

Chemical bath deposition(CBD)에 의해 성장된 CdS 박막의 annealing 효과

김미정, 정원호, 오동훈, 채영안, 차덕준, 조승근*, 정양준*, Arsen Babajanyan**, 이기진**

군산대학교 물리학과, *목포대학교 물리학과, **서강대학교 물리학과

Annealing effects of CdS thin films grown by Chemical bath deposition(CBD)

Mijoung Kim, Wonho Jung, Donghoon Oh, Youngan Chae, Deokjoon Cha, Seunggon Cho*, Yangjune Jung*,

Arsen Babajanyan**, Kiejin Lee**

Kunsan National Univ., *Mokpo National Univ., **Sogang Univ.

Abstract : For large scaled solar cells and photosensors CdS thin films of 2 μ m thickness have deposited on ITO glass substrate by chemical bath deposition method in 300 $^{\circ}$ C electric furnace. The surface roughness and resistance of cadmium sulphide (CdS) thin films with different microstructures and morphologies was investigated by using a x-ray diffraction (XRD), a scanning electron microscope (SEM), an atomic force microscope (AFM), and a near-field scanning microwave microscope (NFMM). As the different substrate heat temperatures, the microwave reflection coefficient S_{11} and intensity of the (002) diffraction peak was changed, and the surface morphology also has shown differently.

Key Words : Chemical bath deposition (CBD), CdS, annealing, near-field scanning microwave microscope (NFMM)

1. 서론

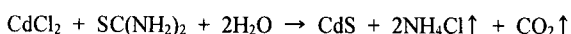
II-IV족 화합물 반도체인 CdS는 가시광선 영역에서의 우수한 광기전력 특성과 광전도성, 투과성을 가지기 때문에 광센서나 transducer, optical detectors, 태양전지 등의 소재로 폭 넓게 사용되고 있다[1-3]. 일반적으로 CdS는 열처리하기 전 적층된 상태에 운반자 농도 (carrier concentration)는 10^{14} - 10^{16} cm^{-3} , 이동도 (mobility)는 300 cm^2/Vs 의 특성을 보이는 hexagonal 구조를 가진 energy band gap이 2.42eV인 반도체이다. 또한 화합물 반도체 (CdTe, CuInSe_2)와 이종접합을 용이하게 형성하므로 LED, display panel, 적외선 센서 및 태양전지 등에 많이 응용되고 있다[4-6].

본 실험에서는 화학적 열분해 적층법으로 $10 \times 10 \text{ cm}^2$ 의 비교적 넓은 면적의 투명전극 Indium Tin Oxide(ITO)가 코팅된 유리 기판 위에 성장시킨 다결정 CdS박막을 열처리하여 XRD 패턴으로 결정구조를 조사하였고, 열처리로 변화되는 표면을 주사형 전자현미경 (Scanning Electron Microscope : SEM)과, AFM(atomic force microscope)을 이용하여 표면 상태를 관찰하였고, near-field scanning microwave microscope (NFMM)를 이용하여 표면저항의 S_{11} 을 측정하여 이들의 결과를 비교분석하였다[7-10].

2. 실험

2.1 제작과정

CdS 박막 성장에 사용된 시약은 Cadmium chloride monohydrate ($\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)와 Thiourea (H_2NCSNH_2)이다. 화학적 열분해 방법으로 CdS 박막을 성장시키며 열분해로 인해 일어나는 화학 반응의 식은 다음과 같다.



본 실험에서는 CdS 박막을 제조하기 위해 Sheet 저항이 30 Ω 이내인 ITO ($\text{In}_2\text{O}_3\text{SnO}_2$)가 증착된 상업용 유리를 아세톤과 알코올, 증류수 순으로 초음파 세척을 각각 15분간 행한 후, 건조시켜 사용하였다. 건조된 $10 \times 10 \text{ cm}^2$ 의 비교적 넓은 면적의 ITO 유리기판을 Cd와 S가 용해된 80 $^{\circ}$ C의 용액에 1-2초 동안 담근 후 꺼내어 300 $^{\circ}$ C의 전기로 내에서 20초 동안 건조시킨다. 이러한 과정을 반복하여 두께가 2 μm 되도록 적층을 반복한다.

이와 같이 제작된 박막을 200 $^{\circ}$ C의 전기로에서 1h, 2h, 3h 동안 1시간 간격으로 annealing하여 결정화 및 grain size를 비교하도록 했다.

2.2 측정

CBD에 의해 형성된 CdS 박막에 대한 결정 구조를 조사하기 위해 X-ray diffractometer (PANalytical, X'pert Pro MPD)로 2θ 가 20-70도 범위에서 조사되었으며 표면 상태를 조사하기 위해 scanning electron microscope (Hitachi, S-3500N)으로 관찰하였다. 또한 표면형상구조로서 박막 표면 거칠기와 삼차원 이미지를 관찰하기 위한 atomic force microscope는 scanning probe microscope (PSIA, XE-100)를 사용하였다. CdS 박막의 전기전도도를 측정하기 위해 근접장 마이크로파 현미경을 사용하였다. 공진주파수는 약 5.7GHz를 갖는 유전체공진기를 사용하였다. 유전체공진기에는 유전상수 $\epsilon = 29$ 인 $\text{Ba}(\text{ZrTa})\text{O}_3$ 가 실린더 모양의 공진기 안에 들어있으며 얼어진 공진주파수는 Network analyzer (Aglient, 8753ES)로 측정한다[10,11]. Sample과 Tip은 수직을 유지해야하며 그 사이의 거리는 x-y-z controller stage와 PZT tube를 이용하여 computer로 제어하면서 10 nm를 유지하여 박막의 전기전도도와 관련된 반사계수 S_{11} 을 측정하였다.

3. 결과 및 검토

3.1 CdS 박막의 XRD

열처리를 하지 않은 CdS 박막이나 200°C에서 열처리를 한 CdS 박막의 XRD 패턴은 모두 전형적인 hexagonal 결정성을 보였다. 측정된 XRD 패턴의 2θ 값으로부터 얻은 격자상수 값은 a = 4.136 Å, c = 6.713 Å이었다.

그림 1은 열처리 시간에 따라 200°C 온도에서 1시간 간격으로 열처리한 패턴들을 비교하였다. 그림에서 알 수 있듯이 (100), (002), (101) 면의 피크가 뚜렷이 나타나 CdS 박막은 (002) 면이 지배적으로 성장된 구조임을 알 수 있었고, 1시간동안 열처리한 경우는 (002) 면의 피크가 커진 반면 시간이 증가 할수록 (002) 면의 피크의 세기가 감소하는 경향을 보이고 있다.

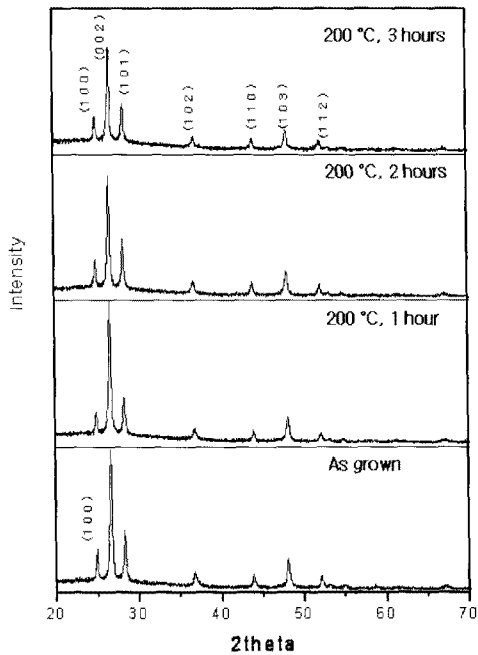


그림 1. CdS박막의 XRD 패턴

한편 CdS/ITO기판의 XRD 회절패턴의 경우는 (222), (400), (440) 면의 ITO의 혼합피크가 나타나며 CdS 박막과 같은 회절 패턴을 보였다. 또한 각 성장 온도별 CdS/ITO 박막들의 XRD 패턴을 비교해 보면 모두 (002) 면에서 지배적으로 성장하는 hexagonal 구조를 가지며 intensity의 변화만을 보여주고 있다.

3.2 CdS박막 표면의 SEM사진

그림 2는 SEM을 이용하여 2만 배 확대한 CdS/ITO표면으로 표면에 열처리를 하기 전(as grown)의 상태에서 200°C 온도에서 1시간, 2시간, 3시간으로 표면처리를 한 상태를 보여주고 있다.

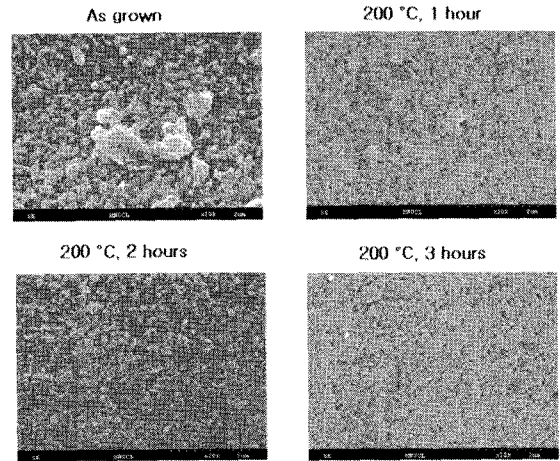


그림 2. CdS/ITO박막의 표면 SEM사진

그림 2에서 보는 바와 같이 열처리 과정을 거쳐 표면처리를 한 박막의 경우, 표면 grain의 균질도가 크게 증가함을 확인할 수 있었고, 그 중 1시간 열처리한 CdS/ITO 박막의 grain들의 크기가 비교적 일정한 크기를 가짐을 보였다.

3.3 CdS박막의 표면 AFM사진

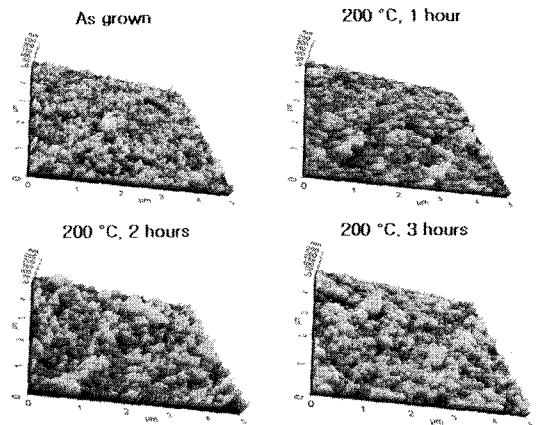


그림 3. CdS/ITO박막의 표면 AFM사진

그림 3은 CBD방법으로 제조된 CdS/ITO기판의 AFM이다. SEM에서 예측되는 입자 형태와 단면의 굴곡을 볼 수 있다. 균일도를 보면 상대적으로 1시간 표면처리를 한 sample이 더 조밀하고 균일하게 분포되어 있으며 이는 전기적 특성에서도 grain boundary에서의 낮은 저항을 가질 것으로 예상된다.

3.4 NFMM 측정

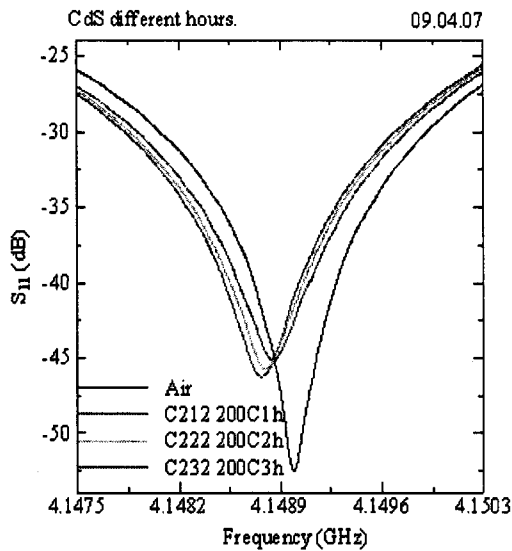


그림 4. NFMM 측정에 의한 CdS/ITO박막의 열처리 온도에 따른 반사계수 S_{11}

그림 4는 NFMM을 이용한 CdS/ITO박막의 열처리 온도에 따른 반사계수 S_{11} 를 측정된 결과이다. 측정된 반사계수는 저항이 무한대인 공기의 반사계수와 비교하였을 때 1 h 열처리한 박막의 반사계수가 가장 크게 나타남을 알 수 있었다. 이때 반사계수 S_{11} 은 열처리 시간이 증가함에 따라 감소함을 알 수 있었다.

4. 결론

균일한 표면과 넓은 면적의 박막을 제조하기 위해 CdS 박막을 대면적 ITO 위에 화학적 열분해 적층법으로 성장시켰다. 열처리 온도에 관하여 XRD, SEM, AFM, NFMM의 측정을 통해 표면의 거칠기, grain 형태, 결정성 등을 조사하였다.

열처리 전의 성장된 CdS박막과 열처리 후의 박막은 열처리 온도와 관계없이 모두 hexagonal구조로 XRD 패턴은 (002) 면이 가장 우세한 것으로 확인되었고 열처리 시간이 증가함에 따라 CdS의 모든 피크의 세기가 감소하나 1 시간 열처리했을 때 (001) 피크는 증가하였다. SEM과 AFM을 통해 관찰한 표면의 grain의 균질도는 200°C에서 한 시간 열처리한 것이 비교적 좋은 것으로 나타나 XRD 패턴의 결과와 일치함을 발견하였다. NFMM을 이용한 CdS/ITO박막의 열처리 온도에 따른 반사계수 S_{11} 을 측정된 결과 반사계수 S_{11} 은 1 h 열처리한 박막의 반사계수가 가장 크게 나타났으며 열처리 시간이 증가함에 따라 S_{11} 이 감소함을 알 수 있었다. 또한 grain의 크기를 통해 전도성 ITO 위에 2 μm 의 두께로 적층된 CdS 박막은 ITO 연과의 접촉효과가 양호하여 series resistance의 감소효과를 통해 넓은 면적의 태양전지 및 센서 제작 시 효율 증대에도 기여할 것으로 기대된다.

감사의 글

본 연구는 2007년 산학연공동기술개발 콘소시엄사업에 대한 중소기업청의 지원과 2007년 한국과학재단 (F01-2004-000-1082-0, R01-2006-000-11227-0)과 한국 학술진흥재단(KRF-2002-005-CS0003, KRF-2005-042-C00058)의 지원에 의해 연구되었음.

참고 문헌

- [1] D. Yang, S. Xu, Q. Chen, W. Wang, Colloids Surf. A 299, p. 153, 2007.
- [2] P. Chowdhury, P. Ghosh, A. Patra, J. Lumin. 124, p. 332, 2007.
- [3] X. Lu, H. Mao, W. Zhang, C. Wang, Mater. Lett. 61, p. 2288, 2007.
- [4] J. Lee, J. Yi, K. Yang, D. Mangalaraj, J. Kor. Phys. Soc. 40, p. 877, 2002.
- [5] S. Tiwari, S. Tiwari, Cryst. Res. Technol. 41, p. 78, 2006.
- [6] R. Grecu, E. Popovici, M. Ladar, L. Pascu, E. Indrea, J. Optoelectron. Adv. Mater. 6, p. 127, 2004.
- [7] S. Dutta, C. Vlahacos, D. Steinhauer, A. Thanawalla, B. Feenstra, F. Wellstood, S. Anlage, H. Newman, Appl. Phys. Lett. 74, p. 156, 1999.
- [8] B. Knoll, F. Keilmann, A. Kramer, R. Guckenberger, Appl. Phys. Lett. 70, p. 2667, 1997.
- [9] W. Park, J. Kim, K. Lee, Appl. Phys. Lett. 79, p. 2642, 2001.
- [10] A. Babajanyan, J. Kim, S. Kim, K. Lee, B. Friedman, Appl. Phys. Lett. 89, p. 183504, 2006.
- [11] B. Friedman, M. Gaspar, S. Kalachikov, K. Lee, R. Levisky, G. Shen, H. Yoo, J. Am. Chem. Soc. 127, p. 9666, 2005.