

CIGS 태양전지의 윈도우 층에 적용되는 ZnO 박막 특성에 관한 온도의 영향

정경서¹, 권상직¹, 조의식^{1,a}

¹ 가천대학교 전자공학과

Effect of Temperature on the Characteristics of ZnO Thin Film Applied to the Window Layer of CIGS Solar Cells

Kyung Seo Jung¹, Sang Jik Kwon¹, and Eou Sik Cho^{1,a}

¹ Department of Electronics Engineering, Gachon University, Seongnam 461-701, Korea

(Received November 14, 2012; Revised February 28, 2013; Accepted March 21 2013)

Abstract: For the application to the window layer of Cu(In,Ga)Se₂ (CIGS) solar cell, zinc oxide(ZnO) thin film was deposited at various temperatures by in-line pulsed DC sputtering. From the structural, optical, and electrical investigation and analysis, it was possible to obtain the lower thickness, the lower resistivity, and the higher transmittance at a higher process temperature. The energy band gap of ZnO was calculated using the transmittance data and was analyzed in terms of the dependency on temperature. From the X-ray diffraction(XRD) results, it was possible to conclude that a dominant peak was found about 34.2 ~ 34.6° (111) and crystallinity was obtained at a temperature above 150°C.

Keywords: Cu(In,Ga)Se₂ (CIGS), Zinc oxide(ZnO), Temperatures, In-line pulsed DC sputtering

1. 서 론

20세기 이후 심각한 환경오염 문제와 화석 에너지 고갈로 차세대 청정에너지 개발에 대한 중요성이 증대되고 있다. 그 중에서 태양전지는 친환경적이면서도 자원이 무한적이며 반영구적인 수명을 가지고 있어 미래 에너지 문제를 해결할 수 있는 에너지원으로 기대되고 있다.

여러 가지 방법의 태양전지 중에서도 박막형 태

양전지의 경우 기존의 실리콘 기반 태양전지보다 극히 얇은 두께에서 제조가 가능하므로 글라스 혹은 플렉서블한 기판상에 형성할 수 있다. 이는 기판 크기의 제한이 없다는 장점이 있으므로 박막형 태양전지로부터 실리콘 기반 태양전지에 가까운 효율을 얻기 위하여 많은 연구가 진행 중에 있는데, 이 중에서도 Cu(In,Ga)Se₂ (CIGS) 층을 흡수층으로 사용하는 소자는 태양전지 뿐 아니라 광 이미지 센서, 발광 소자 등 여러 분야에 응용되고 있는 대표적인 화합물 광소자라 할 수 있다 [1-4]. CIGS 태양전지는 크게 p형 반도체인 CIGS 흡수층 및 n형 윈도우층인 ZnO (zinc oxide) 및 알루미늄이 도핑된 ZnO (AZO), 흡수층과 윈도우층 사이 CdS (cardium sulfide)로 구성된 버퍼층으로 구성되어 있다.

a. Corresponding author: es.cho@gachon.ac.kr

Copyright ©2013 KIEEME. All rights reserved.
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.

본 연구에서는 CIGS의 pn 접합에서 AZO 윈도우 층과 CdS 버퍼층 사이 완충 역할 및 series 저항 감소, pn 접합사이 단락을 방지하는 목적으로 증착되는 ZnO 의 최적 공정조건을 구하기 위하여 ZnO 박막을 pulsed DC 스퍼터링으로 증착하는 실험을 진행하였다. CIGS 박막 태양전지에 사용되는 ZnO 는 약 3.3 eV 이상의 에너지 밴드갭 및 80% 이상의 높은 광투과율을 가져야 하고, n형 윈도우 층이면서도 도핑 농도가 낮아야 하므로 실제 비저항은 1~100 Ω·cm 범위의 값을 가져야 한다. 또한 너무 두꺼울 경우 CIGS 태양전지의 p-n 접합 형성이 어려워질 수 있으므로 두께는 약 500 Å 이내에서 결정되어야 한다. 최근에는 CdS 버퍼층 위에 우선 도핑하지 않은 ZnO 박막을 증착한 다음 그 위에 낮은 저항을 가진 n형의 ZnO 박막을 증착, 태양전지의 변환효율을 개선하는 방법이 널리 이용되고 있다. 또한 ZnO 증착으로 CdS 버퍼층을 대신하는 형태의 CIGS 태양전지에 대한 실험이 여러 그룹에서 진행되고 있다 [5-7].

본 실험에서는 인-라인 스퍼터 시스템 상에서 pulsed DC 스퍼터링을 적용, 박막을 형성하고 광학적, 전기적 특성을 관찰하였다.

2. 실험 방법

약 1 mm 두께의 soda-lime glass가 실험에 사용될 기판으로 준비되어졌다. 스퍼터링 전 370×470 mm² 크기의 soda-lime glass를 하나나노텍사의 글라스 전용 알칼리세정제인 HG-08을 이용, 상온에서 2세대급 글라스 투입이 가능한 인-라인 세정기내에서 세정하였고, 동일 장비 내에서 D. I. water를 이용한 세척 작업까지 연속 인-라인 공정으로 완료하였다. 이후 그림 1의 in-line sputter 장비를 이용하여 CIGS 태양전지의 윈도우 층에 적용될 ZnO 를 표 1 과 같은 공정 조건에서 pulsed DC 파워를 적용, 스퍼터링하였다. 공정 온도는 상온에서부터 100℃, 150℃, 200℃, 250℃까지 50℃ 간격으로 온도를 상승하여 증착 실험을 진행하였다. ZnO 박막 형성 후 표면 단차기 (KLA TENCOR, alpha-step 500)를 사용하여 박막의 두께를 측정하였고, α-step과 4-point probe로부터 면저항을 구한 뒤 두께를 곱하여 비저항을 계산하였다. 또한 UV-vis 장비를 이용하여 박막의 투과율을 측정하고, 이로부터 에너지

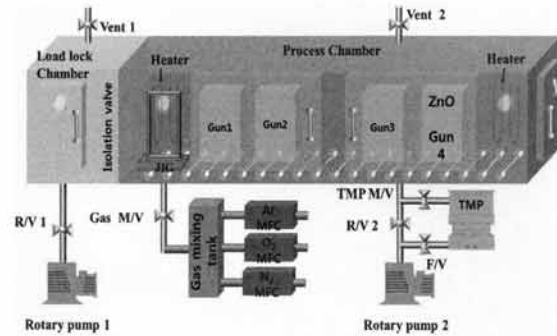


Fig. 1. Schematic of in-line sputter system used in the experiment.

Table 1. Sputtering conditions of ZnO thin film with various temperatures.

Power	Pulsed DC 1.5 kW
Ar gas	60 sccm
O ₂ gas	0.5 sccm
Frequency	200 kHz
Reverse time	1.5 μs
Duty ratio	70%
Jig moving speed	60 cm/min(20 Hz)
Work pressure	5 mTorr
Base vacuum	1×10 ⁻⁶ Torr
Work temperature	R.T, 100, 150, 200, 250 °C

밴드갭을 계산, CIGS의 윈도우층으로 사용하기에 적합한 최적 공정 조건을 설정하였다. 또한 XRD (X-ray diffraction) 결과로부터 ZnO의 박막의 결정성을 확인하고, 관련 공정 온도를 확인하였다. 증착 시 아르곤 및 산소 가스량은 각각 60 sccm과 0.5 sccm, 압력은 5 mTorr, pulsed DC 파워는 1.5 kW, 펄스 주파수는 200 kHz, 듀티 비는 70%로 일정하게 고정되어 졌다.

3. 결과 및 고찰

다양한 온도 상에서 스퍼터링 시 형성된 ZnO 박막의 두께를 측정된 결과, 그림 2에서와 같이 온도가 상승함에 따라 ZnO의 두께는 감소하는 것을 확인할 수 있었다.

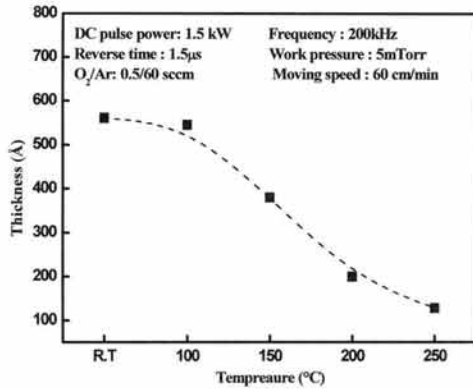


Fig. 2. Thickness of ZnO thin films for various temperatures.

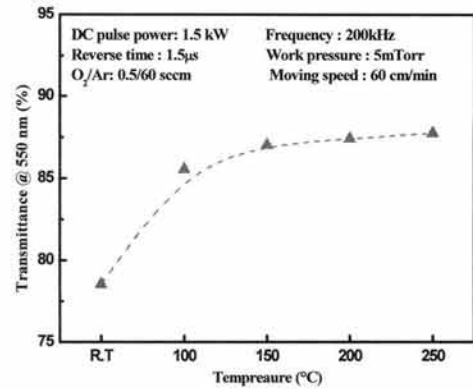


Fig. 4. Transmittances of ZnO thin films for various temperatures.

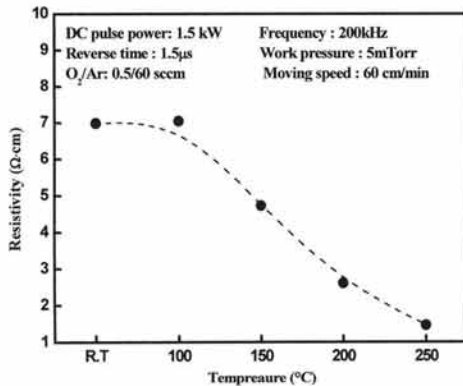


Fig. 3. Resistivities of ZnO thin films for various temperatures.

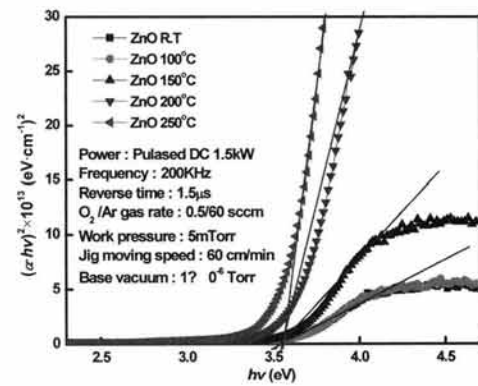


Fig. 5. Calculation of energy band gaps of ZnO thin films for various temperatures.

이는 기존의 RF power 대신 상대적으로 높은 1.5 kW의 pulsed-DC power를 사용하였으므로, 기판 표면에서의 열에 의한 재증발 효과가 보다 낮은 온도에서부터 발생하였다고 볼 수 있다. 면저항을 측정된 결과 250°C인 경우를 제외하고 거의 비슷한 값을 얻은 것을 고려할 경우, 그림 3과 같이 계산된 비저항 값도 온도 상승에 따라 감소하는 경향을 확인할 수 있었다 [7]. 또한 그림 4와 같이 두께가 감소함에 따라 투과율은 상승하는 것을 확인할 수 있었다.

증착된 ZnO 박막이 태양전지의 윈도우 층으로 사

용되어지기 위해서는 최소 3.3 eV, AZO 층과의 경계 부근에서는 약 3.6 eV 이상의 에너지 밴드갭을 가질 것이 요구되므로 그림 5와 같이 ZnO 박막의 투과율 값으로부터 에너지 밴드갭을 계산하였다.

우선 파장에 따른 투과율 그래프로부터 조사된 광의 광자 에너지 ($h\nu$)에 대응하는 광흡수계수 (α)를 구하였고, 흡수된 광자 에너지 ($\alpha h\nu$) - 광자 에너지와 투과 물질의 에너지 밴드갭과의 차이 ($h\nu - E_g$) 관계로부터 에너지 밴드 갭 (E_g)을 계산하였다.

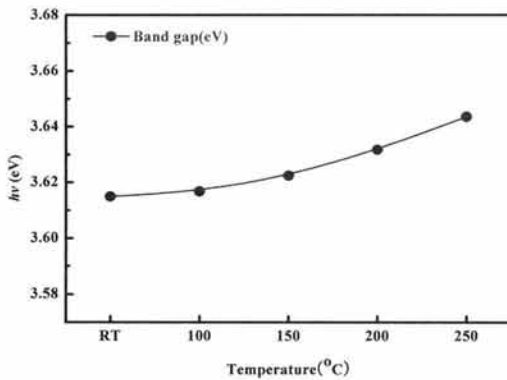


Fig. 6. Energy band gaps of ZnO thin films for various temperatures obtained in Fig. 5.

투과율을 T , 두께를 d , 광흡수계수를 α 라고 정의하면 식 (1)과 같은 관계가 성립되며,

$$\alpha d = -\ln(T) \text{ -----(1)}$$

β 는 상수, E_g 를 에너지 밴드 갭이라고 정의하면 식 (2)와 같은 관계가 성립된다.

$$\alpha \cdot hv = [\beta(hv - E_g)^{1/2}] \text{ -----(2)}$$

이후 식 (2)의 값을 y축으로, 광 에너지 값을 x축으로 그래프를 그리게 되면 그래프의 접선의 x절편 값이 에너지 밴드 갭 E_g 로 정의된다. 결국 그림 6으로부터 모든 증착된 박막에 대하여 계산된 에너지 밴드갭은 CIGS 태양전지의 윈도우층으로 사용되기에 적합한 값을 보여준다고 할 수 있다.

그림 7은 스퍼터링 시 증착 온도가 ZnO 박막을 구성하는 결정 구조에 미치는 영향에 대해서 분석하기 위한 XRD 측정 결과이다. 그림으로부터 증착 온도가 150°C 이상일 경우 약 34.2 ~ 34.6° 사이에서 ZnO의 (111) 결정에 해당하는 peak 값을 확인할 수 있다.

따라서 본 실험에서 스퍼터링된 ZnO는 150°C 이상에서 결정화가 뚜렷이 진행된다는 결론을 내릴 수 있으며, 온도가 상승함에 따라 결정화가 더 잘 이루어진다고 할 수 있다.

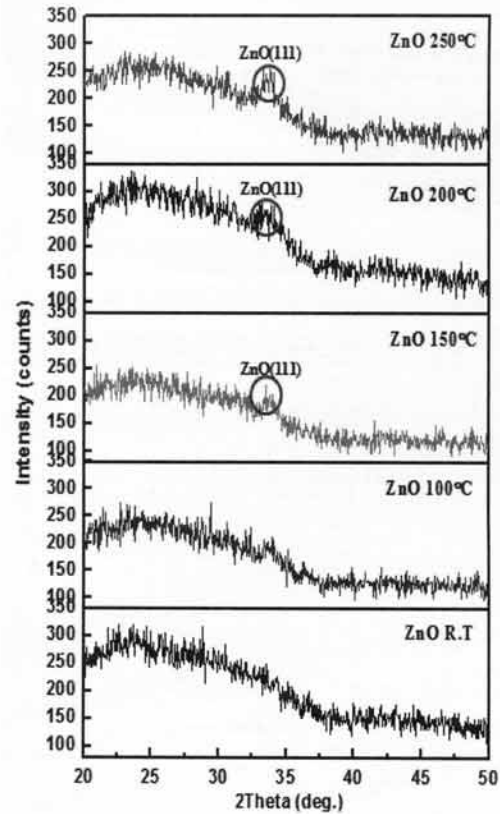


Fig. 7. X-ray diffraction results of ZnO thin films for various temperatures.

4. 결론

본 연구에서는 in-line sputter 장비를 사용하여 pulsed DC 스퍼터링으로 ZnO 박막을 증착할 때 기판의 온도 상승 변화에 따른 박막의 특성 변화를 관찰, 분석하였다. 그 결과 온도가 상승할수록 박막의 두께와 비저항은 감소하였으며, 투과율은 박막의 두께와 반비례하여 온도가 상승할수록 높은 투과율을 보여주었다. 또한 에너지 밴드갭의 계산법에 의한 결과로부터 ZnO 박막의 밴드갭은 온도가 상승할수록 높아지는 경향을 확인할 수 있었다. ZnO의 결정성에 대한 XRD 측정 결과 기판의 온도가 150°C 이상에서 증착시 34.2~34.6° 사이에서 ZnO의 (111) 결정에 해당하는 peak 값을 확인할 수 있었다. 결국, 투과율이 상대적으로 높고 결정화가 확인된 150°C가 증착온도로서 최적의 조건이라 할 수 있다.

감사의 글

이 논문은 2010년도 정부 (교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업임 (No. 2010-0009454).

REFERENCES

- [1] D. Haneman, *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.*, 14, 377 (1988).
- [2] A. Rockett and R. W. Birkmire, *J. Appl. Phys.*, 70, R81 (1991).
- [3] U. Rau, H. W. Schock, *Appl. Phys.*, A69, 131 (1999).
- [4] H. Neumann, *Sol. Cells*, 16, 317 (1986).
- [5] L. C. Olsen, P. Eschbach, and S. Kundu, *Photovoltaic Specialists Conference, 2002. Conference Record of the Twenty-Ninth IEEE*, 652 (2002).
- [6] M. A. Contreras, B. Egaas, K. Ramanathan, J. Hiltner, A. Swartzlander, F. Hasoon, and Rommel Noufi, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 7, 311 (1999).
- [7] J. D. Lee, S. C. Ko, and J. T. Song, *Trans. KIEE*, 45, 844 (1996).