

# 이중층 몰리브데늄을 후면전극으로 적용한 비진공법 CuInSe<sub>2</sub> 태양전지의 특성

황지섭<sup>1)</sup> · 윤희선<sup>1,2)</sup> · 장윤희<sup>1)</sup> · 이장미<sup>1,2)</sup> · 이도권<sup>1,2)\*</sup>

<sup>1)</sup>광전하이브리드연구센터, 한국과학기술연구원, 서울특별시, 02792

<sup>2)</sup>나노-정보융합전공, 과학기술연합대학원대학교, 대전광역시, 34113

## Characterization of Non-vacuum CuInSe<sub>2</sub> Solar Cells Deposited on Bilayer Molybdenum

Ji Sub Hwang<sup>1)</sup> · Hee-Sun Yun<sup>1,2)</sup> · Yoon Hee Jang<sup>1)</sup> · Jang mi Lee<sup>1,2)</sup> · Doh-Kwon Lee<sup>1,2)\*</sup>

<sup>1)</sup>Photo-electronic Hybrids Research Center, Korea Institute of Science and Technology (KIST), Seoul 02792, Korea

<sup>2)</sup>Division of Nano and Information Technology, KIST School, Korea University of Science and Technology, Daejeon 34113, Korea

Received May 2, 2020; Revised May 25, 2020; Accepted May 27, 2020

**ABSTRACT:** Molybdenum (Mo) thin films are widely used as back contact in copper indium diselenide (CISe) solar cells. However, despite this, there are only few published studies on the properties of Mo and characteristics of CISe solar cells formed on such Mo substrates. In this studies, we investigated the properties of sputter deposited Mo bilayer, and fabricated non-vacuum CISe solar cells using bilayer Mo substrates. The changes in surface morphology and electrical resistivity were traced by varying the gas pressure during deposition of the bottom Mo layer. In porous surface structure, it was confirmed that the electrical resistivity of Mo bilayer was increased as the amount of oxygen bonded to the Mo atoms increased. The resulting solar cell characteristics vary as the bottom Mo layer deposition pressure, and the maximum solar cell efficiency was achieved when the bottom layer was deposited at 7 mTorr with a thickness of 100 nm and the top layer deposited at 3 mTorr with a thickness of 400 nm.

**Key words:** Molybdenum thin film, CISe, Non-vacuum process, Solar cell

### 1. 서론

CuInSe<sub>2</sub> (CISe) 화합물 반도체는 Cu, In 및 Se으로 이루어진 chalcopyrite 구조를 가지는 태양전지이며 직접 천이형 반도체 ( $E_g \sim 1.2$  eV) 구조로서 광전변환효율이 높다<sup>1,2)</sup>. 또한 Si에 비해 10배 이상 높은 광흡수계수( $\sim 10^5$  cm<sup>-1</sup>)를 가지고 있어 약 1~2  $\mu$ m의 얇고 가벼운 박막 태양전지 개발이 가능하며, 비교적 저온 (350~550°C)에서 막 형성이 가능해 대규모 발전용 설치 뿐 아니라 건물, 휴대 전자기기 등 여러 분야에 적용 가능하다<sup>3,4)</sup>. 이러한 장점들 때문에 CISe 기반 박막 태양전지가 실리콘 태양전지를 잇는 차세대 태양전지로 주목 받고 있다. 태양전지의 전극으로 사용되는 물질은 우수한 전기적 성질을 가져야 하며, 기판과의 열팽창계수 차이로 발생하는 박리현상이 일어나지 않도록 부착성이 뛰어나야 한다<sup>5)</sup>. 이러한 후면전극의 후보 물질로

서 Au, Al, Ni, Cu, Ag 등 여러 가지 금속이 연구되었지만, 현재 몰리브데늄 물질이 가장 우수한 특성을 보여 널리 연구되고 있다<sup>6-8)</sup>. 몰리브데늄은 녹는점이 높아 CISe 고온 공정에서도 매우 안정하며 높은 전기전도도(conductivity) 즉, 낮은 저항도(resistivity) ( $5.4 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ 의 고유저항)를 가짐과 동시에 유리 기판과 비슷한 열팽창계수값을 가져 부착성도 매우 뛰어나 CISe 박막 태양전지의 후면전극물질로서 가장 적합한 후보군이다<sup>9)</sup>.

특히, 후면 전극층은 기판과 흡수층 사이에 위치되기 때문에 중요한 역할을 하며, 최적화된 몰리브데늄 후면 전극층의 개발이 점점 중요해지고 있다. CISe 박막 태양전지의 후면전극으로 사용될 몰리브데늄 박막을 증착하기 위한 방법으로는 DC 마그네트론 스퍼터링(direct current magnetron sputtering) 공정이 가장 많이 사용되고 있다<sup>10,11)</sup>. 박막 제조시 증착공정의 여러 변수들 중에서 증착 압력 및 DC power 등을 변화시킴으로써 양질의 몰리브데늄 다층박막을 형성시킬 수 있다<sup>12)</sup>. 대부분의 다층 박막구조는 유리와의 접착력을 좋게 하기 위한 다공성 구조가

\*Corresponding author: dklee@kist.re.kr

적용된 아랫층과 높은 전기 전도성을 가진 치밀한 구조를 형성하고 있는 윗층으로 구성된 이중층 구조를 도입하고 있다<sup>13-15</sup>. 다양한 증착 조건에서 형성된 이중층 구조를 가지는 몰리브데늄 박막의 전기적 및 광학적 성질들에 대한 연구가 지속되어 왔지만, 이러한 이중구조의 명확한 증착 조건은 보고되지 않고 있으며, 실제 소자에 적용했을 때 얼마만큼의 효율개선과 소자에 어떤 영향을 주는지에 대한 연구는 많지 않다.

본 연구에서는 몰리브데늄 후면전극 제조시 증착 공정의 여러 가지 변수 중 하나인 증착 압력을 변화시킴으로써 양질의 몰리브데늄 박막을 형성 시켰으며, 증착된 몰리브데늄 박막의 미세구조, 결정상, 그리고 전기적 성질의 변화에 대해서 비교·분석하였다. CISe 태양전지의 후면기판에 적용해 CISe 태양전지 효율에 미치는 영향을 살펴보고, 몰리브데늄 아랫층의 증착 압력을 다양한 조건으로 변화시키면서 최적의 증착조건을 찾았다.

## 2. 실험

### 2.1 몰리브데늄 형성과 분석

몰리브데늄 박막은 소다-석회 유리(soda lime glass) (3×4 cm<sup>2</sup>) 위에 DC 마그네트론 스퍼터링 방법으로 증착되었다. 타겟은 순도가 99.95%이고 지름 4 in×두께 1/4 in 크기의 Mo 타겟을 사용하였다. 박막을 증착하기 전에 타겟 표면에 남아있는 오염물을 제거하기 위해 예비 스퍼터링을 15분간 진행하였다. 이 몰리브데늄은 세가지 조건에서 각각 두 개의 층으로 증착되었으며 아랫층의 증착 압력을 공정 변수로 선택하여 적용하였다. 아랫층은 6, 7 및 8 mTorr의 Ar 압력과 200 W의 전력으로 약 100 nm 두께의 다공성 몰리브데늄 층을 올려 소다-석회 유리와 접착력을 좋게 하였으며, 윗층은 3 mTorr의 Ar 압력과 300 W의 전력으로 약 400 nm 두께의 치밀한 몰리브데늄 층을 올려 저항을 낮추었다. 이 때 기판과 타겟 사이의 거리는 8 cm, 증착온도는 상온으로 고정하여 선택된 공정 변수 외의 다른 영향을 차단하였다. 증착 압력별로 몰리브데늄 층의 표면과 단면의 미세구조, 그리고 두께를 관찰하기 위해 주사전자현미경(Scanning Electron Microscopy; SEM, Nova Nano SEM 200)을 사용하였고, four point probe measurement (Mitsubishi chemical analytech, Loresta GP MCP-T610)로 면저항을 측정하였다. 몰리브데늄 층의 결정상과 결정성은 X-ray diffraction (XRD, Rigaku, D/max 2500)으로 분석하였다.

### 2.2 CISe 박막 형성과 분석

CISe 층을 비진공법으로 제작하기 위해 용액 전구체에 전기를 인가하여 전구체물질을 환원시켜 코팅하는 방식인 삼전극 전기화학증착법을 이용하였다. 전위 가변기(potentiostat)로 AMETEK사의 PARSTAT MC를 사용하였고, 작업전극(working

electrode), 기준전극(reference electrode), 상대전극(counter electrode)으로 각각 몰리브데늄이 500 nm 증착된 소다-석회 유리, 은-염화은 전극(Ag/AgCl), 백금 기판(Pt sheet)을 사용하였다. 전기화학증착을 위한 용액은 염화칼륨 0.24 M (Sigma-Aldrich, 99%), 염화구리이수화물 2.4 mM (Sigma-Aldrich, 99%), 염화인듐 9.6 mM (Sigma-Aldrich, 99.999%), 이산화셀레늄 5.2 mM (Sigma-Aldrich, 99.99%), 술폴산 12 mM (H<sub>3</sub>NSO<sub>3</sub>, Sigma-Aldrich, 98%), 프탈산수소칼륨 12 mM (C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>KO<sub>4</sub>, Sigma-Aldrich, 99.95%)을 DI (deionized) water에 용해시켜 제조하였다. 몰리브데늄 막 위에 코팅된 전구체막을 CISe로 상변태시키기 위해 튜브형 퍼니스를 사용해 셀레늄 분위기에서 300°C로 30분, 이어서 580°C로 30분 동안 열처리를 하여 셀레늄화를 진행하였다. 셀레늄 분위기는 selenium pellets (Sigma-Aldrich, 99.999%) 0.2 g를 튜브형 퍼니스 안에 같이 넣고 약 350°C로 증발시켜 만들었다. 열처리 과정 중 반응으로 내부에서 셀레늄의 고른 분포를 위해 99% Ar 가스를 100 sccm의 속도로 흘려주었다. 증착 압력별로 증착시킨 몰리브데늄막 위에 셀레늄으로 만들어진 CISe 층의 표면 미세구조를 주사전자현미경으로 관찰하였다.

### 2.3 CISe 박막 태양전지 제작과 특성 평가

코팅층 형성 후 열처리 공정을 거쳐 만들어진 CISe 광흡수층을 이용하여 일반적으로 널리 알려진 구조의 태양전지(Mo/CISe/CdS/i-ZnO/Al:ZnO/Ni/Al)를 제작하였다. CISe 층 위에는 약 60 nm 두께를 가지는 CdS 층을 화학적 용액성장법(Chemical Bath Deposition; CBD)을 통해 증착을 하였고, CdS 층 위에는 i-ZnO 50 nm와 Al:ZnO 500 nm 두께로 구성된 투명전극 층을 무선주파수 스퍼터(Radio-frequency sputter)로 증착하였다. 마지막으로, 열 진공 증착법을 이용하여 전면전극 층으로 니켈(Ni) 50 nm와 알루미늄(Al) 500 nm를 증착하였다. 제작된 태양전지의 특성을 측정하기 위해 Keithley 2400 Sourcemeter와 1000 W xenon 램프가 장착된 class-AAA solar simulator (Yamashita Denso, YSS-50S)를 사용하여 전류밀도-전압(*j*-*V*) 그래프를 AM 1.5G 1-sun 상태에서 측정하였다. 미국 국립재생에너지연구소(NREL)에서 보정한 표준 실리콘 태양전지를 이용해 빛의 강도를 보정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 증착 압력 변화에 따른 몰리브데늄 층의 특성

증착 압력의 변화에 대한 몰리브데늄 박막의 저항도의 변화를 Table 1에 나타내었다. 증착 압력이 증가할수록 면저항이 증가하여 8 mTorr에서는 0.78 Ω/□의 비교적 높은 저항도를 나타내었다. 이러한 결과는 표면 형상이 박막의 저항도 증가에 큰 영향을 미치는 것으로 예상된다. Fig. 1는 증착 압력의 변화에 따른 몰리브데늄 아랫층 박막 표면의 미세구조를 보여주는 FE-SEM

이미지이다. 표면의 원형 구조는 유리 기판에 기인하는 것으로 여겨진다. 증착 압력이 증가함에 따라 결정입자의 형태에서는 큰 차이를 보이지 않았지만, 높은 압력에서 크기가 큰 결정입자들이 더 많이 형성되어 있는 것을 확인했다. 결정입자의 분포의 경우 낮은 압력에서는 매우 밀집된 조밀도를 보인 반면, 높은 압력에서는 조밀도가 감소하여 Fig. 1(c)의 inset과 같이 결정입자 사이

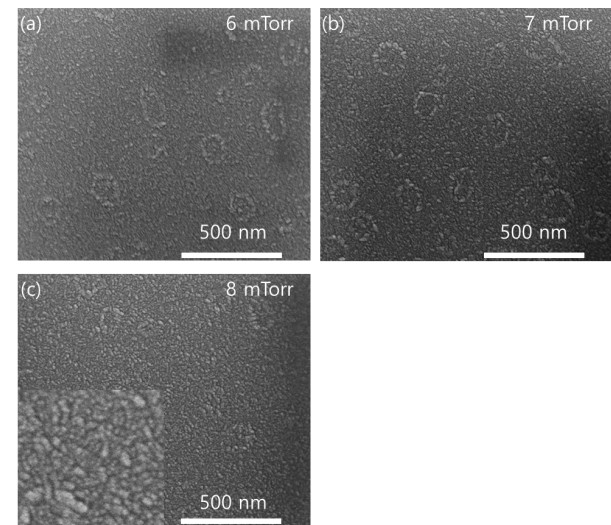
에 기공을 가지는 다공성 박막 구조를 보였다. 이러한 기판 표면에 존재하는 미세 기공 구조에서는 스퍼터링 공정 중 챔버 내에 존재하던 산소 입자들이 용이하게 결합될 수 있다. 산소의 결합도는 박막 저항도의 증가에 직접적인 영향을 미치며, 산소의 농도가 증가할수록 저항이 높아지는 결과가 보고된 바 있다<sup>16,17</sup>. Fig. 1과 Table 1에 나타난 증착 압력에 따른 몰리브데늄의 표면 형상 및 면저항의 변화 거동을 통해, 7 mTorr에서 증착시킨 이중층 구조의 박막이 유리기판과 몰리브데늄 계면의 박리현상을 줄일 수 있는 다공성 구조를 가지면서도 낮은 면저항을 나타내어 후면전극으로 쓰기에 알맞음을 확인할 수 있었다.

**Table 1.** Parameters and results of bilayer molybdenum thin film

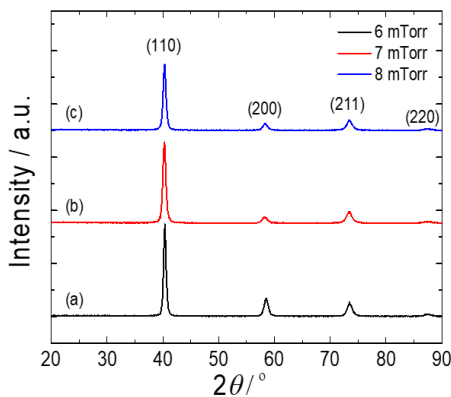
Sample	Step	Pressure (mTorr)	Thickness (nm)	Sheet resistance ( $\Omega/\square$ )
1	1	6	100	0.56
	2	3	400	
2	1	7	100	0.63
	2	3	400	
3	1	8	100	0.78
	2	3	400	

Fig. 2는 증착 압력에 따른 몰리브데늄 막의 결정상 확인을 위해 XRD 분석을 실시한 그림이다. 핵심 회절 피크로 (110), (200) 및 (211)면의 신호가 관찰되었다. 고른 모양의 입자가 조밀하게 관찰되었던 낮은 압력에서 증착된 몰리브데늄 박막의 경우 모든 결정면의 회절 신호가 상대적으로 크게 관찰된 반면, 높은 압력에서 증착된 몰리브데늄 박막의 경우에는 약한 세기의 회절 피크가 관찰되었다.

압력이 높은 조건에서 증착된 다공성 박막의 경우 회절 피크 강도가 감소한다는 것을 확인할 수 있었고, 기공의 생성으로 인해 산소 결합도가 높아져 박막의 저항도 증가에 기여했다고 판단된다. 증착 조건이 변화함에 따라 증착된 박막의 표면 형태가 다르게 형성됨으로써 산소와의 결합도가 변하여 박막의 전기적 성질에 큰 영향을 미치는 것을 확인할 수 있었다.



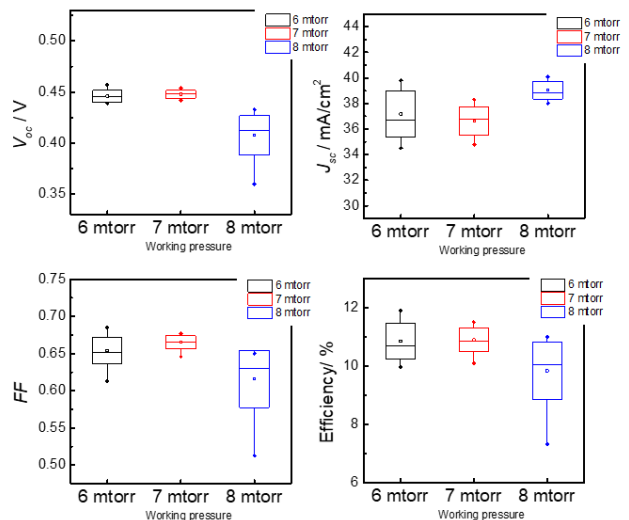
**Fig. 1.** Surface morphologies of molybdenum thin films at 6 mTorr (a), 7 mTorr (b), and 8 mTorr (c)



**Fig. 2.** X-ray diffraction patterns of molybdenum thin films deposited by varying gas pressure 6 mTorr (a), 7 mTorr (b), and 8 mTorr (c)

### 3.2 CISe 박막 태양전지 특성

아랫층 6, 7 및 8 mTorr 조건에서 형성된 몰리브데늄 위에 CISe 박막을 태양전지에 적용하여 Fig. 3와 같이  $j-V$  특성을 측정하였다. 6 mTorr 조건에서 형성된 몰리브데늄을 사용한 CISe 박막 태양전지에서는 10.8%의 효율을 보였다. 한편, 7 mTorr에



**Fig. 3.** Photovoltaic parameters of the CISe solar cells prepared with molybdenum substrate

**Table 2.** Average photovoltaic parameters evaluated from *j*-*V* curves (Fig. 3)

Back contact	$V_{oc} / V$	$j_{sc} / \text{mA/cm}^2$	$FF$	$\eta / \%$
Mo-6 mTorr	0.446±0.006	37.2±1.8	0.65±0.02	10.8±0.6
Mo-7 mTorr	0.448±0.004	36.6±1.1	0.665±0.009	10.9±0.4
Mo-8 mTorr	0.41±0.012	39.1±0.7	0.62±0.04	9.8±0.9

서 형성시킨 몰리브데늄 기판을 사용한 CISe 박막 태양전지에서 가장 높은 효율인 10.9%를 얻을 수 있었고, 8 mTorr 조건의 몰리브데늄 기판을 적용한 경우 9.8%의 효율을 나타내었다. 8 mTorr 조건에서 형성된 후면전극을 사용한 태양전지는 개방전압( $V_{oc}$ ), 충전인자( $FF$ )가 6, 7 mTorr 조건에서 형성된 후면전극을 적용한 태양전지 보다 낮은 값을 나타내었는데(Table 2), 이는 증착 압력이 높은 조건에서는 결정입자 사이에 공극으로 인해 직렬 저항을 증가시켜 태양전지의 구동에 나쁜 영향을 미칠 수 있음을 시사한다. 반면, 8 mTorr 조건에서의 큰 단락전류( $j_{sc}$ )는 형성된 흡수층 두께와 관련 있는 것으로 여겨진다. 본 연구를 통해, 몰리브데늄 아랫층 7 mTorr 조건에서 가장 높은 효율을 가지는 광흡수층이 형성됨을 확인하였으나, 고효율의 CISe 태양전지를 구현을 위해 낮은 직렬저항을 가지며, CISe 결정성장에 악영향을 미치지 않는 최적의 후면전극 조건을 추가적으로 연구하는 것이 필요하다고 판단된다.

#### 4. 결론

DC 마그네트론 스퍼터링 공정 기반으로 형성된 몰리브데늄 박막의 구조적 및 전기적 특성을 조사하였으며, 해당 몰리브데늄 박막을 two-step 공정 기반 CISe 박막 태양전지에 적용하였다. 몰리브데늄 박막은 증착 압력을 변화시켜 형성되었으며 증착된 박막의 미세구조와 결정상, 면저항의 변화를 FE-SEM, XRD, 및 four point probe 측정을 통하여 박막의 특성이 조사되었다. 몰리브데늄 아랫층의 증착 압력이 낮아질수록 입자들이 조밀하게 형성되어 저항도가 감소하였고, 높은 압력에서는 다공성 구조로 인해 산소와의 결합도를 높여 저항도가 증가하는 것으로 해석되었다. 이중층 구조로 형성된 몰리브데늄 기판을 비진공 기반 CISe 태양전지의 후면전극으로 사용하였을 때, 7 mTorr 조건에서 형성된 후면전극을 적용한 태양전지에서 가장 높은 효율을 보였다. 추가적으로, 고효율의 태양전지 구현을 위해서는 유리기판과 몰리브데늄 계면의 박리현상을 줄일 수 있는 다공성 구조를 포함하는 이중층 구조에서 낮은 저항과 함께, CISe 결정성장에 악영향을 미치지 않는 최적의 몰리브데늄 박막 구조를 찾는 연구가 진행되어야 할 것이다.

#### References

1. Simi, N. J., Kuriakose, L., Vinayakan, R., Ison, V. V., "CuInS<sub>2</sub>-In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> quantum dots - a novel material via a green synthesis approach," RSC Advances, Vol. 8, pp. 37146-37150, 2018.
2. Kim, S., Kang, M., Kim, S., Heo, J. H., Noh, J. H., Im, S. H., Seok, S. I., Kim, S. W., "Fabrication of CuInTe<sub>2</sub> and CuInTe<sub>2-x</sub>Se<sub>x</sub> Ternary Gradient Quantum Dots and Their Application to Solar Cells," ACS Nano, Vol. 7, No. 6, pp. 4756-4763, 2016.
3. Kim, K., Ahn, S. K., Choi, J. H., Yoo, J., Eo, Y. J., Cho, J. S., Cho, A., Gwak, J., Song, S., Cho, D. H., Chung, Y. D., Yun, J. H., "Highly efficient Ag-alloyed Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> solar cells with wide bandgaps and their application to chalcopyrite-based tandem solar cells," Nano Energy, Vol. 48, pp. 345-352, 2018.
4. Liyanage, W. P. R., Nath, M., "CuInSe<sub>2</sub> nanotube arrays for efficient solar energy conversion," Scientific Reports, Vol. 9, pp. 16751-16760, 2019.
5. Kessler, F., Rudmann, D., "Technological aspects of flexible CIGS solar cells and modules," Solar Energy, Vol. 77, pp. 685-695, 2004.
6. Forest, R. V., Eser, E., Mccandless, B. E., Birkmire, R. W., Chen, J. G., "Understanding the role of oxygen in the segregation of sodium at the surface of molybdenum coated soda-lime glass," AIChE Journal, Vol. 60, No. 6, pp. 2365-2372, 2014.
7. Goossens, A., Hofhuis, J., "Spray-deposited CuInS<sub>2</sub> solar cells," Nanotechnology, Vol. 19, No. 42, pp. 424018-424025, 2008.
8. Bollero, A., Andres, M., Garcia, C., Abajo, J., Gutierrez, M. T., "Morphological, electrical and optical properties of sputtered Mo thin films on flexible substrates," Phys. Status Solidi A, Vol. 205, No. 3, pp. 540-546, 2009.
9. Scofield, J. H., Duda, A., Albin, D., Ballard, B. L., Predecki, P. K., "Sputtered molybdenum bilayer back contact for copper indium diselenide-based polycrystalline thin-film solar cells," Thin Solid Films, Vol. 260, pp. 26-31, 1995.
10. Jingxue, F., Zhao, W., Wei, W., Ye, Y., Lin, Z., Xin, W., Ruijiang, H., Hui, S., Chen, M. Z. Q., "Preparation and optimization of a molybdenum electrode for CIGS solar cells," AIP Advances, Vol. 6, pp. 5210-5218, 2016.
11. Khoshshirat, N., Ali, F., Tiong, V. T., Amjadipour, M., Wang, H., Shafiei, M., Motta, N., "Optimization of Mo/Cr bilayer back contacts for thin-film solar cells," Beilstein Journal of Nanotechnology, Vol. 9, pp. 2700-2707, 2018.
12. Salome, P. M. P., Malaquias, J., Fernandes, P. A., Da Cunha, A. F., "Mo bilayer for thin film photovoltaics Revisited," Journal of Physics D: Applied Physics, Vol. 43, pp. 5501-5507, 2010.
13. Roger, C., Noël, S., Sicardy, O., Faucherand, P., Grenet, L., Karst, N., Fournier, H., Roux, F., Ducroquet, F., Brioude, A., Perraud, S., "Characteristics of molybdenum bilayer back contacts for Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> solar cells on Ti foils," Thin Solid Films, Vol. 548, pp. 608-616, 2013.
14. Wang, Z., Kuk, S., Kim, W. M., Jeong, J.-H., Hwang, D.

- J., "Picosecond laser scribing of bilayer molybdenum thin films on flexible polyimide substrate," *Applied Surface Science*, Vol. 493, pp. 320-330, 2019.
15. Chai, Y., Su, S., Yan, D., Ozkan, M., Lake, R., Ozkan, C. S., "Strain gated bilayer molybdenum disulfide field effect transistor with edge contacts," *Scientific Reports*, Vol. 7, pp. 41593-41602, 2017.
  16. Heinß, J. P., Handel, F., Meyer, T., Wurz, R., "High productive deposited Mo layers for back ohmic contacts of solar cells," *Plasma Processes and Polymers*, Vol. 6, pp. S29-S35, 2009.
  17. Yamaguchi, T., Miyagawa, R., "Effects of oxygen on the properties of sputtered molybdenum thin films," *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 30, No. 9A, pp. 2069-2073, 1991.