

유연한 기판위에 성장된 CdS 박막의 전기적, 광학적 특성

김영동*, 나영일*, 이재형*, 정학기*, 정동수*, 임동건**, 양계준**, 이준신***
군산대학교*, 충주대학교**, 성균관대학교***

Electrical and Optical Properties of CdS Thin Films grown on the Flexible Substrate

Young-Dong Kim*, Young-il Na*, Jae-Heong Lee*, Hak-kee Jung*, Dong-Su Jung*, Dong-Gun Lim**,
Kea-Joon Yang**, Jun-Sin Yi***
Kunsan National Uni.*, Chungju National Uni.**., Sungkyunkwan Uni.***

Abstract

CdS thin films on polymer substrates such as polycarbonate (PC) and polyethylene terephthalat (PET) have many merits such as light weight, small volume and can make the obtained devices folded, easily carried. In present work, CdS thin films on glass, PC, and PET substrates have been prepared by chemical bath deposition. The structural and optical propertied of the films depending on substrate types have been investigated.

Key Words : CdS, CBD, Flexible Substrate, electrical property, optical property,

1. 서 론

Cadmium sulfide(CdS)는 상온에서 에너지 band gap이 2.42 eV인 직접 천이형 반도체로서 태양전지, 광전도 셀, 광센서 등에 널리 사용되고 있다. 이러한 CdS 박막은 진공증착법(vacuum evaporation), 스퍼터링(sputtering), 전착법(electrodeposition), CBD법(Chemical Bath Deposition) 등에 의해 제조되고 있다. 이 가운데 무전해(electroless) 또는 용액성장법(solution growth technique)으로도 불리는 CBD법은 간편하고 경제적이며, 대면적화에 편리한 방법으로 CdS, CdSe, PbS와 같은 박막형 화합물 반도체를 만드는 방법으로써 오랫동안 알려져 왔다.[1,2] 또한 최근 CBD법은 CdS 박막을 창층으로 이용한 CuInSe₂계 태양전지[3,4] 및 CdTe계 태양전지[5]에 적용되어 높은 변환효율을 나타내고 있어 고효율 태양전지 제조에 있어 가장 좋은 방법으로 평가되고 있다.

한편, 이들 대부분 연구가 유리 기판을 대상으로 하고 있기 때문에 파손의 우려와 유연성, 기판 두께 등에 제한이 있다. 그러나 PET(polyethylene terephthalat)와 같은 플라스틱 필름 또는 금속 호일(foil)과 같은 얇으면서 유연한 기판 상에 제조된 태양전지는 무게가 가볍기 때문에 결정질 태양전지나 유리 기판에 제조된 태양전지보다 지상용 전력 응용뿐만 아니라 휴대용 및 우주용 전원으로도 많은 장점을 제공하므로 이에 대한 많은 연구가 이루어지고 있다.

본 연구에서는 태양전지의 창층으로 사용될 CdS 박막을 glass, PC(polycarbonate), PET(polyethylene terephthalat) 기판 위에 CBD(chemical bath deposition)법으로 성장시키고, 기판 종류에 따른 박막의 구조적, 광학적 특성들을 고찰하였다.

2. 실험 방법

CdS 박막을 증착시킬 기판으로는 Corning 7059 유리, polycarbonate(PC), polyethylene

terephthalat(PET) 및 ITO가 스퍼터링에 의해 코팅된 유리 및 PET film을 세제 액으로 세척한 후 질소 gun으로 건조하여 사용하였다. CdS 박막을 제조하기 위한 cadmium과 sulfur 이온 공급원으로 각각 cadmium acetate($Cd(CH_3COO)_2$, $Cd(Ac)_2$), thiourea($(NH_2)_2CS$)를 사용하였고, complexing agent 및 pH 조절제로는 ammonia(NH_3)를 사용하였다. 또한 용액 내의 급격한 반응에 의한 많은 침전물 생성을 억제하기 위해 버퍼(buffer)로 ammonium acetate (NH_4CH_3COO , NH_4Ac)를 사용하였다. CdS 박막을 성장시키기 위해 먼저 적당량의 D. I .water가 들어있는 반응용기에 세척된 기판을 지지시킨 후 impeller로 교반하면서 $Cd(Ac)_2$, ammonia, NH_4Ac 순으로 반응용액을 첨가하였다. 이때 $Cd(Ac)_2$ /thiourea의 비와 NH_4Ac 의 농도는 각각 0.025/0.025M, 0.1M으로 고정시키고, 용액의 pH는 ammonia를 이용하여 11로 조절하였다. 반응용기 내의 온도는 내부에 설치된 heater를 이용하여 75°C로 조절한 후 마지막으로 thiourea를 첨가하였다. 이때부터를 반응시간으로 정하였고, 40분간 반응시켜 약 3000nm 두께의 CdS 박막을 제조하였다.

제조한 CdS 박막의 두께는 α -step(Tencor 500 surface profiler)을 이용하여 측정하였으며, 결정구조를 조사하기 위해 X-선 회절검사(X-ray diffraction, XRD)를 하였다. 박막의 미세구조와 결정립 크기는 SEM(Scanning Electron Microscope)과 AFM(Atomic Force Microscope)으로 관찰하였고, 또한 박막 내부의 성분비 변화는 SEM에 부착된 EDS(Energy Dispersive Spectroscopy)를 이용하여 조사하였다. 파장에 따른 광투과율은 UV-Visible spectrophotometer를 이용하여 기판에 수직인 방향으로 광을 입사시켜 측정하였다. 이때의 파장범위는 300-900 nm로 하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

그림 1은 서로 다른 기판 상에 증착시킨 CdS 박막의 XRD 결과를 나타낸 것이다. 먼저 유리 기판의 경우 hexagonal의 (0 0 2), (1 0 2), (1 1 0), (2 0 3)면에 대응하는 peak를 관찰할 수 있다. 그러나 PC 기판 위의 CdS 박막은 hexagonal의 (002)면에 해당하는 매우 약한 peak만 나타내었

다. PC와 같은 organic 기판의 경우 유리 기판보다 상대적으로 큰 소수성으로 인해 기판에서의 핵생성이 어렵고, 그 결과 용액 내에서 생성된 colloidal particle들이 기판에 흡착되어 균일하지 못하면서 결정성이 나쁜 CdS 박막이 성장되는 것으로 생각된다. PET 기판을 사용한 경우 PET 기판에 해당하는 peak과 CdS 막에 해당하는 peak이 중첩되어 XRD 결과를 분석하기 어려웠지만 다른 실험 결과와 비교해 볼 때 PC 기판의 경우와 비슷할 것으로 예상된다. 한편, ITO가 코팅된 유리 기판 위에 성장된 CdS 박막은 hexagonal phase의 (0 0 2), (1 1 0), (0 0 4)면에 대응하는 peak를 나타내며, (0 0 2)면 방향으로의 매우 큰 우성방위를 가지고 성장했음을 알 수 있다. ITO 코팅된 기판을 사용한 유리 기판에서와는 달리 균일한 미세구조가 관찰되었다. 유리 기판을 사용한 경우 부드러운 기판 표면 위에서 핵생성과 용액 내에서 생성된 CdS 핵의 흡착이 어렵지만 거친 표면상태를 갖는 ITO 코팅된 기판에서는 유리 기판보다 많은 핵생성 자리가 존재하므로 균일하게 막이 성장되며, 결정성 또한 향상된다. ITO 코팅된 PET 기판의 경우 앞서 언급했듯이 PET peak과 CdS peak과의 중첩으로 인해 분석하기 어려웠지만 peak의 증가 및 FWHM의 감소로부터 박막의 결정성이 향상됨을 예측할 수 있다.

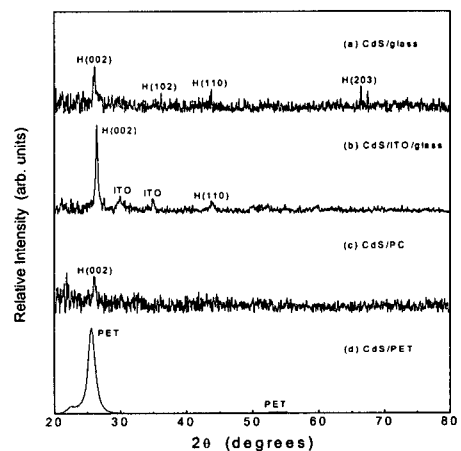
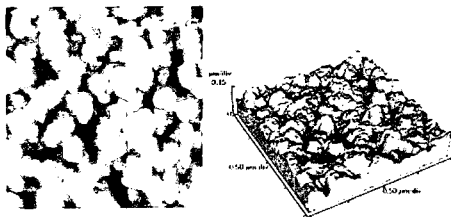


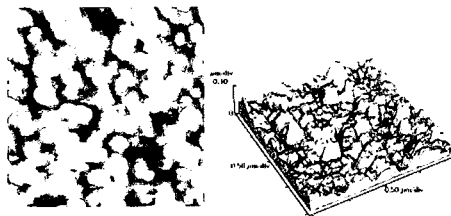
그림 1. 기판 종류에 따른 CdS 박막의 XRD pattern: (a) CdS/glass, (b) CdS/ITO/glass, (C) CdS/polycarbonate, (d) CdS/PET.

그림 2는 기판 종류에 따른 CdS 박막의 AFM 분석 결과이다. 그림으로부터 기판 종류에 따라 CdS 박막의 미세구조는 큰 차이가 있음을 관찰할 수 있다. PC 및 PET 기판의 경우 기판의 큰 소수성으로 인해 기판 표면에서보다 용액 내에서 CdS 핵들이 성장하고, 이것이 colloidal particle로 성장하여 기판에 흡착되어 유리 기판의 경우보다 상대적으로 큰 입자 크기 및 void가 관찰된다.

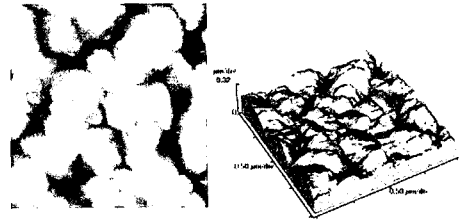
한편, 유리기판에서는 ITO 코팅 전후의 큰 미세구조의 변화를 관찰할 수 없었지만 PET 기판의 경우 큰 변화를 나타내었다. PET 위에 ITO를 코팅한 기판을 사용할 경우 organic 기판의 큰 소수성이 완화되어 유리 기판에서와 유사한 미세구조를 갖는 것으로 생각된다. CdS 박막의 표면 거칠기는 유리 기판의 경우 12.15 nm로 측정되었으며, PC 및 PET 기판에서는 상대적으로 큰 입자 크기로 인해 유리기판에서보다 훨씬 큰 32.44 nm와 36.29 nm로 조사되었다. 한편, ITO가 코팅된 유리 기판의 경우 코팅하지 않은 기판에서보다 약간 적은 10.99 nm의 표면 거칠기를 나타내었으며, ITO/PET 기판에서는 14.73 nm로 PET 기판에서보다 훨씬 작은 값을 갖는다.



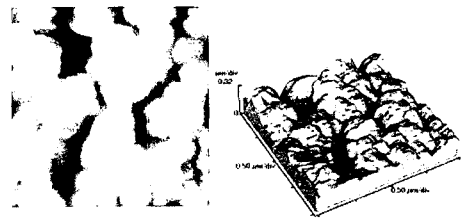
(a)CdS/glass



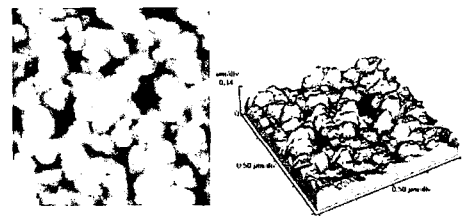
(b)CdS/ITO/glass



(c)CdS/PC



(d)CdS/PET

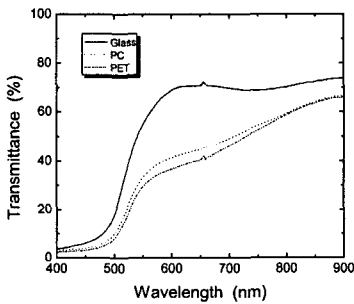


(d)CdS/ITO/PET

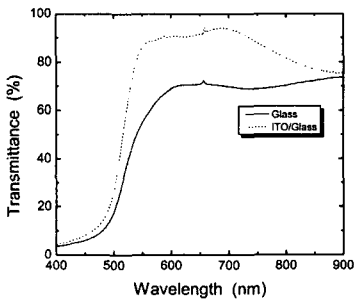
그림 2. 기판 종류에 따른 CdS 박막의 AFM 분석 결과.

그림 3은 기판 종류에 따른 CdS 박막의 광투과율을 나타낸 것이다. 유리 기판에 증착된 CdS 박막의 경우 가시광 영역에서 평균 70% 정도의 광투과율을 나타낸다. 그러나 PC 및 PET 기판의 경우 전 파장에 걸쳐 투과율의 감소가 관찰된다. 특히, PET 기판에 성장된 CdS 박막이 가장 낮은 투과율을 나타냄을 알 수 있다. 이러한 투과율의 감소는 XRD 결과에서도 알 수 있듯이 유리 기판과는 달리 PC나 PET와 같은 organic 기판의 경우 기판의 큰 소수성으로 인해 기판 표면에서의 핵생성이 어려워 기판 표면에서의 heterogeneous한 반응보다 용액 내에서의 homogeneous한 반응이 더 활발하게 되고 그 결과 colloidal particles이 기

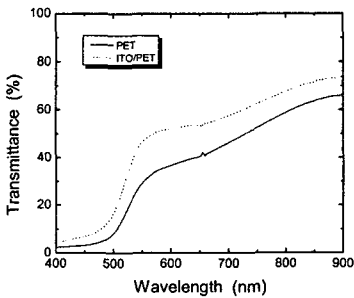
판 표면에 흡착되어 광투과율을 감소시키는 것으로 생각된다. 또한 광투과율 곡선에서 흡수단이 유리 기판의 경우보다 PC와 PET 기판에서 장파장쪽으로 이동함을 볼 수 있는데, 이는 밴드 갭의 감소를 의미한다. 한편, ITO가 코팅된 경우 유리 및 PET 기판에서 모두 코팅하지 않은 경우 보다 높은 광투과율은 나타내는데, 이는 그림 2의 AFM 분석 결과에서도 알 수 있듯이 균일하면서도 colloidal particle이 상대적으로 적은 표면 구조에 기인한다.



(a)



(b)



(c)

그림 3. 기판 종류에 따른 CdS 박막의 광투과율

4. 결론

CBD법으로 제조한 CdS 박막의 기판 종류에 따른 구조적, 광학적 특성을 조사하였다. 유리 기판을 사용한 경우 균일하면서 specularly reflective한 CdS 박막이 성장되지만, PC나 PET 위에 성장된 박막은 균일하지 못하면서 미립자들이 흡착된 표면 구조를 나타내었다. 또한 CdS 막의 결정구조 및 광학적 특성은 기판의 종류에 큰 영향을 받는 것으로 조사되었다. 유리 기판에 비해 PC 및 PET 기판 위에 성장된 CdS 박막의 결정성 및 광투과율이 저하됨을 알 수 있었다. 그러나 ITO 코팅된 기판을 사용한 경우 CdS 박막의 구조적, 광학적 특성이 향상되었다.

참고 문헌

- [1] G. A. Kitaev, S. G. Mokrushin, and A. A. Uritskaya, Colloid J. USSR, Vol. 27, p.38, 1965
- [2] G. A. Kitaev and T. S. Terekhova, Russian J. Inorg. Chem., Vol. 15, p.25, 1970
- [3] L. Stolt, M. Bodegard, J. Hedstrom, J. Kessler, M. Ruckh, K. O. Velthaus, and H. W. Schock, Proc. 11th European Photovoltaic Solar Energy Conf., 1992,
- [4] W. E. Devaney, W. S. Chen, J. M. Stewart, and R. A. Mickelsen, IEEE Trans. Electron Devices, ED-37, p.42, 1990
- [5] J. Britt and C. Ferekides, Appl. Phys. Lett., Vol. 62, No. 22, 1993
- [6] M. A. Martinez, C. Guilen, A. Morales, J. Herrero, Surface and Coating Technol. 148 (2001) 61
- [7] T. Satoh, Y. Hashimoto, S.-I. Shimakawa, S. Hayashi, T. Negami, Sol. Energy. Mater. & Sol. Cells, 75 (2003) 65-71