

## 스퍼터 증착된 CdS 박막의 CdCl<sub>2</sub>를 이용한 열처리 효과

이재형, 최성현, 이동진, 정학기, 임동건\*, 양계준\*  
 군산대학교, \*충주대학교

### Effects of CdCl<sub>2</sub> Heat Treatment on the Properties of Sputter Deposited CdS Films

Jae-Hyeong Lee, Sung-Hun Choi, Dong-Jin Lee, Hak-Kee Jung, Dong-Gun Lim\*, Kea-Joon Yang\*  
 Kunsan National Univ. \*Chungju National Univ.

**Abstract** : CdS thin films were fabricated by rf magnetron sputter technique, and annealed in tube furnace using vacuum evaporated CdCl<sub>2</sub> layer, In addition, effects of the thickness of CdCl<sub>2</sub> layer and the annealing temperature on structural and optical properties of CdS films were investigated. The heat treatment process was carried out by heating the sample in air at 350-500°C for 20 minute.

**Key Words** : CdS, Sputtering, CdCl<sub>2</sub>, Heat treatment

#### 1. 서 론

CdTe계 태양전지는 CdTe층이 태양광 스펙트럼을 고려할 때 가장 이상적인 밴드 갭을 가진 물질이어서[1] 활발히 연구되고 있다. 그러나 CdTe계 태양전지는 CdTe의 높은 광흡수계수 때문에 이중접합 형태의 구조를 가져야 하므로 광투과층이 필요한데[2], CdS가 CdTe와 격자 부정합(lattice mismatch)이 다른 물질보다 적기 때문에 가장 많이 사용되고 있다. 한편, CdS 박막을 제조하는 방법으로는 spray pyrolysis[3], vacuum evaporation[4], chemical bath deposition[5], sputtering[6] 등이 있다. 이 중 sputtering의 경우, 다른 방법들에서는 얻기 어려운 매우 얇은 두께의 박막 증착이 가능하며, 균일성 또한 우수하다. 또한 대면적화가 용이하여 양산화 기술로는 다른 제조 방법들에 비해 많은 장점을 가지고 있다. 최근 Gupta[6]등은 이 방법으로 제조한 CdS 박막을 이용하여 14%의 고효율 태양전지를 제조하였다.

한편, as-deposited 상태의 CdS 박막은 입자의 크기가 작고 표면이 거칠다는 단점을 지니고 있고, 이것은 이후 증착되는 CdTe 박막의 결정립의 크기를 감소시키고, CdS와 CdTe의 상호확산(interdiffusion)을 촉진시켜 태양광량이 많은 파장 500 nm 부근의 분광반응도(spectral response)를 낮추는 등[7]의 좋지 않은 영향을 주게 되므로 이를 개선하기 위한 후속 공정이 필요하다. 대표적인 후속 공정으로는 H<sub>2</sub> 및 N<sub>2</sub> 분위기에서 열처리, CdCl<sub>2</sub> 용액에 dipping한 후 열처리 등을 들 수 있다. 이 중 CdCl<sub>2</sub>를 이용하는 방법은 CdS의 결정립을 크게 하고, CdS와 CdTe의 상호확산을 억제하는 효과가 있다고 보고되고 있다[8]. 그러나 이 방법은 CdS 막 위에 CdCl<sub>2</sub>가 균일하게 도포되지 않으므로 열처리의 안정성이 떨어지고, CdS가 기화되어 막 표면이 pinhole이 생길 수 있다는 단점을 가지고 있다.

따라서 본 연구에서는 균일한 열처리를 위해 CdS 박막 표면에 CdCl<sub>2</sub>를 진공 증착법으로 증착하고, 이를 열처리하

는 방법을 사용하였다. 열처리 온도 및 CdCl<sub>2</sub> 두께에 따른 CdS 박막의 구조적 및 전기적, 광학적 특성변화를 조사하였다.

#### 2. 실험

CdS 박막 제조를 위해 RF magnetron sputtering system을 사용하였다. 원료 물질로는 3인치 크기의 CdS 타겟(Super Conductor Materials Inc., USA, 99.999%)을 사용하였다. CdS를 증착할 기판으로는 Corning 7059 glass를 사용하였다. 세척 및 건조를 통하여 준비된 기판을 holder에 장착한 후 챔버(chamber) 내의 초기 진공도를 mechanical pump와 oil diffusion pump를 이용하여 5×10<sup>-6</sup> Torr 이하로 유지하였다. Ar 가스를 MFC(Mass Flow Controller)를 이용하여 챔버 내로 유입시켜 원하는 스퍼터 압력에 도달한 후 RF 전원을 인가하여 플라즈마를 생성시켰다. 타겟 표면의 불순물 등을 제거하기 위해 증착 전 셔터를 닫은 상태로 약 10분간 pre-sputtering 하였다. 본 실험에서는 스퍼터 전력 및 압력을 각각 125Watt 및 20mTorr로 고정시켜 약 600 nm 두께의 CdS 박막을 제조하였다. 한편, 증착된 CdS 막 위에 70~200nm 두께의 CdCl<sub>2</sub> 층을 진공 증착법으로 형성하였고, 공기 중에서 350~500°C의 온도로 20분간 열처리하여 그 특성을 조사하였다.

#### 3. 결과 및 검토

그림 1의 (a)는 열처리 전 CdS 박막의 표면 미세구조이고, (b)-(d)는 350°C에서 500°C의 온도로 열처리된 시편의 미세구조이다. 그림에서 볼 수 있듯이 열처리 전 CdS 박막은 약 50 nm 정도의 입자 크기를 갖는 미세한 결정 구조를 갖는다. 350°C에서 열처리한 시편의 경우, CdS 박막 표면에 증착된 CdCl<sub>2</sub>가 기화되지 못하고 그대로 존재함을 볼 수 있다. 열처리 온도가 450°C로 높아짐에 따라 대부분의 CdCl<sub>2</sub>는 CdS 박막의 표면에서 증발되어 없어지

나 결정립의 성장은 이루어지지 않았다. 그러나 500°C에서 열처리한 시편의 경우, 결정립 성장이 뚜렷이 일어남을 관찰할 수 있는데, 입자 크기는 열처리 전에 비해 약 2배정도 커졌다. 따라서 진공 증착된 CdCl<sub>2</sub>를 이용한 CdS의 열처리시 적절한 열처리 온도는 500°C임을 알 수 있다. 한편, 열처리 시간을 길게 하여도 CdS 박막의 결정립 크기에는 큰 변화가 없었다.

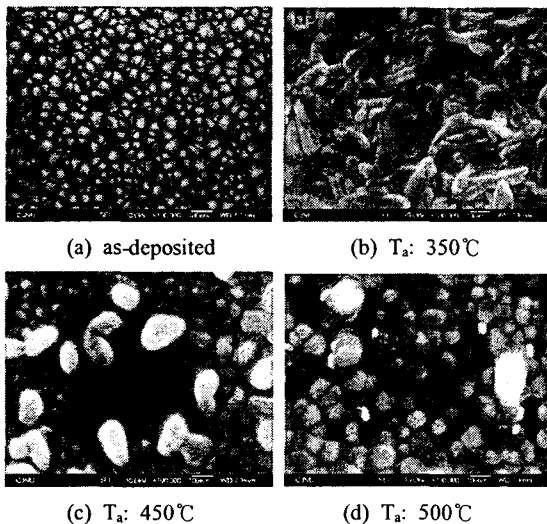


그림 1. CdCl<sub>2</sub> 코팅된 CdS 박막의 열처리 온도에 따른 미세구조.

그림 2는 열처리시 사용된 CdCl<sub>2</sub> 층의 두께에 따른 CdS 박막의 표면 SEM 사진을 나타낸 것이다. 이때 열처리 온도와 시간은 각각 500°C와 20분으로 고정하였다. 그림에서 알 수 있듯이 CdCl<sub>2</sub> 층의 두께가 70 nm에서 130 nm로 두꺼워짐에 따라 결정립의 크기는 급격하게 증가하여 300 nm 이상의 크기를 갖는다. 태양전지의 창층으로 사용되는 CdS 박막의 입자 크기와 표면 morphology는 후에 증착되는 CdTe나 CuInSe<sub>2</sub> 박막의 미세구조 및 입자 크기를 결정할 뿐만 아니라 계면에서의 interface state를 결정하는 중요한 요인이 된다. 따라서 CdS 박막의 입자 크기가 클수록 결정립계의 수가 줄어들어 광흡수층 내에서 생성된 캐리어 재결합 중심이 되는 계면 상태가 감소하여 태양전지의 효율 향상에 도움을 줄 것으로 생각된다. 그러나 200 nm 이상의 CdCl<sub>2</sub> 층을 갖는 CdS에서는 이보다 큰 결정립의 성장을 관찰할 수 없었다.

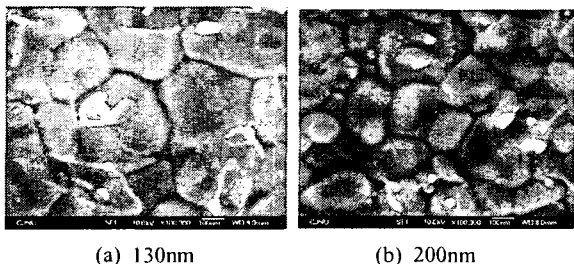


그림 2. CdCl<sub>2</sub> 두께에 따른 CdS 박막의 SEM 사진.

#### 4. 결론

이종접합 태양전지의 광투과층으로 널리 사용되는 CdS 박막의 전기적, 광학적 특성 향상을 위해 본 연구에서는 기존의 메탄올을 이용한 CdCl<sub>2</sub> 용액 대신 CdS 박막 위에 CdCl<sub>2</sub> 층을 진공 증착법으로 형성하고 열처리 온도 및 CdCl<sub>2</sub> 층의 두께에 따른 물성 변화를 조사하였다. 그 결과에서 결정립을 성장시키기 위해서는 최소 500°C 이상의 온도 및 100nm 이상의 CdCl<sub>2</sub> 두께가 필요하며, 열처리 시간은 결정립 성장에 큰 영향을 미치지 않는다는 것을 알 수 있었다.

#### 감사의 글

본 연구는 산업자원부의 지원에 의하여 기초전력연구원(R-2004-B-119) 주관으로 수행된 과제임.

#### 참고 문헌

- [1] A.L. Fahrenbruch and R.H. Bube, *Fundamentals of Solar Cells*, Academic Press, New York, London, 1983.
- [2] K.W. Mitchell, A.L. Fahrenbruch and R.H. Bube, *J. Appl. Phys.*, Vol. 48, p. 829, 1977.
- [3] S. Albright, B. Ackerman, and J.F. Jordan, *IEEE Trans. Electron Devvices*, Vol. 37, p. 434, 1990.
- [4] T.L. Chu, S.S. Chu, C. Ferekides, C.Q. Wu, J. Britt, and C. Wang, *Proc. IEEE Photovoltaic Specialists Conf.*, p.925, 1991.
- [5] 이재형, 이호열, 박용관, 신성호, 신재혁, 박광자, *한국전기전자재료학회논문지*, Vol. 12, p. 263, 1999.
- [6] A. Gupta and A.D. Compann, *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 85, p. 684, 2004.
- [7] B.E. McCandless and S.S. Hegedus, *Conf. Record of the 22nd IEEE Photovoltaic Specialists Conf.*, p. 969, 1991.
- [8] T. Takamoto, T. Agui, H. Kurita, and M. Ohmori, *Technical Digest of the 9th International Photovoltaic Science and Engineering Conference*, p. 121, 1996.