

급속열처리 분위기에 따른 화합물 태양전지용 CdS 박막의 특성변화

박승범, 권순일, 이석진, 정태환, 양계준, 임동건, 박재환, 송우창¹
 충주대학교 전자공학과, 충주대학교 차세대 BINT 신기술연구소¹

Characterization of CdS Thin Films for Compound Photovoltaic Applications by Atmospheres of Rapid Thermal Process

Seung-beum Park, Soon-il Kwon, Seok-jin Lee, Tae-hwan Jung, Kea-joon Yang,
 Dong-gun Lim, Jae-hwan Park, Woo-chang Song¹

Dept. of Electronic Eng., Chungju National Univ. ¹Research Institute of BINT New Technology, Chungju National Univ.

Abstract : Structural, optical and electrical properties of CdS films deposited by chemical bath deposition (CBD), which are a very attractive method for low-cost and large-area solar cells, are presented. Cadmium sulfide (CdS) is II-VI semiconductor with a wide band gap of approximately 2.42 eV. CdS films have a great application potential such as solar cell, optical detector and optoelectronics device. In this paper, effects of Rapid Thermal Process (RTP) on the properties of CdS films were investigated. The CdS films were prepared on a glass by chemical bath deposition (CBD) and subsequently annealed at standard temperature (400 °C) and treatment time (10 min) in various atmospheres (air, vacuum and N₂). The CdS films treated RTP in N₂ for 10 min were showed larger grain size and higher carrier density than the other samples.

Key Words : CBD, RTA, Cadmium sulfide (CdS), Solar cell

1. 서 론

II-VI족 화합물 반도체인 CdS는 2.42 eV의 밴드 갭을 가지는 직접 천이형 반도체로서 CdTe계의 junction partner로 많이 이용되어 왔다. 태양전지의 광투과층으로 사용되는 CdS 박막의 필요한 물성으로는 높은 광투과도와 얇은 두께이다. 광투과층으로 사용되는 CdS 박막의 광투과도가 높아야 많은 양의 빛이 손실 없이 투과하여 광흡수층인 CdTe에 도달할 수 있다. 특히, CdS 박막의 두께가 얇으면 밴드 갭 이상의 에너지를 가지는 파장의 빛도 투과시킬 수 있어 태양전지 효율의 증가를 얻을 수가 있다. 그러나 두께가 얇을 경우 pinhole이 생성되어 막의 균질성이 문제가 되기 때문에 얇으면서도 pinhole이 없는 CdS 박막을 만들기 위한 연구가 진행되고 있다[1]. 이러한 CdS 박막의 제조 방법으로는 vacuum evaporation (진공증착법)[2], sputter (스퍼터법)[3], spray pyrolysis (스프레이 열분해법), electrodeposition (전착법)[4], chemical bath deposition (CBD법) 등이 있는데, 이 중 용액 성장법으로도 불리는 CBD법은 저가로서 경제성이 뛰어나고, 박막의 대면적화를 이룰 수 있으며, 재현성 또한 우수하다.

본 연구에서는 CBD법으로 제조한 CdS 박막을 급속열처리(Rapid Thermal Process)로 분위기에 대한 박막 특성 변화를 조사하였다.

2. 실험 방법

2.1 CBD법에 의한 CdS 박막 제조

CBD법에 의한 CdS 박막을 제조하기 위한 기판으로 소다라임 유리를 아세톤, 메탄올과 초순수 순으로 각각 10분씩 초음파 (Sonic405)로 세척한 후 질소가스로 건조하여 사용하였다. Cd²⁺ 및 S²⁻ 이온 공급원으로는 각각 Cd(CH₃COO)₂와 (NH₂)₂CS를 사용하였고, complexing agent 및 pH 조절제로는 NH₃를 사용하였다. 또한 용액 내의 급격한 반응에 의한 많은 침전물 생성을 억제하고, 용액 내의 pH의 변화를 줄이기 위한 버퍼로서 NH₄CH₃COO를 사용하였다. CdS 박막 증착을 위해 먼저 적당량의 초순수가 들어있는 반응용기에 세척된 기판을 지지시킨 후 impeller로 교반하면서 Cd(CH₃COO)₂, NH₃, NH₄CH₃COO 순으로 반응용액을 넣어 주었다. 반응용기 내의 온도는 항온수조 내에 설치된 가열로를 이용하여 반응조(Reaction bath) 내 온도를 75 °C로 맞추고 (NH₂)₂CS를 넣는다. 이때부터를 50 분간 반응시켰다. 반응조 내부의 온도를 75 °C, pH 11로 유지하며 CdS 박막을 제조하였다. 표 1은 CBD법에 의한 CdS 박막의 제조조건을 나타낸 것이다.

표 1. CBD법에 의한 CdS 박막의 제조조건.

Deposition parameter	Condition
Process temperature	75 °C
Cadmium acetate (Cd(Ac) ₂)	0.5 mol / 25 ml
Ammonium acetate (NH ₄ Ac)	2 mol / 2 5ml
Ammonia (NH ₃)	25% / 40 ml
Thiourea (NH ₂) ₂ CS	1 mol / 50 ml
Process time	50 min

2.2 CdS박막의 급속열처리 공정

일반적으로 태양전지를 구성하기 위해 CdTe 증착에 앞서 제조된 CdS 박막의 결정립의 향상과 박막내의 결함 등을 제거하기 위해 열처리 과정을 거친다. 열처리 조건을 최적화하기 위해 CdS 박막의 열처리 온도를 400 °C, 처리 시간을 10 분으로 고정하고 분위기 (air, vacuum, N₂)를 변화 시키며 처리하였다. CBD법으로 제작한 CdS 박막을 RTP 챔버에 넣고 온도센서로 기판의 온도를 측정하였다. 최초 2 분간 챔버 내 온도를 400 °C로 올리고 air, vacuum, N₂ 분위기에서 10 분간 공정을 실시하였다.

2.3 분석

급속 열처리한 CdS 박막의 미세구조와 결정립 크기를 조사하기 위해 SEM (JSM-6700)으로 관찰하였고, 박막의 전기적 특성을 분석하기 위해서 Hall 측정 장치 (HMS-3000)를 이용하여 캐리어 밀도, 비저항을 측정하였다. 그리고 CdS 박막의 투과성을 확인하기 위하여 UV/VIS 분광기 (HP8453)로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

광흡수층인 CdTe와의 격자 부정합과 전자 친화력 차이를 줄이고, 태양전지 효율을 향상시키기 위하여 광투과층으로 사용될 CdS 박막을 CBD법에 의해 제조하였다. CBD법으로 제작된 CdS 박막의 결정립의 향상과 막내의 결함을 제거하기 위하여 급속열처리를 하였다. 10 분 열처리한 CdS 박막의 색이 air 분위기에서는 열처리 전의 박막보다 옅은 주황색을 나타내었고, 다른 두 박막은 열처리 후에도 열처리 전의 박막과 같은 옅은 노랑색을 보였다. 그림 1은 CBD법으로 증착시킨 CdS 박막을 열처리 온도 400 °C, 처리시간 10 분을 기준으로 다른 분위기에서 열처리시간에 따른 박막의 SEM 분석 결과를 나타낸 것이다. 열처리를 하지 않은 박막의 입자 크기가 열처리로 인해 변화하는 것을 볼 수 있었으나, air 분위기에서 열처리할 경우 박막의 입자 크기가 거의 커지지 않았다. 그러나 air 분위기에서 열처리한 박막보다 vacuum 분위기에서의 입자가 균일하게 분포되었으며, N₂ 분위기에서 열처리한 박막이 다른 분위기에서 열처리한 박막보다 입자의 크기가 컸다. CdS 박막을 이종접합 태양전지의 창층으로 사용하기 위해서는 가시광 영역에서의 높은 광투과율과 낮은 비저항을 가져야 한다. 박막의 광투과율을 측정할 결과

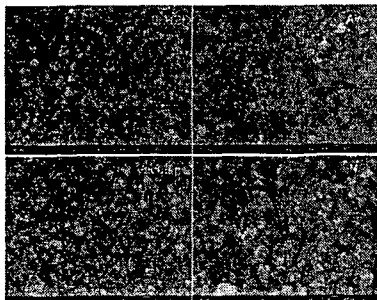


그림 1. 분위기에 따른 CdS 박막의 미세구조.

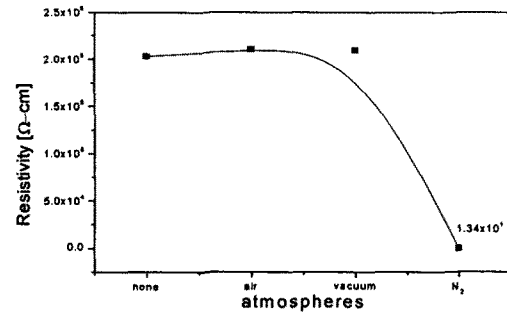


그림 2. 분위기에 따른 CdS 박막의 비저항.

모든 시편들이 500 nm 부근에서 날카로운 흡수단을 보였다. 또한 흡수단 이상의 영역에서 75 % 이상의 투과율을 나타내었다. 그리고 air, vacuum, N₂ 분위기의 흡수단이 장파장 쪽으로 이동하였는데 이는 밴드 갭의 감소를 의미한다[5]. Hall 측정 결과 미처리, air, vacuum 분위기에서 열처리한 박막의 캐리어 밀도는 차이를 보이지 않았고, N₂ 분위기에서 3.02 × 10¹⁵ cm⁻³로 증가하였다. 그리고 비저항은 그림 2에서처럼 N₂ 분위기에서만 1.34 × 10¹ Ω-cm까지 낮아지고, 다른 분위기의 열처리에서는 큰 변화를 보이지 않았다.

4. 결론

용액 성장법으로 제조한 CdS 박막의 결정립의 향상과 박막내의 결함 등을 제거하기 위해 RTP를 이용하여 열처리 온도 400 °C, 처리시간 10 분을 기준으로 분위기에 따른 박막의 전기적, 광학적 특성을 조사하였다. 박막의 미세구조 분석을 위해 400 °C, 10 분간 열처리한 시편의 SEM 분석결과 air 분위기에서는 박막의 변화가 보이지 않았으며, N₂ 분위기에서 열처리한 시편의 입자크기가 가장 커졌다. 투과율은 모든 시편들이 500 nm 부근에서 날카로운 흡수단을 보였다. 또한 Hall 측정 결과 N₂ 분위기에서의 캐리어 밀도가 다른 분위기에서의 열처리 박막보다 증가하였고, 비저항은 감소하였다.

참고 문헌

- [1] J. H. Lee, H. Y. Lee, J. H. Kim, Y. K. Park, *Jpn. K. Appl. Phys.* Vol. 39, p.1669-1674, 2000.
- [2] S. A. Mahmoud, A. A. Ibrahim, A. S. Riad, *Thin Solid Films*, Vol. 372, p.144-148, 2000.
- [3] J. Pouzet, J. C. Bernede, A. Khellil, H. Essaidi, S. Benhida, *Thin Solid Films*, Vol. 208, p.252-259, 1992.
- [4] G. Sasikala, R. Dhanasekaran, C. Subramanian, *Thin Solid Films*, Vol. 302, p.71-76, 1997.
- [5] 이재형, *한국전기전자재료학회*, Vol 18, p.199-205, 2005.