



저작자표시 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.
- 이차적 저작물을 작성할 수 있습니다.
- 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#) 

2012年 2月

碩士學位 論文

2012年
2月
碩士學位論文

CIGS 태양전지 적용을 위한
레이저 확산법으로 제조한
CdS:In 박막의 특성

CIGS 태양전지
적용을 위한 레이저
확산법으로 제조한
CdS:In 박막의 특성

朝鮮大學校 大學院

電氣工學科

明 局 道

明
局
道

CIGS 태양전지 적용을 위한
레이저 확산법으로 제조한
CdS:In 박막의 특성

Properties of CdS:In Thin Film Fabricated
by Using Laser Induced Doping Method for CIGS
Solar Cells

2012年 2月 24日

朝鮮大學校 大學院

電氣工學科

明 局 道

CIGS 태양전지 적용을 위한
레이저 확산법으로 제조한
CdS:In 박막의 특성

指導教授 李 愚 宣 · 金 南 勳

이 論文을 工學碩士學位 申請 論文으로 提出함.

2011年 10月

朝鮮大學校 大學院

電氣工學科

明 局 道

明局道の 碩士學位論文을 認准함

委員長 朝鮮大學校 教授 曹 錦 培 印

委員 朝鮮大學校 教授 崔 孝 祥 印

委員 朝鮮大學校 教授 李 遇 宣 印

2011年 11月

朝鮮大學校 大學院

목 차

ABSTRACT

I . 서 론	1
II . 이론적 배경	4
A. 태양전지	4
B. 태양전지의 세대 분류 및 기술현황	8
C. CIGS 박막 태양전지	10
D. CIGS 태양전지의 구조 및 특징	13
E. Sputter의 원리	16
III . 실험 및 측정	18
A. CdS 박막 증착	18
B. He-Ne laser를 사용한 Indium 도핑	21
C. CdS 박막 특성 측정	23
1. CdS 박막의 투과율 분석	23
2. XRD를 이용한 CdS 박막 구조 분석	24
3. Hall Effect 측정기를 이용한 CdS 박막 전기 특성 측정	27
4. FE-SEM을 이용한 CdS 박막의 표면 특성	29
5. AES 측정을 통한 CdS 박막의 성분 분석	30

IV. 결과 및 고찰	32
A. CdS 박막의 AES 정량분석	32
B. XRD 분석을 통한 박막 성장의 결정성 및 결정 구조 파악	36
C. UV-VIS을 통한 CdS 박막의 투과율 분석	38
D. Hall-effect 측정을 통한 CdS 박막의 전기적 특성 분석	43
V. 결론	47
참고문헌	50

List of Tables

Table. 1 Sputtering Process Condition I19

Table. 2 He-Ne Laser Process Condition22

List of Figures

Fig.1 Structure of Solar Cell	4
Fig.2 I-V Curve for Maximum Power	6
Fig.3 Fill Factor	6
Fig.4 Type of Solar Cells	8
Fig.5 Structure of CIGS Thin Solar Cell	13
Fig.6 Basic Schematic Diagram of Sputter Equipment	16
Fig.7 Sputter Equipment	19
Fig.8 CdS Thin Films Deposited by Sputtering method. front, side show FE-SEM	20
Fig.9 He-Ne Laser Equipment	21
Fig.10 He-Ne Laser Principle and Schematic Diagram	22
Fig.11 HR UV-VIS-NIR Spectrophotometer Equipment	23
Fig.12 X-ray Diffraction to Determine	24
Fig.13 XRD Equipment	25
Fig.14 Hall Effect Measurement System	27

Fig.15 FE-SEM Equipment	28
Fig.16 AES(Auger Electron Spectroscopy) Equipment	29
Fig.17 AES Basic Schematic Diagram and Structure	30
Fig.18 Depth Profiles of CdS Thin Film at 1min, He-Ne Laser	33
Fig.19 Depth Profiles of CdS thin Film at 3min, He-Ne Laser	33
Fig.20 Depth Profiles of CdS Thin Film at 10min, He-Ne Laser	34
Fig.21 Depth Profiles of CdS Thin Film at 15min, He-Ne Laser	34
Fig.22 XRD Patterns at Laser Exposure Time Sputter Equipment	36
Fig.23 Absorbance of CdS Thin Film by He-Ne Laser Exposure Times	39
Fig.24 Optical Transmittance of CdS Thin Film by He-Ne Laser Exposure Times	39
Fig.25 Average Optical Transmittance of CdS Thin Film by He-Ne Laser Exposure Times	40
Fig.26 Optical Transmittance of CdS Thin Film by He-Ne Laser Exposure Times	40
Fig.27 Tauc Plot of $(\alpha h\nu)^2$ versus the Photon Energy($h\nu$) for the CdS Thin Film	41

Fig.28 Electron Concentration of CdS Thin Film by He-Ne Laser Exposure Times44

Fig.29 Hall Mobility of CdS Thin Film by He-Ne Laser Exposure Times44

Fig.30 Sheet Resistance of CdS Thin Film by He-Ne Laser Exposure Times ...45

ABSTRACT

Properties of CdS:In Thin Film Fabricated by Using Laser Induced Doping Method for CIGS Solar Cells

Myung, Kuk-do

Advisor : Prof. Lee, Woo-Sun, Ph D.

Prof. Kim, Nam-Hoon, Ph D.

Department of Electrical Engineering

Graduate School of Chosun University

CdS thin film is a well-known n -type semiconductor material. CdS is also widely used material as a window layer with some chalcogenide photovoltaic thin films in the heterostructured solar cells due to its high transmittivity, low resistivity. Cadmium sulfide(CdS) is a direct and wide band gap (2.42eV at room temperature),which is a very desirable window layer for many photovoltaic solar cells including CIGS solar cell.

CdS thin film has been paid to the considerable attention due to its band gap, high transmittance, stability and low cost. It is generally known that the undoped CdS thin film has the high electrical

resistivity. Indium (In) showed the improvement of resistivity and optical transmittance when it was doped into the sputtering-deposited CdS thin film.

In this study, the structural, optical, electrical, and morphological properties of indium-doped CdS thin films were prepared by the effective method with He-Ne laser at roomtemperature. Indium was deposited on the 100nm-thickness CdS thin film by the sputtering method with 30nm-thickness. He-Ne laser (632.8nm) was exposed with a small energy by a change of exposure time. The remain indium layer was removed with the chemical solution. The doping effects of indium on the CdS thin films were investigated by analyzing the structural, optical, and electrical properties of CdS thin films by using X-ray diffraction(XRD), Auger electron spectroscopy(AES), UV-Visible spectrophotometer and Hall effect measurement system. AES depth profile was employed to examine the indium- doped CdS thin film with a change of He-Ne laser exposure time. The doping uniformity and amount of indium into the depth of CdS thin film was compared to the characteristics of CdS thin film. The optimization of indium-doping process was achieved to enhance the electrical and optical characteristics including resistivity and optical transmittance.

1. 서 론

현재 세계적으로 가장 많이 이용되고 있는 전기에너지의 대부분이 화력발전과 원자력 발전을 통하여 얻고 있다. 이는 급속한 산업의 발달과 생활수준의 향상으로 인하여 에너지 수요의 폭증을 야기하고 있으며, 이로 인해 화석 연료의 소비량은 급격하게 증가하고 있다. 이러한 화석 연료의 소비 급증은 화석에너지고갈, 지구온난화, 환경오염문제 등 많은 사회문제를 야기하고 있으며 이러한 이유로 지속 가능한 환경 친화적 에너지원의 개발이 시급히 요구되어지고 있다. 따라서 태양에너지를 필두로 풍력, 조력, 지열, 연료 전지 등과 같은 환경 친화적이며 이용 가능 연한이 무한한 에너지원에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 태양광은 지구상에서 가장 풍부하고 고갈의 염려가 없는 에너지자원이다. 태양으로부터 지표면에 공급되는 에너지는 청명한 날 1제곱미터당 1.000W의 전력이 지구상에 도달하고 있으며, 총량은 현재 인류가 사용하는 에너지 총량인 12테라와트(TW)의 약 10,000배에 해당하는 약 12만TW이다. 이와 같이 태양광 에너지는 신재생 에너지 중에서도 가장 풍부한 자원으로서 미래에 지배적으로 사용될 수 있는 에너지원이 될 수 있음이 예상되고 있다. 빛을 전기에너지로 변환시키는 태양전지는 반도체 소자를 통하여 태양광을 직접 전기로 변환하기 때문에 전통적인 화석연료를 연소하는 방법과 달리 찌꺼기나 공해 물질을 전혀 생성하지 않는다. 즉, 태양광 발전은 화석연료와 달리 지구온난화 주범으로 알려진 탄소 배출이 전혀 없는 청정한 에너지기술이기도 하다. 이와 같이 태양광 발전은 그 양이 무한하게 많고 청정하기 때문에 차세대 인류의 에너지 문제를 해결해 줄 수 있는 가장 확실한 대안으로 인식 되고 있어 지금 세계적으로 그 개발에 많은 노력을 기울이고 있다. 태양광발전의 핵심기술인 태양전지에 경우 무한정하며, 무공해, 저비용 대체 에너지원으로서 고유가 및 환경문제에 대한 해법으로 제시되고 있으며 최근 태양전지 시장은 급성장하고 있다. 특히 2004년도의 경우 세계시장이 전년 대비 60% 성장할 정도로 태양전지는 산업적으로도 급부상하고 있다. 하지만 태양광발전이 화석연료와 대등하게 경쟁하기 위해서는 현재보다 가격이 감소되어야 하며 가격감소의 해결책은 태양전지의 저가 고효율화에 있다고 할 수 있다. 현재 전체 태양전지 시장의 90% 이상을 차지하고 있는 결정질 실리콘 태양전지의 경우 기판이 차지하는 가격 비중이 매우 높아 가격

감소의 한계를 가지고 있다. 특히 최근에는 실리콘 태양전지의 생산량 증가로 실리콘 기판 가격이 상승하여 태양전지 가격이 오히려 상승하고 있다. 반면 박막 태양전지의 경우 실리콘 태양전지가 $100\mu m$ 이상의 막을 증착해야 하는 반면에 수 μm 의 박막으로도 고효율의 박막 태양전지 제조가 가능함으로써 원소재 소모가 극히 적으며, 기존 반도체 제조 공정을 적용하기 때문에 연속 공정이 가능하다. 따라서 기술을 통해 대면적 모듈의 효율이 결정질 실리콘 수준으로 향상된다면 충분히 가격 경쟁력이 있을 것으로 보이며 차후에는 결정질 실리콘 태양전지의 시장을 대체할 것으로 예상된다.

일반적으로 반도체 태양전지는 p-n 접합을 이루는 반도체 다이오드에 빛을 받으면 전자가 생성되는 광기전효과(photovoltaic effect)를 이용하여 태양광을 직접 전기로 변환하는 소자로 정의할 수 있다. 가장 기본적인 구성 요소로는 전면전극, 후면전극 그리고 이들 사이에 위치하는 광흡수체 등 3부분으로 구별된다. 이 중 가장 중요한 소재는 광전환 효율의 대부분을 결정하는 광흡수체이며, 이 소재에 따라 다양한 종류의 태양전지기술이 분류된다. 지금까지 개발된 태양전지 소재는 실리콘, 화합물, 신소재, 유기물 반도체등으로 구분할 수 있으며 화합물 반도체의 경우 $CIGS$, $CuIn(Ga)Se_2$ 와 $CdTe$ 계열 및 III-V $GaAs$ 계열이 상용화에 가장 활발하다. 현재 향후 산업화에 성공할 수 있는 소재로 가장 주목 받고 있는 소재로는 $CIGS$ 로 $CuInSe_2$ 로 대표되는 I-II-IV족 Chalcopyrite계 화합물반도체로 직접천이형 에너지 밴드갭을 가지고 있고, 광흡수계수가 $1 \times 10^5 cm^{-1}$ 로 반도체 중에서 가장 높아 두께 $1\sim 2\mu m$ 의 박막으로도 고효율의 태양전지 제조가 가능하고, 또한 장기적으로 전기 광학적 안정성이 매우 우수한 특성을 지니고 있다. $CuInSe_2$ 는 밴드갭이 $1.04eV$ 로 이상적인 밴드갭 $1.4eV$ 를 맞추기 위해 In 의 일부를 Ga 으로, Se 의 일부를 S 로 치환하기도 하는데 In 의 일부를 Ga 으로, Se 의 일부를 S 로 대체한 오원화합물을 $CIGS\{Cu(In_xGa_{1-x})(Se_yS_{1-y})_2\}$ 로 표기하여, 대표적으로 이 오원화합물들을 $CIS(CuInSe_2)$, $CIGS(Cu(In,Ga)Se_2)$ 로 표기하며 포괄적으로 $CIGS$ 태양전지라고 표현한다. 최근 19.5%의 $CIGS$ 태양전지 최고 효율을 보고 하였는데, 이는 비정질 실리콘, $CdTe$ 등 일부 실용화되어 있는 여타 박막 태양전지에 비해서도 높을 뿐만 아니라 기존의 다결정 실리콘 태양전지의 최고효율 19.8%에 근접하는 것이다. 따라서 현재 사용되고 있는 고가의 결정질 실리콘 태양전지를 대체하여 태양광 발전의 경제성을 획기적으로 향상시킬

수 있는 저가·고효율의 태양전지 재료로 관심이 집중되고 있다. 또한 고에너지의 방사선에 안정하며 고효율 태양전지의 경량화가 가능하여 미래 우주용 태양전지로도 주목받고 있으며 현재 많은 연구가 진행 중이다. CIS 태양전지는 p형 반도체인 CuInSe_2 박막과 n형 반도체로써 window층으로 사용되는 ZnO 박막이 p-n 접합을 형성한다. 하지만 두 물질은 격자상수와 에너지밴드갭의 차이가 크기 때문에 양호한 접합을 형성하기 위해서는 밴드갭이 두 물질의 중간에 위치하는 buffer층이 필요하다. 현재 가장 높은 효율의 CIGS 태양전지에 buffer층으로 사용되고 있는 것은 CdS이다. CdS박막은 2.46eV의 에너지 밴드갭을 가지며, 이는 약 550nm의 wavelength에 해당한다. 이는 가시광 영역에서 높은 투과도를 나타내어 보다 많은 빛을 투과시키고, ZnO 박막의 에너지밴드갭인 3.3eV와 흡수층인 CIGS의 1.1eV의 중간 값인 2.46eV로서 중간에서 완충 역할을 함으로써 보다 양호한 접합을 형성하는데 최적의 조건을 갖추고 있기 때문이다. CdS 박막의 제조방법으로는 스퍼터링 (sputtering), CVD(chemical vapor deposition), CSVT (close spaced vapor transport), 진공증착 (vacuum evaporation), CBD(chemical bath deposition), 스크린 프린팅(screen printing)법 등이 있으며 본 논문에서는 다양한 박막 제작 방법 중 CdS 박막을 스퍼터링법을 사용하여 증착하였다. 스퍼터링법은 넓은 면적에 걸쳐서 균일한 두께의 박막 증착이 가능하고, 박막의 두께 조절이 용이하며 화합물의 성분 조절이 용이한 특징을 가지고 있다. 본 논문에서는 스퍼터링법으로 증착한 CdS 박막에 In을 He-Ne Laser (632.8nm)를 사용하여 레이저확산법(Laser induced doping method)으로 도핑 후 CdS 박막의 도핑이 박막의 전기적 특성 및 광학적 특성에 미치는 영향에 대하여 연구하고자 한다.

2. 이론적 배경

A. 태양전지 (Solar cell, Photovoltaic cell)

태양전지란 빛을 받을 때 빛 에너지를 직접 전기에너지로 변환하는 반도체소자를 말하기도하며 일반적인 표현으로 태양전지, 셀, 태양전지 어레이 등을 총칭하여 표현하기도 한다. 일반적으로 태양전지는 빛의 가장 큰 성질중 하나인 파동에 의한 광전효과(Photoelectric effect)에 의하여 빛에너지를 전기에너지로 바꾸는 역할을 한다. 광전효과란 파장이 짧은 빛을 금속에 비출 때 금속표면으로부터 전자가 튀어나오는 현상을 말하며 광전자의 최대운동에너지는 빛의 세기와 관계없이 진동수와 관계하여 빛의 진동수가 금속의 한계진동수보다 크면 광전자를 방출하게 된다.

기본적으로 태양전지는 p-n 접합 구조를 가지는 반도체소자로서 p형과 n형 반도체의 접합형태를 가지며 그림1과 같이 그 기본구조는 다이오드와 흡사하다. 태양전지의 기본적인 메커니즘을 살펴보자면 외부에서 빛이 태양전지에 입사되었을 때 p형 반도체(흡광층)에서 앞서 말한바와 같이 광전효과에 의하여 p형 반도체 내의 전도대(Conduction) 전자는 입사된 광에너지에 의해 가전자대 (Valence Band)로 여기 된다.

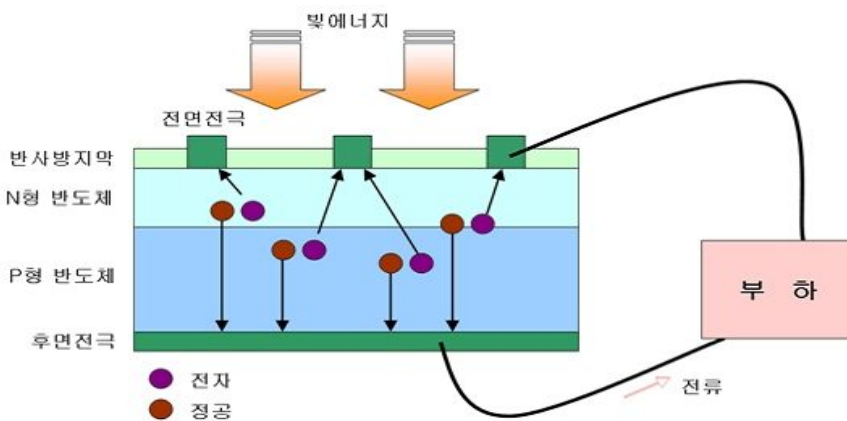


Fig.1 Structure of Solar Cell

이렇게 여기 된 전자는 p형 반도체 내에서 한 쌍의 전자-정공을 형성하게 되고 이렇게 발생된 전자-정공은 p-n접합사이에 존재하는 공핍층에 전기장에 의하여 전자는 n형 반도체쪽으로 정공은 p형 반도체쪽으로 넘어가게 되어 외부에 전류를 공급하게 된다. 여기서 전기장은 p-n 접합 시에 생성되는 공핍층에 의한 것으로 p형 반도체에 존재하는 과잉 정공은 n형으로 n형 반도체에 존재하는 과잉 전자는 p형으로 확산되어 결합 하게 되고 확산된 전자-정공의 빈자리에서 각 각 양이온과 음이온을 띄게 된다. 이러한 소수캐리어에 의해 재료 내부의 전하 평형 상태가 깨짐으로써 전압차가 생기고 p-n접합 다이오드 양극단에 기전력이 발생하게 된다. 이렇게 발생한 기전력에 의하여 외부 회로에 태양전지를 연결하면 전류가 흐르게 된다. 태양전지도 일반적으로 다이오드 특성을 따르며, p형 반도체 쪽에 (+)전압이 인가되면 도통하고 반대로 p형 반도체 쪽에 (-)전압이 인가 되면 공간전하영역(Space charge region)이 형성되어 전류의 흐름을 방해 하게 된다. 전자의 경우 순 바이어스라 하며, 후자의 경우는 역 바이어스라 한다. 식 1은 이상적인 다이오드 방정식을 나타내는 것으로서 I 는 외부전류, I_0 는 역 포화 전류, q 는 기본전자전하 $1.602 \times 10^{-19} [C]$, V 는 인가전압, k 는 볼츠만상수 (Boltzmann constant)이고, T 는 절대온도이다. 그림은 병렬 광유도 전류원 (light induced current source)에서의 이상적인 태양전지의 다이오드를 나타내고 있다. R_s 는 직렬저항(Series Resistance)으로서 실제전압이 소자에 인가되었을 때, 전압이 접합에 완전하게 나타나지 않고 외부접촉에 의하여 전압 강하와 저항성 손실(Ohmic Loss)을 야기하는데, 이것을 직렬저항으로 표현한다. 따라서 직렬저항 R_s 는 반도체 벌크(Bulk) 저항 및 접속과 배선에서의 저항에서 기인한다고 할 수 있다. R_{sh} 는 션트저항이라 하며 누설전류 및 확장 격자 결함에 기인한 손실을 나타낸다. 명(Illuminated) 상태 p-n접합의 전류-전압(I-V) 특성방정식은 식(1)과 같이 표시된다. 그림1은 명 상태 접합에서의 I-V특성 곡선과 암 상태에서의 특성곡선을 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 태양전지에 빛이 비추는 명 상태에서는 태양전지는 전류를 생성하나 암 상태에서의 태양전지는 다이오드처럼 작동하게 된다. 태양전지에 있어서 폐회로전류(Short Circuit Current) I_{sc} , 개회로전압(Open Circuit Voltage) V_{oc} , 충전율(Fill Factor)

FF, 변환효율(Conversion Effect) η 등의 4가지 변수들은 태양전지의 I-V특성을 이해하는데 중요하다고 할 수 있다.

단락 전류 I_{sc} 는 임피던스가 낮을 때 단락 회로 조건에 상응하는 셀을 통해 전달되는 최대 전류를 나타낸다. 개방전압 V_{oc} 은 셀 전반의 최대 전압 차이이며 셀을 통해 전달되는 전류가 없을 때 발생한다. $V_{oc} = V_{MAX}$ at $I=0$ 최대 전력 (P_{MAX}), P_{MAX} 의 전류(I_{MP}), $P_{MAX}(V_{MP})$ 의 전압 셀이 생성한 전력(와트)은 $P=IV$ 공식에 의한 I-V 곡선으로 쉽게 계산할 수 있다. I_{sc} 와 V_{oc} 지점에서 전력은 0이 되고 전력에 대한 최대값은 둘 사이에서 발생하게 된다. 최대 전류 지점에서 전압과 전류는 각각 V_{MP} 와 I_{MP} 로 명시되어 있다.

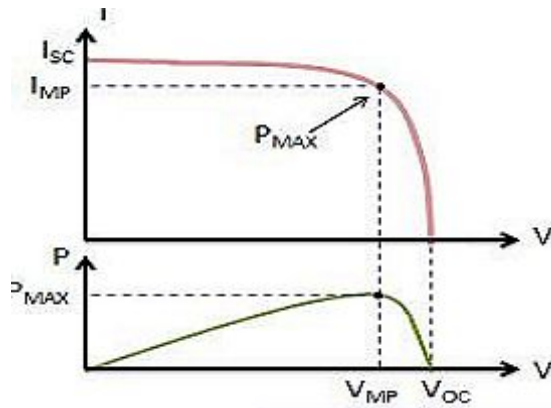


Fig.2 I-V Curve for Maximum Power

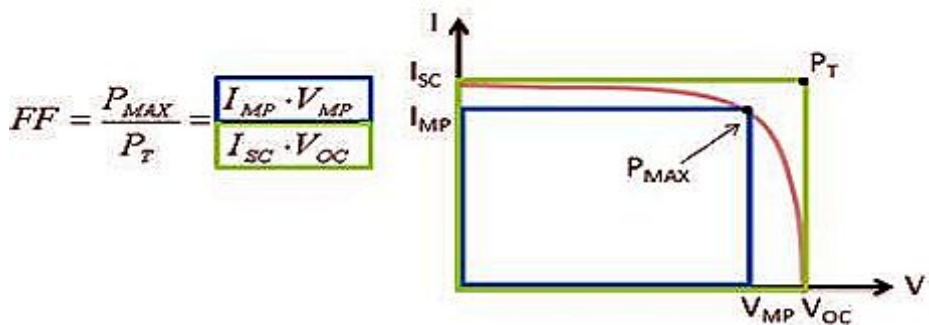


Fig.3 Fill Factor

Fill Factor (FF)는 태양전지 품질에 있어서 가장 중요한 척도이다. FF는 최대 전력을 개방 전압과 단락 회로 전류에서 출력하는 이론상 전력과 비교하여 계산한다. 또한 FF는 그림 4에 묘사된 정사각형 영역의 비로 해석할 있다.

변환효율 (η)은 태양전지의 성능을 측정하는 데에 사용되는 변수로서 태양전지 소자의 출력전력에 의해 결정된다.

$$P_{\max} = I_m \times V_m$$

여기에서 P_{\max} 와 $I_{sc} \times V_{oc}$ 의 비율을 충전율(FF)이라고 한다.

$$FF = (I_m \times V_m) / (I_{sc} \times V_{oc})$$

따라서 태양전지의 변환효율은 다음과 같이 나타낸다.

$$\eta = P_{\text{out}} / P_{\text{in}} \quad \eta = (FF \times V_{oc} \times J_{sc}) / P_{\text{in}}$$

B. 태양전지의 세대분류 및 기술 현황

일반적으로 태양전지는 에너지 전환 효율과 제조비용으로 3단계로 구별하고 있다. 결정형 Si(다결정 및 단결정) 태양전지를 I 세대, 화합물 반도체(III-V) 및 박막형 반도체(a-Si, CdTe, CIGS) 태양전지를 II 세대, 그리고 유기 및 나노 반도체 소재를 이용한 것을 III 세대로 분류한다.

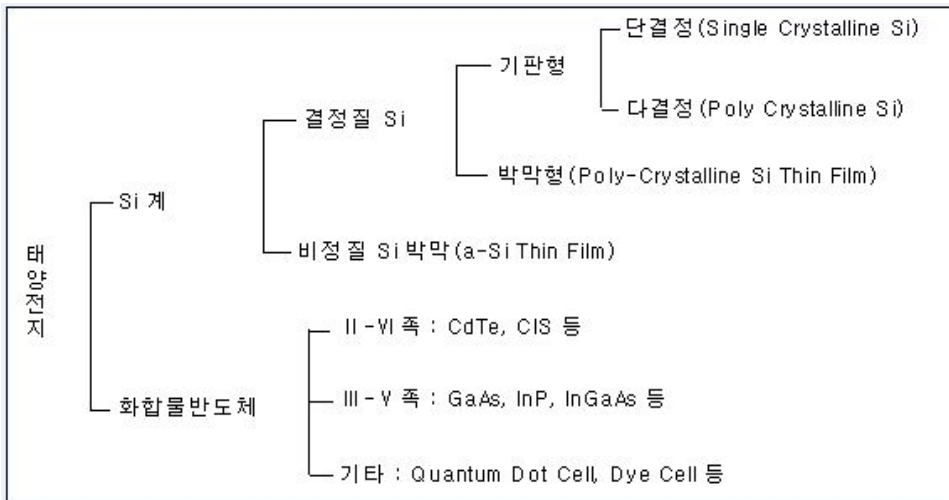


Fig. 4 Type of Solar Cells

I세대 결정형 Si 태양전지 모듈은 약 10~18%의 모듈 효율을 내고 있는 반면, 2세대 박막형 화합물 반도체 및 3세대 태양전지는 각각 7~13%와 5% 미만의 상대적으로 낮은 효율에 머물러 있다. 제조비용면에서는 I 세대가 가장 싸며, II 세대인 박막태양전지가 효율은 낮더라도 저가화 할 수 있는 가능성을 보이고 있다. 결정형 Si 태양전지는 효율이 높은 반면, 소재가 비싸고 공정비용이 많이 들 뿐만 아니라 향후 추가적인 비용절감을 기대하기 어렵다는 것이 큰 단점으로 지적되고 있다. 이러한 이유 때문에 기술개발에 의한 추가적인 저가격화가 가능할 것으로 예상되는 차세대 박막형 태양전지에 관심이 쏠리고 있다. III세대인 유기물 태양전지도 상업화를 시도하고 있으나 아직은 효율이 5% 이하로 예상치보다 많이 낮고, 특히 제작된 모듈의 신뢰성이 부족한 상태이다. 반면에, II 세대 박막형 태양전지 분야는 전 세계적으로 아직 산업화 초기단계이기 때문에 대

외경쟁력을 확보하기가 보다 용이하고, IT 기술을 기반으로 하기 때문에 우리나라의 세계적 반도체 및 디스플레이 기술을 활용할 수 있는 가능성이 크다는 장점이 있다. 또한, 실리콘 태양전지에 비하여 에너지 회수기간이 반으로 짧고, 초박막화 및 대면적화가 가능하기 때문에 추가적인 재료 절감과 롤투롤(roll-to-roll) 생산 기술의 개발 등으로 혁신적인 생산 비용 절감이 가능할 것으로 전망되고 있다. 그러나 CdTe의 경우 소재의 독성에 따른 철저한 안전관리 기술과 재활용 시스템 구축이 필요하며, CIGS의 경우 고가의 인듐 소재를 사용해야 하는 문제점을 안고 있다. 박막형 태양전지가 갖고 있는 가장 큰 약점은 대면적 태양전지의 에너지 전환 효율이 결정형 실리콘에 비하여 아직도 많이 낮다는 것이다. 지금까지 보고된 I, II 세대 태양전지 양산 모듈의 최고효율과 최고의 실험실 셀 효율 중 박막형 CIGS 태양전지의 실험실 효율(19.9%)은 폴리실리콘 태양전지와 대등한 수준에 있다는 것이다. 그러나 양산되는 폴리실리콘 태양전지 모듈 효율은 셀 효율에 비하여 85% 수준인 반면, CIGS 태양전지의 경우는 60%에 불과하다는 점이다. 즉, 박막형 태양전지에서는 셀과 모듈 사이의 효율 격차가 크게 나타나고 있으며, 이를 극복하기 위한 추가적인 기술개발이 절실하다. 이와 같은 박막형 태양전지 중 구리(Cu)-인듐(In)-갈륨(Ga)-셀레늄(Se)의 4원소 화합물 반도체인 CIGS 태양전지의 셀 효율은 현재 19.9%로서 다결정(폴리)실리콘 태양전지의 20.3%와 대등한 고효율이 보고되었다. 또한, 3,459 cm²와 7,230 cm² 크기의 대면적 모듈에서도 각각 13.4%(Showa Shell, 일본), 12%(Wureth, 독일)의 모듈 효율이 보고되었다. CIGS 태양전지는 박막형이기 때문에 제조에 소요되는 에너지가 작아서 결정형에 비하여 에너지 비용 회수시간(EPBT)도 반으로 짧을 뿐만 아니라, 소재 비용도 대폭 줄일 수 있어서 제조단가를 표준 결정형 실리콘 태양전지 대비 50%대로 획기적으로 낮출 수 있어 가장 경쟁력 있는 차세대 재료로 꼽히고 있다. 또한, CdTe 박막 태양전지에 비하여 독성 중금속을 원소로 이용하지 않으며, 제조방법에 있어서 다양한 기술이 이미 개발되어 상용화에 많이 근접해 있다는 점이 큰 장점이라 하겠다.

C. CIGS 박막 태양전지

최근 박막 태양전지 분야는 물론이거니와 전체 태양전지 시장에서 가장 주목받고 있는 태양전지는 화합물 박막 태양전지의 일종인 CdTe 태양전지인데, 이 CdTe 태양전지와 함께 높은 변화효율을 자랑하는 것이 CIGS 박막 태양전지이다. Cu, In, Ga, Se의 4가지 원소로 구성된 $\text{Cu}(\text{InGa})\text{Se}_2$ (CIGS) 박막 태양전지는 높은 광흡수계수로 인해 두께 1~2 μm 의 광흡수층만으로도 고효율의 태양전지 제조가 가능하고 또한 장기적으로 전기 광학적 안정성이 우수한 특성을 지니고 있다. 또한 CIGS 박막 태양전지는 CdTe 박막 태양전지보다도 2% 이상 효율이 높을 것으로 예상되기 때문에 대면적 양산 모듈 기술 개발에 성공할 경우 매우 빠른 속도로 성장 할 것으로 기대된다. 태양전지 시장의 급성장으로 인한 폴리실리콘 부족문제는 어느 정도 해결되는 상황이며 일부에서는 공급과잉을 우려하고 있다. 이와 더불어 다수 기업들의 단가절감 노력에 의해 결정질 실리콘 태양전지의 가격은 하락하고 있다. 하지만 아직까지도 전체 태양광 시스템의 발전단가는 여타의 발전방식과 직접적으로 경쟁하기 어려운 상황이다. 따라서 태양광 발전 시스템의 실용화를 위해서 가장 중요한 것은 시스템을 구성하는 요소들의 저가화이며 특히 저가 고효율 태양전지의 개발이 그 핵심이다. 결정질 실리콘 태양전지는 상대적으로 높은 효율과 안정성으로 인해 시장의 80% 이상을 점유하고 있다. 하지만 결정질 실리콘 태양전지는 소재나 공정 측면에서 가격 하락 요인이 제한적이다. 이와는 달리 수 마이크로미터만을 광흡수층 소재로 사용하는 박막 태양전지는 원소재 소비량이 적고 저가 연속 공정이 적용 가능하여 저가 태양전지로 주목받고 있다. 하지만 결정질 실리콘 태양전지에 비해 상대적으로 낮은 모듈 효율은 시장 점유율 확대의 걸림돌로 작용하고 있다. 최근 박막 태양전지 분야는 물론이거니와 전체 태양전지 시장에서 가장 주목받고 있는 태양전지는 화합물 박막 태양전지의 일종인 CdTe 태양전지이다. CdTe 태양전지를 생산하는 미국의 First Solar 사는 2008년 통계기준으로 태양전지 생산량 2위를 차지하였고 1GW 급의 생산 시설을 보유하고 있다. CdTe 박막 태양전지는 화합물 반도체 소재를 활용한 것으로 Te 등의 자원 부족, Cd 독성 등의 문제를 내포하고 있음에도 불구하고 시장 점유율을 급속하게 높여가고 있다. 이는 \$1/W 급의 낮

은 제조단가와 9~10% 대의 높은 효율에서 기인한다. 즉 비정질 실리콘 태양전지에 비해 효율은 높으면서도 제조단가가 낮기 때문에 시장 경쟁력을 가지는 것이다. CdTe 박막 태양전지와 함께 CIGS 박막 태양전지도 화합물 박막 태양전지이다. Cu, In, Ga, Se의 4가지 원소로 구성된 $Cu(InGa)Se_2$ (이하 CIGS) 박막 태양전지는 높은 광흡수계수로 인해 두께 1~2 μm 의 광흡수층만으로도 고효율의 태양전지 제조가 가능하고, 또한 장기적으로 전기 광학적 안정성이 우수한 특성을 지니고 있다. 이러한 장점으로 인해 실험실 수준에서 19.9%의 변환효율을 얻었는데, 이는 여타 박막 태양전지에 비해서도 높을 뿐만 아니라 기존의 다결정 실리콘 태양전지의 최고효율 20.2%에도 근접하는 것이다. 모듈의 최고효율 또한 14%대에 근접하고 있어 효율 면에서 매우 뚜렷한 장점을 가지고 있다. 또한 원소재의 소비가 매우 적고 연속적인 박막 증착 공정을 채택하고 있기 때문에 저가 태양전지의 구현이 가능하다. CIGS 박막 태양전지의 경우 공정단가는 결정질 실리콘 보다 낮고 변환효율은 박막 태양전지 중에서 가장 높을 것으로 전망되고 있다. 즉 CIGS 박막 태양전지는 CdTe 박막 태양전지보다도 2% 이상 효율이 높을 것으로 예상되기 때문에 대면적 양산 모듈 기술 개발에 성공할 경우 매우 빠른 속도로 성장 할 것으로 기대된다. 이러한 CIGS 박막 태양전지의 장점들로 인해 국내외적으로 많은 기업과 연구기관에서 관련한 연구를 진행하고 있다. 현재 가장 많은 연구가 진행되고 있고 또한 제품으로 생산되는 CIGS 박막 태양광 모듈은 soda회 유리, 금속 호일, 폴리머를 기판으로 하여 Mo 후면전극/CIGS 광흡수층/CdS 버퍼층/ZnO 투명전극의 구조를 가지고 있다. 제조 공정 측면에서는 동시진공증발법 혹은 스퍼터링법과 같은 (Physical Vapour Deposition)이 CIGS 증착에 주로 적용되고 있다. CIGS 박막의 junction partner로 사용되는 CdS 박막은 용액성장법에 의해 주로 제조되며 투명전극으로 사용되는 ZnO 박막은 스퍼터링 방법으로 주로 제조된다. 또한 대면적 모듈을 제조할 경우 발생하는 직렬저항을 줄이기 위해 레이저 및 기계적 스크라이빙 공정을 통해 모듈을 형성한다. 기판으로 사용되는 soda회 유리의 Na는 태양전지의 효율을 증가시키며, 500 $^{\circ}C$ 내외의 공정온도를 통해 결정립이 아주 큰 미세구조를 얻을 수 있다. 일본의 Showa Shell Sekiyu, 독일의 Wurth Solar, Honda 등이 이러한 구조를 채택하고 있으며 30MW 정도의 생산 라인을 가동하고 있다. 특히 일본의 Showa Shell Sekiyu는 2011년까지 1GW 급의 생산라인 건설을 발표한 바 있어 유리를 기판으로 하고 PVD 공정을 적용하고 있는 CIGS 박막 태양전지는 상용화 단계에 접어들

었다고 할 수 있다. 하지만 현재의 CIGS 박막 태양전지의 기술 수준으로는 화석 연료와의 경쟁은 물론 앞서 설명한 CdTe 박막 태양전지의 제조 단가의 수준에도 이르기 어렵다. 제조단가는 더욱더 낮아져야 하며 변환효율은 더욱더 높아져야 한다. 현재의 수준에서 가장 중요한 것은 실험실 수준에서의 고효율 CIGS 태양전지를 모듈 단위에서 구현하는 것이다. 이를 위해 대면적 박막의 균일성 및 생산속도 확보, 모듈 디자인, 스크라이빙 공정 최적화 기술 개발이 진행 중이다. 이와 동시에 선진국에서는 이미 소재 및 공정 저가화를 위한 연구를 활발히 진행하고 있으며 변환효율을 높이기 위한 여러 가지 기술들이 적용되고 있다. 따라서 국내에서도 유리를 기판으로 한 대면적 CIGS 박막 태양광 모듈 기술 개발을 적극적으로 추진하는 한편, 다음에서 소개하는 미래기술 확보를 통해 선진국 기술을 추월할 수 있는 기술경쟁력을 확보해야 한다.

D. CIGS 태양전지의 구조 및 특징

CIS 및 CIGS를 광흡수층으로 사용하는 태양전지의 구조는 일반적으로 유리를 기판으로 박막-배면전극, 광흡수층, buffer층, 앞면투명전극, 반사방지막 등으로 구성되어 있다.

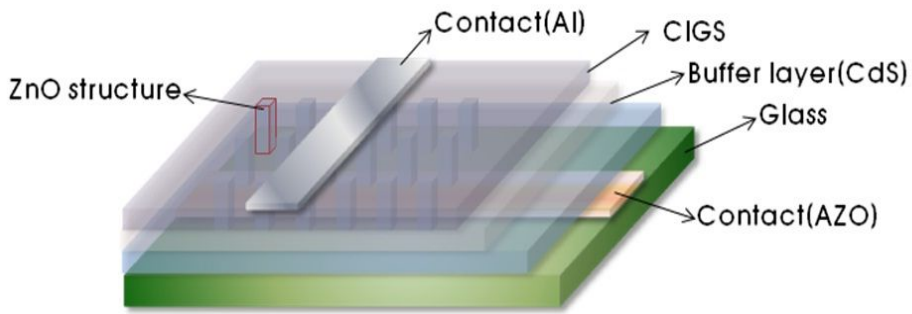


Fig.5 Structure of CIGS Thin Solar Cell

기판

기판의 재질로는 일반적으로 유리가 사용되고 있으며 이 밖에도 알루미늄과 같은 세라믹 기판, 스테인레스 스틸 Cu tape 같은 금속기판, 폴리머 등도 사용이 가능하다. 그러나 일반적으로 유리기판을 가장 많이 사용하고 있으며, 유리기판으로 값싼 소다석회 유리(sodalime glass)를 사용한다. 소다회 유리기판은 코닝 유리기판에 비하여 저렴하다는 장점을 가지고 있지만 공정온도의 한계(600℃)라는 단점을 가지고 있다. 하지만 90년대 이후 연구가 진행되면서 소다회 유리에서 확산된 Na이 태양전지의 광전압 특성을 향상시킨다는 사실이 알려지게 되면서 최근에는 CIS 태양전지에서 소다회 유리는 더욱 각광 받게 되었다. 소다회 유리에 존재하는 Na은 공정 중에 CIS 광흡수층까지 확산되며 심지어는 광흡수층의 표면에도 존재한다. 일반적으로 CIS 및 CIGS 광흡수층 내에 존재하는 Na은 박막의 전하농도를 증가시키거나 상태도상에서 CIS 단일 phase영역을 증가시켜 조성변화에 따른 구조적인 특성변화를 줄여주는 역할을 한다고 보고되고 있다.

하지만 아직까지 광흡수층 내에서 Na의 역할에 대한 명확한 근거는 제시되고 있지 않으며 연구 중인 주제라고 할 수 있다.

배면전극

Ni, Cu를 배면전극으로 시도한 CIS 및 CIGS계 태양전지가 각광을 받은 적도 있으나 현재는 Mo를 배면전극으로 가장 광범위하게 사용하고 있다. 이는 Mo이 가진 높은 전기전도도와 CIGS 에서의 ohmic contact, Se 분위기 하에서의 고온 안정성 때문이다. Mo 박막의 제조는 DC sputtering이 가장 널리 이용되고 있다. Mo 박막은 전극으로서 비저항이 낮아야 하고 또한 열 팽창계수의 차이로 인하여 박리현상이 일어나지 않도록 유리 기판에서의 점착성이 뛰어나야 한다. 이때 중요한 변수로는 Ar 및 산소의 분압으로서 Ar의 분압을 높여 점착성이 좋은 얇은 박막을 형성시키고 그 위에 저항이 낮은 박막을 형성하는 2중 구조를 통하여 높은 점착성과 낮은 비저항의 배면전극을 형성하여야 한다.

Buffer 층

CIS 태양전지는 p형 반도체인 $\text{Cu}(\text{In}+\text{Ga})\text{Se}_2$ 박막과 n형 반도체로 window층으로 사용되는 ZnO 박막이 p-n 접합을 형성한다. 하지만 두 물질은 격자상수와 에너지 밴드갭 차이가 크므로 양호한 접합을 형성하기 위해서는 격자상수가 일치하고 밴드갭이 두 물질의 중간에 위치하는 buffer층이 필요하다. 이러한 buffer층으로서 가장 적합한 물질로 CdS가 사용되고 있다. CdS는 Cu와 격자상수 및 열팽창계수 등의 접합특성이 양호하며 2.46eV의 에너지 밴드갭을 가지고 있다. 또한 In, Ga, Al 등을 도핑 함으로써 낮은 비저항 값을 가지며 높은 광투과율을 얻을 수 있다는 장점이 있다.

광흡수층-초기에 사용한 삼원화합물인 CuInSe_2 는 에너지밴드갭이 1.04eV로 단락전류는 높으나, 개방전압이 낮아 높은 효율을 얻을 수 없었다. 현재 개방전압을 높이기 위해 CuInSe_2 의 In의 일부를 Ga 원소로 대체하거나 Se를 S로 대체하는 방법을 사용하고 있다. $\text{Cu}(\text{In}+\text{Ga})\text{Se}_2$ 는 밴드갭이 약 1.7eV로 Ga이 첨가된 화합물반도체로서 Ga 첨가량에 따라 밴드갭 조절이 가능하다. 하지만 광흡수층 에너지 밴드갭이 클 경우 개방전압은 증가하지만, 오히려 단락전류가 감소하므로 Ga의 적절한 함량조절이 필요하다. 이와 같이 CIGS 박막은 다원화합물이기 때문에 제조공정이 매우 복잡하다. CIGS의 물리적인 박막제조방법으로는 진공증발법

(evaporation), sputtering +selenization, 화학적 증발법으로는 electrodeposition 등이 있고, 화합물의 종류에 따라 다양한 제조방법이 동원될 수 있다. 현재까지 가장 좋은 효율을 보인 것은 evaporation방법으로 4개의 금속원소 Cu, In, Ga, Se₂를 사용한 것이다. CIS박막의 특성은 기판의 온도, 증착 시간 등에 의해서 크게 변하기 때문에 엄밀한 공정 제어가 필수적이다. 현재까지 최고 변환효율은 19.5% Cu(In,Ga)Se₂ 는 3단계 동시진공증발방법으로 달성한 것이다.

Window층

n형 반도체로서 CIGS와 p-n 접합을 형성하는 window층은 태양전지 전면의 투명 전극으로서의 기능을 하기 때문에 광투과율이 높아야 하고 전기전도성이 좋아야 한다. 현재 사용되고 있는 ZnO는 에너지밴드갭이 약 3.3eV이고 약 80% 이상의 높은 광투과도를 가진다. 또한 Al 이나 B 등으로 도핑하여 $10^{-4}\Omega \cdot \text{cm}$ 이하의 낮은 저항 값을 얻을 수 있다. 근적외선 영역의 광투과도가 증가하여 단락전류가 증가되는 효과가 있다. ZnO 박막은 주로 RF sputtering법으로 증착하는 방법과, MOCVD(Metal Organic Vapor Deposition)법 등이 현재 사용되고 있다. 현재 전기 광학적 특성이 뛰어난 ITO(Indium Tin Oxide)박막을 ZnO 박막위에 증착한 2중구조도 사용하기도 하며 최근에는 CdS 박막위에 도핑하지 않은 ZnO 박막을 증착한 다음, 그 위에 낮은 저항을 가진 n형의 ZnO 박막을 증착하여 태양전지의 효율을 개선하는 방법도 널리 이용되고 있다.

반사방지막, 그리드전극

태양전지에 입사되는 태양광의 반사 손실을 줄이면 약 1% 정도의 태양전지 효율이 향상된다. 반사방지막은 주로 MgF₂가 사용된다. 그리드 전극은 태양전지 표면에서의 전류를 수집하기 위한 것으로, Al 또는 Ni/Al 재질이 일반적이다. 그리드면적은 태양광이 흡수되지 않기 때문에 그 면적만큼 효율의 손실요인이 된다. 따라서 정밀한 설계가 요망된다.

E. 스퍼터(sputter)의 원리

본 논문에서는 여러 가지 CdS 박막 증착 방법 중에서도 스퍼터링법에 의해 박막을 증착하였다. 스퍼터링의 원리는 스퍼터 타겟 표면을 높은 에너지의 입자로 충돌시켜 그 충격으로 타겟의 원자를 스퍼터(sputter)시켜서 타겟의 물질을 기판에 증착시키는 것을 말한다. 이때 높은 에너지의 입자를 만드는 방법은 타겟 표면에 플라즈마를 생성시키는 것이다. 여기서 플라즈마란 기체 중 에서 일부의 기체원자(또는 분자)들이 이온화 되어 +이온과 -전자로 분리되어 있는 상태를 말한다. 플라즈마 내에 있는 +이온을 가속시키기 위해 마이너스(-)전압을 가한다. 마이너스 전압을 가해야 +이온이 가속되어 표면에 돌진하여 스퍼터링도 시킬 수 있을 뿐 아니라, 그 충돌 시 발생하는 2차 전자가 플라즈마를 계속해서 유지시키는 동력이 된다. 여기서 인가전압이 직류인 경우를 직류 스퍼터링법(DC sputtering)법이라 하며 일반적으로 직류 스퍼터링법은 전도체의 경우 사용된다.

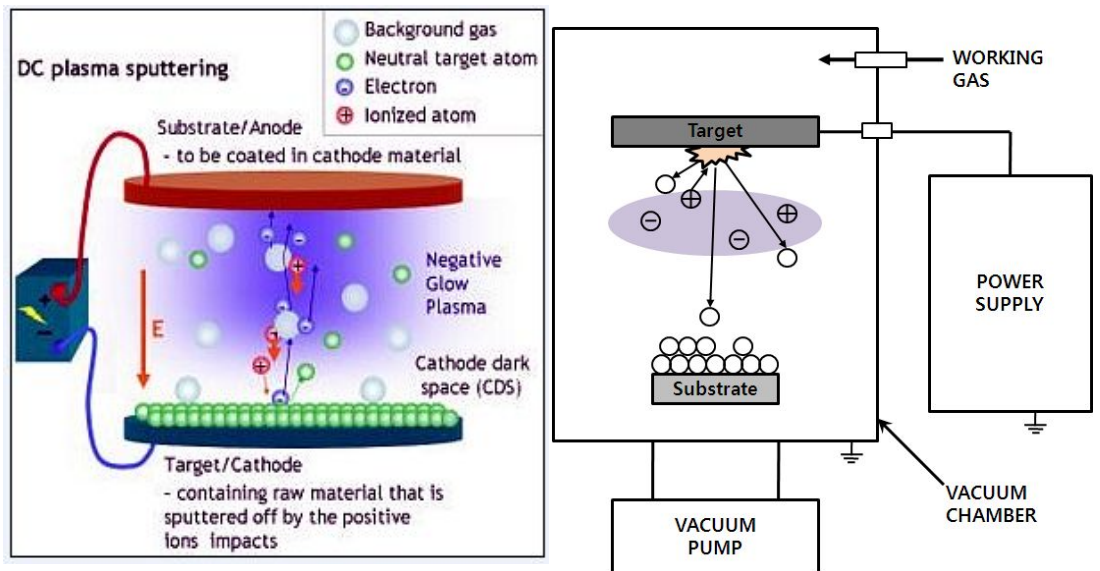


Fig.6 Basic Schematic Diagram of Sputter Equipment

교류 고주파(radio frequency)를 인가전원으로 사용하는 스퍼터링법을 RF sputtering 법이라 하는데 비전도성 표적재료의 경우 DC전력 공급 장치를 사용하면 피 처리물 표면에 전하가 축적되어 스퍼터링을 할 수 없는 경우 사용한다. 여기서 RF는 13.56MHz를 사용하는데 이는 통신용 군사용 주파수 등과 섞일 수 있기 때문에 산업용으로 사용하는 특정 주파수이다. RF스퍼터에서 전극으로부터 (-) 전압이 인가되면 그 순간 전극을 향해 양이온들은 가속되기 시작한다. 또 DC의 경우와 마찬가지로 (-)전극표면에 양이온들이 축적되게 되고 음극표면이 양이온으로 대전되면서 더 이상의 이온화가 일어나지 못해 방전이 멈추게 된다. 하지만 RF스퍼터의 경우 양이온이 전극표면에 축적 되었을 때 인가전압이 (+)로 바뀌면서 전극표면에 축적되어 있던 양이온들이 전기적 반발력에 의해 플라즈마 쪽으로 튕겨져 나가며 방전과 스퍼터를 지속하게 된다. 또 다른 스퍼터링법으로는 마그네트론 스퍼터링(magnetron sputtering)이 있는데 표적재료의 이온화를 증가시키기 위하여 판형 다이오드의 음극후면에 마그네트론을 설치하여 전자가 표적재료 주위의 전기 및 자기장에 머무르게 하여 이온화를 계속하는 방식으로, 스퍼터링이 집중적으로 일어나 이온화를 유발하고 이로 인해 피 처리물의 피복율이 크게 증가된다.

III. 실험 및 측정

A. CdS 박막

CdS 박막은 상온에서 에너지 갭이 2.42eV이고 직접천이형 반도체로서 투과영역이 대부분의 태양광을 통과시킬 수 있기 때문에 CdS/CdTe, CdS/Cu₂S, CdS/CuInSe₂ 태양전지의 창층(window layer) 및 버퍼층의 재료로써 사용되고 있다. CdS는 In, Sn, Al, Cl 또는 Br 등과 같은 shallow donor들로 쉽게 n-type으로 도핑 될 수 있다. 또한 박막 또는 결정의 성장과정에서 생성된 과잉의 Cd로 인해 발생된 S의 정공이 도너로 작용하므로 불순물을 첨가하지 않더라도 쉽게 0.1 Ωcm 이하의 비저항을 얻을 수 있다. Cu, Ag, and Au 에 의해서 deep acceptor state가 형성되기는 하지만 쉽게 native donor에 의해서 self-compensation이 일어나기 때문에 p-type CdS를 얻기 힘들다. CdS를 증착하는 방법으로는 진공 증착법(vacuum evaporation), 스퍼터링(sputtering), 화학기상증착법(chemical vapor deposition), 열분해법(spray pyrolysis)과 CBD(chemical bath deposition) 등이 있다. 본 논문에서는 CdS 박막을 Vacuum Science사의 RF magnetron sputter를 이용하여 증착하였으며, 기본 공정 조건은 표1과 같이 공정하여 증착하였다. Target으로는 미국 LTS Chemical Inc. 사의 순도 99.99%, 직경 2인치 크기의 CdS target을 사용하였으며 기판으로는 180nm 두께의 ITO(Indium Tin Oxide)glass 2×2cm를 사용하였으며 면저항(Sheet resistance, Rs) 8-9 Ω/sq 및 투과율 86%의 특성을 가지고 있다.

CdS 박막의 증착 공정 이전에 기판은 DIW에서 초음파세정(ultra sonication) 및 건조 작업을 진행하였다. 그림7은 Vacuum Science Co.(korea)의 스퍼터링 장비이다. 해당 장비를 사용하여 상온에서 증착하였으며, RF 스퍼터링 전력은 50W, 아르곤(Ar) 가스 유량(flux) 20sccm, 진공 압력을 7.5×10^{-3} Torr으로 1분 동안 증착하였다. 증착 직후의 CdS 박막은 투명한 노란색을 띠었으며 증착 직후 시료들은 튜브형 세라믹 연구용 전기로에서 30분간 예열하였고, 이후 진공조건에서 400°C에서 1시간 동안 열처리를 진행하였다. 열처리 후에 시료들은 챔버에서 서서히 상온까지 냉각시켰다.

Table.1 Sputtering Process Condition



Substrate	2×2cm ITO/glass
Ar gas flow	20sccm
Sputtering time	1min
RF power	35w
Vacuum lever	7.5×10^{-3} Torr
Substrate Temperature	25°C (room temperature)
Annealing Temperature	400°C
Annealing Time	1hour

Fig.7 Sputter Equipment

스퍼터링법으로 CdS 박막을 증착한 후 박막 표면을 관찰하기 위해 FE-SEM을 이용하여 표면사진을 관찰하였다.

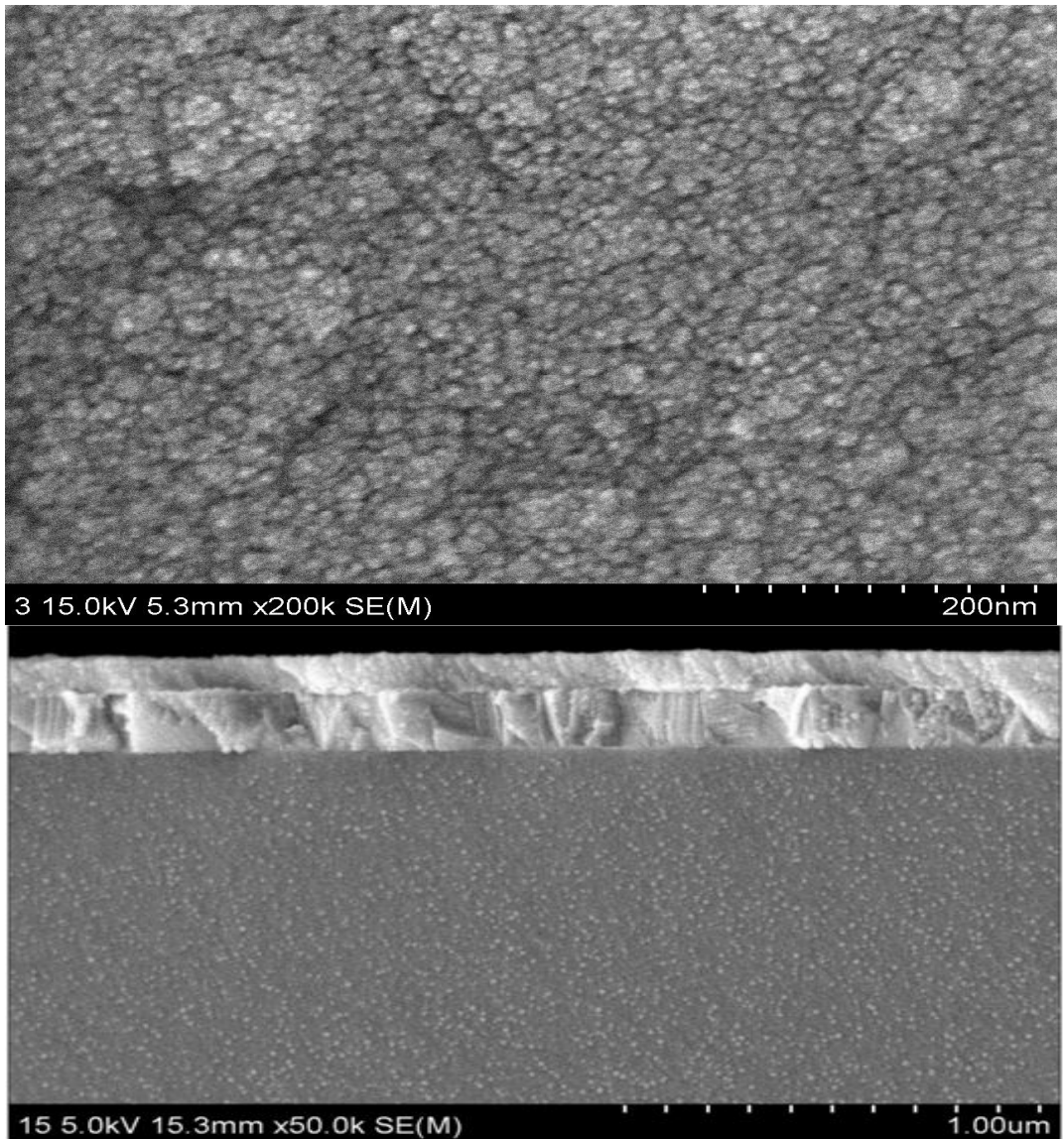


Fig.8 CdS Thin Films Deposited by Sputtering Method. front, side show FE-SEM

B. He-Ne 레이저를 사용한 Indium 도핑

632.8 nm의 붉은 파장을 가지는 헬륨-네온(He-Ne) 레이저는 대표적인 레이저로써 최초의 가스레이저이다. 주로 간섭, 회절, 굴절 등 기초광학 실험용으로 가장 흔히 사용되고 있으며, 작은 것은 출력이 0.1mW 에서 큰 것은 100mW에 이르는 대형 레이저까지 다양한 제품이 시판되고 있다. 이 레이저의 매질은 He와 Ne의 혼합 기체로서 Ne 가스에서 레이저가 발진된다.

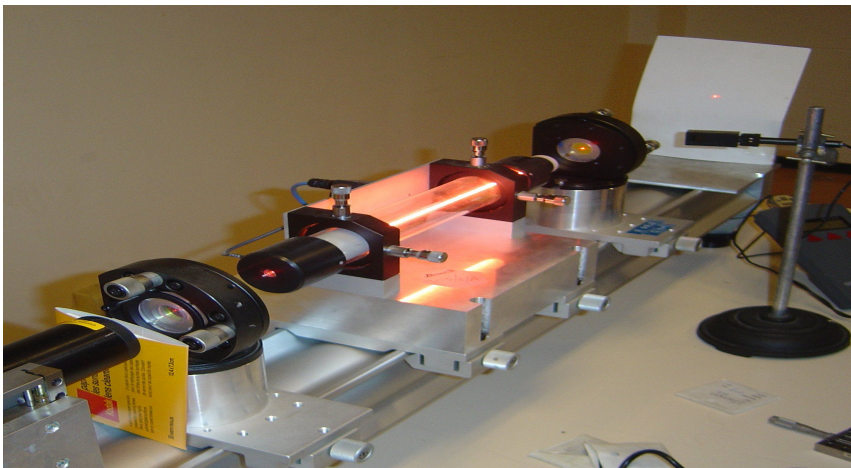


Fig.9 He-Ne Laser Equipment

He 가스는 Ne 가스를 여기 시키기 쉽게 하기 위한 것으로서 길이가 수십 cm되는 모세관에 약 수 torr(mmHg) 이하의 He과 Ne을 채우고 수 천 볼트의 직류 고전압을 가하여 방전시키면 전자가 He원자와 충돌하여 He이 2^1 s와 2^3 s의 높은 에너지 상태로 들뜨게 된다. 이 들뜬 He 원자는 Ne 원자와 충돌하여 He 에너지가 Ne에 전달된다. 충돌 후 He은 낮은 에너지 상태로 떨어지고 Ne은 각각 5s 와 4s 상태로 들뜨게 되는데 이들보다 낮은 4p와 3p 상태는 수명이 이들보다 짧아서 쉽게 아래로 떨어지므로 결국 5s 와 4p 사이에서 밀도반전이 일어나고 4s 와 3p 또는 5s 와 3p 사이에서도 밀도반전이 형성된다. 이 때 공진기의 선택에 따라서 5s 와 4p 사이에서 적외선인 $3.39\mu\text{m}$ 파장 5s 와 3p 사이의 632.8nm의 붉은 파장, 또는 4s 와 3p 사이의 $1.15\mu\text{m}$ 를 선택할 수 있게 된다. 일반적으로는

632.8nm의 가시광영역의 붉은 파장만을 발진시키는 공진기를 사용하는 경우가 가장 흔하며 본 논문에서도 632.8nm의 가시광영역의 붉은 파장의 He-Ne Laser를 50mW의 출력으로 각 1분, 3분, 10분간 시료에 노출시켜 Indium을 도핑 하였다.

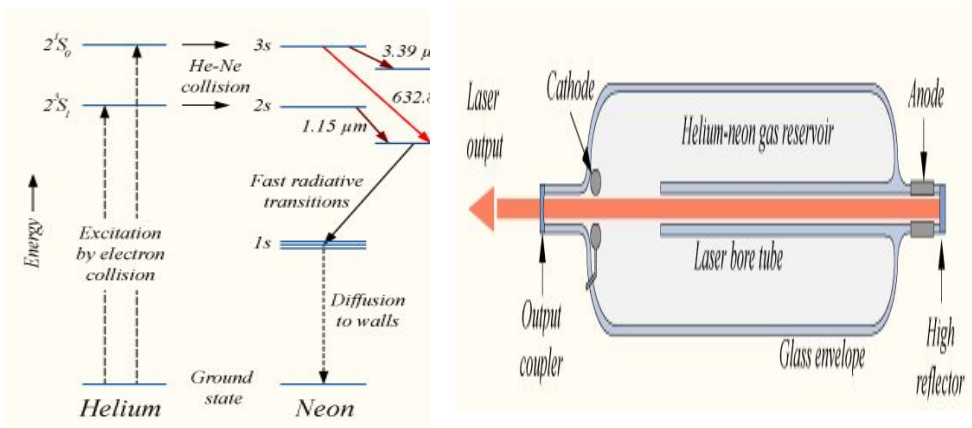


Fig.10 He-Ne Laser Principle and Schematic Diagram

Table.2 He-Ne Laser Process Condition

Laser type	He-Ne laser
Wavelength	632.8nm
Laser power	50mW
Substrate power	2mW
Exposure time	none, 1min, 3min, 10min, 15min
Temperature	room temperature

C. CdS 박막 특성 측정

1. CdS 박막의 투과율 분석

CdS 박막의 광학적 특성을 알아보기 위해 High Resolution UV-VIS-NIR spectrophotometer를 사용하였으며 측정 파장의 범위는 광흡수층의 주된 광흡수 영역인 가시광 영역(380nm~770nm)으로 하였다. High Resolution UV-VIS-NIR spectrophotometer 는 시료의 반사도 및 투과도를 측정하는 장비로서 측정 파장의 정확도는 가시광 영역에서 $\pm 0.05\text{nm}$ 로 대단히 정확한 계측 장비에 속한다. 또한 측정 온도는 상온이며 사용 광원은 tungsten-halogen, deuterium lamp등을 사용하는 장비이다.



Fig11. HR UV-VIS-NIR Spectrophotometer Equipment

2. XRD를 이용한 CdS 박막 구조 분석

XRD의 기본적인 원리는 그림과 같이 임의의 결정이고 원자가 간격 d 를 가지고 평행한 격자의 면 A, B, C ...로 배열되어 있을 때 이 결정에 파장 λ 인 X선을 입사각 θ 로 조사하면, X선은 원자에 의해 모든 방향으로 산란된다. 산란된 X선의 행로차 P 'RP"이 입사 X선 파장의 정수배로 된 X선은 간섭효과에 의해 강해진다. 이 현상을 회절현상이라 하고, 이렇게 하여 발생된 X선을 회절 X선이라 부른다. 회절현상이 발생하는 경우 입사 X선의 파장 λ 및 입사각 θ 와 격자면 간격 d 사이에는 다음과 같은 관계가 성립된다.

$$2d \sin\theta = n$$

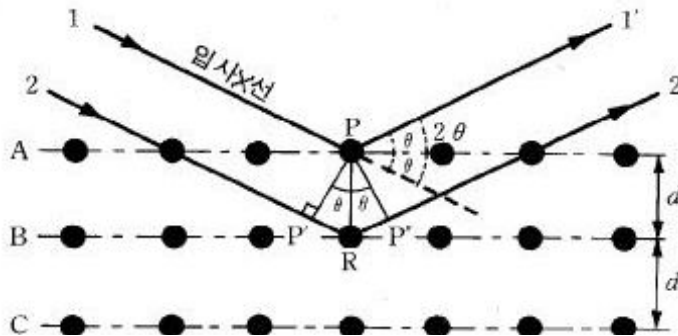


Fig.12 X-ray Diffraction to Determine

이 관계식을 Bragg식이라 부르며, 회절 X선이 나타내는 입사각 θ 가 정해지면 격자면 간격 d 가 구해지게 된다. 보통, X선 회절 법에 관해서는 입사 X선과 격자면이 이루는 각도 θ 보다도 측정계의 기하학적인 배치를 잘 반영하는 각도 2θ (회절 각이라 부르고 입사각의 2배를 갖는다)가 사용되고 있다. 조사한 X선의 파장에 대한 $2\theta - d$ 대조표가 구해져 있어서, 이 표로부터 격자면 간격 d 를 알 수 있다. 분쇄한 시료를 사용한 분말 X선 회절 법에는 각 입자의 배열이 λ 로

존재하여 여러 가지 격자면 간격의 원자 면이 나타난다. 입사 X선의 각도를 연속적으로 변화시키면서 회절 X선의 강도를 기록하면 강도가 다른 복수의 회절 peak로부터 패턴(pattern)을 얻을 수 있다. 결정성 물질 원자와 나란한 방향, 즉 결정구조는 물질에 따라 상이하어 회절 형식(pattern)은 물질에 고유한 값으로 된다.

각 공정 조건들의 CdS 박막의 구조분석을 위해서 그림의 Panalytical사의 high resolution X-ray diffractometer 장비를 사용하여 분석하였다. XRD(X-ray Diffraction)는 물질의 내부 미세 구조를 밝히는데 매우 유용한 장비로서 결정에 X선을 조사하면 결정 중의 각각의 원자에 의하여 산란된 X선이 서로 더해지며 X선이 단색일 경우 각각의 원자에 의해 산란된 X선이 서로 간섭하여 특정방향에 강한 회절 X선이 생긴다. 이러한 원리로 시료의 표면에 특성 X-ray beam을 입사시키면 시료 결정면의 회절현상에 의해 특성 X-ray beam이 회절 되어 나오고, 이 회절된 특성 X-ray beam의 각도 및 크기를 이용하여 시료의 결정구조, 결정립 크기, 응력, 박막의 두께 등을 알 수 있다.



Fig.13 XRD Equipment

3. Hall effect 측정기를 이용한 CdS 박막의 전기 특성 측정

CdS 박막의 전기특성 비교를 위하여 Accent Optical Technologies의 Hall effect measurement system인 HL5500PC를 사용하였다. 그림 13은 Hall effect measurement system으로서 박막의 비저항, 표면 저항, 전하 농도, 전하 형태, 전하의 이동도를 측정할 수 있는 장비이다. 측정 온도는 상온이며 측정 방식은 Van de Pauw, Hall bar로 할 수 있다. 본 논문에서는 CdS 박막의 표면 저항 값과 전하 이동도를 전기특성 비교 분석 데이터로 사용하였다. 전기특성 비교를 위해 측정된 Hall effect란 자기장에 놓여진 고체에 자기장과 수직인 전류가 흐를 때, 그 고체 내부에 횡단 방향의 전기장이 생성되는 현상을 이용한 것으로써, 그 전기장, 즉 홀 장은 자기장에 의해 전류의 구성 성분인 양 또는 음의 입자들에 가해지는 힘의 결과이다. 전류가 양의 입자들의 이동이든지, 음의 입자들의 역방향의 이동이든지, 또는 2가지의 혼합 상태이든지 간에, 직교된 자기장은 이동하는 전하들을 자기장 및 전류의 방향에 모두 수직을 이루는 동일한 축 방향으로 변위시킨다. 도체의 한 측면에 전하가 누적되면 반대 측에는 반대 전하가 남게 되고 따라서 전위차를 발생시킨다. 적절한 계기를 이용하면 이 전위차를 양 또는 음의 전압으로 측정할 수 있을 것이다. 이 홀 전압의 부호는 전류를 흐르게 하는 것이 양전하인지 음전하인지를 결정한다. 홀 효과는 또한 전류 반송자의 밀도 및 운동의 자유도(기동성) 측정과, 더불어 자기장상의 전류의 존재 여부 감지에도 사용될 수 있다. 도체를 가로질러 생성되는 홀 전압은 전류와 자기장과 특정 전도체 자체의 특성에 비례하며, 물체의 두께에 반비례한다. 다양한 물질들은 각기 다른 홀 계수를 갖기 때문에, 동일한 조건의 규격과 전류 및 자기장하에서도 상이한 홀 전압이 생성된다. 홀 계수는 실험에 입각하여 결정되며 온도에 따라 달라질 수 있다. 이러한 홀효과를 이용하여 본 연구에서는 전하 이동도, 표면 저항을 측정함으로써 전기특성이 CdS 박막이 태양전지에 미치는 영향을 비교하였다. 먼저 전하 이동도의 영향은 반도체의 광도전 효과로써 설명할 수 있다. 광도전 효과란 빛을 어떤 물질에 입사시켰을 때 그 물질의 도전율이 증가하는 현상을 말한다. 이 현상을 에너지 밴드 이론상으로 구분하면 가전자대의 캐리어가 전도대로 이동하는 진성광도전효과와 금지대 안의 불순물 레벨 준위에 존재하는 전자가 전도대로 이동하여 이루어지는 외인성 광도전 효과가 있다. 반도체에 전압을 걸고 빛을 조사시키면 광자는 공유결합의 전자와

충돌하여 자유롭게 이동할 수 있는 전도 전자를 발생시키고 전자 발생지역에는 정공이 남으므로 한 개의 광자에 의해 전자, 정공 한 쌍의 캐리어가 발생된다. 즉 광자는 전자를 가전자대에서 금지대를 넘어 전도대로 이동시켜 전자, 정공의 농도가 변한다. 이때 빛을 조사하지 않았을 때 도체의 도전율 σ_0 는 전하를 q , 전자, 정공의 이동도를 각각 μ_n, μ_p 이들의 밀도를 n_0, p_0 라 하면 다음과 같은 식이 유도된다.

$$\sigma_0 = q(\mu_n n_0 + \mu_p p_0)$$

즉, 전하 이동도가 높다는 것은 반도체 내에서 도전율이 증가함으로써 태양전지 효율을 높일 수 있음을 의미한다. 또한 표면 저항도 낮을수록 내부적인 전기적 손실이 적기 때문에 태양전지 효율이 더 증가함을 알 수 있다.



Fig.14 Hall Effect Measurement System

4. FE-SEM을 이용한 CdS 박막의 표면 특성

SEM은 10^{-3} Pa 이상의 진공 중에 놓인 시료표면을 1-100nm 정도의 미세한 전자선으로 x-y의 이차원방향으로 주사하여 시료표면에서 발생하는 2차 전자, 반사전자, 투과전자, 가시광, 적외선, X선, 내부기전력 등의 신호를 검출하여 음극선관(브라운관) 화면상에 확대화상을 표시하거나 기록하여 시료의 형태, 미세구조의 관찰이나 구성원소의 분포, 정성, 정량 등의 분석을 행하는 장치로서 주로 금속 등의 도체, IC, 산화물, 반도체, 고분자 재료나 세라믹 등의 절연물, 그리고 고체, 분말, 박막시료가 표본이 된다. 열전자총 대신에 field emission(FE) 전자총을 장착한 FE-SEM은 1.5nm이하의 고분해능으로 고화질의 화상을 얻을 수 있기 때문에 형상관찰에 폭넓게 이용되고 있다. 본 연구에 사용된 FE-SEM은 그림 14에서와 같이 Hitachi사의 FE-SEM S-4700 이다.



Fig.15 FE-SEM Equipment

5. AES(Auger electron spectroscopy)측정을 통한 CdS 박막의 성분 분석

AES (Auger electron spectroscopy): 오제 전자 현미경은 수 백 Angstrom 크기로 집속된 전자빔을 재료의 표면에 입사시켜 방출되는 Auger 전자의 에너지를 측정하여 재료 표면을 구성하고 있는 원소의 종류 및 양을 분석해내는 표면 분석 장치이다. 재료의 표면에 입사된 전자는 재료를 구성하고 있는 원자들을 이온화 및 여기 시키면서 에너지를 잃고 멈추게 하는데 이 과정에서 형성되는 excitation volume은 직경 1~2 μm 에 달하게 되며 그 안에서는 Auger 전자를 포함한 2차 전자 및 X-ray가 발생하게 된다. 투과 거리가 긴 X-ray의 경우, 표면 이하 깊은 곳에서 발생해도 초기의 에너지를 잃지 않고 표면 밖으로 나올 수 있지만 3000eV 이하의 에너지를 갖는 대부분의 Auger 전자를 비롯한 전자의 경우는 약 10단 원자층 이하의 투과거리 때문에 표면 가까에서 발생하는 것만 초기의 에너지를 보유한 채 표면 밖으로 나올 수 있게 된다. 바로 이러한 특성이 AES 표면 선택성(surface selectivity)이라 할 수 있다.



Fig.16 AES(Auger Electron Spectroscopy) Equipment

Auger 전자의 생성 원리는 전자빔이나 X-ray를 이용, 원자의 하부각 전자를 쳐 내면 hole이 생성되고 이 hole은 보다 상부각에 위치한 전자가 내려오면서 채워지게 된다. 이 과정에서 야기되는 binding 에너지의 차이는 X-ray로 방출되거나 아니면 다른 전자를 방출함으로써 해소되게 되는데 2KeV 이하의 binding 에너지를 갖는 얇은 전자각에서 발생하는 hole은 Auger 전자의 방출에 의한 전이가 지배적이다. 이러한 Auger 전자의 kinetic 에너지는 전이(transition)에 관계하는 전자각의 binding 에너지들에 의해 구해진다. 이와 같이 binding 에너지에 의해 결정되는 Auger 전자의 에너지는 원소마다 고유하므로 이를 이용하여 재료의 구성 원소를 구분해 낼 수 있게 된다.

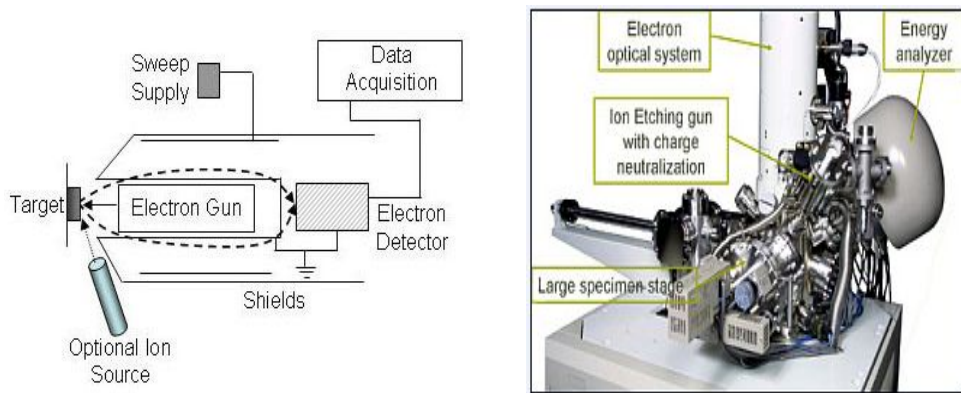


Fig.17 AES Basic Schematic Diagram and Structure

AES 장치는 4부분, 즉 primary beam으로 사용되는 electron gun, sample에서 방출되는 전자의 에너지 스펙트럼을 측정하는 electron analyzer, sample의 표면 cleaning이나 depth profiling을 위한 ion gun 및 sample manipulator로 나눌 수 있는데 이들은 분석중에 sample 표면의 오염 방지 및 작동을 위해 진공 chamber 속에 장착되어진다. AES의 가장 큰 장점은 집속이 가능한 전자빔을 사용, 표면의 작은 부분만을 선택적으로 볼 수 있다는 점이다. 이것은 수 백 Angstrom으로 집속된 electron beam을 재료의 표면에 입사시켜 방출되는 Auger electron의 에너지를 측정함으로써 표면 구성원소의 종류 및 양을 분석해내는 AES의 표면 선택성뿐만 아니라 넓이 방향의 선택성(spatial selectivity) 때문에 표면분석의 3대 기종이라 일컬어지는 AES, XPS, SIMS 중에서도 가장 널리 사용되고 있는 표면 분석 장비가 되었다

IV. 결과 및 고찰

A. CdS 박막의 AES 정량분석

Fig.18에서 Fig.21은 앞에서 제시하였던 박막 공정조건들로 CdS 박막을 증착한 후 인듐을 증착시켜 He-Ne Laser를 각각 1분, 3분, 10분, 15분 동안 노출시킨 후 $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}$ 3:1 용액 속에서 30초간 wet etching후 광도핑 정도를 조사하기 위하여 AES 측정을 통하여 박막의 깊이에 따른 농도 분포를 조사한 결과이다. Y 축은 atomic concentration 값으로 원소 함량비를 나타내며 X축값은 sputtering time 값으로 오제빔이 시료내부로 들어간 depth를 나타내고 있다. Fig.18은 substrate power 2mW로 1분간 He-Ne 레이저를 노출 시켰을 때의 AES 결과값으로 Cd나 S의 경우 sputtering time 1분 34.79%, 2분 36.89%, 3분 38.97%로 depth에 상관없이 uniformity하게 atomic concentration을 유지하고 있다. 이는 스퍼터로 증착한 CdS가 균일하게 기판위에 증착된 것으로 AES 정량 분석을 통해 확인할 수 있었다. 또한 Fig.18에서 알 수 있듯이 Cd와 S의 atomic concentration으로 추정된 CdS 박막이 증착된 영역은 sputtering time 0분에서 Cd와 S의 atomic concentration 곡선이 급격하게 감소하는 sputtering time인 8분에서 9분사이인 것을 알 수 있었다. AES 결과에서 가장 중요하게 관찰하여야 할 것은 인듐의 atomic concentration으로써 표면인 0분 과 1분에서의 atomic concentration은 각각 14.11%, 9.69%인데 반하여 Cd와 S의 atomic concentration이 발견되는 sputtering time 8분에서의 atomic concentration은 0%였다. 이는 CdS 박막위의 금속 인듐막에 레이저를 조사시켰을 때 인듐원자 또는 이온이 박막 내로 도핑되는 광도핑(Photodoping Effect)효과가 이루어질 시간이 짧아서 표면에서만 물리적화학적변화가 일어난 것으로 보여 진다. 또 표면에서 검출되고 있는 산소의 atomic concentration은 시료 표면에 산화로 인하여 검출된 결과이며, sputtering time 9분 근처에서 Cd나 S의 Atomic concentration이 감소한 반면 산소나 인듐

의 atomic concentration이 증가한 이유는 기판을 ITO(indium tin oxide)를 사용하였기 때문이다. Fig.19,20,21에 AES의 정량분석을 통해 얻어진 결과를 보았을 때도 다른 원소들의 조성비는 거의 변화가 없으나 인듐의 경우 He-Ne Laser의 노출시간에 따라서 확연히 달라진 조성비를 보인다. 레이저 노출 시간이 3분이나 10분의 경우 sputtering time 0분에서의 atomic concentration은 16.74%와 12.8%인 데에 반해 sputtering time 8분에서의 atomic concentration은 0%로 표면 이외에는 거의 포함되지 않은 인듐이 레이저 노출시간 15분일 경우 sputtering time 8분에서의 atomic concentration은 29.72%를 나타 내었다. 또한 가장 적은 레이저 노출시간인 1분과 가장 레이저 노출시간이 길었던 15분에서의 인듐이 검출되는 depth를 비교하면 1분에 경우 sputtering time 6분 12초까지 인듐의 atomic concentration이 나타난 반면, 15분에 경우 sputtering time 15분 12초까지 인듐이 검출되었다. 이러한 결과들을 고찰해 보았을 때 레이저 노출시간은 인듐에 CdS 박막의 침투 깊이에 밀접한 연관을 가지며 레이저 노출시간이 길수록 인듐 이온의 침투 깊이도 깊어진다는 결론을 얻을 수 있다. 또한 레이저노출 시간이 1분, 3분, 10분에 경우 인듐에 atomic concentration 곡선이 급격하게 변하고 있으나, 15분에 경우 인듐의 atomic concentration 곡선이 전 영역에 걸쳐 완만하게 변하고 있음을 볼 수 있다. 이는 레이저 노출 시간이 15분인 경우 도핑 된 인듐이 Cd 원자사이로 보다 uniformity하게 확산되었다고 볼 수 있으며, He-Ne Laser에 노출 시간이 길어질수록 인듐의 이온화가 진행되고 이온화된 인듐이 CdS 박막 내부로 확산된다는 사실을 고찰할 수 있었다. 또한 AES 결과를 종합적으로 분석해 보았을 때, 인듐이 이온화되어 CdS 박막 내부로 uniformity하게 확산 되는 레이저 노출시간은 15분이라는 사실을 고찰하였다.

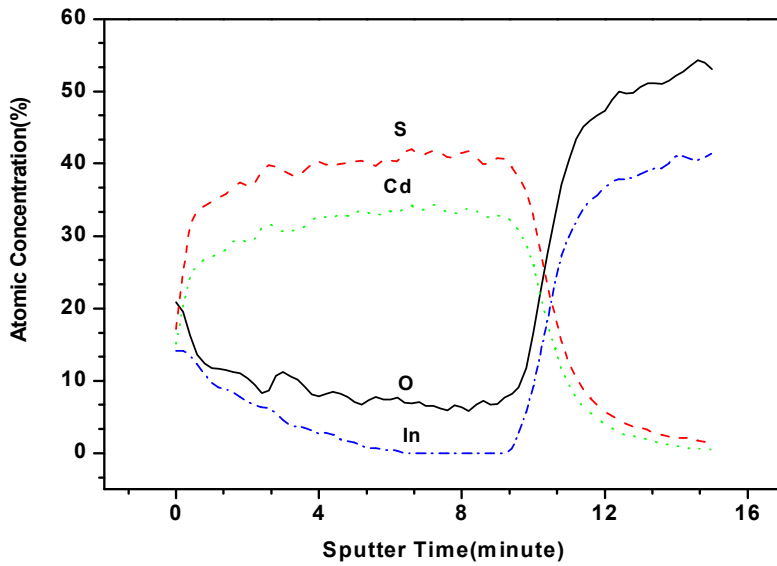


Fig.18 AES Depth Profiles of CdS Thin Film with an Exposure of He-Ne Laser for 1 minute

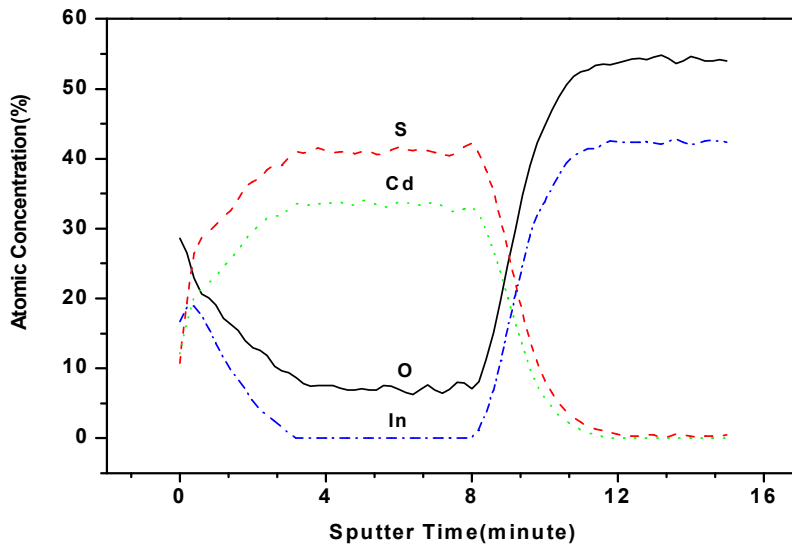


Fig.19 AES Depth Profiles of CdS Thin Film with an Exposure of He-Ne Laser for 3 minute

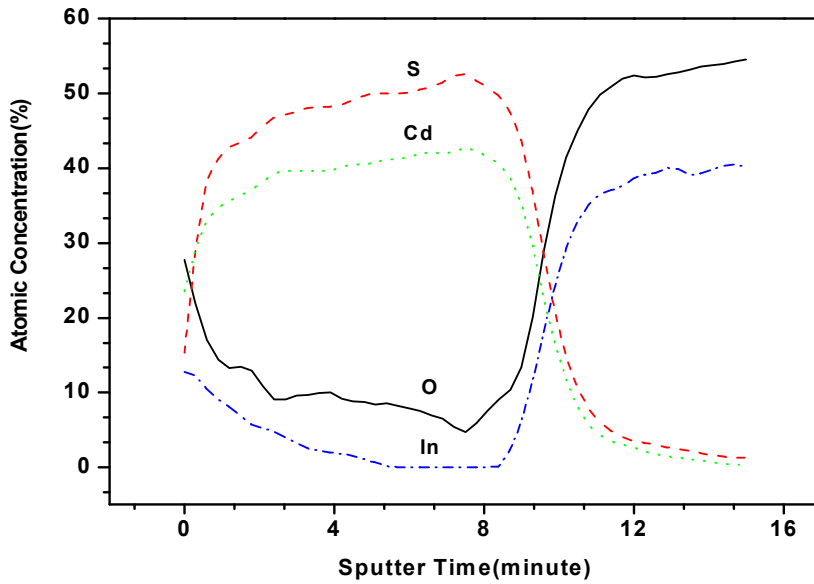


Fig.20 AES Depth Profiles of CdS Thin Film with an Exposure of He-Ne Laser for 10 minute

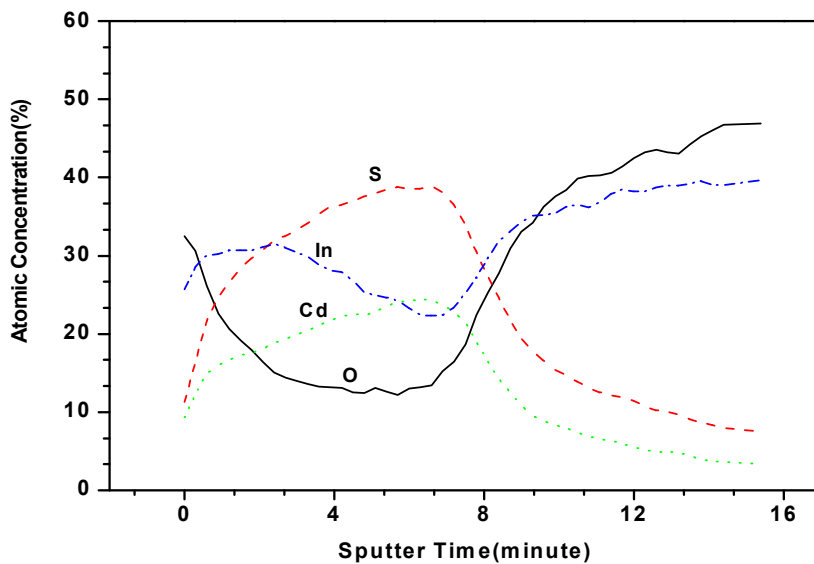


Fig.21 AES Depth Profiles of CdS Thin Film with an Exposure of He-Ne Laser for 15 minute

B. XRD 분석을 통한 박막 성장의 결정성 및 결정 구조 파악

CdS 박막의 결정성을 알아보기 위하여 X-선 회절검사를 하여 그 결과를 Fig.22에 나타 내었다. CdS는 육방정상(hexagonal phase) 및 입방정상(cubic phase)의 결정 구조를 가질 수 있는데, 본 논문에 CdS 박막은 400℃에서 1시간 열처리(annealing)를 수행한 결과 입방정계와 육방정계의 혼합구조에서 육방정계로의 상변환을 일으킨 것을 확인할 수 있었다. XRD 분석 결과 peak intensity는 공정 조건에 따라 다소 다른 값을 보이고 있지만 각각의 공정 조건에 상관없이 박막의 peak 점은 hexagonal의 동일한 위치에 존재한다는 것은 앞에서 말한 열처리에 의한 상변환에 기인한다는 것을 알 수 있다. 이것은 스퍼터로 증착된 CdS 박막이 hexagonal 구조를 가지며, (102), (112), (104) 면 방향과 관련된 Peak가 동일한 위치에 존재하는 것은 박막의 결정구조가 (102) 방향으로 우선 성장했음을 알 수 있다. 하지만 Fig.18에서 Fig.21의 AES에 결과에서 보았듯이 인듐이 He-Ne 레이저에 의해 광도핑 되었음에도 불구하고, XRD 분석 결과에서는 인듐에 peak가 발견되지 않았다. 이는 He-Ne 레이저에 의해 여기 되어 이온 상태가 된 인듐이 CdS에 Cd를 대체(치환)하지 못하고, CdS 박막사이에 이온상태로 존재한다는 것을 뜻한다.

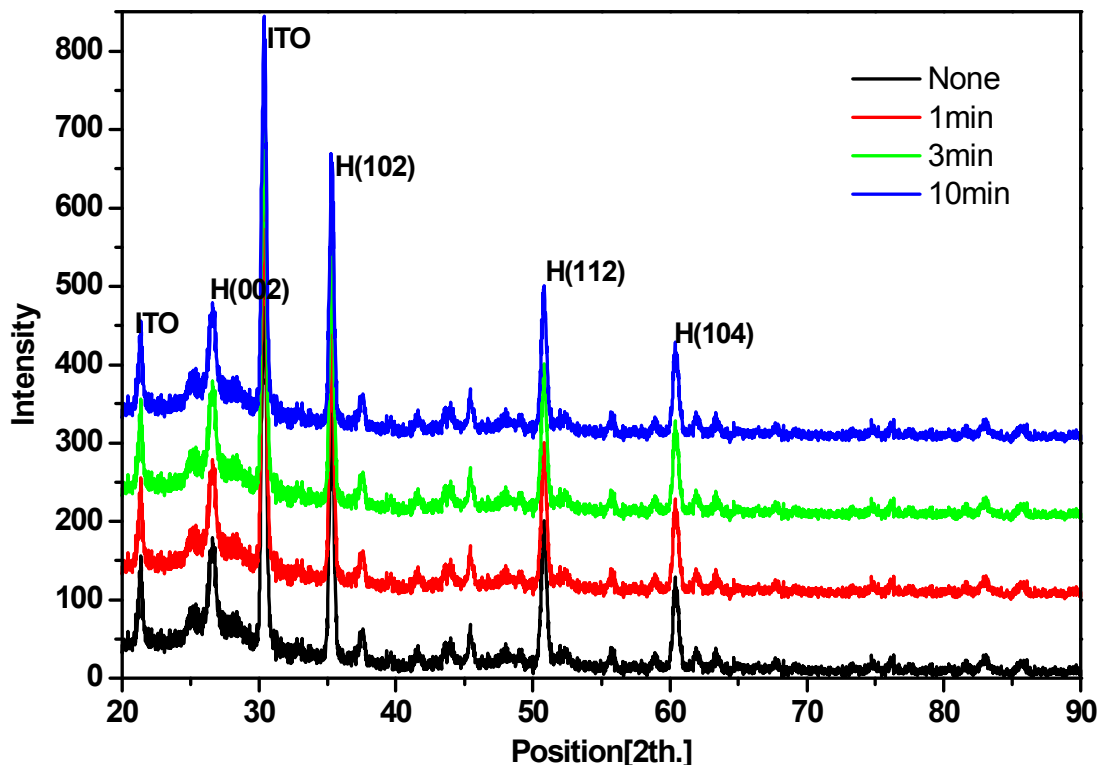


Fig.22 XRD Patterns by He-Ne Laser Exposure Times

C. UV-VIS 을 통한 CdS 박막의 투과율 분석

일반적으로 칼코게나이드계열의 박막에 광을 조사시킬 경우 박막 내에서 광흑화(photodarkening)현상, 광표백화(photobleaching)현상 및 광결정화(photocrystallization) 현상을 관찰할 수 있다. 이는 인듐원자 또는 이온이 박막 내로 도핑되어 구조적 변화 및 이에 상응하는 물리화학적 변화를 일으키는 광도핑 현상에서 기인한다고 볼 수 있다. 이러한 광도핑효과를 확인하기 위해 본 논문에서는 He-Ne 레이저의 노출시간에 따른 광특성을 Fig.23에 나타내었다. 광특성 비교의 지표인 가시광영역(400~800nm)에서의 파장대별 흡광도를 보면 레이저 노출시간이 길어질수록 흡수단(absorbance edge)이 장파장쪽으로 이동하는 광흑화 현상을 관찰 할 수 있었다. 이는 CdS 박막 내에서 광도핑이 이루어졌음을 뜻하며, 광도핑 정도에 따라 band shift가 일어날 수 있다는 것을 말한다. Fig. 24에 파장대별 투과율을 살펴보면 도핑을 하지 않은 시료는 wavelength 548nm에서 80.44%정도로 나타났으며, 인듐 도핑을 He-Ne Laser를 통하여 실시한 결과 각각 노출 시간에 따른 파장 및 투과율에 최대치가 wavelength 566nm에서 80.77%, wavelength 597nm에서 84.62%로 레이저에 노출 시간이 길어질수록 투과도에 최대치가 장파장쪽으로 이동한 결과를 확인 할 수 있다. 이러한 이동은 태양광 소자의 원도층 적용에 있어서 파장 투과 범위를 태양광 방출 스펙트럼의 최대치로 확장시키기 때문에 명확하게 매우 유리한 점이다. 증착 직후 CdS 박막의 400~800nm 파장 범위에서 평균 투과도는 63.5%를 나타내었다. 이후 레이저 노출 시간에 따른 평균투과도를 가시광영역인 파장 범위 400~800nm에서 Fig.25에 나타내었다. 평균 투과도는 다소 감소하는 경향은 보였으나, 63%정도로 비슷한 경향을 보였다. 하지만 레이저 노출시간 10분에 경우 평균투과율은 58.23%로 이전 결과들과는 상이한 결과를 보였다. 이는 광도핑 현상중에 하나인 광결정화에 의한 빛의 산란현상 때문이라고 판단된다. 즉, 10분 영역에서 투과도가 낮게 나온 것은 광도핑에 의한 이온화가 덜진행되어 인듐 이온이 CdS 박막 깊숙한 곳까지 확산되지 못함으로써 박막의 표면에서 광자결정을 이루는 층이 형성

되어 광의 투과되는 길을 방해하고 산란시킨 것으로 사료된다. 이후 레이저 노출시간이 길어짐에 따라 인듐 이온이 깊숙한 곳까지 확산되어 빛의 산란현상은 없어졌지만, 평균투과도는 61.9%로 레이저 노출시간에 따른 평균투과도는 감소하는 경향을 보였다. 흡광계수 absorption coefficient(α)란 빛이 물체를 투과할 때 두 물체와의 상호작용에 의해 빛이 산란되지 않고 흡수되는 비율을 뜻하며, 수식으로 나타내면 $\alpha = (2.303 \times A)/d$ 로 나타낼 수 있다. 여기서 A는 Fig.23에 Absorbance를 나타내며 이렇게 구한 흡광계수는 직접 천이형 반도체에 경우 광 밴드갭 에너지는 광자 에너지 $h\nu$ 에 대한 $(\alpha h\nu)^2$ 로 나타낼 수 있다.

여기서 α 는 앞에서 언급한바 있는 흡광계수를 뜻하며, h는 플랑크상수 (Plank's constant), ν 는 입사 광자의 파장이다.

$$1[eV] = 1.6 \times 10^{-19} J$$

$$h = 6.62606896 \times 10^{-34} J \cdot s$$

$$h = 4.13566733 \times 10^{-15} eV \cdot s$$

모든 추산된 광 밴드갭 에너지는 Tauc Plot으로부터 각각의 커브의 에너지 축에 대한 선형 외삽법(extrapolation)을 통해서 추산하였다. 모든 추산된 광밴드갭 에너지는 2.30eV~2.4eV안에 있었고, 기존에 보고된($E_g=2.40\sim 2.50eV$) 결과들과 일치하고 있다.

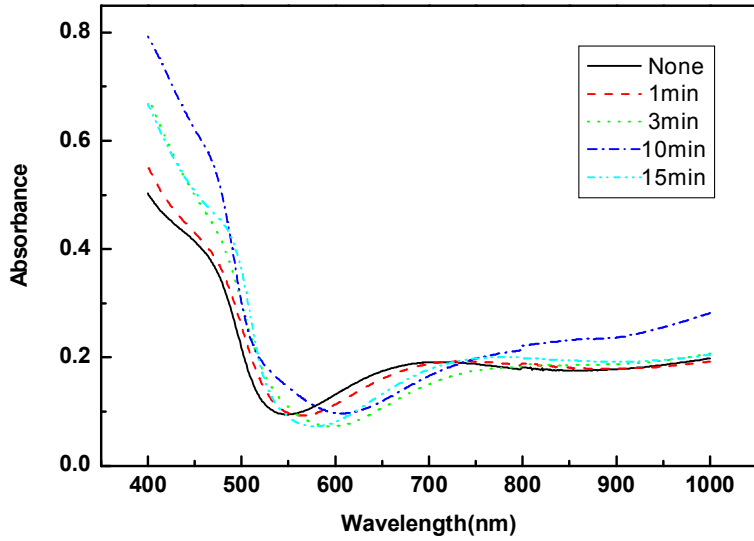


Fig.23 Absorbance of CdS Thin Film by He-Ne Laser Exposure Times

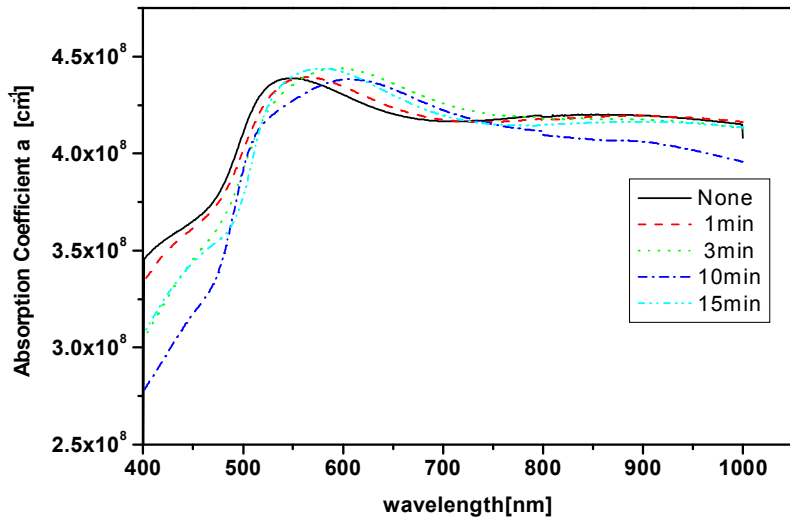


Fig.24 Absorption coefficient(α) of CdS Thin Film by He-Ne Laser Exposure Times

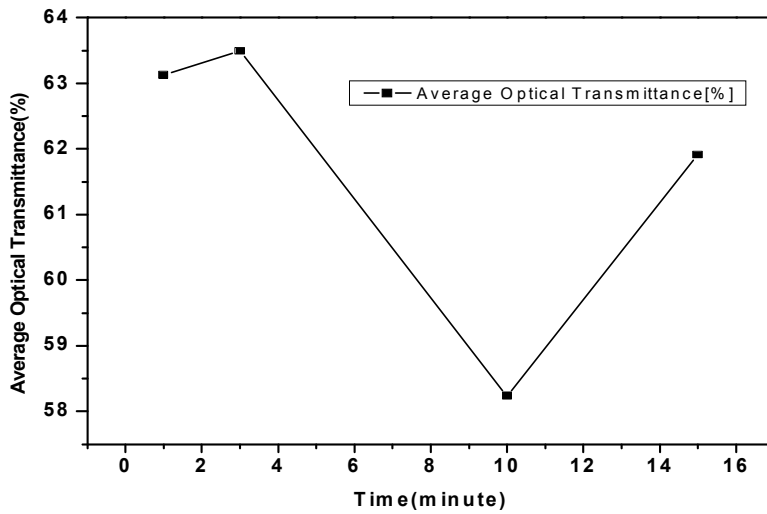


Fig.25 Average Optical Transmittance of CdS Thin Film by He-Ne Laser Exposure Times

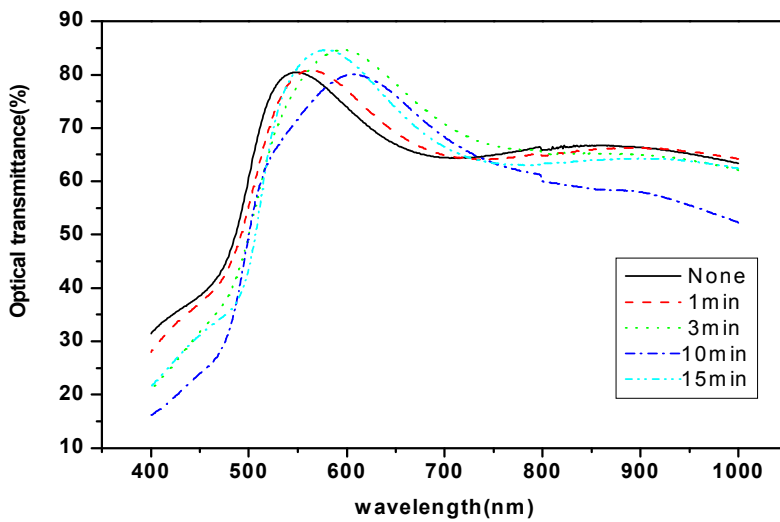


Fig.26 Optical Transmittance of CdS Thin Film at He-Ne Laser Exposure

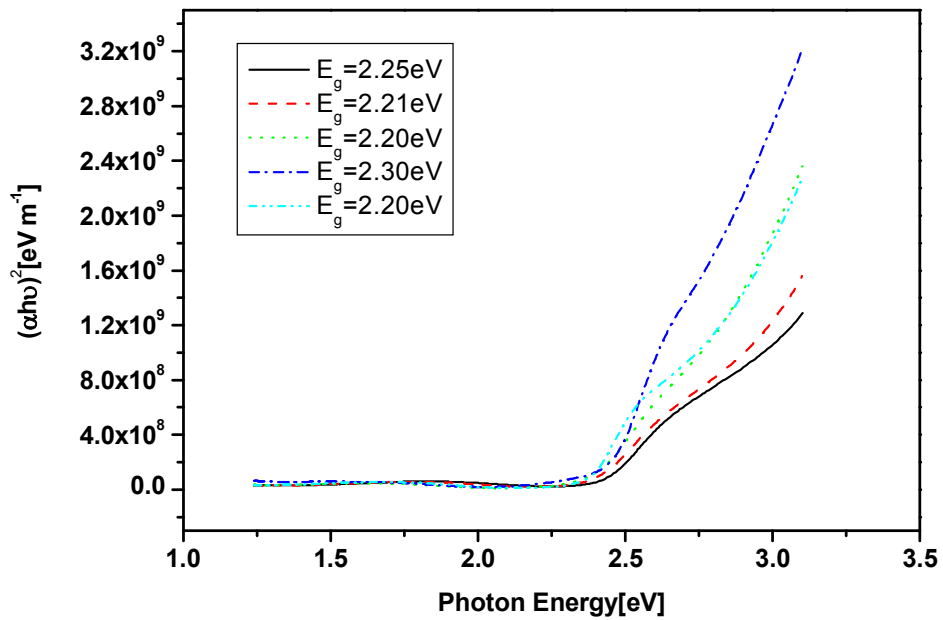


Fig.27 Tauc Plot of $(\alpha h\nu)^2$ versus the Photon Energy ($h\nu$) for the CdS Thin Film

D. Hall-effect 측정을 통한 CdS 박막의 전기적 특성 분석

CdS 박막의 전기적 특성 비교를 위하여 홀효과를 이용하여 면저항과 전하 농도 및 이동도를 측정하였다. 태양전지의 전기적 특성은 투명 전도막과 전극 사이에 측정된 전지 전체의 직렬저항의 영향을 받는다. 즉 고효율의 태양전지 제조를 위해서는 이 직렬저항이 낮아야 하는데, 직렬저항에 영향을 미치는 요소로는 CdS 와 CIGS 박막 사이의 계면저항, CIGS 박막 자체 저항과 CIGS 와 전극간의 접촉저항이 있다. 또한 CdS 박막의 자체저항과 전하 농도는 다음과 같은 관계를 가지고 있다.

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = n\mu e$$

위 식에서 σ 는 전도율, ρ 는 고유저항, n 은 전하 농도, μ 는 전하이동도, e 는 전자 한 개의 전하량을 나타내며, 식에서와 같이 전하농도와 고유저항은 반비례 관계를 나타낸다. 즉 전하 농도와 전하이동도가 높을수록 CdS 박막의 전도율은 높아 지고 박막 태양전지에 효율은 상승한다고 할 수 있다. 직렬저항값 또한 CdS의 표면저항값을 줄임으로써 낮출 수 있다. 본 실험에서 CdS 박막은 홀 측정 결과에 의하면 모든 공정 조건에 대해서 n형 전도특성을 나타내었다. Fig.28 은 홀 측정에 의한 CdS 박막에 전하 농도를 나타낸 것이다. Fig 28에서 알 수 있듯이 레이저 노출시간에 따른 전하농도를 살펴보면, 각각 1분, 3분 레이저 노출시 전하농도는 각각 2.481×10^{16} [electrons/cm³], 2.443×10^{16} [electrons/cm³]로 전하농도에 미세한 차이만 보일 뿐 큰 변화는 관찰 할 수 없었다. 이는 CdS 박막에 AES 결과를 고찰하였을 때, 1분, 3분 레이저 노출시 인듐 atomic concentration을 확인하면 sputtering time 4분에서 각각 2.69%와 0%로 인듐에 확산이 박막에 깊은 곳까지 진행이 되지 않아 인듐이 억셉터로서의 역할을 수행 하지 못한 결과라고 볼 수 있다. 반면 15분 레이저 노출시 전하농도에 변화를

살펴보면 $1.522 \times 10^{16} [\text{electrons}/\text{cm}^3]$ 로 앞에서 고찰하였던 1분 과 3분 노출 시에 전하농도와는 확연히 구분되는 결과 값을 얻을 수 있다. AES 결과에서도 나타나듯이 CdS 박막내로 인듐 이온이 확산될수록 전하농도는 감소했다는 결과로 볼 수 있다. 레이저에 의해 여기 되어 이온상태로 변한 인듐이 CdS 박막으로 확산되어 억셉터 역할을 하면서 p형 특성에 홀을 공급함으로써 전자와 홀은 결합하게 되고 상대적으로 전하농도는 감소한 것으로 사료된다. Fig.29,30은 CdS 박막의 전하 이동도와 면저항을 나타낸 것으로써 레이저 노출 시간에 따른 전하 이동도와 면저항의 상관관계를 그래프로 나타내었다. 레이저 노출 시간에 따른 이동도를 보면 1분, 3분 노출시 이동도는 각각 $24.8 [\text{cm}^2/\text{v-s}]$, $25.1 [\text{cm}^2/\text{v-s}]$ 로 앞에서 고찰하였던 전하농도와 마찬가지로 별다른 차이를 관찰하지 못하였다. 하지만 레이저 노출 15분시 이동도는 $42.5 [\text{cm}^2/\text{v-s}]$ 로 확연히 증가한 것을 확인할 수 있다. 이동도에 경우 전하농도가 감소함에 따라 증가하는 경향을 보였으며, 초기 1분, 3분시에 미세한 증가는 앞서 전하농도에서 설명한 바와 같이 인듐 이온의 확산 정도와 밀접한 관련이 있다고 할 수 있다. 마지막으로 면저항에 대하여 고찰해 보았다. 면저항에 경우 Fig.30에서 나타낸 바와 같이 초기 1분, 3분 레이저 노출시 면저항은 각각 $10.13 [\text{ohm}/\text{sq}]$ 와 $10.17 [\text{ohm}/\text{sq}]$ 로 미세한 변화가 관측되었다. 하지만 10분, 15분 레이저 노출시 면저항은 각각 $9.65 [\text{ohm}/\text{sq}]$, $9.462 [\text{ohm}/\text{sq}]$ 로 감소하는 경향을 보였다.

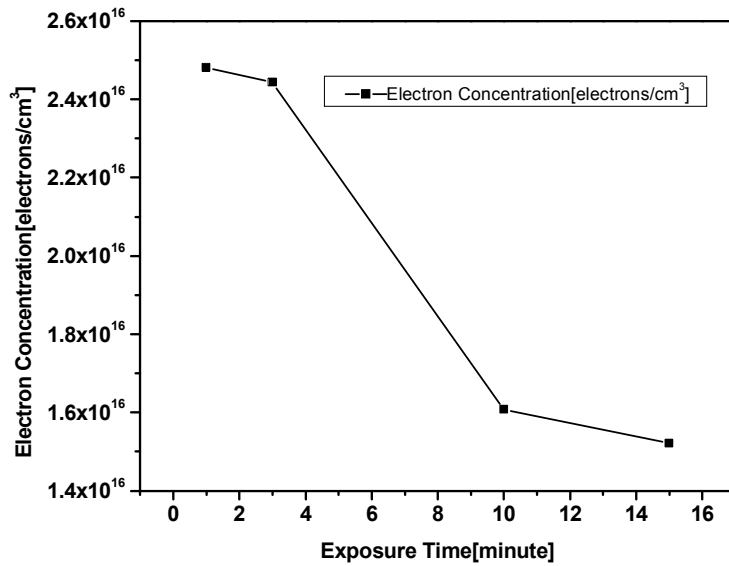


Fig.28 Electron Concentration of CdS Thin Film by He-Ne Laser Exposure Times

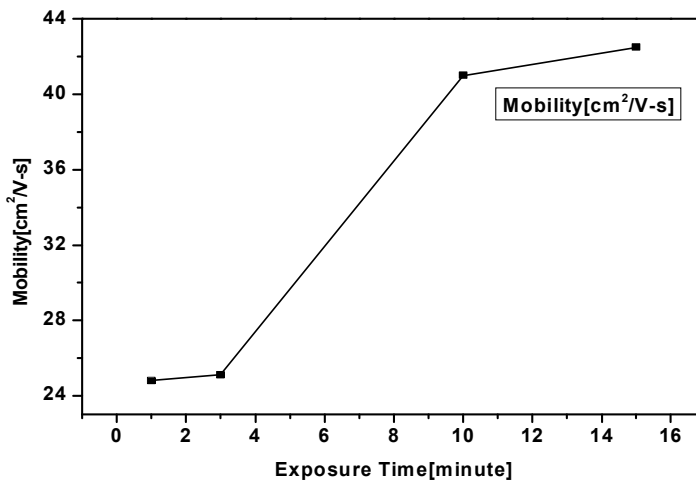


Fig.29 Hall Mobility of CdS Thin Film by He-Ne Laser Exposure Times

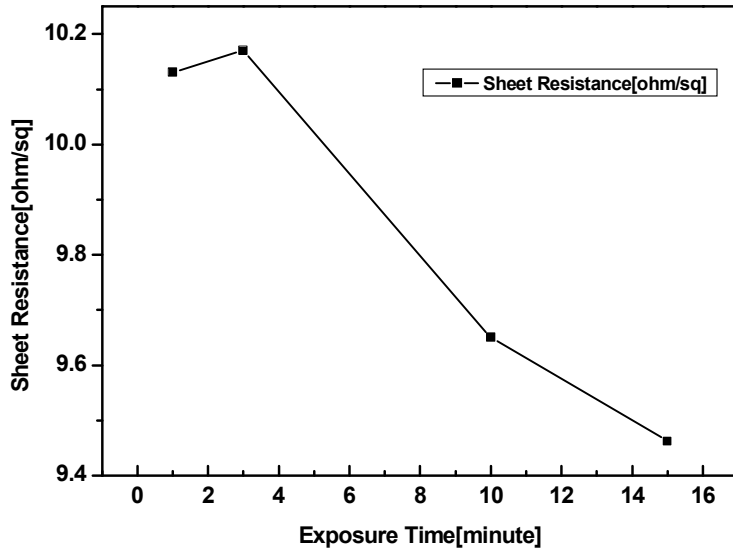


Fig.30 Sheet Resistance of CdS Thin Film by He-Ne Laser Exposure Times

V. 결론

CIGS 태양전지는 Si계 태양전지에 비해 가격이 매우 저렴하고 높은 광흡수 계수를 가지지만 4원 화합물이라는 특성상 공정자체가 복잡하며, 효율이 낮아 아직 상용화에는 이르지 못하고 있다. 하지만 직접천이형 반도체이며 광흡수율이 약 90%에 이르는 박막형 태양전지라는 장점은 아직 확립되지 않은 공정을 보다 단순화시키고 변환효율을 향상시킨다면 Si계 태양전지를 대체하는 차세대 태양전지로서의 많은 가능성을 가지고 있다고 볼 수 있다. 본 논문에서는 이러한 CIGS 태양전지에 변환효율을 향상시키고자 CdS 박막에 도핑을 해줌으로써 CdS 박막에 전기적 특성 및 광학적 특성을 개선하고자 하였다. 보다 높은 효율에 태양광 박막전지 제작을 위하여 스퍼터링법으로 ITO기판에 CdS를 증착한 후 인듐에 광도핑을 진행하였다. 광도핑은 He-Ne 레이저(632.8nm)를 사용하였으며, 출력을 동일하게 하였을 때 He-Ne 레이저 노출시간에 따른 인듐에 도핑정도를 AES 분석을 통하여 고찰하였고, 또한 이렇게 도핑된 인듐의 CdS 박막에 대한 광학적, 전기적 특성을 분석하였다.

첫 번째로, He-Ne 레이저의 노출시간에 따른 인듐 도핑정도를 측정하기 위해서 He-Ne 레이저에 출력 값을 고정한 상태에서 노출시간에 대한 atomic concentration을 AES 결과로서 조사하였다. AES 분석결과 He-Ne 레이저를 15분 노출 시켰을 경우 가장 높은 sputtering time에서도 인듐의 atomic concentration 이 검출 되었으며 노출 시간이 길수록 인듐 이온의 침투 깊이도 깊어진다는 결론을 얻었다. 또한 레이저 노출 시간이 1분, 3분, 10분에 경우 인듐의 atomic concentration 곡선이 급격하게 변하고 있으나, 레이저 노출을 15분한 경우 인듐의 atomic concentration 곡선이 전영역에 걸쳐 완만하게 변하고 있음을 확인하였다. 이는 도핑된 인듐이 Cd 원자사이로 보다 uniform하게 확

산되었다고 볼 수 있으며, 이러한 결과들을 토대로 He-Ne 레이저에 노출 시간이 길수록 인듐의 이온화가 진행되고 이온화된 인듐이 CdS 박막 내부로 확산 된다는 사실을 고찰하였다.

두 번째로, CdS 박막에 결정성 및 구조를 알아보기 위하여 X-선 회절검사를 하였다. 인듐이 도핑된 CdS 박막은 육방정성 구조를 가지며, 육방정성 구조로 상 변환을 일으킨 것은 열처리에 의한 것이란 것을 확인하였다. 이는 He-Ne 레이저에 의해 여기되어 이온 상태가 된 인듐이 CdS에 Cd 원자의 격자공간에 이온상태로 존재함을 확인하였다.

세 번째로, 광학적 특성을 분석하기 위해 UV-VIS 분석 장치를 통하여 투과도를 분석하였다. 투과도는 태양전지에 효율을 높이는데 아주 중요한 요소로서 레이저 노출 시간에 대한 window 파장영역에 대하여 분석을 진행하였다. 파장영역에 대하여 분석한 결과로 550nm에서 600nm 사이에서 투과율이 가장 우수하였으며 wavelength 597nm에서 최대 84.62%의 투과율을 나타내었다. 또한 레이저 노출 시간이 길어 질수록 투과도에 최대치가 장파장쪽으로 이동하는 결과를 확인 할 수 있었는데, 이러한 이동은 태양광 소자의 원도층 적용에 있어서 파장 투과범위를 태양광 방출 스펙트럼의 최대치로 확장시킬 수 있다는 장점을 가지고 있다. 또한 레이저 노출 시간에 따른 평균투과도는 다소 감소하는 경향을 보였다. 특히 레이저 노출 시간 10분에서의 평균투과율은 53.23%로 매우 낮았다. 이는 광도핑 현상중에 하나인 광결정화현상에 의한 빛의 산란현상으로 레이저 노출시간이 15분에 경우 인듐 이온의 확산으로 인하여 빛의 산란 현상은 관찰되지 않았다.

네 번째로 홀효과를 이용하여 CdS 박막에 전기적 특성을 측정하였다. 측정 결과 광도핑 시간이 3분 일 때의 면저항이 10.17[ohm/sq]로 가장 높았으며 도핑 시간이 가장 길었던 15분에서 가장 낮은 면저항 값인 9.462[ohm/sq]을 얻을 수 있었다. 1분에서의 면저항 값은 10.14[ohm/sq]로 3분 영역에서의 면저항 값의 편차는 0.03정도로 아주 적었다.

다섯 번째로 전기적특성에 주요한 Factor 중에 하나인 hall mobility를 측정한 결과 광도핑 시간이 가장 짧았던 1분 영역에서의 전하이동도가 24.8[$cm^2/v-s$]로

가장 낮았으며 광도핑 시간이 가장 길었던 15분 영역에서의 전하이동도가 가장 높은 $42.5[cm^2/v-s]$ 값을 나타내었다.

여섯 번째로 전하농도를 고찰하였다. 전하농도는 기존 문헌상에 알려져 있던 데로 이동도와는 반비례 관계를 나타내었으며 광도핑이 진행 될수록 낮아지는 경향을 보였다. 이는 레이저에 의해 여기된 인듐 이온이 억셉터로 작용하여 p형 캐리어인 홀을 제공하여 전자와 결합함으로써 n형 캐리어인 전자는 상대적으로 감소한 것으로 사료된다.

이러한 결과로부터 광학 및 전기적 특성을 종합적으로 고려하여 최적의 광도핑 조건을 분석해 보면 광학 특성인 투과도는 3분이상 도핑이 진행되었을 때 85%의 투과율로 550nm에서 600nm의 장파장 쪽의 파장영역으로 미세한 이동만 있었을 뿐 전체적으로 편차의 변화가 심하지 않아서 CIGS 태양전지의 효율 향상의 결정적 factor라 하기 힘들다. 하지만 광도핑에 의한 인듐이온의 확산이 덜 진행되어 나타나는 빛의 산란효과를 고려하였을 때, He-Ne 레이저의 노출시간은 15분 이상으로 하는 것이 적합하다고 판단된다. 또한 전기적 특성을 분석하였을 때, 1분에서 3분정도 광도핑이 이루어졌을 경우 인듐의 도핑이 CdS 박막에 표면에서만 이루어져 전기적 특성의 factor인 면저항과 전하이동도에 편차가 적었고, 어느 정도 광도핑이 이루어져야 이동도가 증가하는 결과를 나타내었으며 화합물 박막형 태양전지인 CIGS 태양전지의 투과층인 CdS 박막에 요구되는 특성인 전자와 정공의 이동도가 높아야 하며, 투과도가 높아야 함을 감안하여 볼 때, 본 연구에서의 목표였던 CIGS 태양전지의 변환효율을 증대 시킬 수 있는 광도핑 조건의 최적 공정조건은 2mW의 He-Ne Laser의 출력으로 15분동안 CdS:In 박막에 광도핑한 것이라는 결론을 얻었다. 고효율 태양전지 제작을 위해 보다 향상된 CdS 박막에 특성을 얻기 위해서는 광도핑을 적용하였을 경우 기존의 박막보다 광학 및 전기적 특성이 향상되어 소자 제작 시 소자 효율 또한 향상되는 결과를 가져올 것으로 기대된다. 또한 최적화된 레이저 공정조건 및 인듐 도핑정도에 따른 CdS 박막의 특성분석을 위해 보다 많은 비교군을 가지고 정밀한 후속연구가 필요하다고 할 수 있겠다.

참 고 문 헌

- [1] 박승창 “태양광 전지와 태양열 활용 기술 및 시장의 최근 동향 분석” 전자 부품연구원, pp. 1-17, (2004. 8)
- [2] F. Atay, V. Bilgin, I. Akyuz, S. Kose "The effect of In doping on some physical properties of CdS films" Materials Science in Semiconductor processing 6 pp. 197-203, (2003)
- [2] 兵川圭弘, "太陽光發展入門", 才 - ム 社, (1981)
- [3] 이재형 “Characterization of CdS Thin Films and CdS/CdTe heterojunction Prepared by Different Techniques” journal of the Korean institute of Electronic and Electronic Material Engineers, Vol. 18, No. 3, pp. 199, (2005. 3)
- [4] Alvin D. Compaan, Akhlesh Gupsta, Sunghyun Lee, Shanil Wang, Jennifer Drayton "High efficiency, magnetron sputtered CdS/CdTe solar cells" Solar Energy 77 pp. 815-822, (2004)
- [5] 윤재호, 안병태, 윤경훈 “CIS 박막 태양전지 기술현황” 제8권 제5호, 10월 pp. 36-45, (2005)
- [6] 김석기, 이정철, 강기환, 윤경훈, 송진수, 박이준 “Fabrication Process for Cu(In,Ga)Se₂-Based Thin Solar Cells” Proceedings of 2002 KSES International Symposium Papers pp. 155-160, (2002)
- [7] 권세한, 이정철, 강기환, 김석기, 윤경훈, 송진수, 이두열, 안병태 "Effect of Sodium and Gallium on Characteristics of CIGS Thin Films and CdS/CIGS Solar Cells by Co-evaporation Method" Solar Energy Vol. 20, No. 2, (2000)
- [8] 김제하, 조대형, 변태준, 정용덕, 박래만, 김은아, 이규석, 오수영 "Fabrication and characterization of compound semiconductor CIGS thin film photovoltaic devices" 2010년도 대한전자공학회 하계학술대회 제33권 1호
- [9] S. Chandramohan, T.Strache, S.N.Sarangi, R.Sathyamoorthy, T.Som "Influence of implantation induced Ni-doping on structural, optical, and morphological properties of nanocrystalline CdS thin films" Materials Science and Engineering B 171 pp. 16-19, (2010)

- [10] 이현용, 김민수, 정홍배 "The Analysis of Ag Doping Mechanism by Photo-Exposure" The journal of the Korean Institute of Electrical and Electronic Material Engineers. Vol. 8, No. 4, pp. 472, (1995)
- [11] 김성구, 박계춘, 유용택 "열처리온도에 따른 CdS 박막 특성" The Journal of Korean Institute of Electrical and Electronic Material Engineers, Vol. 7, No. 1, pp. 49-56, (1994)
- [12] Martin A. Green, Keith Emery, Yoshihiro Hishikawa, and Wilhelm Warta, "Solar Cell Efficiency Tables (Version 31)," Prog. Photovolt: Res. Appl., 2008, Vol. 16, pp. 61-67.
- [13] 윤재호 "화합물 박막 태양전지" 물리학과 첨단기술, pp. 20-24, (2008. 7. 8)
- [14] I. Repins, M. A. Contreas, B. Egaas, C. DeHart, J. Scharf, C. L. Perkins, B. To, R. Noufi, "19.9%-efficient ZnO/CdS/CuInGaSe₂ solar cell with 81.2% fill factor", Progress in Photovoltaics, Vol. 16, Iss. 3, pp. 235-239, (2008)
- [15] A. I. Olivia, R. Castro-Rodriguez, O. Solis-Canto, Victor Sosa, P. Quintana and J. L. Pera, "Comparison of properties of CdS thin films grown by two techniques", Applied Surface Science, Vol. 205, Issues 1-4, pp. 56-64, (2003)
- [16] Byung-Sik Moon, Jae-Hyeong Lee, and Hakkee Jung, "Comparative studies of the properties of CdS films deposited on different substrates by R.F. sputtering", Thin Solid Films, Vol. 511-512, pp. 299-303, (2006)
- [17] R.P. Raffaele, H. Forswell, T. Potdevin, R. Friedfeld, J. G. Mantovani, S. G. Bailey, S. M. Hubbard, E. M. Gordon, A. F. Hepp, "Electrodeposited CdS on CIS p-n junctions", Solar Energy Materials & Solar Cells, Vol. 57, pp. 167-178, 1999.
- [18] C. T. Tsai, D.S. Chuu, G.L. Chen, S.L. Yang, "Studies of grain size effects in RF sputtered CdS thin films", J. Appl. Phys., Vol. 79, No. 12, pp 9105-9109, (1996)
- [19] Osamu Ikki, RTS Corp., The Photovoltaics industry, today and tomorrow, Japan (2007)

[20] 신성호 “스퍼터 기술의 연구동향” 전기전자재료학회, 제11권, 11호, pp. 165-173, (1998)

[21] 정재인, 정우철, 임태균, 전중환 “고성능 마그네트론 스퍼터링 소스의 제작 및 특성 평가” RIST, 제1권, 17호, pp. 20-28, (2003)

감사의 글

2010년도에 처음 대학원에 입학했던 기억이 바로 어제 같은데 길면 길고 짧다면 짧은 2년이란 시간이 흘러 이렇게 석사학위과정을 모두 마치고 마무리하는 시간을 갖게 되었습니다. 지난 2년 동안의 시간은 제 인생에 있어서 아주 소중한 시간이었고, 잊지 못할 기억이 될 것 같습니다. 부족한 저에게 많은 것을 가르쳐주시고 지난 석사학위 2년 동안의 시간을 제가 앞으로 사회생활을 하는데 있어서 소중한 발판이 될 수 있는 시간이 될 수 있게 해주신 지도교수님이신 이우선 교수님께 먼저 감사의 말씀을 드립니다. 또한 논문심사를 위해 고생하신 조금배, 최효상 교수님 및 전기공학과 모든 교수님들께 감사의 말씀을 전합니다.

저에게 많은 학문적인 가르침을 주시고, 부족한 저에게 많은 조언과 격려를 주신 김남훈 교수님에게 감사하다는 말씀을 드리고 싶습니다. 그리고 실험실 생활과 세밀한 부분까지도 도움을 주시고 신경써주신 먼저 졸업하신 박주선, 임채현, 류승한 선배님들과 우리 물성실험실 후배인 오성하, 전지은, 최철웅에게도 고맙다는 말을 전하고 싶습니다. 이 분들이 있어서 현재의 저도 존재할 수 있었고, 이렇게 무사히 석사과정을 마칠 수 있었다고 생각합니다. 또 대학원 생활하는 동안 같이 고생하고, 서로 의지가 되어준 대학원 동기들에게도 항상 고마웠는데도 고맙다는 말도 못했는데, 이번 기회를 통해 고마웠다고 말하고 싶습니다.

마지막으로, 오늘이 있기까지 사랑과 정성으로 보살펴 주시며, 저를 믿어주시고 제가 대학원을 온다고 했을 때도, 반대하지 않으시고 저를 믿고 묵묵히 지켜봐주신 부모님께도 죄송스러우면서도 감사하다는 말씀을 드리고 싶습니다. 이 밖에도 항상 저를 뒤에서 지켜봐주시고 응원해주신 모든 분들께 감사를 드리며, 모든 분들이 행복하고, 하시는 모든 일들이 다 잘되시기를 진심으로 빌겠습니다.

감사합니다.

2011년 12월
명 국 도 올림

저작물 이용 허락서

학 과	전기공학과	학 번	20107081	과 정	석사
성 명	한글 : 명 국 도 한문 : 明 局 道 영문 : Myung kuk-do				
주 소	광주광역시 북구 동림동 상호가든 101-1303				
연락처	010-5711-6033	E-mail	neo14heart@naver.com		
논문제목	한글 : CIGS 태양전지 적용을 위한 레이저 확산법으로 제조한 CdS:In 박막의 특성				
	영문 : Properties of CdS:In thin film fabricated by using Laser induced doping method for CIGS Solar Cells				

본인이 저작한 위의 저작물에 대하여 다음과 같은 조건 아래 -
 조선대학교가 저작물을 이용할 수 있도록 허락하고 동의합니다.

- 다 음 -

1. 저작물의 DB구축 및 인터넷을 포함한 정보통신망에의 공개를 위한 저작물의 복제, 기억장치에의 저장, 전송 등을 허락함.
2. 위의 목적을 위하여 필요한 범위 내에서의 편집과 형식상의 변경을 허락함. 다만, 저작물의 내용변경은 금지함.
3. 배포·전송된 저작물의 영리적 목적을 위한 복제, 저장, 전송 등은 금지함.
4. 저작물에 대한 이용기간은 5년으로 하고, 기간종료 3개월 이내에 별도의 의사 표시가 없을 경우에는 저작물의 이용기간을 계속 연장함.
5. 해당 저작물의 저작권을 타인에게 양도하거나 출판을 허락을 하였을 경우에는 1개월 이내에 대학에 이를 통보함.
6. 조선대학교는 저작물 이용의 허락 이후 해당 저작물로 인하여 발생하는 타인에 의한 권리 침해에 대하여 일체의 법적 책임을 지지 않음.
7. 소속 대학의 협정기관에 저작물의 제공 및 인터넷 등 정보통신망을 이용한 저작물의 전송·출력을 허락함.

동의여부 : 동의() 반대()

2012년 2월

저작자: 명 국 도 (인)

조선대학교 총장 귀하