

# C.V.D. 방법으로 제작한 CdS 박막의 성질에 관한 연구

洪 性 樂

## A Study on the Properties of CdS Thin Films Prepared by C.V.D. Method

*Sung-rak Hong*

### Summary

CdS thin films have been prepared by the chemical vapor deposition method, where the ultrasonic stirrer has been used as an evaporator of the mixed solution of cadmium chloride and thiourea, and their electrical properties and crystal structures associated with the growth conditions have been investigated. This investigation shows that the electrical properties and crystal structures of CdS thin films can be strongly influenced by substrate temperature, concentrations of mixed solution, evaporating rate and cooling rate. About 350°C, the excellent CdS thin films are obtained, the results were  $\rho_{35} \sim 10^6 \text{ cm}$ ,  $\mu = 10 \text{ cm}^2 / \text{v sec}$   $n \sim 10^{14} \text{ cm}^{-3}$  and hexagonal structures with the principal orientation (002).

### I. 서 론

1947년 Frerichs가 증기를 이용하여 CdS 단결정을 성장시켜 수천개의 grain을 관찰한 이후 CdS는 광범위한 연구대상이 되어 왔다. 즉 CdS 분말 및 용액으로 CdS 박막을 성장시켜 단결정 반도체와 마찬가지로 각종 전자소자 및 태양전지 제작에 이용할 수 있도록 하는 연구가 진행되어 왔다.(Lindquist, 1972; Kazufumi Yamaguchi, 1977; Green, 1976; Böer, 1979; Hovel) 최근 급격한 전자산업의 발달은 투명전극의 광투과성과 전기 전도의 현상뿐만 아니라 그 물성의 규명을 요구하게 되었고 이에 따라 막의 재료 및 제작과정이 다양하게 연구되고 있다(Vainshtein, 1968; Vossen, 1971, 1977; Rupprecht, 1954). 일반적으로 투명 전도막을 만

드는 방법은 크게 두 가지로 구분된다. 첫째는 얇은 금속막을 만들어 용도에 따라 빛의 투과율과 전기 전도도를 조절하는 방법으로 주로 제작된 금속막을 산화시켜 빛의 투과율과 전기 전도도를 조절하며 둘째로는 반도체 산화물을 이용하는 방법이다. 첫번째의 금속박막의 제조 방법은 비교적 간단하나 그 효율이 좋지 못하여 근래에 와서는 특수 목적 이외에는 거의 이용되지 않으며 후자에 대한 연구가 활발히 행하여지고 있다.

특히 최근에 와서는 CdS막의 광도전 특성이 유망시되고 있어 이에 관한 연구가 널리 행하여지고 있다.(Micheletti, 1967; Wu, 1974; Nobuo Nakayama, 1969; Williams, 1960; Woods, 1959; chamberlin, 1966; Keating, 1965) CdS 박막을 만드는 방법에는 C.V.D.법, Spray법, 진공증착법, Sputtering법, hot pressing법 등이 개발되어 있다. 이들은 제작방법과 조건에 따

라 박막의 구조 및 전기적, 광학적 성질에 차이가 생긴다. 따라서 본 실험에서는 박막의 제작이 비교적 간단한 CVD법을 이용하였다.  $CdCl_2$  과 Thiourea 을 적당한 비율로 혼합하여 만든 용액을 가열된 기관에 증기 상태로 살포하여 CdS 박막을 제작 하였으며, 이와같이 제작된 CdS 박막의 전기적 성질 및 결정구조를 용액의 농도, 기관의 온도, 살포율, 냉각율 등의 변화(Ma, 1977)에 따라 조사하였다.

## II. 실험

### 1. 박막의 성장

본 실험에서 CdS 박막은 가열된 기관위에 수용상태인  $CdCl_2$  와 Thiourea 의 화학적반응에 의하여 성장시켰다. 그림 1 은 CdS 박막을 성장시킨 장치의 단면도이다.

Cd 원인  $CdCl_2 \cdot 2\frac{1}{2}H_2O$  (Extra Pure, 日本純正化學 제조) 와 S 원인  $H_2NCSNH_2$  (Extra Pure, 日本林純藥工業 제조) 가 혼합된 수용액을 적정온도로 유지된 기관위에 증기상태로 공기와 함께 살포시킴으로서 CdS 박막이 성장되는데, bell jar 속의 증기압이 높아져 증기가 역류되는 것을 막기 위하여 진공펌프를 사용하여 증기의 흐름을 용이하게 하였다.

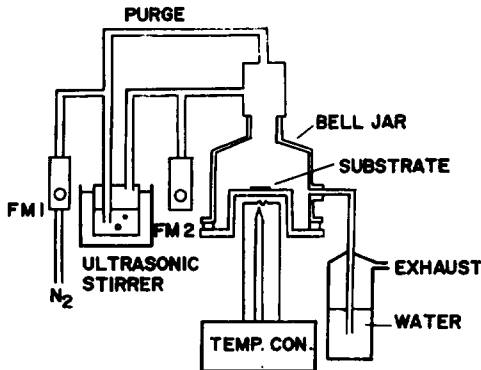


Fig.1. Schematic diagram of CdS thin film C.V.D apparatus.

사용된 기관은 Slide Glass(Superior, 서독)로서 화학적 물리적 세척을 한 후 사용하였다.  $CdCl_2$  와 Thiourea 의 혼합수용액의 농도는 각각 0.2 mole 이며 약

$2 M \Omega \cdot cm$  인 탈이온증류수를 용매로 사용했고 불순물은 첨가하지 않았다. 적정온도로 유지된 기관위에 수용액이 살포되면 다음과 같은 화학방정식으로 CdS 박막이 성장된다.

$$CdCl_2 + (NH_2)_2CS + 2H_2O \rightarrow CdS + 2NH_4Cl_2(\uparrow) + CO_2$$

(↑) 본 실험에서는 기관온도 300 ℃에서 400 ℃까지 20 ℃ 간격으로 CdS 박막을 성장시켰으며 수용액공급유량은 25 ml/min, 박막성장속도는 약 20 Å/min이며, 성장된 CdS 박막은 bell jar 속에서 자연냉각시켰다. CdS 박막은 성장조건, 즉 용액의 농도, 살포율, 기관의 온도, 냉각율, 성장분위기 등에 따라 전기적 광학적 성질 및 결정구조에 많은 영향을 받는다. 본 실험에서는 성장조건에 따른 CdS 박막의 전기적 성질 및 결정구조를 조사했다.

### 2. 측정방법 및 측정기기

CdS 박막의 두께는 Interference Frings Method 로 측정하였으며, 사용된 기기는 Angstrom Meter(Varian 980 - 4020)이다. 비저항, 이동도, Carrier 농도 및 Hall 계수는 Van der Pauw Method 를 이용하여 측정하였으며, Keithley 616 Digital Electrometer, Keithley 171 Digital Meter, Cenco Magnet, Hickok 5050 Power Supply 등의 기기를 사용하였다. CdS 박막의 결정구조는 X-ray Diffraction Technique 에 의하여 조사되었으며, Shimadzu VD-1 X-ray Diffractometer 를 사용하였다.

## III. 결과 및 고찰

### 1. 전기적 성질

CdS 박막의 전기적 성질에 영향을 줄 수 있는 요소는 용액의 구성비율, 기관의 온도, 살포율, 살포분위기 냉각속도등 아주 다양하다. 일정한 살포율 하에서의 용액구성비율의 변화,  $CdCl_2$  0.1 mole 과 Thiourea 0.1 mole 의 수용액과  $CdCl_2$  0.2 mole 과 Thiourea 0.2 mole 의 수용액 중에서 0.2 mole 용액에 의한 CdS 박막이 0.1 mole 의 용액을 사용하여 성장된 CdS 박막보다 더 좋은 전기전도성을 가지고 있음을 확인 하였다.

이는 박막의 성장속도에 기인되는 것으로 0.1 mole 용액에 의한 느린 성장속도는 0.2 mole의 용액에 의한 빠른 성장속도보다 더 많은 산소가 stoichiometric 또는 nonstoichiometric 하게 chemisorb 되어 박막의 stress를 증가시킬 것으로 생각된다. 그러나 너무 높은 용액의 농도에서는 용액의 용해도, 빠른 성장속도에 필요한 열에너지의 공급부족 등으로 결정의 결함, 즉 결정성상이 균일하지 못하고 전위, stacking fault, Vacancy 등의 증가가 예상된다. 살포용 문제에서도 유사한 현상이 일어나리라 예상된다. 그림 2는 기판온도를 300 ℃ ~ 400 ℃까지 20 ℃ 간격으로 변화시키면서 성장시킨 CdS 박막의 비저항을 나타낸 것이다.

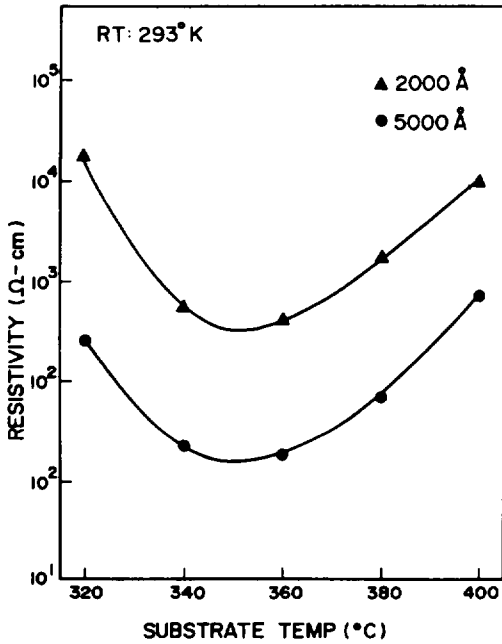


Fig.2. The relation of resistivities and substrate temperatures.

기판온도는 CdS 박막의 전기전도도에 상당한 영향을 주고 있으며, 기판온도 300 ℃ ~ 400 ℃에서 10<sup>2</sup> ~ 10<sup>4</sup> Ω·cm인 비저항을 가진 CdS 박막을 성장시킬 수 있었으며 350 ℃의 기판온도 부근에서 가장 낮은 비저항 ~ 10<sup>2</sup> Ω·cm을 가진 CdS 박막을 얻을 수 있었다. 그 이상의 기판온도에서는 비저항이 증가함을 보이고 있다.

이와같이 기판온도의 증가에 따라 비저항이 커지는 것은 결정성이 좋아지기 때문인 것으로 생각된다. 그림 3은 기판온도에 따른 이동도의 변화를 나타낸 그림이다.

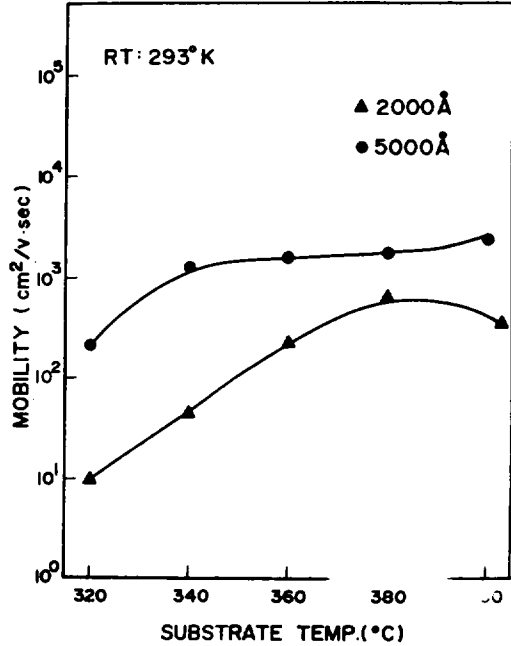


Fig.3. The relation of mobilities and substrate temperatures of CdS thin films.

기판온도 340 ℃ 이상에서는 이동도의 변화가 거의 없음을 보여 주고 있으며 그 값은 ~10<sup>3</sup> cm<sup>2</sup>/V·sec이다. 340 ℃ 이하에서의 이동도의 감소는 결정성장온도가 낮기 때문에 불완전한 결정화에 기인된 결함에 의한 산란의 결과로 생각된다. CdS 박막에 Chemisorb 된 산소는 Acceptor로서 또한 재결합 중심으로 작용하여 Carrier의 농도보다는 이동도에 더욱 큰 영향을 미친다는 것이 알려져 있다. (Jee, 1978)

그림 4는 Carrier 농도의 변화를 나타낸 그림이다.

기판온도의 증가에 따라 Carrier 농도는 증가하여 350 ℃ 부근에서 Carrier 농도는 ~10<sup>18</sup> cm<sup>-3</sup>으로서 최대가 되고 있으나 그 이상의 온도에서는 감소되고 있다. 이는 그림 2와 비교하여 볼때, 온도가 높아짐에 따라 결정성이 좋아지므로 Carrier 농도에 기여했던 nonst-

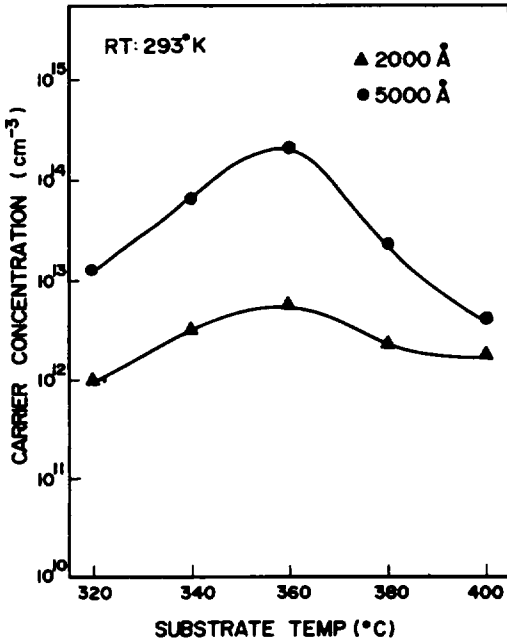


Fig.4. The relation of carrier concentrations and substrate temperature of CdS thin films.

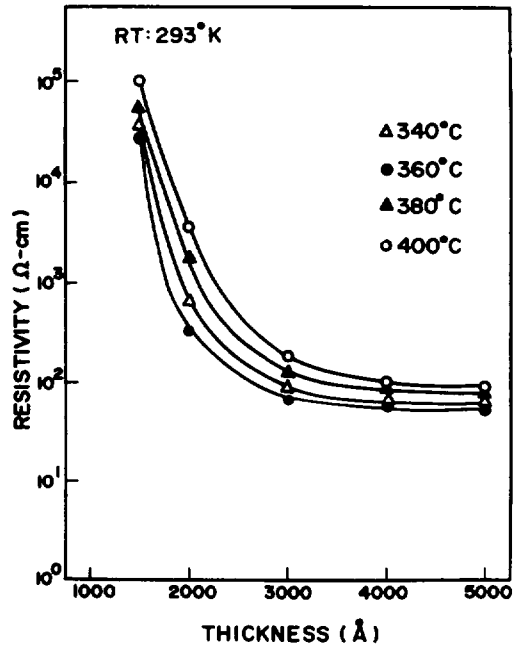


Fig.5. The relation of resistivities and thicknesses of CdS thin film.

oichiometry의 감소, 즉 donor 역할을 했던 Cd의 S와 결합은 Carrier 농도를 감소시키며, 따라서 Grain 사이의 장벽의 높이가 높아져 전기전도성이 낮아진다고 생각된다. 일반적으로 박막에 있어서의 이동도는 산란으로 인하여 제한되기 때문에 Carrier 농도가 증가함에 따라 감소된다. 그러나 그림 3과 그림 4에서 보는 바와 같이 기판온도 360°C에서 얻어진 CdS 박막이 Carrier 농도의 증가에도 불구하고 이동도가 감소되지 않음은 우수한 결정성 때문이라고 생각된다. (Yoshikawa, 1974) 그림 5는 두께의 변화에 따른 비저항의 변화를 나타낸 그림이다.

2500Å까지는 비저항의 급격한 감소를 보이나 그 이상의 두께에서는 완만한 변화를 보여주고 있다. 얇은 두께 (2000Å 이하)에서의 큰 비저항은 결정내에서의 산란과 Stress에 기인하는 것으로 보고되어 있다.

(Chopra, 1969)

냉각속도도 또한 박막의 전기적 성질에 강한 영향을

준다. 즉 냉각율이 느리면 빠른것보다 전자밀도와 이동도가 감소하고, 활성화 에너지로 부터 Grain 사이의 장벽의 높이가 높아진다. 또한 냉각율이 낮을때는 박막의 비저항이 커지는데 이와같은 현상은 냉각과정에서 박막에 흡착된 산소 때문으로 생각된다.

그림 6은 비저항과 Hall 계수와의 관계를 나타낸 그림이다.

비저항과 Hall 계수와의 관계에서 박막의 표면산란과 표면포텐셜에 관한 정보를 얻을 수 있다. (Chopra, 1969) 그림 6의 고찰로부터 비저항과 Hall 계수와의 관계는 선형인 관계가 되지 못하고 있다. 이는 CdS 박막의 표면에 산란과 포텐셜이 존재함을 의미한다. 본 실험에서 제작한 CdS 박막내에 표면산란과 표면포텐셜의 존재는 박막의 전기적 성질에 많은 영향을 주고 있으며 그림 5와 함께 고찰하면 얇은 막일수록 표면산란과 표면포텐셜이 막에 미치는 영향이 강하여 전기전도성이 낮아진다고 생각된다.

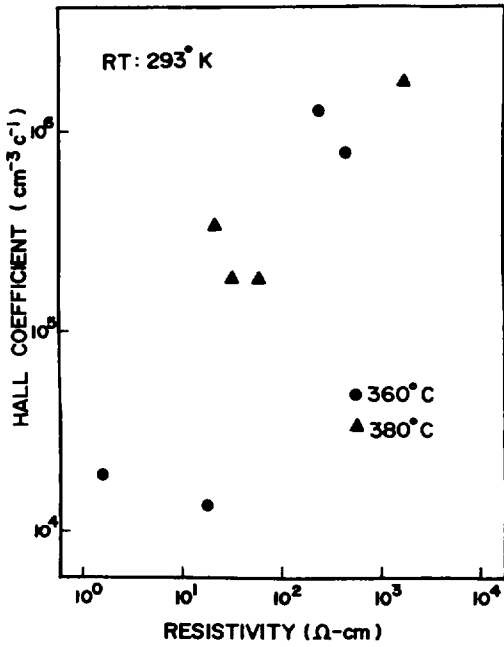


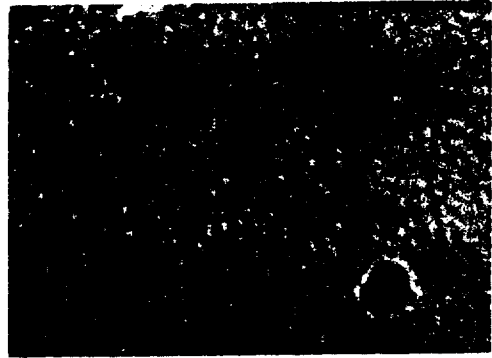
Fig.6. The relation of Hall coefficients and resistivities of CdS thin films.

2. CdS 박막의 결정구조

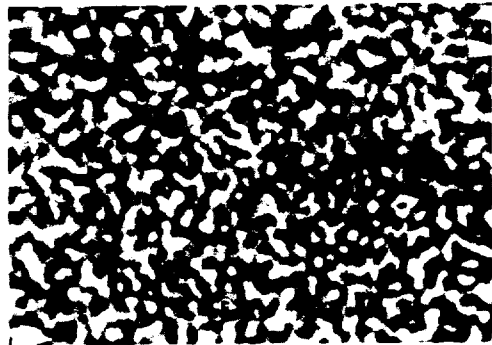
그림 7 은 CdS 박막의 표면상태를 광학 현미경(×1000 OLYMPUS BHP TYPE)으로 찍은 사진이다.

Smooth한 표면은 이동도를 향상시키는데 많은 기여를 한다고 한다. (Chopra, 1969)

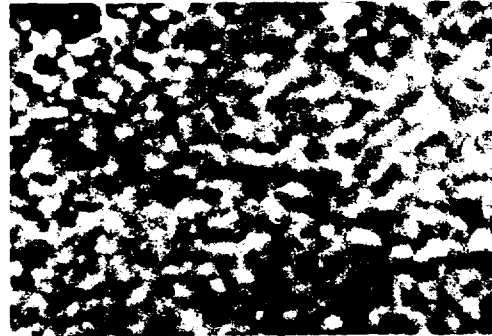
그림 7에서 보는바와 같이 부분 부분 결정이 안된 덩어리 모양을 관찰할 수 있다. 이는 용액속의 먼지나 이물질이 증기와 함께 이동중 이들을 핵으로 하여 주위입자가 모여 큰 덩어리를 형성하여 기관위에 살포된 것으로 생각된다. 본 실험에서 제작한 CdS 박막의 표면은 비교적 균일하고 Smooth한 박막 이었다. 기판온도의 변화에 따른 박막의 결정구조의 변화를 X-Ray Diffraction technique에 의하여 조사하였으며 제작된 박막이 Cds임을 확인할 수 있었다. 그림 8의 X-Ray Diffraction Pattern에 의하면 CdS 박막의 주결정은 Hexagonal로서 (002)면의 방향이 발달되어 있었다. 결정구조가 Cubic인 (004)(200)면은 2θ가 23°와 25°



(A)



(B)



(C)

Fig.7. The photographs of surface of CdS thin film for substrate temperature. 320°C(A), 340°C(B), and 400°C(C)

사이고 기판온도 320°C와 360°C에서 성장된 CdS 박막에서 관찰할 수 있으나 기판온도 400°C에서는 관찰할 수 없었으며, Hexagonality는 기판온도 360°C에서 성장된 CdS 박막에서 75%이고 그외에는 거의 100%

에 접근함을 확인하였다.

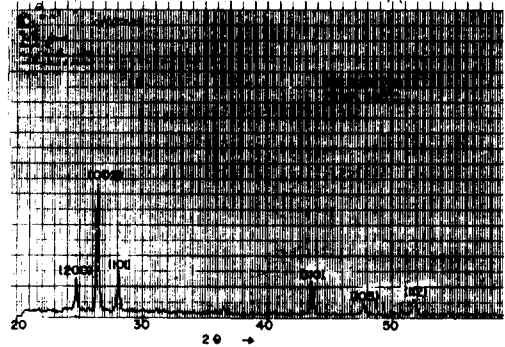
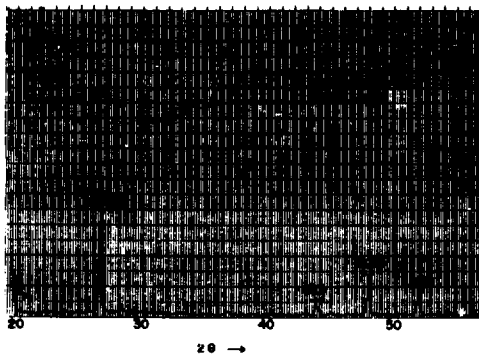
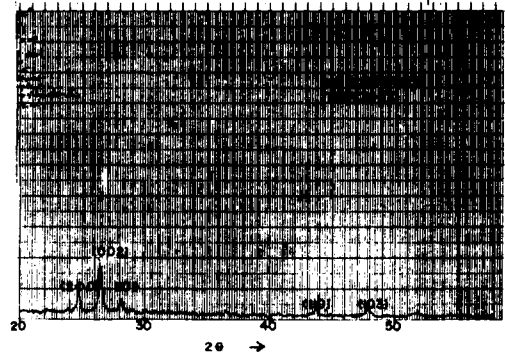
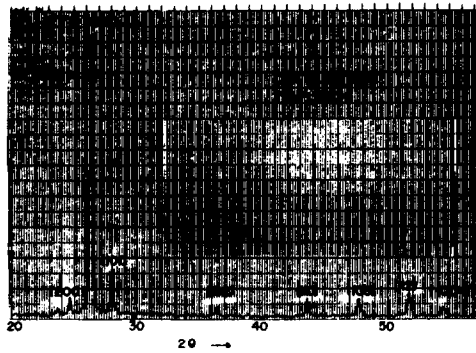
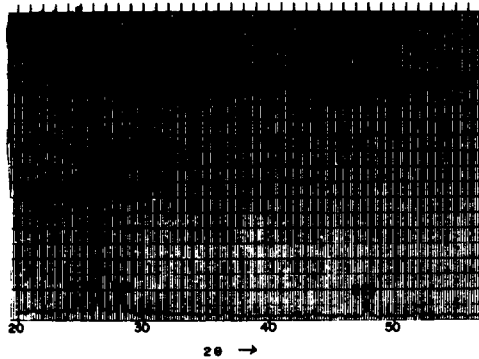


Fig.8. The x-ray diffraction patterns of CdS thin films by C.V.D.method.



기판온도 320℃에서 성장된 CdS 박막의 방향성은 Random하며 기판온도가 높아질수록 정리되어 400℃에서는 (002)면이 상대적으로 강도에 있어서는 감소하나 주방향을 이루는 단결정구조에 가까워지고있음을 알 수 있었다. 그림 9는 주류를 이루는 (002)(101)면이 기판온도에 따른 상대강도와 전기전도도와의 상관도를 나타낸 그림이다. I, II, III구역으로 나누어 고찰하면 II구역에서는 상대강도와 전기전도도가 비례관계, I와 III구역에서는 역비례관계를 생각할 수 있는데 이것은 Richard H. Bube와 Yale Y. Ma가 고찰한 것과 유사한 관계를 나타내고 있다. (Bube, 1977)

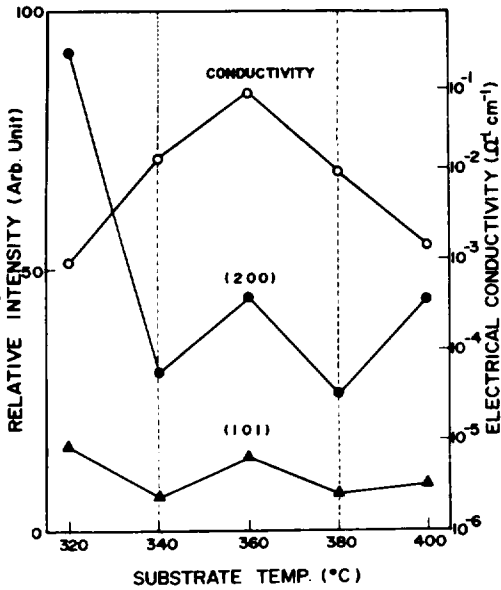


Fig.9. The relation of relative intensities of(200) and(101) and substrate temperatures, compared with the electrical conductivities of CdS thin films.

또한 박막의 냉각속도가 결정성장에 많은 영향을 주고 있다는 것을 X-Ray Diffraction Technique에 의하여 알 수 있었다. 일반적으로 냉각속도가 느릴수록 빠른것보다 상대강도가 낮아지며 전기전도도역시 낮아지는 것을 관찰하였다. 이는 냉각속도가 낮아지므로서

산소가 막에 Chemisorb되어 막성장에 악영향을 주고 있는 것으로 생각된다.

#### IV. 결 론

CdS 박막을 CVD방법으로 제작하는 것은 진공증착법이나 다른 박막 제작방법에 비해 기술적으로 쉽고 경제적이나, 박막의 전기적 특성과 결정구조는 여러가지 실험 변수들에 의해 강한 영향을 받으므로 양질의 박막을 성장시키려면 아주 주의해서 막을 성장 시켜야 한다. 기판온도의 증가에 따라 전기전도성 및 결정성장이 발달되고 있으며 360°C 이상에서는 전기전도성이 낮아지는 경향이 있는데 이것은 nonstoichiometry의 감소로 Donor 역할을 했던 Cd의 수가 줄어들기때문이며 한편 결정성은 계속 발달되고 있는 것으로 생각된다. CdS 박막의 높은 비저항은 표면산란과 표면포텐셜의 존재에 의한 것으로 생각되며 이는 박막의 두께증가와 Annealing 과정을 통하여 보완할 수 있을 것으로 판단된다. CdS 박막의 열처리 효과, 불순물을 첨가한 박막의 성장 그리고 이들 막을 이용한 태양전지의 제작에 관한 연구는 다음기회에 보고 하겠다.

#### < 사 사 >

본 연구를 수행하는데에 많은 조언과 측정을 도와 주신 경북대학교 羅炳旭 교수님께 중심으로 사의를 표합니다.

#### References

- Böer, K. W., J. Appl. Phys. 50(8) 5356(1979).  
 Chamberlin, R. R., Skarman, J. S., Solid. St. Electron'9, 819(1966).  
 Chopra, K. L., Thin Film Phenomena, Mc Graw-Hill(1969).  
 Green, M. A., Godfrey, R. B. Appl. Phys. Lett. 29, 610(1976).  
 Hovel, H. J., Semiconductors and Semimetals, Vol, Solar Cells, Academic Press.  
 Jee, A. B., Prem, Nath, Vankar, V. D., Chopra, K. L., Phys. State Sol. (a)46:723(1978).  
 Kazufumi Yamaguchi, Jpn. J. Appl. Phys. 16, 1203(1977).  
 Keating, P. N., J. Appl. Phys. 36, 564(1965).  
 Lindquist, P. F., Bube, R. H., J. Appl. Phys. 43, 2839(1972)  
 Ma, Y. Y., Bube, R. H., J. Electrochem. Soc., 124(9) 1430(1977).

Micheletti, G. B., Mark, P., Appl. Phys. Lett.,  
10, 136(1967).

Nobuo Nakayama, Jpn. J. Appl. Phys. 8, 450(1960).

Rupprecht, G., Z. Physik, 139, 504(1954).

Vainshtein, V. M., et al, Izvt, Sksf. Nsuk.  
USSR Neorgam. Mat. 4, 3, 357(1968).

Vossen, J. L., RCA Rev. 32, 289(1971).

Vossen, J. L., Phys. Thin Films, 9, 1(1977)

Williams, R., Bube, R. H., J. Appl. Phys. 31, 968(1960).

Woods, J., Champion, J. A., J. Electron Control  
7, 243(1959).

Wu, C., Bube, R. H., J. Appl. Phys., 45, 648  
(1974).

Yoshikawa, A., Sakai, Y., J. Appl. Phys. 45(8),  
3521(1974).