

진공증착법에 의한 다결정 CdTe 박막제조 및 물성에 관한 연구

성균관 대학교 재료공학과 김현수, 엄근영.

국립공업기술원 무기화학과 김홍규, 신성호, 박광자.

삼성코닝(주) 강태수, 서성택, 신근섭, 신봉근.

I. 서론

박막형 화합물반도체 태양전지는 직접천이형 에너지 밴드갭(E_g)을 지닌 반도체로 제조되므로 얇은 두께에서도 태양광 에너지를 효과적으로 흡수하는 장점을 지닌다. 본 연구에서는 광흡수층으로 E_g 가 1.5 eV이며 이론적으로 에너지 변환효율이 가장 큰 CdTe를 선택하고 다층박막 각층간의 접합이 용이하고 이론변환효율이 큰 유리/ITO/CdS(n-형)/CdTe(p-형) 구조를 선택하였다 [1,2]. 이를 제조하는 방법에는 여러가지가 있으나 본 연구에서는 최종 연구목표인 CdTe 고효율 박막형 태양전지 제조의 초기 단계로 박막의 오염이 적고 제조가 편리한 진공증착법(vacuum evaporation)을 사용하여 다결정 CdTe 박막을 제조하고, 제조 조건에 따른 박막의 물성을 분석하고 그 결과를 고찰하였다.

II. 실험방법

증착장치로 Leybold AG L-560 Universal Coating Systems의 전자빔증착장치를 사용하였으며 CdTe원료는 99.999% 순도 pellet형을 사용하였다. 기판으로는 진공증착법에 의해 5000 Å의 두께로 제조한 CdS, RF-sputtering으로 제조된 ITO($In_2O_3-SnO_2$), 그리고 유리를 사용하였다. 전처리로는 용제와 초음파 처리를 했으며 증착전 진공도는 5×10^{-6} Torr 이하로 유지시켰다. 기판온도는 25°C-160°C로 변화를 주었으며, 증착후 결정성의 향상을 위해 질소분위기에서 300°C-450°C로 변화시켜가며 15분간 annealing 처리를 하였다. 또한 열처리된 $CdCl_2+CH_3OH$ 용액에 담그는 방법을 이용하여 결정립 성장과 재결정 효과를 얻도록 하였다. 본 연구를 통해 여러 공정변수 중에서 박막의 물성 변화에 큰 영향을 주는 기판종류, 기판온도 변화와 annealing 조건에 따른 물성을 관찰하였다. 우선 박막용 XRD를 사용하여 결정구조, stress-strain 분포, 결정성(격자상수), 결정립 크기를 박막전체 뿐 아니라 X-선 투과깊이, 즉 박막의 깊이에 따라서도 관찰하였다[3]. 박막의 미세조직은 SEM을 통해 관찰하였고, 박막표면의 성분변화는 EDAX를 통해 조사하였다. 또한 광학적 특성은 spectrophotometer를 이용하여 광투과도를 측정하였다.

III. 결과 및 고찰

1 μ m 정도의 두께로 증착한 CdTe 박막의 색상은 짙은 회색을 띠었고, 증착 후 기판 종류나 기판 온도에 관계없이 Cubic 구조의 (111) 면에서 최고 강도의 peak가 관찰되었으며 annealing 처리 후 결정성의 향상이 관찰되고 있다. 진공 증착법으로 제조한 다결정 CdTe의 (111) 면의 면간거리 값은 (111) 방향의 단결정 CdTe의 값인 3.742 Å 과 차이를 보이는데 이는 주로 CdTe 내 결함과 과잉 Te에 의한 격자 내 응력에 기인한 것으로 사료된다. 기판 온도를 높일수록 박막 전체의 결정성은 개선되고 응력은 감소하였으며 CdTe 박막의 평균 응력은 유리보다는 결정의 ITO나 CdS를 기판으로 사용한 경우 응력이 낮았다. 또한 박막 전체의 결정립의 크기를 간접적으로 관찰하였는데 높은 기판 온도, annealing 처리를 통해 결정립 증가를 보이고 있다. CdCl₂+CH₃OH 용액에 담근 후 열처리를 하므로써 CdTe의 결정립의 성장은 더욱 촉진됨을 관찰할 수 있었으며 SEM으로 CdCl₂ 처리를 통한 결정립 성장과 재결정 현상을 관찰 확인할 수 있었다.

일반적으로 CdTe 박막 제조에서의 문제들 중 하나는 박막 내 잔류하는 Te와 산화에 의한 TeO₂가 문제시 되는데, XRD에 의한 분석에서는 이를 확인할 수 없었으나 EDAX 분석을 통해 excess Te의 존재가 관찰되었다. 석출상의 존재로 인한 비양론적인 박막 성분은 전기적 성질을 저하시키고 응력 유발 요인으로 고려될 수 있는데, 증착시의 기판 온도가 100°C 이하일 때는 Cd : Te = 42 : 58 이었던 것이 기판 온도가 100°C 이상으로 유지시킬 때 45 : 55로 향상되었다. 이를 annealing을 통해 해결하고자 하였는데 annealing 전에 Cd : Te = 45 : 55였던 몰수비가 350°C까지는 큰 향상이 없었으나 400°C annealing 처리에서 50 : 50로 개선되고 있다. 이는 annealing 처리시 석출상으로 존재하던 표면의 Te가 증발에 의해 감소하기 때문이라고 생각되며 이는 문헌에서 열역학적 개념으로 설명되고 있다[4]. 광투과도 관찰에서 CdTe의 band gap 에너지 보다 큰 800nm 이하의 파장 영역에서 98% 이상의 광흡수율을 보이고 있으며 annealing 효과로 band gap 에너지에 해당되는 지역에서 steepness 향상을 관찰할 수 있었다.

IV. 참고 문헌

- [1]. R.H. Bube and K.W. Mitchell, J. Electronic Materials , 22, 17 (1993).
- [2]. R.W. Birkmire and B.E. McCandless , Solar Cells, 23, 115 (1988).
- [3]. H. Araki, RIGAKU JOURNAL , 8 , 29 (1991).
- [4]. T.L. Chu and S.S. Chu, J. Appl. Phys., 54 , 398 (1983).