

용액증착법에 의한 광전성 CdS 박막제조

신재혁 · 현승욱* · 신성호 · 박광자
국립기술품질원
단국대학교 화학공학과*

Aqueous-deposited CdS Thin Films for Photovoltaic Application

Jae-Heyg Shin, Seung-Wook Hyeun*, Sung-Ho Shin
and Kwang-Ja Park

National Institute of Technology and Quality
Dept. of Chem. Eng. Dankook Univ.*

Abstract

Thin films of CdS were prepared from an aqueous solution containing Cd(Ac)₂, NH₄OH, NH₄Ac and (NH₂)₂CS for photovoltaic application. Growth rate of CdS films was increased with increasing temperature of reactive solution and with decreasing concentration of NH₄OH. Optical transmittances were more than 60%, independent with temperature and concentrations, and were changed with thickness of CdS films. Grown films mostly showed the presence of polycrystallines with mixed cubic and hexagonal phases, but showed the hexagonal preferred phases in some growth condition. The resistivities of CdS were decreased by doping boron and critical amount of dopant was determined.

1. 서 론

CdS는 박막형 태양전지를 형성하는 n-type의 반도체 전극 및 photovoltaic 분야로 [1,2] 응용되고 있으며 현재까지 용액증착법, 진공증착법, 화학증착법, 스프레이 열분해법, 소결법등 다양한 방법을 사용해 다결정 박막 형태로 제조되어 왔다[3-6]. 이중 용액증착법(Aqueous Deposition technique)은 간편하고 제조단가가 낮으며 대면적 박막의 제조가 가능하다는 장점을 갖으므로 이에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다[7-9].

특히 CdS는 박막형 태양전지의 p-type 재료에 대한 heterojunction partner로서 전극역할을 함과 동시에 빛을 통과시키는 창문 역할을 하기 때문에 CdS의 전기광학적 특성이 태양전지의 변환효율에 지대한 영향을 미칠 뿐 아니라 그 위에 증착될 p-type 막의 질을 좌우하는 변수로서 작용하므로 이에 대한 중요성이 한층 증가되

고 있다.

따라서 본 연구에서는 용액증착법으로 CdS 박막을 제조하기 위한 최적조건을 확립하였고 전기광학적 특성 및 결정학적 구조등을 분석함과 동시에 boron의 doping에 따른 물성변화를 연구하였다.

2. 실험

본 연구에서는 CdS 막의 제조를 위해 일반 slide glass 및 ITO(Indium Tin Oxide)가 코팅된 유리기판을 사용하였으며 기판의 세척을 위해 세제액속에서 10분간 초음파세척을 행하고 탈이온수로 재세척후 oven 내에서 건조하였다.

CdS박막은 용액증착법으로 알카리수용액내에 카드뮴염($\text{Cd}(\text{Ac})_2$), 황화물($(\text{NH}_2)_2\text{CS}$), 착화제($\text{NH}_4\text{OH}/\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$)를 사용하여 제조하였다.

먼저 $\text{Cd}(\text{Ac})_2$ 용액에 NH_4OH 를 첨가하여 $\text{Cd}(\text{OH})_2$ 가 충분히 생성될 수 있도록 용액의 pH를 조절한 다음 NH_4Ac 를 넣어 용액의 pH를 안정하게 하므로써 $\text{Cd}(\text{NH}_3)^{2+}_4$ 를 형성시킨 후 $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ 를 첨가하여 알칼리용액 중 S^{2-} 이온을 생성시키므로써 CdS를 제조하였다. 용액온도 $55\sim 85^\circ\text{C}$ 의 범위에서 반응시 각 첨가제의 농도변화에 따른 막의 특성변화를 관찰함으로써 최적의 성장조건을 정립하였고 이러한 조건을 기반으로 boron acid의 첨가에 의해 boron이 doping된 막을 제조하였다.

성장된 막의 결정구조적 특성을 분석하기 위해 XRD와 AFM을 사용하였으며 성분분석 및 전기광학적 특성의 변화등을 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

CdS의 박막 특성의 변화요인으로 용액의 온도, $\text{Cd}(\text{Ac})_2$ 의 농도 및 NH_4OH 의 농도를 들 수 있으며, 농도를 일정하게 고정하였을 경우 용액의 온도($55\sim 85^\circ\text{C}$)증가에 따라 막의 성장 속도가 증가하였으며 빛에 대한 투광도는 온도에 무관하였고 막의 두께에 의해 결정되었다. 온도가 증가함에 따라 Cd 과잉의 막을 얻을 수 있었으며 온도가 낮을 경우 hexagonal의 구조가 우세인 막이 성장되었다

$\text{Cd}(\text{Ac})_2$ 의 농도를 증가시켰을 경우 $6.8\times 10^{-3}\sim 12.5\times 10^{-3}\text{M}$ 의 범위에서는 막의 성장속도 증가폭이 작았으나 $12.5\times 10^{-3}\text{M}$ 이상의 농도에서는 성장속도가 급격하게 증가하였다. 광투과는 CdS의 농도가 12.5×10^{-3} , 25×10^{-3} 인 경우가 다른 농도에 비해 상대적으로 우수하였고 $25\times 10^{-3}\sim 50\times 10^{-3}\text{M}$ 의 범위에서는 막의 성분이 S 과잉에서 Cd 과잉으로 변화하였으며 결정구조적인 측면에서 볼때 $\text{Cd}(\text{Ac})_2$ 의 농도가 25

$\times 10^{-3}M$ 이상일 경우에도 hexagonal 구조가 우세한 CdS 막이 제조되었다.

NH_4OH 의 농도가 증가함에 따라서는 성장속도가 $70 \text{ \AA}/\text{min}$ 에서 $20 \text{ \AA}/\text{min}$ 로 감소하였고, $0.5 \sim 0.6M$ 을 경계로 하여 막의 성분비가 Cd과잉에서 S과잉으로 변하였다. NH_4OH 의 농도가 $0.9M$ 이상일 경우에는 hexagonal이 우세한 구조를 가졌으나 그 이하의 농도에서는 hexagonal과 cubic이 혼재하는 구조를 나타내었다. 광투과도 면에서 보면 $0.5M$ 이상의 농도에서는 높은 광투과도를 나타내었으며, 특히 $0.6M$ 이상의 농도에서는 막의 roughness가 현저하게 감소하는 현상을 관찰할 수 있었다.

Boron의 doping을 통해서는 막의 전기 비저항이 첨가량에 따라 급격하게 변화함을 알 수 있었고 이를 통해 전기비저항이 낮은 박막의 제조가 가능하였다.

4. 결론

- 1) 박막형 태양전지의 창문재료로서 사용되는 CdS 막을 용액성장법에 의해 제조하였으며 그 최적성장 조건은 Table 1과 같다.
- 2) CdS막의 성장시 박막의 특성을 좌우하는 인자로는 용액온도 및 $Cd(Ac)_2$, NH_4OH 의 농도를 들 수 있으며 이러한 인자를 조절함에 의해 박막형 태양전지의 변환효율을 극대화시킬 수 있는 CdS 막의 제조가 가능하였다.
- 3) CdS 박막 제조시 boron을 doping함에 의해 비저항이 낮은 박막의 제조가 가능하였고, 임계 doping량을 알 수 있었다.

[참고문헌]

1. W. E. Devaney, W. S. Chen, J. M. Stewart and R. A. Mickelsen, *IEEE Trans. Electron Devices*, **37**, 428(1990).
2. B. M. Basol and V. K. Kapur, *IEEE Trans. Electron Devices*, **37**, 418(1990).
3. A. K. Saxena, R. thanagarai, S. P. Singh and O. P. Agnihotri, *Thin Solid Films*, **131**, 121(1985).
4. S. C. Sahu and S. N. Sahu, *Thin Solid Films*, **235**, 17(1993).
5. J. M. Dona and J. Herero, *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 2810-2814(1992).
6. T. L. Chu, S. S. Chu and N. Schultz, *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 2443(1992).
7. S. G. Mokrushin and Yu. D. Tkachev, *Kolloidn. zh.*, **23**, 438(1961).
8. R. C. Kainthla, D. K. Pandya and K. L. Chopra, *J. Electrochem. Soc.*, **127**, 277(1980).
9. H. N. Acharaya and H. N. Bose, *Phys. Status Solid*, **A6**, k43(1971).

Table 1. 용액증착법 CdS박막의 형성조건

반응액 온도(°C)		55-85
농도(M)	Cd(Ac) ₂	$6.3 \sim 50 \times 10^{-3}$
	(NH ₂) ₂ CS	$6.3 \sim 50 \times 10^{-3}$
	NH ₄ OH	$3 \sim 9 \times 10^{-1}$
	NH ₄ Ac	0.1
반응시간(min)		20 ~ 250
교반속도(RPM)		300

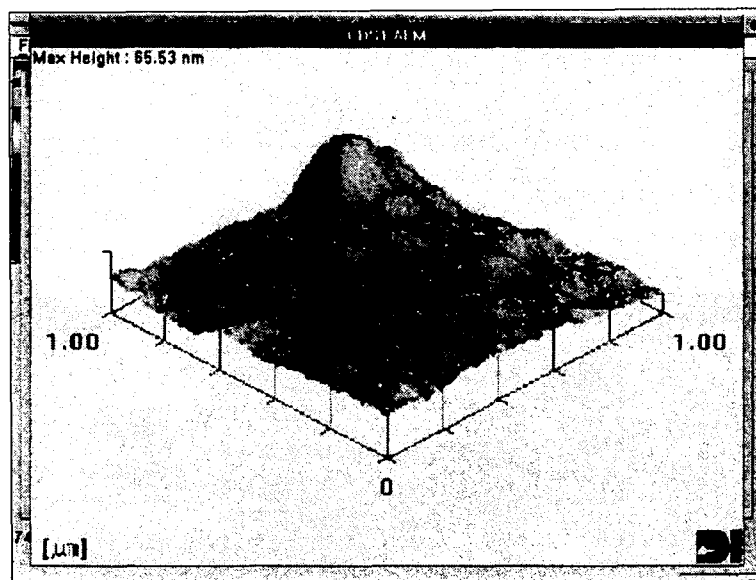


Fig. 1. AFM image of CdS Films