

## CdS 박막의 기판온도 변화에 따른 전기 및 광학적 특성

### Electrical and Optical Properties of CdS Thin Film with Different Substrate Temperatures

박정철<sup>1,a</sup>, 이우식<sup>2</sup>, 추순남<sup>3</sup>, 조용준<sup>4</sup>, 전용우<sup>5</sup>

(Jung-Cheul Park<sup>1,a</sup>, Woo-Sik Lee<sup>2</sup>, Soon-Nam Chu<sup>3</sup>, Yong-Joon Cho<sup>4</sup>, and Yong-Woo Jeon<sup>5</sup>)

#### Abstract

In this paper, CdS thin films for the use of window layer in solar cell were fabricated by vacuum evaporation method to improve the reproducibility. The electrical and optical properties of thin films with the variations of substrates temperature and the variations of the film thickness were investigated. As increasing the substrates temperature the resistivities of films were increased. The samples transmissivity were shown over 70% when the wavelength were above 500 nm. In the films with 280 nm thickness, its transmissivity were reached 100%. The resistivities of the samples were decreased as increasing its thickness.

**Key Words** : Window layer, Vacuum evaporator, Resistivity, Optical transmittance spectra

#### 1. 서론

태양광 발전기술의 대량보급을 위해서는 새로운 재료를 이용한 저가 고효율 고 신뢰도의 태양전지 개발이 선결과제이다. 이러한 태양전지로 원재료 절감 및 일관된 제조공정에 의해 제조원가 절감이 가능한 박막형이 유리하다. 박막형 태양전지에는 Si계 태양전지로 단결정 Si과 a-Si 태양전지로 나눌 수 있으며, 단결정 Si 태양전지는 고가이며 a-Si 태양전지는 열경화 현상으로 효율의 저하가 급격하여 응용분야의 한계성이 제기되고 있다. 이를 보완하기 위해 화합물반도체 태양전지가 주목을 받고 있다. 특히 CdTe, CuInSe<sub>2</sub>계 태양전지는 저가로써 가장 촉망받는 재료로 연구되어지고 있다.

CuInSe<sub>2</sub> 박막은 광흡수계수가 높고( $1 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ )

직접천이형 반도체로써 에너지밴드갭이 1.04 eV로 넓다[1]. 또한 열적으로 매우 안정하기 때문에 열경화 현상을 거의 보이지 않고 있다. 그러므로 CdS 등과의 이중결합 태양전지구조에서 광흡수층 재료로 널리 연구되어지고 있다. 현재 국내외에서 다결정 CuInSe<sub>2</sub> 박막을 광흡수층 재료로 사용한 ZnO/CdS/CuInSe<sub>2</sub>/Mo 박막형 태양전지는 Si계 태양전지의 대체 물질로 집중적인 연구개발이 이루어지고 있다[2].

태양전지용 창층으로 사용되는 CdS는 박막화가 용이한 육방정계 구조로 상온에서 에너지밴드갭이 2.43 eV인 n형 직접 천이형 II-VI족 화합물 반도체로서 적합한 조건하에서 증착될 때 낮은 비저항과 가시광 영역에서 높은 광투과율을 나타낸다. CdS 박막 제작공정으로는 진공증착법(vacuum evaporation)[3], CBD법(chemical bath deposition)[4-6], 분무열분해법(spray pyrolysis)[7], 스퍼터링법(sputtering), 스크린 프린팅법(screen printing)[8], CSVT법(close spaced vapor transport)[9] 등이 있다. 진공증착법은 대면적 박막제작이 용이하고 다른 공정과 호환성이 좋으며 대량생산에 적합한 방법이다. 본 논문에서는 창(window)층으로서 재현성 있는 CdS 박막을 증착하기 위해 진공증착법을 이용하여 박막을 제작하였고, 제작조건 중 기판의

1. 경원대학교 IT대학 전자공학전공  
(경기도 성남시 수정구 복정동 산65)  
2. 경원대학교 공과대학 환경생명공학전공  
3. 경원대학교 공과대학 전기공학전공  
4. (주)대승 연구소  
5. 성덕대학 전자과  
a. Corresponding Author : jcpark@kyungwon.ac.kr  
접수일자 : 2009. 6. 25  
1차 심사 : 2009. 7. 20  
심사완료 : 2009. 8. 5

온도변화와 박막의 두께변화에 따른 박막의 전기 및 광학적 특성을 연구하여 태양전지의 창층에 적합한 제작조건을 제시하고자 하였다.

## 2. 실험 방법

CdS 박막 제작을 위해 진공 증착시스템을 이용하였다. 시편제작을 위해서 증착원료로 CdS 분말(99.9% Aldrich Chem. Co.)을 사용하였다. 석영관(직경 3 cm) 아래 열전대(thermocouple)를 설치하여 증착 중의 소스 온도를 측정하여 제어를 하였다. 석영관과 기관의 간격은 25 cm로 했으며, 기관 지지대에 또한 열전대를 설치하여 기관온도를 제어할 수 있도록 설계하였다. 실험과정에서 먼저 CdS 분말을 분쇄시켜 적외선 건조기에 30분 동안 건조시켰다. 실험에 사용한 기관은 ITO가 200 nm 정도 입혀진 투명전도성 유리로서 아세톤, 에틸알코올 순으로 10분간 초음파 세척기로 세척한 후

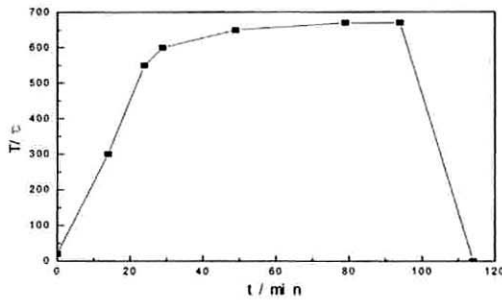


그림 1. CdS분말의 열처리 곡선.  
Fig. 1. The heat-treatment curve of CdS powder.

적외선 건조기에서 20분 정도 건조시킨 후 사용하였다. CdS 분말은 그림 1과 같은 조건으로 열처리를 하였으며 증착 중 진공은  $5 \times 10^{-5}$  Torr을 유지시켰다. 기관온도는 각각 50, 75, 100°C로 설정하여 시편를 제작하였다. CdS 분말의 양은 각각 0.3, 0.4, 0.5, 0.6 g으로, 기관온도는 100°C로 설정한 후 증착된 박막의 두께변화에 대해 조사하였다. 제작된 CdS 박막 샘플의 결정구조를 조사하기위해 X-선 회절검사를 하였고, 미세구조와 결정입자의 크기는 SEM을 이용하여 관찰하였다. 파장에 따른 광투과율은 UV-Visible spectrophotometer를 이용하여 기관에 수직된 방향으로 광을 입사시켜 측정

하였다. 이때 파장범위는 300~1100 nm로 하였다. 전기 저항율을 측정하기 위해 샘플에 Ag paste를 사용하여 직경 0.3 mm의 크기로 전극을 입힌 후 저항성 접촉(ohmic contact)을 위해 샘플을 아르곤(Ar) 가스 분위기에서 160°C의 온도로 5분 동안 열처리 한 후 4단자법(4-point probe method)을 이용하여 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

그림 2는 CdS 박막에 사용되는 CdS 분말의 XRD 패턴으로 입방체와 육방체 두가지 결정구조를 갖는 것으로 나타났다. CdS의 PDF 차트에서 보면 육방체구조의 CdS(101) 결정체면이 제일 큰 패턴 peak를 나타냈고, (101) 결정면의 패턴 peak는 상대적으로 강도가 매우 작게 나타났다. 결과적으로 CdS 분말 중 입방결정구조의 비율이 비교적 적고 육방결정체의 비율은 비교적 많음을 알 수 있다.

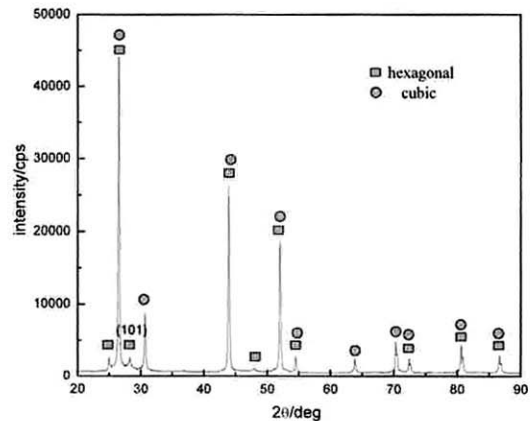


그림 2. CdS 분말의 XRD 패턴.  
Fig. 2. The XRD patterns of CdS powder.

그림 3은 기관온도 변화에서 CdS 박막의 XRD 패턴이다. 그림 3에서 기관온도가 50°C, 100°C일 때 모두 육방체 결정구조를 얻을 수 있었다. 기관온도가 50°C일 때 박막 중에 소량의 입방구조의 CdS를 포함되어 있으며,  $2\theta = 28.17^\circ$ 의 회절 peak는 육방결정체와 입방결정체의 회절 peak가 겹쳐진 부분이다. 때문에 CdS 박막과 CdS 분말은 동일하지 않은 결정구조를 나타내고 있으며, 박막에서 결정입자의 격자 상수는 분말의 격자상수와

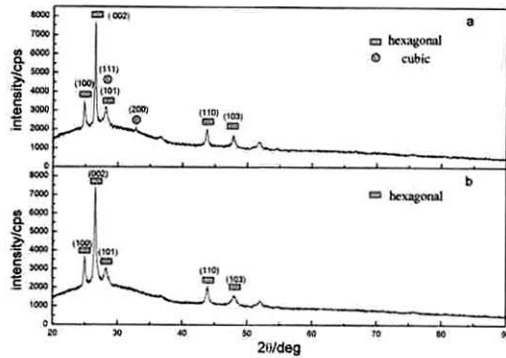


그림 3. 기판온도의 변화에 따른 CdS 분말의 XRD 패턴 (a) 50°C, (b) 100°C.

Fig. 3. XRD patterns of CdS films deposited at different substrate temperatures.

다르다는 것을 알 수 있다. 이런 현상은 첫째, 박막 재료 원래의 격자상수와 기판재료의 격자상수와 다르며, 둘째, 박막 중에 존재하는 비교적 큰 응력과 표면장력을 원인으로 볼 수 있다. 결정각 상수의 불일치로 박막과 기판의 경계면에서 결정각은 기형형상으로 새로운 결정각을 발생시키며, 이는 기판의 결정각과 일치하려고 하기 때문으로 판단된다.

그림 4는 기판온도를 각각 50, 100°C 조건으로 제작한 CdS 박막의 SEM 사진이다. 그림 4(a)는 50°C 기판온도 조건으로 시편의 결정체가 선명하지 않고, 결정경계 또한 거의 확인할 없으며, 비교적 평탄하고 균일한 표면만 관찰되었다. 기판온도가 50°C인 박막은 기판온도가 비교적 낮기 때문에 표면 확산에너지가 작으므로 다공구조를 갖는다. 그림 4(b)는 기판온도가 100°C일 때 CdS 박막의 사진으로, 기판온도의 상승에 따라, 기판온도와 CdS 분말의 용융온도의 비율이 증가되고 박막구조는 차츰 밀집된 섬유상태의 결정입자로 이루어진 구조로 나타났다. 기판온도를 계속 증가시키면 박막구조는 결정 입자간 간격이 더욱더 치밀한 기둥모양의 결정입자를 형성할 것으로 예상된다.

그림 5는 기판온도에 따른 CdS 박막의 광투과율이다. 모든 샘플은 파장이 500 nm 이상의 장파장 구역에서 투과율이 70%를 초과하였다. 이는 모든 박막은 매우 좁은 결정 특성과 S, Cd 배율비 때문이다. 상온에서의 샘플의 투과율은 다른 샘플보다 낮게 나타났다. 이는 기판온도가 비교적 낮기 때문에 박막의 결정상태가 다른 샘플보다 미세크랙이 많고 투과율이 좋지 못하다는 것을 알 수 있다.

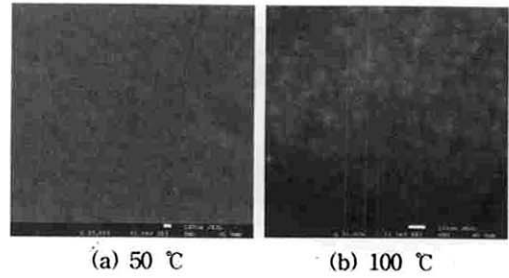


그림 4. 기판온도의 변화에 따른 CdS 박막의 SEM.

Fig. 4. Field emission SEM photographs of CdS thin films deposited at different substrate temperatures.

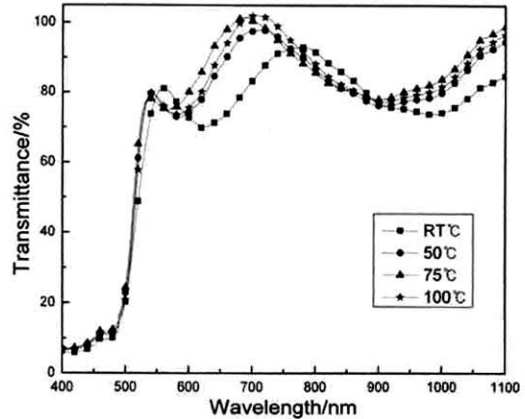


그림 5. 기판온도의 변화에 따른 CdS 박막의 광투과율.

Fig. 5. Optical transmittance spectra of CdS thin films deposited at different substrate temperatures.

기판온도에 따른 CdS 박막의 흡수율을 그림 6에 나타냈다. 동일하지 않은 조건에서 제작된 박막들은 보라색과 가까운 구역 밖에서 모두 높은 흡수지수를 나타냈고, 가시광과 적외선 밖의 구역에서의 흡수지수는 비교적 낮게 나타났다. 다결정 박막에서는 결정계면에서 광자를 흡수하게 되며, 굵고 큰 결정입자를 갖는 박막은 광의 흡수를 줄일 수 있다. 상온 시편은 결정입자가 비교적 나쁘게 나타났으나, 작은 입자크기로 인해 열처리를 수행한 샘플보다 높은 가시광선의 흡수를 나타냈다.

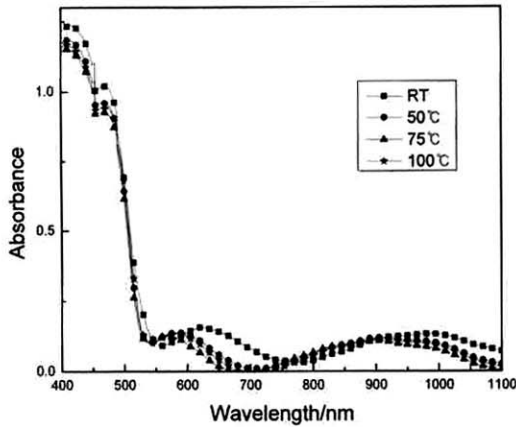


그림 6. 기판온도의 변화에 따른 CdS 박막의 흡수율.

Fig. 6. Absorbance spectra of CdS thin films deposited at different substrate temperatures.

기판온도 변화에 따른 CdS 박막의 저항율을 그림 7에 나타냈다. 그림에서와 같이 기판온도가 증가하면 저항율 또한 증가하는 것으로 나타났다. 이것은 CdS 박막의 저항율은 도우너를 형성하는 박막내의 과잉 Cd나 S가 결정하게 된다. 즉, 기판온도가 증가하면 Cd 원자의 부착계수(sticking coefficient)가 감소하여 증착된 CdS 박막의 저항율이 증가한다는 것으로 S.Y. Kim 등이 발표한 것과 같이 일치한 결과를 나타냈다[10].

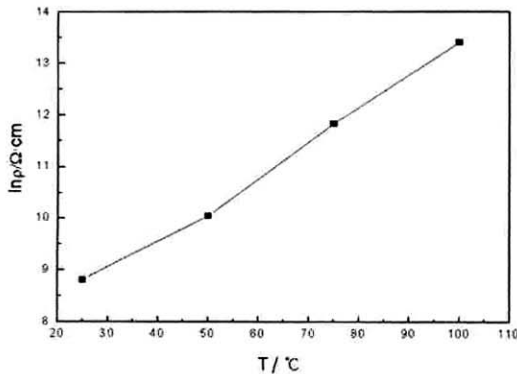


그림 7. 기판온도의 변화에 따른 저항율.

Fig. 7. Plot of  $\ln \rho$  as a function of substrate temperatures.

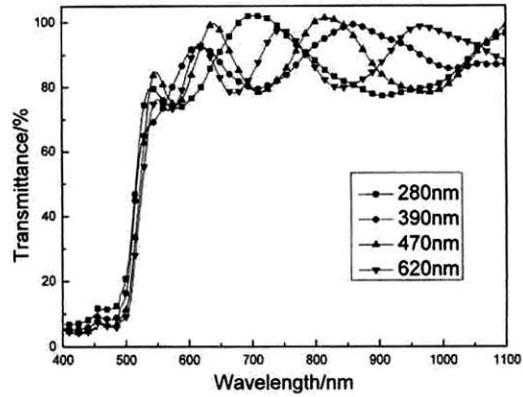


그림 8. 두께 변화에 따른 광 투과율.

Fig. 8. Optical transmittance spectra of CdS films with different thickness.

기판온도 100°C로 박막두께 변화에 따른 투과율 및 저항율을 측정한 결과를 그림 8과 그림 9에 나타냈다. 그림 8에서와 같이 500 nm 부근에서 날카로운 흡수단을 관찰 할 수 있으며, 모든 시편에서 75% 이상의 광투과율을 나타냈다. 500nm 이상의 파장영역에서는 박막두께에 의한 간섭현상으로 인해 파형의 거동을 보이는 것이며, 제조된 CdS 박막은 태양전지의 광 투과층으로 적합함을 다른 연구자가 발표한 것과 유사한 것으로 측정되었다[11,12].

저항율은 그림 9에서와 같이 박막두께가 증가함에 따라 낮아지는 것을 확인할 수 있었다. 이는 박막의 두께가 증가됨에 따라 결정입자의 크기가 증

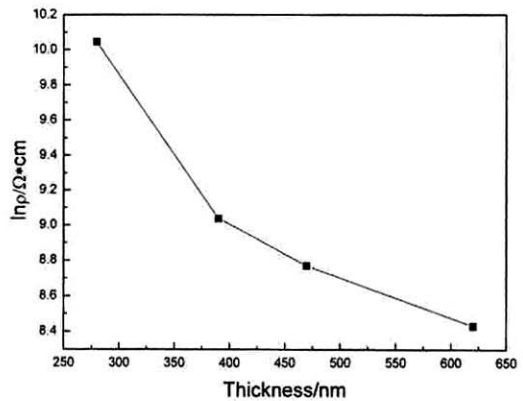


그림 9. 두께 변화에 따른 저항율.

Fig. 9. Plot of  $\ln \rho$  as a function of thickness.

가되고 결정계 결합이 낮아져 저항율이 낮아진 것으로 판단된다. 위 두 결과로 태양전지의 창층으로 사용할 때 적절한 두께의 선택이 필요할 것으로 사료된다.

#### 4. 결 론

태양전지용 창층에 적합한 CdS 박막을 제작하기 위해서 진공증착법으로 기판온도를 50, 75, 100°C로 변화를 주면서 제작하여 박막의 구조적, 전기적 및 광학적 특성을 조사하였다.

1. 제작된 CdS 박막은 육방결정 및 입방결정구조가 같이 나타났으며, 기판온도가 100°C인 박막의 경우에 육방결정구조 생성이 유리하다는 것을 알 수 있었다.
2. 기판온도가 100°C일 때, 균일한 표면과 조밀한 결정입자를 얻을 수 있었다.
3. 모든 샘플은 파장이 500 nm 이상의 장파장구역에서 투과율이 70%를 초과하였다.
4. 기판온도가 증가하면 저항율이 증가하고 박막 두께가 증가하면 저항율은 감소됨을 확인하였다. 이상의 결과로써 진공증착법으로 제작된 CdS 박막은 태양전지 창층과 n형층 사용에 적합한 것으로 사료된다.

#### 감사의 글

이 연구는 2009년도 경원대학교 지원에 의한 결과임.

#### 참고 문헌

- [1] 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<sub>2</sub> thin-film solar cell", Prog. Photovolt, Res. Appl., Vol. 11, p. 225, 2003.
- [2] C. Chou and A. Rohatgi, "The impact of MOCVD growth ambient on carrier

transport, defects, and performance of CdTe/CdS heterojunction solar cell", J. Elec. Mater., Vol. 23, p. 31, 1994.

- [4] Ariza-Calderon, H., R. Lozada-Morales, O. Zelaya-Angel, G. J. Mendoza-Alvarez, and L. Banos, "Photoluminescence measurements in the phase transition region for CdS thin film", J. Vac. Sci. Technol., A, Vol. 14, No. 4, p. 2480, 1996.
- [3] Lepek M. and B. Dogil, "A study of CdS thin film deposition", Thin Solid Films, Vol. 109, p. 103, 1983.
- [5] Melo de, O., L. Hernandez O. Zelaya-Angel, R. Lozada-Morales, M. Becerril, and E.Vasco, "Low resistivity cubic phase CdS films by chemical bath deposition technique", Appl. Phys. Lett., Vol. 65, No. 10, p. 1278, 1994.
- [6] Vigil, O., I. Riech, M. Garcia-Rocha, and O. J. Zelaya-Angle, "Characterization of defect levels in chemically deposited CdS films in the cubic-to hexagonal phase transition", Vac. Sci. Technol., Vol. 15, p. 2282, 1997.
- [7] Slawh G. G., Z. W. Manookian, and S. A. W. Abdul Ghafor, "Optical and electrical properties of CdS thin films prepared by spraying pyrolysis technique", Iraqi Soc. Phys. and Math., J. Math. Phys., Vol. 12, p. 91, 1991.
- [8] H. Matsumoto, A. Nakano, Y. Komatsu, H. UdaK. Kuribayashi, and S. Ikegami, "8.5% efficient screen-printed CdS/CdTe solar cell produced on a 5×10 cm<sup>2</sup> glass substrate", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 22, p. 269, 1983.
- [9] Thomas C. Anthony, Alan L. Fahrenbrush, Michael G. Peters, and Richard H. Bube, "Electrical properties of CdTe films and junction", Solar Cell, Vol. 23, p. 400, 1984.
- [10] S. Y. Kim, D. S. Kim, B. T. Ahn, and H. B. Im, "Electrical and optical properties of vacuum evaporated CdS films", J. Mat. Sci. Mater., Vol. 4 p. 178, 1993.
- [11] 이재형, "태양전지용 CdS 박막의 제조 조건에

따른 전기적 광학적 특성에 관한 연구”, 전기  
전자재료학회논문지, 21권, 7호, p. 620, 2008.  
[12] 이재형, 임동건, 양계준, “태양전지용 CdS 박

막의 구조적,광학적 물성에 미치는 스퍼터 전  
력효과”, 전기전자재료학회논문지, 19권, 4호,  
p. 322, 2006.