

18% 효율 Cu(In,Ga)Se₂ 박막태양전지용 ZnSnO 버퍼층의 원자층 증착법 및 분석

김선철 · 김승태 · 안병태*
한국과학기술원 신소재공학과, 대전시, 34141

Characterization of Atomic-Layer Deposited ZnSnO Buffer Layer for 18% - Efficiency Cu(In,Ga)Se₂ Solar Cells

Sun Cheul Kim · Seung Tae Kim · Byung Tae Ahn*

Dept. of Materials Science and Engineering, Korea Advanced Institute of Science and Technology, Daejeon 34141, South Korea.

ABSTRACT: ZnSnO thin films were deposited by atomic layer deposition (ALD) process using diethyl zinc ($Zn(C_2H_5)_2$) and tetrakis (dimethylamino) tin ($Sn(C_2H_6N)_4$) as metal precursors and water vapor as a reactant. ALD process has several advantages over other deposition methods such as precise thickness control, good conformality, and good uniformity for large area. The composition of ZnSnO thin films was controlled by varying the ratio of ZnO and SnO₂ ALD cycles. The ALD ZnSnO film was an amorphous state. The band gap of ZnSnO thin films increased as the Sn content increased. The CIGS solar cell using ZnSnO buffer layer showed about 18% energy conversion efficiency. With such a high efficiency with the ALD ZnSnO buffer and no light soaking effect, ALD ZnSnO buffer might be a good candidate to replace Zn(S,O) buffer in CIGS solar cells.

Key words: Cu(In,Ga)Se₂, Atomic layer deposition, ZnO, SnO, ZnSnO layer, High efficiency

Nomenclature

CIGS : Cu(In,Ga)Se₂

V_{oc} : open circuit voltage, V

J_{sc} : short circuit current, mA/cm²

FF : fill factor

η : conversion efficiency, %

Subscript

ALD: Atomic layer deposition

XRD : x-ray diffraction

XPS: X-ray photoelectron spectroscopy

SEM : scanning electron microscopy

1. Introduction

현재까지 대부분 사용되는 CIGS 태양전지용 버퍼층은 용액 성장법으로 제조되는 CdS이다. CdS는 CIGS와의 격자 상수 차이가 거의 나지 않아 버퍼층으로 사용했을 때 계면 특성을 향상시키기 때문에 고효율 CIGS 태양전지 제조를 위해서는 필수적인 물질로 사용되었다. 하지만 CdS의 경우 물질 자체 특성상 단파장 흡수가 높고, 독성 금속원소인 Cd를 사용하며 CdS 제조시 용액 성장법 자체가 많은 양의 화학물질을 배출하기 때문에 환경 오염이 심각한 문제가 되었다. 따라서 여러 태양전지 연구 그룹에서 CdS를 대체하기 위해 넓은 밴드갭 에너지를 가지는 물질을 용액 성장법이 아닌 다른 증착법을 통해 제조하려는 시도를 하게 되었고 그로 인해 진공 증착법인 스퍼터링, ion gas reaction, evaporation 및 원자층 증착법(ALD), CVD와 같은 다양한 방법에 의해 새로운 물질들이 버퍼층으로 사용되기 시작하였다. 위 여러증착 방법들 중, ALD를 이용한 CIGS 태양전지용 Cd-free 버퍼층 제조에 대한 연구는 1990년 중반부터 시작되어 2000년대 초반 집중적으로 연구되어 현재는 양산을 위한 단계에 있다. 원자층 증착법은 얇은 막을 대면적에 균일하게 증착

*Corresponding author: btahn@kaist.ac.kr

Received May 5, 2015; Revised May 30, 2015;

Accepted June 6, 2015

하는데 장점이 있고, 박막의 조성 조절이 용이하며, 진공증착법이기에 때문에 실제 양산라인 구성시 in-line process를 구축할 수 있다는 장점으로 인해 CIGS 태양전지용 버퍼층 증착법으로는 아주 유리한 조건을 가지고 있다.

앞서 말했듯이, CdS 버퍼층의 경우는 좁은 밴드갭(2.4 eV)과 Cd의 환경문제, 그리고 공정자체가 비진공 chemical bath 공정이라서 폐수의 처리 및 양산 과정에서의 균일도 측면에서 큰 약점을 보인다. 이를 대체하기 위해서 ZnS (O,OH) 계열의 물질이 사용되었으나, 여전히 비진공 chemical bath 공정이라는 단점과 cell 제작 후 후처리 공정(light-soaking 및 heat treatment)이 추가 되어야 한다는 점은, CIGS 태양전지의 단가 상승의 요인 및 안정성 측면에서 약점을 보이는 것이 사실이다. 이를 보완하기 위해서, ZnS (O,OH) 버퍼층을 ALD로 공정으로 대체하는 연구가 활발히 진행되었으나, 여전히 후처리 공정에 대한 문제를 해결하지 못했다. 또한, ZnO 계열의 물질인 ZnMgO의 경우는, CIGS와의 격자 차이로 인한 lattice distortion 문제가 존재하고, 위의 물질 또한 작지만 광안정성 측면에서 문제를 보이는 것이 사실이다. 따라서, 후처리 공정이 필요 없는 ALD-ZnSnO 버퍼층은 기존의 버퍼층들의 대안이 될 수 있을 것으로 생각된다¹⁻⁹⁾.

2. Experimental

2.1 ALD 공정

ALD 공정은 공정 시간이 길기 때문에 이를 최소화시키기 위하여 드라이펌프에 부스터펌프를 추가하여 펌핑스피드를 5000 L/min 급으로 base pressure는 약 5 mTorr 이다.

ZnSnO박막 증착을 위한 metal precursor는 DEZ와 TDMA-Sn을 사용하였고, H₂O vapor를 O reactant로 사용하여 박막을 증착하였다. DEZ와 H₂O 잘 알려진 ALD와 CVD source 물질로 많은 연구 그룹에서 사용하고 있다. 하지만 Sn을 위한 precursor는 Tetramethyl tin (TET)이 가장 많이 알려져 있지만 이 precursor는 고체 상태로 ALD 공정을 위해 높은 온도로 precursor를 가열해야 하며, 파우더 형태의 needle shape을 가지고 있어 실제 사용을 했을 때 carrier gas 이동에 의해 precursor vapor가 아닌 파우더 상태 그대로 source line을 타고 움직이는 경우가 생겨 진공케이지나 source line의 끝단에 축적되어 line의 막힘 및 오염 문제가 발생하였다. 일반적으로 액체 상태의 precursor는 고체 상태의 precursor에 비해 같은 온도에서 높은 vapor pressure를 가지고 있어 낮은 온도에서도 공정에 적합한 vapor pressure를 비교적 쉽게 얻을 수 있는 장점이 있다. 고상 precursor의 경우 때때로 충분한 vapor pressure를 얻기 위해 precursor에 높은 열을 가해야 하는 경우가 있는데 이때 precursor의 thermal decomposition이 일어날 수 있으며, precursor의 표면적 감소와 열에 의한 변질 때문에 ALD 공정시 precursor의 투입량이 시간이 지남에 따라

감소하여 재현성 있는 박막을 증착하는데 문제점을 일으키기도 한다.

따라서 ALD 공정에 적합한 precursor 선택이 매우 중요하다. 따라서 본 연구에서는 앞서 언급한 TET 사용에 따른 문제점을 해결하기 위해 Sn 원소에 다른 종류의 리간드가 결합되어 있는 액체상태의 TDMA-Sn를 사용하여 진공케이지와 source line의 막힘 및 오염 문제를 해결하고 안정적으로 ALD 공정을 진행할 수 있었다.

DEZ와 H₂O는 상온에서도 상당히 높은 vapor pressure를 가지므로 canister는 CVD 공정에 적합한 vapor pressure를 위해 10°C로 냉각하였고, TDMA-Sn의 경우에는 vapor pressure가 낮기 때문에 canister의 온도를 60°C로 가열하여 충분한 시간 동안 안정화시킨 후 공정을 진행하였다. Source 물질들의 carrier gas로는 초고순도 Ar gas를 사용하였고 carrier gas의 유량은 DEZ 100 sccm, TDMA-Sn 80 sccm, H₂O 100 sccm로 정하여 기체 상태의 소스들을 챔버로 주입하였다.

기판은 특성 분석을 위해 Si wafer, Corning 1737 glass를, 태양전지 제조를 위해 CIGS까지 증착된 기판을 사용하였다. Si과 glass 기판은 챔버 loading 전에 표면을 acetone, methanol, Di water를 사용하여 cleaning 하였고 Cleaning 후에는 N₂gas로 blowing하여 표면에 남아있는 water를 제거한 후 챔버에 loading 하였다. 기판의 공정 온도는 110°C 증착 시간과 ALD cycle수는 원하는 박막의 두께에 따라 적절히 조정하였다.

2.2 박막특성평가

박막의 성장 속도 및 두께 측정은 J. A. Wollam 사의 Spectroscopic ellipsometry 장비를 사용하여 분석하였다. Ellipsometry는 빛이 시료에서 반사되면 물질의 광학적 성질과 층의 두께 등에 의해 반사광의 편광상태가 입사광의 편광상태로부터 변화되는 특성을 이용하여 물질의 기본적인 물리량인 복소 굴절률이나 유전함수를 측정하고 물질의 형태, 결정상태, 화학적 구조 및 전기전도도 등에 대한 정보를 얻을 수 있는 분석법으로 일반적으로는 수 Å 이나 수십 nm부터 수 μm까지의 단층/다층 박막의 측정에 주로 활용되며, 정밀도가 높아 여러 분야에서 활용되고 있다.

일반적인 CIGS 태양전지의 버퍼층의 경우 두께가 약 50nm 정도로 매우 얇고 박막의 전도도 또한 매우 낮기 때문에 일반적으로 많이 사용하는 SEM으로는 분석에 어려움이 있다. 따라서 박막의 성장 속도 및 두께 분석을 위해서는 ellipsometry법이 가장 적당한 것으로 생각된다.

증착된 ZnSnO박막의 결정구조는 Rigaku 사의 박막용 X-ray diffractometer를 이용하여 분석하였다. ZnSnO박막은 두께가 약 50 nm 정도로 얇고 결정성이 좋지 않아 grazing incidence X-ray diffraction (GI-XRD) 방법으로 X-ray 파워는 11 kW, 입

사각을 2°로 하여 박막의 결정 구조를 분석하였다.

ZnSnO 박막과 CIGS 흡수층의 조성은 FEI company사의 Nova 230 SEM EDS와 Thermo VG Scientific사의 Sigma Probe XPS를 사용하여 분석하였다. ZnSnO 박막의 경우 Sn 함량에 따라 밴드갭 에너지의 변화가 일어나는데 이를 이용하여 Sn 함량에 따른 ZnSnO 박막의 전기적, 광학적 특성을 비교할 수 있었다.

3. Results

3.1 ALD ZnO, SnO₂ 및 ZnSnO 박막 특성

ZnSnO 박막은 우선 단위막인 ZnO와 SnO₂의 공정조건을 먼저 확립한 이후 각 단위막을 최종적으로 원하는 ZnSnO 박막의 조성에 적합하도록 각 단위막의 ALD cycle 수를 조절하여 증착되었고 이러한 방법을 통하여 ZnSnO 박막의 조성을 정밀하게 조절할 수 있었다.

원자층 증착법을 이용한 ZnO 박막의 증착 조건을 확립하기 위해 Si(100) 기판위에 DEZ와 H₂O vapor를 이용하여 증착 실험을 진행하였다. 우선 박막이 ALD 공정에 의해 잘 증착되는지 확인하기 위하여 증착한 박막의 성장속도와 두께를 ellipsometry를 사용하여 분석하였다. 앞서 언급한 바와 같이 ALD는 기판 표면에서의 gas 분자들이 surface self saturation에 의해 박막이 증착되는 방법으로 source로 사용되는 gas 분자들이 기판 표면에 고르게 흡착할 수 있을 정도의 source exposure time이 확보되어야 하고 충분한 시간이 확보되었다면 박막의 성장 속도가 일정하게 saturation 되는 현상이 나타난다. 또한 동시에 ALD는 기판 표면에서의 source gas 흡착 및 반응에 의해서만 증착되는 방법으로 증착온도에 관계없이 박막의 성장속도가 일정하게 유지되어야 한다. 또한 ALD cycle 수에 비례해서 박막의 두께가 일정하게 증가되어야 한다. 본 연구에서 확립된 최적의 ALD ZnO 공정은 DEZ exposure 0.1 초, purge 2 초, H₂O vapor exposure 0.1 초, purge 3 초이며 조건에서 확인할 수 있듯이 DEZ와 H₂O vapor의 exposure time이 0.1초로 아주 짧은 시간의 exposure time에도 기판 표면에 precursor가 충분히 흡착되기 때문에 앞서 언급한 source exposure time에 따른 성장속도 결과는 확인할 수가 없었다. 하지만 Fig. 1에서 볼 수 있듯이 증착된 ZnO 박막은 기판 온도, 약 120°C에서 180°C 범위에서 성장 속도 약 1.7 Å/cycle를 유지하였고, ALD cycle 수의 증가에 따라 박막의 두께가 일직선으로 증가하는 것으로 보아 증착한 ZnO 박막이 위 기판 온도 범위에서 ALD 방법에 의해 잘 성장하였음을 알 수 있다.

Fig. 2의 XPS 결과로부터 Zn core level 과 O core level의 peak 위치가 Zn-O 결합에 상응하는 위치에서 관찰되는 것으로 보아 ALD 방법에 의해 ZnO 박막이 잘 성장했음을 확인할 수 있었다¹⁰⁻¹²⁾.

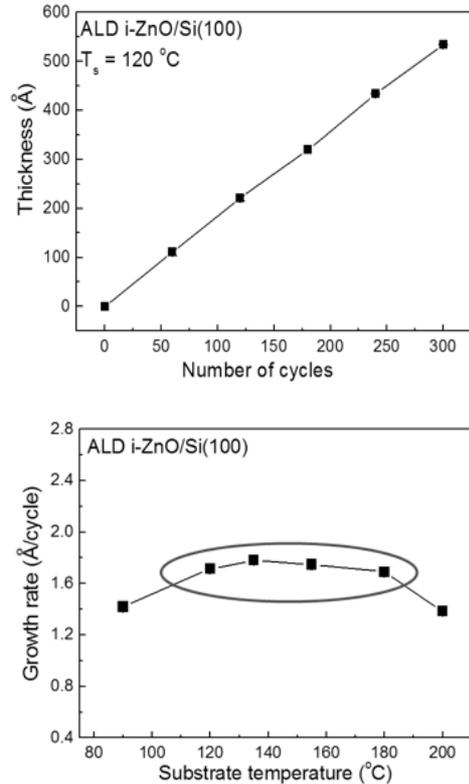


Fig. 1. Growth characteristics of ALD-ZnO

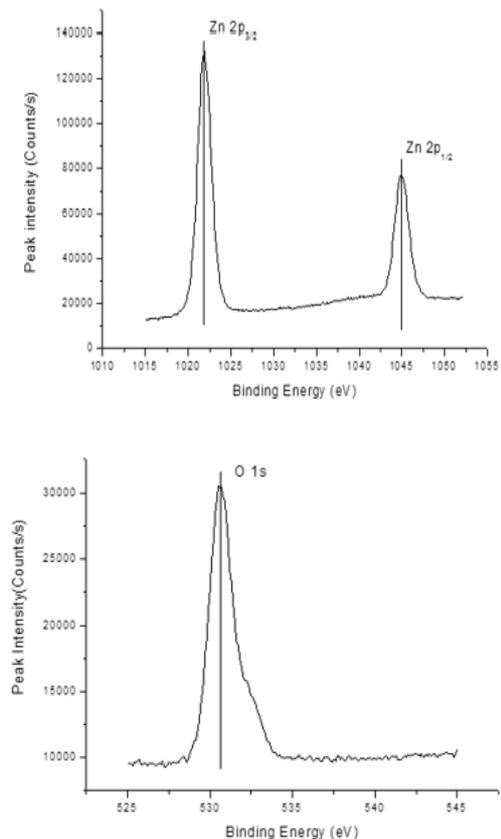


Fig. 2. XPS spectra of Zn and O cores level of ALD ZnO thin film

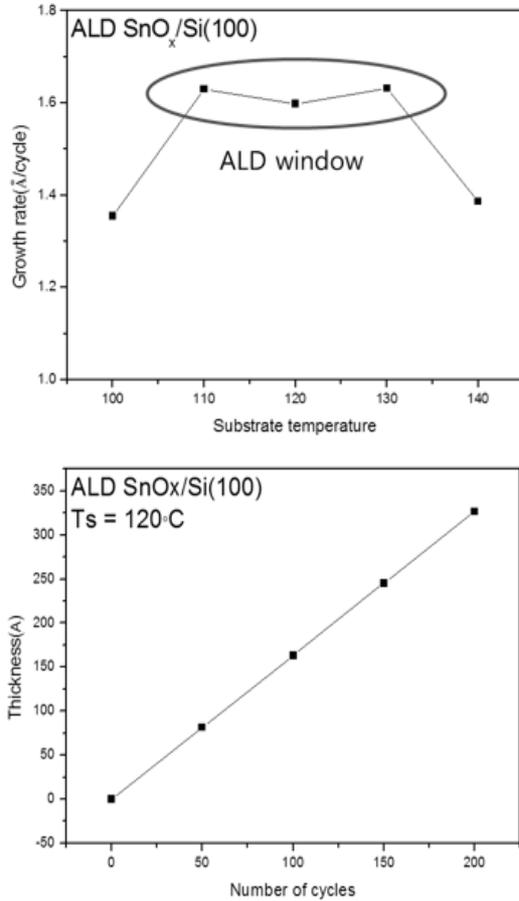


Fig. 3. Growth characteristics of ALD-SnOx

이렇듯 원자층 증착법을 이용하여 ZnO 박막의 성장조건을 확립한 후 또 다른 단위막인 SnO₂ 박막의 성장조건을 확립하는 실험을 계속하였다. SnO₂ 박막 역시 증착 조건을 확립하기 위해 Si(100) 기판 위에 TDMA-Sn 와 H₂O vapor를 이용하여 증착 실험을 진행하였다. 우선 박막이 ALD 공정에 의해 잘 증착되는지 확인하기 위하여 증착한 박막의 성장속도와 두께를 ellipsometry 를 사용하여 분석하였다. TDMA-Sn exposure time이 약 0.1 초 이상이 되면 박막의 성장속도가 약 1.6 Å/cycle로 saturation이 되고, 기판온도에 따라서도 성장속도가 일정하게 유지되며(Fig. 3), ALD cycle 증가에 따라 박막의 두께 또한 일정하게 증가하는 것으로 보아 SnO₂ 박막 또한 ALD 방법에 의해 잘 성장했음을 알 수 있다. 이렇게 확립된 최적의 ALD SnO₂ 공정은 TDMA-Sn exposure 0.1 초, purge 2 초, H₂O vapor exposure 0.1 초, purge 3 초이다.

SnO₂ 박막 성장 후 화학 결합을 확인해 보았는데 Fig. 4와 같이 Sn core level 과 O core level의 peak 위치가 Sn-O 결합에 상응하는 위치에서 관찰되는 것으로 보아 ALD 방법에 의해 SnO₂ 박막이 잘 성장했음을 확인할 수 있었다^{12, 13)}.

마지막으로 ZnSnO 버퍼층 제조는 지금까지 확립한 ZnO, SnO₂ 단위막의 조합으로 가능하며 원하는 ZnSnO 버퍼층의 조

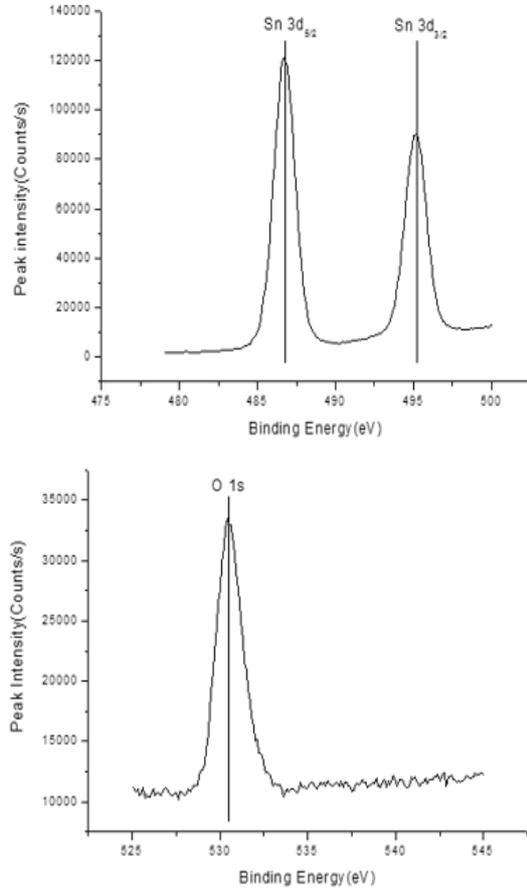


Fig. 4. XPS spectra of Sn and O core level of ALD SnOx thin film

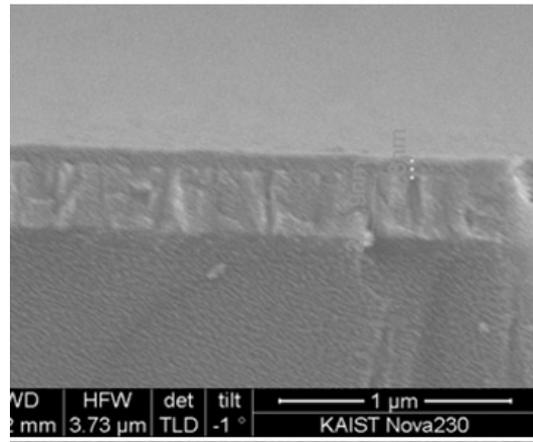


Fig. 5. SEM image of ALD ZnSnO thin film on glass substrate

성에 맞게 각 단위막의 cycle 수를 조정하면서 성장시킬 수 있다. 예를 들어 Sn 함량이 20% 정도인 Zn_{0.8}Sn_{0.2}O 박막 증착을 위해서는 ZnO ALD cycle을 4번 반복할 때 마다 SnO₂ cycle을 1번씩 실행하면서 반복적으로 원하는 두께가 될 때까지 증착을 반복하면 원하는 조성의 ZnSnO 박막을 증착할 수 있게 되는 것이다. Fig. 5는 이렇게 증착된 ZnSnO 박막의 SEM 이미지로 ZnSnO이 기판의 종류에 관계없이 비슷한 두께로 증착되는 것으로 보아

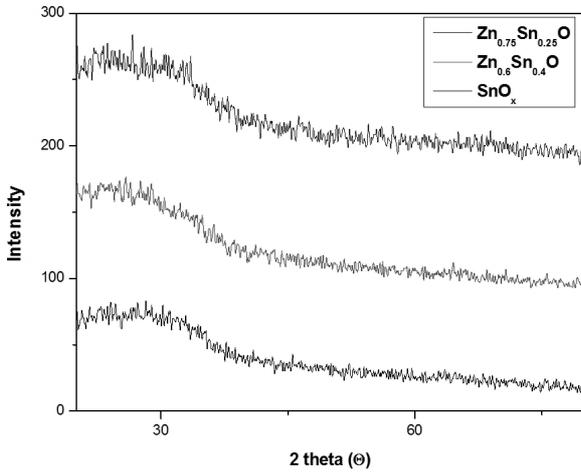


Fig. 6. XRD patterns of ALD ZnSnO and SnOx thin films

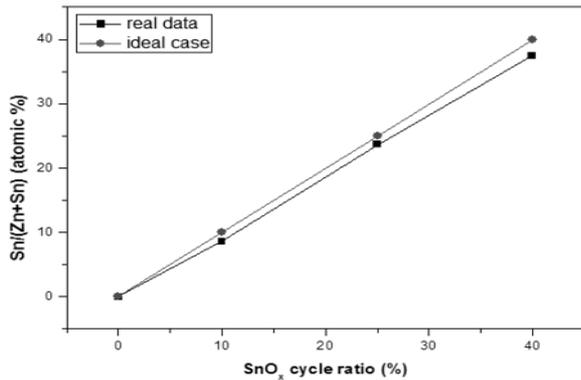


Fig. 7. Sn content in ALD ZnSnO thin films

ZnSnO박막의 ALD 공정이 기판 의존도는 없음을 확인할 수 있다.

Fig. 6는 이렇게 증착된 $Zn_{1-x}Sn_xO$ 박막의 미세구조를 분석한 결과이다. 그림에서 볼 수 있듯이 $Zn_{1-x}Sn_xO$ 박막은 조성에 관계 없이 amorphous phase만 관찰됨을 확인하였고, 이는 $Zn_{1-x}Sn_xO$ 박막의 결정구조 내에 ZnO 석출상이 없음을 의미한다. 즉 박막 내부의 Sn 함량에 관계없이 $Zn_{1-x}Sn_xO$ 박막은 pure SnO_2 와 유사한 결정 구조를 가지고 있음을 알 수 있다.

XRD 결과에서 Sn의 함량에 따라 ZnSnO박막의 미세구조 변화가 없었기 때문에 실제 ZnSnO박막내부의 Zn와 Sn 과 O의 결합 및 박막의 조성을 정성적으로 분석하기 위해서 SEM-EDS 분석을 진행하였는데 결과는 Fig. 7과 같다. Fig. 7 에서와 같이, 예상했던 조성비와 비교해 실제 조성비를 비교해 보면 약간 작은 값으로 확인되는데, 이는 ZnO와 SnO_2 의 단위 면적당 Zn:Sn의 조성을 비교해서 그런 것으로 생각된다. 결합 구조를 생각해 보면 단위 면적당 Zn의 비율이 Sn의 비율에 비해 클 수밖에 없으며, 이를 통해 예상했던 조성비에 비해 실제 값이 작은 것을 설명할 수 있다.

일반적으로 벌크 상태의 ZnO 경우는 밴드갭 에너지가 3.2 - 3.3 eV, SnO_2 의 경우는 밴드갭 에너지가 3.8 eV 정도로 알려져

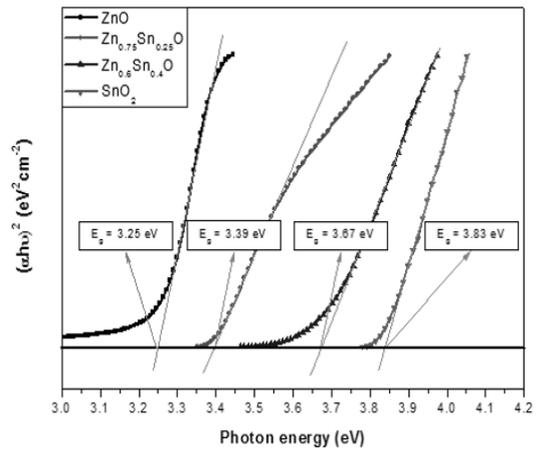


Fig. 8. Variation of bandgap energy of ALD ZnSnO thin films with various Sn contents

있다. 따라서 ZnO에 Sn을 혼합하면 밴드갭 에너지가 증가할 것으로 예상할 수 있다. 이와 같은 ZnSnO박막의 광학적 특성을 분석하기 위해 밴드갭 에너지 분석을 하였는데 결과는 Fig. 8과 같다. 박막의 투과도 및 파장에 따른 흡수계수의 분석을 통해 밴드갭 에너지를 분석하였다.

그림에서 볼 수 있듯이 ZnSnO박막 내부의 Sn 함량이 증가할수록 photon energy에 따른 흡수계수 그래프로부터 밴드갭 에너지가 3.25 eV에서 3.83 eV까지 증가하는 것을 확인할 수 있다. 위 결과를 토대로 조성 조절을 통해 ZnSnO박막의 특성 조절이 가능함을 확인할 수 있었고, 조성에 따른 밴드갭 에너지 변화를 이용하여 CIGS 흡수층과 $Zn_{1-x}Sn_xO$ 버퍼층 사이의 계면에서 최적의 밴드구조를 만들 수 있도록 ZnSnO박막의 조성조절이 가능할 것으로 생각된다.

3.2 ZnSnO/CIGS 태양전지

태양전지의 제조 과정은 다음과 같다. 먼저 rf sputtering 방식으로 Mo 후면전극을 double layer로 증착한다. 증착된 Mo 후면전극 위에 CIGS 흡수층을 3 stage co-evaporation 방식으로 증착한 뒤, 근접 승화법 방식으로 Se 분위기에서 후속 열처리를 진행한다. Se 후속 열처리는 CIGS 태양전지의 재현성 측면에서 큰 도움을 주고, 또한 Cu deficient한 CIGS 표면을 만들어 주어서 생성된 hall을 막아주는 hall blocking layer을 만들어 준다, 표면의 hall blocking layer는 태양전지의 표면 재결합 전류의 양을 줄여주어서 CIGS 태양전지 특성 개선에 큰 도움을 준다¹⁴⁾. CIGS 흡수층을 Se 후속열처리까지 진행한 후, 그 위에 버퍼층을 증착한다. 하지만 ALD 공정으로 증착된 버퍼층의 경우는 흡수층과 버퍼층간의 adhesion 문제가 발생한다. 이는 Se 후속열처리 중 CIGS 흡수층에 Se 원자들이 증착되어 contact angle의 변화가 원인으로 생각된다. 이를 해결하기 위해서 암모니아 솔루션에서 6분 동안 stirring을 진행하였고, Fig. 9와 같은 박리문제가 발

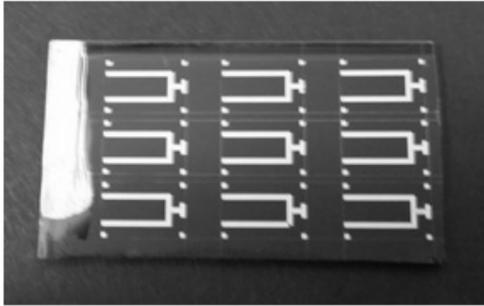


Fig. 9. Surface image of CIGS solar cell with ZnSnO buffer. Ammonia cleaning was conducted before ZnSnO deposition

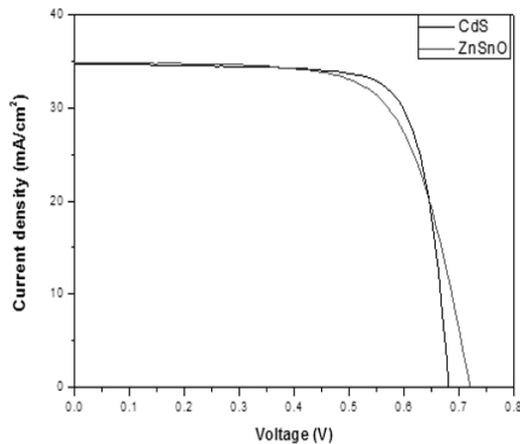


Fig. 10. Illuminated J-V curves of CdS/CIGS and ZnSnO/CIGS solar cells

생하지 않는 ZnSnO/CIGS 태양전지의 제조가 가능하였다.

그림과 같이 제조된 ZnSnO/CIGS 태양전지의 특성을 평가하기 위해서 광변환 효율의 측정을 진행하였다. 태양전지의 광변환 효율은 McScience사의 solar simulator를 사용하였다. 측정 조건은 AM 1.5 상태에서 진행하였고, 열적인 효과를 배제하기 위해서 20°C의 고정된 온도에서 측정을 진행하였다.

Fig. 10은 ZnSnO/CIGS 태양전지 및 CdS/CIGS 태양전지의 illuminated J-V curve이다. ZnSnO/CIGS 태양전지의 경우, CIGS 흡수층의 Ga 조성은 0.35 정도로 밴드갭이 넓은 편이며, Zn와 Sn의 조성은 $Zn_{0.6}Sn_{0.4}O$ 이다. CdS/CIGS 태양전지의 경우, CIGS 흡수층의 Ga 조성은 0.29 정도로 ZnSnO/CIGS 태양전지의 경우보다 작은 밴드갭을 갖는다. CIGS 밴드갭의 차이는 버퍼층의 밴드갭과 흡수층의 밴드갭 구조의 최적화를 위한 것

으로, 넓은 밴드갭 버퍼층인 ZnSnO의 경우는 CdS에 비해서 넓은 밴드갭의 CIGS 흡수층을 사용하였다. 자세한 태양전지의 Photovoltaic parameter 들은 Table 1에 요약하였다.

CdS/CIGS 와 ZnSnO/CIGS 박막태양전지의 효율은 각각 18.25%와 17.22%로 ZnSnO버퍼를 사용한 경우 효율이 약 1% 낮았다. 실험실 결과에서 위 효율에 Ni/Al 전극을 사용하면 평균 0.5%, antireflective coating (ARC)를 사용하면 평균 1% 증가하므로 각각 19.75%와 18.72%가 된다.

CdS 버퍼를 적용했을 때보다 fill factor가 낮았는데 그 이유는 ZnSnO버퍼층의 비저항이 커 셀의 직렬저항이 증가했기 때문이다. ZnMgO 버퍼층을 적용한 경우에는 light soaking effect에 의해 빛에 노출된 후에 효율이 증가했다¹⁵⁾. 직렬저항을 줄이는 방법으로는 ZnMgO 버퍼를 적용했을 경우 i-ZnO 제거를 하여 효율이 증가하였으므로 이를 참조하면 도움이 될 것 같다¹⁵⁾.

또한, ZnSnO 버퍼층의 경우는 Zn (S,O) 버퍼층의 문제인 light soaking 효과가 없다. 이는 광안정성 측면에서 굉장히 뛰어나다고 할 수 있다¹⁶⁾. 그러므로 ZnSnO buffer 층이 CIGS 박막 태양전지의 buffer 층으로 적합하다고 할 수 있다.

본 실험실의 ZnSnO/CIGS 박막태양전지의 효율은 Ni/Al 전극과 antireflective coating (ARC)를 적용하면 1.5% 이상 올라가므로 사실상 18.7% 이상의 효율을 구현하였으며 이 값은 Uppsala 대학에서 보고한 세계 최고기록과 거의 같은 값이다¹⁷⁾.

4. Conclusions

본 연구에서는 원자층 증착법을 이용하여 ZnSnO 박막을 증착하고 증착된 박막을 CIGS 태양전지의 버퍼층으로 적용하여 태양전지의 고효율화를 위한 실험을 진행하였다. 원자층 증착법의 전구체로 DEZ, TDMA-Sn, H₂O를 사용하였으며, ALD window 내부인 120°C에서 일정한 증착속도를 보임을 확인했다. 또한 ZnSnO 박막의 경우 조성에 관계없이 비정질 형상을 보이며, Sn의 조성이 증가할수록 밴드갭이 증가하는 것을 확인할 수 있었다. ZnSnO를 CIGS 태양전지의 버퍼층으로 적용하기 위해서는 박리 문제를 해결해야했고, 암모니아 수용액을 이용하여 adhesion의 개선을 확인하였다.

ZnSnO버퍼층을 적용한 태양전지의 경우는 효율이 17.22%로 CdS 버퍼층을 적용한 경우 보다 1% 낮았다. 그 원인은 ZnSnO 박막의 저항이 크기 때문이며 버퍼층 두께조절이나 i-

Table 1. Photovoltaic parameters of CdS/CIGS and ZnSnO/ CIGS solar cells

Buffer layer	η (%)	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF (%)	R_{sh} ($\Omega \cdot cm^2$)	R_s ($\Omega \cdot cm^2$)	η (%) with Ni/Al + ARC
CdS	18.25	34.74	0.681	77.24	765.86	0.153	19.75
ZnSnO	17.22	34.88	0.720	68.56	801.28	0.597	18.72

ZnO 두께 조절 등으로 줄일 필요가 있다. ZnSnO/CIGS 박막태양전지에 Ni/Al 전극과 ARC 적으로 효율을 1.5% 이상 증가 가능하므로 본 연구로 효율 18.7%를 구현한 것으로 볼 수 있고 이는 세계기록과 근접한 효율이다.

Acknowledgment

This work was supported by the Center for Inorganic Photovoltaic Materials (2014-001796) and by the Climate Change Research Hub of KAIST (N01150136), funded by the Korean Ministry of Science and Technology.

References

1. C. Platzer-Björkman, J. Kessler, L. Stolt, Proceedings 3rd World Conference of Photovoltaic Energy Conversion, Osaka, Japan (2003), p. 461.
2. N. Naghavi, S. Spiering, M. Powalla, B. Cavana, D. Lincot, Prog. Photovolt. Res. Appl., 11, (2003), 437.
3. Y. Ohtake, K. Kushiya, M. Ichikawa, A. Yamada, M. Konagai, Jpn. J. Appl. Phys., 34 (1995), 5949.
4. S. Chaisitsak, A. Yamada, M. Konagai, Res. Soc. Symp. Proc., 668, (2001), p. H9.10.1
5. M. Konagai, Proc. 14th PVSEC-14, Bangkok, Thailand, (2004), p. 657.
6. A. Hultqvist, M. Edoff, T. Törndahl, Prog. Photovolt. Res. Appl., 19/4, (2011), 478.
7. C. Platzer-Björkman, T. Törndahl, A. Hultqvist, J. Kessler, M. Edoff, Thin Solid Films, 515/15 SPEC. ISS., (2007), 6024.
8. T. Törndahl, E. Coronel, A. Hultqvist, C. Platzer-Björkman, K. Leifer, M. Edoff, Prog. Photovolt. Res. Appl., 17/2, (2009), 115.
9. T. Törndahl, C. Platzer-Björkman, J. Kessler, M. Edoff, Prog. Photovolt. Res. Appl., 15/3, (2007), 225.
10. L. S. Dake, D. R. Baer, J.M. Zachara, Surf. Interface Anal., 14, (1989), P. 71.
11. O. Lupan, L. Chowa, G. Chai, B. Roldan, A. Naitabdi, A. Schulte, H. Heinrich, Mater. Sci. Eng., B, 145, (2007), 57.
12. J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol, K. D. Bomben, Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy, Perkin-Elmer Corp., Eden Prairie, MN, 1992.
13. G. Carta, N. El Habra, L. Crociani, G. Rossetto, P. Zanella, A. Zanella, G. Paolucci, D. Barreca, E. Tondello, Chemical vapor deposition, 13, (2007), 185.
14. Y. M. Shin, C. S. Lee, D. H. Shin, H. S. Kwon, B. G. Park, B. T. Ahn, Current Applied physics, 15, (2015), 18-24.
15. C. S. Lee, S. C. Kim, E. A. Al-ammar, H. S. Kwon, B. T. Ahn, ECS J. Solid State Science & Technology, 3 (6), (2014), Q99 – Q103.
16. S. C. Kim, C. S. Lee, S. T. Kim, R. B. V. Chalapathy, E. A. Al-Ammar, B. T. Ahn, "Understanding the light soaking effect of ZnMgO buffer in CIGS solar cells", Phys. Chem. Chem. Phys, DOI: 10.1039/c5cp01758k, (2015).
17. J. Lindahl, U. Zimmermann, P. Szaniawski, T. Torndahl, A. Hultqvist, P. Salome, C. Platzer-Bjorkman, M. Edoff, IEEE J. Photovoltaics, Vol. 3, No. 3, (2013), 1100-1105.