

CIGS 태양전지의 윈도우 층에 적용 가능한 스퍼터링으로 증착한 AZO 박막의 공정압력의 영향에 따른 특성 연구

윤여탁*·조익식*·권상직*[†]

^{**}가천대학교 전자공학과

A Study on the Effect of Process Pressure on AZO Thin Films Sputtered for the Windows Layers of CIGS Solar Cells

Yeo-Tak Yoon*, Eou-Sik Cho* and Sang-Jik Kwon^{**†}

^{**†}Department of Electronics Engineering Gachon University, Seongnam 13120, Korea

ABSTRACT

For various process pressures, aluminum doped zinc oxide(AZO) films were deposited by in-line pulsed-DC sputtering. The deposited AZO films were optically and electrically investigated and analyzed for the window layers of CIGS solar cell systems. As the pressure was increased from 9 mtorr to 15 mtorr, the thickness of AZO was decreased as a result of scattering and its sheet resistance was rapidly increased. The transmittance of AZO was slightly decreased as the pressure was increased and the calculation of figure of merit(F.O.M) was dependent on the sheet resistance. The structural characteristics of AZO thin films analyzed by X-ray diffraction(XRD) showed no significant dependency according to the pressure.

Key Words : AZO, Sputtering, Pressure, F.O.M

1. 서 론

현재 우리가 사용하는 전기에너지의 대부분은 원자력 발전과 화력 발전을 통하여 공급받고 있다. 이에 따라, 발생하는 환경 및 안전 문제로 인한 위험성과 유한한 화석연료의 고갈 가능성이 커지고 있다. 이런 문제를 해결하기 위해 환경 문제가 없는 신재생에너지의 수요가 증가하였는데 그 중의 하나인 태양전지는 무한한 자원으로 지속적인 이용이 가능하다는 장점이 있다. 더불어 유지보수가 용이하고 안전하여 차세대 주요 친환경에너지원으로 전망되고 있다.

태양전지는 사용되는 재료에 따라서 실리콘을이용한 실리콘계, 화합물, 염료감응형 태양전지 등으로 구분된다. 이 중에서도 박막형 태양전지는 기존의 실리콘 태양전지

와 비교하여 큰 면적으로 제작할 수 있고 유리 외에도 플라스틱과 같은 유연한 기판 위에 태양전지를 형성할 수 있어서 마음대로 형태 변형이 가능하고 휴대성이 뛰어나다는 장점이 있다. 이를 기반으로 많은 연구가 진행되고 있는데 특히, Cu(In,Ga)Se₂ (CIGS)를 광흡수층으로 사용한 소자는 실리콘 태양전지에 비해 제조원가가 저렴하고 에너지 변환 최고효율이 20%가 넘는 장점을 가지고 있다 [1].

GIGS 태양전지 구조는 보통 전극으로 쓰일 Mo (molybdenum)를 증착한 유리기판 위에 p형 반도체인 CIGS 를 형성, 광흡수층으로 적용하고, 그 위에 n-type cadmium sulfide (CdS) 박막을 화학적 용액 성장법(chemical bath deposition : CBD)을 이용하여 형성, 버퍼층으로 사용한다. 마지막으로 n-type윈도우 층은 ZnO (zinc oxide) 등의 다양한 투명 전도성 산화막(transparent conductive oxide : TCO) 등으로 구성되어 있다. 특히 인듐 주석 산화물(Sn doped In₂O₃ : ITO) 은 다른 TCO 물질과 비교했을 때 10⁻⁴ Ω/□ 의 낮은 비

[†]E-mail: sjkwon@gachon.ac.kr

저항 및 3.5 eV 이상의 넓은 밴드갭 에너지를 갖고 있어 현재까지도 널리 쓰이는 TCO이다. 하지만 ITO의 구성 원소인 In의 매장량 제한과 독성 등의 단점으로 현재 ITO를 대체할 TCO에 대해 많은 연구가 진행되고 있다. 이번 연구에서는 수많은 TCO 중에서 CIGS의 윈도우층으로 많이 사용되는 요구조건인 $10^{-4} \sim 10^{-3} \Omega/\square$ 값의 면저항과 높은 전도도 및 80% 이상의 높은 광투과율을 만족하며 낮은 재료 가격을 가지는 알루미늄 도핑된 산화아연(aluminum doped zinc oxide: AZO) 박막을 적용하려고 한다 [2-3].

본 실험에서는 2세대 크기의 인라인 스퍼터 시스템을 이용하여 pulsed DC스퍼터링 방식을 적용, 박막을 성장시켰으며, 대형 스퍼터 장비에서의 압력의 변화에 따라 AZO 박막의 두께 및 투과율, 전기적 특성에 유의미한 변화 및 경향성 여부를 확인하였다. 또한 X선 회절 분석법(X-ray diffraction : XRD)을 이용하여 박막의 결정화를 분석해보았다.

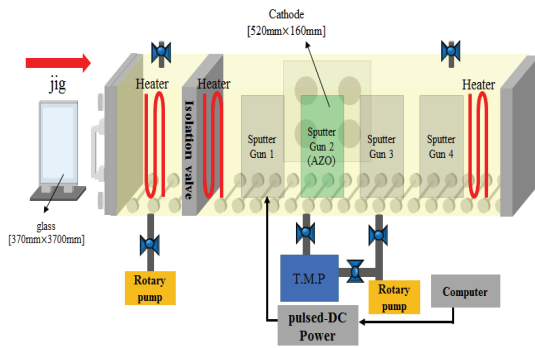


Fig. 1. The schematic of in-line sputtering system.

2. 실험 방법

2.1 AZO 박막의 pulsed-DC 스퍼터링 공정

CIGS의 윈도우 층으로 적용 가능한 AZO 박막을 스퍼터링으로 형성하기 위해 2세대급(370 mm × 470 mm) 크기와 1.1 mm의 두께를 가지는 soda-lime glass가 기판으로 사용되었다. 이 soda-lime glass를 글라스용 세정제(HG-08)를 이용하여 2세대 크기의 글라스 세정이 가능한 인라인 세정기내에서 세정을 실시하였다. 세정 후 동일 장비상에서 초순수(deionized water : D.I. water)를 이용해 세척 작업까지 완료하였다. Cleaning이 완료된 soda-lime glass를 Fig. 1과 같은 2세대 크기의 마그네트론 인라인 스퍼터에 장착하였다. 이번 실험에 사용된 AZO 타겟은 ZnO : Al중량비(wt%)가 98:2이고 크기는 520 mm×160 mm이었다. Load-lock chamber에서 process chamber로 기판을 이송한 후 3×10^6 torr까지 진공도를 떨어

뜨린 후 Table 1과 같은 공정조건에서 pulsed DC power (advanced energy pinnacle) 를 적용하여 스퍼터링 공정을 진행하였다. 공정압력은 순차적으로 9, 10, 12, 14, 15 mtor로 상승시켜 실험을 하였다. 스퍼터링 동안 Jig를 30 cm/min (10Hz)의 속도로 스캔을 시켜 2세대급 기판 전면에서 AZO 박막 형성이 가능하도록 하였고, 증착시 Pulsed DC power는 3kW로 고정하였다. 또한 궁극적으로 플렉서블 기판 등에 적용 가능한 여부도 시험하고자 별도의 온도를 가하지 않고 상온에서 스퍼터링을 실시하였으며 [4], 아르곤 및 산소의 가스량은 각각 50 sccm과 1 sccm, 펄스 주파수는 200 kHz, 듀티비는 80%로 값을 고정시켰다.

박막 형성 후에는 표면 단차 측정기(KLA TENCOR, alpha-step 500)를 이용하여 박막의 두께를 측정하였고, UV-visible spectrophotometer (VARIAN, Cary 100)를 이용하여 광학적 투과도를 측정하였다. 또한 박막의 면저항은 4점 탐침기(4-point probe, AIT, CMT-SR2000N)를 이용하여 측정하였다. 마지막으로는 XRD 분석은AlK (1486.6 eV) X-ray 어노드를 가진 Thermo VG Scientific Escalor 250 system을 이용하여 측정되었다.

Table 1. Sputtering conditions of AZO thin film with various pressure

Sputtering Parameter	Value
Power	Pulsed DC 3 kW
Reverse time	1.0 μs
Frequency	200 kHz
Base vacuum	3×10^6 torr
Temperature	R.T.
Duty ratio	80 %
Jig moving speed	30 cm/min (10 Hz)
Ar gas flow	50 sccm
O ₂ gas flow	1 sccm
Pressure	9, 10, 12, 14, 15 mtor

3. 실험 결과

3.1 압력에 따른 AZO 박막의 전기적 광학적 특성 분석

스퍼터링 공정압력변화에 따른 AZO 박막의 두께 변화의 결과를 Fig. 2와 같이 확인할 수 있었다. 공정압력을 9 mtor로부터 15 mtor까지 증가시킬수록 AZO 박막의 단차가 약 1330 Å로부터 약 1000 Å까지 점점 감소함을 확인할 수 있다. 이는 스퍼터링 공정 중 압력이 점점 증가할수록 AZO타겟으로부터 분리된 성분이 기판까지 도달하기가 scattering 현상에 의하여 어려워지므로 결국 AZO의 두께가 감소하기 때문으로 볼 수 있다.

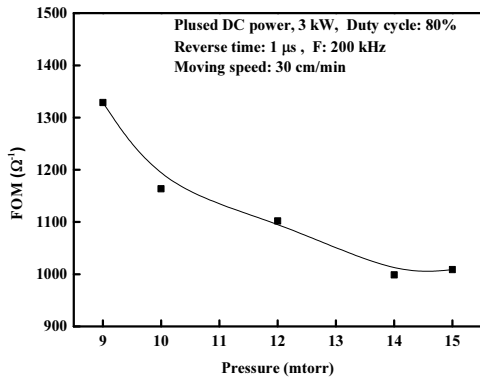


Fig. 2. The thickness of AZO thin films for various pressure.

Fig 3은 압력에 따른 AZO 박막의 면저항 및 Fig 2의 박막의 두께를 고려하여 계산된 비저항 값의 변화를 보여주고 있다. 공정압력이 9 mtorr에서 15 mtorr로 상승함에 따라 면저항이 증가하는 경향을 보여준다. 특히, 공정압력이 10 mtorr에서 12 mtorr으로 변화할 때 3177.6 Ω/□에서 52432.7 Ω/□로 면저항이 급격히 증가하며 그 이후에도 증가하는 정도가 큰 것을 확인할 수 있다. 면저항과 마찬가지로 공정압력이 증가할수록 비저항도 증가하는 경향을 보였다.

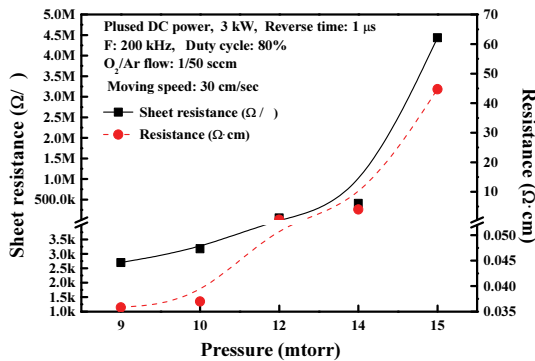


Fig. 3. The sheet resistance and Resistance of AZO thin films for various pressure.

Fig 4는 공정압력 변화에 따른 AZO 박막의 파장에 따른 투과도 스펙트럼 변화를 보여주고 있으며, Fig 4에서의 400-800 nm 가시광 영역과 550 nm에서의 평균 투과도는 Fig 5에 나타내고 있다. 파장에 따른 투과도 스펙트럼 변화는 압력이 증가할수록 보다 낮은 파장대에서부터 투과율이 상승하는 것을 확인할 수 있었으며, 12 mtorr 이상에서는 거의 일정한 투과율 그래프를 보여주었다. 400-800

nm의 가시광 영역에서의 평균 투과도는 공정 압력이 증가함에 따라 서서히 감소 하는 경향을 나타내지만, 550 nm에서의 투과도는 공정압력에 따른 변화가 거의 없음을 확인할 수 있었다.

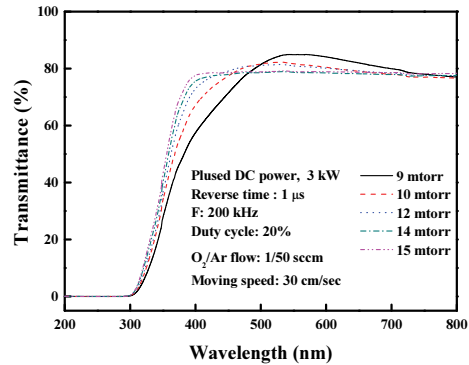


Fig. 4. The transmittance of AZO thin films for various pressure.

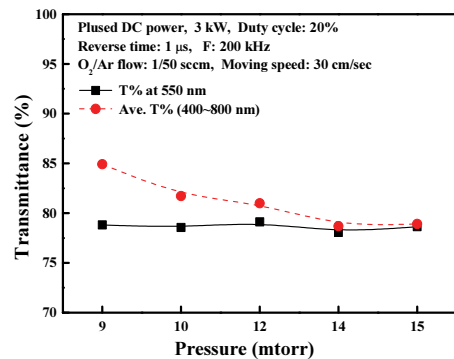


Fig. 5. The average transmittance between 400 and 800 nm (visible rays) and transmittance at 550 nm of AZO thin films for various pressure.

Fig 6에서는 투명전극 소재의 전기적 및 광학적 물성을 비교할 수 있는 척도인 Figure of merit (FOM)를 Fig 3에서의 스퍼터링에 의하여 증착된 AZO 박막의 면저항 값과 Fig 5에서의 광학적 투과도 값을 이용해 계산하여 공정압력 변화에 따라 그래프로 나타내었다. FOM 값은 다음 수식을 이용하여 계산하였다.

$$\text{Figure of merit (F.O.M)} = T^{10}/R_s [\Omega^{-1}]$$

FOM 값이 크면 클수록 해당 투명전극이 상대적으로 높은 광학적 투과도와 낮은 면저항을 가지고 있는 - 고효율과 고전도성 특성을 가지고 있다는 의미가 된다. 계산된

FOM 값을 보면 공정압력이 증가할수록 감소하는 것을 볼 수 있다. 이는 본 실험에서의 AZO 박막의 FOM 값은 상대적으로 압력에 의한 변화가 미미한 투과도 보다 압력 증가에 따른 급격한 면저항의 상승에 많은 영향을 받았으며, 이는 위 수식으로부터 FOM 값이 감소한 것으로 여겨진다.

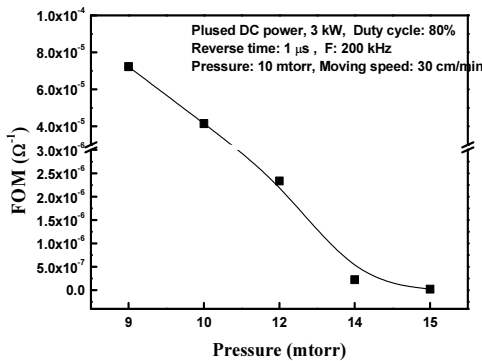


Fig. 6. The F.O.M of AZO thin films for various pressure.

3.2 압력에 따른 AZO 박막의 구조적 특성 분석

Fig. 7은 공정압력 변화에 따른 박막의 결정구조 특성 변화를 확인하기 위하여, 증착한 AZO 박막에 대한 XRD 분석의 결과를 나타낸다. Fig. 7로부터 공정 압력 조건 변화에 관계없이 모든 AZO 박막이 (002)방향으로 우선배향으로 하여 결정성 특성으로 성장하는 것을 확인할 수 있었다. 이는 (002)면이 여타 다른 면보다 자유에너지가 낮아 우선적으로 성장했다고 보여진다 [5].

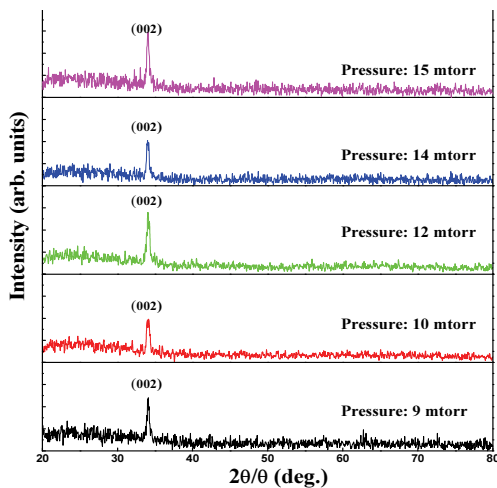


Fig. 7. The X-ray diffraction results of AZO thin films for various pressure.

Fig. 8은 Fig. 7의 XRD 분석 결과를 더 정밀하게 보기 위해 Grain size, full width half maximum (FWHM), Peak position, Peak intensity별로 나타낸 결과를 보여준다. AZO 박막의 Grain size는 Scherer의 방정식을 이용하였고 이는 아래 식과 같다.

$$D = 0.9\lambda / (B_r \cos\theta)$$

여기서 λ 는 X-선의 파장, B_r 는 FWHM 그리고 θ 는 AZO의 peak 위치에서의 회절각을 나타낸다. 계산된 grain size는 21.1 ~ 23.9 nm의 크기를 보이고, 특히 공정압력이 10 mtorr일 때 최대치인 23.88 nm의 값을 나타내었다. 더불어 XRD peak intensity가 공정압력이 10 mtorr 일때 가장 큰 값을 가지며 FWHM이 작아짐을 관찰할 수 있었다. Peak position은 모든 박막이 33.995 ~ 34.999° 사이에 형성 되어있어 공정압력 변화에 영향을 미치지 못하는 것으로 판단된다. Peak position은 공정압력이 10 mtorr의 조건에서 가장 큰 34.999°의 수치를 확인할 수 있었다.

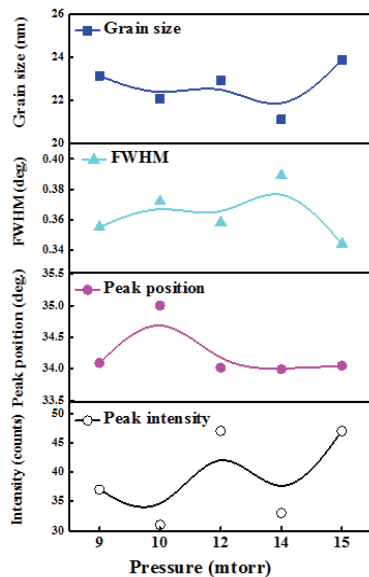


Fig. 8. The X-ray diffraction results about Grain size, FWHM, Peak position and Peak intensity of AZO films for various pressure.

4. 결론

본 연구에서는 2세대급 in-line sputter 장비를 사용하여 CIGS 태양전지의 윈도우 층으로서의 n-type AZO박막의 최적화를 위한 방법의 일부로서 공정압력 변화에 따른 AZO박막 특성을 관찰하고 분석하였다. 공정 압력이 증가

할수록 AZO 박막의 두께가 감소하였고 면저항 및 비저항은 반대로 급격히 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 또한 공정 압력이 증가할수록 가시광선 영역(400 nm ~ 800 nm)에서 광학적 투과도가 조금 낮아지는 경향이 있는 것을 확인하였고, FOM 값은 면저항의 변화에 큰 영향을 받아서 압력이 증가할수록 감소하는 것으로 계산되었다. AZO 박막의 결정성에 대한 XRD 분석결과는 모든 박막이 (002)면으로 성장한 것으로 확인되었다. 다만, XRD peak intensity는 공정 압력이 10 mtor 일 때 가장 큰 값을 가지지만 그 외의 XRD 결과에는 영향을 미치지 못하는 것으로 확인되었다.

감사의 글

본 논문은 한국 연구재단 기초연구사업(No. 2015RID1A1A0105850) 및 산업통상자원부 디스플레이 장비부품 전문인력양성사업(N0001415)으로 수행되었습니다.

참고문헌

1. Jackson, P., Hariskos, D., Lotter, E., Paetel, S., Wuerz, R., mMenner, R., Wischmann, W., Powalla, M., "New world record efficiency for Cu (In, Ga) Se₂ thin-film solar cells beyond 20%," *Prog. Photovolt:Res. Appl.*, 19(7), pp. 894-897, 2011.
2. Santana-Aranda, M. A., Armenta-Estrada, A., Mendoza-Barrera, C. R., Chávez-Chávez, A., Jiménez-Sandoval, S., M. Meléndez-Lira, M., "Aluminum doped ZnO by reactive sputtering of coaxial Zn and Al metallic targets," *J. Mater. Sci.* 18(6), pp. 611-614, 2007.
3. Yang, Y., Zeng, X., Zeng, T., Liu, L., Chen, Q., "Deposition of quasi-crystal Al-doped ZnO thin films for photovoltaic device applications," *Appl. surf. Sci.*, 257(1), pp. 232-238, 2010.
4. Hegedus, S. S. and Lueg, A., "Status, trends, challenges and the bright future of solar electricity from photovoltaics," *Handbook of photovoltaic science and engineering*, New York City, Wiley, pp. 1-43, 2003.
5. Lee, D. N., "A model for development of orientation of vapour deposits," *J. Mater. Sci.*, 24(12), pp. 4375-4378, 1989.

1. Jackson, P., Hariskos, D., Lotter, E., Paetel, S., Wuerz, R., mMenner, R., Wischmann, W., Powalla, M., "New

접수일: 2017년 6월 20일, 심사일: 2017년 6월 22일,
게재확정일: 2017년 6월 23일