
Chemical Bath Deposition으로 성장한 CdS 박막의 반응온도에 대한 특성

이가연¹ · 유현민² · 이재형^{2*}

¹군산대학교 전자정보공학부, ²군산대학교 전자공학과

Dependence of reaction temperature on the properties of CdS thin films
grown by Chemical Bath Deposition

GaYeon Lee¹ · HyeonMin Yu² · JaeHyeong Lee^{2*}

¹Dept. of Electronics and Information Engineering, Kunsan National University

²Dept. of Electronics Engineering, Kunsan National University

E-mail: all1318@naver.com

요 약

본 연구에서는 CdTe 및 CuInSe₂ 태양전지의 광투과층으로 사용되는 CdS 박막을 chemical bath deposition으로 제조하고, 반응용액의 온도에 따른 미세구조의 변화를 조사하였다. CdS 박막의 결정 구조와 미세구조는 기판의 종류에 큰 변화 없이 85°C 까지는 반응용액의 온도가 증가함에 따라 기판에서의 ion-by-ion 성장이 촉진되어 CdS 박막의 성장률이 증가하며, 결정성이 향상되고 continuous하면서 매우 조밀한 미세구조를 가졌다. 그러나 온도가 55°C 이하의 경우 CdS 형성에 필요한 Cd²⁺ 이온의 공급이 느려져 온도에 따라 증착률이 감소하였다. 또한 핵생성 위치 수가 감소하여 입자의 크기가 증가하였고, 박막 내부에는 void가 형성되어 균일하지 못한 미세구조를 나타내었다.

ABSTRACT

In this paper, CdS thin films, which were widely used window layer of the CdS/CdTe and the CdS/CuInSe₂ heterojunction solar cell, were grown by chemical bath deposition, and effects of temperature of reaction solution on the structural properties were investigated. Cadmium acetate and thiourea were used as cadmium and sulfur source, respectively. And ammonium acetate was used as the buffer solution. The reaction velocity was increased with increasing temperature of reaction solution. For temperature $\leq 85^{\circ}\text{C}$, as increasing temperature of solution, deposition rate of CdS films was increased by ion-by-ion reaction in the substrate surface, and the crystallinity of the films was improved. However, for temperature $\leq 55^{\circ}\text{C}$, deposition rate was decreased resulting from smaller Cd²⁺ ion, and the grain size was decreased.

Key word

Chemical Bath Deposition(CBD), CdS, Temperature of reaction

1. 서 론

CdS는 상온에서 약 2.43eV의 에너지 밴드 갭

을 가지는 반도체 재료로서, 적절한 조건에서 제조될 때, 가시광 영역에서의 높은 광투과율과 낮은 비저항을 보이기 때문에 CIGS계 태양전지의

buffer layer 및 CdTe 태양전지의 window layer로서 많이 사용되어져 왔다. 이러한 CdS 박막은 진공 증착법(vacuum evaporation), 스프레이 열분해법(spray pyrolysis), 스퍼터링법(sputtering), 용액 성장법(solution growth technique) 등이 있는데, 이 중 용액 성장법은 간편하며 적은 비용으로 박막을 제조할 수 있고, 비교적 낮은 성장 온도로 인하여 입자 크기를 제어할 수 있다는 장점이 있다. 본 연구에서는 용액성장법(solution growth technique)의 일종인 Chemical Bath Deposition (CBD)법으로 CdS박막을 성장시켰으며, 반응온도에 따라 나타는 광학적 구조적 특성을 논하고자 한다.

2. 실험

CdS박막을 성장시키기 위해 Soda lime glass를 기판으로 사용하였으며, acetone, methyl alcohol, deionized water 순으로 초음파 세척기를 이용하여 각각 15분씩 세척한다. Cadmium 및 Sulfar 이온 공급원으로는 Cadmium acetate, Thiourea를 사용하였으며, Complexing agent 및 pH 조절제로 Ammonium hydroxide를 사용하였고, 급격한 반응으로 인해 용액 내에 침전물이 생성되는 것을 억제하고 pH를 고정시켜주기 위해 Ammonium acetate를 buffer로 사용하였다. 이 때 cadmium acetate 및 Thiourea 농도는 0.025M, 0.05M이며 Ammonium acetate 농도는 0.1M이며 pH는 11로 유지하였다. heater가 설치되어 있는 water bath를 이용하여 반응 온도를 55°C~85°C까지 변화시켰다. UV-visible을 이용하여 투과율을 측정하였고, X-ray 회절로 박막의 결정구조를 파악할 수 있었으며, 박막의 미세구조는 FE-SEM을 이용하여 관찰하였다.

3 결론 및 고찰

그림 1.은 cadmium acetate(CdAc₂)/thiourea의 비와 ammonium acetate(NH₄Ac)의 농도를 각각 0.025/0.025M, 0.1M으로 고정시키고, pH 11인 일정조건에서 반응용액의 온도를 55°C~85°C로 변화시켰을 때의 CdS 박막의 성장률을 나타낸 것이다. 반응온도 증가에 따라 반응속도가 빨라져 원하는 두께의 CdS 박막을 제작하는데 걸리는 시간은 단축되었지만, 용액 내에 CdS 분말이 많이 형성되었다. 높은 반응온도에서는 cadmium acetate와 thiourea의 분해속도가 빨라져 용액내의 Cd²⁺와 S²⁻이온의 농도가 증가하고, 이온들의 kinetic energy 증가에 따른 활발한 이온간의 interaction으로 인해 반응속도가 증가한다. 그러나 높은 반응속도로 인한 용액 내에서의 증가된 균질한(homogeneous) 반응은 CdS 미립자를 형성 시키

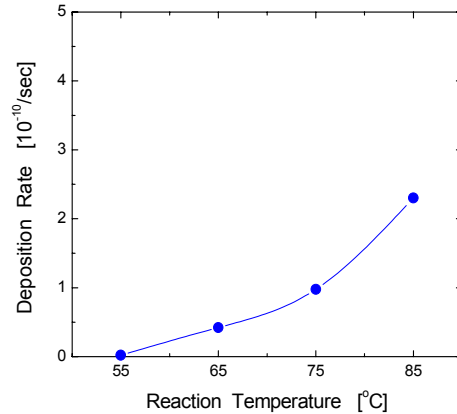


그림 1.반응온도에 따른 CdS 박막의 성장속도
Fig. 1. Deposition rate of CdS films prepared by CBD as a function of reaction temperature

시키고 이러한 CdS 미립자의 기판표면상의 흡착은 분말상의 부착력이 나쁜 박막을 만들어 내므로 태양전지의 광투과층으로 적합한 CdS 박막을 제작하기 위해서는 반응용액의 온도를 낮춰 용액 내의 균질한 반응을 억제시키고 CdS의 성장속도를 낮추는 것이 필요하다.

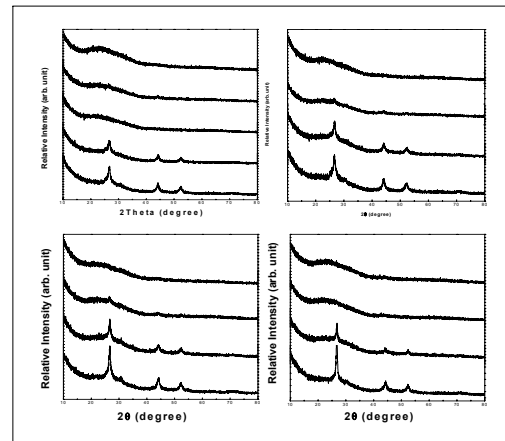


그림 2 반응온도에 따른 CdS 박막의 X-ray 회절 p-attern
Fig. 2 X-ray diffraction patterns of CdS films deposited at different reaction temperatures

고 반응온도에 따른 CdS 박막의 X-ray diffraction(XRD) pattern을 나타낸 것이다. Chemical bath deposition에 의해 제작된 CdS 박막은 반응온도에 관계없이 hexagonal phase의 (002), (110), (112)면과 cubic phase의 (111), (220), (311)면으로부터의 반사에 해당하는 peak을 관찰할 수 있으

며, hexagonal의 (002) 또는 cubic의 (111)면 방향으로 우선방위를 가지고 성장했음을 알 수 있다. CdS는 hexagonal(wurtzite) phase와 cubic(zinc-blende) phase의 두 개의 결정 구조로 존재하는데 hexagonal phase는 25 ~ 900°C에서 안정하다고 알려지고 있으며[6], 일반적으로 용액내의 이온농도와 반응온도가 낮고, 용액을 일정하게 교반하면 보다 안정한 phase가 얻어진다. 순수한 hexagonal 또는 hexagonal 과 cubic phase가 혼재되어 있는 박막은 ion-by-ion 성장에 의해 밀착력이 우수하며 매우 투명하여 태양전지 제작을 위한 창층으로서 적합한 특성을 나타내지만 분말상의 박막은 cluster-by-cluster에 의해 성장되며 항상 cubic phase를 갖는다. N.E. Korsunskaya 등은 CdS, CdSe, Cd(S, Se)에서 저온에서 양호한 전도막은 (001)면으로 성장된다고 보고하고 있는데[7], 본 연구의 CdS 다결정 박막은 (002)면이 존재하는 것으로 보아 저온에서도 양질의 전도체임을 알 수 있다. 또한 그림에서 hexagonal phase의 (002) 또는 cubic phase의 (111)면에 대응하는 peak의 세기는 반응온도에 따라 증가하는데, 이것은 박막의 (002) 또는 (111)면으로의 우선방위의 증가를 의미한다. 그러나 75°C 이상의 온도에서는 이러한 peak 세기가 다시 감소하는데, 높은 반응온도에서는 용액내에서의 균질한 반응이 증가하고 이에 의해 생성된 CdS 미립자들이 성장 중인 박막 표면에 흡착되어 박막의 결정성이 나빠지고 우선방위가 감소됨을 알 수 있다.

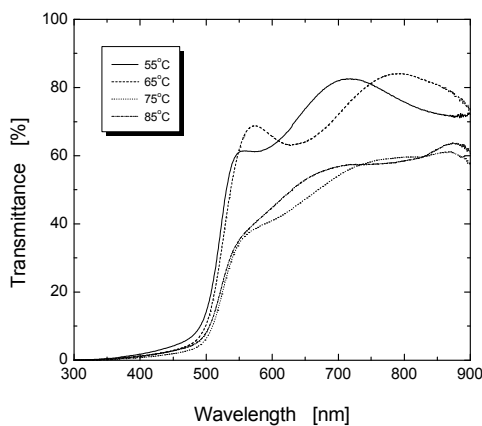


그림 3 반응온도에 따른 CdS 박막의 광투과율
Fig. 3. Transmittance of CdS films deposited at different reaction temperatures

반응온도가 증가할수록 이 tail이 증가하는 것을 알 수 있다. 따라서 반응온도에 따른 band gap의 감소와 tail의 증가는 XRD 분석에서 언급했듯이 반응온도가 높아짐에 따라 박막 표면에 CdS 미립자가 흡착되어 박막의 결정성이 나빠지고, 박막내의 결함밀도가 증가하기 때문으로 생각된다. M. T. S. Nair 등[8]의 보고에 따르면 박막 표면에 존재하는 CdS 미립자들로 인해 막내로 입사된 광은 굴절뿐만 아니라 다중반사를 일으켜 흡수단 이상의 파장영역에 대한 광투과율이 감소하게 되는데 bath 온도가 증가할수록 박막 표면에 이러한 미립자의 양이 많아져 광투과율이 감소한다고 보고하였다.

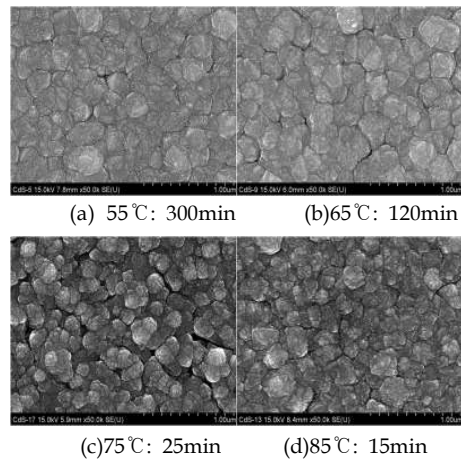


그림 4. Sodalime 기판에 증착된 CdS 박막의 온도 변화에 따른 SEM 미세구조.
Fig. 4. SEM micrographs of CdS films deposited on glass substrate at different pH of reaction solution.

반응온도가 높아짐에 따라 박막내의 grain 크기는 점점 커지나 미세구조는 큰 변화가 없을 수 있다. 반응온도 변화에 따른 미세구조가 변화 없다는 것은 성장 mechanism이 반응온도에 관계없이 ion-by-ion에 의해 박막이 성장됨을 의미하며 이것은 XRD 결과에서도 예측할 수 있다. 반응온도가 높아짐에 따라 입자 크기가 커지는 것은 반응온도가 높을수록 반응속도가 증가하여 보다 큰 크기를 갖는 CdS 핵들이 기판표면에 생성될 수 있고 이러한 핵들이 성장하여 막을 성장시키므로 결정립의 크기가 커지는 것으로 생각된다.

4. 결 론

본 실험에서는 CBD 실험을 진행하면서 온도의 변화에 따른 박막의 특성을 비교분석하고자 하였다. 온도가 증가할수록 증착 속도는 증가하지만, 너무 높은 온도에서 CBD 박막 Coating을 할 경

우 CdS 분말이 많이 생성되는 것을 알 수 있었다. 또한, 균질한 반응은 CdS 미립자를 생성시키고 이러한 CdS 미립자의 기관표면상의 흡착은 분말상의 부착력이 나쁜 박막을 만들어 낸다는 것을 알아냈다. 가장 효율적인 CdS 박막을 제작하기 위해서는 반응용액의 온도를 낮춰 용액내의 균질한 반응을 억제시키고 CdS의 성장속도를 낮추는 것이 필요하다는 것을 알 수 있었다.

참고문헌

- [1] Hani Khallaf, Guangyu Chai, Oleg Lupan, Lee Chow, S. Park, and Alfons Schulte, "Characterization of gallium-doped CdS thin films grown by chemical bath deposition", *Applied Surface Science*, vol. 255, pp.4129-4134, 2009.
- [2] Meysam Karimi, Mohammad Rabiee, Fathollah Moztarzadeh, Mohammadreza Tahriri, and Masoud Bodaghi, "Controlled synthesis, characterization and optical properties of CdS nanocrystalline thin films via chemical bath deposition (CBD) route", *Current Applied Physics*, vol. 9, pp.1263-1268, 2009.
- [3] H. Moualkia, S. Hariach and M.S. Aida, "Structural and optical properties of CdS thin films grown by chemical bath deposition", *Thin Solid Films*, vol. 518, pp.1259-1262, 2009.
- [4] Natalia S. Kozhevnikova, Andrey A. Rempel, Frank Hergert, and Andreas Magerl,, "Structural study of the initial growth of nanocrystalline CdS thin films in a chemical bath", *Thin Solid Films*, vol. 517, pp.2586-2589, 2009
- [5] J.-H. Lee, "Influence of substrates on the structural and optical properties of chemically deposited CdS films", *Thin Solid Films*, vol. 515, pp.6089-6093, 2007.
- [6] T. L. Chu, Shirley S. Chu, N. Schultz, C. Wang, and C. Q. Wu, *Solution-Grown Cadmium Sulfide Films for Photovoltaic Devices*, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 139, No. 9, pp.2443-2446, 1992
- [7] N. E. Korsunskaya, I.V. Markevich, E. P.Shulga and M. K. Shein Kman, *Semicon. Sci. Technol.* , Vol. 7, p.92, 1992
- [8] M. T. S. Nair, P. K. Nair, and J. Campos, "Effect of bath temperature on the optoelectronic characteristics of chemically deposited CdS thin films", *Thin Solid Films*, Vol. 161, p.21-34, 1988