



[2016-3-PV-004]

# CdS 박막의 증착 후처리 방법이 CIGS 태양전지 특성에 미치는 영향

권수민<sup>1)</sup> · 김상목<sup>1)</sup> · 전찬욱<sup>2)\*</sup>

## Influence of CdS Post-deposition Treatment on CIGS Solar Cells

Soo-Min Kwon<sup>1)</sup> · SangMok Kim<sup>1)</sup> · Chan-Wook Jeon<sup>2)\*</sup>

Received 30 October 2015 Revised 17 February 2016 Accepted 11 March 2016

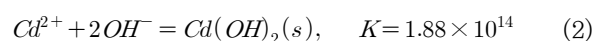
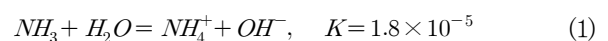
**ABSTRACT** Chemical bath deposited CdS thin films are receiving increasing attention due to their promising role as a superior buffer layer for conventional Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> (CIGS) solar cells. However, CdS thin films contain colloidal particles due to the residual surface layer from precipitation, which strongly influence the performance of solar cells. Hence, it is important to remove residual solution in order to achieve a high quality CdS thin films. We applied three post-deposition treatments to CBD CdS thin films. (i) Immediate drying of CdS film with N<sub>2</sub> gas (ii) Immersion of CdS film into D.I water at room temperature (iii) Immersion of CdS film into D.I water at high temperature. The effects of each treatment on the performance of CIGS solar cell was then determined. The sample treated with the high temperature D.I water showed the greatest efficiency, including the highest JSC and fill factor (FF).

**Key words** Cadmium sulfide(황화카드뮴), Chemical bath deposition(용액 성장법), CIGS Solar cell characterization(CIGS 태양전지 특성), CdS post deposition treatment(CdS 증착 후 처리)

### 1. 서론

CdS 버퍼층은 밴드갭이 2.42 eV 정도로서 광흡수층에서 흡수되어지는 파장 영역의 빛을 통과시키고, 적절한 제작 조건 하에서 낮은 비저항을 보이기 때문에 고효율 Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> (CIGS) 태양전지의 버퍼층으로 가장 적합한 물질로 알려져 있다.<sup>[1,2]</sup> 또한 Chemical Bath Deposition (CBD) 공정을 적용할 때, 표면 세정 및 Cd 도핑 효과로 인해 CIGS 흡수층 박막의 표면 성질 개선 효과가 뚜렷한 것

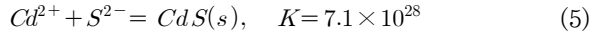
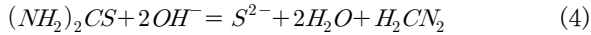
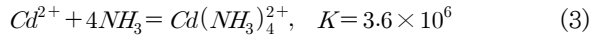
으로 알려져 있다.<sup>[3-5]</sup> 한편, CBD 공정으로 CdS 박막을 제조할 경우 용액 전 영역에서 입자가 생성되는 균일반응 (homogeneous reaction) 과 기판 표면에서만 입자가 합성되는 불균일 반응 (heterogeneous reaction)이 동시에 일어난다. 실험적으로 CBD 공정 중, 불균일 반응에 의해 용액의 색깔이 노란색으로 바뀌는 것을 쉽게 관찰 할 수 있다. 증착과 관련된 여러 반응과 실온에서의 평형상태 상수는 다음과 같다.<sup>[6,7]</sup>



1) School of Chemical Engineering Yeungnam University

2) School of Chemical Engineering Yeungnam University  
E-mail: cwjeon@ynu.ac.kr

Tel: +82-53-810-2513 Fax: +82-53-810-3637



고품질의 막을 형성하기 위해서는 기판상의 불균일 반응이 일어나도록 해야 하는데, Cd 착화합물  $[Cd(NH_3)_4]^{2+}$  는 반응식 (3)에 의해 용액 중으로  $Cd^{2+}$  이온을 천천히 공급함으로써 용액 내에서의 균일 반응이 과도하게 발생하는 것을 억제시키고, 기판 표면에서의 불균일 반응을 상대적으로 증가시킨다. 또한 반응식 (2)에 의하여 생성되는  $Cd(OH)_2$  는 용액 내의 균일 반응을 촉진시키므로 이것의 생성을 최소화시키는 조건에서 반응이 일어나도록 해야 한다. 용액 내에 균일 반응으로 생성된 CdS 입자가 기판에 부착되면 박막의 밀착성과 균일성이 나빠지며 광투과도가 감소하게 된다. 한편, 반응 종결 시 반응조(bath) 내의 뜨거운 용액으로부터 샘플을 꺼내는 데, 열용량이 비교적 큰 유리기판은 서서히 냉각되며, 표면에 묻어있는 반응 용액 중 물이 급격히 증발하기 시작한다. 결과적으로, 샘플 표면에 잔류하는 반응 용액 내 Cd 및 S 이온의 농도가 급격히 높아지므로, 반응식 (5)에 따른 CdS 합성 반응이 증착 종료 이후에도 지속되어 용액 내 형성된 CdS 입자가 기판 표면에 흡착될 수 있는 가능성이 높아진다. 샘플이 공기 중에 노출되어 일어나는 이 반응은 급격히 높아진 Cd 및 S 이온농도로 인해 그 속도가 빠르므로 반응조 내에서 일어나는 의도된 증착 반응과 달리 제어하기 어렵다. 따라서 광투과도를 높이고 균일성, 밀착성이 우수한 CdS 박막을 만들기 위해서는 용액 내의 균일 반응을 최소화시켜야 할 뿐만 아니라, 적절한 방법의 후처리를 통한 정밀한 반응 종료 제어가 필요하다.

본 연구에서는 CBD 법으로 CdS 박막을 증착하고 태양전지 효율을 높이는 적절한 후처리 방법을 조사 하였다.

## 2. 실험 방법

동시 증발법으로 만들어진 CIGS 흡수층 위에 CBD 법으로 CdS 박막을 증착하였다. CBD 용액의 카드뮴과 황 이온

의 공급원으로 Cadmium sulfate hydrate( $CdSO_4 \cdot 2.6H_2O$ )와 Thiourea( $(NH_2)_2CS$ ), 착화제 및 pH 조절제로 Ammonium hydroxide( $NH_4OH$ )를 사용하였으며 각각의 농도는 0.0015 M, 0.05 M, 3 M로 고정시켰다. 반응조의 온도를 80°C로 설정하고 용액을 한꺼번에 반응조에 넣은 뒤 수직으로 기판을 삽입하였다. 반응 시간은 용액의 온도가 45°C에 도달한 뒤 11분 30초 동안으로 하였다. 반응하는 동안 용액은 자석 교반기에 의해 교반되었고 온도는 점차 증가하다가 반응 종료 직전 용액의 온도는 73°C에 도달하였다. 증착 후 기판의 처리는 질소 가스로 즉시 건조, 상온 증류수 혹은 고온 증류수로 행구는 것의 세가지 방법으로 행해졌다. 세정이 완료된 후 샘플은 200°C 온도에서 30분 동안 공기 중에서 건조하였다. 투명 전극층으로서 Ga과 Al이 동시도핑된 ZnO가 500nm 두께로 증착되었다. 전면전극으로는 Ni/Al 그리드가 전자빔증발 공정으로 만들어졌다.

태양전지 특성평가를 위한 전류-전압(I-V) 곡선의 측정은 solar simulator(K3000, McScience)를 이용하여 AM 1.5, 100mW/cm<sup>2</sup>, 25°C 조건에서 이루어졌다. 분광 응답은 incident-photon-to-electron conversion efficiency 측정 시스템(FEC-S20, Jasco)으로 측정하였다.

## 3. 결과 및 논의

Fig. 1은 CdS 박막 증착 후처리 방법에 따른 샘플의 표면 사진이다. CdS 박막 증착 후 질소 가스로 즉시 건조한 샘플의 경우 CdS 입자 덩어리들이 표면 전체에 불균일하게 퍼져 있는 것을 볼 수 있다. CBD 법으로 CdS 박막을 제조

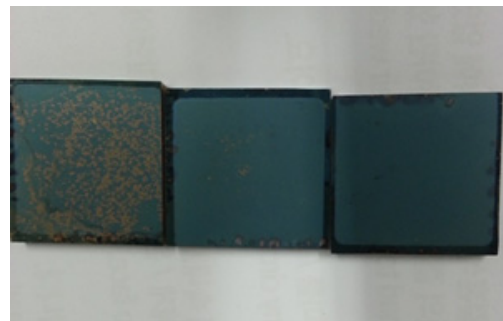


Fig. 1. CdS 박막 증착 후처리 방법에 따른 샘플 표면 광학 사진: (a) 질소 가스 즉시 건조 (b) 25°C 증류수 (c) 73°C 증류수

할 경우, 반응 종료 단계에서, 수조에서 꺼내진 샘플 표면에 불균일하게 잔류 용액이 남게 된다. 뜨거운 반응조에서 꺼내진 샘플은 비교적 열용량이 큰 유리기판의 사용으로 인하여 일정시간 고온을 유지하므로 표면 잔류 용액 중 물이 증발하게 된다. 물이 증발하면서 용액 내의 Cd 및 S 이온의 농도가 증가하는데, 이것은 용액 내의 Cd(OH)<sub>2</sub> 상과 경쟁하여 CdS 석출 반응을 일으킬 수 있다. 반응이 종료된 후에도 고온의 표면 잔류 용액으로 인하여 균일 반응이 지속되는 효과를 주는 것이다. 이렇게 석출된 CdS 입자덩어리는 육안상으로 확인 가능하다.

Fig. 2는 소자 제작 직후 측정된 안정화 전류-전압 곡선이고, 이것의 주요 효율 파라미터를 Table 1에 정리하였다. CdS 박막 증착 후 73°C 고온 증류수로 처리한 것의 효율이 가장 높은 것을 알 수 있다. 이것은 높은 단락전류(J<sub>sc</sub>) 및 충전율(FF)에 기인한다. 질소 가스로 즉시 건조한 소자의 경우 낮은 J<sub>sc</sub>로 인해 효율 값이 가장 낮다. 질소 가스로 즉시 건조할 경우, 앞의 Fig. 1에서 설명한 바와 같이, 박막 표면에 CdS 미립자 덩어리들의 부착으로 인하여 광투과량이 감소하는 것을 알 수 있었다. 아래 Fig. 3의 외부양자효율(External quantum efficiency, EQE) 그래프는 질소

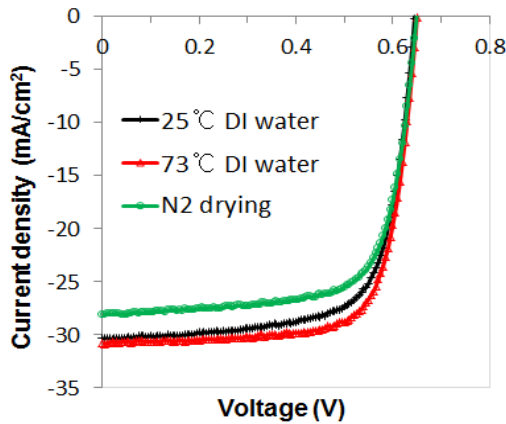


Fig. 2. CdS 박막 증착 후처리 방법에 따른 전류-전압 곡선

Table 1. CdS 박막 증착 후처리 방법에 따른 주요 태양전지 특성값

CdS 박막 증착 후처리	V <sub>oc</sub> [v]	J <sub>sc</sub> [mA/cm <sup>2</sup> ]	FF [%]	Eff [%]
질소 건조	0.649	28.12	71.49	13.05
25°C 증류수	0.645	30.38	71.11	13.94
73°C 증류수	0.650	30.82	73.76	14.78

가스로 즉시 건조할 경우 박막 표면의 부착된 CdS 미립자 덩어리들로 인하여 광투과량이 감소하고, 따라서 전체 파장영역에서 분광응답이 감소하는 것을 뚜렷하게 보여준다.

CdS 박막 증착 후 표면 잔류용액을 질소가스로 건조시키는 것은 용액 내 Cd, S 이온의 농도를 높여 짧은 시간 동안 CdS 합성 반응이 일어나도록 하고 이 반응으로 생성된 CdS 입자는 광투과량을 감소시켜 J<sub>sc</sub> 감소를 야기한다. 이러한 CdS 합성 반응은 25°C 상온 증류수에 샘플을 헹굴 때 역시 일어날 수 있다. 반응 종료 후 샘플을 상온 증류수에 노출시키면 표면 잔류 용액의 온도가 감소하므로 Cd 및 S 이온의 용해도가 감소한다. 또한, 상대적으로 낮은 온도로 인하여 표면 잔류용액 내 Cd 및 S 이온들이 증류수로 확산되는 속도가 느려지므로, 추가적인 CdS 석출 반응 가능성은 더욱 높아진다. 그러나, 이 경우에는 CdS 입자 덩어리를 현미경 상에서 관찰 할 수는 없었으며, 따라서 질소 가스로 즉시 건조한 샘플에서와 같은 광투과도의 감소는 나타나지 않았다. 하지만, CdS 석출이 용이한 CIGS 결정립계에서 이러한 반응이 일어날 가능성은 여전히 배제할 수 없으며, 소자 품질에 영향을 줄 수도 있다. 아래 Fig. 4는 소자 제작 후 7주간 측정된 태양전지 효율로서 25°C 상온 증류수로 처리한 소자의 경우 그 변화 폭이 크다. 이것은 25°C 상온 증류수로 샘플을 처리할 경우 소자의 장기 신뢰성에 문제가 생길 수 있다는 것을 의미한다.

전류-전압의 온도 의존성(I-V-T)을 측정하고 재결합 장벽(recombination barrier height)를 구하여 p-n 접합 특성을 살펴보았다(Fig. 6). 재결합 장벽은 질소 가스로

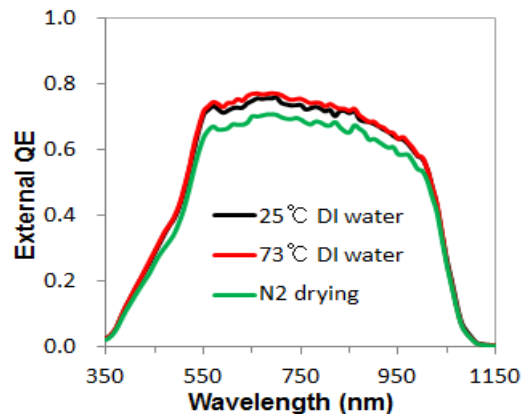


Fig. 3. CdS 박막 증착 후처리 방법에 따른 외부 양자효율 그래프

처리한 경우 1.23 eV으로서 나머지 두 경우의 값인 1.25 eV 에 비하여 낮은 값을 보이고 있다. 균일 반응으로 생성된 미립자의 CdS 덩어리는 광투과를 낮추어  $J_{sc}$ 를 감소시킬 뿐만 아니라 CdS 박막 내의 공공에서 결합으로 존재할 수 있다. 아래 Fig. 5(a)는 이번 실험과 동일한 조건 (75°C 증류수 세정)을 적용하여 제조한 CdS 단위 박막의 SEM 이미지로서 박막 내에 다수의 열린 공간이 존재한다는 것을 보여준다. 한편, Fig. 5(b)에서와 같이, 질소 건조된 CdS 박막은 열린 공간이 거의 모두 채워진 형태의 박막임을 확인할 수 있다. 또한, 이 그림에서 박막 표면에 존재하는 마이크로미터 크기 미립자의 존재를 확인할 수 있다. 열린 공

간 내에서 질소 건조 중 형성된 CdS는 다른 두 경우에 비해 매우 높은 이온농도 조건을 가지게 된다. 즉 반응식 (2)에 의해  $Cd(OH)_2$ 로서 석출될 가능성이 높으며, CdS/CIGS 계면 품질을 저하시킬 가능성도 배제할 수 없다. 비록 본 실험결과에서는 뚜렷한 차이는 보이지 않으나, 열린공간이 과도할 경우, 절연체인  $Cd(OH)_2$ 가 CIGS와 접합되는 영역이 확장되어 개방전압 및 충전율의 감소가 나타날 수 있다. 한편, 25°C 상온 증류수로 샘플을 처리한 경우와 73°C 고온 증류수로 처리한 경우의 재결합장벽은 동일하며, 질소 건조의 경우에 비해 상대적으로 낮은 이온농도 조건에 해당하므로  $Cd(OH)_2$  보다는 CdS 조성에 가까운 상이 석출되어, 접합 품질에 큰 영향을 주지 않는 것으로 판단된다.

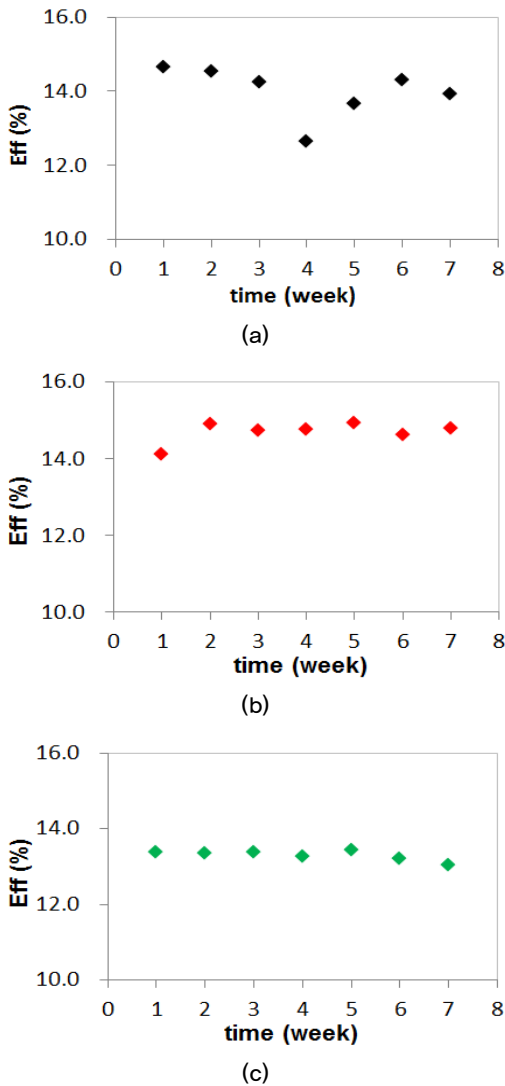


Fig. 4. 서로 다른 CdS 박막 증착 후처리 방법으로 제조된 태양전지의 효율 경시 변화 : (a) 질소 가스 즉시 건조 (b) 25°C 증류수 (c) 73°C 증류수

#### 4. 결론

적절한 방법의 증착 후처리는 CdS 박막 및 CdS/CIGS 접합의 품질을 향상시킬 수 있다. 질소 가스로 즉시 건조시키는 경우 반응 종료 후 표면 잔류용액 내에서 CdS 합성 반응이 지속될 수 있다. 이것은 미립자의 CdS 석출을 일으

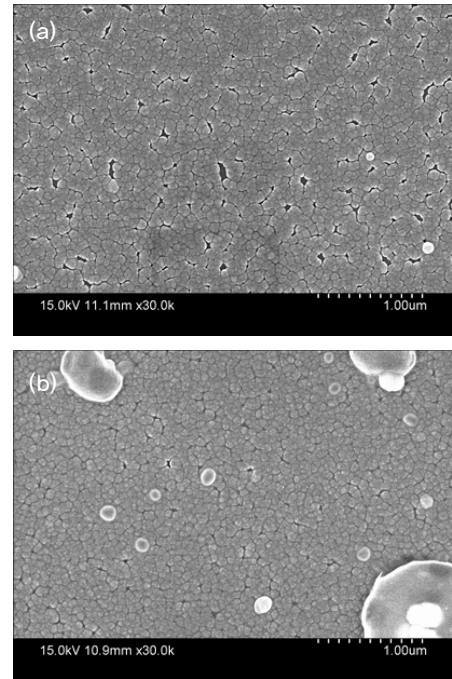


Fig. 5. CdS 박막의 SEM 이미지; (a) 75°C 증류수 세정, (b) 질소 건조 적용

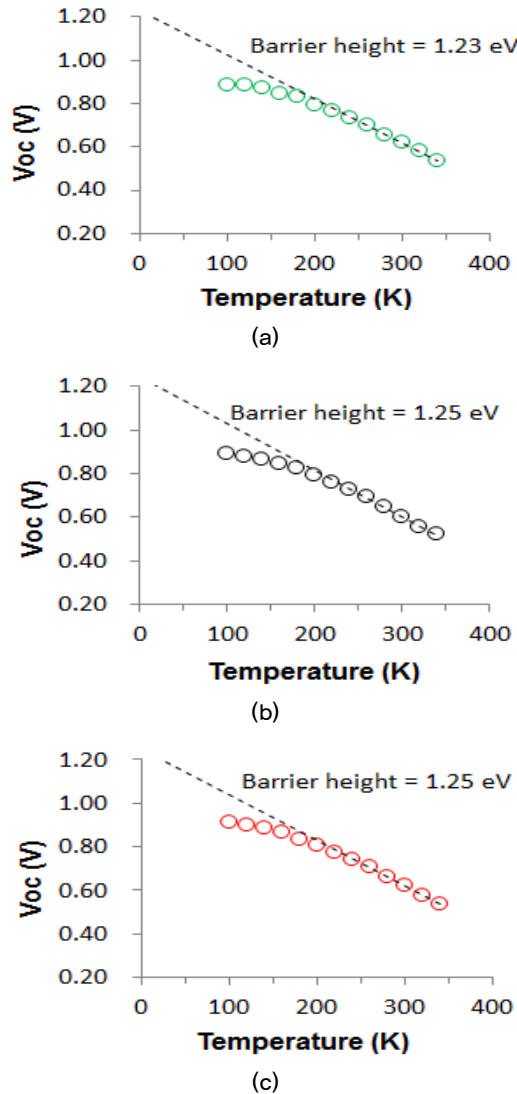


Fig. 6. CdS 증착 후 처리방법에 따른 개방전압의 온도 의존성 (a) N<sub>2</sub> 가스 (b) 25°C 증류수 (c) 73°C 증류수

키기 때문에 광투과도를 감소시켜  $J_{sc}$  저하를 야기하였다. 상온 증류수로 처리한 경우에는 태양전지의 신뢰성을 감소시켰다. 따라서 표면 잔류용액을 신속히 제거하고 급격한 온도 변화로 인한 CdS 석출반응을 방지할 수 있는 고온증류수로 후처리하는 것이 가장 바람직하다.

## 감사의 글

본 연구는 2014년 교육부와 한국연구재단의 지역혁신 창의인력양성사업의 지원을 받아 수행되었습니다(NRF-2014H1C1A1066809).

## References

- [1] Jackson, P., Hariskos, D., Lotter, E., Paetel, S., Wuerz, R., Menner, R., Wischmann, W., Powalla, M., 2011, "New world record efficiency for Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin-film solar cells beyond 20%", Prog. Photovolt., 19(7), 894-897.
- [2] JaeHo Yun, Jin Sub Song, Ki Hwan Kim, Min Sik Kim, Byung Tae Ahn, Kyung Hoon Yoon, 2006, "Development of High Efficiency CIGS Thin Film Solar Cells", New & Renewable Energy, 149-151 (3 pages).
- [3] Miguel A. Contreras, Manuel J. Romero, Bobby To, F. Hasoon, R. Noufi, S. Ward, K. Ramanathan, 2002, "Optimization of CBD CdS process in high-efficiency Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-based solar cells", Thin Solid Films, 403-404, 204-11.
- [4] K. Ramanathan, H. Wiesner, S. Asher, D. Niles, R. N. Bhattacharya, J. Keane, M. A. Contreras, R. Noufi, 1998, "High-Efficiency Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> Thin Film Solar Cells Without Intermediate Buffer Layers", in Proceedings of the 2nd World Conference And Exhibition on Photovoltaic Solar Energy Conversion, p. 477.
- [5] T. Wada, S. Hayashi, Y. Hashimoto, S. Nishiwaki, T. Sato, T. Negami, M. Nishitani, 1998, "High efficiency Cu (In, Ga) Se<sub>2</sub> (CIGS) solar cells with improved CIGS surface", Proceedings of the Second World Conference on Photovoltaic Solar Energy Conversion, 403-408.
- [6] Lee, Jae-Hyeong, 2011, "Effects of pH of Reaction Solution on the Structural and Optical Properties of CdS Thin Films for Solar Cell Applications", Journal of the Korean Institute of Electrical and Electronic Material Engineers, 24, 8, 616-621.
- [7] G. Hodes, 2002, "Chemical Solution Deposition of Semiconductor Films", Marcel Dekker, New York.