

유연성 광전도 CdS 박막의 증착조건에 따른 전기적 특성 및 신뢰성 평가 연구

Electrical Properties and Reliability of the Photo-conductive CdS Thin Films for Flexible Opto-electronic Device Applications

허성기¹, 조현진¹, 박경우¹, 안준구¹, 윤순길^{1,2,a}

(Sung-Gi Hur¹, Hyun-Jin Cho¹, Kyoung-Woo Park¹, Jun-Ku Ahn¹, and Soon-Gil Yoon^{1,2,a})

Abstract

Cadmium sulfide (CdS) thin film for flexible optical device applications were prepared at H₂/(Ar+H₂) flow ratios on polyethersulfon (PES) flexible polymer substrates at room temperature by radio frequency magnetron sputtering technique. The CdS thin films deposited at room temperature showed a (002) preferred orientation and the smooth surface morphologies. Films deposited at a hydrogen flow ratio of 25% exhibited a photo- and dark-sheet resistance of about 50 and 2.7 x 10⁵ Ω/square, respectively. From the result of the bending test, CdS films exhibit a strong adhesion with the PES polymer substrates and the Al₂O₃ passivation layer deposited on the CdS films only shows an increase of the resistance of 8.4% after exposure for 120 h in air atmosphere.

Key Words : Photoconductive sensor, CdS, Sputter, Flexible film, Al₂O₃ passivation layer

1. 서론

최근 30년간 전자기기 산업체에서 반도체의 광전자특성을 이용한 소자개발에 많은 연구가 이루어지고 있다. 특히 태양전지[1], 광센서[2], 광스위치 모듈[3], 광필터[4] 등 다방면의 분야에서 적용되고 있으며, 이러한 광소자들은 고 광전도, 낮은 노광저항 및 장기 안정성 특성 등이 요구되어진다. 또한 유비쿼터스 사회로 발전함에 따라 polycarbonate (PC), polyethylene terephthalate (PET) 및 polyethersulfon (PES) 등 유연성 기판에 적용이 요구되어지고 있다. 이러한 광전도 특성은 amorphous-Si:H[5,6], PbTe[7,8], ZnO[9,10] 및 CdS[11-13] 등의 반도체 재료를 사용하여 많은 연구가 진행 중

이다. 특히 cadmium sulfide (CdS) 재료의 경우 2.4 eV 의 직접전이 밴드갭을 가지고 있으며, 우수한 광전도 특성 등으로 많은 분야에 사용되고 있다. 이러한 CdS 박막은 spray pyrolysis[14], chemical bath deposition (CBD)[15], evaporation[16], sputtering[17] 법으로 제조된다. 고 주파 소자 및 저 전력 광소자 등에 적용하기 위해서 소자의 작동 안정성 등을 고려하면 10³ 이상의 광 민감성 및 10² Ω/sq. 이하의 낮은 노광저항이 필요하다. 하지만 현재 CdS 박막의 경우 약 300 Ω/sq. 이하의 노광저항을 얻기 위해서는 금속성분의 재료를 도핑하는 연구가 진행되고 있지만 이러한 경우 10³ 이상의 광 민감성을 나타내지 않고 있다.

본 연구에서는 유연하고 광 투명성이 좋은 PES 기판을 사용하였으며 상온 및 대면적 증착이 가능한 반응성 스퍼터링 법을 이용하여 고광전도 특성이 우수한 유연성 박막의 제조기술을 확보하고자 한다. 이를 위해서 CdS 물질에 스퍼터링시 Ar과 H₂ 반응가스 비율조절 및 미세구조 제어를 통한 광전도 특성 향상 및 신뢰성 테스트로 광전자 소자에 적용이 가능한 고광전도 박막을 평가하였다.

1. 충남대학교 신소재공학과
(대전시 유성구 궁동 220)
2. 충남대학교 분석과학기술대학원
a. Corresponding Author : sgyoon@cnu.ac.kr
접수일자 : 2009. 10. 9
1차 심사 : 2009. 11. 11
심사완료 : 2009. 11. 19

표 1. CdS 및 Al₂O₃ 박막의 증착조건.

Table 1. Deposition conditions of the CdS thin films and the Al₂O₃ passivation layer.

Sputter Parameters	CdS	Al ₂ O ₃
Substrate	Glass, PES	CdS/PES, PES
Power (rf)	80 W	15 W
Deposition temperature	Room temperature	Room temperature
Working pressure	1 mTorr	1 mTorr
Ar flow rate	5 ~ 12 sccm	10 sccm
H ₂ flow rate	0 ~ 6 sccm	0 sccm
Film thickness	1.4 μm	80 ~ 320 nm

2. 실험

2.1 실험장치

본 연구에서는 박막을 증착하기 위하여 진공 시스템 (vacuum system)으로 초기 진공도를 6×10^{-6} Torr 이하로 하였으며, 진공도는 ion-gauge와 convectron-gauge를 이용하여 chamber내로 측정하였다. 박막증착을 하기 위한 반응 가스로는 mass flow controller (MFC)를 사용하여 반응가스 Ar과 H₂의 비를 조절하였다. 사용한 기판은 글라스 (Corning 1737) 및 투명하고 유연성이 큰 플라스틱 기판 (PES, Polyethersulfon)을 사용하였다.

CdS 박막은 Ar과 H₂의 가스 비율을 변화하여 박막을 제조하였으며, 보호 층으로는 Al₂O₃ 박막을 증착하였다. 자세한 CdS 광전도 박막 및 Al₂O₃ 보호층의 증착조건은 표 1에 나타내었다.

2.2 박막 분석

증착된 박막의 결정구조를 분석하기 위하여 x-ray diffraction (XRD, Rigaku D/MAX-RC)를 이용하였고, 이때 사용된 타겟 및 필터는 Cu와 Ni이었다. 시편의 회전각도는 4 °/min로 고정하여 측정하였다. 증착된 박막의 두께와 미세조직을 관찰하기 위하여 scanning electron microscope (SEM, TOPCON DS-130C)를 사용하였고, 표면 거칠기를 확인하기 위하여 atomic force microscopy (AFM, AUTOPROBE CP)을 이용하였으며, 광전도 특성은 Ag/CdS/PES 구조에 할로겐램프를 광원으로 하는 가시광선 영역의 빛을 200,000 lux 로 노광하고 HP3458a multimeter를 이용하여 측정하였다. 또한 Al₂O₃ 보호층의 광투과도는 UV-Visible spectrophotometer (SINCO, S-3100)을 이용하여 측정하였다.

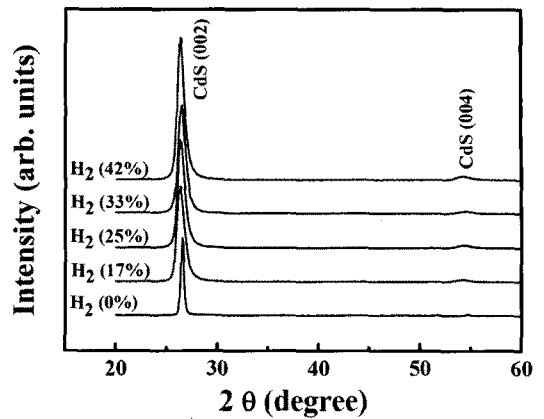


그림 1. CdS 박막 증착시 함유된 수소 비율에 따른 XRD 패턴.

Fig. 1. XRD patterns of the CdS films deposited with various H₂/(Ar+H₂) ratios.

3. 결과 및 고찰

3.1 유연성 고 광전도 CdS 박막

CdS 박막을 상온에서 스퍼터링법으로 제조하고 광전도 특성을 확보하고자 반응가스를 Ar과 함께 H₂ 가스의 첨가 비율을 달리하여 실험하였다. 이때 공정압력을 1 mTorr, 인가전압을 80 W 및 박막두께를 증착율로 계산하여 모든 박막의 두께를 1.4 μm로 고정하고 실험하였다.

수소함량을 변화하여 증착시킨 CdS 박막들의 결정구조를 그림 1에 나타내었다. 상온에서 증착한 모든 박막의 XRD peak 이 (002) 우선방향성을 가지고 성장함을 알 수 있었다.

그림 2는 수소함량별 암실 및 노광 면저항을 측정한 결과이다. 수소함량이 17% 까지는 암실과 노광 면저항이 모두 감소하다가 25%에서 다시 증가하는 경향을 보이며, 25%의 수소함량에서는 암실과 노광 면저항 값은 각각 2.7×10^5 와 54.6 Ω/sq.를 나타내었다. 이러한 특성은 수소함량에 따라 CdS 박막안의 sulfur (S) 의 조성변화 및 CdS 박막 안에 H₂S 2차상의 생성 등으로 생각되어질 수 있다.

스퍼터링시 수소 첨가로 인하여 sulfur (S) 가 수소와 반응하게 되는데 이때 수소함량이 적은 실험에서는 수소가 증착시 H₂S 상태로 CdS 박막에서 빠져나가지만 수소함량이 25% 이상에서는 다시 CdS 박막 안으로 들어와 defect level 생성 및 결정립 경계에 모여서 이동하는 전자들을 분산시켜 전도도에 영향을 주어 암실저항이 증가함을 알

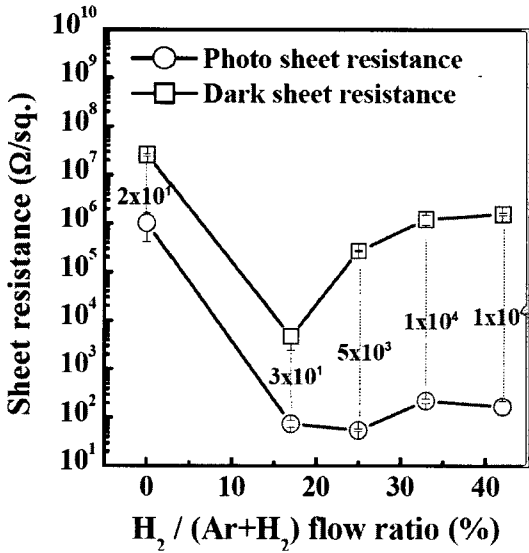


그림 2. 수소함량별 CdS 박막의 암실 및 노광 면저항.

Fig. 2. Variations in the photo- and dark-sheet resistance of the CdS films deposited at various hydrogen flow ratios.

수 있었다. (본 논문에는 첨부하지 않았지만 EPMA 및 RBS 분석을 통하여 수소 함량이 적은 17%까지는 Cd의 조성이 박막 내에 약 50%로 초기 47.5% 보다 많음을 나타내었다.) 이러한 연구결과를 사전연구결과로[18,19]에 보고하였다.

3.2 신뢰성 테스트 결과

고 광전도 CdS 박막을 유연성 광전자 소자에 적용하기 위하여 신뢰성을 평가하였다.

유연성 소자 및 기판을 사용할 때 중요한 물리적 특성인 부착력 테스트 및 구부림 테스트(bending test)를 하였다. 부착력 테스트는 tape test method를 사용하여 측정하였다. 측정결과 모든 샘플이 탈락되지 않았으며 또한 구부림 테스트는 2 x 2 cm² 크기의 샘플을 가지고 그림 3(a)와 같은 방법으로 특성을 평가하였다. 특성 결과는 구부림 정도에 따른 CdS 박막의 크랙생성 유무를 500배 이상의 현미경으로 관찰하였다. 관찰결과 크랙이 생성되는 타 재료의 경우 수 mm 크기의 크랙이 형성되지만 구부림 정도를 최대한으로 하여도 크랙이 생성되지 않은 우수한 특성을 나타내었다.

그림 3(b)는 구부림 정도에 따른 전기적 특성을 나타낸 것으로 측정이 10⁹ Ω/sq. 까지 측정이 가능한

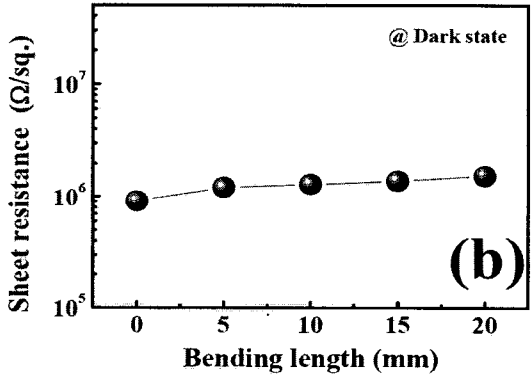
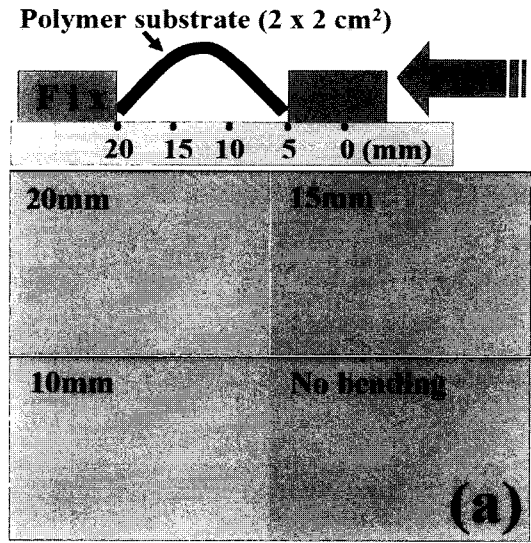


그림 3. 구부림 정도에 따른 (a) 현미경 관찰 이미지 및 (b) 면저항 변화 특성.

Fig. 3. (a) Optical micrographs and (b) variations in sheet resistance of the CdS films bent at each bending distance.

4 단자 측정법을 이용하여 측정하였지만 구부림 정도를 최대한 하여도 저항의 변화가 거의 없는 것을 알 수 있었다. 이는 유연성 기판과 CdS 박막과의 부착력이 매우 우수하여 기계적 힘을 가하여도 안정하다는 것을 알 수 있었다.

CdS 광전도 박막의 장기안정성 특성을 향상시키기 위하여 산화방지막으로 Al₂O₃ 박막을 형성하여 특성을 평가하였다. Al₂O₃ 박막의 실험조건은 표 1에 자세히 나타내었다. Al₂O₃ 박막의 경우 박막 두께에 따라서 광 투과율이 달라질 수 있으므로 그림 4와 같이 두께가 80과 160 nm 인 샘플을 가지고 가시광선영역에서 투과도를 측정하였다. 측정

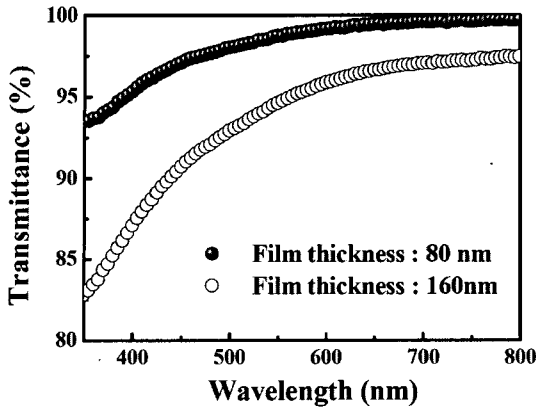


그림 4. 80 과 160 nm 두께의 Al₂O₃ 박막의 광 투과도.
 Fig. 4. Optical transmittance spectra observed for different Al₂O₃ film thicknesses.

결과에서 보듯이 80 nm의 두께를 가지고 있는 Al₂O₃ 박막의 경우 550 nm 파장 대역에서 약 98%의 투과율을 보이고 있어 산화방지막 두께로 적당하다고 판단되어 진다.

그림 5는 수소 함량이 25%인 시편을 선택하여 산화 방지막을 증착하지 않은 샘플과 80 nm 두께의 Al₂O₃ 박막을 증착한 샘플 및 산업 현장에서 쓰이고 있는 스프레이 형식의 실리콘 보호제(S-830)로 산화 방지막을 형성시킨 샘플의 시간에 따른 (상온과 공기중에서) 노광 면저항 변화를 측정한 결과이다. 그림에서 보듯이 120시간이 지난후의 노광 면저항의 변화를 살펴보면 산화방지막을 증착하지 않은 샘플의 경우 95.8 Ω/sq.로 초기 면저항에 비해 86.7%가 증가하였고 실리콘 보호제로 산화 방지막을 형성시킨 샘플의 경우 68.4 Ω/sq.으로 34.9%로 증가한 것을 알 수 있었다.

하지만 80 nm두께를 가지는 Al₂O₃ 산화방지막을 증착시킨 샘플의 경우 8.4% 증가인 55.4 Ω/sq.로 다른 샘플에 비해 변화가 적고 안정된 노광 면저항값을 나타내었다. 이러한 원인은 스프레이 형식의 실리콘 보호막 보다 진공 박막기술로 형성시킨 Al₂O₃ 박막이 좀 더 치밀한 박막을 형성하였기 때문이라고 판단된다.

4. 결 론

유연성 광소자 응용을 위해서 투명하고 유연한 폴리머 기판인 PES를 사용하여 상온에서 반응성 스퍼터링 법으로 CdS 박막을 증착하였다. 증착시

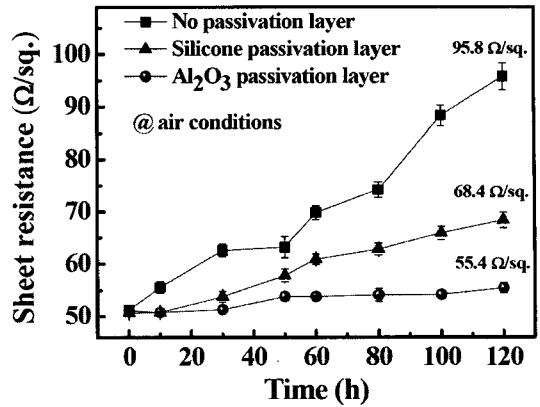


그림 5. CdS 박막위에 형성시킨 보호막층에 따른 시간별 노광 면저항의 변화.
 Fig. 5. Variations in the photo-resistance of the CdS films coated with and without passivation layer as a function of exposure time.

반응가스로 수소함량을 변화하여 실험한 결과 수소함량이 25%에서 광 민감도가 5×10^3 , 노광 면저항이 약 50 Ω/sq. 인 특성을 확인할 수 있었다. 그리고 부착력 및 구부림 신뢰성 테스트를 한 결과 크랙이 생성되지 않았으며 저항변화도 생기지 않아 우수한 기계적 특성을 평가할 수 있었다. 또한 CdS 박막의 장기 안정도를 평가하기 위하여 Al₂O₃ 산화보호막층을 형성시켜 평가한 결과 120시간이 지난 후에도 안정함을 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 지식경제부의 지원으로 수행한 에너지인력양성사업, 2009년도 교육과학기술부의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구(2009-0079164, R01-2007-000-21017-0) 및 BK21 지원사업의 지원으로 인해 수행 되었습니다.

참고 문헌

[1] W. Muller, H. Frey, K. Radley, and K.-H. Schuller, "CdS/Cu_xS heterojunctions produced by r.f. sputtering", Thin Solid Film, Vol. 42, No. 3, p. 327, 1979.
 [2] D. B. Fraser and H. Melchior, "Sputter-deposited CdS films with high photo-

- conductivity through film thickness", *J. Appl. Phys.*, Vol 43, No. 7, p. 3120, 1972.
- [3] S. Lee, Y. Kuga, and R. A. Mullen, "Experimental results for a CW-mode optically controlled microwave switch on a silicon-based coplanar waveguide", *Microw. Opt. Tech. Lett.*, Vol. 36, No. 4, p. 257, 2003.
- [4] W. Platte, "LED-induced distributed Bragg reflection microwave filter with fiber-optically controlled change of center frequency via photoconductivity gratings", *IEEE-TMTT*, Vol. 39, No. 2, p. 359, 1991.
- [5] J. Singh and K. Shimakawa, "Advances in Amorphous semiconductors", Taylor & Francis, New York London, 2003.
- [6] N. H. Nickel, "Hydrogen in Semiconductors II", Academic press, San Diego, 1999.
- [7] D. Khokhlov, "Lead Chalcogenides Physics and Applications", Taylor & Francis, New York London, 2003.
- [8] B. A. Akimov, V. A. Bogoyavlenskiy, L. I. Ryabova, V. N. Vasilkov, and S. P. Zimin, "Photoconductivity kinetics in high resistivity n-PbTe(Ga) epitaxial films", *Semicond. Sci. Technol.*, Vol. 14, No. 8, p. 679, 1999.
- [9] K. H. Keen, H. S. Kim, G. T. Kim, J. S. Lee, B. D. Min, K. A. Cho, M. Y. Sung, and S. S. Kim, "Photocurrent in ZnO nanowires grown from Au electrodes", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 84, No. 22, p. 4376, 2004.
- [10] R. Ghosh, B. Mallik, S. Fujihara, and D. Basak, "Photoluminescence and photoconductance in annealed ZnO thin films", *Chem. Phys. Lett.*, Vol. 403, No. 4-6, p. 415, 2005.
- [11] P. K. Nair, M. T. S. Nair, J. Campos, and L. E. Sansores, "A critical discussion of the very high photoconductivity in chemically deposited cadmium sulfide thin films: implications for solar cell technology", *Solar Cells*, Vol. 22, No. 3, p. 211, 1987.
- [12] H. Neff, K. J. Bachmann, K. Y. Lay, and R. Kotz, "Temperature dependent photoconductivity and photoluminescence of Cd_{1-x}Mn_xTe", *J. of Luminescence*, Vol. 36, No. 6, p. 347, 1987.
- [13] C. Leighton, I. Terry, and P. Becla, "Metal-insulator transition in the persistent photoconductor Cd_{1-x}Mn_xTe:In", *Europhys. Lett.*, Vol. 42, No. 1, p. 67, 1998.
- [14] S. Albright, B. Ackerman, and J. F. Jordan, "Efficient CdTe/CdS solar cells and modules by spray processing", *IEEE Trans. Electron Devices*, Vol. ED-37, No. 2, p. 434, 1990.
- [15] J. Kokaj and A. E. Rakhshani, "Photocurrent spectroscopy of solution-grown CdS films annealed in CdCl₂ vapor", *J. Phys. D: Appl. Phys.*, Vol. 37, p. 1970, 2004.
- [16] B. E. McCandless and S. S. Hegedus, "Influence of CdS window layers on thin film CdS/CdTe solar cell performance", *Proc. 22th IEEE Photovoltaic Specialists Conferences*, p. 967, 1991.
- [17] B. S. Moon, J. H. Lee, and H. Jung, "Comparative studies of the properties of CdS films deposited on different substrates by r.f. sputtering", *Thin Solid Films*, Vol. 511-512, p. 299, 2006.
- [18] S. G. Hur, E. T. Kim, J. H. Lee, G. H. Kim, and S. G. Yoon, "Characterization of photoconductive CdS thin films prepared on glass substrates for photoconductive sensor applications", *J. Vac. Sci. Technol. B*, Vol. 26, No. 4, p. 1334, 2008.
- [19] S. G. Hur, E. T. Kim, J. H. Lee, G. H. Kim, and S. G. Yoon, "Enhancement of photosensitivity in CdS thin films incorporated by hydrogen", *Electrochemical and Solid-State Letter*, Vol. 11, No. 11, p. H176, 2008.