

CBD 방법에 의한 CdS 박막 제조에서 NH₄Cl과 TEA의 영향

조두희, 이상수, 송기봉.

한국전자통신연구원 의료정보보호연구팀

NH₄Cl and TEA effect for CdS thin film prepared by CBD process

Doo-Hee Cho,

ETRI. Medical information security team

Abstract : We have manufactured CdS and Cd(Cu)S thin films by chemical bath deposition (CBD) process, and examined the effects of NH₄Cl and TEA. The addition of NH₄Cl remarkably enhanced the film thickness of CdS, however, TEA slightly decreased the film thickness. The thickness of CdS film prepared from the aqueous solution of 0.003 M CdSO₄, 0.00008 M CuSO₄, 1.3 M NH₃, 0.03 M SC(NH₂)₂ and 0.0009 M NH₄Cl was 210 nm and resistivity of that was 1.2x10³ Ωcm.

Key Words : CdS, CBD, thin film.

1. 서 론

CdS는 II-VI 화합물 반도체 물질로 광센서, 광전 셀, 비선형 광물질 등의 광전소자의 소재로 널리 사용되고 있다. 최근에는 CIS 또는 CdTe 계열 태양전지의 윈도우 물질로 매우 중요한 역할을 하고 있다. CdS를 박막으로 제조하는 방법은 스퍼터링과 같은 물리적 증착법이 간단한 방법이나 박막이 증착될 때 하부 박막에 이온 충돌에 의한 미세 박막 손상이 일어나 소자의 특성을 열화시키는 원인이 된다. CBD 방법은 이와 같은 손상 없이 낮은 온도에서 대면적 박막 제조가 가능한 방법으로 알려져 있으나 두꺼운 박막을 제조하는 것이 매우 어려운 것으로 알려져 있다. CBD 박막 제조 방법은 플라스틱 기판을 사용할 수도 있고 제조 비용을 절감할 수 있는 등 유용한 박막 제조 공정이지만 이런 이유로 그 사용이 매우 얇은 박막의 제조에만 국한되고 있다. 우리는 CBD 공정의 이와 같은 단점을 극복하기 위하여 다양한 첨가제를 시험하여 비교적 두꺼운 박막을 얻을 수 있었고 본고에서는 NH₄Cl과 TEA가 CdS 박막에 미치는 영향에 대해 보고한다.

2. 실험

CBD 방법에 의한 CdS 및 Cd(Cu)S 박막 제조는 그림 1과 같은 장치를 사용하여 실험하였다. 기판은 0.5 mm 두께의 20 x 20 mm² 붕규산 유리판을 초음파세척기를 이용하여 아세톤-메탄올-증류수 순으로 5분씩 세척하여 사용하였다. 시약은 Aldrich사의 황산카드뮴(CdSO₄), 황산구리(CuSO₄), 염화암모늄(NH₄Cl), Triethylamine(TEA), 암모니아수(28%), Thiourea(SC(NH₂)₂)를 사용하였다. 모든 시약은 99.9% 이상의 순도를 사용하였으며 정제된 증류수를 용매로 사용하였다. 반응 온도는 반응 용기 내에 투입된 열전대를 이용하여 측정하고 제어하였으며 반응 용기 내의 테플론 코팅된 마그네틱 교반기를 이용하여 반응 시간 동안

50 RPM으로 교반하였다. 반응이 완료된 샘플은 상온으로 냉각한 후 초음파 세척기를 이용하여 증류수로 1분간 세척하고 건조 오븐에서 15분간 건조하였다. 열처리 박스 전기를 이용하여 공기 중에서 30분간 실시하였다.

이렇게 마련된 박막 샘플은 박막의 전기적 특성과 함께 Hitachi사의 UV-VIS-IR 스펙트로미터를 이용하여 흡수 스펙트럼을 측정하였고 Rigaku사의 X-Ray Diffractometer를 이용하여 XRD 데이터를 측정하였다.

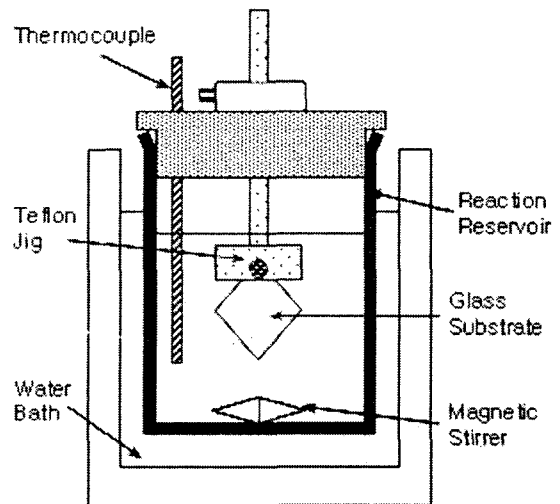


그림 1. CBD 장치 개략도.

3. 결과 및 고찰

CBD에서는 다음과 같은 순서로 반응이 일어난다.

1) complexing agent와 물과의 평형, 2) 금속이온과 리간드 콤플렉스의 형성과 분리, 3) 착코치나이드 소스의 가수분해, 4) 고상 막의 형성. 위의 4 단계 중에서 세번째 가수 분해 단계가 결정적이다. 이론적으로는 3단계의 가수 분해를 통해 착코치나이드 이온 농도가 증가하면서 이 농도가 수용액 용

해도 이상으로 과포화 되기 시작하였을 때 금속 찰코지나이드 고상이 석출되는 것이다. 이 가수 분해 과정을 조절하는 중요한자는 일반적으로 pH와 온도로 알려져 있다.[1] 그러나 CBD 과정은 가판 위의 필름 형성 과정과 용액에서 균일 계반응에 의해 입자로 형성되는 과정이 동시에 일어나기 때문에 온도와 pH만을 조절해서는 두꺼운 필름을 얻을 수 없다. pH가 낮으면 찰코지나이드 소스의 가수분해가 억제되어 수산화물로 석출되어 버리고 너무 pH가 높으면 금속 콤플렉스가 일단 수산화물로 되었다가 찰코지나이드로 바뀌면서 필름이 형성되는 느린 과정이 주과정이기 때문에 필름이 얇아지게 되는 것이다.[2] 따라서 두꺼운 필름을 제작하기 위해서는 최적의 pH 및 온도를 설정함과 동시에 4단계 과정과 경쟁하는 상기 과정을 억제하는 첨가제가 필요하다. 황산카드뮴 0.003 M, 암모니아 1.3 M, Thiourea 0.03 M 의 수용액에 NH₄Cl을 첨가하여 제작한 CdS 박막의 두께 및 전기적 특성을 측정된 결과를 표 1에 나타내었다.

표 1. NH₄Cl과 첨가에 따른 박막 두께 및 비저항.

번호	NH ₄ Cl	박막두께	암비저항	조광비저항
1	0 M	50 nm	2.3x10 ³ Ωcm	3.5x10 ¹ Ωcm
2	0.009 M	210 nm	1.2x10 ³ Ωcm	1.4x10 ¹ Ωcm
3	0.03 M	20 nm	-	-
4	0.09 M	no film	-	-
5	0.009 M	200 nm	2.3x10 ³ Ωcm	2.9x10 ¹ Ωcm
6	0.009 M	410 nm	9.8x10 ² Ωcm	1.5x10 ¹ Ωcm

※ 1~4, 6번의 반응 온도는 70°C, 5번은 60°C.

6번은 2번과 동일한 과정을 두 번 하여 올린 다중 박막. 조광비저항은 100 W/cm²의 백색광 조사 때 비저항.

TEA를 첨가했을 때는 박막이 균질하게 형성되거나 얇아지는 경향을 보였다. 황산카드뮴 0.002 M, 황산구리 0.00005 M, 암모니아 1.3 M, Thiourea 0.03 M 의 수용액에 TEA를 첨가하여 박막의 두께를 첨가한 결과 첨가하지 않았을 때 35 nm, 0.001 M일 때 30 nm, 0.005 M일 때 20 nm이었다.

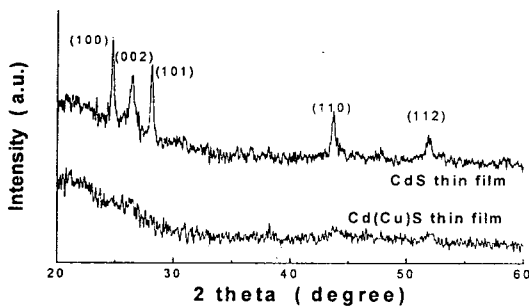


그림 2. CdS 및 Cd(Cu)S박막의 XRD 패턴.

박막의 결정상은 그림 2와 같이 일반적인 CdS 패턴을 나타냈으며 CdS 박막에서는 결정상이 잘 나타난 반면

Cd(Cu)S 박막은 뚜렷한 결정상을 보이지 않았다. Cd(Cu)S는 박막이 매우 얇고 결정이 잘 형성되지 않는다. 박막의 조성은 ESCA 장치를 통해 확인한 결과 CdS 이외에 상당량의 산화물이 표면에 형성되어 있었다. CBD 반응 중에 수산화물이 함께 형성되었거나 공기 중에서 표면에 황화물의 일부가 산화된 것으로 생각된다.

NH₄Cl 첨가에 따른 CdS 박막의 흡수 스펙트럼을 그림 2에 나타내었다. 첨가하지 않았을 때는 흡수단이 2.3~2.4 eV로 일반적인 CdS의 흡수 스펙트럼을 나타내었고 NH₄Cl을 과량 첨가했을 때는 고상화반응이 과도하게 억제되어 박막을 형성하지 못했다. 0.009 M 첨가했을 때는 매우 두꺼운 필름이 형성되어 흡수율이 크게 높아짐과 동시에 광간섭에 의한 흡수곡선이 나타나는 것을 볼 수 있다. 이것은 박막이 두꺼워짐과 함께 굴절을 구배가 발생하고 필름이 형성될 때 시간에 따라 고착되는 물질의 조성에 변화가 있기 때문으로 생각된다. 0.03 M 첨가한 경우의 흡수 스펙트럼의 흡수단의 위치는 일반적인 CdS 흡수단보다 낮은 에너지로 이동되어 있는 것을 알 수 있다.

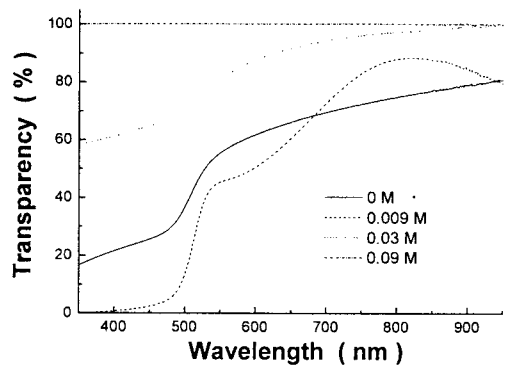


그림 3. CdS 박막의 흡수 스펙트럼 변화.

4. 결론

본 고에서는 CBD 방법에 의해 CdS 및 Cd(Cu)S 박막을 제조할 때 NH₄Cl과 TEA가 박막의 두께 및 특성에 미치는 영향에 대하여 조사하였다. NH₄Cl을 첨가할 경우 매우 소량을 첨가했을 때는 CdS 박막 형성이 획기적으로 증진되나 과량을 첨가하면 오히려 박막의 형성이 억제되는 것으로 나타났다. TEA의 경우는 소량을 첨가해도 박막의 형성이 억제된다. 제조된 CdS계 박막의 비저항은 약 1 ~ 2.3x10³ Ωcm을 나타내었으며 1000 W/cm²의 백색광을 조사하였을 때 1000배 정도 비저항이 낮아지는 CdS 특유의 감광 특성을 나타내었다.

참고 문헌

- [1] T. P. Niesen and M. R. De Guire, J. Electroceramics, Vol. 6, pp. 169-207, 2001.
- [2] Isaiah O. Oladeji and Lee Chow, J. Electrochem. Soc., Vol. 144, No. 7, pp. 2342-2346, 1997.