

논문 98-7-5-08

인쇄/소결 방법에 의한 CdS 광전도 셀 제작과 특성

정태수, 김택성, 정철훈, 이훈, 신영진, 홍광준*, 유평렬**

Fabrication and characterization of CdS photoconductive cell
by the print/sintering methodTae Soo Jeong, Taek Sung Kim, Cheol Hoon Jeong, Hoon Lee,
Yeong Jin Shin, Kwang Joon Hong*, Pyeong Yeol Yu**

요 약

인쇄/소결 방법으로 광감도가 매우 큰 CdS 다결정 후막을 만들고 이를 이용하여 광전도 셀을 제작하였다. 날알 크기는 4 μm 정도였다. 광전도 셀은 불순물로 첨가한 CuCl_2 양이 0.06 - 0.12 mg 정도이면 감도와 광전류와 암전류 비율이 각각 0.8과 10^5 이상을 나타내었고 응답파장은 511 nm 였다. 또한 주파수 특성을 나타내는 응답시간은 오름시간과 감쇠시간이 각각 50과 20 ms 정도 이었으며 최대허용 소비전력은 80 mW 이상이였다. 이상과 같이 인쇄/소결 방법으로 제작된 광전도 셀은 CdS 1g당 CuCl_2 양이 0.06-0.12 mg 정도 주입되면 센서로서 좋은 특성을 나타내었다.

Abstract

We fabricated a photoconductive cell made of polycrystalline CdS thick film which has high photo-sensitivity using a print/sintering method. The resultant grain size is about 4 μm . When CuCl_2 of 0.06 to 0.12 mg is added, the sensitivity and the ratio of photocurrent to dark current are 0.8 and 10^5 , respectively. The response wavelength is 511 nm. The rise and decay response times are 50 and 20 ms, respectively. In addition, the maximum power dissipation is beyond 80 mW. We noticed that the addition of CuCl_2 between 0.06 and 0.12 mg to 1g of CdS results in a reliable formation of photoconductive sensor.

I. 서 론

II-VI족 화합물 반도체 가운데 Cd(S,Se)는 광감도가 매우 큰 광전도체로서 주로 광센서로 이용되고 있

다.^[1-3] 광센서에는 광방출형, 광기전력형과 광전도형 등의 세 가지 형태가 있다.^[4,5] 광방출형에는 광증배관과 광전관이 있는데, 빛을 받은 표면에서 진공중으로 광전자가 방출하는 원리를 이용한 소자이다. 광기전력형은 외부로부터 빛이 입사되면 기전력을 일으키는 것으로 태양전지에 사용되고 있다. 광전도형은 p-n 접합형과 덩어리(bulk)효과형 두 가지가 있는데 전자는 p-n 접합의 광전도 현상을 이용하는 광트랜지스터와 p-n 광다이오드와 같은 소자로 사용한다. 후자는 p-n 접합 없이 광전도체 덩어리만을 사용하는 소자이다. 결정의

전북대학교 물리학과 (Dept. of Physics, Jeonbuk National Univ.)

* 조선대학교 물리학과 (Dept. of Physics, Chosun Univ.)

** 순천대학교 물리학과 (Dept. of Physics, Suncheon National Univ.)

<접수일자 : 1998년 5월 27일>

덩어리 효과를 이용한 Cd(S,Se)광전도 셀의 용도는 카메라의 노출계 및 전자셔터, 디지털 시계의 자동조광기, 스테레오 볼륨과 같은 음악장치, 가스나 오일버너의 안전장치를 비롯한 불꽃모니터와 광릴레이를 비롯한 가로등 자동점멸기등 사업 전반에 다양하게 사용된다. 그러나 이러한 제품 등은 일본의 경우 완전한 제품으로 시판되고 있으나 국내에서는 전량 수입해 쓰고 있는 실정이다. 그러므로 국내에서도 독자적인 Cd(S,Se) 광전도 셀의 기본물성에서 소자 응용까지의 기술개발이 절실히 요청되고 있다.

본 연구에서는 CdS만을 사용해서 인쇄/소결 방법에 의해 CdS 다결정후막을 제작하였다. 이와 같은 인쇄/소결형 광전도 소자는 단결정형이나 화학적인 승화방법등에 비해 대면적인 소자를 쉽게 만들 수 있고^[6] 불순물의 조성을 임의로 조절할 수 있어서 편리한 방법이다. 그리고 제작된 광전도 셀을 센서로 응용할 수 있는지 알아보기 위하여 기본적인 특성을 조사하였다.

2. 실험 및 측정

2-1 광전도 셀 제작

그림 1에서와 같이 입자가 300 mesh인 5N의 CdS 분말과 소결 촉진제 $CdCl_2 \cdot 3/2H_2O$, 유기 용제 propylene glycol을 함께 agate mortar에 넣고 여기에 Cu불순물 주입을 위해 $CuCl_2$ 를 섞어 잘 반죽하여 페이스트(paste)를 만든 다음 $10 \times 10 \text{ mm}^2$ 크기의 세라믹 기판위에 스크린 프린터 (screen printer)를 사용하여 0.2 mm정도 두께로 인쇄(print)한다. 인쇄된 세라믹 기판을 건조로에서 120 °C로 충분히 건조시킨 후에 다시 건조된 시료를 수정관속에 넣고 소결로에서 질소 분위기로 800 °C에서 30분간 소결 (sintering)하여 후막을 제작하였다.

제작된 후막이 빛에 민감한 광전도 셀이 되도록 하기 위하여 유기 용제와 소결 촉진제인 $CdCl_2$ 를 변화시켜 소결 상태를 확인한 결과 CdS 분말 1g에 유기 용제와 $CdCl_2$ 의 양이 각각 1 cc와 120 mg일 때 가장 양호한 소결 상태를 나타내었다. 그러나 유기 용제 1 cc 당 $CdCl_2$ 양이 이보다 적게 첨가된 경우에는 소결 상태가 좋지 않았고 빛에 대한 저항 변화도 거의 없었다. 이는 N_2 분위기로 800 °C에서 30분 열처리하였을 때 소결촉진제인 Cl_2 의 증발로 인하여 치밀화와 입자 성장이 억제된 것으로 보인다. 한편 $CdCl_2$ 양이 많아지면 소

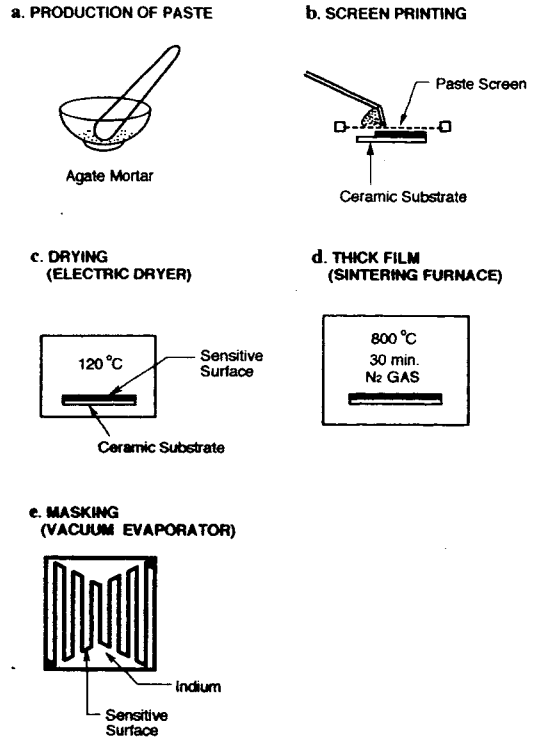


그림 1. 광전도 셀의 제작 과정.

Fig. 1. Fabrication process of photoconductive cell.

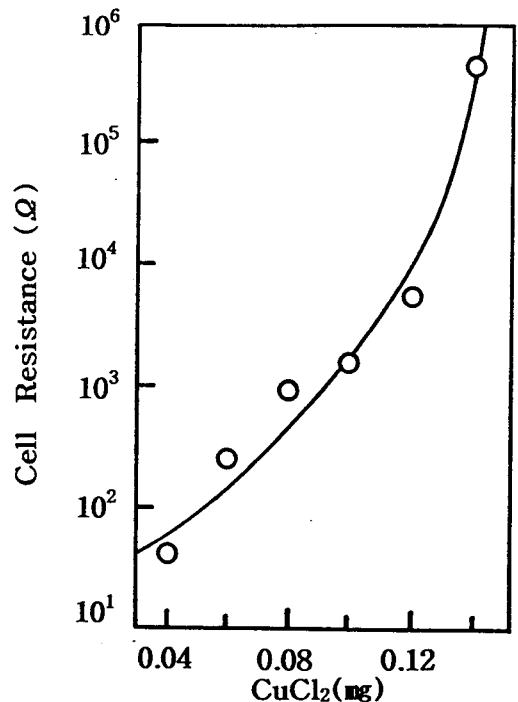


그림 2. $CuCl_2$ 양의 변화에 따른 셀의 저항.

Fig. 2. Cell resistance as a function of $CuCl_2$ variety.

결막에 균열이 생기고 용융상태에서 분해된 CdCl₂의 Cl₂분자가 액체 표면에서 미처 다 빠져나오기 전에 소결이 끝나므로 소결막 표면 층에서 다시 Cd분자와 결합하여 반투명하고 반질반질한 CdCl₂층이 생성되어 저항이 증가한 것으로 여겨진다. 따라서 CdCl₂의 양을 유기 용제 1 cc에 대하여 120 mg으로 고정하였고 여기에 불순물 CuCl₂를 변화시켜 100 lx의 빛의 세기에 대한 저항을 측정하였다. 그 결과 그림 2에서 처럼 CuCl₂의 양이 증가함에 따라 저항이 증가하는 경향을 나타내었다.

그림 3은 N₂ 분위기로 800 °C에서 30분 열처리 한 후막에 대한 표면 형상 SEM 사진이며 이때 다결정의 낱알 크기 (grain size)는 약 4 μm정도 이었다

제작된 후막은 그림 1-e에서와 같이 전극 마스크를 덮어 인듐을 진공증착하여 광전도 셀을 제작하였다.

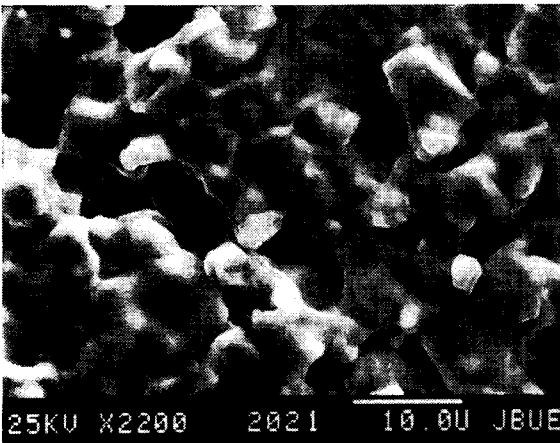


그림 3. 광전도 셀의 표면형상.

Fig. 3. SEM surface morphology of photoconductive cell.

2-2 감도

광전도 셀의 감도(γ)는 보통 광전도 면에 입사하는 빛의 세기와 셀의 출력 저항과의 관계를 나타낸 log-log 곡선에서의 선형적인 기울기로 나타낸다. 따라서 광원으로 텅스텐 램프를 사용하여 빛의 세기를 10 lx에서 1000 lx까지 변화시키고 이때 광전도셀의 저항 변화를 측정 (KEITHLEY 617)하여 나타낸 감도 γ는

$$\gamma_a^b = \tan \theta = \frac{\log(R_a/R_b)}{\log(b/a)}$$

이다. 그리고 R_a와 R_b는 빛의 세기를 a lx와 b lx로 하

였을 때 각각의 셀이 나타낸 저항 값이다.

2-3 광전류와 암전류의 비

광전류(photo-current)와 암전류(dark-current)의 비 pc/dc값을 구하기 위해 시료에 DC전원공급 장치 (ED, 250p)를 사용하여 각각 1.5V의 전압을 인가하고 0 lx (10 lx의 빛을 켜고 뒤 제거하고 10초 후의 빛의 세기)의 상태에서 암전류를 측정 (KEITHLEY,617)하였고 100 lx의 백색광을 광전도 셀에 쬐어 광전류를 측정하였다.

2-4 스펙트럼 응답

스펙트럼 응답을 측정하기 위해 650W의 할로젠 램프에서 나오는 빛을 광단속기 (PAR,192)를 거쳐 단색화 장치 (Jarrell Ash, 82-000, 0.5m)에서 단색광으로 분광하여 DC전원을 인가한 광전도셀에 주사하였다. 이때 흐르는 광전류는 증폭기 (E&G, 5208)로 증폭하여 X-Y기록계 (MFE, 815M)에 기록하였다.

2-5 응답시간

할로젠 램프에서 나오는 10 lx의 빛을 단속기를 거쳐 광전도 셀에 쬐었고 흐르는 광전류를 오실로스코프 (GS, 7040A)를 통하여 관찰하였다. 이때 광전도 셀의 반응 시간은 셀에 빛을 조사한 후 최대값의 63%가 될 때까지 요구되는 오름시간과 빛이 제거된 후 최대값의 37%가 될 때까지 요구되는 감쇠시간으로 정의하였다.

2-6 최대허용 소비전력

광전도 셀에 일정한 세기의 빛을 쬐이고 직류 전압을 인가하면서 변화시킬 때 빛의 세기에 의한 전류와 인가 전압과의 관계가 선형으로 유지된다. 할로젠 램프를 사용해서 빛의 세기를 10, 100, 1000 lx로 고정하고 공급전압을 증가시킬 때 선형을 이루다가 편향되기 시작한다. 이와 같이 선형이 편향되기 직전의 값을 watt로 표시하여 최대허용 소비전력 (maximum allowable power dissipation:MAPD)이라 한다.

3. 실험결과 및 고찰

3-1 감도

CdS 광전도 셀은 그림 2에서와 같이 CuCl₂의 양에 따라 빛에 대한 저항의 변화가 민감하게 작용하므로 CuCl₂양을 0.04 와 0.06, 0.08, 0.10, 0.12, 0.14 mg등으로 첨가하여 광전도 셀을 제작하고 감도를 측정하였다. 이때 감도를 측정하기 위하여 빛의 세기를 10 lx와 100 lx로 하였다. 측정된 광전도 셀이 소자에 응용되기 위해서는 셀의 감도가 0.6이상 되어야^[5] 하는데 그림 4에서 처럼 CuCl₂양이 0.06 mg 이상이면 큰 감도를 나타내었다. 그러나 CuCl₂의 양이 많이 첨가된 셀은 역시 매우 높은 저항 값을 갖는 것으로 측정되었다.

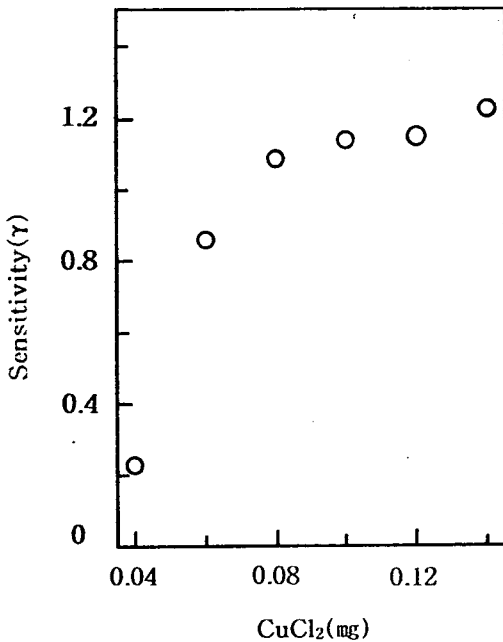


그림 4. CuCl₂ 양의 변화에 따른 감도.
Fig. 4. Sensitivity as a function of CuCl₂ variety.

3-2 광전류와 암전류비

광전류와 암전류의 비(pc/dc)는 광전도 셀의 특성을 조사하는데 매우 중요하다. 여기에서 광전류란 셀 양단에 DC 1.5V의 전압을 인가하고 빛을 쬐었을 때 빛에 의해 생성된 운반자들이 전기 전도에 기여해서 흐르는 전류를 말한다. 또한 암전류는 빛을 쬐었을 때 생성된 운반자들 중 평균 수명이 길어서 빛을 제거한 후에도 어느 시간 동안 잔류 운반자가 남는데 빛을 제거한 후 잔류 운반자와 열적으로 생성된 운반자에 의해 흐르는

전류를 의미한다. 즉 이것은 광전도 셀에 10 lx의 빛을 쬐인 후 빛을 완전히 제거하고 이때부터 10초가 지난 다음의 전류값을 말한다. 그러므로 암전류는 적을 수록 좋으며 pc/dc가 10⁵이상 되어야 좋은 광전도 셀이라 할 수 있다. 표1에서 처럼 CuCl₂ 변화에 따른 pc/dc 값은 CuCl₂ 양이 0.08 ~ 0.1 mg에서 큰 값을 보였다.

표 1 CuCl₂양 변화에 따른 셀 특성

Table 1. Characterization of cell for CuCl₂ variety.

CuCl ₂ (mg)	0.04	0.06	0.08	0.10	0.12	0.14	
pc/dc	48×10 ⁴	1.1×10 ⁵	43×10 ⁵	24×10 ⁵	97×10 ⁷	34×10 ⁷	
response time(ms)	rise time	30	42	55	50	60	57
	decay time	35	28	20	20	24	25
MAPD(mW)	47	79	102	136	142	184	

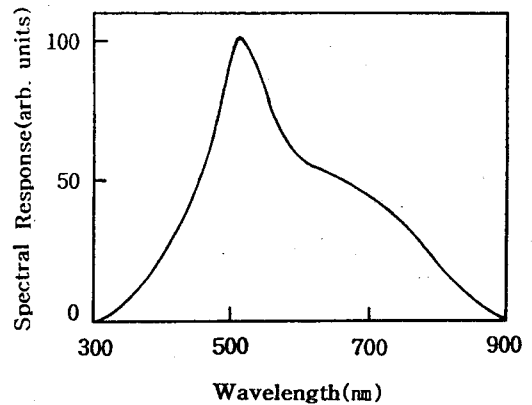


그림 5. 광전도 셀의 스펙트럼 응답.
Fig. 5. Spectrum response of photoconductive cell.

3-3 스펙트럼응답

그림5는 상온에서 측정된 CdS 광전도 셀의 전형적인 스펙트럼 응답곡선이다. 수광과장영역은 450~700 nm의 가시광선 전지역에 넓게 나타나 있으나 아주 민감하게 작용할 수 있는 최대 수광봉우리는 511 nm임을 알 수 있다. 500~550 nm는 우리 눈에 가장 많이 흡수되는 파장영역으로서 본 연구에서 개발한 CdS 광전도 셀은 자동점멸기나 멜로디 카드, 카메라 노출계 등에 충분히 이용할 수 있다.^[5,7]

3-4 응답시간

광전도 셀의 응답시간은 빛이 단속기를 거쳐 교대로 변하는 광전류와 암전류의 비를 오실로스코프를 통해서 측정하여 전류 파형의 오름시간과 감쇠시간을 측정하였다. 이것은 광전도 셀의 주파수 특성을 나타내는 것으로 운반자의 생성과 재결합 및 운반자의 수명 등과 밀접한 관계가 있다.

표1에서 처럼 CuCl₂양을 0.08~0.1 mg 넣은 광전도 셀은 오름시간과 감쇠시간이 각각 50과 20 ms정도로 자동점멸기에서 요구되는 응답시간과 같은 값을 나타내고 있다.

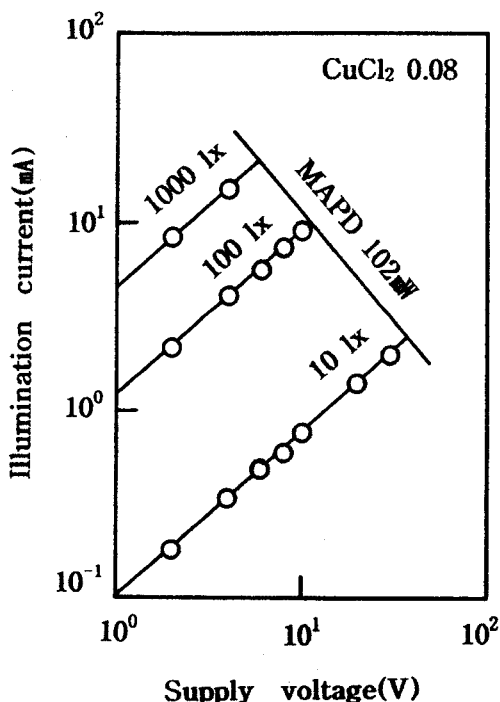


그림 6. 공급전압과 빛의 세기에 대한 MAPD 값.
Fig. 6. MAPD value for supply voltage and light intensity.

3-5 최대허용 소비전력

최대허용 소비전력은 광전도 셀에 최대로 부과할 수 있는 전력량(W)을 나타낸다. 셀에 각각 10과 100, 1000 lx 빛을 쬐이면서 전압을 점차 증가시켜 그때 흐르는 전류값을 측정하여 그림 6과 같이 전압-전류 특성을 그래프로 나타내면서 그래프의 직선성이 파괴되는 MAPD 값을 찾는다. 표1에서 처럼 CuCl₂양이 증가하면 대체적으로 MAPD 값이 증가되는 경향을 보여주고

있다. 이와 같이 MAPD 값이 크다는 것은 소자로 쓰일 때 공급 전압을 더 증가하여도 빛을 받아 흐르는 전류가 선형으로 유지되는 구간이 커져 이용 범위가 크다는 것을 의미한다. 그러나 CuCl₂양이 많이 첨가된 셀은 셀 자체의 저항이 커서 높은 인가 전압을 요구하므로 소자로서 부적합하다. 그러므로 CuCl₂ 양이 0.06 - 0.12 mg정도이면 셀의 저항은 크지 않으면서 MAPD 값이 커 소자로서의 좋은 특성을 나타낼 수 있다.

4. 결론

표2. 시판되는 외국 제품^[5,7]과 제작된 시료의 광전도 셀 특성

Table 2. Characterization for the photoconductive cell of foreign goods^[5,7] and this work.

(A:Hamamatsu Co., B:Moririca Co., C:this work)

Goods	Spectral peak(nm)	Sensitivity	Response time(ms)		MAPD (mW)	
			rise	decay		
A	520	0.90	50	20	50	
	520	0.90	50	20	100	
	540	0.75	40	30	70	
	560	0.70	50	40	150	
	560	0.70	50	40	70	
	570	0.75	80	40	300	
	620	0.85	40	10	30	
B	660	0.60	30	20	100	
	550	0.88	40	10	120	
	600	0.83	20	70	120	
C	680	0.76	30	7	50	
	0.06	511	0.86	42	28	79
	0.08	511	1.09	55	20	102
	0.10	511	1.14	50	20	136
	0.12	511	1.15	60	24	142

CdS 분말 1g에 유기 용제와 CdCl₂ 양을 각각 1 cc와 120 mg 첨가하여 인쇄/소결 방법으로 CdS 다결정 후막을 만들어 광전도 셀을 제작하였다. 이때 후막은 N₂ 분위기 속에서 800 °C로 30분 열처리하였고 낱알 크기

가 4 μm 정도 이었다.

센서로의 응용성을 알아보기로 하자 불순물인 CuCl_2 양의 변화에 따른 특성을 조사하였다. 이때 CuCl_2 양이 CdS 1g 당 0.06~0.12 mg 정도 첨가되면 감도와 pc/dc 비가 각각 0.8과 10^5 이상 이었고 최대 수광 파장 511 nm에서 가장 민감하게 작용하였다. 또한 오름시간과 감쇠시간이 각각 50과 20 ms 정도로 자동점멸기에 적합한 응답 시간을 가졌으며 최대 허용 소비전력은 매우 큰 값을 보여 소자로 쓰일 때 이용 범위가 크게 작용할 수 있음을 알았다. 이와 같이 센서로써 사용할 수 있는 좋은 특성을 나타낸 CdS 광전도 셀은 표2에서와 같이 외국 제품과 비교해서 손색이 없었다.

따라서 인쇄/소결 방법에 의한 광전도 셀 제작 방법은 CdS와 CdSe 분말을 중량비로 섞어 제작한다면 이용하고자 하는 목적에 따라 표2에서와 같이 여러 응답 파장대의 Cd(S,Se) 광전도 셀 제작이 가능할 뿐더러 쉽게 상품화 할 수 있을 것으로 기대된다.

감 사 의 글

본 논문은 1996년도 한국 학술 재단의 Post-Doc 연구지원에 의하여 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- [1] R.H.Bube, photoconductivity of solids, wiley, NewYoyk, Chap.6, 1968.
- [2] B. Segall and D.T.F.Marple, Physics and Chemistry of II-VI compounds, edited by M.Aven and J.S.Prener, North-Holland, Amsterdam, Chap.13, 1967
- [3] B.Ray, II-VI compound, Pergamon, Oxford, vol.2, PP.143-176, 1969.
- [4] 片岡照榮, 田幸男, 高木喬清, 山崎弘郎, Sensor Hand book, 培風館, pp. 74-76, 113-119, and pp. 242-248., 1986.
- [5] Hamamatsu Photonics K.K., CdS Photoconductive cells, Hamamatsu, 1985.
- [6] W.Budde, Physical detectors of optical radiation measurements, Academic, New York, vol.4, Chap.6, 1983.
- [7] Morrica Co., CdS · CdSe Photoconductive cells Catalog.

著 者 紹 介

정 태 수

『센서학회지 제2권 1호』 논문93-15,p.109 참조.
현재 전북대학교 강사.

김 택 성

『센서학회지 제2권 1호』 논문93-15,p.109 참조.
현재 전북대학교 강사.

정 철 훈

『센서학회지 제2권 1호』 논문93-15,p.109 참조.
현재 전주 JTV 차장.

이 훈

『센서학회지 제2권 1호』 논문93-15,p.109 참조.
현재 전북대학교 대학원 박사과정 재학중.

신 영 진

『센서학회지 제2권 1호』 논문93-15,p.109 참조.
현재 전북대학교 물리학과 교수.

홍 광 준

『센서학회지 제2권 1호』 논문93-01,p.10 참조.
현재 조선대학교 물리학과 교수.

유 평 렬

『센서학회지 제2권 1호』 논문93-15,p.109 참조.
현재 순천대학교 물리학과 교수.