

MO 배면전극의 제조조건이 CIGS 박막의 광특성에 미치는 영향

김석기, 이정철, 강기환, 윤경훈, 박이준, 송진수, 한상옥*
한국에너지기술연구원, 충남대학교*

Optical Properties of CIGS Films as Deposition Conditions of Mo Back Contact

S.K.Kim, J.L.Lee, K.H.Kang, K.H.Yoon, I.J.Park, J.Song, *S.O.Han
Korea Institute of Energy Research, *ChungNam National University

Abstract - Bi-layer Mo films were deposited on sodalime glass substrates using DC magnetron sputtering. As the gas pressure and power density, the resistivity varied from 1.5×10^{-5} to $4.97 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$. Furthermore, stress direction yielded compressive-to-tensile transition stress curves. The microstructure of the compressive stress films which had poor adhesion consists of tightly packed columns, but of the tensile-stressed films had less dense structure. Under all gas pressure conditions, Mo films exhibited distinctly increasing optical reflection with decreasing gas pressure. The expansion of (110) peak width with the gas pressure meant the worse crystalline growth. Also, The highest efficiency was 15.2% on 0.2 cm^2 . The fill factor, open circuit voltage and short circuit current were 63 %, 570 mV and 42.6 mA/cm^2 respectively

관찰를 통해 배면전극의 최적조건을 도출하고, 마지막으 로 제조압력에 따른 Mo 배면전극 위에 광흡수층인 Cu(InGa)Se₂ 박막을 제조하여 제조압력에 따른 광학 특성을 고찰하였다.

2. 실험방법

몰리브덴 후면전극의 제조는 DC 마그네트론 스퍼터 장치를 이용하였다. 기판으로는 $50 \times 50 \text{ cm}^2$ 의 soda-lime glass를 사용하였다. 몰리브덴 타겟(target)의 크기는 지름 $10\text{mm} \times$ 두께 6mm 로 순도 99.95%를 사용하였다. 박막 제조장비의 초기진공은 로 터리펌프와 TMP(Turbo molecular pump)를 이용하여 2×10^{-7} torr이하로 낮춘 후, main gate valve와 정밀 유량계(Mass Flow Controller)를 이용하여 0.5 ~ 20 mtorr로 반응실 압력을 조정하였다. 기판과 타겟의 거리는 50 ~ 80 mm이며, 박막의 균일성 향상을 위해 30 rpm의 속도로 회전시켰다. 박막 제조시 인가전력은 80W와 90W이며, 잔존 불순물 제거를 위해 예비 스퍼터 후 본 실험하였다. 이때 박막 두께는 제조 압력과 시간에 따른 증착비로 구하였으며, 제조된 박막 두께는 대략 0.8 ~ 1.2 μm 이었다. 그 위에 광흡수층인 Cu(InGa)Se₂ 박막을 제조하였다. 분석은 전기 광학적 특성과 미세구조 및 결정학적특성을 분석하고, 최종적으로 광변환특성을 분석하였다.

1. 서 론

CuInSe₂(CIS)계 화합물 태양전지는 현재까지 출현된 태양전지중 광 흡수계수가 가장 높고($\sim 10^5 \text{ cm}^{-1}$) 직접천이형 밴드갭을 갖으며, 열에 대한 안정성으로 열경화현상을 거의 보이지 않는 물질로 알려져 있다. 따라서 CdS 등과의 이종접합 태양전지 구조의 광흡수층 재료로 널리 연구되어 지고 있다[1-3]. 국내외적으로 지상전원으로서의 사용을 위해 CIS계 박막을 광흡수층 재료로 사용한 ZnO/CdS/CuInSe₂/Mo/glass 구조의 새로운 박막형 태양전지가 집중적으로 연구 개발되고 있다 [1-3]. 몰리브덴(Mo) 배면전극 위에 형성되는 광흡수층은 500°C 이상의 고온공정에서 제조됨으로 인해 기판과 몰리브덴 후면전극과의 열팽창계수의 차이로 격자 부경합(mismatch)은 필연적으로 발생하게 된다. 이로 인해 몰리브덴 박막이 표면에서 벗겨지는(peeling)현상을 일으키게 된다. 이런 문제점의 해결방안으로 박막 제조시 진공 챔버의 압력과 인가전력의 변화를 시킨다든지, 기판 위에 Cr-underlayer를 증착한 후, 그 위에 몰리브덴 박막을 형성을 통해 접착력의 개선 등이 보고되고 있다[4]. 결국, 몰리브덴 후면전극과 기판사이에 접착력이 우수하고, 낮은 전기 비저항을 갖는 배면전극의 제조는 양질의 박막 태양전지를 제조를 위해 필수적인 과제이다.

2. 본 론

그림 1은 몰리브덴 박막 제조시 기판과 타겟과의 거리에 따른 균일도 변화를 나타낸 것이다. 전체적으로 $\pm 3\%$ 이내의 균일도를 나타내었으며, 중심부분이 가장 두껍고 가장자리가 얇은 값이 얻어졌다. 이러한 결과는 장비 자체의 자장분포에 의한 영향과 기판 홀더의 구조적인 영향으로 볼 수 있다. 전자의 경우는 반응실의 압력이나 인가전력의 변화에 따라 타겟에서의 자장분포의 변화로 인한 것이고, 후자의 경우는 기판이 홀더의 내부에 위치함으로 인한 기판 가장자리에서의 shadow region의 형성으로 측면에서 입사되는 원자의 부착을 감소에 의한 영향으로 추정된다. 따라서 박막의 위치별 두께분포의 차이는 면저항의 차이로 나타남으로 평활도의 개선은 태양전지의 특성에 영향을 미칠 것으로 판단되어 진다.

또한 Mo 배면전극의 미세구조 및 결정상은 제조압력에 따라 변화하게 되며, 이러한 물리적 특성들의 변화가 결국 그 위에 형성시키는 Cu(InGa)Se₂ 광흡수층의 광 변환특성에 영향을 미칠 것으로 판단된다.

그림 2는 몰리브덴 박막의 제조압력 변화에 따른 전력밀도별 면 저항을 나타낸 것이다. 측정은 유리기판의 중심부를 중심으로 대각선의 각각 2점씩 총 9개 지점의 평균값으로 나타낸 결과로서, 제조압력이 3 mtorr 이상에서부터 면저항(sheet resistance)의 변화와 전력밀도(power density)가 커짐에 따른 면저항의 변화는 제조압력에 커다란 영향을 미치지 않음을 알 수 있다. 제조압력이 낮고 전력밀도가 큰 경우 면저항의 감소는 타겟(target)와 충돌하는 Ar⁺ 이온의 운동에너지 감소

본 논문에서는 몰리브덴 후면전극의 최적조건 도출을 위해 DC magnetron sputtering장비를 이용하였다. 기판으로는 soda-lime glass를 사용하였으며, 압력 및 인가전력을 변수로 제조한 후, 전기·광학적 특성을

로 인하여 유리기판과 몰리브덴 박막의 계면에서의 부착 밀도 증가와 박막내부에 반응실내에 잔류하는 산소나 Ar^+ 이온의 침투가 어려운 치밀한 표면미세구조를 형성하기 때문에 분석된다. 그러나 제조압력이 높고(3 mtorr 이상) 전력밀도가 낮은 경우 면저항의 변화폭이 증가되는데, 전자의 경우와 반대의 특성을 보이기 때문에 사료된다. 그리고 0.5 mtorr 이하의 제조압력에서는 플라즈마의 불안정으로 본 장비로의 실험은 곤란하였으나, 그림 1의 결과로 볼 때 제조압력을 더욱더 낮추어도 면저항의 감소는 크게 나타나지 않을 것으로 추정된다. 또한 제조압력에 따른 전기비저항값은 0.5 mtorr에서 제조된 Mo 박막의 경우 전기비저항이 80W에서 $12.3 \mu\Omega \cdot cm$ 이었고, 90 W에서 $12.9 \mu\Omega \cdot cm$ 로 Mo의 고유저항 $\rho = 5.4 \mu\Omega \cdot cm$ 에 대해서 각각 2.3 ~ 2.4배로 유사 값을 보였다. 그러나 3 mtorr 이상의 제조압력에서는 전력밀도 90 W가 80 W에 비해 상대적으로 전기 비저항의 변화폭이 작게 나타났다.

Mo 박막의 제조압력의 변화에 따른 결정학적 정보를 얻기 위해서 X-선 회절무늬 분석 결과를 그림 3에 나타내었다. 모든 제조압력에서 Mo 박막의 (110) 우선 방향성 피크가 $2\theta = 40^\circ$ 근방에서 관찰되었으며, 이는 cubic 결정구조를 형성하였음을 나타내는 것으로 JCPDS card(4-809)에 의해 확인되었다. Mo 박막은 (110) 피크 이외에 2차상(secondary phase)인 (211), (220) 피크를 갖는 것이 일반적이나, 본 실험에서 제조된 Mo 박막은 거의 모든 제조압력에서 2차상이 나타나지 않거나 미소한 피크만이 관찰되었다. 또한 제조압력에 따른 (110)면 피크강도를 관찰한 결과 피크의 위치가 제조압력이 증가함에 따라 2θ 값이 높은 쪽으로 이동하고 피크가 넓어지는 경향을 보였다. Bragg 반사 법칙에 의해서 제조압력이 증가함에 따른 2θ 값의 증가는 결국 면간거리에 반비례한다. 이는 유리기판과 몰리브덴 박막의 계면에서 기판의 수축력이 몰리브덴 보다 더 커짐으로 계면부근에서의 면간거리 감소로 수축력(compressive stress)에서 인장력(tensile stress)으로 변화되는 것으로 판단된다[5]. 박막의 결정성과 결정립의 크기 변화에 대한 정보 제공이 가능한 반가폭(FWHM)을 그림 4에 나타내었다. 제조압력이 증가됨에 따라 반가폭이 증가하고 있다. 이러한 경향은 제조압력의 증가로 인한 결정성 약화나 결정립의 크기 감소의 의미한다.

그림 5는 제조압력에 따른 박막 표면 및 단면 미세구조를 나타낸 것이다. 제조압력 3 mtorr 이하에서는 길쭉한 마름모 형태의 결정립을 형성하였으나, 7 mtorr 이상의 제조압력부터는 작은 원형구조이면서 울퉁불퉁한 표면으로 변화하였다. 또한 단면 미세구조는 제조압력에 무관하게 기판에 대해서 수직 방향으로 주상형구조(columnar structure)를 형성하였으며[6], 제조압력이 낮은 경우가 높은 경우에 비해서 다소 치밀한 미세구조를 이루었다. 이와 같은 미세구조의 차이는 결국 태양 전지에 적용시 전기 비저항 및 누설전류등의 증감요인으로 작용될 것으로 판단된다.

또한 제조압력에 따른 전기 비저항과 박막 표면의 미세구조의 치밀도의 차이는 결국 박막 표면에서의 광 반사율과도 직접적인 관련성이 있을 것으로 고려된다. 그림 6은 인가전력 90W에서의 파장에 따른 광 반사율 측정결과를 나타낸 것이다. 예측한 바와 같이 제조압력이 증가됨에 따라 광 반사특성이 감소하였다. 이는 앞에서 설명한 바와 같이, 제조압력에 따른 미세구조의 치밀도 변화로 인한 보이드(void)등의 결합부의 확률분포의 변화로 광 반사율이 변화된 것으로 고려된다.

본 실험에서는 Mo 배면전극을 10 mtorr(0.1 μm)에서 증착하고 그 위에 3 mtorr(0.9 μm) 증착함으로써

최적조건의 배면전극을 도출하였으며, CIS계 박막 태양 전지의 기본적인 구조는 $Al/MgF_2/ZnO/CdS/Cu(InGa)Se_2/Mo/glass$ 형태로 Mo 배면전극 이외의 각 단위박막은 본 실험실에서 기 구축된 조건으로 제조하여 얻어진 광 변환효율을 그림 7에 나타내었다. 이때 태양전지 광변환효율 측정은 AM1.5로 보정된 기준전지를 이용하였으며, 강도는 $100 mW/cm^2$ 이다. 반사방지막(MgF_2)은 없는 구조로, 면적 0.2 cm^2 에서 개방전압 570mV, 단락전류 42.6 mA/ cm^2 , 충실도 63.0%로 변환효율 15.2%를 얻었다.

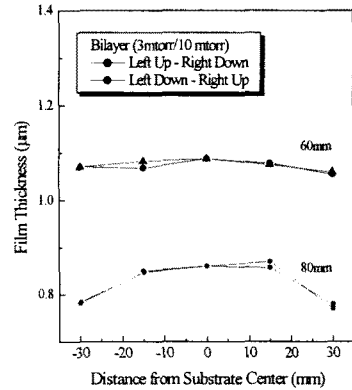


그림 1 기판과 타겟의 거리에 따른 평활도

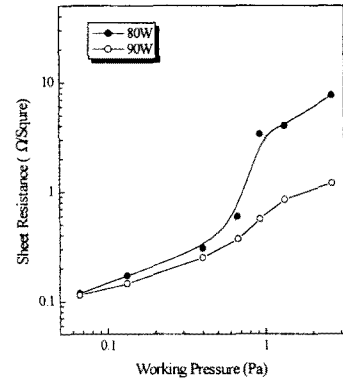


그림 2 제조압력에 따른 면저항의 변화

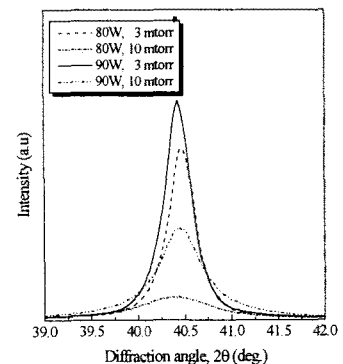


그림 3 제조압력 및 전력에 따른 (110) 피크의 X-선 회절무늬

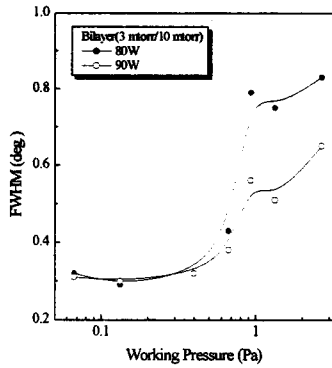


그림 4 제조압력 및 전력별 반가폭(FWHM)

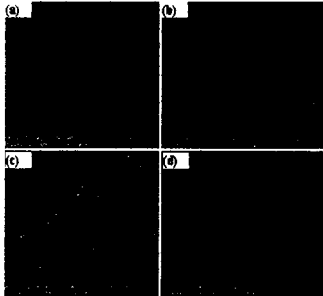


그림 5 제조압력에 따른 Mo박막의 표면미세구조
(a) 0.5 mtorr (b) 3 mtorr
(c) 7 mtorr (d) 10 mtorr

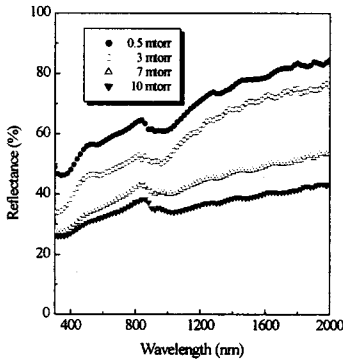


그림 6 은 제조압력에 따른 광 반사율

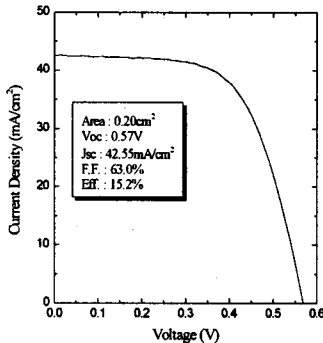


그림 7 ZnO/CdS/CuInSe₂/Mo/glass 구조에서 얻은
광 변환효율 특성

4. 결론

이중층(bi-layer) 공정을 통하여 10 mtorr(0.1 μm)에서 증착하고 그 위에 3 mtorr(0.9 μm) 증착함으로써 Mo 배면전극의 제조조건과 접착력이 우수하고, 낮은 전기비저항 ($2 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$)을 갖는 박막의 제조가 가능하였다. 또한 제조압력의 증가에 따라 유리기판과 금속층인 후면전극과의 열팽창계수의 차이로 수축력(compressive stress)에서 인장력(tensile stress)으로 작용하였다. 결정구조 분석을 통해 폴리브덴 후면전극이 Cu(InGa)Se₂ 박막의 (112) 결정구조와의 접합형성이 용이한 (110) 우선 방향성을 갖음을 확인되었다. 그러나 박막의 결정화 정도를 나타내는 반치폭(FWHM)의 경우 3 mtorr까지는 비슷하지만 압력이 높아짐에 따라 반치폭이 증가하였다. 이는 결정화 정도가 치밀하지 못한 것으로 압력이 낮을 때 나타나는 길쭉한 마름모 모양의 grain이 압력이 높아지면 작은 nodule형태로 변화됨을 박막 표면 미세구조 사진을 통해서 확인되었다.

또한 얻어진 Mo 배면전극의 최적조건 위에 Al/ZnO/CdS/Cu(InGa)Se₂/Mo/glass 형태로 태양전지를 제조하여 면적 0.2 cm²에서 개방전압 570mV, 단락전류 42.6 mA/cm², 충실도 63.0%로 변환효율 15.2%를 얻었다.

(참 고 문 헌)

- [1] J. R. Tuttle, M. A. Contrears, J. S. Ward, A. M. Garber, "The Performance of Cu(InGa)Se₂ Based Solar Cells in Conventional and Concentration Applications", Proc. 1996 Spring MRS Meeting, pp. 143-147, 1996. 4.
- [2] T. Negami, M. Nishitani, T. Wada, T. Hirao, "Preparation of CuInSe₂ Films on CdS for Photovoltaic Applications", 11th European PVSEC., pp. 783-786, 1992. 10.
- [3] J. Hedstrom and H. Ohlsen, "ZnO/CdS/Cu(InGa)Se₂ Thin Film Solar Cells with Improved Performance", IEEE 23rd PVSC., pp. 363-371, 1993. 5.
- [4] J. Alleman, D. Ginley, F. Hasoon, S. Asher, R. Noufi, "Enhanced Mo Adhesion on glass with Cr Interlayers for Copper Indium Diselenide Thin Film Devices", Proc. of Materials Research Society Symposium, Vol. 426, pp. 195-199, 1996. 4.
- [5] J. H. Scofield, S. Asher, etc., "Sodium Diffusion, Selenization, and Microstructural effects Associated with Various Molybdenum Back Contact Layers for CIS-Based Solar Cells", Proc. of IEEE 1st WCPEC, pp. 164-167, 1994. 12.
- [6] M. Bodegard, L. Stolt and J. Hedstrom, "The Influence of Sodium on the Grain Structure of CuInSe₂ Films for Photovoltaic Application", 12th European PVSC., pp.1743-1746, 1994. 10.