

Mo 박막의 성장조건에 따른 Cu(InGa)Se₂ 박막 태양전지의 광변환효율

Photovoltaic Properties of Cu(InGa)Se₂ Solar Cells with Sputter Conditions of Mo films

김석기, 이정철, 강기환, 윤경훈, 박이준, 송진수(한국에너지기술연구원), 한상욱(충남대학교)

S.K.Kim, J.C.Lee, K.H.Kang, K.H.Yoon, I.J.Park, J.Song(KIER), S.O.Han.(Chungnam National University)

Abstract

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 4.97×10^{-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

Key Words : Molybdenum, Cu(InGa)Se₂ , Thin Film, Solar Cell

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 열 경화현상을 거의 보이지 않는 물질로 알려져 있다[1]. 몰리브덴(Mo) 전극 위에 형성되는 광흡수층은 500°C 이상의 고온공정에서 제조됨으로 인해 기판과 몰리브덴 후면전극과의 열팽창계수의 차이로 격자 부정합(mismatch)은 필연적으로 발생하게 된다. 이로 인해 몰리브덴 박막이 표면에서 벗겨지는(peeling)현상을 일으키게 된다. 이런

문제점의 해결방안으로 반응압력과 전력밀도를 변화를 시킨다든지, 기판 위에 Cr-underlayer를 증착한 후, 그 위에 몰리브덴 박막을 형성을 통해 접착력의 개선하고 있다[2]. 결국, Mo 전극과 기판 사이에 접착력이 우수하고, 낮은 전기 비저항을 갖는 박막의 제조는 박막 태양전지를 효율향상을 위해 것으로 판단된다.본 논문에서는 Mo전극의 최적조건 도출을 위해 DC magnetron sputtering장비를 이용하였다. 반응압력과 전력밀도 등의 변화를 통해 최적의 전극제조조건 도출 및 Cu(InGa)Se₂ 박막 태양전지를 제조하여 Mo 성장조건이 태양전지의 특성에 어떤 영향을 미치는가를 고찰하고자 한다.

한국에너지기술연구원
(대전시 유성구 장동 71-2,
Fax: 042-860-3739
E-mail : skkim@kier.re.kr

2. 실험방법

몰리브덴 전극의 제조는 DC 마그네트론 스퍼터 장치를 이용하였다. 기판으로는 50×50 cm의 soda-lime glass를 사용하였다. 몰리브덴 타겟(target)의 크기는 지름 10mm×두께 6mm로 순도 99.95%를 사용하였다. 박막 제조장비의 초기진공은 로터리펌프와 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 제조압력과 시간에 따른 증착비로 구하였으며, 제조된 박막두께는 대략 0.8 ~ 1.2 μm 이었다. 그 위에 광흡수층인 Cu(InGa)Se_2 박막을 제조하였다. 분석은 전기 광학적특성과 미세구조 및 결정학적특성을 분석하고, 최종적으로 광변환특성을 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 몰리브덴 박막의 반응압력에 따른 전력밀도별 면저항을 나타낸 것이다. 면저항은 반 3 mtorr 이상의 반응압력에서는 전력밀도가 증가함에 따라 커다란 영향을 미치지 않음을 알 수 있다. 제조압력이 낮고 전력밀도가 큰 경우 면저항의 감소는 타겟(target)와 충돌이온수의 감소로 인해 기판과 Mo 박막과의 부착밀도 증가 및 박막내부에 잔류하는 산소나 Ar^+ 이온의 침투가 어려운 치밀한 표면미세구조를 형성하기 때문으로 분석된다. 그러나 제조압력이 높고(3 mtorr이상) 전력밀도가 낮은 경우 면저항의 변화폭이 증가되는데, 전자의 경우와 역특성을 보이기 때문으로 사료된다

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 일반적이거나, 본 실험에서 제조된 Mo 박막은 거의

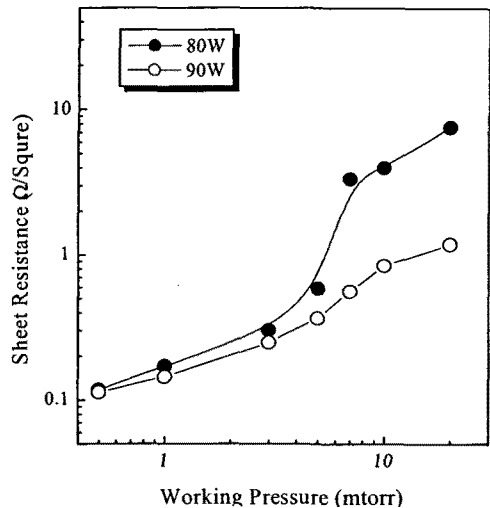
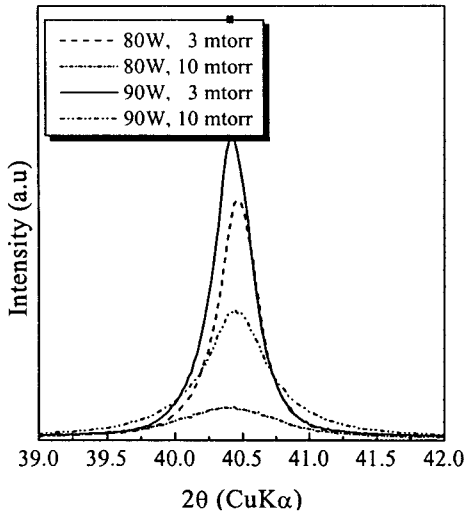


그림 1 반응압력에 따른 Mo 박막의 면저항
Fig. 1 Sheet resistance of Mo films with working pressure

그림 2 반응압력 및 전력밀도에 따른 (110) 피크의 X-선 회절무늬

Fig. 2 XRD patterns of (110) peak with power density and working pressure



모든 제조압력에서 2차상이 나타나지 않거나 미소한 피크만이 관측되었다. 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].

그림 3은 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 태양전지에 적용시 전기 비저항 및 누설전류등의 증감요인으로 작용될 것으로 판단된다.

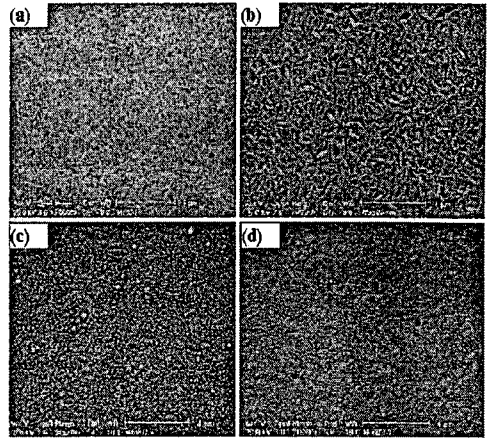


그림 3 반응압력에 따른 Mo박막의 표면 형상
(a) 0.5 (b) 3.0 (c) 7.0 (d) 10 mtorr

Fig. 3 SEM morphologies of Mo films with working pressure (a) 0.5 (b) 3.0 (c) 7.0, and (d) 10 mtorr

또한 제조압력에 따른 전기 비저항과 박막 표면의 미세구조의 치밀도의 차이는 결국 박막 표면에서의 광 반사율과도 직접적인 관련성이 있을 것으로 고려된다. 그림 4는 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 결함부의 확률분포의 변화로 광 반사율이 변화된 것으로 고려된다.

그림 4 반응압력에 따른 Mo 박막의 광 반사율
Fig. 4 Optical reflectance of Mo films with working pressure

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 전기비저항을 갖는 박막의 제조가 가능하였다. 또한 제조압력의 증가에 따라 유리기판과 Mo 전극과의 열팽창계수의 차이로 수축력에서 인장력으로 작용하였다. 낮은 압력에서는 결정화 치밀도가 감소하였으며, 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 구조로 태양전지를 제조하여 광 변환효율 15.2%를 얻었다.

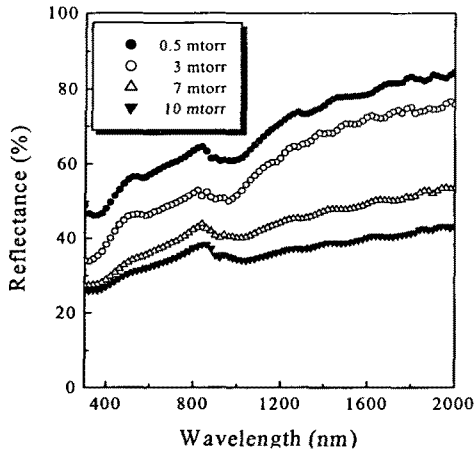
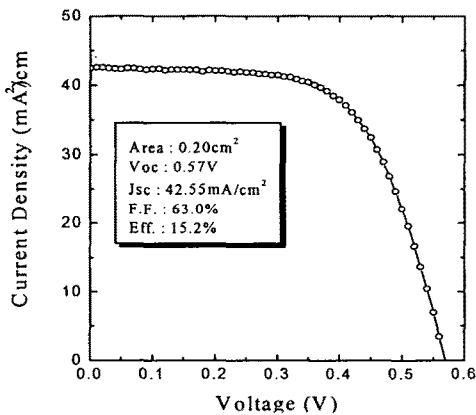


그림 5 최대 광변환효율

Fig. 5 Maxium efficiency of CIGS solar cell

[참고문헌]

- [1] J. R. Tuttle, M. A. Contreras, 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] J. Alleman, D. Ginley, F. Hasoon, S. Asher, R. Noufi, "Enhanced Mo Adhesion on glass with Cr Interlayers for Copper Indium Diceselenide Thin Film Devices", Proc. of MRS Symp., Vol. 426, pp. 195-199, 1996.
- [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.
- [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.



본 실험에서는 Mo 배면전극을 10 mtorr(0.1 μm)에서 증착하고 그 위에 3 mtorr(0.9 μm) 증착함으로써 최적조건의 배면전극을 도출하였으며, CIS계 박막 태양전지의 기본적인 구조는 Al/MgF₂/ZnO/CdS /Cu(InGa)Se₂/Mo/glass 으로 Mo 배면전극 이외의 각 단위박막은 본 실험실에서 기 구축된 조건으로 제조하여 얻어진 광 변환 효율을 그림 5에 나타내었다. 이때 태양전지 광 변환 효율 측정은 AM1.5로 보정된 기준전지를 이용하였으며, 강도는 100 mW/cm²이다. 반사방지막(MgF₂)은 없는 구조로, 면적 0.2 cm²에서 개방전압 570mV, 단락전류 42.6 mA/cm², 충실도 63.0%로 변환 효율 15.2%를 얻었다.