

## 열처리온도에 따른 CdS 박막 특성

논문  
7-1-7

### Characteristics of CdS Thin Film Depending on Annealing Temperature

김성구\*, 박계춘\*, 유용택\*\*  
(Seong-Ku Kim, Gye-Choon Park, Yong-Tek Yoo)

#### Abstract

Polycrystalline CdS thin films were deposited by using EBE method and its crystal structure, surface morphology, electrical and optical properties as a function of annealing temperature were investigated. It was found that optimum growth conditions were substrate temperature 150[°C], annealing temperature 300 [°C]. The films were hexagonal structure preferred(002) plane and maximum grain size was 421[Å]. As the results, resistivity and optical transmittance of CdS thin films were  $8.0 \times 10^3 [\Omega \text{cm}]$  and 89[%] respectively.

Key Words(중요용어): Polycrystalline(다결정), Crystal structure(결정구조), Surface morphology(표면형상), Electrical property(전기적특성), Optical property(광학적특성), Hexagonal structure(육방정계구조), Grain size(결정립 크기).

#### 1. 서론

CdS는 비교적 값이 싸고 풍부하며 박막제작이 쉬운 물질이 있어 지금까지의 연구는 주로 박막형 광기전력 소자와 광센서로서의 응용인데 CdTe, CuInSe<sub>2</sub>와 같은 화합물과 이종접합은 효율 10[%] 이상의 광기전력소자 제작가능성으로 인하여 연구가 가속화되고 있다[1-10].

재현성과 신뢰성 있는 박막소자 제작을 위해서는 높은 투과율과 낮은 비저항값을 갖는 CdS박막의 물성특성을 제어하는 것이 매우 중요한데[3,4] 박막의 제작방법으로는 진공증착법, 스퍼터링법, 화학적증착법, 스프레이법등이 사용되고 있으나, 일반적으로 이러한 방법으로 제작된 박막은 다결정이고 고저항성이며 낮은 이동도를 가지고 있기 때문에 이를 개선하기 위하여 앞으로도 해결해야 할 문제점들이 많이 남아 있다[5].

그 중 진공증착법은 CdS를 증착시킬 때 해리도가 높아 양호한 박막을 얻기가 어렵다는 것이 제작상의 난점이므로[6] 간단한 제작방법이면서도 종래의 저항성 가열 증착법을 보완할 수 있는 Electron-Beam Evaporation(EBE)법으로 정밀한 증착률을 제어하여 양질의 박막을 얻을 수 있다.

본 논문에서는 증착률을 약 25[Å/s]로 고정하고 기판온도를 변화시키면서 두께 0.6[μm]-0.9[μm]의 CdS 박막을 성장시켰다. 또한 제작한 박막을 열처리 온도를 변화시켜 가면서 구조적, 전기적, 광학적 특성을 조사하여 태양전지등의 광투과층으로 사용될 수 있는 박막의 최적조건을 찾아 태양전지 제작에 이용코자 하였다.

#### 2. 실험 및 측정

실험순서는 그림 1에 나타내었다.

##### 2.1 시편제작

순도 99.999[%] CdS 분말을 흑연도가니속에 넣고 할로겐램프로 기판온도를 변화시키면서 CdS를 EBE로 증착하였고, 이때 CdS증발온도를 해리가 일어나지

\*: 전남대학교 전기공학과

\*\* : 전남대학교 전자공학과

접수일자: 1993년 10월 26일

심사완료: 1993년 12월 24일

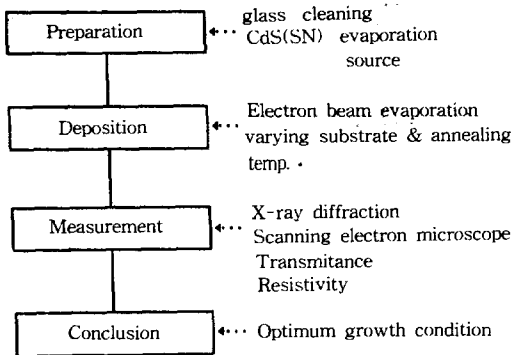


그림 1 실험 및 분석 순서도

Fig. 1 Flow chart of experiment & analysis.

않는다고보는 750[°C]~800[°C]로 유지하였다[7]. 박막 형성에 중요한 영향을 미치는 기판온도는 각 물질의 용점을 고려하여 50[°C]~300[°C]로 50[°C]씩 변화시키면서 제작하였으며 증착시 증착률은 약 25[Å/s]으로 조절하였다. 그리고 제작된 시편에서 열처리에 따른 특성변화를 조사하고자 ~10<sup>-3</sup>[torr] 진공중에서 열처리하였다. 이때 열처리 온도는 100 [°C] 간격으로 200[°C]~600[°C]로 하고 30분씩 실시하였으며, 기판온도 및 열처리온도에 따른 시편번호를 표 1에 나타내었다. 제작된 시편두께는 0.6[μm]-0.9[μm]이었으며 전극은 저항성접착을 형성하는 Indium(99.999[%])을 진공 증착으로 형성하였다.

표 1 기판 및 열처리온도 변화에 따른 시편번호

Table 1 Sample number on substrate & annealing temperature.

증착조건 기판온도 [°C]	열처리조건[°C]					
	200	300	400	500	600	
50(S1)	S11	S12	*	*	*	
100(S2)	S21	S22	S23	S24	S25	
150(S3)	S31	S32	S33	S34	S35	
200(S4)	*	S42	S43	S44	S45	
250(S5)	*	*	S53	S54	S55	
300(S6)	*	*	S63	S64	S66	

2.2 측정

증착두께는 증착조절기(STM-100, INFI-CON사)로 조절하였고 Interferometer(Å-SCOPE, Varian사)로 확인하였다. CdS박막의 결정구조는 X-선 회절장치(D/MAX-1200, Rigaku사)로 조사하였고 그 결과로

부터 입도크기를 산정하였다. 광투과도 측정은 uv-visible Spectrophotometer(Caryl, Varian사)를 사용하였고 Scanning Electron Microscope(JFC-1100, JEOL사)로 단면사진을 조사하였으며, 저항률은 Keithley system 300으로 상온에서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 기판 및 열처리 온도에 따른 X-선 회절분석

다결정 CdS박막을 제작할 때 기판온도와 열처리온도는 결정구조에 큰 영향을 미치므로 정밀한 증착제어가 필요하며, CdS 승화점을 고려하여 CdS해리가 일어나지 않는다고 판단되는 750[°C]-800[°C]를 증발원 온도로서 기판온도를 변화시키면서 박막을 제작하였으며, 제작된 시편의 결정구조를 알아보기 위해서 X-선 회절분석을 하여 그림 2에 나타내었다.

그림 2(a)-(d)는 기판온도를 달리했을 때 측정된 X-선 회절도이다. 증착중 기판온도가 증가함에 따라서 2θ가 26.4° 에서 회절 피크가 증가하다가 기판온도 150[°C]에서 최대피크를 나타내었으며, 반면에 그 이상에서는 점차로 감소하였다. 증착된 박막은 열처리한 박막에 비해 피크점이 크게 나타나지 않았으며 2θ가 26.4° 에서 육방정계 (002)면 만을 나타냈고, 모든 CdS박막은 기판에 수직인 c축을 따라 배향된 결정구조를 나타냈다.

그림 2(e)-(h)는 기판온도 150[°C]로 제작된 시편을 열처리온도 200[°C]-500[°C]로 100[°C]간격으로 변화시키면서 열처리 후 분석하였다. 최대피크는 그림 2(f)에서와 같이 열처리온도 300[°C]에서 나타났고 그 이상의 온도에서는 peeling 현상이 일어나는 경향이 있었다. 위의 결과를 종합해 볼 때 가장 좋은 기판 및 열처리온도는 150[°C], 300[°C]임을 알 수 있었다. 그리고 열처리온도 500[°C] 이상에서는 시편의 X-선회절 분석결과 Cd와 S의 해리가 일어나 적정온도가 아님을 알 수었고 이는 Fujiwara et al.[8]의 논문과 잘 일치하고 있다.

3.2 기판 및 열처리 온도에 따른 결정립 크기

그림 3에 기판온도와 열처리온도의 함수로 X-선 회절 피크 크기와 결정립 크기변화를 각각 나타내었다. 그림 2의 결과와 같이 열처리를 하지 않는 경우 기판온도 150 [°C]에서 가장 큰 X-선 회절피크를 나타내고 있고, 그 박막을 열처리한 경우에는 300[°C]에서 가장 큰 피크와 가장 좋은 육방정계 결정구조를 나타내었다. 입도 크기 d는 λ/Dcosθ로 부터 계산할 수 있다. 여기서 θ는 bragg angle이고, D는 F.W.H.M. (최대반폭)이며, λ는 X-선 파장이다. 가장 큰 결정립 크기는 421[Å]를 나타내었고, 따라서

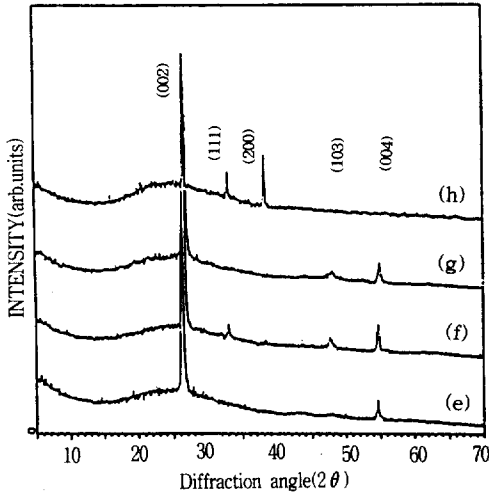
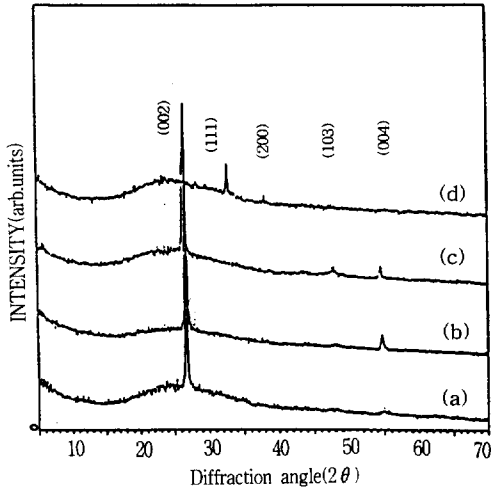


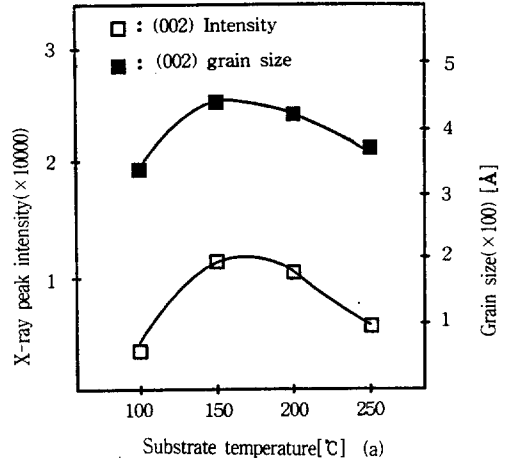
그림 2 기판 및 열처리 온도에 따른 X-선 회절 분석  
 Fig. 2 X-ray diffraction patterns at various substrate & annealing temp.

(a) S2 (b) S3 (c) S4 (d) S5  
 (e) S31 (f) S32 (g) S33 (h) S34

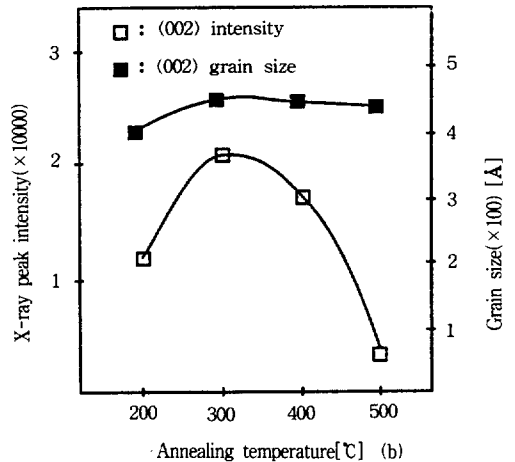
열처리를 하면 결정립 크기는 약간 커짐을 알 수 있었다.

3.3 기판 및 열처리 온도에 따른 표면상태

증착시 기판 및 열처리 온도를 변화시켜 제작한 다결정 CdS 박막을 광학현미경으로 그 표면상태를 조사하고 그림 4에 각각 나타내었다. 기판 온도를 변화시켰을 경우(a)-(d), 150[°C]에서 증착된 표면이 가장 양호한 표면상태를 나타내었고, 그 증착된 시편을 열처리한 경우(e)-(h)에는 400[°C]까지는 큰 변화를 볼 수 없었으나 500[°C] 이상에서는 박막에 금이가는 등 큰



(a)



(b)

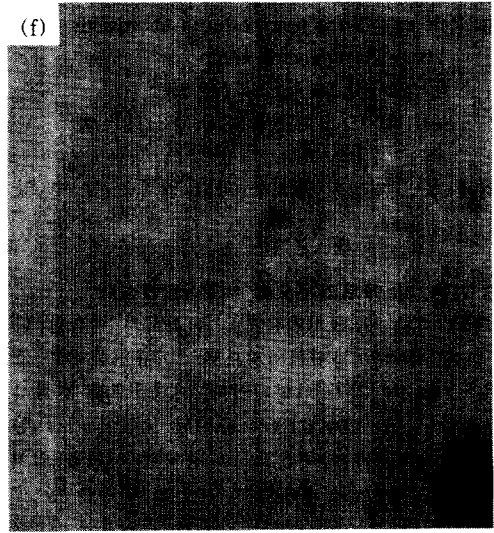
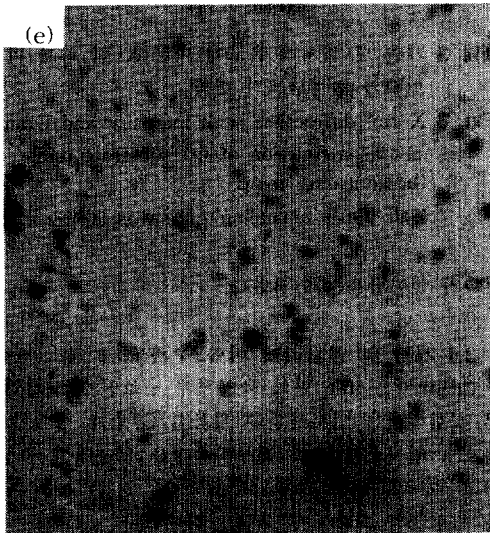
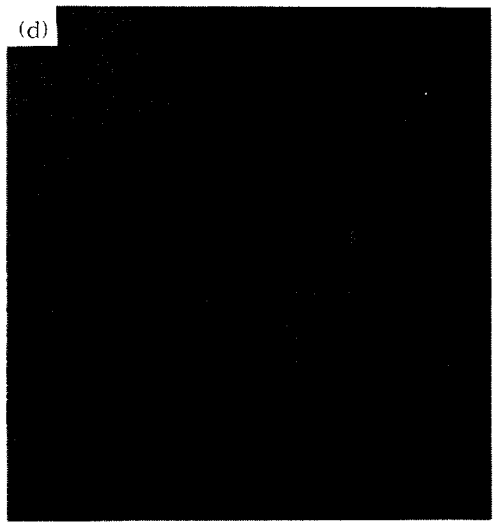
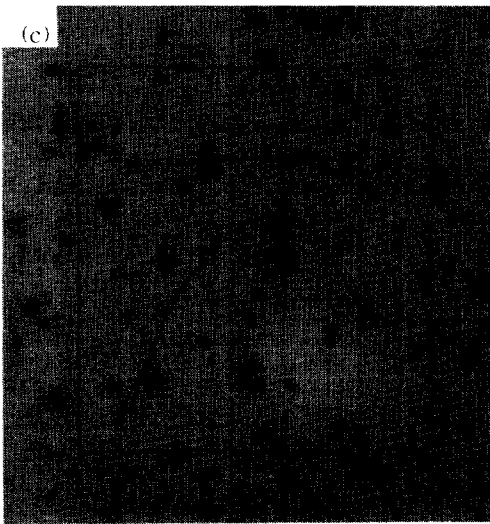
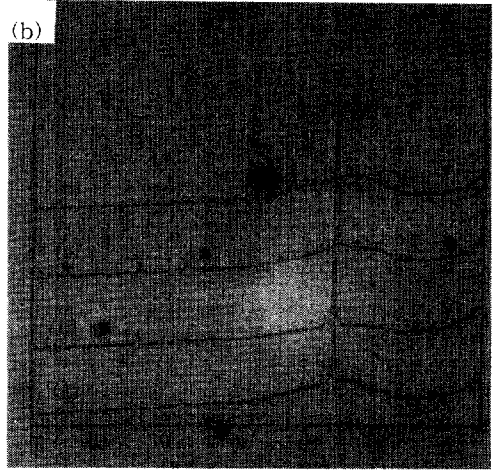
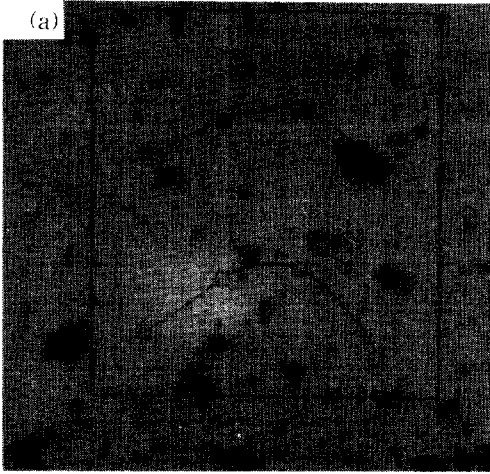
그림 3 기판 및 열처리 온도에 따른 X-선 회절 피크와 결정립 크기 변화

Fig. 3 X-ray diffraction peak intensity and Grain size as a function of (a) substrate temp. (b) annealing temp. ; all film's annealing time was 30[min].

변화가 일어남을 확인하였다.

3.4 기판 및 열처리에 따른 투과도

CdS 박막은 (002)면의 육방정계 구조인 다결정인데, 본 실험에서는 입사광원을 필름의 C-축에 평행인 방향으로 입사시켜 광학적 투과특성을 실온에서 측정하였고 박막의 투과도를 기판 온도 및 열처리 온도 함수로 그림 5와 그림 6에 각각 나타내었다.



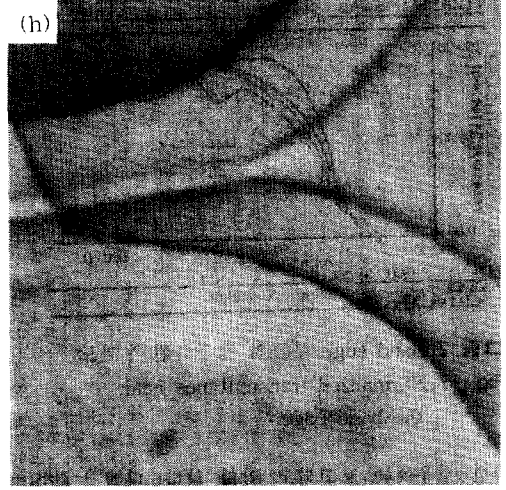
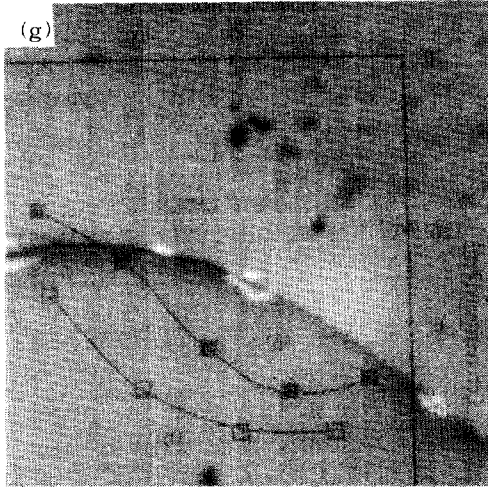


그림 4 기판 및 열처리 온도변화에 따른 표면상태(×1000)

Fig. 4 Micrograph of CdS thin film various substrate & annealing temperature.(×1000)

(a) S2 (b) S3 (c) S4 (d) S (e) S31 (f) S32 (g) S33 (h) S34

열처리를 하지 않는 경우 그림 5와 같이 기판온도 150[°C]까지 투과특성이 개선되었으나 그 이상에서는 투과도가 감소하였다. 그러나 이 시련의 열처리온도를 달리한 경우에는 현저한 특성변화가 관측되었는데, 기판온도 150[°C]로 제작한 시편을 열처리온도 300[°C], 열처리시간 30[min]으로 했을 때 가장 좋은 투과특성을 보였으며 온도가 증가함에 따라 투과도는 증가하였다. 그림 6 (b)는 가장 양호한 투과특성을 나타내었고, 투과가 시작되는 시발점이 단파장 쪽(약 440[nm])으로 상당히 이동하였고, 최초 피어크는 490[nm]에서 발생하였고 이때 광학적 밴드갭은 2.53[eV]였다. 그림 6(a)-(c)시편은 흡수단 보다도 더 긴 파장쪽에서 90[%] 이상의 투과를 나타내었다.

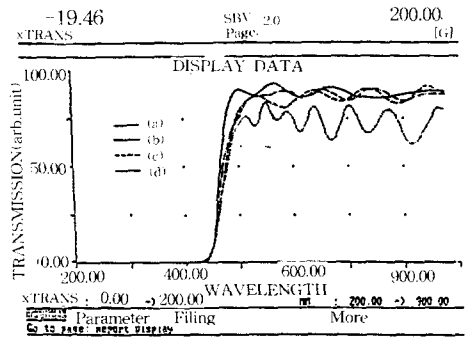


그림 6 열처리온도에 따른 투과도

Fig. 6 Transmittance of the Cd thin films at various annealing temp.

(a) S31 (b) S32 (c) S33 (d) S34

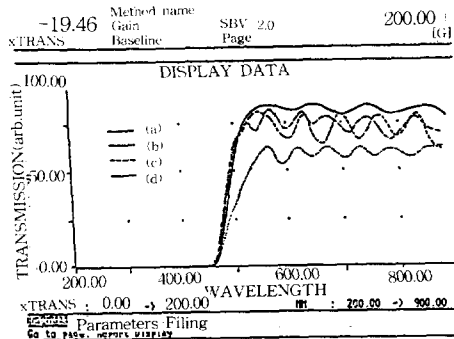


그림 5 기판온도에 따른 투과도

Fig. 5 Transmittance of the CdS films at various substrate temp.

(a) S2 (b) S3 (c) S4 (d) S5

Band edge부근의 투과도 특성을 더욱 고찰하기 위해서 그림 6을 파장 400[nm]-600[nm]까지 정규화시켜 그림 7에 나타내었다. 기판온도가 증가함에 따라 투과도의 시발점 즉 흡수단이 높은 에너지쪽으로 이동하였다. 이는 증착시 기판온도에 따라 증착막의 색깔이 노란색에서 오렌지색으로 변화하는 것과 관계하여 볼때 오렌지색을 띠면서 밴드갭 근처의 흡수가 증가하기 때문에 투과도감소의 원인으로 여겨진다[9].

### 3.5 기판 및 열처리온도에 따른 CdS박막의 저항률

진공증착법으로 제작한 다결정 CdS박막과 성장조건에 관한 관계는 현재 많이 연구되었으나[10] EBE로

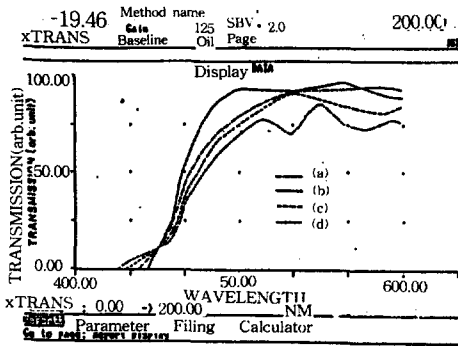


그림 7 Band edge 부근의 정규화된 투과도  
Fig. 7 Normalized transmittance near the band edge.

제작한 경우에는 보고되고 있지 않다. 다결정 CdS 박막을 광소자용용, 특히 광기전력소자의 투과층으로 사용할 경우 적절한 저항률은  $\sim 10^3 [\Omega\text{cm}]$  범위에 있어야 한다[11]. 제작된 박막의 전기적인 특성을 조사하고자 기판 및 열처리 온도에 따라 저항률을 측정하여 그림 8에 나타내었다. 기판온도에 따른 저항률은 기판온도가 150[ $^{\circ}\text{C}$ ]까지는 일정하다가 그 이상의 기판온도에서는 급격히 증가하는데, 그 이유는 기판온도가 증가함에 따라 도우너로서 작용하는 Cd양이 급격히 감소하기 때문이다[12]. 기판온도 150[ $^{\circ}\text{C}$ ]에서 가장 적은 저항률을 갖는 박막이 얻어짐을 알 수 있었다. 그리고 열처리온도에 따른 저항률은 그림에서와 같이 300[ $^{\circ}\text{C}$ ]까지는 일정한 안정된 값을 나타내었으나 그 이상의 온도에서는 저항률은 급격히 증가하여 400[ $^{\circ}\text{C}$ ] 이상의 열처리온도에서는 열적으로 형성된 공극이 온도에 따라 증가하기 때문에[13] 소자제작에 있어서 적합치 않은 열처리온도임을 확인하였으며 가장 낮은 저항률은  $8.0 \times 10^3 [\Omega\text{cm}]$ 였다. 이 결과로부터, 제작된 시편의 저항률을 더욱 낮추기 위한 연구가 진행되어야 하겠다.

### 3.6 SEM사진

Glass/CdS/다른물질 형태의 소자를 제작하려고 할 때 CdS표면구조는 소자특성에 대단히 큰 영향을 미친다. C축을 따라 성장된 (002)면을 갖는 다결정 CdS 박막위에 다른물질을 접합시키는 경우 그 단면은 그림 9에 나타낸 것처럼 일종의 샌드위치를 형성한다. 증착된 CdS박막은 거친 표면상태를 갖는데 이를 적정온도에서 열처리 할 경우 그 표면이 상당히 매끄럽게 되어 결과적으로 샌드위치폭이 감소하고, 이러한 CdS박막을 사용해서 다른물질과 접합을 형성할 경우 더 좋은 수집효율(collection efficiency)을 갖게 된다[14]. 이러한 내용과 지금까지 결과를 종합하여 볼 때, 본 논문에서 기판온도 150[ $^{\circ}\text{C}$ ]와 300[ $^{\circ}\text{C}$ ]에서 열처리 한 CdS시편은 높은 광투과도와 낮은 저항율을 가지

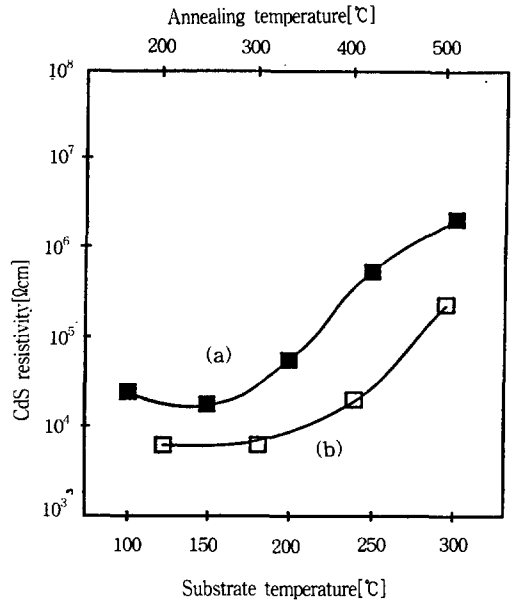


그림 8 기판 및 열처리온도에 따른 CdS 박막의 저항률

Fig. 8 Resistivity dependence of the CdS thin films on  
(a) Effects of substrate temp.  
(b) Effects of annealing temp.; substrate temp. 150 [ $^{\circ}\text{C}$ ]

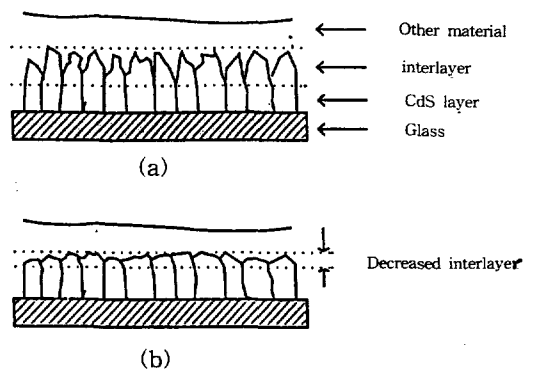


그림 9 열처리에 따른 CdS 표면상태

(a) 열처리 전  
(b) 열처리 후

Fig. 9 Annealing effects on surface morphology  
(a) before annealing  
(b) after annealing

는 양호한 특성이 나타나는데, 열처리온도 300[ $^{\circ}\text{C}$ ]가 내부층의 불규칙성을 개선하여 접합특성을 향상시키리라 생각된다.

그림 10에는 이 증착조건으로 제작한 시편의 단면

4. 결 론

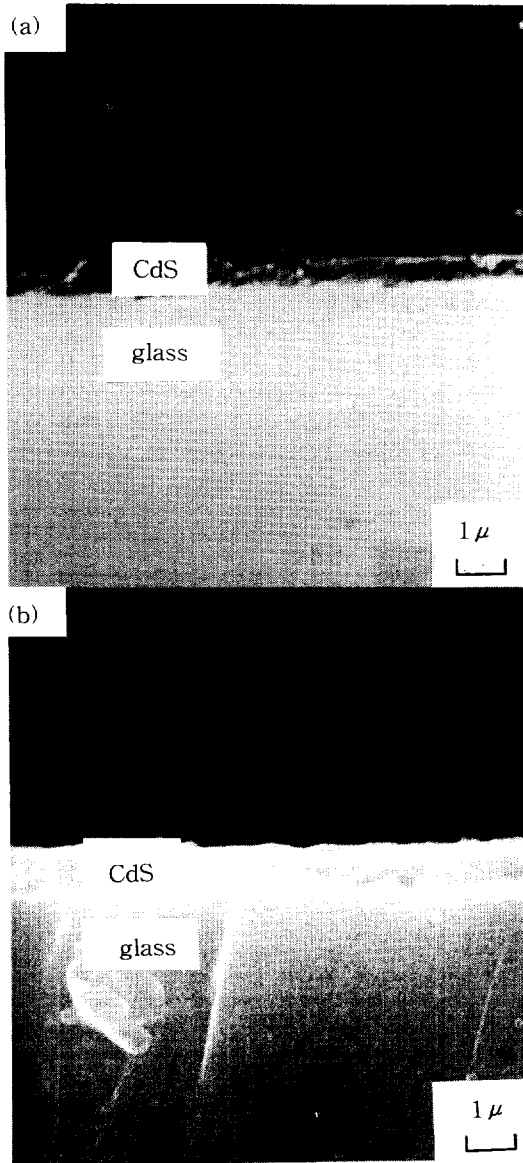


그림 10 CdS박막 단면의 주사전자현미경 사진  
 Fig. 10 SEM photographs of CdS thin films cross section,  
 ;substrate temp. 150[°C]  
 annealing temp. 300[°C]  
 (a) 0.6[μm] (b) 0.9[μm]

사진을 나타내었다. 제작된 시편에서 CdS박막의 두께는 interferometer로 측정된 결과 0.6[μm]-0.9[μm]이었다.

Cds를 EBE법으로 증발원 온도 750[°C]-800[°C]로 하면서 유리기관위에 기관 및 열처리온도를 달리하여 증착하고 결정구조, 표면상태, 광학적 및 전기적 특성을 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 박막 제작에 있어서 최적증착조건은 기관온도 150 [°C], 열처리온도 300[°C]이었다.
  2. 이때 증착된 CdS박막은 (002)면이 배양된 육방정계 구조로 성장하였으며 입도크기는 기관 및 열처리온도의 증가와 더불어 증가하는 경향을 나타내었고, 최고 결정립 크기는 421[Å]이었다.
  3. 최적조건으로 제작한 시편의 광투과가 시작되는 시발점은 약 440[nm]였고, 최초 피이크는 490[nm]에서 보여 이때 광학적 에너지밴드갭은 2.53[eV]였으며 85[%]이상의 투과도를 보였다.
  4. 제작된 시편의 가장 낮은 저항률은  $8 \times 10^{-1} [\Omega \text{cm}]$ 이었다.
- 분석결과로부터 제시된 최적증착조건이 가장 양호한 특성을 나타내었으며 이 제작조건으로 태양전지 광투과층 제작에 응용할 경우 좋은 결과가 나오리라 예상된다.

참 고 문 헌

- 1) Kazufumi Yamaguchi, Nobuo Nakayama, Hitoshi Matsumoto and Seiji Ikegami, "CdS-CdTe Solar Cell Prepared by Vapor Phase Epitaxy" Jpn. J. Appl. Phys. Vol.16(7), 1977, pp. 1303.
- 2) Shizutoshi Ando, Saburo Endo, Hisayuki Nakanishi and Taizo Irie, "Green Emission in CdS/CdInGaS<sub>4</sub>" Jpn. J. Appl. Phys., Vol.30(10), 1991, pp.2540.
- 3) S.J. Fonash, "Solar Cell Device Physics", Academic Press Inc. (1981).
- 4) Kenneth Zanio, "Semiconductor and Semimetals", Vol.13, Academic Press Inc, (1978).
- 5) Akihiko Yoshikawa and Yoshio Sakai, "Controlled Conductivity in Epitaxial CdS Films", Jan. J. Appl. Phys., Vol.0, 1976, pp.1861.
- 6) 응용물리 ; 제32권, 제2호, p.109, 1963.
- 7) J.I.B. Wilson and J. Woods, "The Electrical Properties of Evaporated Films of Cadmium Sulphide" J. Phys. Solids, 1973, Vol.34, pp.171.
- 8) Shohei Fujiwara, Yuki Yaegashi and Tsukana Sawaki, "Evaporated CdS films and Their baking" National Technical Report, 11(6), pp. 383

- 9) D.B. Fraser and H. Melchior, "Sputter-deposited CdS Films with High Photoconductivity through Film Thickness" J.Appl. Phys., 43(1972) pp.3120.
- 10) Sakai and H. Okimura, "Properties of Photo-conductivity CdS evaporated films" Jpn. J. Appl. Vol.3(1964), pp.141.
- 11) J. Dresner, F.V. Shallcross, "Crystallinity and Electronic Properties of Evaporated CdS Films" , J. Appl. Phys., Vol.34, pp.2390.
- 12) T.J. Coutts, "High Efficiency Solar Cells with CdS window layers" ,Thin Solid Films 90, 1982, pp. 411.
- 13) S. Ray, Ratnabali Banerjee, "Properties of Vacuum-Evaporated CdS thin Films" Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 19, 1980, pp.1889.
- 14) K.P. Vijayakumar, "Ellipsometric study of variations on the interlayer in chemically prepared CuS/CdS bilayer thin film" J. Appl. Phys., 69 (10), 15 May 1991, pp.6771.
- 15) Leon I. Maissel and Reinhard Glang, "Hand book of Thin Film Technology" ,McGraw Hill, New York(1983).

저자소개



김성구

1966년 1월 10일생. 1989년 조선대 공대 전자공학과 졸업. 1992년 전남대 대학원 전기공학과 졸업(석사). 현재 전남대학교 대학원 전기공학과 박사과정



박계춘

전기전자재료학회 제 7권 1호 참조. 현재 전남대학교 대학원 전기공학과 박사과정.



류용택

전기전자재료학회 제 7권 1호 참조. 현재 전남대학교 전자공학과 교수.