Current Photovoltaic Research 8(3) 102-106 (2020)
DOI:https://doi.org/10.21218/CPR.2020.8.3.102
pISSN 2288-3274
eISSN 2508-125X

$MoSe_2$가 Cu(In,Ga)Se_2 박막 태양전지 모듈의 ZnO/Mo 접합의 접촉 저항에 미치는 영향

조성욱 · 김아현 · 이경아 · 전찬욱*
화학공학과, 영남대학교, 경산, 38541

Effect of $MoSe_2$ on Contact Resistance of ZnO/Mo Junction in Cu(In,Ga)Se_2 Thin Film Solar Module

Sung Wook Cho · A Hyun Kim · Gyeong A Lee · Chan Wook Jeon*
Department of Chemical Engineering, Yeoungnam University, Gyeongsan 38541, Korea

Received July 9, 2020; Revised August 12, 2020; Accepted August 14, 2020

ABSTRACT: In this paper, the effect of $MoSe_2$ on the contact resistance (R_C) of the transparent conducting oxide (TCO) and Mo junction in the scribed P2 region of the Cu(In,Ga)Se_2 (CIGS) solar module was analyzed. The CIGS/Mo junction becomes ohmic-contact by $MoSe_2$, so the formation of the $MoSe_2$ layer is essential. However, the CIGS solar module has a TCO/$MoSe_2$/Mo junction in the P2 region due to structural differences from the cell. The contact resistance (R_C) of the P2 region was calculated using the transmission line method, and $MoSe_2$ was confirmed to increase R_C of the TCO/Mo junction. B doped ZnO (BZO) was used as TCO, and when BZO/$MoSe_2$ junction was formed, conduction band offset (CBO) of 0.6 eV was generated due to the difference in their electron affinities. It is expected that this CBO acts as a carrier transport barrier that disturbs the flow of current, resulting in increased R_C. In order to reduce the R_C caused by CBO, $MoSe_2$ must be made thin in a CIGS solar module.

Key words: Cu(In,Ga)Se_2, $MoSe_2$, ZnO, Contact resistance, Conduction band offset

Nomenclature

W : transparent conducting oxide width, mm
D : electrode distance, mm

Subscript

CIGS : Cu(In,Ga)Se_2
TLM : transmission line method
R_C : contact resistance
R_T : total resistance
CBO : conduction band offset

1. 서 론

에너지 수요가 증가함에 따라 신재생에너지에 대한 관심이 높아졌으며 태양에너지는 깨끗하고 무한한 공급이 가능하므로 가장 이상적인 에너지다. 그중에서 태양광을 직접 전기에너지로 변환하는 태양전지는 가장 주목받는 기술이다.

Cu(In,Ga)Se_2 (CIGS)는 높은 광흡수계수를 가지므로 박막 태양전지의 흡수층으로 적합한 소재이다[1,2]. CIGS 흡수층은 각 원소의 조성을 제어해서 밴드갭 에너지(E_g)를 조절할 수 있으며, E_g가 약 1.2 eV일 때 효율은 최적화되는 것으로 알려져 있다[3]. 태양전지의 개방전압(V_{OC})은 흡수층의 E_g에 의해 제한되며, 1.2 eV의 밴드갭에너지를 갖는 광흡수층을 이용한 단일 p-n 접합으로 만들 수 있는 V_{OC}는 대략 0.7 V 이하로 제한되므로 태양전지를 직렬로 연결하여 태양광 모듈로 제조함으로써 V_{OC}를 높힐 수 있다[4]. CIGS 박막 태양전지 모듈을 만들기 위해서는 대면적 유리 기판에 후면 전극인 Mo를 증착하고 셀을 분리하기 위해 레이저 스크라이빙(laser scribing)으로 첫 번째 패터닝(P1)을 형성시킨다. 그 위에 CIGS 흡수층과 CdS 혹은 ZnOS 등의 버퍼층을 증착한 후 두 번째 패터닝(P2)를 수행한다. 마지막으로 투명전극층(Transparent conducting oxide, TCO)을 증착한 후 세 번째 패터닝(P3)를 수행한다. 일반적으로 P2, P3를 만들기 위해 기계

*Corresponding author: cwjeon@ynu.ac.kr

ⓒ 2020 by Korea Photovoltaic Society
This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

적 스크라이빙(mechanical scribing)을 이용한다[5,6]. P1과 P3는 셀 사이의 전기적 절연을 위한 것이고, P2는 후면 전극인 Mo와 전면 전극인 TCO의 접합을 만들기 위해 필요하다[7,8].

후면 전극으로 주로 사용되는 Mo는 CIGS와 접합이 형성되면 쇼트키 장벽(Schottky barrier)이 만들어지는 것으로 알려져 있다[9-11]. 반면 CIGS 흡수층을 만들기 위해 CuInGa(CIG) 전구체를 2-step 셀렌화 열처리를 하면 Mo가 셀렌화되어 $MoSe_2$가 형성될 수 있고, 이는 CIGS/Mo 접합을 오믹접합(Ohmic contact)이 되게 하므로, 고효율 태양전지의 제조를 위해 $MoSe_2$층의 형성은 필수적이라고 여겨진다[12,13].

$MoSe_2$가 형성되면 CIGS 태양전지 모듈의 P2 영역은 TCO/Mo 접합이 아닌 TCO/$MoSe_2$/Mo 접합이 형성되는데, 기계적 스크라이빙으로 $MoSe_2$층을 제거하는 것은 어렵다. 본 연구에서는 투명전극으로 사용된 B이 도핑된 ZnO (BZO)와 Mo 접합에서 $MoSe_2$이 접촉 저항(contact resistance, R_C)에 어떤 영향을 미치는지 조사하였다. 전류-전압(I-V) 측정을 통해 V_{OC}, 단락전류(I_{SC}), 충진율(fill factor, FF), 직렬저항(R_S) 등의 성능 파라미터를 얻을 수 있지만, R_S에 영향을 주는 요소 중 각각의 기여도는 알 수 없다. $MoSe_2$가 P2 영역의 R_C에 어떤 영향을 미치는지 알아내기 위해 J.H.Jeong 연구팀의 발표 자료에서 소개된 Modified Transmission line method (M-TLM)를 이용했다[14].

2. 실험 방법

Fig. 1은 M-TLM으로 TCO/Mo 접합의 R_C를 계산하기 위해 제작한 샘플의 개략도이다.

본 연구에서는 M-TLM 모듈을 제작하기 위해 Avancis Korea에서 제조한 CIG/Mo/Glass 전구체를 사용했다. Mo는 thin-Mo/diffusion barrier/thick-Mo 구조를 가지며, 약 6 mm 간격으로 P1이 형성되어 있다. 전구체를 고온에서 셀렌화하면 $MoSe_2$가 형성되므로[15], Rapid thermal process(RTP) 공정을 이용하여 $MoSe_2$의 두께가 서로 다른 샘플을 제조하기 위하여 470°C와 610°C에서 각각 셀렌화 열처리하였다[16]. 열처리로 제작된 CIGS 흡수층을 0.15M KCN으로 1분 동안 에칭 후 용액성장법(chemical bath deposition)으로 CdS 버퍼층을 증착했다. 이후 외과수술용 칼을 이용하여 P1과 동일한 간격으로 P2를 형성하였다. 투명전극층은 유기금속증착법(metal organic chemical vapor deposition)을 이용하여 170°C에서 1.9 μm의 두께로 BZO를 증착했다. P2 영역은 BZO/$MoSe_2$/Mo 혹은 BZO/Mo 접합이 형성되고 TCO를 끊어서 셀을 분리하는 P3 스크라이빙은 진행하지 않았다. 메사(mesa) 구조를 만들기 위해 TCO를 중앙의 10 mm만 남기고 위, 아래는 긁어내고, 노출된 Mo 영역에 In으로 컨택 패드(contact pad)를 만들어서 Fig. 1(b) 형태의 M-TLM 테스트 모듈을 제작했다. 이 모듈의 R_C를 구하기 위해 2개의 프로브를 1st Mo 핑거(finger, M1)에 있는 In 패드와 2nd Mo 핑거(M2)의 In 패드에 각각 연결하고, 암실에서 소스미터(source meter, Keithley 2400)로 -0.5 V부터 0.5 V까지 전압을 인가해 전류를 측정했다. 이 때 온도 스테이지(K901T, McScience)를 이용해서 샘플의 온도를 25°C로 유지했다. M1과 3rd Mo 핑거(M3)를 연결한 후 동일한 조건에서 측정하고, 같은 방식으로 6th Mo 핑거(M6)까지 연결하여 측정을 진행하여, Mo 핑거 간 거리에 따른 전체저항을 얻었다.

또한 $MoSe_2$층 형성을 확인하기 위해 주사전자현미경(scanning electron microscope, SEM)을 이용해 M-TLM 테스트 모듈의 P2 영역 단면을 관찰하고, X-ray Diffraction (XRD)로 $MoSe_2$ 피크 검출을 확인했다.

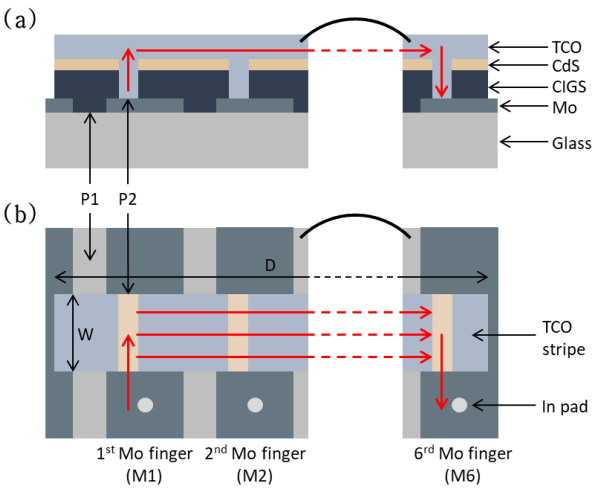

Fig. 1. (a) Cross-sectional view and (b) Plan-view of M-TLM test pattern

3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 CIG 전구체를 470°C로 셀렌화 열처리 하여 만든 흡수층으로 제작한 M-TLM 테스트 모듈(Sample A)과 610°C에서 셀렌화 열처리하여 만든 M-TLM 모듈(Sample B)의 P2 영역 단면을 SEM으로 관찰한 사진이다. 고온에서 제조된 Sample B는 $MoSe_2$ 층 두께가 255 nm 정도이나, 비교적 저온에서 셀렌화 열처리한 Sample A는 $MoSe_2$ 층이 형성되지 않은 것을 확인하였다. 이러한 결과는 Fig. 3의 XRD 결과와도 잘 일치한다. Sample B에 사용된 흡수층은 (100), (110) plane의 $MoSe_2$ 피크가 검출됐지만, Sample A에 사용된 흡수층은 $MoSe_2$ 피크가 검출되지 않았다.

두 개의 M-TLM 테스트 모듈로 $MoSe_2$가 BZO/Mo 접합의 R_C에 어떤 영향을 미치는지 알아보고자 한다. M-TLM 모듈의 M1과 M2를 연결하여 전압을 가하는 경우 전체 저항(Total resistance, R_T)은 Mo의 면저항(R_{sheet}), BZO의 R_{sheet}, P2 영역의 R_C, In/Mo 접합의 R_C를 포함한 각각의 저항의 총 합이다. 통상적으로 금속의 비저항은 약 10^{-6}~10^{-8} Ωm로 매우 낮기 때문에 전체

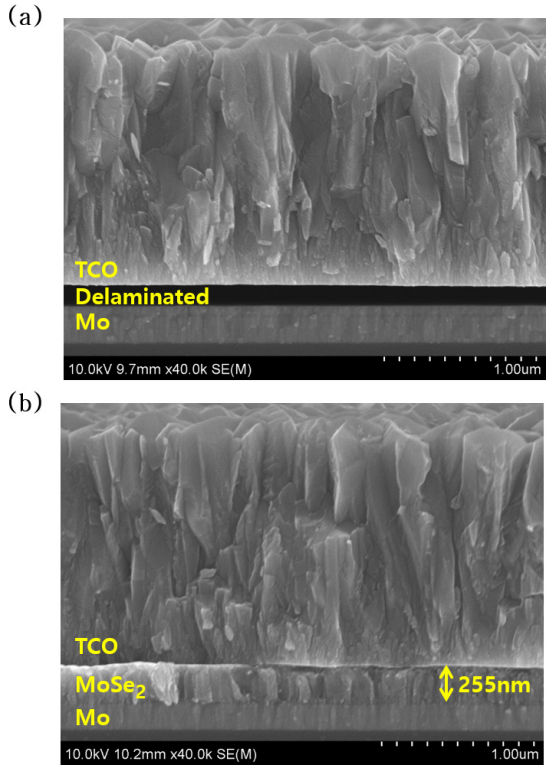

Fig. 2. Cross-sectional SEM images of P2 region of M-TLM test module fabricated with different absorber formation temperature ; (a) 470°C and (b) 610°C

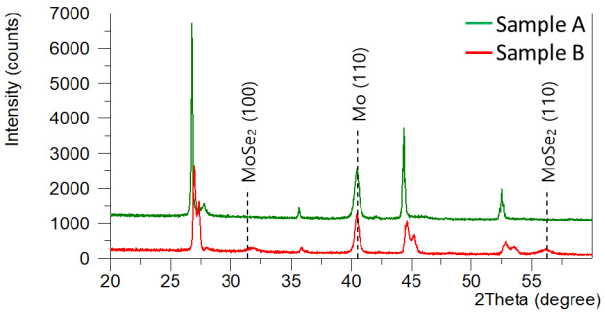

Fig. 3. X-ray Diffraction patterns of CIGS layers with different selenization temperatures; sample A at 470°C and sample B at 610. Not indexed peaks correspond to chalcopyrite CIGS

저항에서 무시할 수 있다. R_T의 요소를 BZO의 R_{sheet}와 P2 영역의 R_C만 고려한다면 R_T는 식 (1)로 나타낼 수 있다[14].

$$R_T = \frac{R_{sheet}}{W} D + 2R_C \ [\Omega] \quad (1)$$

Fig. 4(a),(c)는 각각 Sample A와 Sample B에 −0.5 V부터 0.5 V까지 전압을 인가해 전류를 측정한 I-V 그래프이며, 모두 선형적 거동을 보이므로, O V에서 기울기를 얻고 R_T를 계산할 수 있다. 일반적으로 TLM은 상이한 전극 간격을 갖지만, CIGS 태양전지 모듈의 경우 일정한 간격(본 연구에 사용된 모듈은 약 6

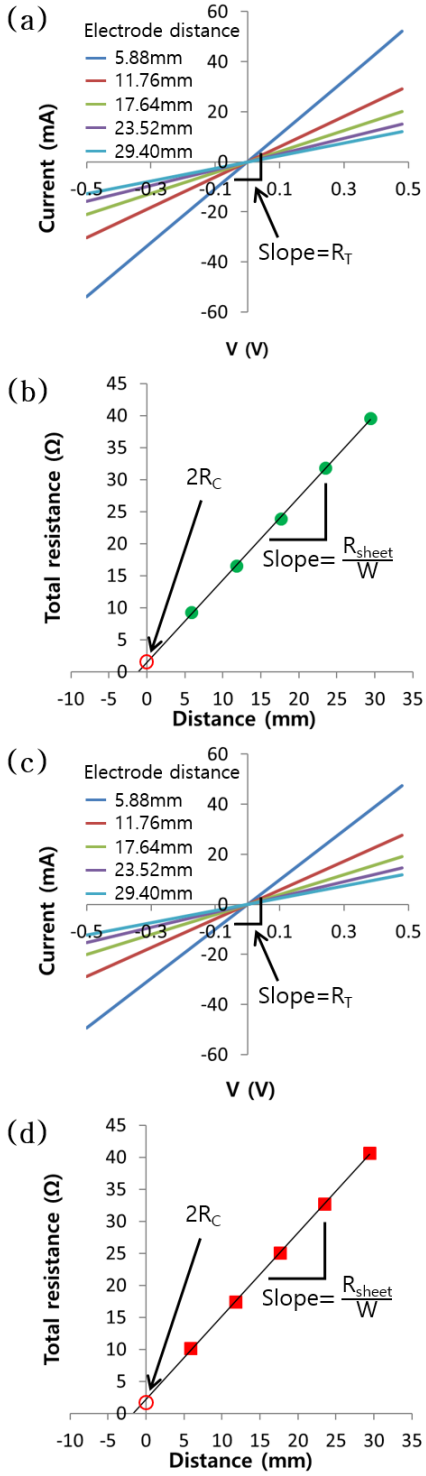

Fig. 4. (a) Current-Voltage graph with −0.5 V to 0.5 V applied to Sample A, (b) Total resistance-Distance graph of Sample A, (c) Current-Voltage graph with −0.5 V to 0.5 V applied to Sample B and (d) Total resistance-Distance graph of Sample B

mm)으로 P1이 형성되어 있으므로 동일한 전극 간격을 갖는다.

Table 1에 전극 거리에 따른 R_T 값을 정리하였으며, 이 값을 플롯 하여 Fig. 4(b),(d)의 그래프를 얻었다. 이 그래프를 외삽하여 얻은 R_T 절편값은 식 (1)에 따라 $2R_C$를 의미하며, 이를 통해

Table 1. Total resistance calculated from the slope of the current-voltage curve

Electrode distance (mm)	Total resistance of Sample A (Ω)	Total resistance of Sample B (Ω)
5.88	9.28	10.12
11.76	16.53	17.38
17.64	23.85	25.02
23.52	31.81	32.73
29.40	39.55	40.69

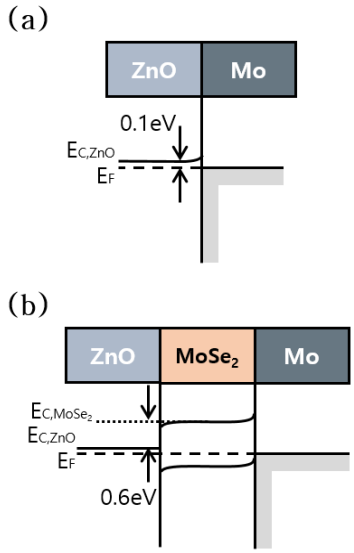

Fig. 5. Schematic band alignment in (a) ZnO/Mo and (b) ZnO/$MoSe_2$/Mo junction

P2 영역의 R_C를 구했다.

$MoSe_2$이 존재하지 않는 Sample A의 R_C는 0.73 Ω, $MoSe_2$가 존재하는 Sample B의 R_C는 1.12 Ω으로 계산되었다. 앞서 기술한 바와 같이, $MoSe_2$는 CIGS/Mo 계면에 오믹접합 특성을 부여하는 순기능을 하며, 반드시 형성시켜야 하는 층에 해당한다. 그러나, $MoSe_2$의 존재로 인해, P2의 접촉저항이 오히려 증가하는 것을 확인하였다. $MoSe_2$가 존재하는 경우의 R_C가 더 높은 이유는 ZnO/$MoSe_2$ 접합에서 생기는 전도밴드오프셋(conduction band offset, CBO)로부터 추정할 수 있다. ZnO와 $MoSe_2$의 전자친화도(electron affinity)는 각각 4.5 eV와 3.9 eV이며, Mo의 일함수(work function)은 4.6 eV이다[17,18]. Fig. 5(b)를 보면 ZnO와 Mo의 전자친화도 차이가 작지만, Fig. 5(a)에서 ZnO/$MoSe_2$ 접합계면에는 전자친화도 차이에 의해 0.6 eV의 CBO가 형성된다. 0.5 eV 이상의 CBO는 전자 이동을 방해하는 에너지장벽으로서 작용하는 것으로 알려져 있다[19].

4. 결 론

본 연구에서는 CIGS 박막 태양전지 모듈의 P2 영역에서 $MoSe_2$가 TCO/Mo 접합의 R_C에 미치는 영향에 대해 보고한다. CIGS 박막 태양전지에서는 P2 영역의 R_C를 고려할 필요가 없으나, 모듈은 셀과의 구조적인 차이에 의해 TCO/Mo 접합이 형성되므로 R_C를 가급적 줄여야 한다. CIG 전구체를 셀렌화 열처리하는 과정에서 생긴 $MoSe_2$ 층은 기계적 스크라이빙으로 제거되지 않으므로 P2 영역은 BZO/$MoSe_2$/Mo 접합이 만들어진다. 접합에서 BZO와 $MoSe_2$의 전자친화도 차이에 의해 0.6 eV의 CBO가 형성되는데, 이는 전류 흐름을 방해하는 저항으로 작용한다. 따라서 $MoSe_2$는 접합의 R_C를 높이게 되고, 이는 결국 에너지변환효율 감소로 이어질 수 있다.

CIGS/Mo 계면을 오믹접합으로 만들기 위해 충분한 두께의 $MoSe_2$가 형성되어야 하지만, 투명전극/MoSe2 계면을 가지는 모듈에서는 CBO에 의한 저항 증가를 막기 위해 가급적 얇은 $MoSe_2$을 만들어야 한다. 즉, 두꺼운 $MoSe_2$의 영향이 크지않은 소면적 태양전지와는 달리 모듈의 $MoSe_2$ 두께 는 엄밀하게 제어되어야한다.

후 기

본 연구는 산업통상자원부(MOTIE)와 한국에너지기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구 과제입니다(No. 20183020010970).

References

1. Bouabdelli, M. W., Rogti, F., Maache, M., Rabehi, A., "Performance enhancement of CIGS thin-film solar cell," Optik, Vol. 216, 164948, 2020.
2. Avancini, E., Feurer, T., Bissig, B., Losio, P. A., "Refractive indices of layers and optical simulations of Cu(In,Ga)Se_2 solar cells," Sci. Technol. Adv. Mater., Vol. 19, No. 1, pp. 396-410, 2018.
3. Siebentritt, S., "Wide gap chalcopyrites: material properties and solar cells," Thin Soild Films, Vol. 403-404, pp. 1-8, 2002.
4. Chantana, J., Murata, M., Higuchi, T., Watanabe, T., Teraji, S., Kawamura, K., Minemoto, T., "Determination of open-circuit voltage in Cu(In,Ga)Se_2 solar cell by averaged Ga/(In + Ga) near its absorber surface," J. Appl. Phys, Vol. 114, No. 8, 084501, 2013.
5. Powalla, M., Cemernjak, M., Eberhardt, J., Kessler, F., Kniese, R., Mohring, H. D., Dimmler, B., "Large-area CIGS modules: Pilot line production and new developments," Sol. Energy Mater. Sol. Cells, Vol. 90, No. 18-19, pp. 3158-3164, 2006.
6. Powalla, M., Dimmler, B., "Scaling up issues of CIGS solar cells," Thin Solid Films, Vol. 361-362, pp. 540-546, 2000.
7. Nishiwaki, S., Burn, A., Buecheler, S., Muralt, M., Pilz, S., Romano, V., Witte, R., Krainer, L., Spühler, G. J., Tiwari, A. N., "A monolithically integrated high-efficiency Cu(In,Ga)Se_2 mini-module structured solely by laser," Prog Photovolt, Vol.

23, pp. 1908-1915, 2015.

8. Gečys, P., Markauskas, E., Nishiwaki, S., Buecheler, S., Loor, R. D., Burn, A., Romano, V., Račiukaitis, G., "CIGS thin-film solar module processing: case of high-speed laser scribing," Sci. Rep., Vol. 7, 40502, 2017.
9. Pethe, S. A., Takahashi, E., Kaul, A., Dhere, N. G., "Effect of sputtering process parameters on film properties of molybdenum back contact," Sol. Energy Mater. Sol. Cells, Vol. 100, pp. 1-5, 2012.
10. Jubault, M., Ribeaucourt, L., Chassaing, E., Renou, G., Lincot, D., Donsanti, F., "Optimization of molybdenum thin films for electrodeposited CIGS solar cells," Sol. Energy Mater. Sol. Cells, Vol. 95, pp. S26-S31, 2011.
11. Wada, T., Kohara, N., Nishiwaki, S., Negami., T., "Characterization of the Cu(In,Ga)Se_2/Mo interface in CIGS solar cells," Thin Solid Films, Vol. 387, No. 1-2, pp. 118-122, 2001.
12. Kohara, N., Nishiwaki, S., Hashimoto. Y., Negami, T., Wada, T., "Electrical properties of the Cu(In,Ga)Se_2/$MoSe_2$/Mo structure," Sol. Energy Mater. Sol. Cells, Vol. 67, No. 1-4, pp. 209-215, 2001.
13. Abou-Ras, D., Kostorz, G., Bremaud, D., Kälin, M., Kurdesau, F. V., Tiwari A. N., Döbelic, M., "Formation and characterisation of $MoSe_2$ for Cu(In,Ga)Se_2 based solar cells," Thin Solid Films, Vol. 480-481, pp. 433-438, 2005.
14. Yoon, J. H., Park, J. K., Kim, W. M., Lee, J. W., Pak, H. S., Jeong, J. H., "Characterization of efficiency-limiting resistance losses in monolithically integrated Cu(In,Ga)Se_2 solar modules," Sci. Rep., Vol. 5, 7690, 2015.
15. Lin, Y. C., Shen, M. T., Chen, Y. L., Hsu. H. R., Wu, C. H., "A study on $MoSe_2$ layer of Mo contact in Cu(In,Ga)Se_2 thin film solar cells," Thin Solid Films, Vol. 570, pp. 166-171, 2014.
16. Song, Y. J., Kang, J. Y., Baek, G. Y., Bae, J. A., Yang, S. H., Jeon, C. W., "Two-step selenization using nozzle free Se shower for Cu(In,Ga)Se_2 thin film solar cell," Prog Photovolt, Vol. 26, pp. 223-233, 2018.
17. Grzeszczyk, M., Molas, M. R., Nogajewski, K., Bartoš, M., Bogucki, A.,Faugeras, C., Kossacki, P., Babiński, A., Potemski, M., "The effect of metallic substrates on the optical properties of monolayer $MoSe_2$," Sci. Rep., Vol. 10, 4981, 2020.
18. Hussain, B., Aslam, A., Khan, T. M., Creighton, M., Zohuri, B., "Electron affinity and bandgap optimization of zinc oxide for improved performance of ZnO/Si heterojunction solar cell using PC1D simulations," Electronics, Vol. 8, No. 2, 238, 2019.
19. Sharbati, S., Sites, J. R., "Impact of the band offset for n-Zn(O,S)/p-Cu(In,Ga)Se_2 solar cells," IEEE J. Photovolt, Vol. 4, No. 2, pp. 697-702, 2014.