

다결정 CdTe 박막의 저저항 접촉을 위한 배선금속 및

논문
8-5-12

열처리 방법의 효과에 관한 연구

Effects of lead metal and annealing methods

on low resistance contact formation of polycrystalline CdTe thin film

김 현수, 이 주훈*, 염 근영

(Hyeon-Soo Kim, Ju-Hoon Lee and Geun Yong Yeom)

Abstract

Polycrystalline CdTe thin film has been studied for photovoltaic application due to the 1.45 eV band gap energy ideal for solar energy conversion and high absorption coefficient. The formation of low resistance contact to p-CdTe is difficult because of large work function($\geq 5.5\text{eV}$). Common methods for ohmic contact to p-CdTe are to form a p⁺ region under the contact by in-diffusion of contact material to reduce the barrier height and modify a p-CdTe surface layer using chemical treatment. In this study, the surface chemical treatment of p-CdTe was carried out by H₃PO₄+HNO₃ or K₂Cr₂O₇+H₂SO₄ solution to provide a Te-rich surface. And various thin film contact materials such as Cu, Au, and Cu/Au were deposited by E-beam evaporation to form ohmic contact to p-CdTe. After the metallization, post annealing was performed by oven heat treatment at 150°C or by RTA(Rapid Thermal Annealing) at 250-350°C. Surface chemical treatments of p-CdTe thin film improved metal/p-CdTe interface properties and post heat treatment resulted in low contact resistivity to p-CdTe. Of the various contact metal, Cu/Au and Cu show low contact resistance after oven and RTA post-heat treatments, respectively.

key words(중요용어) : low resistance contact formation (저저항 접촉 형성), polycrystalline CdTe thin film (다결정 CdTe박막), RTA treatment (금속열처리), thin film solar cell (박막형 태양전지)

1. 서 론

다결정과 비정질 재료를 이용한 박막형 태양전지에 관한 연구는 단결정 재료를 이용한 고효율 태양전지에 비해 경제성과 대면적 제조가 가능하다는 장점을 지니며 CdTe와 CuInSe₂, 비정질 실리콘 등이 그 대표적 예이다. 이들 재료중에서 CdTe 박막은 제조적 측면에서 재현성, 화학양론적인(stoichiometric)박막형성, 높은 전기전도도와 광흡수율 등이 요구되며 태양전지를 목적으로 하는 경우 증착방법 및 열처리 방법을 통하여 이온

적으로 갖는 태양전지의 효율에 근접하는 방법과 p형 CdTe가 갖는 저저항 접촉(low resistivity ohmic contact)의 문제점으로 저저항 접촉 형성에 대한 연구가 많이 진행되고 있는 상황이다.^{1,2)}

다결정 CdTe박막을 태양전지의 효율과 연관 짓기 위해서는 완전한 태양전지 소자를 제작해야 하며 저항이 높은 접촉이 형성되면 전체적으로 태양전지의 내부저항의 증가로 인하여 변환효율을 낮추는 효과를 가지게 되므로 다결정 CdTe 박막위에 낮은 저항을 지닌 저저항 접촉이 형성되어야 한다. p형 반도체의 경우 저항형 접촉형성을 위해 금속의 일함수가 반도체의 일함수보다 커야 하는데 CdTe의 경우 일함수가 CdTe보다 큰 배선금속이 제한될 뿐만 아니라 열확산이나 이온주입 공정 에 의하여 고용될 수 있는 불순물의 도핑(doping)

* : 성균관대학교 재료공학과, 진공공학과
접수일자 : 1995년 7월 27일
심사완료 : 1995년 9월 15일

농도가 낮아 터널링(tunneling)에 의한 접촉형성도 어렵다. 다결정 박막형태에서 더욱 더 어려운 점은 배선금속과 반도체간의 접촉시 형성되는 에너지 장벽의 크기가 금속의 종류에 의존할 뿐만 아니라 계면상태가 증가하여 페르미준위의 고착(pinning)이 예상되고 또한 저항형접촉을 위한 불순물이 결정립계에 편석(segretation)될 가능성이 높기 때문이다. 이러한 저항형접촉을 형성하기위한 방법으로 현재 연구되는 사항으로는 CdTe 표면의 전처리 등을 통해 Te-rich층을 형성하는법, p⁺ 불순물을 배선금속과 CdTe 계면에 유지하는법, 배선금속 종류의 변화, ZnTe를 undoped-CdTe 층위에 증착하여 p-i-n 구조를 형성하는법, 배선금속증착 후 열처리 방법 등이다.³⁻⁶⁾

본 연구에서는 CdTe박막을 전자빔 증착법에 의해 산화막위에 증착하고 CdCl₂처리 후 400°C에서 열처리하였으며 저항형 접촉형성에 미치는 H₃PO₄ + HNO₃와 H₂SO₄ + K₂Cr₂O₇에 의한 표면전처리, Cu, Au, Ni 등의 배선금속 변화, 후열처리 방법의 효과를 관찰하였다. 특히 배선금속 증착후 열처리 방법으로 기존의 연구 결과에서 사용되어온 건조기(oven)열처리 방법 이외에 반도체 공정에서 널리 사용되고 있는 급속열처리(RTA: rapid thermal annealing)방법을 최초로 도입하여 이에 따른 효과를 관찰하였으며 접촉전극 거리의 변화에 따른 저항측정을 통해 접촉저항값과 박막내부(bulk)저항의 변화를 관찰하였다.

2. 실험방법

CdTe증착장치로는 본 연구를 위해 개조된 Leybold사의 다목적 증착장치(AG L-560 Universal coating system)내 부착된 전자빔(electron-beam)증착기를 사용하였다. CdTe증착조건에 관한 세부내용은 이미 발표된 바와 같으며⁷⁾ 본 연구에서는 전기적 특성을 효과적으로 측정하기 위해 기관으로는 습식 산화공정에 의해 3000Å 두께로 SiO₂를 성장시킨 Si 웨이퍼를 사용하였다. 기관온도 300°C에서 2000Å/min의 증착속도로 성장된 5 μm 두께의 CdTe 박막은 결정립 성장을 위해 시편을 CdCl₂ + CH₃OH 포화용액에 담근 후 400°C 온도로 20분간 질소 분위기 로에서 열처리 하였다. 열처리된 CdTe박막에 배선층을 증착하기전 CdTe 표면의 불순물층 제거 및 표면성분비 변화를 위해 크로메이트 용액(77ml sat. K₂Cr₂O₇, 25ml H₂SO₄)⁴⁾과 100ml H₃PO₄ + 1.25ml HNO₃²⁾ 식각액을 각각 10%로 희석하여 각각 20, 15초 동안 화학적 식각

처리를 하고 초순수로 세정한 후에 N₂ gun으로 건조시켰다. 표면 식각과정중에 실리콘표면에 발생되는 산화막층은 Hydrazine 등에 의해 제거하기도 하나 이러한 방법은 전지로 제조시 적용하여 그효과를관찰하기 위해 본 실험에서는 제외하였다. 배선금속증착은 전자빔 증착기를 사용하였으며 기관온도는 상온에서 100-250 Å/min의 증착속도로 500Å 정도의 두께로 증착하였다. 배선층 증착 후 전극의 밀착력을 향상시키고 CdTe박막 표면과의 화학적 반응에 의해 저저항 접촉층이 형성되도록 후열처리를 하였다. 후열처리 방법으로는 기존의 연구방법인 건조기(oven)을 사용하여 150°C에서 1-2시간동안 열처리하는 방법 뿐아니라 급속 열처리 방법을 이용하여 250 - 350°C의 온도범위에서 4분간 열처리 하였다. CdTe 박막의 표면 성분비는 XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy : Mg K_α source)를 사용하여 측정하였으며 또한 1000 Å 정도의 depth profile (식각속도: 20Å/sec)을 통해 박막의 깊이에 따른 성분변화를 관찰하였다. 성분비 분석 결과를 정량화하기 위하여 CdTe 증착원료(Cerac Inc., 99.999% 순도)의 XPS 분석 결과를 기준 측정결과로 사용하였다. 또한 SEM에 의해 박막표면의 미세구조 변화를 관찰하였으며 SEM에 부착된 EDX(Energy Dispersive X-ray analysis)측정을 통해 박막내부(bulk)의 Cd : Te의 성분비 변화를 관찰하였고 SIMS(Secondary Ion Mass Spectrometry)에 의해 증착된 금속층의 내부로의 확산 정도를 관찰하였다. CdTe의 전기적 특성 측정은 그림 1과 같이 산화막이 3000Å의 두께로 성장된 실리콘 웨이퍼에 CdTe박막과 배선금속층을 연속적으로 증착한 후 HP4145B 반도체 상수 분석기(semiconductor parameter analyzer)를 이용하여 전류-전압을 측정한 후 곡선의 기울기를 계산하여 저항값을 구하였다. 이때 측정되는 저항값은 CdTe 박막자체의 저항 뿐아니라 CdTe와 배선금속간의 접촉저항값도 포함된 결과이므로 접촉전극간의 거리 변화에 따른 저항값측정을 통해 거리변화에 의존하는 박막 내부저항과 거리변화에

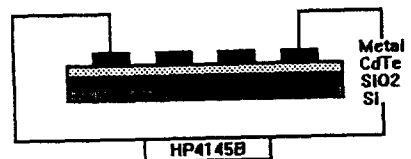


그림 1. 전류-전압특성 측정의 개략도
Fig. 1. Schematic diagram of I-V characteristic measurement

무관하여 곡선상에서 절편값인 접촉저항값의 변화를 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. CdTe 박막

전자빔 증착법에 의해 제조된 CdTe 박막은 증착시 기판온도와 증발속도, 그리고 열처리조건에 큰 영향을 받으며 CdTe박막 제조조건에 따른 선행 연구결과를 간략히 정리하면 다음과 같다.⁽⁶⁾

우선성장방향을 지니는 입방정계(cubic)의 zinc-blende 결정구조를 보이고 SEM에 의한 미세 조직 관찰결과 증착시 결정립크기가 CdCl₂ 처리후 400 °C, 20분간 로(furnace) 열처리 한 경우에는 재결정 한상과 2-4 μm정도까지의 결정립크기 증가를 얻을 수 있었다. EDX에 의한 CdTe박막의 성분분석결과 Cd : Te비가 1 : 1의 거의 화학양론적인 화합물을 형성할 수 있었고 이는 XPS depth profile을 통하여 확인할 수 있었다. 또한 광흡수를 측정결과 가시광영역의 빛을 99%이상 흡수하였고 이때 측정된 밴드갭에너지 값은 1.53 eV 정도였다.

3-2. CdTe박막의 전처리에 따른 표면 성분비 변화

XPS와 EDX에 의한 성분비 분석결과 대부분의 시편 표면에서 Cd-rich한 상태가 관찰되었고 특히 400°C에서 로열처리한 시편의 경우 60% 이상의 Cd의 비율을 함유한 Cd-rich층이 시편 표면에 형성되어 열처리 후 이 CdTe위에 저저항의 금속 접촉 형성시 표면처리가 필요함을 알 수 있었다. Te-rich한 표면은 p-CdTe의 일함수가 금속의 일함수보다 크기 때문에 표면의 불순물의 양을 증가시켜 터널링(tunneling)에 의하여 CdTe와 금속간의 저저항 접촉을 이루기 위한 방법으로 필요하다. Te-rich상태의 CdTe박막을 얻기 위해서는 화학적 식각처리를 하여 표면의 Cd를 용해시켜야 하는데 본 연구에서는 K₂Cr₂O₇ + H₂SO₄ 와 H₃PO₄ + HNO₃ 식각용액을 이용하였다. XPS분석 결과 그림 2와 같이 Cd와 Te peak의 변화가 관찰 되었으며 표 1에서 보듯이 CdTe박막 표면의 전처리에 의해 Cd-rich이던 성분비를 Te-rich로 변화시킬 수 있었다.

3-3. 전기적 특성 분석

측정된 저항값에서 볼때 저저항 접촉형성을 위

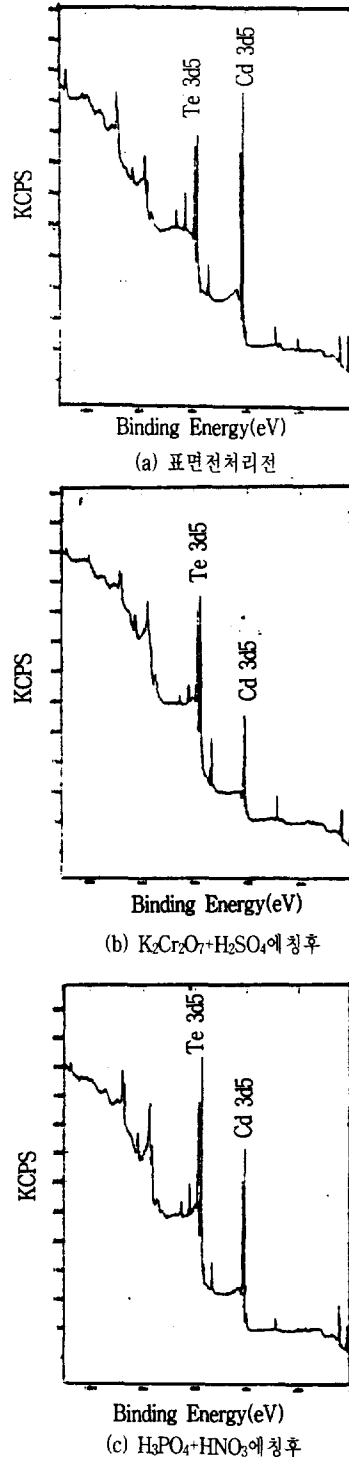


그림 2. 표면 전처리에 따른 CdTe박막의 표면 성분변화

Fig. 2. Surface composition changes of CdTe thin film by surface treatment.

표 1. CdTe표면의 전처리에 의한 성분비 변화
Table 1. Composition ratio changes by chemical treatment of CdTe surface

Sample #	Etchant	Etching time	XPS		EDX	
			Cd	Te	Cd	Te
Ref.	Before Etching		67.7	32.3	50	50
1	C 1:1	5 sec	49.2	50.8	50	50
2	C 10%	10 sec	48.5	51.5	50	50
3	C 10%	15 sec	48.3	51.7	51	49
4	C 10%	20 sec	45.1	54.9	45	55
5	P 10%	15 sec	49.4	50.6	49	51

해서는 전처리가 반드시 필요하였으나 전처리 방법에 따른 효과는 거의 없었으며 다만 열처리와 배선금속종류에 의존하는 결과를 보이고 있다. 배선금속 종류변화에 따른 전기적 특성을 비교하기 위해 화학적 식각처리 용액의 한가지인 H₃PO₄ + HNO₃에 대하여 열처리 시간 변화에 따른 효과를 그림 3에 나타내었다. Au, Cu 그리고 Ni을 비교하였을때 열처리 전에는 금속종류의 차이는 없었으나 열처리 후에는 Cu와 Au가 Ni보다 더 낮은 저항값을 나타내었다. 이는 열처리에 의해 이동도가 큰 Au와 Cu가 CdTe박막 계면부분과 반응 또는 박막내부로 확산하여 Au_xTe_{1-x} 또는 Cu_{2-x}Te_x를 형성하여 낮은 접촉저항을 형성하였기 때문이라고 사료된다^{9,10}. 본 연구에서도 SIMS에 의한 depth profile결과 열처리 전 후 박막내부에 Cu가 상당량 존재함을 확인할 수 있었고 열처리에 의해 더욱 내부로 확산됨을 관찰할 수 있었으나 분석결과로부터 Cu_{2-x}Te_x를 형성함을 확인할 수는 없었다. 다만 그림3에서 보듯이 Cu의 두께를 200Å 정도로 얇게 증착하고 연이어 300Å의 Au를 증착시킨 Cu/Au 다층박막을 사용하였을때 저항이 약 7 × 10⁷Ω으로서 Cu 등의 단일금속층을 사용한 경우보다 더 낮은 저항값을 나타내고 있는데 이는 Cu만을 500Å 정도의 두께로 증착한 단일배선구조에 비해 Cu/Au의 다층박막의 경우 Cu자체의 두께가

얇기때문에 결정립계 등으로의 과도한 확산이 방지되어 접촉저항이 감소하기 때문으로 사료된다.

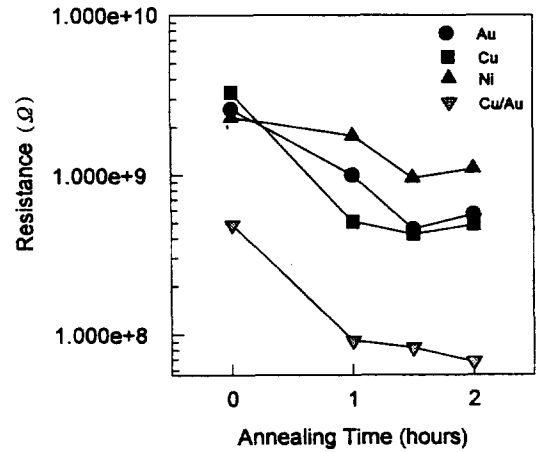


그림 3. 건조기(oven) 후열처리에 따른 저항변화 (H₃PO₄ + HNO₃ etching)

Fig. 3. Resistance changes by post heat treatment using oven(H₃PO₄ + HNO₃ etching)

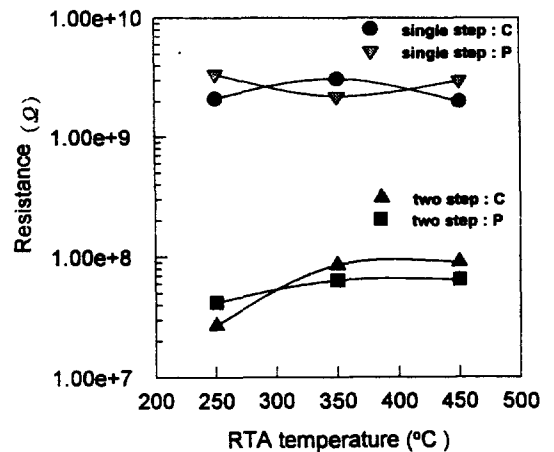


그림 4. Cu/CdTe의 RTA 후열처리 방법에 따른 저항변화

Fig. 4. Resistance changes of Cu/CdTe by post heat treatment using RTA treatments (C : K₂Cr₂O₇+H₂SO₄ etching, P : H₃PO₄ + HNO₃ etching)

그림 4에는 단일 Cu층의 저항값 감소를 위해 열처리방법을 RTA로 변화시킨 결과를 보이고 있는데 250-450°C의 온도변화에 따라서도 큰 변화를

보이지 않았으나 200℃에서 4분동안의 열처리를 미리 수행한 후 동일온도범위에서 열처리하였을 때 두가지 전처리 모두 저항이 약 $6 \times 10^7 \Omega$ 으로서 저항값의 감소를 나타내었다.

그러나 그림5에 보듯이 Cu이외의 2단계 RTA 처리에 의한 배선금속층의 저항값 감소는 관찰할 수 없었고 RTA온도를 250-450℃로 증가시킴에 따라 Au의 경우에는 저항값이 감소하였지만 Cu와 Cu/Au의 경우에는 온도가 증가함에 따라 저항값이 증가하는 경향이 관찰되었다. 이 결과는 열처리 온도 증가에 따른 Cu금속의 내부로의 확산증가와 증착된 배선금속층의 두께의 영향으로 사료된다⁹⁾.

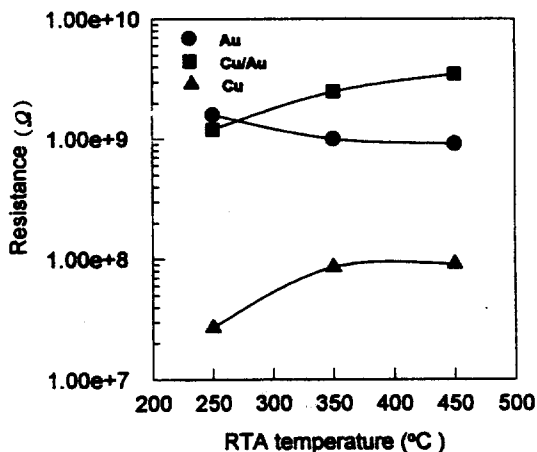


그림 5. 2단계 RTA 후열처리 (200℃, 4분 → 250-350℃, 4분)에 따른 저항변화

Fig. 5. Resistance changes using two step RTA treatments

그림 1의 전기적 특성 측정구조를 통해 측정되는 저항값은 다음의 식1과 같이 CdTe 박막내부 (bulk) 저항뿐아니라 접촉저항값도 포함되게 되며 측정구조상 spreading 저항값을 무시할때 CdTe의 체적저항(R_b)와 금속/CdTe의 접촉저항(R_c)의 두배의 합으로 표현될 수 있다.

$$R_t = 2R_c + \frac{\rho L}{A} \quad (\text{식 1})$$

(L : 접촉간 거리, ρ : CdTe박막 내부 비저항, A : 접촉면적 = 0.2 cm^2)

동일조건인 증착 및 열처리에 의해 제조된 CdTe박막에 대해 이제까지 측정된 저항값은 주로 접촉저항값에 영향을 받은 결과인데 접촉간 거리

에 따른 저항값 측정결과를 통해 이를 확인할 수 있었다. 즉, 그림 6에서 보듯이 거리변화에 따른 저항값은 금속종류에 관계없이 건조기에서 1시간 열처리 후 일정한 기울기를 보이고 있는데 이 값으로부터 박막내부의 비저항은 $2 - 3 \times 10^5 \Omega \text{ cm}$ 정도임을 알 수 있었다. 이 그림에서 저항값측 절편

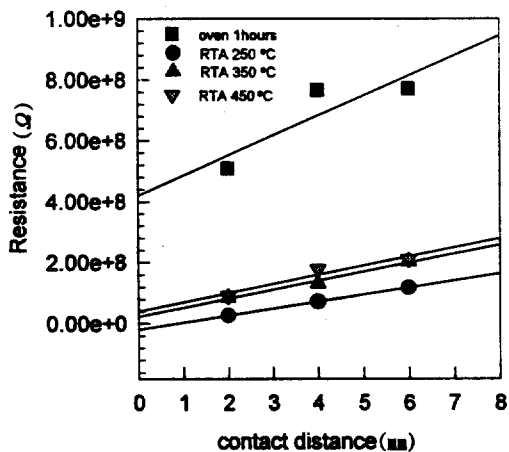


그림 6. 건조기에서 1시간 후열처리 후 접촉 거리 변화에 따른 저항의 변화

Fig 6. Resistance changes by the contact distance after 1hour post heat treatment using oven

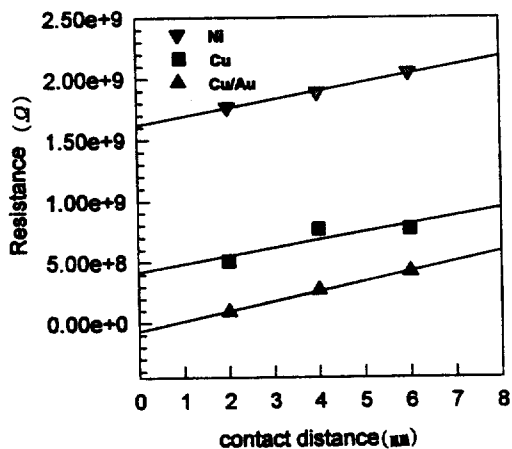


그림 7. Cu/CdTe의 후열처리 방법에 따른 접촉저항값의 비교

Fig 7. Effect of post heat treatments(oven and RTA) on Cu/CdTe contact resistance

값은 접촉저항값으로 고려될 수 있는데 Cu/Au 다층박막을 사용하였을 경우 가장 낮은 접촉저항값을 내었으며 그림 7에서 보듯이 Cu 접촉인 경우 오븐에 의한 방법보다 RTA로 후열처리를 한 경우 더욱 낮은 접촉저항값을 나타내었다. 또한 그림 7에서 보듯이 RTA 열처리결과 CdTe 박막내부 비저항값도 $10^4 \Omega\text{cm}$ 정도로 감소하였다.

4. 결 론

본 연구에서는 CdTe박막을 전자빔 증착법에 의해 산화막위에 제조하고 저항형 접촉형성에 미치는 표면전처리, Cu, Au, Ni 등의 배선금속 변화, 그리고 후열처리 방법 변화의 효과를 관찰하였다. CdTe박막 표면의 화학적 전처리를 통해 Cd-rich의 표면 성분비를 Te-rich로 변화시킬 수 있었으며 측정된 저항값에서 볼때 저저항 접촉형성을 위해서는 전처리가 반드시 필요하였으나 전처리 방법에 따른 효과는 거의 없었으며 다만 열처리와 배선금속종류에 의존하는 결과를 보이고 있다. 오븐에서 1시간 열처리된 금속/CdTe의 접촉 거리 변화에 따른 저항 측정결과 CdTe의 체적 비저항값은 $2-3 \times 10^5 \Omega\text{cm}$ 정도 였으며 Cu/Au의 경우 낮은 접촉 저항값을 형성하였고 250°C 2단계 RTA에 의한 후열처리시 Cu/CdTe의 경우 가장 낮은 접촉 저항값을 보이고 CdTe박막내부의 비저항도 $10^4 \Omega\text{cm}$ 정도로 감소시킬 수 있었다.

후 기

※ 본 연구는 1994년도 교육부 신소재분야의 연구비 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사 드립니다.

5. 참 고 문 헌

- (1) Richard H. Bube et al, "Research Opportunities in Poly Crystalline Compound solar cells", J. of Electronic Materials, Vol. 22, No. 1, 1993.
- (2) Tyan, "Semiconductor Devices Having Improved low-resistance Contacts to p-type CdTe, and Method of Preparation", U. S. Patent, Mar. 9, 1982, 4,319,069.
- (3) K. Kuribayashi, et al., "Preparation of low Resistance Contact Electrode in Screen Printed CdS/CdTe solar cell", Jap. J. Appl. Phys., 22, 1983, p.1828.
- (4) Basol, "Method of Forming Ohmic Contacts", U. S. Patent, Jun. 26, 1984, 4,456,630.
- (5) B. A. Mansour, et al., " Transport Properties and Band Structure of Non-stoichiometric Cu_{2-x}Te ", Thin Solid Films, 247, 1994, p.112-119.
- (6) Peter V. Meyers, "AMETEK's CdTe solar Module Development program", Solar Cells 24, 1988, p.35-42.
- (7) 김현수, 염근영, 신성호, 박정일, 박광자, "다결정 CdTe 박막의 열처리에 따른 물성변화에 관한 연구", 한국재료학회지, 제5권, 제4호, 1995, p389-396.
- (8) T. L. Chu, et al, "Electrical Properties of CdS/CdTe Heterojunctions", J. Appl. Phys., Vol. 64, No. 3, 1 August, 1988.
- (9) H. C. Chou et al, "Effects of Cu on CdTe/CdS Heterojunction Solar Cells with Au/Cu Contacts" J. Electrochem. Soc. Vol. 142, No.1, January 1995.