

## 급속열처리가 다결정 CdTe 박막의 물성에 미치는 효과에 관한 연구

조영아 · 이용혁\* · 윤종구\*\* · 오경희\*\* · 염근영 · 신성호\*\* · 박광자\*\*

성균관대학교 재료공학과, \*성균관대학교 물리학과, \*\*국립기술품질원  
(1996년 6월 20일 접수)

### Effects of rapid thermal annealing on Physical properties of polycrystalline CdTe thin films

Y. A. Cho, Y. H. Lee\*, J. K. Yoon\*\*, K. H. Oho\*\*, G. Y. Yeom,  
S. H. Shin\*\* and K. J. Park\*\*

*Department of Materials Engineering, Sung Kyun Kwan University,  
\*Department of Physics, Sung Kyun Kwan University,  
\*\*National Institute of Technology and Quality  
(Received June 20, 1996)*

**요 약** - CdS/ITO/glass 기판위에 다결정 CdTe 박막을 진공증착법으로 제조한 후 급속열처리하여 열처리 온도와 가스분위기가 CdTe의 박막의 물성과 전기특성에 미치는 효과를 연구하였다. 450°C에서 550°C까지 공기 중 급속열처리한 경우 박막은 EDX 조성분석결과 화학양론비를 유지하였고 표면성분비는 Cd-rich 상태였으나 전처리후 저저항 contact 제조에 유리한 Te-rich 상태로 변화되었다. TEM과 micro-EDX 결과 급속열처리 전후 모두 CdTe는 주상정구조가 관찰되었고 열처리동안 CdTe내로 확산된 S의 양이 로열처리와 비교하여 매우 적음을 알 수 있었다. 급속열처리 온도와 가스분위기 조건 중 공기 중에서 550°C 열처리하였을 때 가장 우수한 태양전지효율을 나타내었다.

**Abstract** - Rapid thermal annealing (RTA) was applied to polycrystalline CdTe thin films evaporated on CdS/ITO/glass substrate and the effects of the annealing temperatures and the atmosphere on physical properties of polycrystalline CdTe thin films and CdTe/CdS solar cell characteristics were studied. Results obtained by EDX showed that the bulk composition of CdTe remained stoichiometric after annealing at 550°C in the air but the surface composition became Cd-rich. Cross-sectional TEM and micro-EDX showed that columnar grains and micro-twins remained even after RTA, however, and the sulfur content in the annealed CdTe (added by sulfur diffusion from CdS during the annealing) was much smaller than that by furnace annealing. Among the investigated RTA temperatures and gas environments, the cell made with CdTe annealed at 550°C in air showed the best solar energy conversion efficiency.

### 1. 서 론

CdTe/CdS계 박막형 태양전지를 제조하는 과정에서 CdS와 CdTe 박막을 제조한 후 열처리를 하게 되는데 일반적으로 CdCl<sub>2</sub> 처리를 포함한 로열처리 방식이 사용되고 있다. 이러한 열처리는 재결정 현상을 통해 재료내 존재하는 결함을 제거하고 결정성을 향상시킬 수 있으나 CdTe 박막의 열처리시 300~600°C 정도에서 20분

이상 동안 열처리하게 되므로 pinhole이 형성되고 CdS/CdTe 접합지역에서 비의도적인 상호확산이 발생되며 열처리 후 CdTe 표면에 잔류물이 형성되는 단점이 존재하며 CdCl<sub>2</sub> 처리의 영향에 관해 정확한 mechanism은 규명되지 못한 상태에서 널리 이용되고 있는 상황이다. 현재 64Mbit DRAM 및 이 이상의 집적도를 가진 회로의 접합형성 및 저저항 접촉형성에 이용되고 있는 급속열처리[1]는 고온에서 단시간 내에 열처리하기 때문에

반도체 내의 dopant 확산을 최소화하면서 공정중 발생하는 결함을 제거할 수 있어 기존의 로열처리 대신 널리 적용되고 있다. 급속열처리 방식의 이러한 장점을 CdTe 박막의 열처리에 적용함으로써 열처리 동안 각층 내부의 응력과 접합지역에서의 비의도적인 상호확산을 최소화하면서 증착시 생성된 결함을 제거하여 CdTe/CdS 계면특성을 향상시킬 수 있을 것으로 예상된다. 현재까지 급속열처리 방식을 CdTe 태양전지에 적용한 연구결과는 단결정 CdTe에 대한 shallow 접합형성효과만이 보고되고 있으며[2] 전지특성에의 영향을 논의한 결과는 보고되지 않고 있다. 따라서 본 연구에서는 급속열처리된 CdTe 박막의 물리적, 전기적 특성을 연구하였으며 또한 CdCl<sub>2</sub>와 관련된 현상[3-4]을 분리시키기 위하여 기존의 로열처리와는 달리 CdCl<sub>2</sub> 처리 없이 급속열처리 하였다.

## 2. 실험방법

전체적인 CdTe 박막형 태양전지 제조공정은 급속열처리 이외에 CdS 박막과 CdTe 박막의 제조공정, 그리고 배선금속제조 및 배선금속층 열처리공정의 최적화가 요구되어 지는데 선행연구를 통해 얻어진 CdS와 CdTe의 제조조건이나 배선금속층 조건에 따른 물리적, 전기적 특성연구결과를 바탕으로 태양전지 제조공정을 확립하였으며 본 연구에 이용하였다. 따라서 본 연구에서는 광투과층인 CdS 증착 및 열처리, CdTe와 배선금속 증착조건을 일정하게 유지한 상태에서 CdTe 열처리온도 및 분위기를 변화시켜 가면서 이에 따른 물리적, 전기적 특성 및 태양에너지 변환효율에 미치는 효과를 관찰하였다.

본 연구를 위하여 우선 ITO/glass 기판을 유기용제로 초음파 세척한 후 thermal evaporation으로 기판온도 200°C에서 7000Å 두께의 CdS를 증착하였다. CdS/ITO/glass는 CdS의 결정성 향상을 위하여 CdCl<sub>2</sub>+CH<sub>3</sub>OH 용액에 처리한 후 400°C에서 20분간 질소분위기 하에서 로열처리를 하였다. CdTe 증착전 CdS 표면에 생성된 불순물층을 제거하여 이 후에 증착될 CdTe 박막과의 접합 특성을 향상시키기 위하여 hydrazine hydrate(H<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O)로 2분간 처리하였다. CdTe 박막 역시 thermal evaporation으로 제조되었는데 기판온도는 280°C, CdTe source와 기판사이의 거리는 4 cm, 증발속도는 0.8~1.2 μm/min으로 유지시켰으며 증착된 CdTe의 최종두께는 3~4 μm가 되

도록 하였다. 증착된 CdTe 박막은 450~600°C의 온도범위(27.5°C/sec)에서 CdCl<sub>2</sub> 처리 없이 각각 공기, 질소, 산소 분위기 하에서 급속열처리하여 열처리시 분위기의 영향을 알아보려고 하였다. 급속열처리와 비교하기 위한 로열처리는 CdCl<sub>2</sub>+CH<sub>3</sub>OH 용액에 처리한 후 500°C(20°C/min)에서 20분간 질소분위기 하에서 열처리 하였다. 급속열처리장치는 chamber의 위 아래에서 quartz window를 통하여 할로겐 램프로 가열하는 방식이며 sample의 온도는 컴퓨터로 제어되었다. 열처리후 전지를 구성하기 위하여 배선금속으로 Cu(100Å)/Au(400Å)을 역시 thermal evaporation으로 면적 0.1 cm<sup>2</sup>의 dot mask를 사용하여 증착하였는데 접촉저항을 낮추기 위하여 CdTe 박막을 10%로 희석시킨 K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>+H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 용액에 10초간 처리하여 Te-rich표면상태를 만들고 H<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O용액에 1분간 처리하여 표면의 불순물층을 제거하고자 하였다[5]. CdTe 박막의 비저항은 거리에 따른 박막의 저항을 측정하여 비저항을 추출해내는 2-point probe 방법[6]을 이용하였으며 CdTe 박막의 물성은 X-ray diffraction(XRD), X-ray photoelectron spectroscopy(XPS), energy dispersive X-ray spectroscopy(EDX), cross-sectional transmission electron microscopy(TEM), TEM안의 micro-EDX를 이용하여 분석하였다. 태양전지 구성후 태양에너지 변환효율은 solar simulator를 포함한 전지특성 평가장치를 사용하여 측정하였다. 전지평가시 기판쪽으로 AM 1.0 filter를 거쳐 입사하는 광량은 photo sensor로 측정하여 100 mW/cm<sup>2</sup>로 유지시켰으며 GPIB board와 연결된 컴퓨터를 통해 광조사 전류-전압 곡선을 구하여 태양에너지 변환효율, 개방전압, 단락전류, 직렬저항, 충전인자를 측정하였다.

## 3. 실험결과

그림 1은 공기 중에서 550°C 2분간 급속열처리 전후 CdTe 박막에 대하여 측정한 XRD 회절패턴을 나타낸다. 증착된 CdTe는 zinc blend (111) 혹은 hexagonal (002) 방향으로의 우선성장방향을 보이고 있고 열처리 후 (220), (311)등 zinc blend 구조의 여러 peak들이 나타나면서 우선성장정도가 감소하고 있어 이로부터 급속열처리동안 어느 정도의 재결정이 진행됨을 알 수 있었다. 또한 급속열처리후의 X-ray 회절패턴에서는 공기중의 산소가 CdTe 표면을 산화시켜 형성하였을 것이라 사료되는 CdTeO<sub>3</sub> peak이 나타났으며 전처리후 XRD 결과에

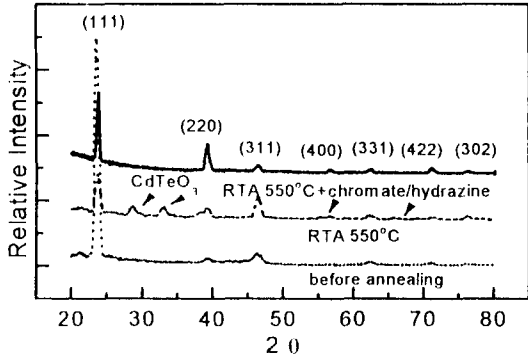


그림 1. CdTe 박막의 X-Ray 회절패턴 변화.

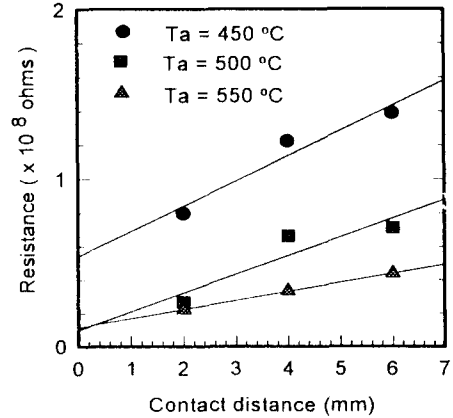
표 1. EDX로 측정된 급속열처리에 따른 CdTe 박막의 성분비

Atmosphere		Cd (%)	Te (%)
×	before annealing	49.6	50.4
Air	450°C RTA	49.6	50.4
Air	500°C RTA	49.9	50.1
Air	550°C RTA	50.8	49.2
Air	550°C RTA	50.2	49.8
Air	550°C RTA + chromate	49.6	50.4
Air	550°C RTA + chromate/hydrazine	49.6	50.4
Air	600°C RTA	60.2	39.8
O <sub>2</sub>	550°C RTA	42.1	57.9
N <sub>2</sub>	550°C RTA	41.8	58.2

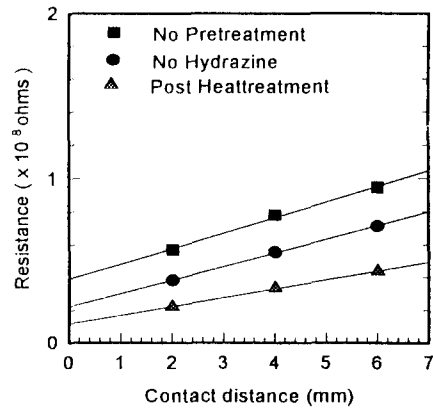
서는 나타나지 않았다.

EDX에 의해 측정된 급속열처리온도와 가스분위기에 따른 CdTe 박막의 성분분석결과를 표 1에 나타내었다. CdTe는 증착시와 공기 중에서 550°C까지 열처리한 경우 Cd:Te의 성분비가 1:1로 화학양론적 성분비에 접근하였으나 550°C 질소, 산소 분위기 하에서 열처리한 경우에 있어서는 Cd 혹은 Te 과잉상태를 나타내었다. 이러한 한 성분의 과잉상태는 열처리동안 표면으로부터 한 성분이 과도하게 재증발되었기 때문이라고 사료되나 현재 정확한 과잉의 원인은 규명하지 못한 상태이다.

CdTe 박막의 전기적 특성평가로서 비저항을 측정한 결과 급속열처리온도가 450°C에서 550°C로 증가함에 따라 비저항은  $6.5 \times 10^4 \Omega\text{cm}$ 에서  $2 \times 10^4 \Omega\text{cm}$ 로 감소하였다. 이러한 비저항변화에 미치는 열처리 온도의 효과는 열처리에 따라 결정립크기가 성장하여 결정립계로 인해 생기는 결함을 감소시키고 동시에 박막내에 존재하는 결함이 제거된 결과로 판단된다[7]. 또한 증착후



(a) 급속열처리 온도에 따른 저항변화



(b) 전처리에 따른 저항변화

그림 2. 공기분위기 급속열처리된 CdTe 박막의 전기적 특성 평가.

550°C에서 열처리된 CdTe 박막은 전처리에 따라 비저항값은  $2 \times 10^4 \Omega\text{cm}$  정도로 일정하였으나 그림 2 (b)와 같이 전처리를 함에 따라 접촉저항값이 감소하였고 chromate와 hydrazine처리를 모두 한 경우 가장 낮은 값을 보이고 있는데 이는 박막표면의 산화물층을 포함한 불순물층이 제거된 효과라고 사료된다.

표 2에 공기 중에서 급속열처리한 경우 온도에 따른 CdTe 박막표면의 성분비 변화를 XPS로 측정하여 나타내었다. 열처리 전후 모든 시편의 CdTe 표면이 Cd 과잉상태를 나타내었고 열처리 온도가 증가함에 따라 공기 중에서 열처리 한 경우 산소가 차지하는 표면성분이 40%까지 증가하였다. 이와같은 CdTe 박막의 표면은  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4$  (10%, 10 sec)와  $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}$  (1 min) 처리를

표 2. EDX로 측정된 공기분위기 하에서 급속열처리에 따른 CdTe 박막의 표면성분비

	Cd (%)	Te (%)	O (%)
before annealing	47.3	45.1	7.6
450°C RTA	36.3	32.9	30.8
500°C RTA	32.0	29.5	38.5
550°C RTA	30.8	26.9	42.3
550°C RTA + chromate/hydrazine	37.0	48.5	14.5

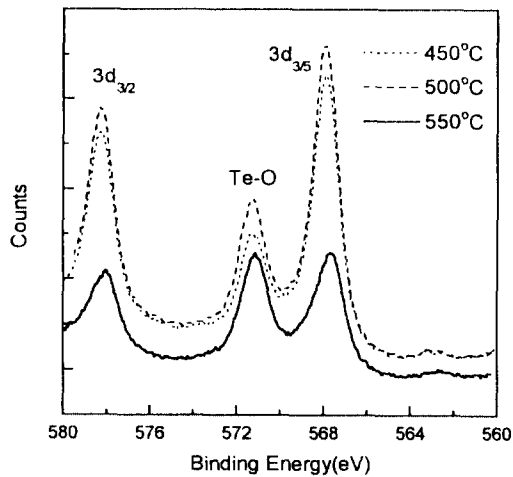
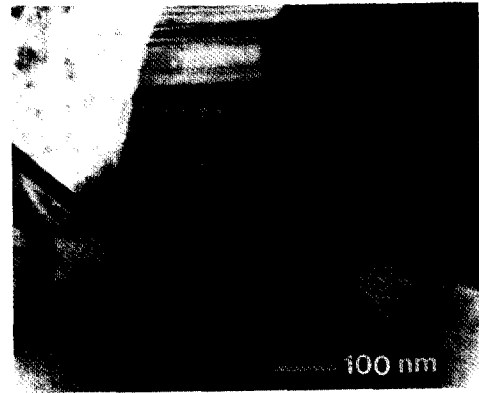
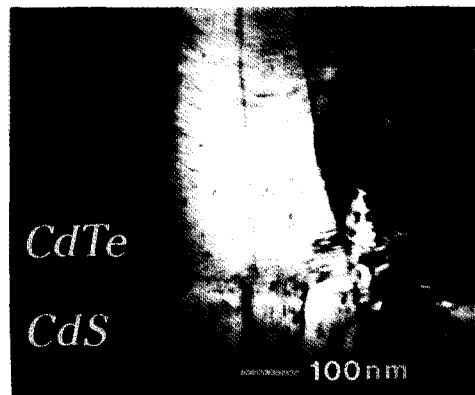


그림 3. 공기분위기에서 급속열처리한 CdTe 박막의 XPS에 의한 Te narrow scan 결과.



(a) 500°C 로열처리 (CdCl<sub>2</sub>)



(b) 550°C 공기중 급속열처리

그림 5. 열처리 후 CdTe 박막의 단면관찰 결과.

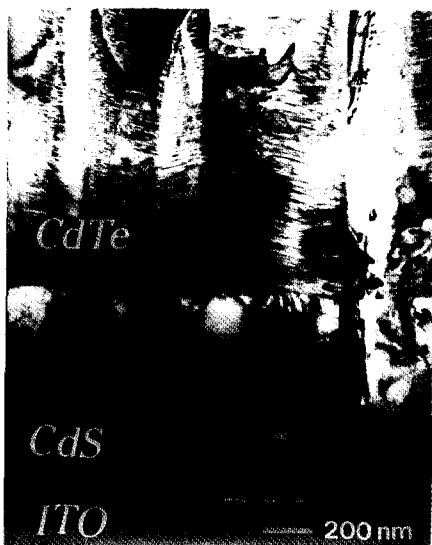


그림 4. 열처리된 CdTe/CdS 단면관찰 결과.

통하여 저저항 접촉형성이 용이한 Te 과잉상태의 표면으로 만들 수 있었고 표면에 생성된 산화물층도 제거시킬 수 있었으며[5] 이와 같은 결과는 SEM 결과에서도 확인되었다. 그러나 산화물층이 제거된 후에도 산소와 CdTe와의 화학적 결합이 남아 있음을 그림 3의 XPS의 Te narrow scan 결과로부터 알 수 있었다. 그림에서 보이는 Te-O 결합은 XPS chamber내에서 Ar으로 오랜시간 sputtering한 후에도 남아있어 이로부터 산소가 박막 내부 어느정도까지도 확산하였으리라 생각되며 이러한 CdTe 박막내의 산소는 band-edge transition에 영향을 주어 p형 CdTe 박막의 전기전도도를 향상시킬 수 있다고 보고되고 있다[8].

CdTe 박막을 증착한 직후와 이를 550°C에서 급속열처리 또는 CdCl<sub>2</sub> 처리후 500°C에서 20분간 로열처리 하였을 때에 대하여 각각 TEM으로 단면을 관찰하였다.

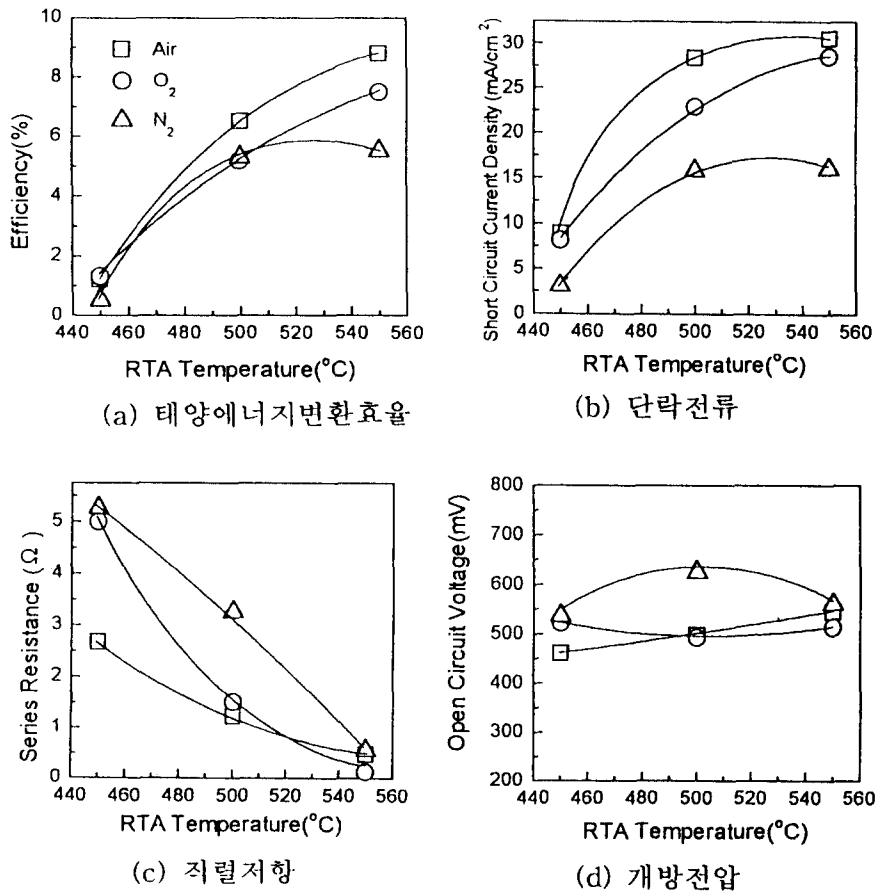


그림 6. CdTe/CdS 태양전지의 전지특성 평가 결과.

그림 4는 기판온도 280°C에서 증착된 CdTe/CdS 박막의 TEM 사진이다. CdS 박막은 0.2 μm 정도의 결정립 크기를 가지면서 주상정 구조로 성장하였고 그 위에 증착된 CdTe 역시 주상정 구조로 성장하였음을 알 수 있다[9]. 또한 CdTe의 결정립 크기 또한 CdS와 비슷한 크기로 CdS위에 epitaxially 성장되었음을 사진으로부터 알 수 있다. CdTe의 결정립내부에는 높은 밀도의 dislocation과 micro-twin이 관찰되었다. TEM내의 micro-EDX를 사용하여 CdS와 CdTe 박막의 성분비를 분석한 결과 CdTe증착 당시 Cd는 Cd 과잉상태(Cd<sub>60</sub>S<sub>40</sub>)를 CdTe는 약간의 Te 과잉상태(Cd<sub>49</sub>Te<sub>51</sub>)를 보임을 알 수 있었다. 이와같이 증착된 CdTe를 열처리한 후 관찰한 TEM 결과를 그림 5에 나타내었다. 그림 5에 나타난 바와같이 로열처리된 CdTe 박막의 미세구조는 열처리동안 재결정이 진행되어 더이상 CdS의 미세구조와 일치하지 않

았으며 결정립 크기도 1.5 μm 이상의 결정립이 관찰되었고 재결정으로 인한 twin이 관찰되었다. 반면 급속열처리후 관찰한 TEM의 결과(그림 5(b))의 경우에는 열처리 후 로열처리와 비교할 때 재결정으로 인한 결정립의 성장이 적게 관찰되었고 증착당시의 CdTe의 결정립 크기와 유사한 CdTe의 결정립 크기를 유지하고 있음을 알 수 있었으며 결정립 내부의 dislocation과 같은 결함이 많이 감소되었음을 알 수 있었다. CdTe/CdS 박막을 열처리 하는동안 Cd로부터 sulfur가, CdTe로부터 Te가 상호확산하게 되는데 S의 확산속도가 Te의 확산속도보다 더 빠르다고 알려져 있다. Micro-EDX로 CdTe/CdS 계면주위의 CdTe 조성을 측정할 결과 급속열처리한 경우에는 Cd<sub>45</sub>Te<sub>52</sub>S<sub>3</sub>, 로열처리한 경우는 Cd<sub>40</sub>Te<sub>40</sub>S<sub>20</sub>으로 측정되었고 따라서 급속열처리를 통하여 로열처리에 비해 CdTe/CdS 계면을 통한 sulfur와 같은 물질의 확

산을 감소시킬 수 있음을 확인할 수 있었다.

배선급속과 열처리를 통하여 최종 제작된 CdTe/CdS 태양전지는 AM 1.0, 100 mW/cm<sup>2</sup>의 빛조사하에 I-V 특성을 평가하였고 이로부터 측정된 태양에너지 변환효율, 직렬저항, 개방전압, 단락전류를 그림 6에 나타내었다. 그림으로부터 태양에너지 변환효율은 열처리 온도가 증가함에 따라 증가하고 여러가지 열처리 분위기 중에서 공기분위기인 경우가 가장 높은 변환효율을 나타내고 있음을 알 수 있다. 이는 공기중의 산소가 CdTe 내부로 chemisorption 되고 acceptor state로 작용하므로서 CdTe의 비저항 감소시킨 효과라고 사료된다 [10]. 그러나 순수한 산소분위기 열처리인 경우 전지특성이 저하된 것으로 나타났는데 산소분위기인 경우 공기분위기의 경우보다 표면에 더 많은 산화막이 생성되었을 것이고 본 연구에서 사용한 동일한 전처리 조건으로는 산화막이 완전히 제거되지 못하여 전기특성이 저하된 것으로 사료된다. 단락전류가 열처리에 따라 증가한 반면 개방전압은 모든 열처리 온도와 가스 분위기에서 비슷한 값을 나타내고 있으며 충전인자역시 개방전압과 같은 경향을 나타내었다. 직렬저항값은 열처리 온도에 따라 크게 감소하였다. 결과적으로 태양에너지 변환효율과 관련된 단락전류, 개방전압, 충전인자 중에서 제조조건에 대해 다른 연구자와 유사하게 변환효율은 단락전류값에 크게 의존함을 알 수 있다[11]. 본 실험결과에서 단락전류값이 기존의 연구결과에 비해 큰 값을 보이고 있는데 이는 전극주변의 CdS/CdTe에서 collect된 전자와 정공으로 인한 효과로 생각되며 이런 현상은 전극면적이 증가함에 따라 감소하였다. 급속열처리 온도를 550°C보다 증가시키게 되면 전지특성이 저하되었는데 이는 CdTe 표면으로부터의 재증발이 증가하여 pin-hole이 형성되고 Cd나 Te중 한 성분이 과도하게 재증발되어 박막의 성분이 변화되었기 때문으로 사료된다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 급속열처리가 CdTe 박막의 물리적, 화학적 특성과 CdTe/CdS 태양전지의 전지특성에 미치는 효과를 연구하였다. 급속열처리 분위기로 산소, 질소, 공기가 적용되었다. 급속열처리후 CdTe 박막은 화학양

론적 성분비를 유지하였고 표면은 Cd 과잉 상태로 되었다. 공기중의 산소는 CdTe 표면 산화막을 형성할 뿐 아니라 박막내에 화학적 결합을 이루고 있고 이 결합은 전처리후에도 남아있어 CdTe 박막의 전도도 증가에 영향을 주었다. TEM에 의한 단면관찰 결과 CdTe 박막은 주상정 구조를 가지고 micro-twin을 포함하고 있었으며 급속열처리동안 결정립의 크기가 증착당시와 비교시 큰 변화가 없었고 CdS로부터 CdTe로 확산된 S의 양이 열처리와 비교하여 상당히 적음을 알 수 있었다. 최종 제작된 CdTe/CdS 태양전지는 CdTe 박막을 공기분위기 하에서 CdCl<sub>2</sub> 처리없이 550°C 급속열처리 하였을 때 가장 좋은 전지특성을 나타내었다.

#### 감사의 글

본 연구는 1995년도 교육부 신소재분야의 연구비 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

#### 참고문헌

1. S. Wolf and R. N. Tauber, *Silicon Processing for the VLSI Era*, Vol. 1, Process Technology (Lattice Press, CA, 1986) 57.
2. R. Singh, F. Radpour, P. Chou, Q. Nguyen and S. P. Joshi, *J. Vac. Sci. Technol.* **A5(4)**, 1819(1987).
3. R. W. Birkmire and P. V. Meyers, *Proc. First WCPEC*, Dec. 5-9, Hawaii 76(1994).
4. A. Rohatgi, *Int. J. Solar Energy*, **12**, 37(1992).
5. Bulent M. Basol, *United States Patent*, **4**, 456-630(1984).
6. 김현수, 이주훈, 염근영, 전기전자재료학회, **8**, 619(1995).
7. R. H. Bube and K. W. Mitchell, *J. of Electron. Materials*, **22**, 17(1993).
8. Y. S. Tyan, *United States Patent*, **4**, 207-119(1980).
9. M. M. Al-Jassim, F. S. Hasoon, K. W. Jones, B. M. Keyes, R. J. Matson and H. R. Moutinho in *Microscopy of Semiconducting Materials 1993*, edited by A. G. Cullis, A. E. Staton-Bevan and J. C. Hutchison, *Proc. of the Royal Microc. Soc. Conf.* 134, (Oxford, 1993) 411.
10. Bulent M. Basol, *Solar Cells*, **23**, 69(1988).
11. P. V. Meyers, *Solar Cells*, **27**, 91(1989).