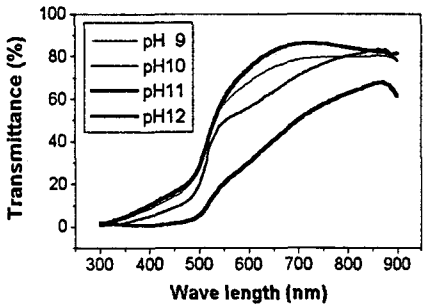

Fig. 5 The transmittance of CdS thin film deposited on slide glass as pH in solution

양이 pH9일 경우 가장 많이 증가되었고, pH11인 경우에 가장 적게 나타났다. pH농도가 적을수록 $Cd(NH_3)_4$를 적게 생성하여 Cd의 양이 증가하는 것으로 생각된다. pH12에서 비저항값은 오히려 급격한 하락을 보이는데 이것은 용액내에 반응속도가 매우 느려 CdS가 불투명한 침전물로 생성되기 전에 기판에 증착이 이루어졌기 때문으로 생각되어진다. 또한 빛을 주었을 때에는 비저항이 전체적으로 작아지는 것을 볼 수 있는데, 이러한 광특성 때문에 태양전지의 광투과층으로서의 역할을 할 수 있다.

그림4와 그림5에서는 각각 ITO glass와 Slide glass위에 증착하였을때의 광투과도를 나타내었다. Slide glass의 경우, pH9와 pH12에서 우수한 광투과도를 보였다. pH9, pH12에서의 광투과도는 80% 이상이었으나 pH11에서는 60%에도 미치지 못하였다. ITO glass의 경우 pH11에서도 광투과도가 향상되었지만 pH9, pH12에서 역시 가장 우수한 광투과도가 나타났다. pH11에서는 용액내의 CdS가 particle형태로 기판에 증착되어 투과율이 낮은 것으로 보여진다.

4. 결 론

(1) CdS의 형성은 기판표면에서는 불균일(heterogeneous)하게 일어나며 그 결과 부착력있는 박막이 증착되고, 용액내에서는 균일(homogeneous)하게 일어나며 CdS 침전물이 생성된다.
(2) Solution grown method로 증착된 CdS박막은 Hexagonal (002)면이 우선 성장을 하였고, pH9일 때 가장 높은 intensity를 갖는다.
(3) 조성비 분석결과도 pH9일 때 Cd와 S의 조성비가 좋게 나타났으며, 비저항도 가장 우수한 것으로 평가되어진다.
(4) pH9와 pH12일 때 투과율이 80%이상으로 나타났고, ITO glass기판위의 박막이 Slide glass 기판위의 박막보다 우수한 특성을 보였다.

위의 결과를 종합해 볼 때, pH9~pH9.5정도가 CdS박막 증착에서 가장 적합한 제작 조건으로 보이며, Cd:S의 조성비를 변화시켜 좀 더 우수한 비저항 특성을 갖는 박막 제작이 요구되어 진다.

[참 고 문 헌]

[1] T.L.Chu, "Solution-Grown Cadmium Sulfide Films for Photovoltaic Device" J. Electrochem. Soc., Vol.139, No. 9, 1992
[2] Neelcanth G. Dhere "Solution-Frown CdS layers for polycrystalline thin film solar cells" , 23rd Photovoltaic Specialists' Conference , 1993
[3] Inderjeet Kaur, "Growth Kinetics and Polymorphism of Chemically Deposited CdS Films", J. Electrochem. Soc. , Vol.127, No.4, 1980
[4] K.L.Chopra "Physics of Thin Films", Vol 12, 168-234
[5] B. Gottlieb, R. Koropecki, r. Arce, R. Crisalle and J. Ferron, Thin Solid Films, 199, 13 1991
[6] S.K. Das and G. Morris, Solar Energy Materials and Solar Cells, Vol.28, pp.305, 1993
[7] J. Woodcock, A. Turner, M. Ozsan and J. Simmers, Proc. 22nd IEEE Photovoltic Specialists Conf., pp.842, 1993