Journal of the Korean Institute of Electrical and Electronic Material Engineers, Vol. 19, No. 4, p. 322, April 2006.

논 문 19-4-3

태양전지용 CdS 박막의 구조적, 광학적 물성에 미치는 스퍼터 전력 효과

Influence of Sputter Power on the Structural and Optical Properties of CdS Films for Photovoltaic Applications

이재형[1,a], 임동건[2], 양계준[2]
(Jae-Hyeong Lee[1,a], Dong-Gun Lim[2], and Kea-Joon Yang[2])

Abstract

CdS films have been prepared on polycarbonate, polyethylene terephthalate, and Corning 7059 substrates by r.f. magnetron sputtering technique at room temperature. A comparison of the properties of the films deposited on polymer and glass substrates was performed. In addition, the influence of the sputter power on the structural and optical properties of these films was evaluated. The XRD measurements revealed that CdS films were polycrystalline and retained the mixed structure of hexagonal wurtzite and cubic phase, regardless of substrate types. As the sputter power was increased from 75 to 150 Watt, the structure of CdS films was converted from the mixed of hexagonal and cubic phase to hexagonal phase. The morphology of CdS films is found to be continuous and dense. Also, the grain of CdS films is larger with increasing the sputter power. The average transmittance exceeded 80 % in the visible spectrum for all films and decreases slightly with the sputter power.

Key Words : Cadmium sulphide, Sputtering, Solar cells, Polymer substrate, Optical properties, Structural properties

1. 서 론

CdS는 CdTe계 및 $Cu(In,Ga)Se_2$계 박막 태양전지의 창층으로 널리 사용되고 있는 물질이다. CdS 박막을 제조하는 여러 방법 중 CBD(chemical bath deposition)법은 간단하면서 넓은 면적에 재현성 있게 박막 제조가 가능하므로 태양전지 제작에 널리 사용되고 있다. 현재 이 방법을 이용하여 CdTe계 태양전지의 경우 약 16 %[1], $Cu(In,Ga)Se_2$계 태양전지의 경우 약 19 %의 변환 효율을 보이고 있다[2]. 그러나 CBD법은 박막 제조에 오랜 시간이 걸리며, 많은 부산물이 생기기 때문에 상업화에는 적합하지 않다. 한편, 마그네트론 스퍼터법의 경우, 박막 제작 속도가 빠르기 때문에 양산화에 적합하고, 증착 온도를 낮출 수 있으며, 성장 중 도핑 제어가 용이한 장점을 갖고 있다[3]. 특히, polycarbonate(PC) 또는 polyethylene terephthalate (PET) 기판의 경우, 유리 기판에 비해 가벼우면서 깨지지 않아 취급이 용이하다는 장점이 있다. 또한 필름 형태로 제작할 경우 유연성이 있는 태양전지 제작이 가능하여 그 응용 범위를 넓힐 수 있다[4]. 최근 들어, polyimide 기판에 CdTe 및 $Cu(In,Ga)Se_2$ 태양전지를 제작하려는 많은 시도가 이루어지고 있다[5-9]. 본 연구에서는 PC 및 PET, 유리 기판 위에 스퍼터법으로 CdS 박막을 증착하고, 스퍼터 전력에 따른 박막의 구조적, 광학적 물성을 조사하였다.

1. 군산대학교 전자정보공학부
(전북 군산시 미룡동 산 68)
2. 충주대학교 전자공학과
a. Corresponding Author : jhyi@kunsan.ac.kr
접수일자 : 2005. 12. 5
1차 심사 : 2006. 2. 6
심사완료 : 2006. 2. 14

2. 실험 방법

CdS 박막 제조를 위해 r.f. magnetron sputtering system을 사용하였다. 원료 물질로는 3인치 크기

의 CdS 타겟(Super Conductor Materials Inc., USA, 99.999 %)을 사용하였다. CdS를 증착할 기판으로는 PC와 PET, Corning 7059 glass를 사용하였다. 세척 및 건조를 통하여 준비된 기판을 holder에 장착한 후 챔버(chamber) 내의 초기 진공도를 mechanical pump와 oil diffusion pump를 이용하여 5×10^{-6} Torr 이하로 유지하였다. Ar 가스를 MFC(Mass Flow Controller)를 이용하여 챔버 내로 유입시켜 원하는 스퍼터 압력에 도달한 후 r.f. 전원을 인가하여 프라즈마를 생성시켰다. 타겟 표면의 불순물 등을 제거하기 위해 증착 전 셔터를 닫은 상태로 약 10분간 pre-sputtering 하였다. 본 실험에서는 스퍼터 전력을 50~125 Watt로 변화시켜 CdS 박막을 제작하고, 스퍼터 전력에 따른 박막 특성을 조사하였다. 이때, 스퍼터 압력은 8 mTorr, 기판온도는 실온으로 고정하였으며, 박막 두께는 스퍼터 전력에 관계없이 약 600 nm의 두께를 갖도록 스퍼터 시간을 조정하였다.

3. 결과 및 고찰

스퍼터링시 전력을 조절함으로서 CdS 박막의 증착속도를 변화시킬 수 있는데, 이러한 증착속도의 변화는 박막의 특성을 변화시킬 수 있는 원인이 된다. 따라서 본 실험에서는 스퍼터 전력을 50~125 Watt로 변화시켜 CdS 박막을 제작하고, 스퍼터 전력에 따른 박막 특성을 조사하였다.

그림 1은 유리 기판에 증착된 CdS 박막의 스퍼터 전력에 따른 증착률을 나타낸 것이다. 이때 사용한 기판은 전력이 50 Watt인 경우 약 7 nm/min의 증착속도를 나타내었으나, 스퍼터 전력이 높아짐에 따라 증착률은 선형적으로 증가하여 125 Watt에서는 약 50 nm/min의 증착속도를 갖는데, 이것은 타겟으로부터 스퍼터 되는 CdS 입자 수가 전력에 비례하기 때문이다. 특히 높은 스퍼터 전력의 경우, 스퍼터된 입자의 에너지가 증가하고 이로 인해 이들 입자들의 기판 표면에서의 이동도가 커지며, 그 결과 박막의 성장률이 증가한다.

그림 2는 유리 기판에 증착된 CdS 박막의 스퍼터 전력에 따른 X-ray 회절 결과를 나타낸 것이다. CdS는 hexagonal(wurizite) 및 cubic (zincblende) 결정구조를 가질 수 있는데, 25~900 ℃의 온도 범위에서 hexagonal 형태가 더욱 안정하다고 알려져 있으며[10], hexagonal 형태의 결정구조를 갖는 박막의 경우 CdS/CdTe 이종접합의 창층으로써 사용

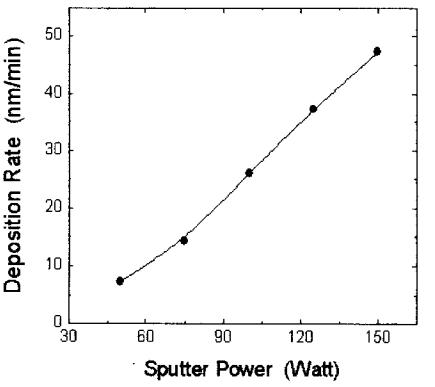

그림 1. 스퍼터 전력에 따른 CdS 박막의 증착률.
Fig. 1. Dependence of the growth rate of CdS films on the sputtering power.

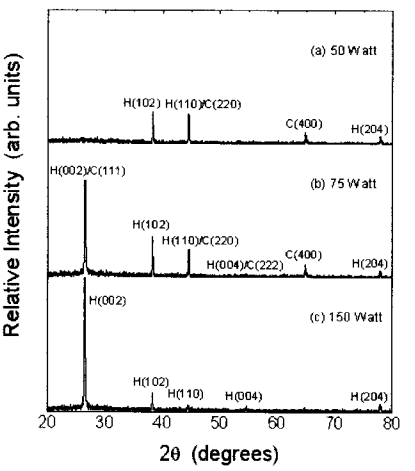

그림 2. 유리 기판상에 증착된 CdS 박막의 스퍼터 전력에 따른 X-ray 회절 결과.
Fig. 2. XRD patterns of CdS films deposited at different sputter powers. The substrate type is the glass.

될 수 있다. 스퍼터 전력이 50 Watt인 경우, 2 θ =38.3° 및 44.6°에서 두개의 강한 회절 peak을 관찰할 수 있는데, 이들은 각각 hexagonal phase의 (102)면, hexagonal phase의 (110)면 또는 cubic phase의 (220)면에 대응하는 peak이다. 여기서 CdS의 hexagonal phase (002)면과 cubic phase의 (111)면, hexagonal (220)면과 cubic (110)면에 해당하는 peak 위치에 큰 차이가 없기 때문에 구분하기 어렵다[11,12]. 또한 2 θ=64.9°와 77.9°에서

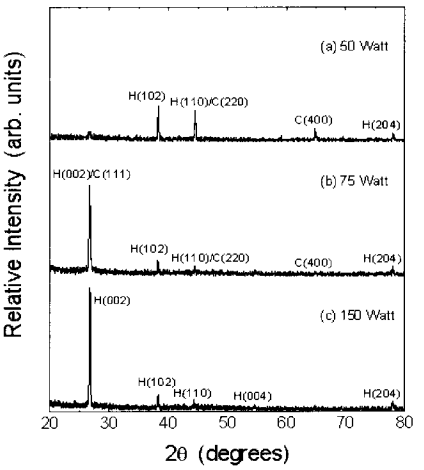

그림 3. 스퍼터 전력에 따른 PC 기판상의 CdS 박막의 X-ray 회절 결과.

Fig. 3. XRD patterns of CdS films deposited at different sputter powers. The substrate type is the PC.

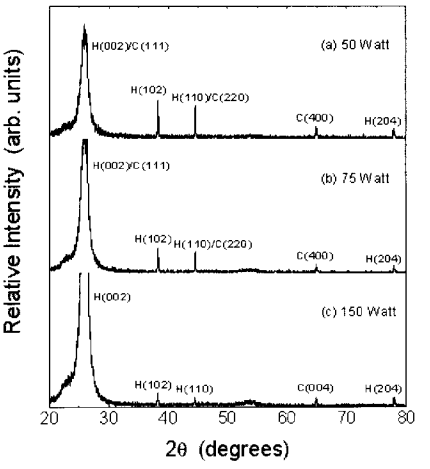

그림 4. PET 기판에 증착된 CdS 박막의 스퍼터 전력에 따른 X-ray 회절 결과.

Fig. 4. XRD patterns of CdS films deposited on PET at different sputter powers.

약한 회절 peak이 관찰되는데, 이는 cubic의 (400)면, hexagonal의 (204)면에 대응하는 peak이다. 이러한 결과로부터 낮은 스퍼터 전력에서 증착된 CdS 박막은 hexagonal 및 cubic phase가 혼재되어 있는 결정 구조를 가짐을 알 수 있다. 전력이 75 Watt로 증가함에 따라 50 Watt에서는 관찰되지 않았던 매우 큰 세기의 hexagonal phase의 (002) 또는 cubic phase의 (111)면 peak과 아주 약한 hexagonal phase (004) 또는 cubic (222) peak이 나타난다. 이는 75 Watt의 스퍼터 전력에서 증착된 CdS 박막의 경우, H(002)면 또는 C(111)면 방향으로 우선 방위를 가지고 성장함을 의미한다. 매우 높은 스퍼터 전력(150 Watt)에서는 H(002) 또는 C(111)면 peak의 세기가 더욱 증가하며, 이전에 관찰되었던 cubic phase의 (400)면에 해당하는 peak은 나타나지 않는다. 이것은 그림에서 관찰되는 모든 peak들이 hexagonal phase에 해당함을 의미한다. 따라서 스퍼터 전력이 높아짐에 따라 CdS는 hexagonal과 cubic phase가 혼재되어 있는 결정구조에서 순수한 hexagonal 구조로 변화됨을 알 수 있다. 한편, 기판이 PC 및 PET인 경우도 유사한 결과를 나타내었다.

그림 3과 4는 기판 종류를 달리하여 증착한 CdS 박막의 XRD 회절 pattern을 나타낸 것이다. 기판 종류에 따른 결정구조의 큰 변화는 관찰할 수 없었으나, PC 기판의 경우 유리 기판보다 hexagonal (002) peak 세기가 감소함을 볼 수 있는데, 이것은 (002)면 방향으로의 우선 성장 방위의 정도가 감소함을 의미한다. 한편, PET 기판에서는 유리 및 PC에서는 관찰되지 않았던 cubic phase의 (400)면 peak이 나타난다. 따라서 PET 기판의 경우, 높은 스퍼터 전력임에도 불구하고 hexagonal과 cubic phase가 혼재되어 있는 결정구조를 가짐을 알 수 있다.

그림 5는 스퍼터 전력에 따른 CdS 박막의 SEM 측정 결과이다. 기판 종류에 관계없이 스퍼터 전력이 증가할수록 미세구조에는 큰 변화 없이 박막 내 입자의 크기가 증가함을 볼 수 있다. 한편, 150 Watt에서 증착된 시편의 경우, 유리 기판보다 PC 및 PET 기판 위에 증착된 CdS 박막의 입자 크기가 더 큰 것을 관찰할 수 있다.

그림 6은 스퍼터 전력에 따른 유리 기판 위에 증착된 CdS 박막의 라만 스펙트럼을 나타낸 것이다. PC 및 PET 기판의 경우 polymer 기판으로부터의 peak들로 인해 CdS 박막에 대한 라만 스펙트럼을 얻을 수 없었다. 라만 스펙트럼은 박막의 결정성에 대한 유용한 정보를 제공하는데, 여기서는 스펙트럼 분석을 위해 Lorentzian 피팅을 하여 peak 위치 및 FWHM(Full Width Half Maximum) 값을 구하였다. 스퍼터 전력에 관계없이 299 cm^{-1} 및 599 cm^{-1} 부근에 두 개의 peak이 관찰되었는데,

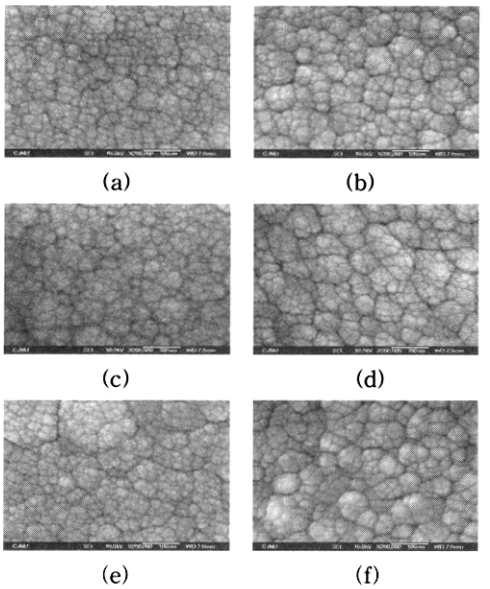

그림 5. 스퍼터 전력 및 기판 종류에 따른 CdS 박막의 SEM 사진. (a) 유리 기판, 75 Watt; (b) 유리 기판, 150 Watt; (c) PC 기판, 75 Watt; (d) PC 기판, 150 Watt; (e) PET 기판, 75 Watt; (f) PET 기판, 150 Watt.

Fig. 5. SEM micrographs of CdS films deposited on different substrate types: (a) glass substrate, 75 Watt; (b) glass substrate, 150 Watt; (c) PC substrate, 75 Watt; (d) PC substrate, 150 Watt; (e) PET substrate, 75 Watt; (f) PET substrate, 150 Watt.

이들은 각각 1LO(longitudinal optical) phonon 및 2LO phonon peak이다[13]. 스퍼터 전력이 증가함에 따라 peak 위치는 크게 변하지 않지만 peak의 FWHM(Full Width Half Maximum)은 감소하는데, 이는 결정성의 향상을 의미한다. 이러한 결과는 XRD 및 SEM 결과에서도 관찰할 수 있었다.

유리 기판 위에 스퍼터된 CdS 박막의 광학적 특성을 알아보기 위해 가시광 영역에서 광투과율을 측정하여 그림 7에 나타내었다. 그림에서 보듯이 500 ㎚ 부근에서 날카로운 흡수단(absorption edge)를 관찰할 수 있으며, 500 ㎚ 이상의 파장영역에서는 박막 두께에 의한 간섭현상으로 인해 파형의 거동을 보이고 있다. 스퍼터 전력이 높아짐에 따라 흡수단 부근에서의 투과율이 감소하며, 흡수

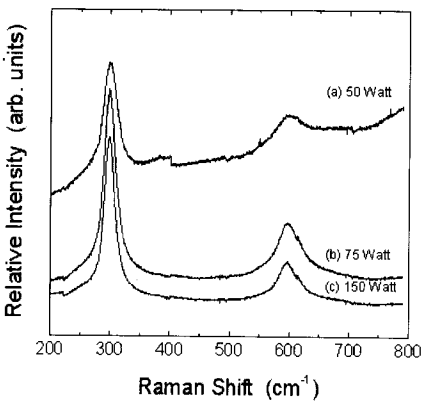

그림 6. 스퍼터 전력에 따른 CdS 박막의 라만 스펙트럼.

Fig. 6. Raman spectra of the CdS films deposited at different sputter powers. The substrate type is the glass and the spectra are measured at room temperature.

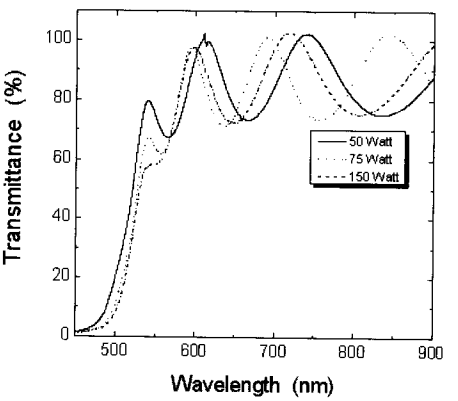

그림 7. 유리 기판상에 증착된 CdS 박막의 스퍼터 전력에 따른 광투과율.

Fig. 7. Optical transmittance spectra of CdS films deposited at different sputter powers. The substrate type is the glass.

단 또한 장파장 쪽으로 이동함을 볼 수 있다. 이러한 흡수단의 이동은 밴드 갭(band gap)의 감소를 의미한다.

가전자대(valance band)와 전도대(conduction band)가 parabolic한 상태 밀도를 갖는 직접 천이형 반도체인 경우, 입사 광자 에너지(photon energy)에 따른 흡수계수는 다음과 같이 표현될 수 있다[14].

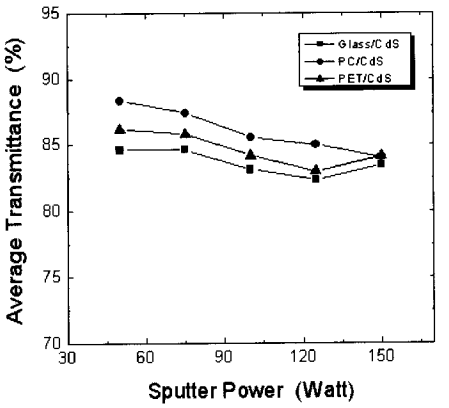

그림 8. 스퍼터 전력에 따른 CdS 박막의 550~850 nm 파장 영역에서의 평균 광투과율.

Fig. 8. Average transmittance in the range of 550~850 nm for CdS films deposited at different sputter powers.

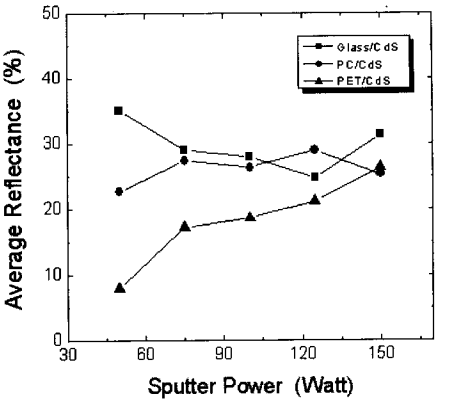

그림 9. 스퍼터 전력에 따른 CdS 박막의 평균 반사율.

Fig. 9. Average reflectance of CdS films deposited at different sputter powers.

$$\alpha = A(h\nu - E_g)^{1/2}/h\nu \qquad (1)$$

여기서 A는 상수, $h\nu$는 광자 에너지(photon energy)이고, E_g는 광학적 밴드 갭이다. 따라서 식 (1)을 이용하여 $(\alpha \cdot h\nu)^2$-$h\nu$ plot의 선형적인 부분에서 광자 에너지 축으로 외삽하여 그 절편으로부터 에너지 밴드 갭을 구할 수 있다. 유리 기판의 경우, 스퍼터 전력이 50 Watt에서 150 Watt로 증가함에 따라 밴드 갭이 2.47 eV에서 2.40 eV로 작아진다. 특히, 75 Watt에서는 단결정의 밴드 갭에 해당하는 2.43 eV의 값을 나타내었다[15]. 이러한 스퍼터 전력 증가에 따른 밴드 갭의 감소는 기판의 종류에 관계없이 나타나지만, PC 및 PET 기판의 경우 밴드 갭이 상대적으로 유리 기판에서보다 작은 값을 갖는다. 이는 polymer 기판 자체가 가시광의 고 에너지 영역의 빛을 부분적으로 흡수하는 광 특성 때문으로 생각된다.

그림 8은 서로 다른 기판에 증착된 CdS 박막의 550~850 nm 파장 영역에서의 평균 광투과율을 스퍼터 전력에 따라 나타낸 것이다. 모든 시편에서 평균 80 % 이상의 광투과율을 나타내어 본 연구에서 제조한 CdS 박막은 태양전지의 광투과층으로 적합함을 알 수 있다. 또한 기판 종류에 관계없이 스퍼터 전력이 감소함에 따라 평균 광투과율은 향상됨을 볼 수 있으며, 동일한 전력에서 PC 기판에 증착된 박막이 가장 높은 광투과율을 나타내었다.

그림 9는 스퍼터 전력을 달리하여 증착한 CdS 박막의 550~850 nm의 파장 범위에서의 평균 반사율을 나타낸 것이다. 유리 기판의 경우, 스퍼터 전력이 증가함에 따라 반사율은 감소하는 경향을 나타내었다. 스퍼터 전력이 높아짐에 따라 고에너지의 입자들이 성장 중인 박막 표면에 충돌하여 결과적으로 박막 표면의 거칠기가 증가하기 때문에 반사율이 감소하는 것으로 생각된다. 그러나 125 Watt 이상의 스퍼터 전력에서는 오히려 반사율이 증가하였다. 한편, PET 기판의 경우, 유리 기판에서와는 반대로 스퍼터 전력이 50 Watt에서 150 Watt로 변화함에 따라 반사율은 7.6 %에서 26 %로 크게 증가하였다. 전체 스퍼터 전력 범위에서 유리 기판이 상대적으로 PC 및 PET 기판에 비해 높은 반사율을 나타낸다. 유리 기판은 다른 기판들에 비해 매끄러운 표면을 갖고 있어 결과적으로 그 위에 성장되는 박막도 비교적 평탄한 표면을 갖기 때문에 표면에서의 빛 반사가 증가되는 것으로 생각된다. PC와 PET 기판을 비교해 보면 PC 기판이 앞서 언급한 이유로 인해 보다 높은 반사율을 나타낸다.

4. 결 론

유리 및 폴리머 기판에 r.f. 마그네트로 스퍼터법으로 CdS를 상온에서 증착하고, 스퍼터 전력에 따른 박막의 구조적, 광학적 특성을 조사하였다.

증착된 기판 종류에 관계없이 낮은 스퍼터 전력에서 증착된 CdS 박막은 hexagonal 및 cubic phase가 혼재되어 있는 결정 구조를 가지나, 스퍼터 전력이 높아짐에 따라 순수한 hexagonal 구조로 변화됨을 알 수 있었다. 또한 Raman 스펙트럼으로부터 스퍼터 전력이 증가함에 따라 박막의 결정성이 향상됨을 알 수 있었다. 스퍼터 전력이 높아짐에 따라 흡수단 부근에서의 투과율이 저하되며, 밴드 갭 또한 감소하였다. 한편, 유리 기판의 경우, 스퍼터 전력이 증가함에 따라 반사율은 감소하는 경향을 나타내었으나, PET 기판에서는 오히려 크게 증가하였다. 또한 전체 스퍼터 전력 범위에서 유리 기판이 상대적으로 PC 및 PET 기판에 비해 높은 반사율을 나타내었다.

감사의 글

본 연구는 산업자원부의 지원에 의하여 기초전력연구원(R-2004-B-119) 주관으로 수행된 과제임.

참고 문헌

[1] X. Wu, "High-efficiency polycrystalline CdTe thin-film solar cells", Solar Energy, Vol. 77, p. 803, 2004.

[2] K. Ramanathan, M. Contreras, C. Perkins, S. Asher, F. Hasoon, J. Keane, D. Young, M. Romero, W. Metzger, R. Noufi, J. Ward, and A. Duda, "Properties of 19.2 % efficiency ZnO/CdS/CuInGaSe$_2$ thin-film solar cells", Prog. Photovolt., Res. Appl., Vol. 11, p. 225, 2003.

[3] A. D. Compaan, A. Gupta, S. Lee, S. Wang, and J. Drayton, "High efficiency, magnetron sputtered CdS/CdTe solar cells", Solar Energy, Vol. 77, p. 815, 2004.

[4] X. Mathew, G. W. Thompson, V. P. Singh, J. C. McClure, S. Velumani, N. R. Mathews, and P. J. Sebastian, "Development of CdTe thin films on flexible substrates - a review", Solar Energy Mater. Solar Cells, Vol. 76, p. 293, 2003.

[5] A. N. Tiwari, A. Romeo, D. Baetzner, and H. Zogg, "Flexible CdTe solar cells on polymer films", Prog. Photovolt. Res. Appl., Vol. 9, p. 211, 2001.

[6] A. Romeo, G. Khrypunov, F. Kurdesau, D. L. Batzner, H. Zogg, and A. N. Tiwari, "High Efficiency Flexible CdTe Solar Cells on Polymer Substrates", Technical Digest of the International PVSEC-14, Bangkok, Thailand, p. 715, 2004.

[7] B. M. Basol, V. K. Kapur, C. R. Leidholm, A. Halani, and K. Gledhill, "Flexible and light weight copper indium diselenide solar cells on polyimide substrates", Solar Energy Mater. Solar Cells, Vol. 43, p. 93, 1996.

[8] A. N. Tiwari, M. Krejci, F.-J. Haug, and H. Zogg, "12.8 % efficiency Cu(In,Ga)Se$_2$ solar cell on a flexible polymer sheet", Prog. Photovoltaics: Res. Appl., Vol. 7, p. 393, 1999.

[9] V. K. Kapur, A. Bansal, P. Le, and O. I. Asensio, "Non-vacuum processing of CuIn$_{1-x}$Ga$_x$Se$_2$ solar cells on rigid and flexible substrates using nanoparticle precursor inks", Thin Solid Films, Vol. 431/432, p. 53, 2003.

[10] 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, p. 2443, 1992.

[11] R. Ramírez-Bonn, N. C. Sandoval-Inda, F. J. Espinosa-Beltrán, M. Sotelo-Lerma, O. Zelaya-Angel, and C. Falcony, "Structural transition of chemically deposited CdS films on thermal annealing", J. Phys.: Condens. Matter, Vol. 9, p. 10051, 1997.

[12] O. Zelaya-Angel, J. J. Alvarado-Gil, R. Lozada-Morales, H. Vargas, and A. Ferreira da Silva, "Band-gap shift in CdS semiconductor by photoacoustic spectroscopy: Evidence of a cubic to hexagonal lattice transition", Appl. Phys. Lett., Vol. 64, p. 291, 1994.

[13] M. Ichimura, A. Usami, T. Wada, M. Funato, K. Ichino, Sz. Fujita, and Sg. Fujita, "Raman spectra of cubic Zn$_{1-x}$Cd$_x$S", Phys. Rev., Vol. 46, p. 4273, 1992.

[14] 이재형, D. Mangalaraj, 이준신, "CdS 박막의 구조적 및 광학적 물성에 미치는 아르곤 및 질소 이온 주입 효과", 한국전기전자재료학회논문지, 15권, 6호, p. 471, 2002.

[15] B. Ray, II-VI Compounds, Pergamon Press, Oxford, p. 205, 1969.