



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

2013年 8月

博士學位論文

2013年
8月
碩士學位論文

다이오드 레이저 어닐링 공정을 적용한 태양전지용 CdTe 박막 특성

다이오드 레이저 어닐링 공정을
적용한 태양전지용 CdTe 박막 특성

朝鮮大學校 大學院

電氣工學科

朴 燦 鎰

朴
燦
鎰

다이오드 레이저 어닐링 공정을 적용한 태양전지용 CdTe 박막 특성

CdTe Thin Film Characteristics for Solar Cell
Using Diode Laser Annealing Process

2013年 8月 23日

朝鮮大學校 大學院

電氣工學科

朴 燦 鎰

다이오드 레이저 어닐링 공정을 적용한 태양전지용 CdTe 박막 특성

指導教授 李 愚 宣

이 論文을 工學博士學位 申請 論文으로 提出함.

2013年 4月

朝鮮大學校 大學院

電氣工學科

朴 燦 鎰

朴燦鎰의 博士學位 論文을 認准함

委員長 朝鮮大學校 教授 조 금 배 印

委 員 朝鮮大學校 教授 백 형 래 印

委 員 朝鮮大學校 教授 최 효 상 印

委 員 朝鮮大學校 教授 김 남 훈 印

委 員 朝鮮大學校 教授 이 우 선 印

2013年 6月

朝鮮大學校 大學院

목 차

ABSTRACT

I. 서 론	1
A. 연구의 필요성	1
B. 연구 배경	4
C. 연구 목적	6
II. 이론적 배경	8
A. 태양전지	8
B. 박막 태양전지	16
1. 실리콘계 박막 태양전지	17
2. CIGS 박막 태양전지	19
3. CdTe 박막 태양전지	22
III. 실험 및 측정	30
A. CdTe 박막 증착	31
B. 다이오드 레이저 어닐링 공정	35
C. CdTe 박막 특성 측정 및 분석	42
1. 결정구조학적 특성 측정 및 분석	42

2. 형태학적 특성 측정 및 분석	43
3. 광학적 특성 측정 및 분석	43
4. 홀효과 특성 측정 및 분석	44
5. CdTe 박막 표면 및 내부 특성 측정 및 분석	45
IV. 결과 및 고찰	46
A. 레이저 출력 변화에 의한 어닐링	46
B. 레이저 스캐닝 속도 변화에 의한 어닐링	60
C. 진공 및 가스 분위기 조성에 의한 레이저 어닐링	75
V. 결 론	92
참고문헌	95

List of Tables

Table. 1 Solar cell classification:Semiconductor materials, and solar cell structures	9
Table. 2 Solar cell classification:Classification by purpose and structure	9
Table. 3 Process parameters for CdTe Sputtering	33
Table. 4 Process parameters for laser scanning velocity	62
Table. 5 Process parameters for ambients in laser annealing	76

List of Figures

Fig.1 Classification of solar cell according to the materials of absorption layer	10
Fig.2 Photovoltaic effect	11
Fig.3 Equivalent circuit for a solar cell	13
Fig.4 Solar cell characteristics (a) I–V Characteristics of solar cell in the dark and illuminated, and (b) maximum power rectangle	14
Fig.5 Basic structure of solar cell	15
Fig.6 Plasma enhanced chemical vapor deposition(PECVD) process	17
Fig.7 Basic structure of CIGS thin film solar cell	19
Fig.8 Two-step process for CIGS thin film	21
Fig.9 Structure of CdTe thin film solar cell	24
Fig.10 Principle of sputtering	32
Fig.11 Principle of RF sputtering	34
Fig.12 Opaque region of during laser annealing process by absorption heat-affected-zone created	36
Fig.13 Apparatus of fiber laser diode	38
Fig.14 Fiber coupled laser system equipment	39
Fig.15 GVS011 galvanometric scanning system	40
Fig.16 Schematic diagram of laser annealing apparatus with galvanometer mirror	41
Fig.17 X-ray diffractometer	42
Fig.18 Atomic force microscopy	43
Fig.19 UV-visible spectrophotometer	44
Fig.20 Hall effect measurement system	44
Fig.21 Secondary ion mass spectrometry	45
Fig.22 Destruction of the CdTe thin films with output power $\geq 1.00W$..	48
Fig.23 XRD analysis of CdTe thin films after laser annealing with a	

change of output power	49
Fig.24 FWHM and grain size of CdTe thin films after laser annealing method	50
Fig.25 RMS roughness of CdTe thin films after laser annealing	51
Fig.26 AFM 3D images of CdTe thin films after laser annealing	52
Fig.27 Optical transmittance of CdTe thin films after laser annealing	53
Fig.28 Band gap energy of CdTe Thin Film after annealing	54
Fig.29 $(\alpha hu)^2$ of CdTe Thin Film after annealing	55
Fig.30 Penetration depth of CdTe thin films after laser annealing	56
Fig.31 Absorbance of CdTe thin films after laser annealing with a change of output power	57
Fig.32 Absorption Coefficient “ α ” of CdTe Thin Film after annealing	58
Fig.33 XRD of CdTe thin films after laser annealing	63
Fig.34 FWHM and grain size of CdTe thin films after laser annealing	64
Fig.35 RMS roughness of CdTe thin films after laser annealing	65
Fig.36 AFM 3D images of CdTe thin films after laser annealing	66
Fig.37 Lattice constant, strain, dislocation density of CdTe thin films after laser annealing	67
Fig.38 Optical transmittance of CdTe thin films after laser annealing	69
Fig.39 Band gap energy of CdTe thin films after laser annealing	70
Fig.40 $(\alpha hu)^2$ of CdTe thin films after laser annealing	71
Fig.41 Penetration depth of CdTe thin films after laser annealing	72
Fig.42 Absorbance of CdTe thin films after laser annealing with a change of scanning velocity	73
Fig.43 Absorption Coefficient “ α ” of CdTe thin films after laser annealing	74

Fig.44 XRD analysis of CdTe thin films after laser annealing with (a) different ambients and (b) a function of $N_2/(N_2+H_2)$ gas mixing ratio	78
Fig.45 FWHM and grain size of CdTe thin film after annealing with different ambients	80
Fig.46 FWHM and grain size of CdTe thin films after laser annealing as a function of $N_2/(N_2+H_2)$ gas mixing ratio	80
Fig.47 Optical transmittance of CdTe thin films after laser annealing with different ambients	82
Fig.48 Optical transmittance of CdTe thin films after laser annealing as a function of $N_2/(N_2+H_2)$ gas mixing ratio	82
Fig.50 Optical transmittance of CdTe thin films after laser annealing as a function of $N_2/(N_2+H_2)$ gas mixing ratio	76
Fig.51 Absorbance of CdTe thin films after laser annealing with different ambients	84
Fig.52 Absorbance of CdTe thin films after laser annealing as a function of $N_2/(N_2+H_2)$ gas mixing ratio	85
Fig.53 Lattice constant, strain and dislocation density of the CdTe thin films after laser annealing with different ambients	87
Fig.54 Lattice constant, strain and dislocation density of CdTe thin films after laser annealing as a function of $N_2/(N_2+H_2)$ gas mixing ratio	87
Fig.55 SIMS depth profile of laser-annealed CdTe thin films: (a) Air (b) vacuum, (c) 20%, (d) 100%, and (e) 0% of $N_2/(N_2+H_2)$ gas mixing ratio	88
Fig.56 Resistivity and carrier mobility CdTe thin films after laser annealing as a function of $N_2/(N_2+H_2)$ gas mixing ratio	91

ABSTRACT

CdTe Thin Film Characteristics for Solar Cell Using Diode Laser Annealing Process

Park, Chan Il

Advisor : Prof. Lee, Woo-Sun, Ph. D.

Department of Electrical Engineering,

Graduate School of Chosun University

Laser annealing has some advantages, including excellent annealing selectivity to the underlayers for a short duration and precise control of the heating time with localized high temperature. Laser annealing has a superior ramp-up rate (up to 108 times higher) compared to the rapid thermal process (RTP). Multi-layered devices require precise control of the annealing process in order to realize negligible diffusion and very low sheet resistance. Heterostructured thin-film solar cells also require a selective annealing process in order to avoid inter-diffusion with the underlayers or substrate during the annealing process.

Cadmium telluride (CdTe) is a II-VI compound semiconductor and has attracted considerable attention as a photovoltaic absorber in thin-film solar cells owing to its direct band gap (E_g) of 1.45–1.50eV, high absorption coefficient ($\alpha \geq 10^4 \text{ cm}^{-1}$), flexibility and large-scale commercialization.

The laser annealing process is performed restrictively in silicon solar cell applications for crystallization and grain growth to improve the efficiency, but few studies have evaluated thin-film solar cell applications.

A continuous wave(CW) 808-nm diode laser was used for the laser annealing process of CdTe thin films with a change of output power. The grains in the laser-annealed CdTe thin films grew along the C(111), H(110) and C(311) planes. The optical band gap energy decreased to 1.415eV after laser annealing process from 1.460eV of the as-deposited CdTe thin films.

The absorbance of the laser-annealed CdTe thin films was better by 99.5–99.9% with the improved crystallinity. The optical output power for the laser annealing process to obtain the improved characteristics for CdTe absorber was 0.91W.

The laser annealing process was performed for CdTe thin film at various laser scanning velocity by using a galvanometric mirror. The grains in the laser annealed CdTe thin films grew along the C(111), H(11) and C(311) planes in the all specimens.

The lattice constants of the CdTe thin films showed the minimum value at a laser scanning velocity of 167mm/sec, which showed the inverse proportional to the optical band gap energy(E_g).

Ambients were investigated in the laser annealing process for CdTe thin films. Air, vacuum, N_2 and H_2 were changed in the laser annealing process. Previous study showed the resistive thin films with the reaction in the air ambient. The laser annealing process in the vacuum ambient showed the improved optical and electrical properties, however N_2 gas ambient provided the similar condition to the air ambient. The chemical states were examined by using secondary ion mass spectrometry(SIMS) to investigate the influence of ambient on the characteristics of CdTe thin films after laser annealing process.

The laser annealing process was suitable for the multi-layered CdTe thin-film solar cell with very short process time and reasonable process parameter such as output power and scanning velocity.

The array of 808-nm diode laser will lead the CdTe thin film solar cell to the mass production.

I. 서론

A. 연구의 필요성

현대사회는 급격한 산업발달과 인간 삶의 질 향상을 위하여 에너지 사용이 폭증하고 있으며 또한 앞으로도 더욱 많은 에너지의 요구를 필요로 하고 있다. 전 세계적으로 에너지 사용량의 급증에 따라 화력발전과 원자력발전의 증설을 통해 공급량을 늘리고 있으나, 석탄·석유에너지의 고갈과 이산화탄소(CO₂) 배출에 의한 심각한 환경오염으로 인한 지구 온난화 현상, 원료 수요 증가 및 국제유가 상승 등으로 인하여 심각한 문제가 야기되고 있고, 원자력 발전의 경우 기타의 에너지 원에서 발생하지 않는 방사능의 오염문제와 원전 운전시 정밀한 제어 및 안전문제, 발전 과정 및 수명이 다한 원자로의 해체 등에서 발생하는 방사성 폐기물의 처리 등의 문제점을 가지고 있다. 또한 화력발전 및 원전에서 나오는 폐열이나 냉각수 등의 방출은 대기 및 수질 오염을 발생시키고 있으며, 에너지원의 안정적이고 원활한 수급을 위해 국제적으로 다양한 문제점이 발생되고 있다^[1,2]. 위와 같은 문제점을 해결하기 위하여 태양광(Solar), 지열(Geothermal), 파력(Wave force), 해류(Oceanic current), 조력(Tidal power), 풍력(Wind power), 연료전지(Fuel cell), 바이오매스(Biomass) 등의 환경 친화적이고 무한한 에너지원의 연구가 활발히 진행되고 있다^[3].

태양광 에너지는 태양으로부터의 지구로 공급되어 지는 무한한 에너지원을 이용하며, 무공해·저비용 신재생 에너지원으로서 각광을 받고 있다. 태양으로부터 지구에 공급되는 총 에너지의 양은 초당 약 12만 테라와트($120 \times 10^{15} \text{W}$)에 이른다. 이러한 태양광 에너지를 인류가 사용할 수 있는 대체 에너지원으로써의 기술개발은 환경문제 및 원활한 에너지공급에 대한 문제점을 해결할 수 있는 최대 당면 과제이다^[4,5].

태양광 발전은 태양으로부터 입사되어 오는 태양광을 이용하는 발전 방식이며, 태양전지는 반도체에 빛이 조사되면 전자가 생성이 되는 광기전력 효과(Photovoltaic effect)를 이용하는 반도체 소자로 정의를 할 수 있다. 태양전지는 구조적으로 단순하고 생산공정은 간단하나, 기존의 에너지 발전효율에 비하여 단위면적당 발전 효율 증가와 제조 단가를 감소시켜야 하는 문제

점이 존재하고 있다. 이러한 문제점이 해결된다면 현재의 화석에너지 및 원자력에너지 등에 의한 에너지 공급을 대체할 수 있는 친환경적 에너지원으로 사용이 가능하다.

현재 상용화되어 있는 실리콘 태양전지(Silicon solar cell)는 기판 제조 단가를 크게 낮추어야 하는 단점이 존재하며^[6], 이러한 단점을 대체할 수 있는 박막 태양전지(Thin film solar cell)에 대한 관심과 연구가 집중되고 있다. 기술 개발을 통하여 실리콘 태양전지의 단위면적당 변환효율을 향상시키고, 제조단가를 낮출 수 있다면 현재 상용화되어 있는 실리콘 태양전지를 대체할 수 있다는 점에서 연구의 필요성이 있다.

박막 태양전지는 수 μm 의 박막으로 광흡수층을 형성하고 있어 초박막 형태로 제작이 가능하여 원소재의 소모가 극히 적고, 기존 반도체 제조 공정 시설의 재활용 및 연속적 공정이 가능하다. 또한, 실리콘 태양전지에 비하여 박막의 대면적화 공정이 가능하다는 장점이 존재한다^[7]. 현재 박막 태양전지는 산업화 초기단계로서 미국, 영국 등 선진국에서 활발한 기술개발이 진행 중이며, 산업화 및 대량생산을 앞당길 필요성이 강력하게 요구되고 있다.

박막 태양전지의 재료로는 비정질 실리콘(a-Si), 다결정 실리콘(p-Si), I-III-VI₂ 족 화합물인 CIGS(CuInGaSe₂), II-VI족 화합물인 카드뮴 텔루라이드(CdTe) 및 염료 감응형 태양전지(Dye-sensitized solar cell), 유기물 태양전지(Organic solar cell) 등의 연구가 활발하게 진행되고 있다. 이중 CIS계 태양전지에 속하는 CIGS 및 CdTe는 직접천이형 에너지 밴드갭을 가지고 있고, 광흡수계수(Optical absorption coefficient)가 10^5cm^{-1} 로 반도체 중에서 가장 높아서 초박막으로도 높은 효율의 광흡수가 가능하고, 광학적 안정성이 매우 우수하다는 장점이 있다^[8].

CdTe 박막은 Cd(II족)와 Te(VI족)가 결합된 직접천이형 화합물 반도체 태양전지로서 $1\mu\text{m}$ 내외의 두께로도 가시광의 99% 이상을 흡수하는 높은 광흡광도를 가지고 있다^[9]. 또한, 다결정 박막 형태로 제작되어, 비정질(Amorphous) 실리콘 태양전지에 비하여 높은 에너지 변환 효율과 신뢰도를 가지고 있으며, 광학적 안정성이 용이하고, 대량생산이 가능하다는 장점으로 실용가능성이 높은 소재로 알려져 있다^[10]. 그러나 이러한 CdTe 박막형 태양

전지는 높은 광흡광도를 가지고 있음에도 불구하고 대면적 박막 제작시 이론적으로 도달할 수 있는 최고 효율에 도달하고 있지 못하고 있기 때문에 CdTe 박막의 특성을 개선하기 위한 증착 공정 조건 개선 및 후처리 기술에 대한 연구가 절실히 요구되고 있다^[11].

박막 태양전지 제작공정에 있어 후처리 기술인 어닐링(Annealing) 공정 중에 하나로서 로열처리(Furnace annealing, FA), 급속열처리(Rapid thermal annealing, RTA / Rapid thermal process, RTP) 등이 적용되어 왔으며, 또한 현재에도 연구가 활발히 진행되고 있다. 그러나 로열처리와 급속열처리 방식은 대면적 태양전지용 박막 제작시 어닐링 공정상 소면적의 시료 및 샘플에 대해서는 우수한 처리가 가능하나 대량생산 및 대면적화 공정에서는 제어 요건이 복잡해지며 일정한 공정처리가 어렵다는 문제점이 발생한다^[12]. 이에 로열처리와 급속열처리법의 공정상 문제점을 해결하기 위하여 레이저 어닐링법을 유력한 대안으로 제시하게 되었다. 레이저 어닐링법은 극히 짧은 시간에 박막 결정에 대한 재응결 처리가 가능하고 광학계 구성을 통하여 박막 태양전지의 대면적 및 대량생산에서 동일한 공정 제어를 할 수 있다는 장점을 가지고 있다^[13].

본 논문에서는 대면적 CdTe 박막 태양전지 제조를 위한 후처리 기술로서 다이오드 레이저를 이용한 어닐링 공정을 태양전지용 CdTe 박막에 적용하고, 레이저 어닐링에 의한 박막의 결정학적, 형태학적 특성분석과 광학적 특성분석, 전기적 특성, 박막 표면 및 내부의 정량적, 정성적 분석을 통해 대면적 태양전지용 CdTe 박막의 특성을 개선할 수 있는 최적의 레이저 어닐링 공정조건을 확립하고자 한다.

B. 연구 배경

태양전지를 제작함에 있어 후처리 기술인 어닐링 공정은 반드시 필요한 공정으로 로열처리 방식과 급속 열처리 방식이 사용되어 왔다. 그러나 기존의 후처리 방식은 대량생산 및 대면적 태양전지를 제작함에 있어 후처리 공정상 정밀한 제어를 함에 있어 어려움이 존재하였다.

로열처리(Furnace annealing) 방식의 경우 챔버 내부 전체가 열적 평형 상태를 유지하기 때문에 시료 전체 온도를 균일하게 유지하거나, 열처리시 시료 온도 측정 및 제어하는 능력이 우수하여 반복적인 시료의 교체에도 동일한 온도 및 시간 특성을 유지할 수 있는 장점으로 인하여 대량의 시료를 동시에 처리할 수 있는 능력으로 인해 이용도가 높았다^[14]. 그러나 로열처리의 경우 로(Furnace)의 온도를 상승하거나 하강하는데 긴 시간(10°C/min)이 소요되어 열소모비용이 증가하였고, 열처리 분위기 등의 공정변수를 정밀하게 제어하는데 어려움이 존재하였다.

급속 열처리(Rapid thermal annealing, RTA)의 경우 램프의 광학적 특성을 이용한 열처리 방법으로 열처리를 하고자 하는 시료의 급속 가열 및 냉각 (100~300°C/sec)에 따른 열소모 비용의 감소와, 단일 시료의 가공 또는 열처리 분위기 등의 공정 변수 등을 제어하기 용이하여 기존의 로열처리 방식을 대체하고 있다^[15].

그러나 급속 열처리의 경우 시료 전체의 온도를 균일하게 유지하거나 시료 교체시 동일한 공정을 유지해야 하는 단점이 존재한다. 급속 열처리를 통한 시료의 온도 상승 및 하강시에 원주 부분이 시료의 내부보다 온도가 낮아지는 현상으로 인해 시료의 온도가 불균일하게 되어, 열처리 후 시료의 뒤틀림, 단층, 시료와 기판간 미끄러짐 현상이 발생한다. 또한 급속 열처리는 사용되는 램프의 주파수 성분이 균일하게 유지되어야 하며, 램프의 광학적 특성과 시료의 광학적 특성이 정밀하게 제어되어야 한다. 이는 사용되어지는 램프로부터 방출되는 복사광선에 의하여 시료에 열을 전달하기 때문에 시료의 두께 및 흡광도에 따라 열처리시 시료에 전달되는 온도가 국부적인 변화에 의하여 시료 전체에 대한 온도가 균일하게 유지하기 어렵기 때문이다^[16].

레이저 어닐링법은 레이저의 특성을 이용하여 어닐링을 하는 방법으로 레

이저 파장, 레이저 빔의 출력 및 조사 시간, 어닐링시 분위기 등의 제어를 통한 어닐링 방법이다. 레이저 어닐링 법은 정밀한 광학계 구성을 통하여 어닐링을 하고자 하는 시료에 대한 다양한 제어가 가능하다. 레이저빔의 높은 에너지 밀도로 인해 시료에 대한 국부적인 열처리가 가능하며, 시료의 열응력 및 뒤틀림, 균열 등을 방지할 수 있으며, 대면적을 빠르고 효과적으로 어닐링할 수 있는 장점이 존재한다^[17,18]. 또한 기존의 로열처리 및 급속 열처리의 경우 진공상태 또는 분위기 가스에 의한 열처리만 가능하였던 것에 비하여 레이저 어닐링은 대기과 상온 상태에서 어닐링이 가능하다^[19].

기존의 레이저 어닐링법은 실리콘 태양전지의 효율 향상을^[20] 위해 사용되어지거나, 박막 태양전지의 도핑공정^[21] 등에 사용될 정도로 제한적으로 사용되어져 왔으나 위의 서술한 레이저 어닐링법의 장점을 이용할 경우 태양전지용 CdTe 박막의 후처리 기술로서의 연구가치가 높다 하겠다.

C. 연구 목적

본 논문은 이종접합 박막 태양전지(Heterojunction thin film solar cell) 적용을 위해 스퍼터링(Sputtering) 방법을 이용하여 태양전지용 CdTe 박막을 슬라이드 유리 기판에 증착하고, 808nm 다이오드 레이저 어닐링 공정을 이용한 태양전지용 CdTe 흡광층을 제작하려 한다. 제작된 CdTe 박막의 광학적 및 형상학적, 결정학적 특성과 전기적 특성 및 박막 화학조성의 정량적 분석을 통해 CdTe 박막을 위한 최적의 다이오드 레이저 어닐링 공정을 확립하기 위하여 다음의 연구를 수행하고자 한다.

첫째, 태양전지용 CdTe 박막을 최적의 스퍼터링 증착 공정으로 증착하고, 레이저 어닐링 공정을 위한 최적의 레이저 광출력을 확보하며, 증착 직후와 레이저 어닐링을 적용한 태양전지용 CdTe 박막의 결정학적 특성 및 형태학적, 광학적 특성을 분석하여 레이저 어닐링에 의한 박막 특성과의 상관관계를 규명하고자 한다.

둘째, 스퍼터링 방법으로 증착된 CdTe 박막을 레이저 스캐닝 속도 변화에 의한 레이저 공정을 적용하여, 결정학적 특성과 박막 표면의 형태학적 분석을 통한 결함특성을 분석하고, 광학적 특성에 미치는 영향 및 그 상관관계를 규명하여 스캐닝 속도를 최적화 하고자 한다.

셋째, 다이오드 레이저를 이용한 레이저 어닐링 공정조건 박막의 저항특성을 제어하기 위해 스퍼터링 방법으로 제작된 CdTe 박막에 진공과 가스 분위기를 조절하여 레이저 어닐링을 실시하고, 레이저 어닐링을 적용한 CdTe 박막의 표면 및 깊이에 따른 화학조성의 정량적 분석을 통해 레이저 어닐링 공정시의 분위기(Ambient) 조건이 박막의 전기적 특성 및 광학적 특성에 미치는 영향 및 상관관계를 규명하고자 한다.

상기와 같은 실험을 통해 스퍼터링 방법으로 증착된 태양전지용 CdTe 박

막을 위한 레이저 어닐링 공정의 광출력, 스캐닝 속도, 분위기에 의한 최적의 어닐링 공정조건을 도출하고자 한다. 또한 레이저 어닐링을 적용한 태양전지용 CdTe 박막의 구조적 표면 형태학적 특성 및 화학조성의 정량적 특성과 전기적 특성 및 광학적 특성과의 상관관계를 실험적으로 검증하고 분석하고자 한다.

II. 이론적 배경

A. 태양전지

태양전지(Solar cell)는 태양광을 직접 전기 에너지로 변환하는 반도체 소자로서 1893년 E. Becquerel가 전해질 용액 속에 담긴 전극에 광을 조사했을 때 전기 에너지가 발생하는 광기전효과(Photovoltaic effect)를 발견하였고, Hertz에 의해 셀레늄(Se)과 같은 고체 물질의 광기전효과 연구가 진행되었으며, D. M. Chapin이 Bell telephone 연구소에서 5%효율의 p-n 접합 실리콘 태양전지를 개발하였다^[22~24]. 1980년대 실리콘 태양전지 연구가 성과를 보이면서 태양전지의 효율은 향상되기 시작하였고, 1985년에 이르러 실리콘 태양전지는 20% 효율을 달성하였으며, 이후 10년간 태양광 산업은 주로 원격지 전원 공급용 시장에 의해 매년 15~20%씩 꾸준히 성장하였다. 현재는 산간도서와 같은 전력 계통선 접근이 어려운 장소에 설치되고 있으며, 전력 공급으로 인한 생활환경의 개선과 기존 발전방식으로 발생되는 환경오염을 크게 줄여주는 발전방안으로 인정받고 있다.

태양전지는 에너지 변환효율과 제조비용으로 구별하며, 결정형(다결정 및 단결정) 실리콘 태양전지를 “제 1세대 태양전지”, 화합물 반도체 및 박막형 반도체 태양전지를 “제 2세대 태양전지”, 그리고 유기 및 나노 반도체 소재를 이용한 “제 3세대 태양전지”로 분류하고 있다.

제 1세대 결정형 실리콘 태양전지 모듈은 약 10~18%의 변환효율을 내고 있는 반면에 제 2세대 박막형 화합물 반도체 및 제3세대 태양전지는 각각 7~13% 및 5% 미만으로 낮은 변환효율을 보이고 있으며, 제조비용 측면에서는 제1세대가 가장 높고, 제 2세대인 박막형 태양전지는 효율은 낮으나 제조비용을 낮출 수 있는 가능성이 있다^[4].

현재 상용화되어 있는 태양전지는 단결정 및 다결정 실리콘 웨이퍼를 이용한 제1세대 태양전지이다. 1980년대부터 꾸준한 기술개발을 통한 효율 향상 및 원가 절감 등으로 태양광 셀 시장을 형성해 왔고, 연평균 50% 이상에 가까운 성장세를 이어오고 있다. 향후에도 꾸준한 성장 기조를 유지할 것으로 전망되나, 원재료인 실리콘 소재가 기존 결정질 태양전지의 제조원가에서 차지하는 비중이 약 60%에 이르기 때문에 원자재인 실리콘 가격 상승에 따른

Table 1 Solar cell classification:Semiconductor materials, and solar cell structures

Silicon solar cell	Single crystalline silicon solar cell ; c-Si Polycrystalline silicon solar cell ; p-Si Amorphous silicon solar cell ; a-Si:H, nc-Si
Compound semiconductor solar cell	III-V Compound system ; GaAs, InP, GaAlAs, GaP, GaInAs, etc. II-VI Compound system ; CdS, CdTe, ZnS, etc.
Compound or tandem solar cell	Compound / IV system GaAs/Ge, GaAlAs/Si, InP/Si, etc. Compound / Compound system GaAs/InP, GaAlAs/GaAs, etc.

Table 2 Solar cell classification:Classification by purpose and structure

Land base solar cells	Crystalline	Single crystalline, Polycrystalline silicon solar cell, GaAs/Si, etc.
	Thin-film	Amorphous silicon solar cell, CdS/CdTe, CuInSe ₂ , etc.
	Condensing type	GaAs Line, Tandem, etc.
Satellite for solar cells	IV group	Single crystalline silicon, Ge(Low temperature), etc.
	GaAs Line	GaAs/GaAs, GaAs/Ge, InP, etc.
	Tandem	GaAs/Ge, GaInP/GaAs, GaAs/GaAs, GaInAs/InP, GaInAs/GaAs/Ge, etc.

충격에 민감하고, 가격 경쟁력 확보 등에 걸림돌이 되고 있다. 이러한 이유로 최근 태양전지 제작업체의 관심은 박막형 태양전지 분야로 집중되고 있으며, 비정질 실리콘, 다결정 실리콘, CIGS, CdTe 및 염료 감응형 태양전지 등에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 실리콘 소재를 이용한 태양전지와 비교하였을 때 화합물 태양전지는 박막을 구성하는 소재의 물성과 구조에 있어서 광흡수계수가 매우 높은 장점이 있다. 광흡수계수가 높다는 것은 얇은 두께의 광흡수층으로도 빛을 효과적으로 흡수할 수 있다는 것을 의미하며, 이는 원소재의 소비를 줄이고자 하는 박막 태양전지의 목적에 잘 부합한다 하겠다 [25].

박막형 태양전지는 광흡수층 종류에 따라 실리콘계와 화합물계로 구분하거나, 사용되는 반도체 소재의 구조적 특성에 따라 결정형(Crystal form)과 박막형(Thin film form)으로 구분한다. 결정형으로는 단결정 실리콘 태양전지, 다결정 실리콘 태양전지 및 GaAs 기반의 III-V 화합물 반도체 태양전지가 있으며, 박막형으로는 비정질 실리콘, 다결정 화합물 반도체 태양전지가 있다.

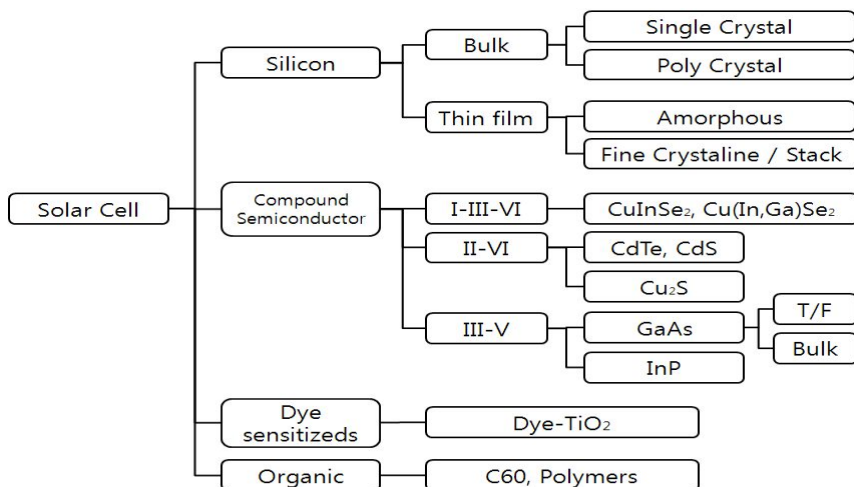


Fig. 1 Classification of solar cell according to the materials of absorption layer

화합물 반도체는 구리-인듐-갈륨-셀레늄(CuInGaSe₂, CIGS)과 카드뮴 텔루라이드(CdTe)가 널리 알려져 있다. 이와 더불어 식물의 광합성을 모방한 유기물 소재와 전도성 염료와 폴리머와 같은 무기물 소재 등의 다양한 소재가 차세대 기술로 개발 및 연구가 진행되고 있다^[26].

결정형과 박막형 태양전지는 태양전지 모듈 생산과정에 있어서 가장 큰 차이를 보인다. 결정형 태양전지가 실리콘 웨이퍼를 기반으로 하는 반면, 박막형 태양전지는 기판 위에 형성한 소재 박막을 기반으로 한다는 점이 다르다. 결정형 실리콘 태양전지 모듈을 만들기 위해서는 실리콘 원소재로부터 잉곳을 만들고, 다시 웨이퍼, 셀, 모듈 단계로 제작되는 과정이 필수적으로 필요하다. 따라서 각 단계별로 서로 기술 연관 관계가 이루어져야 하는데 비하여, 박막형 태양전지 모듈은 반도체 기술을 이용한 박막을 사용하기 때문에 박막형성, 셀 및 모듈 제작 등이 매우 단순하나, 대면적 박막 태양전지의 에너지 변환효율이 결정형 태양전지에 비하여 저조하다는 단점이 존재한다.

태양전지는 광에너지를 전기에너지로 변환시켜주는 반도체 소자로서 p-n 접합형태를 가지며 구조는 다이오드와 동일하다. n형 반도체 지역의 높은 전자 밀도와 p형 반도체 지역의 높은 정공 밀도로 인하여 전하 농도의 차이에 의해 전하가 각각 반대편으로 확산하고 이에 따라 p-n 접합 계면에 공간전하층(Space charge region)이 발생한다. 이러한 공간전하층은 태양전지 내부

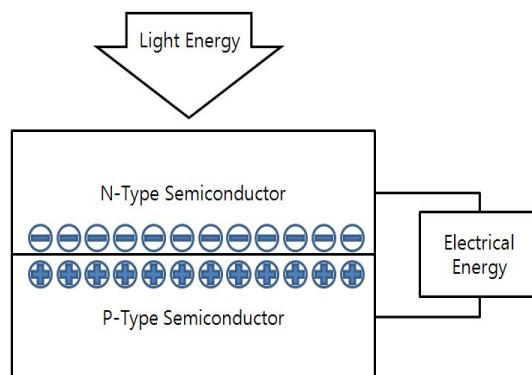


Fig. 2 Photovoltaic effect

에 내장전기장을 발생시키고 이 전기장을 이용하여 에너지 밴드갭 이상의 광에 의해 생성된 전하들이 이동을 하게 된다.

입사광의 에너지가 반도체의 대역폭(Band gap)보다 큰 경우 전자-정공쌍이 생성되나 이들 전자와 정공은 준안정상태에 있으므로 재결합하기 전에 p-n 접합에 의한 캐리어의 분리와 수집이 선행된다. 캐리어들은 p-n 접합에 존재하는 전기장의 영향으로 서로 분리되고, 전극에서 수집되며, 여기에 전기적 회로를 외부로 연결하게 되면 전류가 공급된다. 태양전지를 제작할 시에 p-type 소자를 광흡수층으로 사용하며 이는 전자의 이동도가 크기 때문에 p-type에서 생성된 전자가 접합까지 확산한 뒤 내부 전기장에 의해서 n-type으로 이동해 가는 비율이 높기 때문이다.

태양전지의 특성은 식 1의 이상적인 다이오드 방정식을 이용하여 설명할 수 있으며, 태양전지의 특성 확인에 사용되는 여러 가지 중요한 성능 인자(Factor)는 단락전류(Short-circuit current: I_{sc})와 개방전압(Open-circuit voltage: V_{oc}), 곡선인자 혹은 충전율(Fill factor: FF), 변환효율(Conversion efficiency) 등이 I-V 곡선으로부터 결정할 수 있는 모든 성능인자들이다.

$$I = I_0 \left(\exp \frac{qV}{AkT} - 1 \right) \quad (1)$$

I 는 다이오드를 통해 흐르는 외부전류이며, I_0 는 포화 암전류(Dark saturation current)로 빛이 없을 때의 다이오드 누설 전류(Diode leakage current density)이다. q 는 전하의 절대값(1.602×10^{-19} [C])이며, V 는 다이오드 단자를 거친 인가전압이고, k 는 Boltzmann 상수(1.38047×10^{-16} erg/k), T 는 절대온도(k)이다.

그림 3은 태양전지의 등가회로로 병렬 광유도 전류원에서의 이상적인 다이오드를 도식한 것이며, R_s 및 R_{sh} 는 각각 직렬 저항(Series resistance) 및 분로 저항(Shunt resistance)을 의미하며, 실제 전압이 소자에 인가되었을 때 완전한 접합형태를 보이지 않는다.

외부 접속에 의한 전압 강하는 저항손실인 직렬저항의 형태로 나타난다.

직렬저항은 반도체 벌크저항 및 접속과 배선에서의 저항에 기인하며, 누설전류 및 확장 격자 결함에 의한 손실은 병렬 저항으로 나타난다^[27].

태양전지의 명(Illuminated)상태 p-n 접합의 I-V 곡선은 암상태에서의 태양전지 다이오드의 I-V 곡선과 광생성 전류의 중첩이다^[28]. 이는 식 2로부터 정리할 수 있으며, R_s 와 R_{sh} 를 포함하여 정리하면 식 3으로 정리된다.

$$I = I_0 \left(\exp \frac{qV}{AkT} - 1 \right) - I_L \quad (2)$$

$$I = I_0 \left(\exp \frac{q(V - IR_s)}{AkT} - 1 \right) + \left(\frac{V - IR_s}{R_{sh}} \right) - I_L \quad (3)$$

그림 4에서 암(Dark) 및 명(Illuminated) 상태 접합에서의 I-V곡선을 나타내었다. 태양전지에 태양광이 조사되면 암 전류 특성은 I_L 에 의해 아래로 이동한다.

I_L 은 태양전지 내부에서 광에 의해 생성된 전류로서 단락전류(I_{sc})와 동일하게 사용되며, 태양전지에 인가된 전압이 '0'일 때 태양전지에 흐르는 전류로 광생성 캐리어들의 생성과 수집에 기인한다. 이는 저항에 의한 손실 메커니즘이 이상적인 태양전지의 경우 단락전류와 광생성전류는 동일하고 I_L 을 의미하며 단락전류 조건에서 외부에 측정된 전류가 I_{sc} 이다^[28].

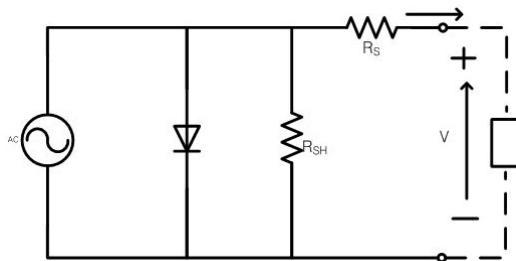


Fig. 3 Equivalent circuit for a solar cell

개방전압(V_{oc})은 태양전지로부터 얻을 수 있는 최대 전압이며, 전류가 '0'일 때 일어난다. 개방전압은 광생성 전류와 함께 태양전지 접합의 바이어스에 기인한, 순방향 바이어스 양에 해당하며 식 4로 정리할 수 있다.

$$V_{oc} = \frac{kT}{q} \ln\left(\frac{I_L}{I_S} + 1\right) \quad (4)$$

변환효율(Conversion efficiency)은 태양전지의 성능 측정에 가장 중요한 인자중에 하나로, 이는 태양전지 소자의 출력 전력에 의해 결정되는데 그림 4(b)의 최대 전력 직사각형의 면적과 같으며 식 5와 같다.

$$P_{max} = I_m \times V_m \quad (5)$$

충진율(Fill factor:FF)은 단락전류와 개방전압의 곱에 대한 태양전지 최대 출력 비로 정의할 수 있으며 I-V곡선에 들어가는 최대 직사각형의 면적에 해당한다.

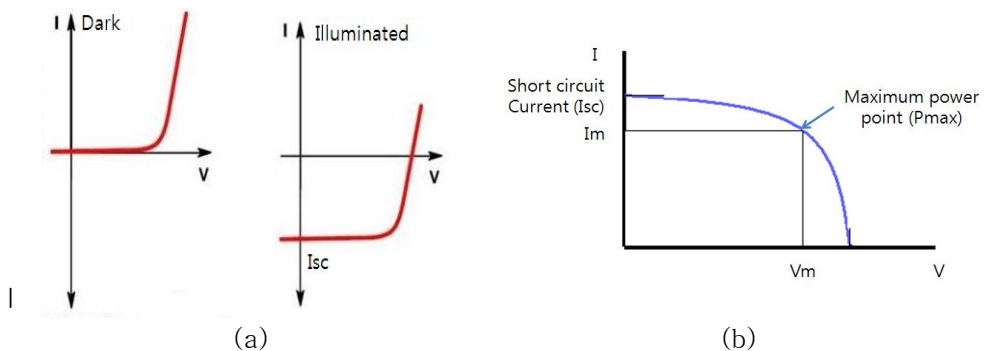


Fig. 4 Solar cell characteristics

(a) I-V Characteristics of solar cell in the dark and illuminated, and (b) maximum power rectangle

또한 충전율은 태양전지의 최대전류와 전압(I_{max} , V_{max})과 단락전류(I_{sc})와 개방 전압(V_{oc})에 가까운 정도를 나타내며 태양전지의 최대 출력을 결정하는 인자로서 식 6과 같다^[29].

$$FF = \frac{V_{max} \times I_{max}}{V_{oc} \times I_{sc}} = \frac{P_{max}}{V_{oc} \times I_{sc}} \quad (6)$$

따라서 변환효율은 다음 식 7과 같이 나타내어진다.

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{input}} = \frac{V_{oc} \times I_{sc} \times FF}{P_{input}} \quad (7)$$

그림 5는 일반적인 태양전지의 구조를 도식한 것으로 n층과 p층으로 구성되어 있으며, 표면에는 빛이 투과할 수 있도록 전극을 형성하고, 후면에는 전면적에 걸쳐 전극이 형성되어 있는 형태로 구성된다.

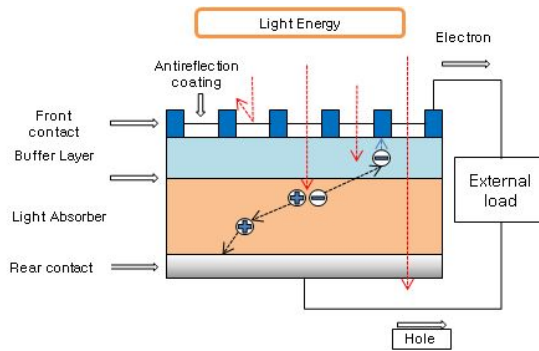


Fig. 5 Basic structure of solar cell

B. 박막 태양전지

차세대 태양광발전 기술인 박막형 태양전지(Thin film solar cell) 분야는 결정형 태양전지에 비해 에너지 회수기간이 절반정도로 짧고, 원소재 비용을 약 1/100정도로 줄일 수 있으며, 초박막화 및 대면적화 제작 및 생산을 할 수 있는 장점이 있다^[25].

박막 태양전지 제작 공정은 반도체 제조 공정을 활용 할 수 있다는 장점이 존재하나, 셀(Cell)과 모듈(Module) 사이의 큰 효율 격차를 극복하기 위한 기술 개발이 시급한 시점이다.

CdTe 박막 태양전지는 1 μm 내외의 두께로도 가시광의 99%이상을 흡수하는 높은 광흡수율을 가지고 있고^[18], 에너지 변환효율이 가장 실용 가능성이 높은 박막 태양전지로 평가받고 있다. CdTe 태양전지는 직접천이형 반도체로 태양광의 스펙트럼을 고려하였을 때 광흡수계수가 높고, 안정성이 우수하며, 다양한 증착 방법과 빠른 증착속도를 가지고 있고 균일한 박막을 제작할 수 있다는 장점을 가지고 있어 가장 실용 가능성이 높은 태양전지로 알려져 있다. 2001년도 미국의 NREL 연구팀이 투명전극 및 광투과층의 특성개선을 통하여 16.5%의 최고효율을 보고하였으며, 향후 후면전극의 전기저항을 낮추거나 박막증착 후 후처리 등의 기술적 문제가 해결되면 28~30%까지 향상될 것으로 전망되므로 태양전지 후처리 기술로서 중요한 공정인 어닐링에 관한 연구와 개발을 통해 CdTe 태양전지의 변환효율을 향상시킬 필요가 있다^[30~32].

1. 실리콘계 박막 태양전지

실리콘 박막 태양전지는 비정질 또는 미세결정질 실리콘 박막소재가 광흡수층으로 사용되어지며, 흡수층 소재의 물성은 박막 태양전지에서 광기전력 효과를 야기하는 핵심 층으로, 에너지 변환효율과 발전량에 직접적인 영향을 미친다^[25]. 벌크(Bulk)형 실리콘 태양전지에 비하여 원소재 소모를 1/100정도로 감소시킬 있고 대면적 양산 공정을 통한 생산원가 절감이 가능하여 발전 단가를 벌크형 실리콘 태양전지에 비하여 1/2 수준으로 낮출 수 있다는 장점이 있다.

실리콘 박막 태양전지는 증착공정에 의한 박막 형성과 각 셀을 직렬로 연결하는 구조로 인하여 각각의 셀에 의한 특성이 균일하고 좋아야한다. 이에 빠른 증착속도와 증착온도, 균일한 박막 표면 등의 장점을 가지고 있는 PECVD(Plasma enhanced chemical vapor deposition)공정을 이용하고 있으며 그림 6에 도식화 하였다^[33].

비정질(Amorphous) 실리콘 박막 소재는 1.7eV의 에너지 밴드갭을 지니므로, 밴드갭보다 낮은 에너지를 지닌 장파장의 태양광은 흡수되지 못하고 투과하게 된다.

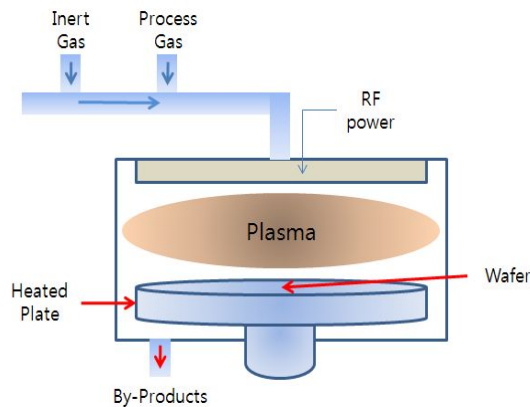


Fig. 6 Plasma enhanced chemical vapor deposition(PECVD) process

또한 일반적으로 비정질 실리콘 태양전지는 빛에 노출된 경우 스태블러 윈스키 효과(Staebler Wronski effect)에 의한 특성 열화현상(Degradation)이 발생하여 변환효율 30% 정도 저하된다. 따라서 비정질 실리콘에 비해 열화현상이 적고, 장파장 영역의 광흡수가 가능한 미세결정질 실리콘($\mu\text{c-Si}$) 박막 소재를 이용한 실리콘 박막 태양전지 개발이 이루어지고 있다^[34].

미세결정질 실리콘 박막은 증착방법에 따라 수십 nm에서 수백 nm의 결정립 크기를 가지고 있으며, 에너지 밴드갭이 단결정 실리콘(1.1eV)과 비슷한 수준이고, 결정경계에 비정질상이 존재한다. 미세 결정질 실리콘 박막은 비정질 실리콘 박막에서 나타나는 열화현상은 없으나 비정질 실리콘에 비하여 흡수계수가 낮아 1~3 μm 정도의 두꺼운 광흡수층을 필요로 한다. 단일 접합 셀의 경우, 비정질 실리콘 재료와 단결정 실리콘 재료 모두 이론적 최대 효율치는 약 25%이다^[35]. 한편 비정질 실리콘과 미세결정 실리콘을 직렬 구조로 사용함으로써 보다 높은 변환 효율을 기대할 수 있는 탠덤형($\mu\text{c-Si:H/a-Si:H}$) 또는 다중 적층형(SiC/Si/SiGe) 박막 태양전지에 대한 연구 개발도 활발히 진행되고 있다^[15].

2. CIGS 박막 태양전지

Cu, In, Ga, Se 등의 4가지 원소로 구성되어지는 CuInSe_2 , Cu(In, Ga)Se_2 등의 Cu계 I-III-VI족 화합물 태양전지는 효율과 제조단가 측면에서 다른 태양전지보다 우수한 잠재력을 가지고 있다. CIGS 박막태양전지의 경우 날씨가 흐린 날에도 발전효율저하가 적고, 산란광에서도 다른 태양전지에 비해 상대적으로 우수한 발전 성능을 보이는 것이 특징이다^[41]. 이는 입사각의 영향을 덜 받기 때문에 산란광에서도 우수한 발전효율을 보이고 있으며, 소재의 고유 물성이 높은 광흡수계수를 갖고, 흡수 파장 영역대가 태양광 스펙트럼과 거의 일치하는 물성 때문에 발전량이 결정질 실리콘 태양전지에 비해 높다^[42].

CIGS 박막태양전지의 장점으로 높은 광흡수계수($\sim 10^5 \text{cm}^{-1}$)로 인하여 두께 $1\sim 2\mu\text{m}$ 의 박막으로도 우수한 성능의 태양전지 제조가 가능하고, 밴드갭 1.04eV 영역으로 결정질 실리콘 태양전지 대비 최소 100배 이상의 광흡수 특성을 가지고 있다^[33,34]. 또한 결정질 실리콘 태양전지에서 채택하는 수광을 향상 위한 텍스처링 구조를 이용하지 않아도 충분한 광흡수가 이루어지기 때문에 박막 태양전지에 적합하다 할 수 있으며, 장기적으로도 전기적 · 광학적 안정성이 우수한 특성을 가지고 있다.

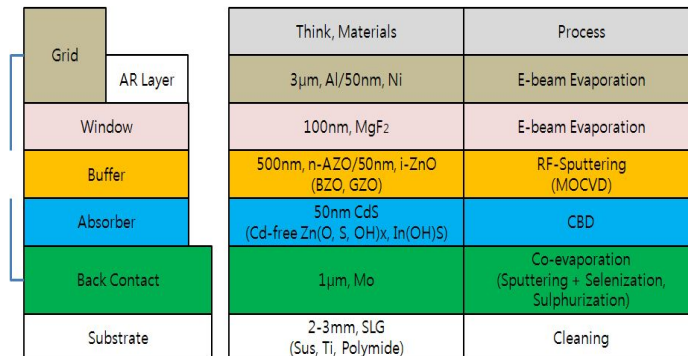


Fig. 7 Basic structure of CIGS thin film solar cell

이러한 장점으로 인하여 실험실 수준에서 19.9%의 변환효율로 보고되고 있다. 이는 여타 박막 태양전지에 비해서도 높을 뿐만 아니라 다결정 실리콘 태양전지의 최고효율인 20.2%에도 근접하였고, 모듈의 최고효율 또한 14%대에 근접하고 있어서 효율적 측면에서 뚜렷한 장점을 가지고 있다. CIGS 박막 태양전지가 위와 같은 고효율 및 대면적 가능성의 장점에도 불구하고 산업화가 부진한 이유는 대량생산을 위한 상업적 CIGS 제조공정 확립이 되지 않았으며, 핵심원소인 인듐의 가격이 높아 경제성이 불리하다는 단점이 있다.

CIGS 박막은 다양한 제조방법으로 제작되는데 진공증착 및 비진공방법(나노프린팅, 전기도금, CBD 등)이 있다. 이 중 가장 많이 활용되고 있는 진공증착법으로는 진공증발법(Vacuum evaporation)과 2단계 공정법이 대표적인 공정으로 알려져 있다^[16,17].

진공증발법(Vacuum evaporation)은 구리, 인듐, 갈륨 및 셀레늄의 단위원소를 열 증발원을 이용하여 동시에 증발시켜 고온 기판에 박막을 형성하는 방법이다. 2단계 공정법은 그림 8과 같이 CIG 또는 CIGS 전구체 제작 중 셀렌화(Selenization) 혹은 황화(Sulfurization)에 의한 공정이다. 진공증발법이 CIGS 증착과 동일한 챔버에서 셀렌화가 이루어지는 것과 달리 2단계 공정은 독립된 서로 다른 두 개의 챔버에서 셀렌화가 이뤄지는 것이 공정상의 차이점이다. 2단계 공정법은 진공증발법에 비하여 박막의 균일성이 좋고, 소재의 활용도도 높일 수 있다는 장점이 있다^[43~45].

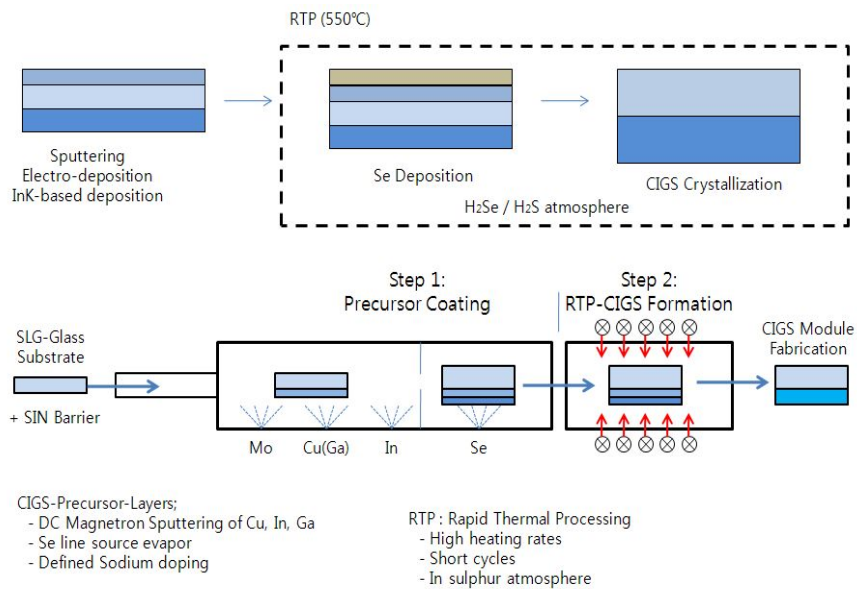


Fig. 8 Two-step process for CIGS thin film

3. CdTe 박막 태양전지

CdTe(Cadmium telluride)는 Cd(II족 원소)와 Te(VI족 원소)가 결합된 직접천이형 화합물 반도체이며, 흡수단(Absorption edge) 이하의 파장영역에서의 높은 광흡수계수(10^5cm^{-1})로 인해 박막 태양전지 제조에 유리할 뿐만 아니라, 낮은 제조단가로 인하여 상용화에 성공한 저가형 태양전지이다. CdTe 태양전지 연구개발은 미국에서 매우 활발히 이루어지고 있고, 미국의 First Solar 사에서 상용화에 성공하였으며, 아시아와 유럽에서는 소수의 연구팀이 연구 진행 중에 있다^[18].

CdTe는 두 가지 측면에서 태양전지에 이상적인 물질로 간주되고 있다. 광밴드갭 에너지가 1.45eV인 직접천이형 반도체로 태양광 스펙트럼을 고려했을 때 광흡수계수가 높고, 비교적 강한 결합력 및 증기압의 차이가 발생하여도 비슷한 속도로 증발되어 응축하는 특성이 있다.

CdTe 소재는 p-type (Cu, Ag 또는 I 족, V 족 doping) 과 n-type (B, Al, In, Ga doping) 모두 제작할 수 있는 몇 안되는 II-VI 화합물 중 하나이다.[46] 다결정 박막은 대부분의 금속 도핑 물질이 쉽게 입자 경계 영역으로 분리될 수 있어서, 높은 전도성을 갖는 상이 만들어질 수 있다는 것이다.

이 분리문제는 CdTe 합성공정 중에서도 발생할 수 있고, CdTe/CdS 기반 태양전지가 빛에 노출되는 동안에도 발생할 수 있으므로 태양전지에 사용되는 CdS와 CdTe 박막소재는 보통 도핑되지 않은 채로 성장된다^[47]. 대신에 CdTe는 Cd와 Te의 격자간 공극(Interstitial)들이 도판트(Dopant)역할을 하기 때문에 시작 물질의 순도와 조성이 중요하다.

CdTe 태양전지 성능 또는 특성을 결정하는데 있어서 가장 중요한 것은 CdTe 박막의 증착으로 스퍼터링법(Sputtering), 진공증발법(Vacuum evaporation), 스크린 프린팅법(Screen printing), 금속 유기화학 기상증착법(Metal organic chemical vapor deposition, MOCVD), 근접승화법(Close-spaced sublimation:CSS, Close-spaced vapor transport:CSVT) 등이 이용되고 있으며^[19], 다양한 제조방법은 제조단가의 절감효과로 인한 대면적 CdTe 태양전지의 상용화에 결정적 요인으로 작용하게 된다. 상기와 같은 방법들로 증착된 CdTe 태양전지는 10~16%의 효율이 보고되고 있다

[30,39]. 그림 9에서 보여지는 이종접합 CdS/CdTe 태양전지는 미국의 NREL에서 근접승화법을 이용하여 제작된 태양전지로서 16.5%를 보고하고 있다^[30]. 근접승화법은 진공증발법을 발전시킨 것으로 증착하고자 하는 소재와 기판과의 간격을 매우 좁게하여 증착하는 방법으로 증착속도가 매우 빨라 대면적 태양전지를 제조하는데 매우 용이하다.

한편 CdTe 태양전지는 여러 종류의 격자결함(Lattice defect)에 의해 전기적 성질이 결정되는 경향을 보인다^[48]. 순수한 상태에서 CdTe는 일반적으로 Cd가 결합된 상태로 존재하여 p-type 반도체 성질을 보이거나 전기전도도는 매우 낮다^[49]. 불순물 도핑에 의한 전기전도도 제어가 쉽지 않으며, 이 경우 p-type 보다는 In 등의 첨가 및 후처리 기술인 어닐링(Annealing)에 의하여 n-type 쪽으로 제어하는 것이 보다 쉬운 것으로 알려져 있다^[20].

CdTe을 사용하여 태양전지를 제작할 경우 광흡수 거리가 짧고 표면 재결합도가 크기 때문에 대부분 동종접합(Homojunction) 보다는 이종접합(Heterojunction) 형태로 제작된다^[50]. 이종접합 형태의 태양전지에 요구되는 조건은 접합을 형성하는 두 반도체의 격자상수(Lattice constant) 및 열팽창 계수(Thermal expansion coefficient)의 정합이 좋고, 광투과층과 광흡수층의 밴드갭 차이(ΔE_g)가 크며, 큰 밴드갭을 갖는 윈도우층(Window layer)으로 광의 입사가 가능하게 제작되어야 한다^[51,52].

CdTe의 태양전지의 핵심은 윈도우 층인 n-type CdS와 광흡수층인 p-type CdTe의 이종접합 형태로 제작된다는 점에 있다. CdS와 CdTe는 두 재료간 격자 불일치가 매우 적어 CdS/CdTe 이종접합을 쉽게 구성한다. CdS는 밴드갭이 약 2.4eV로 커서 가시광선 중 단파장 일부만 흡수하고 다른 파장의 가시광선 대역은 CdTe로 투과시켜 CdTe 층이 투과광을 흡수하게 된다. CdS는 내부 전기장이 거의 발생하지 않고 소수캐리어 수명(Minority carrier life time) 또한 매우 짧아서 광전압 반응에 있어 큰 역할을 하지 못한다. 따라서 빛의 투과를 최대로 하기 위해서 초박막 형태로 제작하여야 한다^[53].

CdS는 박막 또는 결정의 성장과정에서 생성된 과잉의 Cd로 인해 발생된 S의 정공이 도너(Donor)로 작용하므로 불순물을 첨가하지 않더라도 쉽게 비

저항을 얻을 수 있다.

CdTe 태양전지는 일반적으로 2가지 다른 화합물 반도체 층(CdS, CdTe)과 1개의 투명전극(ITO 또는 SnO₂:F) 및 전면과 후면의 금속전극으로 구성되어 있고, 각 구성 요소들의 전기적, 광학적 특성 및 각 층간의 계면상태에 따라서 태양전지의 효율 및 안정성이 결정된다^[54].

CdTe의 경우 광흡수계수가 매우 높아 과잉 캐리어들이 p-type CdTe의 전기장 발생지역에서 많이 생성되기 때문에 전하의 수집은 벌크확산보다는 내부 전기장에 의해 결정된다.

태양전지용 CdTe 박막은 다결정 형태로 제작되며, 비정질 Si 태양전지 및 CIGS 태양전지와 함께 가장 실용화 가능성이 있는 박막형 태양전지로 평가 받고 있고, 특히 비정질 Si 태양전지에 비해서는 에너지 변환효율이 높고 안정성이 우수하며, CIGS 태양전지에 비하여 대량 생산에 용이한 장점을 가지고 있다.

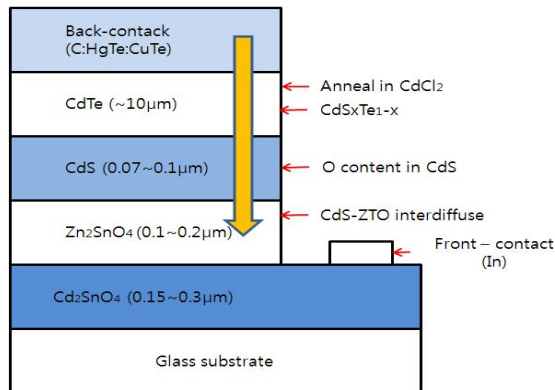


Fig. 9 Structure of CdTe thin film solar cell

태양전지용 박막의 결정구조, 박막 표면 및 내부의 화학적 조성, 불순물의 측정 및 분석 등에 X-ray 방법이 유용하게 사용된다. X-ray 방법은 정확한 격자인자의 측정을 위해 사용되며, 브래그의 법칙(Bragg's law)을 이용하여 측정한다.

X-ray 회절(Diffraction)실험은 물질의 정성분석이 가능하며 결정의 격자상수를 결정하거나, 결정성의 우수성을 조사할 수 있고, 박막 내의 응력(Stress)을 연구하는데 사용된다. 이러한 점을 이용하여 결정구조 해석이 매우 용이하다. 회절선의 폭으로부터 다결정 박막의 결정립 크기(Grain size)를 알 수 있다.

Bragg 법칙은 물질의 표면으로부터 반사된 X-ray는 결정내의 원자 면으로부터 반사한 X-ray보다 이동거리가 짧고, 침투하는 X-ray는 내부층으로 이동하여 들어가고 반사하여 표면으로 들어가기 전까지 동일한 거리를 이동한다. 이동거리는 층과 층 사이의 분리된 거리와 X-ray의 물질에 입사하는 각에 의존하며, 표면으로부터 반사된 파동과 같은 위상에 있기 위해서는 물질 속을 이동하는 파동은 파장의 정수배가 되어야 한다. 이를 브래그의 법칙(Bragg's law)이라 하며 식 8과 같다^[18].

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (8)$$

태양전지용 CdTe 박막의 평균 결정립 크기는 주 회절 피크의 반치폭(Full width at half maximum, FWHM)을 이용한 식 9의 Debye-Scherrer 공식을 사용하여 계산한다.

$$D = \frac{0.94\lambda}{\omega \cos\theta} \quad (9)$$

이때 λ 는 사용된 방사선의 파장이며, ω 는 피크의 반치폭에 해당하며, θ 는 피크 높이의 1/2이 되는 값이다.

박막의 결정립 크기는 광밴드갭 에너지와 관련이 있으며, Ramana 등은 결정립 입자의 크기 증가로 인하여 밴드갭 에너지가 감소한다는 것을 보고하고 있고^[55], 다음의 식 10을 이용한다.

$$E_g = \frac{hc}{\lambda} \quad (10)$$

이때 E_g 는 광밴드갭 에너지를 의미하며, h 는 플랑크 상수($6.6260755 \times 10^{-34}$ J·s), c 는 광속(3×10^8 m/sec), λ 는 흡수 시점의 파장이다.

박막을 기판 위에 증착하는 경우 거의 모든 물질에 대해 변형이 발생되며, 이는 내부응력에 기인하며, 변형(Strain, ε)과 전위밀도(Dislocation density, δ)의 모습으로 존재한다. Williamson과 Smallman은 변형과 전위밀도에 대한 관계식을 도출하였는데 다음의 식 11과 12와 같다^[56~59].

$$\varepsilon = \frac{\omega \cos \theta}{4} \quad (11)$$

$$\delta = \frac{1}{D^2} \quad (12)$$

여기에서 ω 는 주회절 피크의 반치폭, θ 는 주회절 피크에 해당하는 각도이며, D 는 박막의 평균 결정립 크기이다. 이상적인 박막의 결정은 규칙적으로 배열하여 결정격자를 구성하고 있는데 실제 증착된 결정에서는 격자결함이 존재하게 된다. 이러한 격자결함은 박막을 이루고 있는 소재 결정의 주회절 피크의 격자상수(Lattice constants)로부터 확인할 수 있다. CdTe 박막의 주회절 피크인 C(111) 피크의 격자상수(a)는 다음의 식 13을 사용한다.

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad (13)$$

위의 공식을 정리하면 식 14의 테일러 방정식(Taylor's equation)으로 정리된다^[60].

$$a = d(h^2 + k^2 + l^2)^{\frac{1}{2}} \quad (14)$$

여기에서 d 는 결정 격자면의 면간거리(Spacing)이며, h, k, l 은 밀러지수(Miller indices) 값이다. 면간거리(a)를 구하기 위하여 Bragg의 법칙을 사용하였다.

가시광 영역에서 금속과 같이 강하게 흡수하는 물질은 두께가 증가함에 따라 투과도는 감소한다. 투과율은 박막에 입사된 광이 투과된 분율로서 정의를 내릴 수 있다. 물질 중에 빛을 투과하게 되면 흡수에 의해 투과량이 저하된다.

$$T = \frac{I}{I_0} = \exp(-\alpha t) \quad (15)$$

박막의 경우 흡수는 크게 2가지의 원인으로 발생된다. 박막을 구성하는 원자에 의한 에너지의 흡수나, 박막 구성 분자 또는 격자의 진동에 의해 흡수가 발생하며, 또한 광학계수가 다른 결정립과 결정립계(Grain boundary)에서는 산란이 발생한다. 이러한 산란은 박막을 구성하는 결정립의 광학계수 차이와 결정립의 크기나 결정립계에 의해 변화한다. 흡수계수(Absorption coefficient)는 Beer-Lambert 법칙을 사용하여 계산할 수 있으며, 평균 흡광도(Mean absorbance)를 계산할 수 있다^[18].

$$\alpha(\nu) = \left(\frac{2.303}{t}\right)A \quad (16)$$

$$A = -\log T = \log \frac{I_0}{I} \quad (17)$$

여기서 I_0 는 입사광의 강도, I 는 투과광의 강도이며, t 는 박막의 두께, α 는 흡수계수, A 는 박막의 평균 흡광도이다. 흡수계수는 침투 깊이(Penetration depth)의 역수를 사용하여 설명 할 수 있다. 침투깊이는 특정 파장의 입사광이 입사시의 37%(1/e)로 감소하는 정도까지 박막으로부터 흡수되지 않고 침투하는 깊이를 나타내는 값이다.

$$\Gamma = \frac{1}{\alpha} \quad (18)$$

반도체 박막의 전기적 특성은 박막내 존재하는 불순물의 농도 변화 및 결정격자의 결함에 의존하는데 이는 박막의 표면특성이 매우 중요한 영향을 끼친다.

반도체에서 캐리어 이동도에 영향을 주는 지배적인 두가지는 격자산란(Lattice scattering)과 불순물 산란이 존재한다. 여기에서 격자산란은 격자사이를 움직이는 캐리어는 열에너지에 의하여 발생한 격자 진동(phonon)으로 인해 산란이 증가하게 되어 이동도가 감소하고, 불순물에 의한 산란은 불순물과의 충돌로 인해 캐리어의 속도가 저하되어 이동도가 감소하게 된다.

홀 효과 측정기(Hall effect instrument)를 이용하여 비저항과 캐리어의 이동도를 계산할 수 있으며 캐리어의 농도를 얻을 수 있다. 이는 태양전지용 CdTe 박막의 전기적 특성을 확인할 수 있는 중요한 변수(Factor)로 사용된다. 태양전지의 전기적 특성은 태양전지 전체의 직렬저항에 영향을 받으며, 고효율의 태양전지 제조를 위해서는 직렬저항값이 낮아야 한다. 직렬저항에 영향을 미치는 요인으로는 CdS 와 CdTe 의 계면저항, CdTe 박막 자체의 저항, 전극간 접촉 저항 등이 있다. CdTe 박막의 자체 저항과 전하 농도는 다음의 식 19와 같다.

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = n\mu e \quad (19)$$

여기에서 σ 는 전도율, ρ 는 고유저항, n 은 전하농도, μ 는 전하이동도, e 는 전자 한 개의 전하량을 나타내며, 식 19에서와 같이 반비례의 관계를 가진다 [61].

$$\mu = R_H \frac{1}{\rho} = R_H \sigma \quad (20)$$

III. 실험 및 측정

현재 태양전지 시장은 화석 연료 고갈과 국제 환경 규제 강화, 원료 수급을 위한 국가의 분쟁발생 등의 문제점을 해결하기 위하여 관심이 집중되고 있으며 시장이 급격히 커지고 있으며 활발한 연구와 개발이 이루어지고 있다.

태양전지의 실용화를 위해서는 저비용 및 높은 광 흡수율을 가지는 태양전지 박막에 대한 연구가 반드시 필요하다. 박막 태양전지의 재료로서 II-VI 족 화합물인 CdTe는 직접천이형 에너지 밴드갭을 가지고 있고 광학적 안정성이 우수하며, 수 μm 이하의 박막으로도 99% 이상의 광을 흡수할 정도로 광흡수율이 높아 다결정 박막(Polycrystal thin film)형태로 제작되는 박막 태양전지 중 실용 가능과 경제성이 높다고 평가받고 있다^[22~24].

현재 태양전지 시장은 벌크형 실리콘 태양전지가 시장의 80% 이상을 차지하고 있으나 실리콘 기판의 높은 제작단가와 대면적화가 불가능하다는 단점이 존재한다. 이를 대체할 수 있는 박막 태양전지는 박막 제작에 사용되는 소재의 경제성으로 인하여 제작 단가를 낮출 수 있어 앞으로의 시장을 대체할 것으로 보인다.

CdTe 박막의 특성은 태양전지의 성능을 좌우하는 주요 인자이며, 박막의 특성을 결정하는 인자로는 박막의 증착과 증착 후 후처리 등에 의하여 결정되어 진다. 박막을 증착하기 위해서 스퍼터링법, 근접승화법, 스프레이법 등 다양한 방법이 이용되고 있고 후처리 기술로서 로열처리법, 급속열처리법 등이 사용되어 왔다.

16.5%의 효율을 보고한바 있는 미국의 NREL에서는 근접승화법을 사용하여 박막을 제작하였다. 근접승화법은 낮은 진공도에서 빠른 속도를 이용하여 증착이 가능하고 기판과 소스 사이의 간격이 매우 짧아 시료의 활용도가 매우 높은 증착법이다. 그러나 근접승화법은 저가의 소다라임 유리를 사용할 경우 낮은 효율이 발생하여 고효율을 위해서는 붕규산염(Borosilicate) 유리 기판을 사용해야 하며, 경제성을 갖추기 위해 저가의 유리기판을 사용할 수 있고 균일한 박막을 증착할 수 있으며, 여러 소재에 있어서도 증착속도가 비슷하고 응착력이 우수한 스퍼터링법을 이용하여 태양전지용 CdTe박막의 대

면적 증착법에 대한 연구가 절실히 요구되고 있다. 또한 대면적 CdTe 박막의 균일도 향상 및 국소적 표면 결함을 해결하여 광학적 성능과 신뢰도 등을 향상시킬 수 있는 증착된 CdTe 박막의 후처리 기술의 연구와 개발이 절실히 하다고 하겠다.

A. CdTe 박막 증착

CdTe 박막 태양전지는 일반적으로 다결정 박막의 구조 및 표면 형태(Surface morphology)에 기인한 불균일성에 영향을 받는 것으로 알려져 있다^[62]. 따라서 고효율 태양광 소자의 제작을 위해서는 CdTe 박막의 증착방법 및 공정조건이 매우 중요하다. 결정성과 전하의 이동도가 우수한 CdTe는 1.5~6 μm 정도의 두께로 증착하며, 스퍼터링법(Sputtering), 진공증발법(Vacuum evaporation), 스크린 프린팅법(Screen printing), 기상수송증착법(Vapor transport deposition, VTD), 물리기상증착법(Physical vapor deposition), 금속 유기 화학기상증착법(Metal organic chemical vapor deposition, MOCVD), 근접승화법(Close-spaced sublimation:CSS, close-spaced vapor transport:CSVT), 전착법(Electrodeposition) 등이 이용되고 있다.

현재 CdTe 박막 태양전지의 최고효율을 나타내었던 미국의 NREL에서는 근접승화법으로 증착한 박막 태양전지를 제작하여 16.5%의 효율을 달성하였다^[77]. 근접승화법이 장치가 간단하고 유지보수가 수월하며, 증착하고자 하는 시료와 기판과의 간격이 매우 좁아 빠른 증착속도를 가지고 있어 대면적 태양전지를 제조하는데 적합한 방법으로 알려져 있다.

그러나 근접승화법은 붕소산염 유리를 사용해야 고효율의 박막을 증착할 수 있다는 문제점이 보고되었기 때문에 저비용 대량생산 및 대면적 적용이 가능한 증착 방법으로는 스퍼터링 방법이 주목을 받고 있다.

그림 11과 그림 12에서 볼 수 있듯 스퍼터링법은 불활성 가스(Inert gas)를 진공분위기의 챔버(Chamber) 내로 주입하여 플라즈마(Plasma)를 생성시킨 후 성막하고자 하는 타겟(Target) 물질과 충돌시켜 이를 기판(Substrate)에 증착시키는 방법이다. 불활성가스로는 주로 아르곤(Ar)을 사용한다.

스퍼터링 장치의 시스템은 성막하고자 하는 타겟을 (-)극으로 하고 기판을 (+)극으로 사용하며, 주입된 Ar 가스는 (-)극 쪽에서 방출된 전자와 충돌하고 여기(Excitation)되어 Ar^+ 가 되고, 여기된 가스는 (-)극의 타겟과 질량과 속도를 가지고 충돌한다. 이때, 여기된 가스는 $h\nu$ 만큼의 에너지를 가지고 있으며, 충돌시 에너지는 타겟 쪽으로 전이되며, 이때 타겟을 이루고 있는 원소의 결합력과 격자의 일함수(Work function)를 극복할 수 있을 때 타겟으로부터 원자와 분자가 떨어져 나오게 된다. 떨어져 나온 타겟의 원자와 분자는 평균 자유행정거리(Mean free path)만큼 부상하고 타겟과 기판과의 거리가 자유행정거리 이하일 때 성막된다.

따라서 스퍼터링을 실시할 시에 기판과 타겟과의 거리는 중요한 인자가 된다. 인가된 전원이 직류(DC)일 경우 직류 스퍼터링법(DC sputtering method)이라 하며, 일반적으로 전도체의 스퍼터링에 사용되며, 절연체와 같은 부도체는 교류 전원을 사용하여 박막을 제조한다.

이때 교류전원은 13.56 MHz의 주파수를 가지며 이를 RF라 한다. 이러한 교류 전원을 인가전원으로 사용하는 스퍼터링법을 RF 스퍼터링(RF sputtering)법이라 한다.

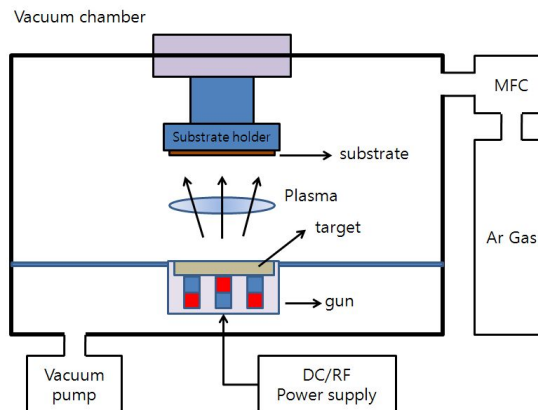


Fig. 10 Principle of RF sputtering

RF 스퍼터링 법은 다른 디지털 회로에 노이즈의 발생 원인이 될 수 있으므로 시스템적으로 노이즈 필터나 절연체에 의한 차폐와 접지가 중요하다.

마그네트론 스퍼터링(Magnetron sputtering)이란 생성되는 플라즈마를 영구자석에서 발생하는 자속에 의해 구속 시키는 방법이다. 마그네트론 스퍼터링을 적용할 경우 플라즈마는 균일하게 되어 대면적의 기판에 균일한 박막두께로 증착이 가능하며, 높은 증착속도를 가지며, 박막 두께 조절이 비교적 용이하고 근접승화법에 비하여 보다 정확한 합금 성분 조절이 가능한 장점이 있다. 따라서 대면적의 균일한 CdTe 박막증착을 위해서는 스퍼터링 공정기술의 적용이 적절할 것으로 판단된다.

CdTe 박막 태양전지를 제작하기 위하여 코닝 유리(Corning glass) 기판(Substrate)을 2×2cm²로 제작하여 증류수(Distilled water)에 초음파 세정작업을 실시하였고, 대기에서 건조하였다.

Table 3 Process parameters of RF sputtering

Substrate	2×2 cm ² Corning glass
Ar gas flow rate	20 sccm
Pre-sputtering	3 minutes (180 sec)
Sputtering time	6 minutes (360 sec)
RF power	35 watt
Vacuum level	7.5×10 ⁻³ torr
Substrate temperature	Room temperature

박막을 증착하기 위한 스퍼터링 장비로는 그림 13의 Vacuum Science Co.의 장비를 사용하였고, RF 마그네트론 스퍼터링법(RF magnetron sputtering)을 이용하여 CdTe 박막을 증착하였다. CdTe 타겟은 상업용으로 판매되는 LTS Chemical Inc.사(USA)의 타겟(Purity:99.9999% Diameter:2-inch)을 사용하였으며, 타겟의 불순물 등을 제거하기 위하여 초기 스퍼터링(Pre-sputtering)을 3분간 실시하였다. 차후 공정조건에 따라 RF 스퍼터링을 실시하여 CdTe 박막을 600nm로 증착하였다. 이때 공정변수(Process parameters)로는 20sccm의 Ar 기압, 1.0×10^{-5} Torr의 초기 진공, 타겟과 기판간 거리 5cm, 35watt의 RF 스퍼터링 파워, 7.5×10^{-3} Torr의 진공으로 상온에서 6분간 증착하였다. 이상의 실험조건을 표 3에 나타내었다.



Fig. 11 Sputtering equipment

B. 다이오드 레이저 어닐링 공정

현재 태양전지 제작공정의 후처리 기술로 사용되는 어닐링(Annealing) 공정은 태양전지 제작 공정에 있어 필수적인 과정으로 기존에 일반적으로 사용되어진 어닐링 방법으로는 로열처리 방식(Furnace annealing:FA)과 급속열처리 방식(Rapid thermal annealing:RTA)이 있다.

로열처리 방식은 초기 태양전지 공정부터 주류를 형성하여 왔으나, 복잡한 다층 구조의 박막 태양전지의 어닐링 공정을 수행하기에는 어려움이 따른다. 어닐링 시간이 수분에서 수 십분으로 길기 때문에 시료에 핀 홀(pinhole)이 형성되고 박막과 박막, 박막과 기판 등 접합 계면(Interface)에 의도하지 않은 상호확산(Interdiffusion)이 발생되어 어닐링 후 박막 표면 및 내부에 잔류물이 형성되는 단점이 존재한다^[71].

급속열처리방식은 빠른 가열이 가능하여 열소모 비용을 감소시킬 수 있으며, 단일 웨이퍼를 가공하거나 가공환경의 변수인 챔버내의 가스 압력 및 온도를 정밀하게 제어할 수 있다는 장점이 존재한다^[63].

급속 열처리 방식은 온도의 제어가 가장 주요한 공정변수로 진공 분위기에서 챔버 상하의 석영창을 통한 할로겐 램프를 이용하여 가열하는 방식을 사용한다. 컴퓨터의 제어에 따라 분당 100~300℃ 또는 그 이상의 승온 속도에 의한 공정상 열처리 목표 온도에 도달하여, 수 초에서 수 분 정도의 가열을 통해 열처리를 실시하게 되어 로열처리 방식에 비하여 일반적으로 짧은 시간에 결정질 박막을 제작할 수 있다.

급속 열처리 방식은 박막 전체의 온도를 균일하게 유지하고 측정 및 제어하는 능력은 우수하나, 박막의 온도 상승 및 하강시에 박막의 원주 부분 온도가 내부보다 낮아지는 현상과 박막과 기판의 열팽창 계수 차이로 인한 불균일한 박막의 온도로 인하여, 열처리 후 박막의 뒤틀림, 단층 현상으로 인한 박막의 질저하가 발생된다. 또한 열처리시 온도는 유리 기판의 임계 온도 이하에서 진행되어야 하고, 박막 교체시 균일하고 동일한 온도 및 시간을 정확하게 제어하여야 하며 다층구조 또는 이중접합구조 태양전지의 선택적 영역에 대한 어닐링을 할 수 없는 문제점이 존재한다.

본 연구에서 적용하고자 하는 CdTe 태양전지에 대한 레이저 어닐링법

(Laser annealing:LA)은 태양전지용 CdTe 박막에 레이저 빔을 조사 (Irradiation)하여 에너지를 전달하고 이를 통해 박막의 구조적 변화에 의한 특성을 향상시키는 공정으로 정의를 내릴 수 있다.

레이저 어닐링 공정은 급속열처리 방식에 비하여 최대 108배 이상의 빠른 시간과 어닐링을 하고자 하는 지점에 대한 선택적 어닐링 공정이 가능하다는 장점이 있다^[75,76].

그림 14에서 볼 수 있듯이 레이저 빔은 박막에 높은 에너지 강도를 가지며 입사하게 된다. 이때 레이저 빔은 박막 표면의 반사율에 따라 일부는 반사되고, 나머지 에너지는 박막의 표면으로부터 광의 세기(Optical intensity)가 지수적으로(Exponentially) 감소하며 흡수된다. 이때 흡수된 레이저 빔은 열에너지로 변환되면서 박막의 온도를 급격히 증가시키고, 이 현상을 통해 레이저 스팟(Spot) 가까운 영역에서 급격한 온도상승이 발생하여 박막에 대한 어닐링이 가능하게 되는 것이다. 상기의 특성으로 인하여 어닐링을 하고자 하는 박막에 대한 급속가열이 가능하고, 열 변형층을 최소화하며, 시료의 변형이 없는 가공이 가능하다는 장점이 있다.

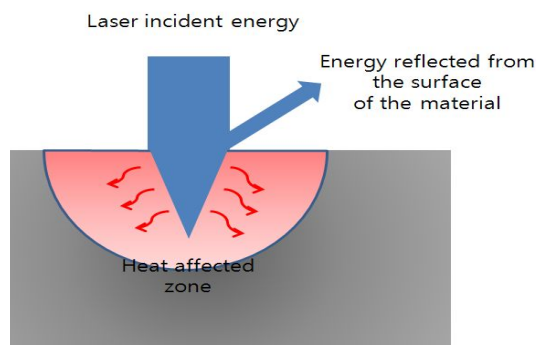


Fig. 12 Opaque region of during laser annealing process by absorption heat-affected-zone created

레이저 어닐링에 적용하는 반도체 레이저 에너지의 흡수는 어닐링을 하고자 하는 시료의 흡수계수와도 밀접한 관계가 있다. 레이저 어닐링 공정은 레이저 광에너지의 흡수에 의한 열적인 변환 과정이므로 박막의 광흡수율을 고려해야 한다. 시료에 조사되는 레이저 빔의 흡광도에 영향을 주는 요인으로 레이저 빔의 파장, 레이저 빔의 출력 분포, 입사각, 편광 등이 존재하며, 이를 어닐링을 하고자 하는 박막의 물성조건에 맞추어 공정조건을 잡아야 한다. 레이저 빔은 광학계 구성을 통해 빔을 집속할 수 있는 성질이 존재하며, 이럴 경우 특정 부분에만 에너지를 유지할 수 있어 많은 부분을 균일하게 가열하여야 하는 방법에 비하여 가공이 빠르고 독특한 조직을 얻을 수 있는 것이다^[77]. 또한 빠른 냉각시간으로 인해 시료 내부에 발생할 수 있는 열응력, 균열 등을 최소화 할 수 있다. 시료 표면에 조사되는 레이저 빔은 레이저의 파장, 레이저 밀도, 시료의 두께, 시료의 재료, 시료의 표면 균일성 등에 따라 흡수되는 정도가 다르다. 흡수계수가 큰 재료는 레이저 빔이 시료의 표면에 조사되었을 때 표면의 온도가 급속히 상승하게 되며, 이를 어닐링에 이용할 경우 기존의 사용되어지고 있는 어닐링 공정의 온도제어 조건과 동일한 효과를 낼 수 있다. 박막에 조사되는 레이저 에너지의 흡수계수에 대한 역수는 레이저 에너지의 침투깊이로 나타낼 수 있으며, 레이저 광이 시료의 내부에 투과하는 깊이로 정의를 내릴 수 있다. 레이저를 이용한 어닐링공정에 적용할 경우 침투 깊이 이내에서만 어닐링 작용이 발생한다는 것을 의미한다.

레이저 어닐링 공정의 변수로는 레이저 출력(Laser output power), 레이저 스팟 직경(Laser spot diameter), 레이저 소스 파장(Laser source wavelength), 레이저 스캐닝 속도(Laser scanning velocity), 펄스 지속시간(Pulse duration), 어닐링시 분위기(Ambient) 등을 독립변수로 하여 어닐링을 진행할 수 있다.

레이저 어닐링을 실시할 경우 박막의 증착방법 및 증착 물질의 종류, 박막 재료의 광흡수계수(Absorption coefficient), 재응결(Re-condensation) 등도 고려하여야 한다. 레이저 펄스는 매우 짧기 때문에 신속한 재응결 처리가 가능하고, 펄스 에너지가 증가 할수록 큰 재결정을 형성시켜 준다^[78,79]. 레이저 에너지의 밀도가 고정되면 재료의 용융 깊이(Depth of melting)가 고정되는

데 이는 용융된 곳에서만 결함(Defect)의 회복이 일어날 수 있음을 보여준다.

레이저 어닐링 공정은 기존에 실리콘 태양전지의 결정과 효율성을 향상시킬 수 있는 결정립 성장(Grain growth)을 위하여 사용되거나, 박막 태양전지에는 도핑공정에 사용될 정도로 제한적으로 사용되어져 왔다^[80,81]. 레이저 어닐링법은 고체를 용융하여 재결정화 시키는 액상 에피택셜(epitaxial) 성장법과 고체 그대로 재결정화 하는 고상 에피택셜 성장법이 있는데, 액상 에피택셜 성장법은 100~1000mW의 펄스 레이저(Pulsed laser)를, 고상 에피택셜 성장법은 10W정도의 CW 레이저(Continuous wave)를 사용한다.

펄스 레이저의 광파워 밀도는 $\sim 10^8 \text{W/cm}^2$ 로 시료 표면은 용융되지만 조사시간이 수십 ns로 짧기 때문에 박막의 표면층만 비열 평형적가열이 되며 레이저 광을 집광하였을 때 $\sim 10^2/\text{cm}^2$ 정도이며 주사 속도에 따라 걸보기 상의 조사 시간은 수 ns로 길어져 가열 효과를 기대할 수 있다^[64~66].

펄스 레이저 어닐링은 결정격자의 손상을 제거하고 결정 질서를 회복하는 반면, 연속 웨이브(Continuous wave: CW) 레이저를 이용한 어닐링은 고체상의 재성장을 이루게 한다^[82]. 결정격자에 비균질한 열을 생성하기 위해서는 레이저의 광자에너지(Photon energy)는 반도체의 밴드갭 에너지보다 높아야 한다^[83].

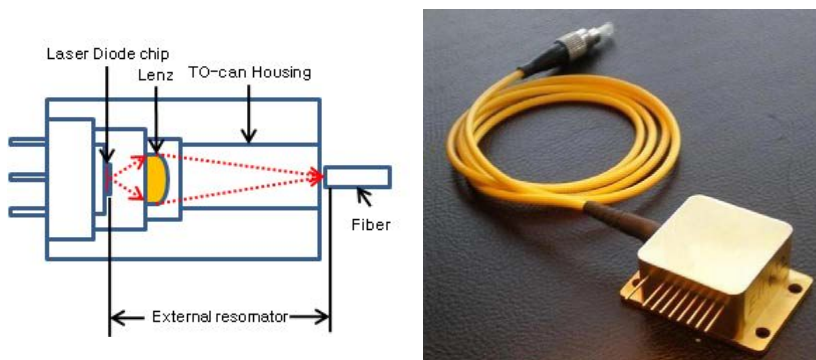


Fig. 13 Apparatus of fiber laser diode

낮은 파장을 가진 레이저의 광자에너지는 높은 흡수계수의 시료 표면에서 대부분 흡수되기 때문에 반도체의 깊은 부분까지 열에너지를 전달할 수가 없다 [84].

CdTe는 직접천이형 반도체 소자로서 밴드갭 에너지가 1.45~1.50eV에 해당하는 소자로 밴드갭 이상의 파장에 해당하는 830nm 이상 파장은 CdTe가 흡수를 하지 못하는 결과를 초래한다. 이러한 이유로 본 실험에서는 CdTe 박막을 830nm에 최대한 근접하면서 초과하지 않는 808nm CW 다이오드 레이저를 이용한 파이버 커플러 레이저 장치(Fiber coupled laser system, Wave spectrum, China)를 사용하였다.

실험에 사용된 파이버 커플러 레이저 장치에는 공급 전류를 레이저에 안정되게 공급하여 주는 전류공급 장치와 레이저 다이오드가 외부의 온도변화 및 레이저 작동 중 발생하는 자체 열에 크게 영향을 받지 않도록 하는 냉각 장치가 설치되어 안정적인 레이저 출력을 제공한다. 레이저 다이오드의 최대 출력은 3W이며, 1.95A부터 3A까지 레이저에 공급되는 전류를 조정함에 따라 레이저 출력을 0.70W부터 1.00W까지 조정하였고, 갈바노 미러(Galvanometric mirror)의 회전방식을 이용하여 어닐링을 실시하였다.

808nm 다이오드 레이저는 파이버에 연결되어 1.5W의 최대 출력을 나타내며, Albers laser GmbH사의 펌프 소스가 사용되었다. 파이버 코어(Fiber core)의 직경은 105 μ m(Numerical aperture of 0.22)이다.



Fig. 14 Fiber coupled laser system equipment

펌프 광은 무색의 크리스탈 렌즈($f=40/60\text{mm}$)로 초점을 맞추고 있다. 크리스탈 이미징 펌프의 직경은 $225\mu\text{m}$ 이며, 초크랄스키(Czochralski)방법을 사용하여 성장된 $\text{Nd}:\text{GdVO}_4$ 크리스탈은 3.6mm의 길이와 0.12%의 Nd^{3+} 농도를 가지고 있다. 또한 레이저 다이오드에서 발생되는열을 냉각하기 위하여 열전냉각기(Thermoelectric cooler:TEC)를 장착하였다. 갈바노 미러는 그림 17의 GVS011 Galvo Scanning System (Thorlabs Inc. USA) 장비를 사용하였고, 레이저 광출력을 측정하기 위하여 광파워미터(Optical power meter)로 OLP-6(ZDSU Corporation)을 사용하였다.

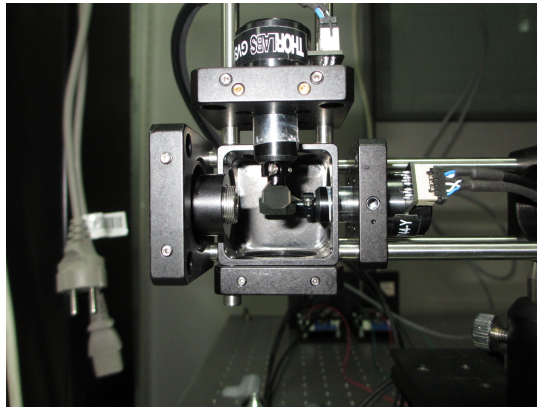


Fig. 15 GVS011 galvanometric scanning system

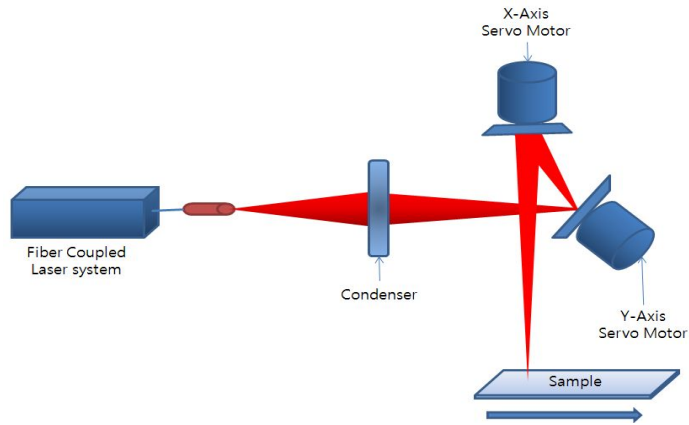


Fig. 16 Schematic diagram of laser annealing apparatus with galvanometer mirror

C. CdTe 박막 특성 측정 및 분석

1. 결정구조학적 특성 측정 및 분석

CdTe 박막의 결정구조의 특성 변화를 알아보기 위하여 XRD(X-ray diffractometer) 분석을 실시하였다.

시료에 대한 XRD 분석은 시료의 결정상(Crystalline phase) 분석과 FWHM에 의한 결정립 크기(Grain Size) 및 시료의 변형(Strain) 등의 응력(Stress)을 분석하기 위함이며, 정밀한 격자상수를 통한 기판과 박막의 격자 불일치에 관한 정보와 변형 등 박막의 응력에 관한 정보를 얻을 수 있다. 본 논문에서는 Philips사의 X'pert-PRO-MRD XRD 장비를 이용하였다. XRD 장비에서 사용되어지는 X-ray의 방사선은 X-ray관 혹은 싱크로트론 복사에 의하여 생성된다. X-ray관에서 X-ray의 방사선은 집중된 전자빔이 높은 전기장에서 가속되어 고체 타겟을 충돌하였을 때 생성이 된다. 이를 Bremsstrahlung 복사라 한다. X-ray관에서 사용되는 보통의 방사선 타겟은 8keV와 14keV의 x-ray를 방출하는 구리(Cu)와 몰리브덴(Mo)인데, 이는 1.54Å와 0.8Å에 해당하며^[83], 본 실험에서 사용되어진 XRD 장비의 파장은 $\text{Cu K}\alpha = 0.15406\text{nm}$, 2θ 의 범위는 $10^\circ \sim 80^\circ$, 스캔 속도는 약 $3^\circ/\text{min}$, 가속전압과 전류는 40kV, 30mA로 고정하여 측정하였다.



Fig. 17 X-ray diffractometer

2. 형태학적 특성 측정 및 분석

박막 표면의 형태학적(Morphological) 특성을 측정하기 위해 원자힘 현미경(Atomic force microscopy, AFM)을 사용하여 레이저 어닐링법 전후의 태양전지용 CdTe 박막 표면의 RMS roughness 등을 측정하였다. 본 논문에서 사용된 장비는 PSIA사의 XE-100 AFM 장비를 이용하여 비접촉 모드로 측정하였다. RMS roughness는 박막 표면의 거친 정도를 수치로 나타낸 값으로 결과값이 작을수록 표면 거칠기가 우수함을 나타낸다.



Fig. 18 Atomic force microscopy

3. 광학적 특성 측정 및 분석

CdTe 박막의 광투과도(Optical transmittance) 및 광흡수계수(Optical absorption coefficient) 등을 측정하기 위하여 Varian Techtron 사의 Cary500scan 자외선 가시광선 분광광도계(UV-visible spectrophotometer)장비를 이용하여 측정하였다. 측정 파장의 범위는 가시광 (400~800nm) 영역으로 국한하였다. UV-visible spectrophotometer 장비는 시료의 반사도 및 투과도를 측정하는 장비로서 측정 파장의 정확도는 가시광 영역에서 $\pm 0.05\text{nm}$ 로 정확한 계측장비이다. 측정시 온도는 상온이며, 사용 광원은 텅스텐-할로겐 램프, 중수소 램프(Deuterium lamp) 등을 사용하는 장비이다.

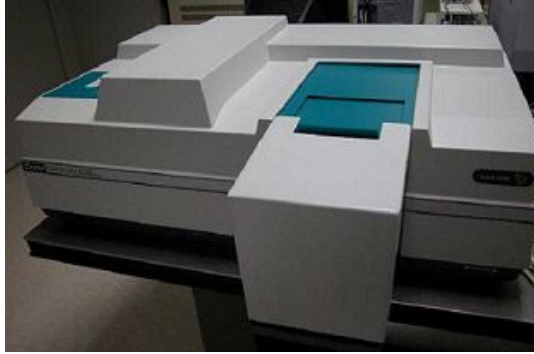


Fig. 19 UV-visible spectrophotometer

4. 홀효과 특성 측정 및 분석

CdTe 박막의 전기특성 비교를 위하여 홀효과 측정 장비(Hall effect measurement system)인 HL5500PC(Accent optical technologies)장비를 사용하였다. 홀 효과 측정은 박막의 비저항, 표면 저항, 전하 농도, 전하의 이동도 등을 측정할 수 있는 장비로서, 측정 온도는 상온이고, 측정 방식은 Van de Pauw, Hall bar 등으로 할 수 있다. 본 논문에서는 CdTe 박막의 표면 저항 값과 전하 이동도를 전기특성 비교 분석 데이터로 사용하였다.



Fig. 20 Hall effect measurement system

5. CdTe 박막 표면 및 내부 특성 측정 및 분석

이차 이온 질량 분석기(Secondary ion mass spectrometry, SIMS)를 이용한 CdTe 박막 표면의 화학적 정량분석(Quantitative analysis)을 통해 레이저 어닐링 공정수행 전후 실시한 CdTe 박막의 표면과 내부 화학 조성 정량 분석을 위한 Depth profiling을 조사하였다.

SIMS분석은 크게 Static SIMS 분석과 Dynamic SIMS 분석으로 구분할 수 있는데 박막의 깊이에 따른 측정과 박막 내의 성분 등을 분석을 하기 위하여 Dynamic SIMS 분석을 하였다. 본 논문에서는 IMS-6f Magnetic Sector SIMS(CAMECA Inc.) 장비를 이용하였으며, 분석 조건으로는 카드뮴(Cd)과 텔루륨(Te), 수소(H) 등을 분석하였다. Cs⁺ 건을 사용하였고, 충격에너지 (Impact energy)는 5keV, 전류는 100nA, 레스터 크기(Raster size)는 200 μ m \times 200 μ m, 측정범위는 30 μ m(Φ), 감지이온(Detected Ion)은 ¹¹⁴Cd¹⁴N⁺, ¹³³Cs¹⁶O⁺, ¹³³Cs¹¹⁴Cd⁺, ¹³³Cs¹³⁰Te⁺ 및 ¹³³Cs²¹H⁺ 등 이다.



Fig. 21 Secondary ion mass spectrometry

IV. 결과 및 고찰

A. 레이저 출력 변화에 의한 어닐링*

CdTe는 광흡수층으로서 직접천이형 밴드갭 에너지를 가지고 있는 태양전지용 소재로서 이론상 31%의 최대 에너지 변환효율을 달성 할 수 있을 것으로 기대되는 소재이다. CdTe 박막은 초박막 형태인 수 μm 박막 두께만으로도 99% 이상의 입사광에 대한 높은 광흡수율을 가지고 있다. 따라서 박막 태양전지의 제작단가를 낮출 수 있고 경제성을 확보할 수 있는 가장 유력한 물질이다^[10]. 그러나 이러한 장점에도 불구하고 CdTe 박막 태양전지는 수년간 이론상 도달할 수 있는 최고 효율에 미치지 못하고 있기 때문에 CdTe 박막의 특성을 개선하기 위한 증착 공정 조건 및 후처리 기술인 어닐링 공정에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다^[11].

기존에 사용되어지고 있는 어닐링 공정으로는 로열처리법과 급속열처리법이 연구되었고 사용되었다. 그러나 로열처리의 경우 어닐링 시간이 길어 의도하지 않은 상호확산이 발생되어 박막 표면 및 내부에 잔류물이 형성되거나, 급속열처리의 경우 박막과 기판간 열팽창 계수의 차이로 인한 박막의 뒤틀림, 단층현상 등으로 인한 박막의 질저하가 발생한다.

본 연구에서는 새롭게 레이저 어닐링법(Laser annealing)을 적용하고자하며, 레이저 어닐링법은 급속열처리법에 비하여 108배나 빠른 시간과 선택적 지역에 대한 어닐링을 할 수 있다는 장점이 존재하나 아직 태양전지용 CdTe 박막에 적용된 사례는 보고된바 없으며, 이에 레이저 공정 최적화에 대한 연구가 시급히 필요하다.

본 연구에서는 태양전지용 CdTe 박막에 레이저 어닐링법을 이용하기 위한 공정변수 중 레이저 출력 조절에 의한 어닐링 공정을 수행하였다. 스퍼터링 방법으로 제작된 태양전지용 CdTe 박막의 특성에 미치는 영향을 알아보기 위하여 XRD 장비를 사용하여 CdTe 박막의 결정구조 등을 측정 및 분석하였고, AFM 장비를 이용하여 증착된 CdTe 박막의 표면 거칠기를 측정하여 결정구조와 표면거칠기와의 상관관계 등을 검증하였다. 또한 UV-visible 스펙트

* A preliminary version of this chapter was presented in Journal of the Korean Physical Society, Vol. 62, No. 3, pp. 502~507, Feb. 2013 [Ref].

럼 장비를 이용하여 박막의 광투과율 및 흡수율 등을 측정하여 분석하였다. 이러한 표면 및 구조적 특성, 광학적 특성을 모두 고려한 레이저 어닐링법의 최적 레이저 출력 조건을 선정하였다.

CdTe 태양전지의 구조는 빛이 잘 투과되는 유리나 투명한 재질의 기판에 전면의 투명전극(ITO, SnO₃ 등), 광투과층(CdS), 광흡수층(CdTe), 후면전극(Au, Cu/Au 등)으로 구성되어지나, 본 실험에서는 CdTe의 박막특성에만 중점을 두었기에 유리 기판에 CdTe 만을 증착하여 실험을 진행하였다.

일반적으로 CdTe 박막의 제작은 스크린 프린팅 법, 스프레이법, 전해석출법, 근접승화법, 스퍼터링법 등이 알려져 있다. 본 실험에서는 대면적에 균일한 박막 두께의 증착이 가능하고 박막 두께 조절이 용이한 RF 마그네트론 스퍼터링(RF magnetron sputtering) 방법으로 2×2cm²의 코닝사(Corning Co. Inc)의 슬라이드 유리 기판에 CdTe를 증착하였다. CdTe 타겟은 LTS Chemical Inc. 의 순도 99.999%의 2-inch 직경의 타겟을 사용하였다. 박막을 증착하기 위한 유리 기판은 증류수를 이용하여 초음파 세척기로 세정을 하였고, 대기상태에서 건조하였다. Ar 가스 유량은 20sccm, 초기 진공은 1.0×10⁻⁶Torr, 타겟과 기판과의 거리는 50mm, RF 스퍼터링 파워는 35watt, 스퍼터링 공정시 진공 압력은 7.5×10⁻³Torr로 고정을 하여 상온상태에서 3분간 예비 스퍼터링(Pre-sputtering)을 실시하여 타겟 표면의 불순물을 제거하고, 6분간 스퍼터링을 실시하여 600nm의 박막두께로 증착하였다.

808nm의 파이버 커플러 레이저 시스템은 상온상태에서 레이저 스팟 직경 500μm, 기판과의 거리는 90mm로 고정하고, 대면적 태양전지를 제작할 수 있는 레이저 어닐링 공정을 적용하기 위하여 스텝 방법이 아닌 스캔 방법을 이용하였다. 이는 태양전지의 크기가 증가함에 따라 노광면적이 커지게 되는데, 스텝 방식은 어닐링 장비 제작시 대형 렌즈를 정밀하게 제작해야 하는 어려움이 존재하나 스캔 방식은 박막 크기에 상관없이 노광이 가능하다^[35].

본 실험에서는 갈바노 스캐닝 시스템을 통해 2×2cm²의 기판을 15초간 500회의 스캐닝 횟수로 고정하여 어닐링을 실시하였다. CdTe 박막의 증착직 후(As-deposited)와 1.95A에서 3.00A의 공급 전류에 해당하는 0.71W에서 1.00W에 이르기까지 다양한 레이저 출력으로 어닐링을 진행하였다. 증착된

CdTe 박막에 대한 출력 파워를 조정할 시에 1.00W 이상의 레이저 출력에서는 그림 24에서처럼 CdTe 박막 파괴 현상이 육안으로 관찰되었기 때문에 레이저 출력을 1.00W로 제한하여 실험을 진행하였다.

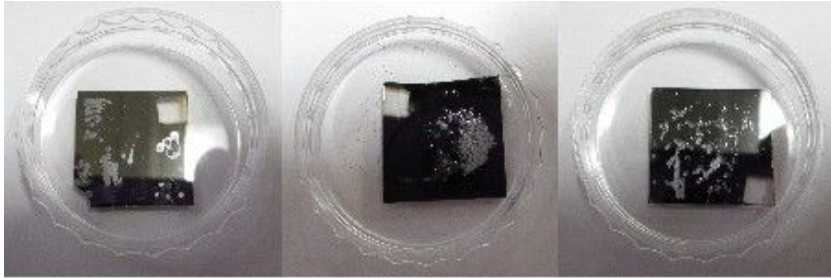


Fig. 22 Destruction of the CdTe thin films with output power $\geq 1.00W$

레이저 어닐링 공정시에 레이저 출력 파워에 따른 CdTe 박막의 결정 구조를 조사하기 위하여 XRD 분석을 수행하였다. CdTe 박막은 선행연구 결과에 따르면 다양한 방법을 이용하여 증착하였음에도 상온에서 섬아연광(Zinc-blende, cubic, C) 및 우르쯔광(Wurtzite, hexagonal, H) 상들의 혼합 다결정(Polycrystalline)으로 보고되고 있다^[84,85,87,88]. 그림 25는 실험에 사용된 모든 시료의 XRD 패턴에서 주요 회절 피크를 보여준다. 증착직후의 CdTe 박막은 $2\theta = 23.63^\circ$, 39.19° 와 46.35° 방향의 회절 피크를 보여 주었다^[85]. 이는 RF 마크네트론 스퍼터링 방법을 사용하여 증착된 박막은 입방정계(Cubic)과 육방정계(Hexagonal) 상의 C(111), H(110)와 C(311)의 다결정 구조를 가지고 있는 것으로 확인된다. 레이저 어닐링 공정을 수행한 CdTe 박막의 XRD 패턴은 CdTe 박막의 결정구조가 C(111), H(110)와 C(311) 방향으로 결정 성장하였음을 보여준다. 레이저 어닐링 전후의 CdTe 박막에서 C(200)의 $2\theta = 25.09^\circ$ 와 H(103)의 $2\theta = 42.55^\circ$ XRD 피크는 증착직후 및 0.80W 미만의 낮은 출력 또는 1.00W의 높은 출력으로 레이저 어닐링을 수행한 시료에서 관찰되었다.



Fig. 23 XRD analysis of CdTe thin films after laser annealing with a change of output power

반면 레이저 출력 0.88W에서 0.95W로 레이저 어닐링한 시료에서는 해당 피크가 관찰되지 않았다.

그림 26은 C(111) 회절 피크의 반치폭(Full width at half maximum, FWHM) 및 평균 결정립 크기를 나타낸다. 레이저 어닐링을 실시한 각각의 CdTe 박막 결정립 평균 크기는 C(111) 회절 피크의 FWHM을 이용한 드바이 쉬어러 법칙(Debye-scherrer law)을 사용하여 계산한다^[90~92]. FWHM은 XRD 회절 피크 높이의 1/2이 되는 지점에서의 스펙트럼 폭을 의미하며, 폭이 좁아지는 것은 결정성이 향상되어 결정립의 크기가 성장하는 것을 의미한다. 피크의 FWHM은 그림 26에 도식한 바와 같이 레이저 출력이 0.71W에서 0.91W로 증가할 때에 감소하고 있음을 볼 수 있다. 이는 CdTe 박막의 결정이 C(111)면을 따라서 성장하였고, 결정립 크기(Grain size)가 증가하였으며 결정성이 향상되었음을 알 수 있다. 증착직후 CdTe 박막의 평균 결정립 크기는 약 27.28nm이었고, 0.91W의 레이저 출력에 의해 어닐링을 실시한 CdTe 박막의 평균 결정립 크기는 59.66nm로 증착직후의 CdTe 박막 결정립 크기보다 증가하였고^[84], 0.91W 이상의 레이저 출력에서 다시 결정립의 크기가 감소함을 볼 수 있다.



Fig. 24 FWHM and grain size of CdTe thin films after laser annealing

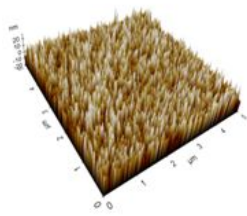
CdTe 박막 내에서 작은 결정립이 보다 큰 결정립으로 합체되는 결정학적인 재배열은 로열처리 및 급속열처리 등의 온도에 영향을 받는다고 보고되었다^[93,94]. 본 연구 결과 레이저 어닐링시에 레이저 출력의 변화에 따른 CdTe 박막의 FWHM 및 결정립 크기의 변화는 로열처리 및 급속열처리 공정에서 온도 변화에 따른 거동과 일치하는 특성을 보이는 것으로 확인되었다. 이는 로열처리 및 급속열처리 등의 어닐링 공정변수로 온도를 조절하는 것과 유사하게 레이저 어닐링에서는 레이저 출력 조절이 박막의 온도를 제어할 수 있는 공정변수로 선정할 수 있음을 의미한다^[95,96].

그림 27은 AFM 측정에 의한 CdTe 박막의 표면 거칠기(RMS roughness)로 증착직후에 비하여 레이저 어닐링을 실시한 CdTe 박막에서 낮은 표면 거칠기가 명확히 관찰된다. 박막의 표면 거칠기는 일반적으로 다결정 박막의 결정립 크기에 반비례하는 것으로 보고되고 있다^[97,98].

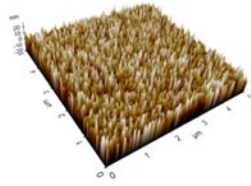
표면 거칠기는 레이저 출력이 증가할수록 감소하다가 0.91W에서 최소값을 보이며, 다시 0.91W 이상에서 증가하는 경향을 보인다. 그림 26과 그림 27을 비교하여 보면 박막의 표면 거칠기는 결정립 크기의 경향성에 반비례함을 실험적으로 입증하고 있다.



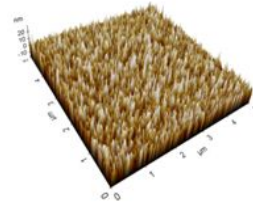
Fig. 25 RMS roughness of CdTe thin films after laser annealing



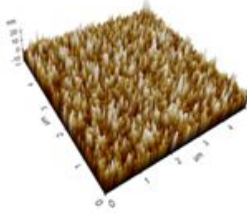
a) Non annealing



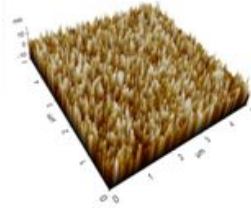
b) 0.71W



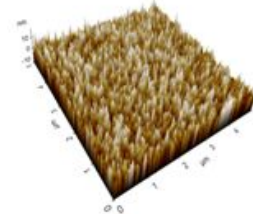
c) 0.80W



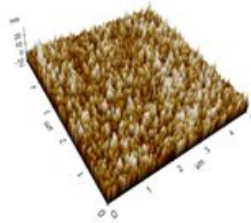
d) 0.88W



e) 0.91W



f) 0.95W



g) 1.00W

Fig. 26 AFM 3D images of CdTe thin films after laser annealing

레이저 어닐링을 실시한 후의 CdTe 박막은 감소된 표면 거칠기를 보이고 있으며, 이는 재결합 센터로서의 동작하는 결정립계(Grain boundary)의 감소를 의미하며 태양전지 응용에서 전기 특성 향상을 위해 필요하다^[99~101].

그림 28의 AFM 3D 이미지들은 CdTe 박막의 결정성이 표면 결정핵 밀도 등의 표면 결정핵 형성과 관계되어 있음을 보여준다^[102]. 결정핵의 밀도 감소는 0.91W의 레이저 출력 파워에서의 CdTe 박막의 결정성을 향상시키는 결과를 나타내게 했다.

그림 29은 증착직후 및 0.71W부터 1.00W의 레이저 출력변화에 따라 어닐링된 CdTe 박막의 가시광선 스펙트럼 영역에서 측정된 광투과율(Optical transmittance)을 나타낸다. 증착직후 및 레이저 어닐링 후 박막은 모두 레이저 어닐링 여부에 관계없이 400~800nm의 스펙트럼 파장 범위에서 '0' 값으로 수렴하기 때문에 가시광선 스펙트럼 영역에 걸쳐 상당한 흡수를 보이고 있다.



Fig. 27 Optical transmittance of CdTe thin films after laser annealing

흡수경계는 B-M 이동(Burstein-Moss shift)으로 알려져 있듯이 레이저 출력 증가에 따라 높은 파장 영역으로 이동하였다^[103,104]. B-M 이동은 태양광 방출 스펙트럼에서 투과되는 파장을 최소화 시킬 수 있기 때문에 CdTe 박막을 포함하여 이중접합구조 박막 태양전지의 광흡수층으로 사용에 유리한 점이 있다^[106]. 모든 시료의 광투과율은 약 800nm의 범위에서 급격히 증가했고, 이는 본 실험의 CdTe 박막들은 1.4~1.5eV의 광 밴드갭 에너지를 가지고 있다는 것을 의미한다. 동일한 두께(600nm)를 가지는 CdTe 박막의 증착 직후와 0.71W, 0.80W, 0.88W, 0.91W, 0.95W 및 1.00W의 레이저 출력에 따른 어닐링을 실시한 CdTe 박막의 광밴드갭 에너지는 $E_g=hc/\lambda$ 의 계산에 의해 각각 1.471eV, 1.471eV, 1.464eV, 1.434eV, 1.439eV, 1.416eV 및 1.429eV로 나타났다. 여기서 h 는 플랑크 상수(Planck constant, 4.135667×10^{-15} eVs)이며, c 는 광속(3×10^8 m/sec), λ 는 흡수시점의 파장 ($1/e=37\%$)이다. 광 밴드갭 에너지는 0.71W의 낮은 출력에서의 레이저 어닐링에서는 그 값을 유지하다가 레이저의 낮은 출력 범위에서 급격하게 감소한 이후 높은 출력에서 다소 증가하였다.



Fig. 28 Band gap energy of CdTe Thin Film after annealing

이러한 현상은 낮은 출력에서 레이저 어닐링 시에 흡수 경계를 서로 반대 방향으로 이동시키려하는 결정성 증가와 진성 결함의 감소가 동시에 일어나는 것에 기인한다^[106]. 레이저 어닐링 시에 0.71W의 낮은 출력에서는 결정성의 증가에 따라서, 결정립계(Grain boundary), 전위(Dislocation), 적층결함(Stacking fault) 등의 진성결함(Intrinsic defect)의 증가로 광 밴드갭 에너지 감소가 되지 못한 것이다. 하지만 높은 출력 파워에서는 박막의 진성 결함이 낮은 상태에서 결정성의 증가가 지배적인 효과가 되었으며, 레이저 출력 파워가 0.80W에서 0.95W로 증가할 때에 광밴드갭 에너지가 급격히 감소한 이유로 설명된다.

이러한 감소된 광밴드갭 에너지는 낮은 출력에서 레이저 어닐링한 시료와 비교하여 보다 넓은 파장 범위에서 효율적인 광의 확보를 가능하게 한다. 증착직후 및 레이저 어닐링을 수행한 CdTe 박막의 밴드갭 에너지는 광자에너지($h\nu$)에 대한 $(\alpha h\nu)^2$ 의 Tauc 미아에서 각 곡선 에너지 축의 선형 영역에 외삽법을 통해서도 도출하였다. 이때 α 는 흡수계수, h 는 플랑크 상수, ν 는 입사광의 주파수이다^[87,97,98].



Fig. 29 $(\alpha h\nu)^2$ of CdTe Thin Film after annealing

Ramana 등은 결정립의 감소는 매우 작은 입자, 결정립계, 결함 (Imperfections) 등에서 기인하는 더 큰 전위장벽 및 자유캐리어 농도 때문에 광밴드갭 에너지의 증가를 야기하게 된다고 설명하고 있다^[107].

침투깊이(Penetration depth, Γ)는 특정 파장의 입사광이 입사시의 37%(1/e)로 감소하는 정도까지 CdTe 박막 표면으로부터 얼마나 깊이 흡수 되지 아니하고 침투할 수 있는가를 나타내는 측정값이다^[108]. 일반적으로 침투깊이는 흡수계수(α)의 역수로 나타낸다. 본 실험에서 400~800nm 파장 범위에서 모든 시료의 침투깊이는 325nm 이하로 나타났다. 이는 기존에 보고된 CdTe 박막의 침투깊이가 $\sim 1\mu\text{m}$ ($\alpha > 10^4 \text{cm}^{-1}$) 내외였던 것과 비교하면 보다 표면 가까이에서 입사광이 흡수되고 있음을 의미한다. 침투깊이는 레이저 출력에 따라 크게 변화되지는 않았다. 결정성이 좋지 않았던 0.80W 및 1.00W의 출력으로 레이저 어닐링을 수행한 CdTe 박막에서는 350~450nm 스펙트럼 영역의 입사광이 표면으로부터 70nm까지 침투하였다. 0.88W 및 0.95W의 출력 파워로 레이저 어닐링을 수행한 CdTe 박막의 경우에 향상된 결정성을 보였고 동일한 파장 범위에서 30nm 범위 내에서 입사광을 흡수하였다.



Fig. 30 Penetration depth of CdTe thin films after laser annealing

CdTe 박막은 결정성이 좋지 않을수록 더욱 작은 결정립 크기를 가지고 더욱 큰 표면 거칠기를 가지게 되어 근자외선(Near-UV) 스펙트럼 영역에서 표면과 연관된 산란을 야기하게 되는 것이다^[105,109,110]. 따라서 0.80W 및 1.00W의 출력으로 레이저 어닐링을 수행한 CdTe 박막은 표면과 연관된 산란 때문에 350~450nm 영역의 근자외선 스펙트럼 광자들을 상대적으로 잘 흡수하지 못하게 된 것이다.

그림 34는 가시광 스펙트럼 영역(400~800nm)에서 증착직후 및 레이저 출력변화에 따른 레이저 어닐링 후 CdTe 박막의 평균 흡광도를 나타낸다. 증착직후의 CdTe 박막의 경우에 평균 흡광도는 약 2.15로서 이는 가시광 영역의 입사광 중 약 99.0%~99.5%가 600nm 두께의 CdTe 박막에 의해서 흡수가 될 수 있음을 의미한다. 0.80W 및 1.00W의 출력으로 레이저 어닐링을 수행한 CdTe 박막의 경우에 평균 흡광도가 각각 1.93 및 2.06으로써 동일한 파장 범위에서 98.8%~99.1%의 입사광이 흡수되어지는 것을 의미한다. 최대 평균 흡광도는 2.46으로서 레이저 출력의 0.91W에서 확보하였다.



Fig. 31 Absorbance of CdTe thin films after laser annealing with a change of output power

이는 가시광 영역 입사광의 99.5%~99.9%가 동일한 600nm 두께의 CdTe 박막에 흡수되어질 수 있음을 의미한다. CdTe 박막에 레이저 어닐링을 실시하였을 때 결정성이 향상되었고, 향상된 결정성은 결정립 크기를 더욱 크게 하였으며, 낮은 표면 거칠기와 결정립계 및 결함이 개선되어짐에 따라 표면과 연관된 산란이 줄어들고, 폭넓은 광흡수 영역에 따른 광밴드갭 에너지의 감소를 야기하게 된다.

이와 같은 분석을 통하여 증착직후 및 다양한 레이저 출력으로 어닐링을 실시한 모든 시료는 가시광선 스펙트럼 영역에서 높은 광흡수를 보여 CdTe를 우수한 특성의 광흡수층으로 사용할 수 있음을 알 수 있다. 또한 어닐링을 실시하기 위한 레이저의 출력 증가에 따른 밴드갭 에너지 감소는 보다 효율적인 광확보가 가능함을 알 수 있다. 레이저 어닐링시 레이저 출력 0.95W는 박막 표면 거칠기 및 밴드갭 에너지, 평균 흡광도에서 오히려 0.91W와 같거나 다소 향상된 모습을 보이지만 CdTe 태양전지의 전기특성 향상과 직접적으로 연관된 최대 결정립 크기는 0.91W에서 확보하였다.



Fig. 32 Absorption Coefficient “ α ” of CdTe Thin Film after annealing

따라서 태양전지용 CdTe 박막에 갈바노 회전방식을 이용한 808nm의 다이오드 레이저를 이용한 레이저 어닐링법의 최적 레이저 출력 공정조건은 0.91W의 출력으로 선정 할 수 있었다. 갈바노 회전 방식은 매우 짧은 시간을 이용하여 태양전지용 CdTe 박막을 어닐링 할 수 있으며, 레이저 출력 조절에 의한 CdTe 박막의 레이저 어닐링시 CdTe 박막은 뚜렷하게 C(111), H(110) 및 C(311)면을 따라 성장하였으며, 증착직후 27.28nm의 결정립 크기에서 0.91W의 레이저 출력으로 어닐링을 실시하였을 때 59.66nm로 최대 결정립 크기를 나타내었다. 레이저 어닐링 후 표면 거칠기의 감소와 결정립 크기의 증가가 명확하게 관찰되었다. 광밴드갭 에너지가 높은 레이저의 출력에서 감소함은 레이저 출력 조절을 통해 어닐링을 실시하였을 경우 박막의 결정립 크기에 직접적인 영향을 주는 것을 알 수 있다. 또한 레이저 출력 조절에 의한 레이저 어닐링 방법을 적용한 태양전지용 CdTe 박막은 0.91W의 출력으로 레이저 어닐링을 실시하였을 때 가시광선 스펙트럼 영역에서 99.5~99.9%의 광자 흡수를 보였고, 이를 통하여 0.91W의 레이저 광출력에 의한 레이저 어닐링 방법은 태양전지용 CdTe 박막의 광특성을 제어할 수 있음을 확인하였다.

B. 레이저 스캐닝 속도 변화에 의한 어닐링*

CdTe 박막 태양전지는 II-VI족 화합물 반도체 태양전지로서, 직접천이형 에너지 밴드갭인 1.45~1.50eV를 가지고 있고, 초박막 형태인 수 μm 의 박막 두께로도 99%이상의 입사광을 흡수할 수 있어 박막 제작의 경제성과 함께 발전단가를 낮출 수 있다는 점에서 차세대 태양전지로 주목을 받고 있다.^[72,73,111] 고효율의 CdTe 박막 태양전지는 황하카드뮴(CdS)를 광투과층으로 이용하여 n-CdS/p-CdTe 구조의 이종접합구조로 제작된다^[80,98]. 이러한 다층 및 이종접합 구조의 박막 태양전지는 어닐링 과정에서 아래층 또는 기판과 무시할 수 있는 상호확산을 실현하기 위하여 선택적이고 정확한 어닐링법이 필요하다^[112].

박막 태양전지에 대한 레이저 어닐링법은 급속열처리 방식에 비하여 빠른 가열 시간과 램프업 속도(최대 108배 이상), 짧은 공정시간, 아래층 또는 기판에 국부적인 어닐링이 가능하다는 우수한 장점이 있다^[74~76,84]. 레이저 어닐링법은 비정질/다결정 실리콘 태양전지의 재결정화 또는 광기전 효율을 향상시키기 위한 결정성장에 제한적으로 수행되어 왔다.

본 실험에서는 CdTe 박막을 효과적인 레이저 어닐링법을 위하여 830nm에 최대한 근접하면서 초과하지 않는 808nm CW 다이오드 레이저를 이용하였다. 펄스 레이저 어닐링은 결정격자의 손상을 제거하고 결정 질서를 회복하는 반면, CW 레이저 어닐링은 고체상의 재성장을 이루게 한다^[32]. 결정격자에 비균질한 열을 생성하기 위해서 레이저의 광자에너지(Photon energy)는 반도체의 광밴드갭 에너지보다 높아야 한다^[85]. 낮은 파장을 가진 레이저의 광자에너지는 높은 흡수계수의 시료 표면에서 대부분 흡수되기 때문에 반도체의 깊은 부분까지 열에너지를 전달할 수가 없다^[85].

선행 연구에서는 갈바노 회전 방식을 이용하여 매우 짧은 시간에 CdTe 박막을 레이저 어닐링을 수행하였다. 레이저 어닐링을 수행한 모든 시료는 뚜렷하게 C(111), H(110) 및 C(311)면을 따라 성장하였고, 낮은 표면 거칠기가 관찰되었다. 증착직후 27.28nm에서 레이저 출력 0.91W의 레이저 출력으

* A preliminary version of this chapter was presented in Journal of the Korean Physical Society, Jul, 2013 [Ref].

로 어닐링을 실시하였을 때 최대 결정립 59.66nm로 성장하여 레이저 출력 조절을 통해 어닐링을 실시할 경우 박막의 결정립 크기에 직접적인 영향을 주는 것을 확인하였다. 또한 0.91W의 레이저 출력으로 레이저 어닐링을 수행하였을 때 가시광선 스펙트럼 영역에서 99.9%의 광자흡수를 보여 레이저 출력 변화에 의한 어닐링법은 태양전지용 CdTe 박막의 광특성을 제어할 수 있음을 확인하였다.

본 연구에서는 스퍼터링 방법으로 증착된 CdTe 박막을 레이저 어닐링 공정시 레이저 스캐닝 속도(Laser scanning velocity) 변화에 의한 어닐링을 실시하였다. 태양전지용 CdTe 박막의 어닐링 전과 후의 박막 특성에 미치는 영향을 알아보기 위해 XRD 장비를 이용하여 박막의 결정구조 변화를 측정 및 분석하였고, AFM 장비를 이용하여 CdTe 박막의 표면 거칠기를 분석하였으며, UV-visible스펙트럼 장비를 이용하여 박막의 광학적 특성인 광투과율과 흡수율 등을 분석하였다. 위와 같은 분석에 의하여 808nm 다이오드 레이저 어닐링 법을 적용한 태양전지용 CdTe박막의 표면 및 구조적 특성과 광학적 특성을 모두 고려한 레이저 스캐닝 속도 공정 조건을 선정하였다.

본 실험에서는 레이저 어닐링 법을 이용한 태양전지용 CdTe 박막의 특성을 분석하기 위하여 유리 기판에 CdTe 만을 증착하여 실험을 진행하였다. 본 실험을 위한 모든 시료는 RF 마그네트론 스퍼터링법(RF magnetron sputtering)을 사용하여 CdTe를 증착하였다. 증착용 기판은 코닝사(Corning Co. Inc.)의 유리 기판을 $2 \times 2 \text{cm}^2$ 로 제작하였고, 기판 세정은 증류수를 이용한 초음파 세정을 실시한 후 대기 상태에서 건조하였다. CdTe 타겟은 LTS Chemical Inc.의 순도 99.999%의 직경 2-inch의 타겟을 이용하였고, Ar 가스 유량은 20sccm, 초기 진공은 $1.0 \times 10^{-6} \text{Torr}$, CdTe 타겟과 기판과의 거리는 50mm, 스퍼터링 파워는 35watt, 스퍼터링 공정시 진공 압력은 $7.5 \times 10^{-3} \text{Torr}$ 로 고정을 하여 상온 상태에서 3분간 예비 스퍼터링을 실시하여 타겟 표면의 불순물 등을 제거하고, 6분간 스퍼터링을 실시하여 600nm의 두께로 CdTe를 증착하였다.

레이저 어닐링을 수행하기 위한 장치는 선행 실험을 통해 최적의 레이저 출력 조건인 0.91W로 고정을 하고, 상온상태에서 레이저 스팟 직경 500 μm ,

기판과의 거리는 90mm, 갈바노 스캐닝 시스템을 통해 $2 \times 2 \text{cm}^2$ 의 기판을 500회의 스캐닝 횟수로 고정하고, 레이저 스캐닝 속도 변화를 통해 어닐링을 진행하였다. 레이저 스캐닝 속도는 식 22를 이용하였고, 공정조건은 다음의 표 4와 같다.

$$V = \frac{L}{T} \quad (21)$$

여기서 L은 레이저 빔이 CdTe 박막을 이동한 총 거리(mm)이며, T는 $2 \times 2 \text{cm}^2$ 크기의 박막을 레이저 스캐닝한 시간(sec)이다. CdTe 박막의 증착 직후(As-deposited)와 15초, 30초, 45초, 60초, 75초 및 90초의 이동시간에 해당하는 667mm/sec, 333mm/sec, 222mm/sec, 167mm/sec, 133mm/sec 및 111mm/sec 등 스캐닝 속도 감소에 따른 어닐링을 진행하였으며, CdTe 박막의 결정성을 확인하기 위하여 레이저 스캐닝 속도의 조정에 의해 어닐링을 실시한 CdTe 박막을 XRD 장비를 이용하여 측정하고 패턴을 분석하였다.

Table 4 Process parameters of laser scanning velocity

Scanning time (T) [sec]	Scanning velocity (L) [mm/sec]
15	667
30	333
45	222
60	167
75	133
90	111

그림 35는 증착직후 및 레이저 스캐닝 속도에 의한 어닐링을 실시한 CdTe 박막의 XRD 패턴을 보여준다. CdTe 박막은 스퍼터링법(Sputtering), 진공증착법(Vacuum evaporation), 스크린 프린팅법(Screen printing), 금속 유기화학기상 증착법(MOCVD), 근접승화법(CSS, CSV) 등 다양한 방법에 의하여 증착되어지나, 상온에서 증착한 경우 입방정계 및 육방정계 상의 혼합 다결정으로 보고되고 있다. 증착직후 및 레이저 스캐닝 속도 변화에 의해 어닐링을 실시한 모든 시료의 XRD 패턴은 레이저 스캐닝 속도에 상관없이 C(111), H(110) 및 C(311)의 면을 따라 결정립 성장이 이루어졌고, $2\theta = 23.63^\circ$, 39.19° 와 46.35° 방향에 해당한다. 이는 레이저 스캐닝 속도 조절에 의한 어닐링에 의해 입방정계(Zinc blend, Cubic, C) 및 육방정계(Wurtzite, Hexagonal, H)의 다결정 구조로 성장하였음을 확인할 수 있다^[88,110].

C(111)의 피크강도는 레이저 스캐닝 속도의 변화에 의한 레이저 어닐링을 실시하였을 때 다른 피크의 강도보다 강한 모습을 보였으며, 이는 결정체의 우선 방향이 C(111) 표면에 법선방향으로 성장하였음을 의미한다^[111].



Fig. 33 XRD of CdTe thin films after laser annealing

각 레이저 스캐닝 속도에서 어닐링을 실시한 CdTe 박막 결정체의 주요 회절피크인 C(111)의 FWHM값과 Debye-Scherrer 공식을 사용하여 산출한 평균 결정립 크기(Grain Size)를 그림 36에 나타내었다^[89,91,92]. 결정립의 크기는 빠른 레이저 스캐닝 속도인 667mm/sec에서 빠른 결정성장(Grain growth)을 보였고, 최대값에 도달하였다. 레이저 스캐닝 속도가 느려지는 333mm/sec에서 222mm/sec에서는 결정립 크기가 감소하였으며 이후에는 크기가 약간 증가하거나 유지되었다^[112,113]. 이는 로열처리 및 급속열처리 등 기존의 어닐링 공정을 적용하였던 문헌들과도 유사한 경향성을 보인다.

C(111) 평면을 따라 성장한 주요회절 피크의 FWHM은 그림 36에 나타낸 바와 같이 CdTe 박막의 증착직후와 667mm/sec의 레이저 스캐닝 속도로 어닐링을 수행한 박막의 결정립 크기가 27.28nm에서 59.66nm로 증가함을 보였다^[112]. 이후 느려진 레이저 스캐닝 속도에서 결정립 크기는 감소하였고, 222mm/sec에서 다소 증가하는 모습을 보였으나 다시 감소하였다.



Fig. 34 FWHM and grain size of CdTe thin films after laser annealing

333mm/sec 이하의 레이저 스캐닝 속도에서는 변형(Strain) 및 전위밀도 (Dislocation density), 격자 결함(Lattice defect)의 밀도 증가에 따라 CdTe 박막의 결정성 저하가 발생된다^[93,102]. 태양전지용 CdTe 박막의 작은 입자의 큰 입자로의 합병에 의한 결정학 재배열은 기존의 어닐링 온도뿐만 아니라 선행 연구에서 레이저 출력 조절에 의한 어닐링에 의해서도 야기되었다^[93,102,112].

CdTe 표면 형상학은 증착직후 및 레이저 스캐닝 속도 변화에 따른 레이저 어닐링을 수행한 시료들의 AFM 3D 이미지 RMS roughness를 통해 분석되어졌다. 선행연구에서 레이저 어닐링을 수행하였을 때 초기단계에서 다결정 CdTe 박막의 표면 거칠기의 감소와 결정립 크기와는 반비례함을 명확하게 관찰되었다^[97,98]. 표면 거칠기는 667mm/sec의 레이저 스캐닝 속도에서 최소 값을 나타내었으며, 333mm/sec 이하의 느려진 레이저 스캐닝 속도에서 재차 증가된 표면 거칠기를 나타내었다. 이는 레이저 스캐닝 속도가 감소함에 따라 고밀도의 표면 결정핵과 더욱 많은 결정립계에 의한 저하된 결정성과 표면거칠기를 나타낸다.



Fig. 35 RMS roughness of CdTe thin films after laser annealing

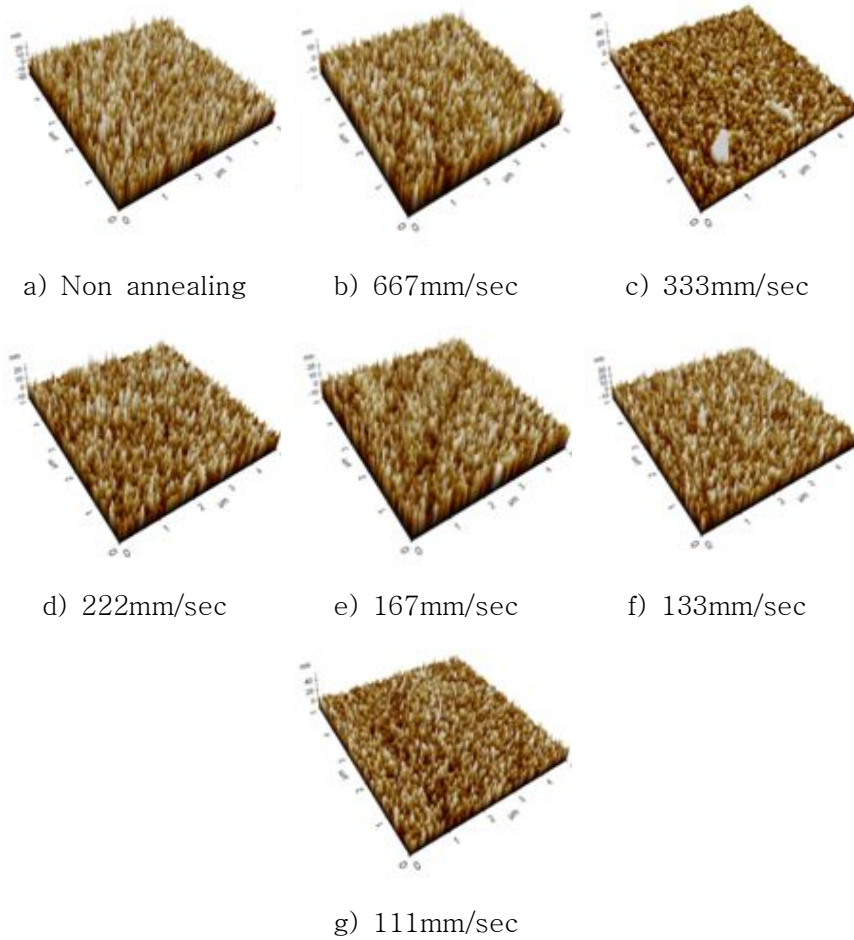


Fig. 36 AFM 3D images of CdTe thin films after laser annealing

레이저 스캐닝 속도가 333mm/sec보다 감소함에 따라 CdTe 박막의 결정핵의 밀도 증가로 인해 결정의 열화현상이 발생했다^[117].

Williamson과 Smallman은 변형(Strain) ε 과 전위밀도(Dislocation density) δ 를 $\varepsilon = \omega \cos \theta / 4$ 및 $\delta = 1/D^2$ 으로 체계화 하였다. 이때 ω 는 주회절 피크의 반치폭, θ 는 주회절 피크에 해당하는 각도이며, D는 박막의 평균 결정립 크기이다. CdTe 박막의 변형(Strain)은 667mm/sec의 레이저 스캐닝 속도로 레이저 어닐링 하였을 때에 최소값을 나타내었으나, 333mm/sec보다 느려진 레이저 스캐닝 속도에서 열처리를 하였을 때는 증가하였다^[118]. 레이저 어닐링 공정 동안에 변형이 증가한 것은 적층결함(Stacking fault) 및 전위(Dislocation)와 같은 결정결함과 대단히 밀접한 연관성이 있다. 전위밀도는 변형과 유사한 경향성을 보였다. 667mm/sec의 레이저 스캐닝 속도에서 최저값인 $2.81 \times 10^{14} \text{line/m}^{-2}$ 의 전위밀도와 $770.5 \times 10^{-4} \text{line}^{-2} \text{m}^{-4}$ 의 변형이 관찰되었으며, 이는 CdTe 박막과 기판 사이의 열팽창 계수 차이와 격자 불일치의 최소값을 나타낸다^[114,115].



Fig. 37 Lattice constant, strain, dislocation density of CdTe thin films after laser annealing

333mm/sec 보다 낮은 레이저 스캐닝 속도에서 전위밀도의 증가 후 감소하는 것은 격자 평면 임의의 방향으로 재결정(Recrystallization)을 반복한 후 C(111) 방향의 우선 방향에 대한 결정성장(Grain growth)이 반복되는 것을 나타낸다^[63]. 이상적인 결정(Crystal)은 원자가 규칙적으로 배열하여 결정격자(Crystalline lattice)를 이루고 있다. 그러나 실제의 결정에서는 여러 가지 결정격자의 흐트러짐을 보이고 있는데 이를 격자결함(Lattice defects)이라 한다. 입방정계(Cubic) 결정상의 격자상수(a)는 [hkl] 결정방향을 따라서 브래그의 법칙(Bragg's law) $a=2d\sin\theta$ 및 테일러의 정리(Taylor's equation) $a=d(h^2+k^2+l^2)^{1/2}$ 에 의해 추정할 수 있다^[119]. 여기에서 d는 결정 격자면의 면간거리(Spacing)이며, h, k, l은 밀러지수(Miller indices) 값이다.

표면의 법선 방향으로 격자상수는 각각 CdTe 박막과 기판 사이의 열팽창 계수 차이에서 기인하는 압축응력(Compressive stress)과 열처리 유발 변형에서 기인하는 인장응력(Tensile stress)과 연관성이 있다^[117].

증착직후 시료를 포함하여 모든 시료의 격자상수는 이상적인 격자상수인 분말(무응력)의 0.6481nm보다 컸고, 기판의 표면과 평행한 면에서의 압축응력에 기인한다. 667mm/sec의 속도에서 격자상수는 최대값을 나타내었으며, 증착직후의 샘플보다 333mm/sec 이하 에서 감소하는 것을 볼 수 있다. 667mm/sec에서 격자상수의 증가는 CdTe 박막의 결정성장(Grain growth)에 의하여 발생하였다^[118]. 그러나 레이저 스캐닝 속도의 감소에 의한 격자 상수의 감소는 압축 응력의 이완에 의한 재료 변형의 감소에 기인하며, 이러한 현상은 열처리후 거대 결정립의 분열을 야기한다^[94,120].

그림 40은 CdTe박막에 0.91W로 레이저 출력을 고정하고 다양한 레이저 스캐닝 속도로 어닐링된 CdTe 박막의 가시광선 스펙트럼 영역에서 측정된 광투과율을 나타낸다.

증착직후 및 레이저 어닐링을 실시한 모든 시료는 가시광선 스펙트럼인 400~800nm의 파장 범위에서 '0' 값으로 수렴하고 있고, 전 영역에 걸쳐 상당한 흡수를 보이고 있다. 흡수경계는 레이저 스캐닝 속도가 증가함에 따라 높은 파장대로 이동하는 B-M 이동(Burstein-Moss shift)을 볼 수 있다.

B-M 이동에 의하여 이종접합 박막 태양전지의 광흡수층으로 CdTe 박막을 사용함에 있어서 태양광 방출 스펙트럼에서 투과되는 파장을 최소화 시킬 수 있기 때문에 CdTe 박막을 포함하여 이종접합구조 박막 태양전지의 광흡수층으로 사용함에 장점이 있다^[103~105].

모든 CdTe 시료의 광투과율은 광밴드갭 에너지 1.4~1.5eV에 해당하는 800 nm에서 크게 증가하였다.

Fig. 38 Optical transmittance of CdTe thin films after laser annealing

그림 41에 나타낸 바와 같이 증착직후 및 레이저 스캐닝 속도 667mm/sec, 333mm/sec, 222mm/sec, 167mm/sec, 133mm/sec 및 111mm/sec 등에 의해 어닐링된 CdTe 박막의 광밴드갭 에너지는 $E_g=hc/\lambda$ 의 식에 의한 계산과 그림 42의 광자에너지(hu)에 대한 $(\alpha hu)^2$ 의 Tauc plot 미아에서 외삽법(Extrapolation method)을 통하여 도출된 값이 각각 1.471eV, 1.439eV, 1.455eV, 1.463eV, 1.474eV, 1.455eV 및 1.458eV로 유사한 경향성을 보임을 알 수 있다.

여기에서 α 는 레이저 어닐링을 적용한 CdTe 박막의 흡수계수, h는 플랑크 상수(4.135667×10^{-15} eVs), u는 입사되는 광자의 주파수, c는 광속(3×10^8 m/sec), λ 는 흡수시점(1/e)의 파장(nm)이다.

광 밴드갭 에너지는 레이저 스캐닝 속도 667mm/sec에서 급격히 감소하였고 167mm/sec에서 최대값으로 증가하였다. 그림 39를 보면 격자상수에 반비례 하는 모습을 보이고 있다. 667mm/sec로 어닐링을 실시하였을 때 급격한 광밴드갭 에너지 감소는 C(111)의 결정성장(Grain growth)에 기인한 CdTe 박막의 진성결함(결정립계와 전위밀도 등)에 기인한다.



Fig. 39 Band gap energy of CdTe thin films after laser annealing

한편 레이저 스캐닝 속도의 감소에 의한 광밴드갭 에너지의 증가는 CdTe 박막의 거대 결정립이 작은 결정립들로 분열되는 것에 기인한 재료의 변형에 의한 것이고, 즉 CdTe 박막의 결정성이 열화(재결정)되는 것을 의미한다. 그림 35부터 38까지의 거동과 정확히 일치한다. 이 결과는 광밴드갭 에너지는 결정성 및 진성 결함 모두의 결과에 의한 것이라는 선행 연구의 결과의 일치됨을 보이며, 레이저 어닐링 후 광흡수 경계를 이동시키게 된다^[106,112].

Ramana 등은 결정립의 크기 증가는 더욱 적은 결정립계(Grain boundary)와 결함(Imperfection)을 가진 거대 입자들이 더욱 적은 자유 캐리어 농도 및 더욱 낮은 전위장벽을 갖기 때문에 광밴드갭 에너지의 감소를 야기한다^[107]. 이는 적은 입자와 큰입자의 경계와 결함에 의하여 발생된다는 것을 알 수 있다. 광밴드갭 에너지의 감소는 더 큰 파장의 빛을 보다 효율적으로 확보할 수 있음을 의미하는 것이다.



Fig. 40 $(\alpha h\nu)^2$ of CdTe thin films after laser annealing

침투깊이(Penetration depth, Γ)는 특정 파장의 입사광이 입사시의 37% ($1/e$)로 감소하는 정도까지 CdTe 박막 표면으로부터 얼마나 깊이 흡수되지 아니하고 침투할 수 있는가를 나타내는 측정값이다. 모든 침투깊이는 그림 46에서 보여지듯 400~800nm 스펙트럼 전 영역에서 400nm 이하로써 이전 연구에서 $1\mu\text{m}(\alpha > 10^4 \text{cm}^{-1})$ 에 근접한 값이 보고된 것에 비해 CdTe 박막 표면에 보다 가까운 값이다. 침투깊이는 레이저 스캐닝 속도에 따라 크게 변화되지 않았다.



Fig. 41 Penetration depth of CdTe thin films after laser annealing

그림 44는 400~800nm의 가시광 스펙트럼 영역에서 평균 흡광도를 나타낸다. 증착직후 및 CdTe 박막의 평균 흡광도는 2.15로 나타났으며, 이는 가시광 영역 입사광의 99.0~99.5%가 흡수될 수 있다는 것을 의미한다. 667mm/sec의 레이저 스캐닝 속도에서 레이저 어닐링 된 CdTe 박막은 2.46으로 향상된 흡광도를 보였으며, 이는 가시광선 스펙트럼 영역에서 광자의 약 99.5~99.9%가 600nm 두께의 CdTe 박막에 의해 흡수 될 수 있다는 것을 보여준다. 167mm/sec의 레이저 스캐닝 속도에서 레이저 어닐링한 CdTe 박막은 2.80의 최대 흡광도를 나타내었다. CdTe 박막의 흡광도는 레이저 어닐링 후 거대 결정립 및 소수의 결정립계에 의한 우수한 결정성으로 인해 넓은 범위 광자의 흡수가 가능하도록 밴드갭 에너지의 감소함에 따라 일반적으로 증가하는 것으로 알려져 있다^[87,112]. 한편 이러한 결과는 167mm/sec의 레이저 스캐닝 속도로 어닐링을 하였을 때 최대 광밴드갭 에너지 및 최소 격자상수를 나타내고, 최대 광흡수도를 보임으로써 선행 연구결과와는 상반되는 결과이다.



Fig. 42 Absorbance of CdTe thin films after laser annealing with a change of scanning velocity

이는 667mm/sec의 레이저 스캐닝 속도로 어닐링을 실시하였을 때 거대 결정립에 의한 표면 아래에서 유발되는 강한 산란에 의해 재흡수가 발생함에 따라 광흡수도가 증가하는 것이다^[112,121]. 반면에 작은 내부 표면적과 후방산란에 의한 손실감소로 인하여 거대 입자로만 구성된 박막에서는 오히려 높은 광흡수에 적합하지 않았다^[122]. 각각 35wt%의 거대(약 100nm, 산란) 및 65wt%의 소형(10~25nm, 투과) 입자들의 혼합 조건에서 높은 흡수에 적합하다고 알려졌다^[122,123].

따라서 167mm/sec 스캐닝 속도로 레이저 어닐링을 수행한 태양전지용 CdTe 박막의 경우에 재결정(Recrystallization)에 의한 소형 결정립과 결정성장(Grain growth)에 의한 거대 결정립이 이상적인 혼합비율에 근사하게 혼재되어 있는 것으로 판단된다.

Fig. 43 Absorption Coefficient “ α ” of CdTe thin films after laser annealing

C. 진공 및 가스 분위기 조성에 의한 레이저 어닐링

태양전지용 CdTe 박막의 특성을 향상하기 위하여 808nm 레이저 다이오드를 이용하여 대기상에서 광출력 및 레이저 스캐닝 속도의 변화에 의한 레이저 어닐링을 진행하였다.

광출력의 조절에 의한 레이저 어닐링을 통하여 박막의 표면 거칠기 감소와 결정립 크기의 증가가 관찰되었고, 높은 출력에서 광밴드갭 에너지가 감소하는 등의 결과를 통해 레이저 광출력에 의한 어닐링은 기존의 어닐링 공정의 온도조건과 유사한 결과를 나타내었다. 또한, 레이저 스캐닝 속도 변화에 의한 어닐링을 실시하여 결정립 및 박막 결함에 직접적으로 관여하고 있음을 확인하였다. 그러나 광출력 조정 및 레이저 스캐닝 속도의 변화에 의한 레이저 어닐링 후 모든 시료에서 전기적 특성이 측정되지 않았다.

대기상에서의 레이저 어닐링에 의한 부동태층(Passivation layer) 또는 박막내 산화 등을 조사하기 위하여 스퍼터링 방법으로 제작된 CdTe 박막을 레이저 어닐링 공정변수 중 레이저 광출력 및 레이저 스캐닝 속도는 고정하고, 가스 분위기(Ambient) 변화에 의한 레이저 어닐링을 실시하였을 때 CdTe 박막 특성에 미치는 영향을 알아보려고 한다.

박막의 표면 특성을 알아보기 위하여 이차 이온 질량 분석기(Secondary ion mass spectrometry, SIMS)를 이용하여 정량적 화학조성을 측정하여 분석하였고, 박막의 결정구조와 성장 등을 XRD 장비를 이용하여 분석하였다. 또한 UV-visible 스펙터럼 장비를 이용하여 박막의 광학적 특성과 Hall effect 측정을 통하여 박막의 비저항(Resistivity), 캐리어 농도(Carrier concentration) 등을 측정 및 분석하여 CdTe 박막의 전기적 특성을 알아보았다.

본 실험에서는 대면적 · 균일한 두께의 박막 증착이 가능하고, 두께 조절이 용이한 RF 마그네트론 스퍼터링 방법을 이용하여 $2 \times 2 \text{cm}^2$ 의 코닝 슬라이드 유리 기판에 CdTe 박막을 증착하였다. CdTe 타겟은 순도 99.999%(LTS Chemical Inc.)의 2-inch 직경 타겟을 사용하였다. 기판 표면의 유막 및 불순물 등을 제거 하여 박막을 증착하기 위해 증류수를 이용한 초음파 세척기로 세정하였고, 대기중에서 건조 하였다. Ar 가스 유량은 20sccm, 초기 진공

은 1.0×10^{-6} Torr, 타겟과 기판과의 거리는 50mm, RF 스퍼터링 파워는 35watt, 스퍼터링 공정시 진공 압력은 7.5×10^{-3} Torr로 고정을 하여 상온상태에서 3분간 초기 스퍼터링을 실시 후, 6분간 스퍼터링을 실시하여 600nm의 박막 두께로 증착하였다. 투명 아크릴(Thickness:20mm)을 이용하여 $50 \times 50 \times 50 \text{cm}^3$ 의 진공 데시케이터(Vacuum desiccator)를 제작하였고, 진공 펌프(AsianFirst Inc, VP-125-220)를 이용하여 41Torr의 초기 진공 상태에서 실험을 진행하였다.

또한 가스 분위기에 의한 어닐링 공정을 적용하기 위하여 불활성 가스(Inert gas)인 질소 가스(Nitrogen, N_2 , 순도 99.999%)와 수소 가스(Hydrogen, H_2 , 순도 99.999%)를 사용하였고, 가스 압력조정기를 이용하여 가스 분압을 조정하며 레이저 어닐링을 실시하였다. 실험에 사용된 진공펌프는 분당 1.175L/sec의 흡입 및 배기가 가능하였고, 2분 동안 공기를 배기시켰을 때 진공 데시케이터의 진공도는 41Torr를 나타내었다.

Table 5 Process parameters of the experimental conditions of vacuum and ambient gas purity

Vacuum desiccator volume	125L ($50 \times 50 \times 50 \text{ cm}^3$)
Vacuum pump supply voltage	1 Φ 220V
Vacuum pump suction	2.5 CFM
Vacuum pump max	150 microns
Initial pressure	41 Torr
Annealing ambient gas purity	N_2 gas (99.999%)
	H_2 gas (99.999%)
Total gas injection	40 psi

하지만 2분 이상의 시간으로 공기를 배기하였을 경우 누출(Leak)이 발생하여 실험을 41Torr로 고정하여 진행하였다. 선행 실험의 레이저 어닐링 분위기는 비진공 대기(Air)상태에서 박막의 어닐링을 수행하였고, 박막의 전기적 특성을 알아볼 수 있는 홀 효과를 측정하였을 때 높은 저항값으로 비저항 및 이동도가 측정 되지 않았다. 이는 CdTe 박막의 표면이 레이저 어닐링 진행 중 박막의 표면에서 대기중의 산소와 반응하여 산화막이 형성되었다고 보여진다. 이에 진공 분위기에서 레이저 어닐링을 수행하여 산소와 CdTe 박막과의 반응을 차단하고자 하였다.

데시케이터를 이용한 진공 어닐링 공정은 밀폐된 데시케이터 안에서 일정 압력의 수준까지 대기를 배기시킨 상태로 어닐링을 진행하는 방법이다. 일반적으로 비진공 상태에서 어닐링을 실시할 경우 대기중에 존재하는 산소로 인해 박막에 산화막이 형성되고, 산화막으로 인해 박막 표면에 절연막이 형성될 수 있으며, 진공상태에서의 어닐링은 박막의 산화 방지와 불순물 오염의 최소화와 재료의 변형이 적다고 보고되고 있다.

808nm의 파이버 커플러 레이저 시스템은 진공 데시케이터 안에 설치를 하고 상온상태에서 레이저 스팟 직경 500 μ m, CdTe 기판과의 거리는 90mm로 고정하고, 갈바노 스캐닝 시스템을 통해 2 \times 2cm²의 기판을 500회의 스캐닝 횟수로 고정하였으며, 선행실험을 통해 도출된 최적의 레이저 광출력(Laser optical power) 0.91W와 레이저 스캐닝 속도(Laser scanning velocity) 667mm/sec로 고정을 하여 어닐링을 실시하였다.

CdTe 박막은 상온에서 증착하였을 경우 첨가연광(Zinc-blende, cubic, C) 및 우르쯔광(Wurtzite, hexagonal, H) 상들의 혼합 다결정으로 보고되고 있다. 그림 44의 (a)와 (b)에서 살펴볼 수 있듯 비진공 대기 상태와 진공상태, 가스 분위기에 의한 레이저 어닐링 실험에서 사용된 모든 CdTe 시료의 XRD 패턴에서 CdTe 기반의 주요 회절피크인 C(111), H(110)과 C(311)의 피크가 관찰되었다. 이는 스퍼터링 방법으로 사용하여 증착된 박막에서 보여지는 입방정계 및 육방정계의 혼합 다결정 구조를 가지고 있는 것으로 확인된다. 증착직후의 CdTe 박막에서 발견되는 C(200)의 $2\theta = 25.09^\circ$ 와 H(103)의 $2\theta = 42.55^\circ$ XRD 회절 피크는 진공상태 또는 가스 분위기에서 레이저 어닐링을

수행한 모든 시료에서 해당 피크가 관찰되지 않았다. 이를 통해 선행 실험에서 CdTe 주용회절 피크 방향으로 결정이 성장함을 확인할 수 있고 보다 우수한 결정성을 확보할 수 있을 것으로 판단된다.

(a)



(b)

Fig. 44 XRD analysis of CdTe thin films after laser annealing with (a) different ambients and (b) a function of $N_2/(N_2+H_2)$ gas mixing ratio

그림 44과 그림 45은 기존 실험을 통하여 확인되었던 대기상태와 진공상태 및 가스 분위기에서 레이저 어닐링을 진행한 CdTe 박막의 주요 회절피크인 C(111)의 FWHM(Full width at half maximum) 및 결정립 크기(Grain size)를 나타낸다. 진공 및 가스 분위기속에서 레이저 어닐링을 실시한 각각의 CdTe 박막 결정립 크기는 C(111) 피크의 FWHM을 이용한 드바위 쉬어러 법칙을 사용하여 계산하였다^[90~92]. 레이저 어닐링을 비진공 대기 상태, 진공 상태, 질소가스 및 수소가스 분위기 속에서 진행하였을 경우 56.65nm, 39.17nm, 28.73nm 및 25.36nm로 성장하였다. 또한, 질소 및 수소 혼합가스(N_2/N_2+H_2) 분위기 조건에서 레이저 어닐링을 진행한 박막의 결정립 크기는 질소가스 40% 비율에서 30.79nm로 성장하였고 20% 비율에서 21.55nm로 결정성이 저하되었다. 선행연구를 통하여 증착직후 CdTe 박막의 결정립 크기인 27.28nm보다 비진공 대기상태 및 진공상태, 질소가스 40%의 조건하에서 레이저 어닐링을 진행하였을 때 결정성은 향상되었다. 그러나 가스 분위기 조건인 질소 및 수소 혼합가스(N_2/N_2+H_2) 분위기 조건 100% 및 20%의 비율에서 레이저 어닐링을 진행하였을 경우 비진공의 대기상태에서보다 낮은 결정립 크기로 결정성이 저하되었다. 또한 진공상태에서 레이저 어닐링을 진행하였을 경우 비진공 대기상태에서 레이저 어닐링 공정 진행 경우보다 결정립 크기가 낮은 결과 값을 보여주었다.

Fig. 45 FWHM and grain size of CdTe thin film after annealing with different ambients



Fig. 46 FWHM and grain size of CdTe thin films after laser annealing as a function of $N_2/(N_2+H_2)$ gas mixing ratio

그림 47과 그림 48은 비진공의 대기상태, 진공상태, 질소 가스와 수소 가스로 분위기를 조성하여 레이저 어닐링을 실시한 CdTe 박막의 가시광선 스펙트럼 영역에서 측정된 광투과율을 나타낸다. 증착직후 및 대기상태, 진공상태, 가스 분위기상에서 진행된 어닐링 후 CdTe 박막은 어닐링시 분위기와는 관계없이 400~800nm의 스펙트럼 파장 범위에서 '0' 값으로 수렴하기 때문에 가시광선 스펙트럼 영역에 걸쳐 강한 흡수를 보이고 있음을 확인 할 수 있다. 본 실험의 모든 CdTe 박막들은 약 800nm의 범위에서 광투과율이 급격하게 증가하는 모습을 보였다. 이는 각각의 분위기 변화에 따른 레이저 어닐링을 실시한 모든 CdTe 박막이 1.4~1.5eV의 광밴드갭 에너지를 가지고 있다는 것을 의미한다. 동일한 두께를 가지는 태양전지용 CdTe 박막에 비진공 상태, 진공상태, 질소 가스와 수소 가스 분압비율 100% 분위기의 레이저 어닐링을 실시한 CdTe 박막의 광밴드갭 에너지는 $E_g=hc/\lambda$ 의 계산에 의해 1.439eV, 1.467eV, 1.504eV 및 1.504eV의 값을 가지는 것으로도 확인할 수 있다. 여기서 h는 플랑크 상수(Planck constant, 4.135667×10^{-15} eVs)이며, c는 광속(3×10^8 m/sec), λ 는 흡수시점의 파장(1/e=37%)이다.

또한 질소 및 수소 혼합가스(N_2/N_2+H_2) 분위기 조건에 따른 어닐링을 실시하였을 경우 광밴드갭 에너지 역시 1.4eV~1.5eV에 모두 포함되어 있음을 확인하였으나, 비진공 상태에서 실시하였던 선행실험의 밴드갭 에너지보다 높았다.



Fig. 47 Optical transmittance of CdTe thin films after laser annealing with different ambients

Fig. 48 Optical transmittance of CdTe thin films after laser annealing as a function of $N_2/(N_2+H_2)$ gas mixing ratio



Fig. 49 $(\alpha h\nu)^2$ of CdTe thin films after laser annealing with different ambients



Fig. 50 $(\alpha h\nu)^2$ of CdTe thin films after laser annealing as a function of $N_2/(N_2+H_2)$ gas mixing ratio

그림 54와 그림 55는 400~800nm의 가시광 스펙트럼 영역에서 CdTe 박막의 평균 흡광도를 나타낸다. 선행 연구에서 확인하였던 증착직후 및 대기 상태에서의 레이저 어닐링을 진행한 CdTe 박막의 경우에 평균 흡광도는 약 2.15 및 2.46이었으며, 진공상태에서 레이저 어닐링을 수행한 CdTe 박막은 2.52로 최대값을 보였다. 이는 증착직후 99.0~99.5%의 입사광이 흡수되었던 것이 대기상태 또는 진공상태에서 레이저 어닐링을 수행하면 99.5~99.9%의 입사광을 흡수할 수 있게 됨을 의미한다.

또한 질소 및 수소 혼합가스(N_2/N_2+H_2) 분위기 조건에 의한 어닐링을 진행하였을 때 질소 가스 20%에서 2.10의 최대값을 보였으며, 0%와 100%에서는 1.84 및 1.67을 나타내었다. 이를 통하여 단일 가스 분위기에 의한 레이저 어닐링보다 질소 가스 20% 상황에서 레이저 어닐링을 실시할 경우 더욱 많은 광을 흡수할 수 있음을 알 수 있다.

하지만 선행실험에서 증착직후의 평균 흡광도는 2.15였으며, 비진공 대기 상태에서 레이저 어닐링을 수행한 박막의 평균 흡광도는 2.46으로 확보되었다. 이는 가스 분위기 조성에 따른 어닐링을 실시하였을 경우 선행실험을 통하여 확보하였던 최대 흡광도에는 미치지 못하는 결과를 가져왔다.

Fig. 51 Absorbance of CdTe thin films after laser annealing with different ambients

이는 비진공 대기상태에서 어닐링을 실시한 CdTe 박막의 결정립 크기보다 가스 분위기 하에서 레이저 어닐링을 실시한 CdTe 박막의 경우 결정립 크기가 저하되었고, 결정립 크기 저하 및 결정립계 증가에 따른 광밴드갭 에너지의 증가를 야기한 것으로 판단된다.

가스 분위기로 조성된 진공 데시케이터 내에서 레이저 어닐링이 된 박막의 경우 선행실험을 통하여 확보된 결정립 크기보다 작다는 것은 어닐링을 위한 분위기 조성용 가스의 특성에 기인하는 것으로 질소 가스는 불순물 층을 형성하여 전하 농도를 감소시키는 특성이 존재하며^[123] 수소 가스의 경우 결정 구조의 성장과 결정립 경계에서 응력(Stress)을 감소시킨다고 보고되고 있다^[124]. 이로 인하여 레이저 어닐링 후에도 거대 결정성장이 되지 못하고 작은 결정들이 성장하여 결정성이 저하되었음을 알 수 있다.



Fig. 52 Absorbance of CdTe thin films after laser annealing as a function of $N_2/(N_2+H_2)$ gas mixing ratio

비진공 대기상태에서 레이저 어닐링을 수행한 CdTe 박막의 격자상수는 최대값을 나타내었으며, 질소 가스 분위기에서 레이저 어닐링을 실시한 박막에서 가장 낮은 격자상수 값을 나타내었다. 이러한 낮은 격자상수는 CdTe 박막의 결정립 성장에 좋지 않은 영향을 주어 박막 특성이 저하되는 요인으로 작용하였다.

레이저 어닐링법을 적용한 태양전지용 CdTe 박막 특성의 화학조성분석을 위하여 비진공 대기 상태 및 진공상태, 가스 분위기에서 레이저 어닐링을 실시한 모든 시료의 박막 표면 및 깊이에 따른 화학적 원소 정량 분석을 실시하였다.

각각의 분위기 조성에 따른 레이저 어닐링을 실시하였을 경우 박막 표면과 내부에 질소와 수소, 산소가 미량 분포되어 있으며 CdTe 박막의 주성분인 Cd와 Te가 다수 검출되었다. 박막 표면에 존재하고 있는 질소는 어닐링 분위기 조건에 따라 대기 또는 질소 분위기 내의 질소가스와 박막 표면의 반응으로 인해 발견된 것으로 보이며, 질소 가스의 특성으로 인하여 반응생성물로 인한 CdTe 박막의 높은 저항값이 나타난 것으로 사료된다^[123]. 박막 표면의 산화와 표면 및 내부의 불순물은 증착된 물질과 기판간 계면 또는 결정립의 크기와 결정립 성장조건에 좋지 않은 영향을 준다.

비진공 대기상태, 질소 분위기 속에서 레이저 어닐링을 실시하였을 경우 박막 표면 및 내부까지 Cd와 Te의 조성비가 약 1:1 정도의 강도로 나타나고 있으나, 진공상태, 질소 가스 분압비율 20%, 수소 가스 분위기에서 어닐링을 실시한 경우 내부로 들어갈수록 Cd의 농도가 강해졌음을 알 수 있다.

Fig. 53 Lattice constant, strain and dislocation density of the CdTe thin films after laser annealing with different ambients



Fig. 54 Lattice constant, strain and dislocation density of CdTe thin films after laser annealing as a function of $N_2/(N_2+H_2)$ gas mixing ratio



(a)



(b)

Fig. 55 SIMS depth profile of laser-annealed CdTe thin films:

(a) Air (b) vacuum, (c) 20%, (d) 100%,
and (e) 0% of $N_2/(N_2+H_2)$ gas mixing ratio



(c)



(d)

Fig. 55 (Continue) SIMS depth profile of laser-annealed CdTe thin films:(a) Air (b) vacuum, (c) 20%, (d) 100%, and (e) 0% of $N_2/(N_2+H_2)$ gas mixing ratio

— —

(e)

Fig. 55 (Continue) SIMS depth profile of laser-annealed CdTe thin films:(a) Air (b) vacuum, (c) 20%, (d) 100%, and (e) 0% of $N_2/(N_2+H_2)$ gas mixing ratio

CdTe 박막의 전기적 특성평가를 위한 홀 효과 측정에서 비진공 대기상태의 레이저 어닐링을 진행한 선행 실험에서는 높은 저항값으로 인해 측정이 되지 않은 것에 비하여 그림 56에서 나타낸 것과 같이 진공상태와 질소 가스의 분압비율에 의한 레이저 어닐링을 수행한 시료의 경우에 $5.435 \times 10^6 \Omega\text{-cm}$ 에서 $1.785 \times 10^6 \Omega\text{-cm}$ 로 비저항(Resistivity)이 감소하였다. 그러나 질소 가스의 비율이 0~40%의 분위기 조건에서 레이저 어닐링을 진행한 시료에서는 높은 저항값으로 인하여 측정이 불가하였다. 비저항의 변화는 가스 분위기에 따른 어닐링을 실시하였을 때 결정립이 성장하여 결함을 감소시키고, 박막 내에 존재하는 결함 역시 감소된 결과로 판단된다.

이동도는 전자와 정공의 이동을 담당하는 중요한 척도이다. 태양전지 재료에 있어서도 이동도는 결정 내에서 캐리어가 움직이기 쉬운 정도를 나타낸다. 박막 내에서 전자, 정공의 이동에 방해를 주는 인자는 불순물 농도, 격자 결함 등의 물질을 구성하고 있는 요소들에 의해서 결정된다.



Fig. 56 Resistivity and carrier mobility CdTe thin films after laser annealing as a function of $N_2/(N_2+H_2)$ gas mixing ratio

V. 결론

본 논문은 이종접합 박막 태양전지 적용을 위하여 CdTe 재료를 대면적 증착하기 위하여 RF 마그네트론 스퍼터링(RF-magnetron sputtering) 방법을 사용하여 CdTe 박막을 증착하고, 후처리 기술로서 유리 기판에 증착된 CdTe 박막에 808nm 레이저 다이오드를 이용한 어닐링 기술을 적용하여 CdTe 박막의 효율을 개선하고자 하였다.

레이저 어닐링을 통한 CdTe 박막 태양전지의 광학적, 결정학적 특성에 미치는 영향에 대한 메커니즘을 규명하기 위해 다음과 같이 연구를 수행하여, 기존의 CdTe 박막 태양전지에서 광흡수층으로 사용되어지는 CdTe 박막에 대한 선택적이고 효과적인 레이저 어닐링 공정조건 확보 및 최적의 광학적, 결정학적 특성을 확보할 수 있는 최적의 레이저 어닐링 공정 데이터를 확보하였으며, 본 연구를 통하여 다음과 같은 최종적인 결론을 얻을 수 있었다.

1. RF 마그네트론 스퍼터링 방법으로 증착된 CdTe 박막을 808nm의 다이오드 레이저를 이용하여 다양한 출력 조정을 통해 어닐링을 실시하였다. CdTe 박막을 레이저 어닐링을 실시하였을 때 결정립은 C(111), H(110) 및 C(311)에 따라 성장하였고, 레이저 어닐링 후 박막에 대한 표면 거칠기의 감소와 입자 크기의 증가가 명확히 관찰되었다. CdTe 박막의 증착직후 27.28nm의 평균 입자 크기가 0.91W의 레이저 출력에서 59.66nm의 최대값으로 나타났다. 또한 광밴드갭 에너지가 레이저의 높은 출력파워에서 감소하였다는 것은 레이저 출력 조정을 통해 어닐링을 실시하였을 경우 박막의 결정성에 직접적인 영향을 주는 전형적인 어닐링 공정의 온도 조건과 유사한 결과를 보이는 것을 알 수 있다. 0.80W와 1.00W의 출력에 의한 레이저 어닐링시 저하된 결정성을 나타내었으며, 박막 표면에서 발생하는 산란작용으로 가시광 스펙트럼 영역에서 광흡수가 잘되지 않았다. 0.91W의 출력으로 레이저 어닐링을 실시하였을 때 가시광선 스펙트럼 영역에서 99.5~99.9%의 광흡수도를 보였고, 이를 통하여 0.91W의 레이저 광출력에 의한 레이저 어닐링 방법은 태양전지용 CdTe 박막의 최적 출력 조건으로 선정하였다.

2. CdTe 박막의 레이저 어닐링 공정은 808nm의 다이오드 레이저를 이용하였고, 다양한 레이저 스캐닝 속도에 의하여 실시하였다. 레이저 어닐링을 실시한 CdTe 박막은 C(111), H(110), C(311) 면을 따라 성장하였으며, 증착직후 27.28nm의 결정립 크기에서 667mm/sec의 속도로 레이저 어닐링을 실시하였을 때 59.66nm로 최대 결정립 크기를 나타내었다. 결정립 크기의 감소와 표면 거칠기의 증가는 대체로 333mm/sec의 느린 레이저 스캐닝 속도에서 관찰되었다. CdTe 박막의 격자 상수는 667 mm/sec에서 최대값에 도달 한 후 감소하였고, 이는 일부 대형 입자들의 붕괴에 의한 원인으로 사료된다. 광투과율과 광밴드갭 에너지는 667mm/sec의 레이저 스캐닝 속도에서 급격히 감소하였고, 167mm/sec의 속도에서 최대값으로 증가하였으며, 격자상수에는 반비례 하였다. CdTe 박막을 167mm/sec의 레이저 스캐닝 속도로 어닐링을 실시하였을 때 가시광선 스펙트럼 영역에서 2.80의 향상된 흡수를 나타내었다. CdTe 박막을 167 mm/sec의 속도로 레이저 어닐링을 실시한 시료에서 작은 입자와 큰 입자의 재결정에 의한 적절한 혼합비를 확보하여, 최대 광흡수도를 확보하였다. 808 nm의 다이오드 레이저를 이용하여 레이저 스캐닝 속도의 조정에 의한 어닐링을 실시할 경우 결정립 및 박막 결함에 직접적으로 관여함을 확인하였다.
3. 증착된 CdTe 박막을 대기 중에서 레이저 어닐링을 진행하였을 경우 CdTe 박막 표면에서 발생할 수 있는 산화현상 등을 방지하기 위하여 진공 데시케이터를 제작하였고 진공펌프를 이용하여 진공상태를 유지한 후, 불활성 가스인 질소 gas와 수소 gas를 이용하여 어닐링 분위기를 조성하였다. 대기상태 레이저 어닐링을 실시한 선행실험에서 전기적 특성을 파악하기 위해 홀 효과를 측정하였으나, 높은 저항값으로 인하여 측정이 불가하였다. 진공 분위기의 어닐링을 진행하였을 때 5.435×10^6 Ω -cm의 비저항과 2.77×10^3 $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 의 이동도가 측정되었고, 질소 가스 분위기의 어닐링을 진행하였을 때 질소 가스 비율 80%에서 1.785×10^6 Ω -cm의 비저항과 146 $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 의 이동도가 측정되었다. 이

는 대기 중에서 어닐링을 진행하였을 때보다 진공상태에서 레이저 어닐링을 진행하였을 때 박막 표면에 발생될 수 있는 저항상 표면이 억제되었음을 알 수 있다. 그러나 질소 가스의 분압 증가에 의한 레이저 어닐링시 박막 표면에 저항성 표면이 형성되었으며, 이로 인해 높은 비저항이 나타났다. SIMS 분석을 통하여 박막 표면 및 내부에서 질소성분이 분포하고 있음을 확인하였다.

본 연구를 통해서 808nm 레이저 다이오드를 이용한 CdTe 박막의 어닐링 공정으로 레이저 출력 0.91W와 레이저 스캐닝 속도 667mm/sec에서 우수한 박막 특성을 보였음을 확인하였다. 또한 진공 또는 가스 분위기에 의해 CdTe 박막 특성을 개선할 수 있었다.

현재 사용되어지고 있는 로열처리 및 급속열처리 방법에 비하여 레이저 어닐링 방법을 적용한 태양전지용 CdTe 박막의 특성은 정밀한 광학계 구성에 의한 레이저 어닐링 장치를 개발하여 어닐링을 실시할 경우 매우 빠른 어닐링 시간과 어닐링을 하고자 하는 박막 내부와 표면에 선택적이고 균일한 어닐링을 적용할 수 있을 것으로 생각되며, 기존의 어닐링 방법보다 효과적인 어닐링을 통한 태양전지용 CdTe 박막 특성을 향상 시킬 수 있을 것으로 생각한다. 고효율의 CdTe 박막 태양전지 소자 제작을 위해서는 반드시 선택적이고 균일하며 효과적인 레이저 어닐링 공정조건의 개발이 필요하며 본 연구를 통하여 다이오드 레이저를 이용한 어닐링 공정이 태양전지용 CdTe 박막의 특성을 향상 시킬 수 있는 공정으로 사용될 수 있음을 확인하였고, 최적의 공정 조건을 실험적으로 도출하였다.

본 논문은 향후 대면적 다층구조를 가진 태양전지용 CdTe 박막 제작에 있어 박막 특성 향상과 어닐링 공정시간의 단축을 위한 다이오드 레이저 어닐링 장치개발을 통해 태양전지용 CdTe 박막의 특성 개선과, 다이오드 레이저 어닐링 장치의 최적 공정방법을 개발하는데 기여할 것으로 판단된다.

참 고 문 헌

- [1] 유권종, 박경은, "미래의 에너지, 태양광발전 기술의 현황과 전망", 기계저널, 제 43권, 제 10호, pp. 41~47. 2003
- [2] 윤순진, "에너지와 환경정의-원자력 중심 전력체제의 환경불평등을 중심으로", ECO 2004년 하반기 7호, pp. 78~114, 2004
- [3] 동종인, "기후변화시대에 대비한 환경 에너지 및 온실가스 저감기술", 대한환경공학회지·특집, pp. 1203~1206. 2008
- [4] 김제하, 주무정, 정옥덕, 박래만, 성희경, "박막형 태양전지 기술 및 산업 동향", 전자통신동향분석, 제23권, 제6호, pp. 2~11, 2008년 12월
- [5] 김제하, "화합물반도체 박막태양광발전 기술과 산업동향", IT SOC Maganize, pp. 30~36, 2009년 11월
- [6] 안병태, "CdTe 박막태양전지 기술동향", 한국태양에너지학회지, 제4권, 제3호, pp. 33~39, 2005년 8월
- [7] 윤재호, "화합물 박막 태양전지". 물리학과 첨단기술, pp. 20~24, 2008년 7/8월
- [8] 윤재호, 안병태, 윤경훈, "화합물 박막 태양전지 기술동향", 전기전자재료, 제19권, 제7호, pp. 29~38, 2006
- [9] Brian E. McCandless and James R. Sites, "Cadmium Telluride Solar Cells", Handbook of Photovoltaic Science and Engineering, pp.617~662, 2003
- [10] 김동환, 윤세왕, "박막형 CdTe 태양전지", 전기전자재료, 제11권, 제8호, pp. 60~64, 1998
- [11] Youn-Ok Choi, Nam-hoon Kim, Ju-sun Park, Woo-sun Lee, "Influences of thickness-uniformity and optical properties of sputtered CdTe thin film for large-area II-VI semiconductor heterostructured solar cell", Materials Science and Engineering B, Vol. 171, pp, 73~78, 2010
- [12] 김동민, 노재상, 이기용, "다결정 실리콘 박막 위에 P이온 샤워 도핑

- 후 열처리 방법에 따르는 도펀트 활성화 및 결함 회복에 관한 효과”,
Journal of the Korean Electrochemical Society, Vol. 8, No. 1, pp.
24~31, 2005
- [13] P. Fernández, J. Solisa, J. Piqueras, “PULSED LASER ANNEALING
OF CdTe SINGLE CRYSTALS”, Journal of Optoelectronics and
Advanced Materials Vol. 2, No. 3, September 2000, p. 235 – 240
- [14] F. Roozeboom, Advances in Rapid Thermal and Integrated
Processing, ed. Academic Publishers, Dordrecht, 1996
- [15] P. Singer, "Rapid Thermal process: A progress Report",
Semiconductor International, pp. 64~69, May 1993
- [16] L. Peters, "The Hottest Topic in RTP," Semiconductor International,
pp. 56~62, August 1991
- [17] Katsamas, A. I., Haidemenopoulos, G. N., "Laserbeam carburizing
of low-alloy steels", Surface and Coatings Technology, Vol. 139,
pp. 183~191, 2001
- [18] Eboo, G. M, and Lindemanis, A. E., "Advance in Laser Cladding
Technology", LIA conf., Los Angeles, 1985
- [19] I. E. Ross and D. W. Hughes, "Advance In Laser Welding of
Automotive Parts" Proc. of 25th ISATA, pp. 155~165, 1992
- [20] P. B aeri, E. Rimini, “Laser annealing of silicon”, Materials
Chemistry and Physics 46, pp. 169~177, 1996
- [21] Y. Hatanaka, M. Niraula, Y. Aoki, T. Aoki, Y. Nakanishi, “Surface
processing of CdTe compound semiconductor by excimer laser
doping”, Applied Surface Science 142, pp. 227~232, 1999
- [22] Becquerel, A. E., Comt., R al., Acad., Sci., Vol. 9, pp 561, 1839
- [23] M. A. Muntasser, M. F. Bara, H. A, Qardri, R. EL-Trarabelsi, and I.
F. La azebi, "Photovoltaic marketing in developing countries",
Applied Energy, Vol. 65, Iss. 1-4, pp. 67~72, April 2000
- [24] D. M. Chapin, C. S. Fuller, and G. L. Pearson, J. Appl. Phys. 25,

676, 1954

- [25] 윤재호, 안병태, 김동환, "CdTe 박막 태양전지의 기술동향". 세라미스트 제 8권 제 5호, 47~52. 2005.
- [26] 이재형, "태양전지 개발 동향 및 향후 전망". 한국정밀공학학회지 제 25권 10호. pp 7~22. 2008
- [27] X. Wu, et al., "16.5% Efficient CdS/CdTe Polycrystalline Thin Film Solar Cell.", Proc. 17 th European Photovoltaic Solar Energy Conf. pp. 9005~1000, 2001
- [28] L. A. Kosyachenko, E. V. Grushko, X. Mathew, "Quantitative assessment of optical losses in thin-film CdS/CdTe solar cells ", Solar Energy Materials & Solar Cells 96, pp. 231~237, 2012
- [29] Kevin D. Dobson, Iris Visoly-Fisher, Gary Hodes, David Cahen, "Stability of CdTe/CdS thin-film solar cells", Solar Energy Materials & Solar Cells 62, pp. 295~325, 2000
- [30] M. Oring, "The Materials Science of Thin films", Academic press, pp. 147~194, 1992
- [31] Staebler, D. L. and Wronski, C. R., "Reversible conductivity changes in discharge-produced amorphous Si,", Appl. Phys. Lett., Vol. 31, Issue 4, pp. 292~294, 1997
- [32] A. Poruba, A. Fejfar, Z. Reme, J. pringer, M. Vanek, J. Koka, J. Meier, P. Torres, and A. Shah, "Optical absorption and light scattering in microcrystalline silicon thin films and solar cells", Journal of Applied Physics, Vol. 88, No. 1, pp. 148~160, 2000
- [33] H. J. Moller (Ed.), Semiconductors for Solar Cells, Artech House, Inc., Boston, 1993
- [34] Y. Hagiwara, T. Nakada, and A. Kunioka, Technical Digest of the 11 th Int. PV Sci. and Eng. Conf., Sapporo, pp 83, 1999
- [35] C. Ferekides, J. Britt, Y. Ma, L. Kilin, Proc. 23nd, IEEE

- Photovoltaic Specialist Conf. pp. 389, 1993
- [36] X. Wu, T. Armoto, S. Kumazawa, H. Higuchi, T. Arita et al., Jpn, J. Appl. Phys., 10, pp. 6304, 1997
- [37] A. L. Fahrenbruch and R. H. Bube, "Fundamentals of Solar Cells", Academic Press, New York, London, 1983
- [38] Green Ma, Accuracy of Analytical Expressions for Solar Cell Fill Factor, Solar Cell, 7, pp. 337~340, 1982
- [39] Lindholm FA, Fossum JG, Burgess EL, Application of the superposition principle to solar-cell analysis, IEEE Transactions on Electron Devices. 26, pp. 165~171, 1979
- [40] Green MA, Solar cell fill factors: General graph and empirical expressions, Solid-State Electronics, 24, pp. 788~789, 1981
- [41] Robbins, M., Philips, J. C. and Lambrecht, V. G., J. Phys. Chem. Solids, 34, pp. 1205, 1973
- [42] Tuttle, J. R., Ward, J. S., Duda, A., Berens, T. A., Contreras, M. A., Ramanathan, K. R., Tennant, A. L., Kance, J., Cole, E. D., Emery, K. and Noufi, R., Proc., 1996 Spring MRS Meeting. MRS, Pittsburgh. PA, 1996
- [43] Zweibel, K., Ullal, H. S., Mitchell, R. L., Keavney, C. J., Vernon, S. M. and Haven, V. E., Proc., "The DOE/SERI Polycrystalline Thin Film Subcontract Program," 20th IEEE Photovoltaic Specialists Conf., IEEE., New York., pp. 1469~1476, 1988
- [44] Mitchell, K., Eberspacher, C., Ermer, J., Pier, D., Keavney, C. J., Vernon, S. M. and Haven, V. E., "Single and Tandem Junction CuInSe_2 Cell and Module Technology," Proc., 20th IEEE Photovoltaic Specialists Conf., IEEE., New York., pp. 1384~1389, 1988
- [45] Noufi, R., In Proc. 14th NREL/SNL Photovoltaics Program Review

- Meeting, ed., Witt, C. E. and Al-Jassim, M., AIP., New York, in press, 1997
- [46] D. A. Cusano, *Solid-St. Electron.* 6, pp. 217, 1963
- [47] Piao Liu, Vijay P Singh¹, Carlos A Jarro and Suresh Rajaputra, "Cadmium sulfide nanowires for the window semiconductor layer in thin film CdS--CdTe solar cells", *Nanotechnology* 22, 145304, pp. 9, 2011
- [48] Basol B, *Int. J. Sol. Energy* 12, pp. 25~35, 1992
- [49] Capper P, Ed, *Properties of Narrow Gap Cadmium-Based Compounds*, INSPEC, London, pp. 472~481, 1994
- [50] K. W. Mitchell, A. L. Fahrenbruch, and R. H. Bube, *J. Appl. Phys.*, 48, pp. 829, 1977
- [51] 125. McCandless B, Hegedus S, *Conf. Rec. 22nd IEEE Photovoltaic Specialist Conf.*, pp. 967~972, 1991
- [52] Clemminck I et al., *Conf. Rec. 22nd IEEE Photovoltaic Specialist Conf.*, pp. 1114, 1991
- [53] Brown R, *U.S. Geological Survey Minerals Yearbook*, U.S.G.S., pp. 67.1~67.4, 2000
- [54] Fulop G et al., *Appl. Phys. Lett.* 40, pp. 327~328, 1982
- [55] C. V. Ramana, R. J. Smith, O. M. Hussain, *Phys. Status Solidi A* 199, R4, 2003
- [56] A. Mahadkar, A. Chauhan, M. Thakurdesai and D. Gaikwad, *AIP Conf. Proc.* 1004, pp. 305, 2008
- [57] D. Geethalakshmi, N. Muthukumarasamy, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 1, pp. 23, 2012
- [58] S. Neretina, N. V. Sochinskii and P. Mascher, *J. Electron. Mater.* 34, pp. 86, 2005
- [59] G. K. Williamson, R. E. Smallman, *Philos. Mag.* 1, pp. 34 1956

- [60] M. A. Taylor, H. Sinclair, Proc. Phys. Soc. 57, pp. 126, 1945
- [61] S. Canan, A. N. Tiwari, "High mobility transparent conducting oxides for thin film solar cell", Thin Solid Films, Vol. 518, pp. 1839~1849, 2010
- [62] McCandless B, Moulton L, Birkmire R, Prog. Photovolt. 5, pp. 249~260, 1997
- [63] A. Compaan, M. Shao and A. Fishwr, MRS proceeding spring, 1996
- [64] Y. Hatanaka, M. Niraula, A. Nakamura, T. Aoki, Applied Surface Science 175-76, pp. 462. 2001
- [65] M. Niraula, A. Nakamura, T. Aoki, H. Tatsuoka, Y. Hatanaka, Journal of Electronic Materials 30, pp. 911. 2001
- [66] M. Niraula, A. Nakamura, T. Aoki, Y. Tomita, Y. Hatanaka, Physica Status Solidi B 229, 1103. 2002
- [67] Y. I. Jang, K. Kim, P. P. Choi, J. K. Park, "Current Status and Future of CIGS Solar Cells Technology", Journal of Korean Powder Metallurgy Institute, Vol. 15, No. 3, pp. 173-181. 2008
- [68] N. Kohara, T. Negami, M. Nishitani, T. Wada, Jan. J. Appl. Phys., Vol. 34, L1141, 1995.
- [69] Goetzberger, A., Hebling, C. and Schock, H.-W., "hotovoltaic Materials, History, Status and Outlook,"Materials Science and Engineering, 40, 36, 2003
- [70] V. Ramanathan, L. A. Rassel, C. H. Liu, and P. V. Meyers, Solar Cell, 28, pp. 129, 1990
- [71] F. Roozeboom, Advances in Rapid Thermal and Integrated Processing, ed. Academic Publishers, Dordrecht, 1996
- [72] M. Hädrich, C. Kraft, C. Löffler, H. Metzner, U. Reislöhner, W. Witthuhn, "Pathways to thin absorbers in CdTe solar cells", Thin

Solid Films 517, pp. 2282~2285, 2009

- [73] T. M. Razykov, G. Contreras–Puente, G. C. Chornokur, M. Dybjec, Yu. Emirov, B. Ergashev, C. S. Ferekides, A. Hubbimov, B. Ikramov, K. M. Kouchkarov, X. Mathew, D. Morel, S. Ostapenko, E. Sanchez–Meza, E. Stefanakos, H. M. Upadhyaya, O. Vigil–Galan, Yu. V. Vorobiev, Structural, photoluminescent and electrical properties of CdTe films with different compositions fabricated by CMBD, *Solar Energy*, 83, pp. 90~93, 2009
- [74] D. Sands, J. E. Nicholls, J. H. C. Hogg, S. Chalk, F. X. Wagner, W. E. Hagston, M. O’Neill, B. Lunn, D. E. Ashenford, "Pulsed laser annealing of CdTe/CdMnTe superlattices" *Journal of Crystal Growth* 184/185, pp. 114~118, 1998
- [75] M. G. Kang, K. H. Cho, S. M. Oh, Y. H. Do, C. Y. Kang, S. Kim, S. J. Yoon, *Curr. Appl. Phys.* 11,S66, 2011
- [76] L. Schade, S. Franzka, S. Hardt, H. Wiggers, N. Hartmann, "Sintering of Thin Titanium Dioxide Nanoparticle Films via Photothermal Processing with Ultraviolet Continuous–Wave Lasers" *Appl. Surf. Sci.*, (2013) doi:10.1016/j.apsusc.2012.11.077.
- [77] A. Belmodo and M. Dastagna, "Wear–Resistant Coatings by Laser processing", *FIAT Research Center*, pp.32~45, 1979
- [78] Z. Said–Bacar, Y. Leroy, F. Antoni, A. Slaoui, E. Fogarassy, *Appl. Surf. Sci.* 257, pp. 5127, 2011
- [79] S. G. Ryu, I. Gruber, C. P. Grigoropoulos, D. Poulikakos, S. J. Moon, *Thin Solid Films* 520, pp. 6724, 2012
- [80] N. H. Kim, J. S. Park, W. S. Lee, "Effective Ag Doping by He–Ne Laser Exposure to Improve the Electrical and the Optical Properties of CdTe Thin Films for Heterostructured Thin Film Solar Cells", *Journal of the Korean Physical Society*, Vol. 59, No. 3, September,

- pp. 2286~2290, 2011
- [81] N. H. Kim, K. D. Myung, G. B. Cho, W. S. Lee, "Laser-induced Doping of Aluminum into a Cadmium Telluride Thin Film : Electrical and Optical Properties" Journal of the Korean Physical Society, Vol. 60, No. 3, February, pp. 425~429, 2012
- [82] G. K. Bhaumik, A. K. Nath, S. Basu, "Laser annealing of zinc oxide thin film deposited by spray-CVD" Materials Science and Engineering B52, pp. 25~31, 1998
- [83] M.E. Fitzpatrick¹, A.T. Fry, P. Holdway, F.A. Kandil², J. Shackleton and L. Suominen, "Determination of Residual Stresses by X-ray Diffraction - Issue 2", Measurement Good Practice Guide No. 52, 2005
- [84] W. Tang, Z. Chen, S. He, H. Zhang, "Novel Applications of Pules Laser Annealing In Micro Structures By Boundary Control", Procedia Chemistry, 1, pp. 786~791, 2009
- [85] A. J. Al-Douri, F. Y. Al-Shakily, A. A. Alnajjar, M. F. A. Alias, "Optical Properties of Al- and Sb-Doped CdTe Thin Films", Advances in Condensed Matter Physics, pp. 910~967, 2011
- [86] Kim, S. T., Yang, D. S., Park, H. W., "Technology in semiconductor industry and technology trend of photoresist," Polymer Science and Technology, Vol. 16, No. 1, pp. 4~19, 2005
- [87] K. M. Garadkar, S. J. Pawar, P. P. Hankare, A. A. Patil, "Effect of annealing on chemically deposited polycrystalline CdTe thin films" Journal of Alloys and Compounds, 491, pp. 77~80, 2010
- [88] N. H. Al-Hardan, K. T. A. Saleem A. Hussain, "The Effect of Annealing Time on The Structural and Electrical Properties of CdTe Thin Films " J. Al-Qadisiyah Pure Sci. 15, Issue 4, pp. 1~11, 2010
- [89] J. C. Osuwa and N. I. Chigbo, Chalcogenide Lett. 9, pp. 501, 2009

- [90] X. Li, T. A. Gessert, R. J. Matson, J. F. Hall, T. J. Coutts, J. Vac. Sci. Technol. A 12, pp. 1608, 1994
- [91] B. D. Cullity, Elements of X-Ray Diffraction, 3rdEd. (Addison-Wesley, Reading, Mass., London, 1967)
- [92] G. Gordillo, J. M. Flórez, L. C. Hernández, "Preparation and characterization of CdTe thin films", Solar Energy Materials and Solar Cells 37, pp. 273~281, 1995
- [93] J. H. Lee, H. Y. Lee, Y. K. Park, S. H. Shin, K. J. Park, Jpn. J. Appl. Phys. 37, pp. 3357, 1998
- [94] A. Romeo, D. L. Bätzner, H. Zogg, A. N. Tiwari, "Recrystallization in CdTe/CdS", Thin Solid Films 361-362, pp. 420~425, 2000
- [95] S. R. Aid, S. Matsumoto, G. Fuse, S. Sakuragi, Phys. Status Solidi A 208, pp. 2772, 2011
- [96] R. O. Bell, M Toulemonde, P. Siffen, Appl. Phys. 19, pp. 313, 1979
- [97] C. Y. Tsay, M. C. Wang, Ceram. "Structural and optical studies on sol-gel derived ZnO thin films by excimer laser annealing " Ceramics International 39, pp. 469~474, 2013
- [98] N. H. Kim, S. H. Ryu, H. S. Noh, W. S. Lee, "Electrical and optical properties of sputter-deposited cadmium sulfide thin films optimized by annealing temperature " Materials Science in Semiconductor Processing 15, pp. 125~130, 2012
- [99] F. Meng, T. Sun, R. Cui, Semicond. Sci. Technol. 15, 926, 2000
- [100] Q. Xu, R. D. Hong, H. L. Huang, Z. F. Zhang, M. K. Zhang, X. P. Chen, Zh. Y. Wu, "Laser annealing effect on optical and electrical properties of Al doped ZnO films ", Optics & Laser Technology 45, pp. 513~517, 2013
- [101] X. Zhang, H. Zeng, W. Cai, "Laser power effect on morphology

- and photoluminescence of ZnO nanostructures by laser ablation in water", *Materials Letters* 63, pp. 191–193, 2009
- [102] S. Neretina, N. V. Sochinskii, P. Mascher, *J. Electron. Mater.* 34, pp. 786, 2005
- [103] H. Khallaf, G. Chai, O. Lupan, L. Chow, S. Park, A. Schulte, "Characterization of Gallium-doped CdS thin films grown by Chemical Bath Deposition" *Appl. Surf. Sci.* 255, pp. 4129, 2009
- [104] D. S. Reddy, K. N. Rao, K. R. Gunasekhar, N. K. Reddy, K. S. Kumar, P. S. Reddy, "Annealing effect on structural and electrical properties of thermally evaporated $Cd_{1-x}Mn_xS$ nanocrystalline films", *Materials Research Bulletin*, 43, pp. 3245~3251, 2008
- [105] Y. Gu, X. Li, W. Yu, X. Gao, J. Zhao, C. Yang, *J. Cryst. Growth* 305, pp. 36, 2007
- [106] S. Wageh, A. A. Higazy, M. A. Algradee, *J. Mod. Phys.* 2, pp. 913, 2011
- [107] C. V. Ramana, R. J. Smith, O. M. Hussain, *Phys. Status Solidi A* 199, R4, 2003
- [108] J. M. P. Coelho, M. A. Abreu, F. C. Rodrigues, "Methodologies for determining thermoplastic films optical parameters at 10.6 μm laser wavelength", *Polymer Testing* 23, pp. 307~312, 2004
- [109] R. Brüggemann, P. Reinig, M. Hölling, "Thickness dependence of optical scattering and surface roughness in microcrystalline silicon", *Thin Solid Films*, Vol. 427, pp. 358~361, 2003
- [110] G. L. Liu, Z. R. Huang, X. J. Liu, D. L. Jiang, *Chinese Physics Letters* 25, pp. 1135, 2008
- [111] N. R. Paudel, K. A. Wieland, A. D. Compaan, *Sol. Energ. Mat. Sol. C.* 105, pp. 109, 2012
- [112] N. H. Kim, C. I. Park, J. Park, "A Pilot Investigation on Laser Annealing for Thin-film Solar Cells : Crystallinity and Optical

- Properties of Laser-annealed CdTe Thin Films by Using an 808-nm Diode Laser", *Journal of the Korean Physical Society*, Vol. 62, No. 3., pp. 502~507, February 2013
- [113] A. Mahadkar, A. Chauhan, M. Thakurdesai and D. Gaikwad, *AIP Conf. Proc.* 1004, pp. 305, 2008
- [114] J. P. Enríquez, X. Mathew, *J. Mater. Sci.–Mater. El.* 16, pp. 617, 2005
- [115] D. Geethalakshmi, N. Muthukumarasamy, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 1, pp. 23, 2012
- [116] D. Kim, B. Qi, D. L. Williamson, J. U. Trefny, in *IEEE 1st World Conference on Photovoltaic Energy Conversion Waikoloa, HI, USA, December 5–9, Vol. 1*, pp. 338~341. 2004
- [117] M. A. Islam, Q. Huda, M. S. Hossain, M. M. Aliyu, M. R. Karim, K. Sopian, N. Amin, "Effect of CdCl₂ treatment on structural and electronic property of CdTe thin films deposited by magnetron sputtering", *Thin Solid Films*.doi:10.1016/j.cap.2013.02.015., 2013
- [118] S. Shanmugan, D. Mutharasu, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* 56, pp. 10301, 2011
- [119] G. Zoppi, K. Durose, S. J. C. Irvine, V. Barrioz, *Semicond. Sci. Technol.* 21, pp. 763, 2006
- [120] H. J. Koo, J. Park, B. Yoo, K. Yoo, K. Kim, N. G. Park, *Inorg. Chim. Acta* 361, pp. 677, 2008
- [121] Z. S. Wang, H. Kawauchi, T. Kashima, H. Arak, "Significant influence of TiO₂ photoelectrode morphology on the energy conversion efficiency of N719 dye-sensitized solar cell, *Coordination Chemistry Reviews*. Vol. 248, pp. 1381~1389, 2004
- [122] G. Rothenberger, P. Comte, M. Grätzel, *Sol. Energ. Mat. Sol. C.* 58, pp. 321, 1999
- [123] X.-A. Zhang et al., *Thin Solid Films*, 516, pp. 3305, 2008

[123] V. Aroutiounian, Metal oxide hydrogen, oxygen and carbon monoxide sensors for hydrogen setups and cells, International Journal of Hydrogen Energy 32, pp. 1145–1158. 2007

감사의 글

먼저 한없이 부족한 저를 이 세상에 존재하게 하여주신 주님과 아버님 어머니님께 한없는 감사와 존경을 바칩니다.

학문적으로 미숙한 저를 박사과정 동안 아낌없이 격려와 지도를 해 주신 이우선 교수님께 존경과 감사를 드리며, 수많은 실수에도 불구하고 항상 모든 것을 지도하여 주신 김남훈 교수님께 감사를 드립니다. 또한 저의 논문 심사를 맡아주시고 소중한 충고와 조언을 아끼지 않아주셨던 백형래 교수님, 조금배 교수님, 최효상 교수님께 깊은 감사를 드립니다.

본 학위논문 연구를 진행 할 수 있도록 도움을 주신 전영길 박사과정, 오성하 석사과정, 전지은 석사과정, 유명한 석사과정에게도 감사의 말씀을 전합니다. 또한 실험장비를 언제든지 사용할 수 있도록 도움을 주신 광기술원의 박재석 박사님과, 학위에 전념할 수 있도록 도움을 주신 모든 분들께 감사의 말씀을 전합니다.

오늘 이 빛나는 자리가 있기까지 응원하여 주신 사랑하고 존경하는 박제수 아버님, 신숙인 어머니님, 동생 부부와 분에 넘치는 사랑을 베풀어 주시는 정태풍 장인어른, 이점자 장모님, 그리고 처제에게도 감사와 존경을 드립니다.

어려운 환경 속에서도 최선을 다하여 가정 대소사를 알뜰히 챙기고 내조를 하는 나의 사랑하는 아내 정경선님과 이 영광을 함께 하고자 합니다.

사랑하는 가족의 헌신적인 도움으로 이 논문을 완성할 수 있었습니다. 이러한 가족들의 헌신적인 마음과 사랑을 마음 깊이 간직하겠습니다.

마지막으로 일일이 언급하지는 못했으나 그 동안 저를 아끼고 사랑해주신 모든 분께 다시 한번 감사를 드립니다.

2013년 6월 조선대학교 물성실험실에서

박찬일 올림

저작물 이용 허락서

학 과	전기공학과	학 번	20087365	과 정	박사과정
성 명	한글 : 박 찬 일 한문 : 朴 燦 鎰 영문 : Park Chan il				
주 소	광주광역시 서구 치평동 라인동산 아파트 102동 908호				
연락처	010-3035-9300	E-mail	94park27@hanmail.net		
논문제목	다이오드 레이저 어닐링 공정을 적용한 태양전지용 CdTe 박막 특성				
	CdTe Thin Film Characteristics for Solar Cell Using Diode Laser Annealing Process				

본인이 저작한 위의 저작물에 대하여 다음과 같은 조건 아래 -
조선대학교가 저작물을 이용할 수 있도록 허락하고 동의합니다.

- 다 음 -

1. 저작물의 DB구축 및 인터넷을 포함한 정보통신망에의 공개를 위한 저작물의 복제, 기억장치에의 저장, 전송 등을 허락함.
2. 위의 목적을 위하여 필요한 범위 내에서의 편집과 형식상의 변경을 허락함. 다만, 저작물의 내용변경은 금지함.
3. 배포·전송된 저작물의 영리적 목적을 위한 복제, 저장, 전송 등은 금지함.
4. 저작물에 대한 이용기간은 5년으로 하고, 기간종료 3개월 이내에 별도의 의사 표시가 없을 경우에는 저작물의 이용기간을 계속 연장함.
5. 해당 저작물의 저작권을 타인에게 양도하거나 출판을 허락을 하였을 경우에는 1개월 이내에 대학에 이를 통보함.
6. 조선대학교는 저작물 이용의 허락 이후 해당 저작물로 인하여 발생하는 타인에 의한 권리 침해에 대하여 일체의 법적 책임을 지지 않음.
7. 소속 대학의 협정기관에 저작물의 제공 및 인터넷 등 정보통신망을 이용한 저작물의 전송·출력을 허락함.

동의여부 : 동의 () 반대 ()

2013 년 6 월

저작자: 박 찬 일 (인)

조선대학교 총장 귀하