CuInGaSe₂ 태양전지용 Mo 후면 전극의 조직 및 전기광학적 특성

채수병 · 김명한[†]

충북대학교 신소재공학과

Morphology and Electro-Optical Property of Mo Back Electrode for CuInGaSe₂ Solar Cells

Subyung Chae and Myunghan Kim[†]

Department of Advanced Materials Engineering, Chungbuk National University, Chungbuk, Cheongju 310, Korea

(2010년 7월 5일 접수 : 2010년 8월 2일 최종수정 : 2010년 8월 2일 채택)

Abstract Mo thin films were used for the back electrode because of the low resistivity in the Mo/CuInGaSe₂ contact in chalcopyrite solar cells. 1 μm thick Mo thin films were deposited on soda lime glass by varying the Ar pressure with the dc-magnetron sputtering process. The effects of the Ar pressure on the morphology of the Mo back electrode were studied and the relationships between the morphology and electro-optical properties, namely, the resistivity as well as the reflectance of the Mo thin films, were investigated. The resistivity increased from 24 $\mu\Omega\text{-cm}$ to 11833 $\mu\Omega\text{-cm}$; this was caused by the increased surface defect and low crystallinity as the Ar pressure increased from 3×10^{-3} to 3×10^{-2} Torr. The surface morphologies of the Mo thin films changed from somewhat coarse fibrous structures to irregular and fine celled structures with increased surface cracks along the cell boundaries, as the Ar pressure increased from 3×10^{-3} to 3×10^{-2} Torr. The changes of reflectances in the visible light range with Ar pressures were mainly attributed to the surface morphological changes of the Mo thin films. The reflectance in the visible light range showed the highest value of 45% at 3×10^{-3} Torr and decreased to 18.5% at 3×10^{-2} Torr.

Key words Mo back electrode, morphology, resistivity, reflectance.

1. 서 론

몰리브덴 박막은 전기적 저항이 낮고, 열적 화학적으로 안정하며, 기계적 강도가 우수하여 여러 종류 소자의 전극으로 사용되어 왔다. 몰리브덴 박막은, 특히 CIGS와 같은 화합물 반도체 박막형 태양전지의 후면 전극으로 흔히 사용되고 있는데, 이는 광흡수층 재료인 화합물 반도체 박막과의 낮은 접촉저항, 유리 기판과 화합물 반도체 박막과의 우수한 접착력 및 열적 안정성에 기인된다.¹⁾ 그러나 후면 전극으로서의 Mo의 이러한 특성들은 몰리브덴 박막 증착시 몰리브덴 박막의 표면형상, 미세조직 및 박막 내부의 결함 등에 영향을 받는 것으로 알려져 있고,²⁻⁵⁾ 우수한 특성의 몰리브덴 박막 제조를 위해서는 최적의 증착조건 정립이 요구된다.

몰리브덴 박막의 증착에는 주로 스퍼터링법이 이용되고 있는데, 이는 스퍼터링법에 의해 우수한 특성의 몰리브덴 박막이 용이하게, 또한, 재현성 있게 얻어 질 수 있기 때

문이고, 이러한 박막 증착을 위해서는 Ar 분압, 증착 온도 및 증착 출력 등 증착 조건이 정립되어야 한다. 스퍼터링법은 고에너지 및 저반응성 이온인 Ar 이온을 타겟 표면에 충돌시켜 타겟 표면의 원자들을 방출시켜 기판에 증착시키는 방법으로, 진공 챔버 내의 Ar 분압 조건은 몰리브덴 전극의 비저항 및 유리 기판과의 접착력 큰 영향을 미치는 요인으로 알려져 있다.⁶⁾ 그리하여 본 연구에서는 Ar 분압을 변수로 하여 두께 1 μm 의 몰리브덴 박막을 유리 기판위에 증착시킨 후 몰리브덴 박막의 조직특성을 조사하고, 이들이 몰리브덴 박막의 비저항, 반사율 등 전기광학적 특성에 미치는 영향을 분석하고자 하였다.

2. 실험 방법

기판으로는 10 × 35 × 0.4 mm 의 soda-lime glass (GST 사)가 사용되었고, 이 기판을 초음파 세척 및 건조 후, DC magnetron sputtering 장치를 이용하여 몰리브덴 박막을 증착 하였다. 몰리브덴 타겟으로는 50mmdia × 1/2 mm T의 99.99%의 고순도 타겟이 사용되었다. 진공챔버 내의

[†]Corresponding author

E-Mail : myunghan@chungbuk.ac.kr (M. Kim)

초기 진공은 5×10^{-6} Torr 이하 이었고, 주게이트 밸브와 MFC를 이용하여 Ar 분압을 $3 \times 10^{-2} \sim 9 \times 10^{-3}$ Torr에서 변화 시켜가며, 약 $1 \mu\text{m}$ 두께의 몰리브덴 박막을 증착하였다. 이때 타겟과 기판 사이의 거리는 50 mm로 고정시켰고, 박막의 균일도를 증가시키기 위하여 12 rpm의 속도로 기판을 회전시켰으며, 증착시 출력은 100 watt로 DC power를 고정시켰다.

증착 후, 몰리브덴 박막의 비저항을 four point probe (Napson사의 RT-80)를 이용하여 측정하였고, 박막 표면에서 임의의 7개 지점을 측정한 후 최대값과 최소값을 제외한 나머지 값을 평균하여 나타내었다. 또한, 몰리브덴 박막의 반사율을 spectrophotometer (Konica사의 CM-3600d)를 이용하여 측정하였고, 박막의 표면 중 임의의 3개 지점을 선정하여 측정한 후 평균값을 취하였다.

몰리브덴 박막의 표면 및 수직 단면 형상의 분석에는 FE-SEM (Carl Zeiss사의 Supra-60 모델)이 사용되었고,

결정구조 분석에는 XRD (Rigaku사의 SmartLab)가 사용되었으며, 표면조도 측정에는 AFM (Veeco사의 Dimension V 모델)이 사용되었다.

3. 결과 및 분석

3.1 Ar 분압에 따른 몰리브덴 박막의 조직

Fig. 1(a~e)는 각각 3×10^{-3} , 5×10^{-3} , 7×10^{-3} , 9×10^{-3} , 3×10^{-2} Torr의 Ar 분압에서 증착된 몰리브덴 박막표면의 SEM 사진이다. (a)에서 몰리브덴 박막표면은 짧고 굵은 섬유 형상의 상으로 존재하고 있으나, Ar 분압이 증가함에 따라(b~e) 미세한 불규칙 셀 형상으로 변화하고, 셀 경계면을 따라 곳곳에 크랙이 산재되어 있는 것을 알 수 있다. Fig. 2(a~e)는 Ar 분압에 따른 몰리브덴 박막 표면의 AFM 이미지이다. 여기서 Ar 분압이 가장 낮은 경우에는(a) 표면 형상은 매우 불규칙하였으나, Ar 분압이

Fig. 1. The surface images of Mo thin films (a) 3×10^{-3} Torr, (b) 5×10^{-3} Torr, (c) 7×10^{-3} Torr, (d) 9×10^{-3} Torr and (e) 3×10^{-2} Torr.

Fig. 2. The AFM images of Mo thin films with Ar pressures (a) 3×10^{-3} Torr, $R_a = 1.59$ nm, (b) 5×10^{-2} Torr, $R_a = 1.97$ nm, (c) 7×10^{-3} Torr, $R_a = 1.60$ nm, (d) 9×10^{-3} Torr, $R_a = 2.44$ nm and (e) 3×10^{-2} Torr, $R_a = 0.50$ nm.

Fig. 3. The surface roughnesses of Mo thin films with Ar pressures.

증가할수록 평탄화 되는 것을 관찰할 수 있으며, Fig. 3에 몰리브덴 박막의 표면 조도(R_a) 측정 결과를 나타내

었다. 3×10^{-3} - 3×10^{-2} Torr의 Ar 분압에서, 표면 조도는 Ar 분압과 일정한 상관 관계를 보이지 않고 있고, 3×10^{-3} - 9×10^{-3} Torr의 Ar 분압에서는 1-2 nm의 좁은 범위 내에서 변화하고 있고, Ar 분압이 가장 높은 3×10^{-2} Torr에서는 표면 조도는 1 nm이하의 매우 낮은 수치를 보여 주고 있다. 전체적으로 몰리브덴 박막의 표면 조도는 주어진 Ar 분압에서 2 nm이하라는 매우 낮은 표면조도를 보이고 있어, 기관의 표면조도가 클 경우 나타날 수 있는 CIGS박막 결정립의 미세화, 기관으로부터 CIGS박막으로의 원소의 확산 및 분로(shunt path)에 따른 태양전지의 성능저하는 발생⁷⁾하지 않을 것으로 사료된다.

Fig. 4(a-e)는 Ar 분압에 따른 몰리브덴 박막의 수직 단면 형상을 보여주고 있다. Ar 분압이 10^{-3} Torr로 낮은 경우(a), 몰리브덴 박막은 주상정 형상으로 기관에 대해서 수직방향으로 잘 성장하고 있다. Ar 분압이 증가할수록 (b~e) 몰리브덴 박막의 결정은 초기에 잘 성장된 주상정 형상으로부터 점차로 벗어나 부분적으로 등축정 형상의

로 천이되고 있고(b-d), Ar 분압이 3×10^{-2} Torr로 높은 경우(e)에는 결정립계가 사라지고, 유리기관과 폴리브덴 박막 사이에 틈도 나타나고 있다. 이러한 틈은 Ar 분압이 높은 경우, 박막 내부에 O, H, Ar 등의 침투로 인해 발생하는 것으로 알려져 있다.⁸⁾

Fig. 5는 Ar 분압에 따른 폴리브덴 박막의 XRD 분석 결과이다. 여기에서, 폴리브덴 박막의 우선성장면인 (110) 면의 피크는 $2\theta = 40^\circ$ 부근에서 관찰되었고, 이는 폴리브덴 박막이 입방체(cubic) 결정구조를 가지고 성장한 것을 의미한다. 이 우선성장면 피크는 Ar 분압이 증가할수록 점차로 감소하고 있고, 이런 결과는 Fig. 4에서는 주상정 형상에서 등축정 형상으로의 천이로 나타나게 된다. Ar 분압 이외에 폴리브덴 박막의 우선성장에 영향을 주는 요인으로는 증착 온도 및 증착 출력이 있고,¹⁾ 폴리브덴 박막을 우선성장면인 (110) 면으로 잘 성장하기 위해서는, Ar 분압을 낮추고, 아울러 증착 온도 및 증착

출력이 낮은 조건에서 박막을 성장시켜야 한다. (110)면 피크의 반치폭(FWHM) 또한 Ar 분압의 증가에 따라 감소하고 있는데 이는 Ar 분압의 증가로 인해 박막의 결정성이 약화되거나 또는 결정립의 크기가 감소⁸⁾됨을 의미하고, 이러한 결과는 Fig. 1 및 4의 SEM 분석결과와 일치한다. Ar 분압의 증가에 따른 이러한 변화는 폴리브덴 박막의 비저항을 증가시키는 원인이 된다.⁸⁾ 한편, 우선성장면인 (110) 면의 피크 이외에 2차상 피크인 (200) 면과 (211)면의 피크가 나타나고 있는데, 이러한 2차상 피크들은 Ar 분압이 높아질수록 점차로 소멸되는 경향을 보이고 있으며, Ar 분압이 가장 높은 3×10^{-2} Torr의 경우 우선성장면의 피크와 2차상 피크 모두가 점차로 감소하고 피크의 반치폭도 매우 감소하여 비정질에 가까운 그래프를 나타내고 있다.

폴리브덴 박막의 조직은 이 박막 위에서 성장할 CIGS 박막의 결정 성장에 많은 영향을 주게 된다. 특히 우선

Fig. 4. The vertical cross-sections of Mo thin films (a) 3×10^{-3} Torr, (b) 5×10^{-3} Torr, (c) 7×10^{-3} Torr, (d) 9×10^{-3} Torr and (e) 3×10^{-2} Torr.

Fig. 5. XRD patterns of Mo thin films deposited by DC magnetron sputtering with Ar pressures; (a) 3×10^{-3} Torr, (b) 5×10^{-3} Torr, (c) 7×10^{-3} Torr, (d) 9×10^{-3} Torr and (e) 3×10^{-2} Torr.

성장면인 (110) 면으로 성장된 몰리브덴 박막은 CIGS 박막의 우선성장방향인 (112) 면의 성장을 촉진시키며, 2차상에 해당하는 (200) 및 (211) 등의 결정성장면은 CIGS 박막의 (112)면의 성장을 제한하게 된다.^{1,8)} 따라서, 몰리브덴 박막의 2차상 생성을 억제할 수 있는 증착 온도와 증착 출력에 관계된 추가적인 연구가 필요한 것으로 판단된다.

3.2 Ar 분압에 따른 몰리브덴 박막의 전기광학적 특성

Fig. 6은 몰리브덴 박막 제조시 Ar의 분압 변화에 따른 비저항의 변화를 나타낸 것이다. 측정은 four point probe법을 이용하여 측정하였으며, 5개 지점의 평균값을 나타낸 결과이다. Ar 분압이 증가할수록 몰리브덴 박막

Fig. 6. Resistivities of Mo thin films with Ar pressures.

의 비저항은 3×10^{-3} Torr에서 $24 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ 의 낮은 비저항을 나타냈으나 Ar 분압이 증가함에 따라 비저항은 선형적으로 증가하여, 3×10^{-2} Torr의 높은 Ar 분압에서는 $11833 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ 의 높은 비저항을 보였고, 그 원인은 다음과 같이 설명된다. Ar 분압이 높은 경우, 타겟과 충돌하는 Ar^+ 이온의 운동 에너지가 감소하고, 이에 따라, 타겟에서 분리된 몰리브덴 분자의 운동 에너지도 감소하게 되어,¹⁾ 우수한 결정성을 가진 몰리브덴 박막을 성장시킬 수 없다. 또한, Ar 분압이 높은 경우, 진공챔버 내에 존재하는 산소나 Ar^+ 이온 또는 Ar 분자 등이 박막 표면에 침투하여 표면 결함을 생성시킨다. 즉, Ar 분압 증가에 따른 박막의 결정성 저하 및 표면 결함의 증가가 몰리브덴 박막의 비저항을 증가시킨 원인이다.

화합물 반도체 CIGS 태양전지에서 CIGS 박막을 통과한 태양광은 몰리브덴 전극 표면에서 다시 CIGS 박막 내부로 반사되고, 따라서, 몰리브덴 박막의 광 반사율은 CIGS 태양전지의 효율에 영향을 주게 된다. Fig. 7은 Ar 분압에 따른 몰리브덴 박막의 광 반사율을 나타내 주고 있으며, 광 반사율은 Ar 분압이 증가함에 따라 점차로 감소하는 경향성을 보여주고 있으며, 3×10^{-3} Torr에서는 가시광선 영역에서 최대 45%의 반사율을 나타내고 있다. 일반적으로 금속 박막은 표면 조도가 감소할수록 광 반사율이 증가하는 것으로 알려져 있다. 그러나, 본 연구에서는 Fig. 3에 나타난 바와 같이 3×10^{-3} - 9×10^{-3} Torr의 Ar 분압에서는 표면 조도는 1-2 nm의 좁은 범위내에서, 큰 변화를 보이지 않고, Ar 분압이 가장 높은 3×10^{-2} Torr에서는 표면 조도는 1 nm이하로 감소되고 있다. 이와같이 몰리브덴 박막의 표면 조도는 주어진 Ar 분압 범위에서 2 nm이하의 매우 낮은 수치를 보이고 있어, 몰리

Fig. 7. Reflectances of Mo thin films with Ar pressures; (a) 3×10^{-3} Torr, (b) 5×10^{-3} Torr, (c) 7×10^{-3} Torr, (d) 9×10^{-3} Torr, (e) 2×10^{-2} Torr and (f) 3×10^{-2} Torr.

브덴 박막의 광 반사율에 큰 영향을 주지 못한 것으로 판단되고, 몰리브덴 박막의 광 반사율에 큰 영향을 미치고 있는 다른 요인이 있음을 예측하게 한다. Fig. 1(a~e)의 몰리브덴 박막 표면의 SEM 분석에서, Ar 분압이 3×10^{-3} Torr로 낮은 몰리브덴 박막 표면은 치밀한 섬유상으로 나타나 있는데 반해, Ar 분압이 증가함에 따라 셀 형상으로 변하며 동시에 미세해지고 있으며, 셀 경계면을 따라 크랙이 산재되어 있는 것을 관찰 할 수 있다. 이러한 표면형상의 변화 및 표면결함의 증가가 태양광의 난반사를 촉진시켜 광 반사율 감소의 주원인이 된 것으로 사료된다.

4. 결 론

낮은 비저항과 높은 광 반사율을 얻기 위한 몰리브덴 후면 전극의 스퍼터링 증착 조건을 정립하기 위하여, 3×10^{-3} Torr ~ 3×10^{-2} Torr Ar 분압에서 몰리브덴 박막을 증착시켜 몰리브덴 박막의 조직 및 물성특성을 분석하였으며, 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

Ar 분압의 증가에 따라 몰리브덴 박막의 비저항은 3×10^{-3} Torr에서 $24 \mu\Omega\cdot\text{cm}$, 3×10^{-2} Torr에서 $11833 \mu\Omega\cdot\text{cm}$ 로 증가하였으며, Ar 분압증가에 따른 박막의 결정성 저하 및 표면결함의 증가가 몰리브덴 박막의 비저항을 증가시킨 원인이다. 또한, 3×10^{-3} Torr Ar 분압에서, 몰리브덴 박막은 가시광선 영역에서 최대 45%의 광 반사율을 나타내고 있으나, Ar 분압의 증가에 따라 18.5%까지 감소한다. Ar 분압이 증가함에 따라 몰리브덴 박막의 표면 형상은 다소 조대한 섬유상에서 불규한 셀형상으로 변화하고, 미세화하며, 아울러, 셀 경계면을 따라 크랙 발

생도 증가하는데, 이러한 몰리브덴 박막의 표면 형상의 변화 및 표면결함의 증가가 태양광의 난반사를 증가시켜 Ar 분압의 증가에 따른 광 반사율 감소의 주 요인으로 작용한 것으로 사료된다.

감사의 글

이 논문은 2010년도 충북대학교 학술연구지원사업의 연구비 지원에 의하여 연구되었음(This work was supported by the research grant of the Chungbuk National University in 2010)

참 고 문 헌

1. L. Assmann, J. C. Bernède, A. Drici, C. Amory, E. Halgand and M. Morsli, Appl. Surf. Sci., **246**, 159(2005).
2. J. A. Thornton and D. W. Hoffman, Thin Solid Films, **171**, 5 (1989).
3. D. W. Hoffman and J. A. Thornton, J. Vac. Sci. Technol. **20**(3), 355 (1982).
4. J. A. Thornton and D. W. Hoffman, J. Vac. Sci. Technol. A, **3**(3), 576 (1985).
5. A. Segmuller and M. Murakami, Treatise on Materials Science and Technology, vol. 27, p. 197, K. N. Tu and R. Rosenberg, Academic Press, San Diego, USA (1998).
6. J. H. Yoon, K.H. Kim, M.S. Kim, B.T. Ahn, S.J. Ahn, J.C. Lee and K.H. Yoon, in Proceedings of the Korean Society for New and Renewable Energy Spring Conference (Jeju, June 2006), p.218.
7. W. K. Batchelor, I. L. Repins, J. Schaefer, M. E. Beck, Sol. Energ. Mater. Sol. Cell., **83**, 67 (2004).
8. J. H. Scofield, A. Duba, D. Albin, B. L. Ballard, P. K. Predecki, Thin Solid Films, **260**, 26 (1995).