

KF 후열처리 공정시 CIGS 박막의 Na 원소 존재가 태양전지 셀성능에 미치는 영향

손유승 · 김원목 · 박종극 · 정증현*
한국과학기술연구원, 광전하이브리드 연구센터, 서울시, 02792

KF Post Deposition Treatment Process of Cu(In,Ga)Se₂ Thin Film Effect of the Na Element Present in the Solar Cell Performance

Yu-Seung Son · Won Mok Kim · Jong-Keuk Park · Jeung-hyun Jeong*

Korea Institute of Science and Technology photoelectric hybrid research center, seoul

ABSTRACT: The high efficiency cell research processes through the KF post deposition treatment (PDT) of the Cu(In,Ga)Se₂(CIGS) thin film has been very actively progress. In this study, it CIGS thin film deposition process when KF PDT 300 to the processing temperature, 350, 400°C changed to soda-lime glass (SLG) efficiency of the CIGS thin film characteristics, and solar cell according to Na presence of diffusion from the substrate the effects were analyzed. As a result, the lower the temperature of KF PDT and serves to interrupt the flow of current K-CIGS layer is not removed from the reaction surface, FF and photocurrent is decreased significantly. Blocking of the Na diffusion from the glass substrate is significantly increased while the optical voltage, photocurrent and FF is a low temperature (300, 350°C) in the greatly reduced, and in 400°C tend to reduce fine. It is the presence of Na in CIGS thin film by electron-induced degradation of the microstructure of CIGS thin film is expected to have a significant impact on increasing the hole recombination rate a reaction layer is formed of the K elements in the CIGS thin film surface.

Key words: Cu(In,Ga)Se₂, Na doping, KF post deposition treatment, K-CIGS reaction

Nomenclature

CIGS : Cu(In,Ga)Se₂

PDT : Post deposition treatment

V_{oc} : open-circuit voltage, V

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

FF : fill factor

Eff. : efficiency, %

SEM : scanning electron microscopy

QE : Quantum efficiency

SIMS : Secondary ion mass spectrometry

1. 서론

Cu(In,Ga)Se₂ 박막태양전지 분야에서 CIGS 박막을 알칼리

원소인 Na으로 도핑함으로써 광전압(Voc)와 FF를 향상시키는 것으로 알려져 있으며, NaF 후열처리(PDT)를 통한 Na 도핑 연구가 매우 활발하다¹⁻⁴⁾. 최근에는 또 다른 알칼리 금속화합물인 KF 후열처리 공정을 적용함으로써 21.7%의 최고효율을 갱신하는 기술적 진보가 있었다^{5,6)}. CIGS 태양전지 내 Na의 역할에 대해서도 명확히 규명되지 않았듯이, K 원소의 역할 역시 명확하지 않다. CIGS 태양전지의 Voc 또는 Jsc를 향상시키는 것으로 알려져 있고, CIGS의 Cu 원자를 밀어냄으로써 Cu 부족 상태를 쉽게 만드는 것으로 알려져 있다⁷⁻⁹⁾.

특히, 같은 알칼리 원소인 Na과의 상호작용에 대해서는, Na 도핑이 선행되고 K이 후도핑 될 경우 Na-K 이온 교환이 쉽게 일어난다는 점 정도를 제외하고는 알려진 바가 매우 제한적이다. 따라서, 본 연구에서는 K이 CIGS 벌크 및 표면에 미치는 영향과 Na 존재 유무에 따른 차이를 분석하고자 한다. CIGS 박막태양전지 제조에 KF PDT 공정 적용 시, KF PDT 를 300, 350, 400°C로 변화하였고,

CIGS 박막 증착시 유리기판으로부터의 Na 확산을 조절한 후, CIGS 박막 특성 및 태양전지 효율에 미치는 영향을 평가하였다.

*Corresponding author: jhjeong@kist.re.kr

Received September 22, 2015; Revised October 1, 2015;

Accepted October 1, 2015

2. 실험방법

CIGS 박막 태양전지 제조시 CIGS 박막으로 Na 도핑이 가능하도록 일반적으로 적용되는 SLG 기판을 이용하였다. 이때, Na 도핑되지 않은 CIGS 박막과 비교하기 위하여 Na 확산차단막인 SiOx 박막을 1 μm 두께로 SLG 기판 위에 PECVD법으로 증착한 샘플을 비교군으로 적용하였다. SiOx 박막이 Na를 완벽히 차단하기는 어려우나, CIGS 박막 내 함유량을 1/100 수준으로 낮추어서 실질적으로는 Na이 없는 것과 동일한 효과를 얻을 수 있다.

DC magnetron 스퍼터링으로 Mo 후면전극을 500 nm 두께로 증착하였으며, CIGS 광흡수층은 3-stage 동시진공증발법으로 고온(550°C)에서 2~3 μm 두께로 증착하였다. CIGS 증착 완료 후 연속적으로 KF PDT 공정을 적용하는데, 각각 300, 350, 400°C 온도에서 20 분간 진행하였다. 이때, KF 증착속도는 0.2 Å/s이다. CdS 버퍼층은 용액증착법(Chemical Bath Deposition, CBD)으로 증착하였으며, 75°C에서 15분간 50 nm로 증착하였다. RF 스퍼터링으로 i-ZnO (50 nm)와 Al:ZnO (250 nm)를 증착하였다. 전자빔증발법(E-Beam evaporator)으로 Al(800 nm)/Ni(50 nm) 상부전극을 형성하여 CIGS 태양전지 소자를 완성하였다.

KF PDT 온도별 차이를 확인하기 위해 SEM 분석 장비가 이용해 KF PDT 온도 별로 CIGS 박막의 미세구조를 확인하였다. 셀 효율 분석을 위해 Solar simulator로 I-V 및 전기적 특성을 평가하였고, 양자효율(Quantum efficiency, QE)을 측정하였다. Na, K의 도핑효과 분석을 위해 C-V 측정을 하였고, CIGS 조성 및 밴드갭 분석을 위해 각각 SIMS와 QE 측정 실시하였다

3. 실험결과 및 고찰

Table 1에서 CIGS 박막 증착시 KF PDT 온도가 각기 다르게 적용하여 제조된 CIGS 박막 태양전지의 셀 효율 인자를 Mo/SLG 및 Mo/SiOx/SLG 기판에 따라 비교하였다. Fig. 1(a)은 각 셀 효율 인자를 도시하였다. KF PDT 온도를 350, 300°C로 낮추에 따라 광전압은 특별한 의존성이 없으나, Jsc 및 FF는 현저히 감소하여 셀 효율이 크게 감소하였다. 하지만 KF PDT 온도 400°C에서 Jsc, FF가 회복되는 것으로 확인된다. KF PDT 온도 400°C의 경우에도 KF PDT를 적용하지 않은 샘플과 비교 시 미세한 FF 저하 문제는 발생하였다.

또한 Mo/SiOx/SLG 기판을 적용하여 KF PDT 400°C 공정시, Voc 및 셀 효율이 뚜렷이 개선되어, Na 도핑효과 없이 K 도핑

Table 1. KF PDT 공정온도별 CIGS 태양전지 셀 효율(Mo/SLG와 Mo/SiOx/SLG 비교)

Cell name	Eff (%)	Voc (V)	Jsc (mA/cm ²)	FF (%)
No KF PDT Mo/SLG	14.9	0.621	33.1	72.3
No KF PDT Mo/SiOx/SLG	12.3	0.555	32.5	68.1
KF PDT 300°C Mo/SLG	7.3	0.651	18.7	60.4
KF PDT 300°C Mo/SiOx/SLG	2.4	0.701	8.1	41.4
KF PDT 350°C Mo/SLG	13.5	0.595	33.6	67.8
KF PDT 350°C Mo/SiOx/SLG	9.3	0.623	27.7	54.0
KF PDT 400°C Mo/SLG	14.6	0.617	32.8	69.8
KF PDT 400°C Mo/SiOx/SLG	14.6	0.660	32.0	69.3

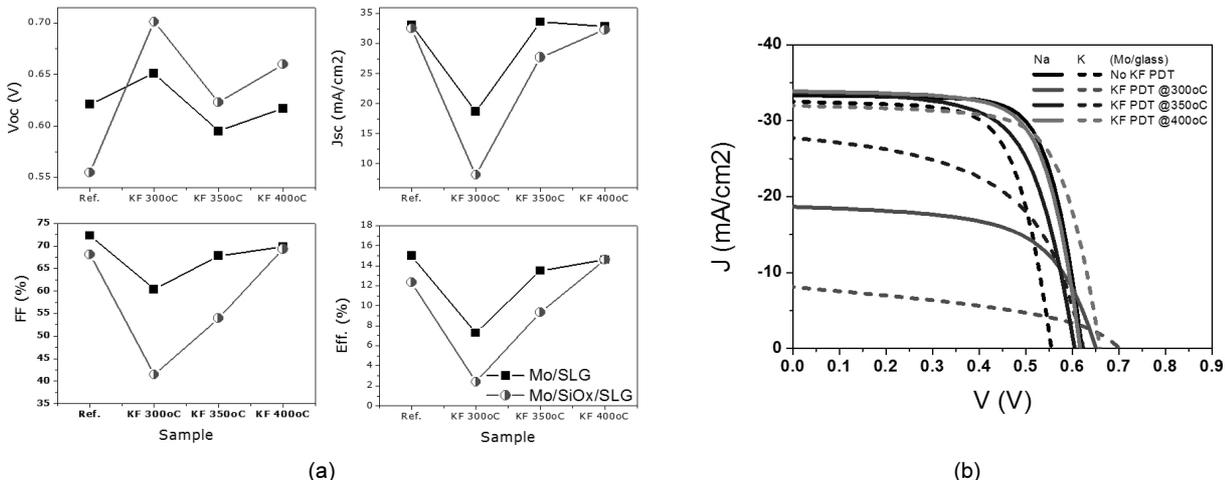


Fig. 1. KF PDT 공정온도별 CIGS 태양전지 셀 효율(Mo/SLG와 Mo/SiOx/SLG 비교): (a) 셀 효율 인자, (b) 전류-전압 곡선

만으로도 충분한 도핑이 가능한 것으로 판단된다. Na 도핑과 같은 free-carrier 향상 효과가 있을 것으로 예상된다. 그러나 여전히 FF는 KF PDT를 적용하지 않은 Na 도핑된 샘플(No KF PDT on Mo/SLG)에 비해, FF가 다소 낮은 편이다. CIGS 박막 내 Na 이 존재할 경우, FF 및 Jsc가 개선되는 경향을 보이며, 특히 300, 350°C에서 개선효과가 뚜렷하여, CIGS 박막 내 Na의 존재가 K 도핑시 계면 barrier 형성을 억제하는 것으로 판단된다.

PDT 온도 저하에 따른 Jsc 및 FF의 심각한 열화 현상을 설명하기 위하여, Fig. 2에서 CIGS 박막의 300°C와 400°C에서 KF PDT 처리 후 SEM 표면 형상을 KF PDT를 적용하지 않은 샘플(REF)의 표면형상과 비교하였다.

일반적으로 NaF PDT는 CIGS 표면 형상에 뚜렷한 영향을 미치지 않는데 반하여, KF PDT는 Fig. 2에서 보듯이 CIGS 표면형상에 현저한 변화를 유발하였다. KF PDT 적용 후 CIGS 표면에 크고 작은 흠(dent)들이 관찰되는데, KF PDT 온도가 300°C에서 400°C로 증가함에 따라 크기는 작아지고 밀도는 매우 높아지는 것을 확인하였다.

선행연구그룹의 보고에서, KF PDT 적용시 CIGS 표면이 K 과반응하여 Cu가 결핍된 K 반응층이 형성되며, 이상과 같은 흠들이 전류를 통과시킬 수 있는 접촉구멍(contact hole)의 역할을

하는 것으로 제안하였다¹⁰. 접촉구멍들은 K 반응층이 부분적으로 제거되어 형성되는 것으로 추정된다. 따라서, KF PDT 적용시 표면에 형성되는 K 반응층이 전류 장벽의 역할을 하는 것으로 추정할 수 있고, PDT 온도 증가에 따른 접촉구멍 밀도의 증가 덕분에 이러한 전류장벽을 우회할 수 있는 경로가 많아져서 전류를 원활케 하는 것으로 판단된다.

Fig. 3(a)은 CIGS 태양전지의 KF PDT 온도별 Na, K 함량의 깊이분포(depth profile)을 보여주는 SIMS 분석결과이다. 이를 통해 이상에서 설명한 KF PDT 공정 적용시 K과 CIGS 반응정도를 간접적으로 확인할 수 있다.

300°C에서 KF PDT 처리한 CIGS 박막 표면 및 벌크에서 K 양이 급격히 증가하였다. PDT 온도가 낮을수록 CIGS 박막으로 K 확산이 더 용이하며, 표면에 높은 수준의 K이 포함된 새로운 층이 형성됨을 알 수 있다. 이러한 새로운 K-CIGS 반응층이 CIGS 표면의 전류 막힘(current blocking) 현상을 유발하는 것으로 판단된다. 그에 비해, 400°C PDT 공정의 결과 CIGS 박막 내 K 함유량이 KF PDT 적용하지 않은 샘플보다는 10배 정도 증가하였으나, 300°C PDT 샘플에 비해 크게 감소된 것을 확인할 수 있다. 이와 같이 400°C에서 CIGS 박막내로의 K 확산 및 CIGS와 반응이 억제되므로, CIGS 박막 표면에 여분의 K이다

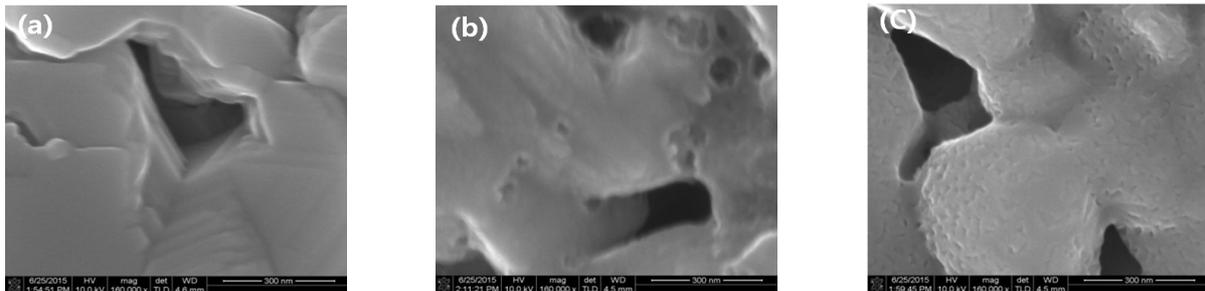


Fig. 2. Mo/SLG 기판에 증착한 CIGS 박막의 KF PDT 온도별 표면 미세구조 변화비교: (a) KF PDT 미적용, (b) KF PDT 300°C, (c) KF PDT 400°C

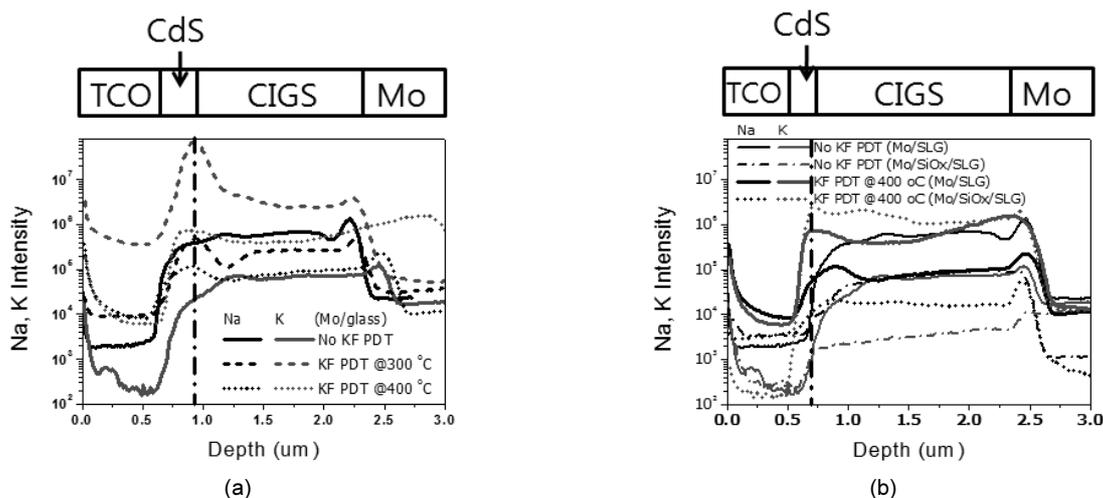


Fig. 3. CIGS 태양전지의 KF PDT 적용 후 Na, K 함량 비교: (a) Mo/SLG 기판 위에서 KF PDT 적용여부 및 PDT 온도영향, (b) Mo/SLG와 Mo/SiOx/SLG 비교

량 존재하여 알칼리 입자 형태로 남아서, 추후 접촉구멍을 형성하는 데 유리한 것으로 추정된다.

Fig. 3(b)은 Mo/SLG 기판과 Mo/SiOx/SLG 기판의 CIGS 증착결과를 비교하였다. Mo/SiOx/SLG 기판에 비해 Mo/SLG 기판에서, 즉, CIGS 증착시 Na이 포함된 샘플에서 KF PDT 공정 적용시 CIGS 박막의 K 농도가 오히려 감소한다. 이는 CIGS 박막내 Na의 존재가 KF PDT 공정에서 CIGS 박막으로의 과도한 K 확산을 억제하기 때문으로 판단된다. 결과적으로 K 확산의 억제로 CIGS 표면에 K이 잉여로 남기 때문에, 접촉구멍 형성을 촉진하여 밀도를 증가시킨다. 이러한 이유로 CIGS 박막내 Na이 존재할 경우, KF PDT 적용하더라도 CIGS 표면의 전류막힘 현상을 최소화할 수 있으므로, 보다 높은 FF를 얻을 수 있다.

그러나, KF PDT를 적용하지 않은 샘플과 비교해서 FF가 더 낮은 것은, 본 실험에 적용된 KF PDT 공정의 최적화 부족으로 접촉구멍의 밀도가 충분치 않아서 상부 투명전극(AZO) 내에서 캐리어의 횡이동이 증가하기 때문으로 판단된다.

본 연구의 실험범위 내에서는 400°C가 가장 좋은 조건임을 확인하였다. KF PDT 공정 적용 여부 및 CIGS 박막 내 Na 존재에 따라 다소간의 Jsc 변화가 있다. 이를 분석하기 위해 400°C KF PDT 공정과 KF PDT 미적용 공정을 Mo/SLG 및 Mo/SiOx/SLG 기판에 대해 QE 특성을 비교하였다. CIGS 박막 성장시 Na이 확산되는 샘플(Mo/SLG)이 Na 확산이 억제된 샘플에 비해 밴드갭이 감소하였으며, KF PDT 적용 시에도 유사한 경향을 나타내었다. 광전류의 미세한 변화는 QE 측정에서 유추되는 바와 같이 대부분 밴드갭 변화에 의존하였다. CIGS 박막 증착시 존재하는 Na이 Ga의 확산을 억제하여 Ga 분포상의 노치에 해당하는 Ga의 농도가 낮아져서 유효밴드갭을 감소시킬 것으로 예상된다.

Fig. 5는 KF PDT 적용 시 Na 존재 여부에 따른 캐리어 도핑 효과를 확인하기 위한 C-V 측정 결과이다. Fig. 4에서 설명된 샘플에 대해 10 kHz 주파수 및 상온에서 C-V 측정을 수행하였다.

CV 측정결과 KF PDT 미적용한 Mo/SiOx/SLG 기판의 캐리어 농도는 $1E15 \text{ cm}^{-3}$ 이하이지만, 기판으로부터 Na 확산이 가능하거나, KF PDT를 적용한 경우에는 캐리어 농도가 $4E15 \text{ cm}^{-3}$ 이상으로 증가하였다. 특히, Fig. 3(b)에서 알 수 있듯이, Mo/SiOx/SLG 기판의 경우 KF PDT 적용하면 K 도핑만으로도 Na

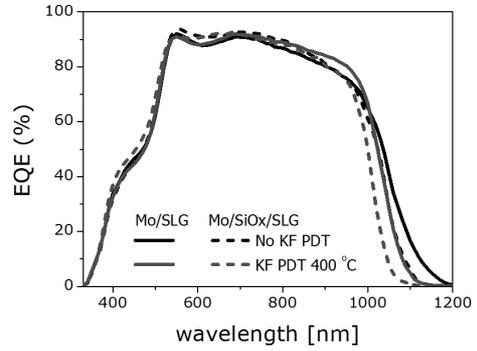


Fig. 4. CIGS 태양전지의 Na 존재 여부에 따른 KF PDT 적용 전후의 QE 특성 비교

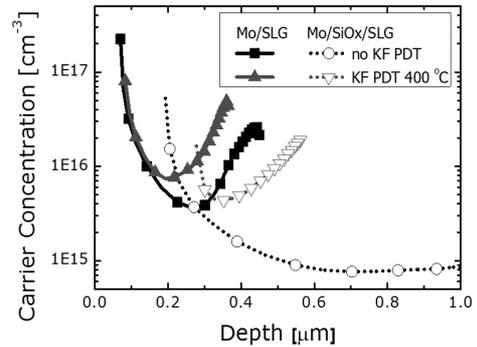


Fig. 5. CIGS 태양전지의 Na 존재 여부에 따른 KF PDT 적용 전후의 C-V 측정결과(측정조건: 주파수 10 kHz, 상온)

도핑 수준의 자유 캐리어 농도로 증가하였다. Fig. 1의 KF PDT에 따른 Voc 증가는 이러한 K 도핑에 따른 자유 캐리어 농도 증가로 설명할 수 있다. KF PDT 효과에 미치는 Na 존재 여부와 상관없이 전반적으로 Voc 증가 측면에서 유리하다.

Mo/SLG 기판 위에서 KF PDT 400°C 적용시에는 자유 캐리어 농도가 더 높음에도 불구하고 Voc는 더 낮다. Na이 존재가 셀 효율을 영향인자 중 캐리어 농도 외에도 앞서 언급한 CIGS 박막의 밴드갭 및 전자-홀 재결합 속도에 영향을 줄 가능성이 높다.

Fig. 6은 KF PDT 공정 적용시 CIGS 박막내 Na 존재 여부에 따른 CIGS 박막태양전지 셀의 단면 SEM 사진이다. KF PDT 자체는 CIGS 박막의 미세구조(grain size)에 영향이 없지만, CIGS 박막 성장시 기판으로부터 Na이 원활히 확산되면 그렇지 않은 경우에 비해 결정립 크기가 미세화되었다.

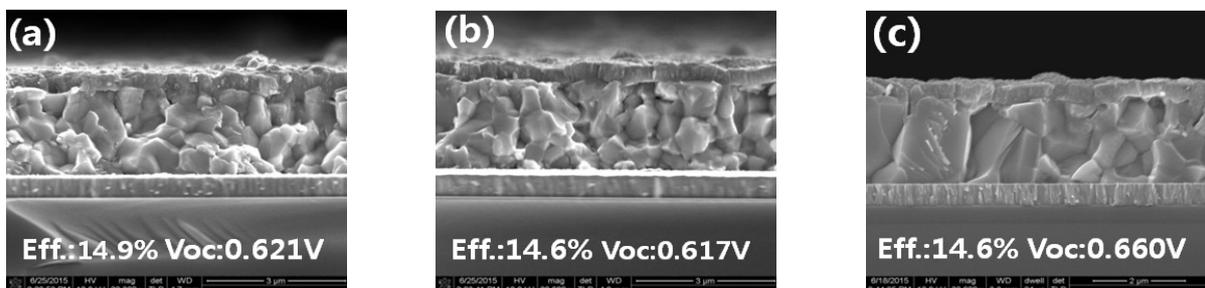


Fig. 6. CIGS 태양전지의 단면 미세구조: (a) KF PDT 미적용 (Mo/SLG), (b) KF PDT 400°C (Mo/SLG), (c) KF PDT 400°C (Mo/SiOx/SLG)

Table 2. Fig. 6에서 제시된 샘플의 광전압(Voc), 밴드갭(Eg), 광전압 결핍(Voc deficit)

sample	Voc	Band gap	Voc deficit
No KF PDT Mo/SLG	0.621	1.15	0.529
KF PDT 400°C Mo/SLG	0.617	1.17	0.553
KF PDT 400°C Mo/SiOx/SLG	0.660	1.20	0.540

Table 2는 Fig. 6의 샘플들에 대해 CIGS 박막의 밴드갭(QE 30% 기준), Voc 결핍을 광전압 크기와 비교하였다. CIGS 박막 증착 시 Na이 확산되지 않으면, CIGS 미세구조 개선되고 동시에 Voc가 증가하였다. Voc 결핍으로부터 추정컨대, 이러한 Voc 증가는 밴드 갭 증가 이상의 요인이 존재함을 의미하며, 결정립 크기개선으로 인한 전자-홀 재결합 특성의 개선 때문으로 추정된다.

KF PDT 공정은 CIGS 표면 패시베이션, CdS/CIGS 계면특성 개선되는 장점이 있지만, PDT 공정조건에 민감하기 때문에 표면반응층 구조의 조절이 쉽지 않다. KF PDT 공정 적용 전에 CIGS 박막 내 Na이 존재하면 이러한 CIGS 표면의 과도한 K 반응을 억제함으로써, KF PDT 공정의 최적화에 도움을 줄 수 있다. 본 실험결과에서는 Na의 존재가 CIGS 박막 미세구조를 열화시켜 Voc 저하시키는 문제점이 있는데, 본 실험에 적용된 공정의 CIGS 결정립계 패시베이션이 불충분하여 결정립 크기의 존성이 강하기 때문에 판단된다. 공정최적화를 통해 결정립계 패시베이션이 충분하면 CIGS 박막의 Na 도핑 이후 KF PDT 공정 적용이 CIGS 태양전지 셀의 Voc 및 FF 열화 없이 고효율화에 유리할 것이다.

4. 결론

본 연구에서는 CIGS 박막태양전지 제조에 KF PDT 공정 적용 시, KF PDT 온도 및 유리기판의 Na 존재여부가 CIGS 박막 특성 및 태양전지 효율에 미치는 영향을 분석하였다. KF PDT 온도는 300, 350, 400°C 각각 적용 하였는데, 온도에 상관없이 알칼리 원소인 K 도핑에 의한 광 전압 상승효과는 확인되었다. 300, 350°C에서는 KF PDT 적용 시 전류막힘으로 인한 심각한 FF 및 광 전류 저하현상이 발생하였고, 400°C에서 전류막힘 현상이 크게 완화되어 FF가 개선되었으나, KF PDT 미적용 샘플(Na 도핑 샘플)과 비교 시 개선 정도가 충분치는 못하였다. 이는 CIGS 박막 표면에 KF PDT 적용 시 K 반응층이 형성되는 것과 관련이 있는 것으로 판단된다. PDT 온도에 상관없이 K 반응층이 표면에 형성되어 전류막힘 현상을 유발하는데, 온도가 높을수록 해당 K 반응층이 국지적으로 제거되어 전류를 원활히 흐르게 하는 것으로 판단된다.

CIGS 박막 증착 시 유리기판으로부터 Na 공급되지 않으면,

KF PDT 400°C 실험 군에서는 광 전압은 크게 증가한 반면 광전류와 FF는 미세하게 감소하였다. 광 전류 변화는 Na 존재가 CIGS 표면 조성 및 구조에 영향을 미친 것으로 판단되며, 광 전압의 차이는 Na이 존재할 경우 CIGS 박막의 미세구조에 악영향을 미치기 때문으로 판단된다. 모든 KF PDT 온도에서 Na이 존재할 경우 KF PDT에 따른 전류막힘 현상이 완화되는 것을 확인하였는데, 이는 Na의 존재가 CIGS 박막 표면의 K 반응층에 국지적인 전류흐름을 원활하게 하는 고밀도의 접촉구멍 형성을 촉진하는 것으로 추측된다.

감사의 글

본 연구는 한국과학기술연구원(KIST)의 기관고유과제(2E25391) 연구비 지원으로 수행되었다.

References

1. J. Eid, H. LIANG, I. Gereige, S. Lee and J. Van Duren, Prog. Photovolt: Res. APPL. 23, 269-280, 2015.
2. S. Marsillac, S. Dorn, Rocheleau and E. Miller, Sol. Energ. Mat. Sol. Cells, 82, 42-52, 2004.
3. A. Rockett, J.S. Britt, T. Gillespie, C. Marshall, M.M. Al Jassim, F. Hasoon, R. Matson and B Basol, Thin Solid Films 372, 212-217, 2000.
4. A. Chirila, S. Buecheler, F. Pianezzi, A. N.Tiwari, High efficient Cu(In,Ga)Se₂ solar cells grown on flexible polymer films. Nat. Mater. 10, 857-861 2011.
5. P. Jackson, D. Hariskos, R. Wuerz, O. Kiowski, A. Bauer, T. M. Friedlmeier, M. Powalla, Properties of Cu(In,Ga)Se₂ solar cells with new record efficiencies up to 21.7%. Phys. Status Solidi RRL 2015, 9, 28-31.
6. A. Chirila, P. Jackson, F. Pianezzi, A. N.Tiwari Potassium-induced surface modification of Cu(In,Ga)Se₂ thin films for high-efficiency solar cells. Nat. Mater. 12, 1107-1111, 2013.
7. P. Reinhard, F. Pianezzi, b. Bissig, A. N.Tiwari, Cu(In,Ga)Se₂ thin film, solar cell and modules: a boost in efficiency due to potassium. IEEE J-PV2015, 5, 656-663.
8. D. W. Niles, K. Ramanathan, F. Hasoon and R. Noufi, B.J. Tielsch and J.E. Fulahum, J. Vacuum Sci. Technol. A 15,3044, 1997.
9. A. Laemmler, R. Wuerz and Michael Powalla, P hys. Status Solidi RRL, 7, No.9, 631-634, 2013.
10. P. Reinhard, B. Bissig, F. Pianezzi, H. Hagendorfer, G. Sozzi, R. Menozzi, C. Gretener, S. Nishiwaki, S. Buecheler, A.N. Tiwari, Alkali-templated surface nanopatterning of chalcogenide thin films: a novel approach toward solar cells with enhanced efficiency, Nano Letters, doi:10.1021/acs.nanolett. Sb00584, 2015.