

# HCl 습식 에칭에 의한 ZnO:Al 투명전도막의 전기적, 광학적 특성

## The electrical and optical properties of transparent ZnO:Al films using HCl wet chemical etching

유진수, 이정철, 강기환, 김석기, 윤경훈, 송진수, 박이준

(Jin Su Yoo, Jeong Chul Lee, Ki Hwan Kang, Seok Ki Kim, Kyung Hoon Yoon, Jin Soo Song, I Jun Park)

### Abstract

Transparent conducting aluminum-doped Zinc oxide films (ZnO:Al) were prepared by rf magnetron sputtering on glass (Corning 1737) substrate as a variation of the deposition condition. After deposition, the smooth ZnO:Al films were etched in diluted HCl (0.5%) to examine the electrical and surface morphology properties as a variation of the time. The most important deposition condition of surface-textured ZnO films by chemical etching is the processing pressure and the substrate temperature. In low pressures (0.9mTorr) and high substrate temperatures ( $\leq 300^{\circ}\text{C}$ ), the surface morphology of films exhibits a more dense and compact film structure with effective light-trapping to apply the silicon thin film solar cells.

**Key Words :** ZnO:Al, Light trapping, rf magnetron sputtering, Thin film solar cells

### 1. 서 론

Aluminium-doped zinc oxide (ZnO:Al)는 매우 널리 사용되어지고 있는 indium tin oxide (ITO) 보다 더 많은 잇점을 가지고 있기 때문에, 박막 태양전지와 flat panel displays에서 투명 전극으로 적용하기 위해 널리 연구하고 있는 transparent conductive oxide(TCO) 재료이다[1-4]. 특히, 수소 플라즈마 분위기에서 우수한 투과도와 높은 내구성이 나타나는 것으로 알려져 있기 때문에 실리콘에 바탕을 둔 박막 태양전지를 위한 TCO로서 관심을 얻고 있다[5]. 화학적 습식 에칭에 의해 표면 texture 된 ZnO:Al 투명전도막의 가장 중요한 것은 흡수도 손실을 줄여 효과적인 light trapping를 위해 에칭된 ZnO:Al 투명전도막의 표면 형태가 초기 구조에 의존을 한다는 것이다. 따라서 sputter

공정의 증착조건에 의해 많은 영향을 받는다[6-7]. Krikorian 과 Sneed는 주어진 재료와 기판에 대한 sputtering에서 ZnO:Al 투명전도막 특성을 결정하는 요소 3가지는 기판온도, 증착비, 공정 pressure 라고 보고했다[8].

따라서 본 논문에서는 화학적 습식 에칭에 의해 표면 texture 된 ZnO:Al 투명전도막의 전기적, 구조적, 광학적 특성과 기판온도, 공정 pressure와의 상호 의존성을 연구하였다.

### 2. 실험

본 실험에서는 유리기판(Corning glass 1737)은 표면의 불순물을 제거하기 위해 아세톤, 메탄올, DI water을 이용한 유기물 세척이 이용되었다. 그림 1은 ZnO:Al 투명전도막 증착에 사용된 rf 마그네트론 스퍼터링 장치의 개략도이다. 본 장치는 3개의 타겟을 동시에 장착할 수 있도록 설계되었는데, 이중 한 개를 사용하여  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 가 2.5 wt% 함

---

한국에너지기술연구원 태양광발전연구팀  
(대전광역시 유성구 장동 71-2,  
Fax : 042-860-3739  
E-mail : yoojinsu@kier.re.kr

유된 ZnO target(순도:99.99%)을 장착하였다. 기관과 타겟의 거리는 타겟의 기울기를 고려하여 약 5 cm로 고정시켰고, 반응가스로는 Ar 100%를 사용하였다. 기관은 hallogen 램프를 이용하여 가열하였으며, 증착막의 균일성을 위하여 모터를 사용해 기관을 회전시켰다. 표 1은 ZnO:Al 투명전도막 증착을 위한 rf 마그네트론 스퍼터링 공정 조건이다. 또한 ZnO:Al 투명전도막의 표면 texture를 위해 HCl 0.5%를 H<sub>2</sub>O와 희석시켜 각각 15초, 30초, 60초 동안 습식 에칭을 실시하였다. 증착된 ZnO:Al 투명전도막의 표면 거칠기 및 단차 측정을 위해 각각 AFM(HP atomic force microscopy)과 alpha-step(Tencor 2000)이 사용되었고, 투과도 측정을 위해 spectrophotometer (UV-3101, Shimadzu)가 사용하였다. 또한 결정 방향성 조사를 위해 XRD (X-ray diffractometer, Rigaku)가 이용되었다.

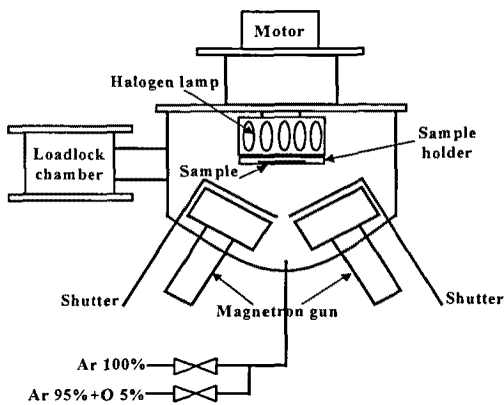


그림 1. rf 마그네트론 스퍼터링 시스템 개략도.  
Fig. 1. Schametic drawing of the rf magnetron sputtering system

표 1. ZnO:Al 투명전도막의 스퍼터링 조건.  
Table 1. Sputtering condition of the transparent ZnO:Al films.

Base pressure(Torr)	$7\sim 9 \times 10^{-7}$
Ar pressure(Torr)	$9 \times 10^{-4}$
Ar flow(sccm)	2
RF power(W)	150
Deposition time(min)	60
Substrate temperature(°C)	RT~300

### 3. 결과 및 고찰

그림 2와 그림 3은 각각 온도별로 에칭시간에 따른 비저항과 rms roughness의 값을 나타내었다. 비저항은 온도별로 에칭시간에 따라 큰 차이를 보이지 않았고, 특히 300°C에서  $1.5\sim 1.9 \times 10^{-4}(\Omega\text{-cm})$ 로 우수한 특성을 나타냈다. AFM 장비를 이용한 rms roughness도 300°C에서 60초 에칭시 89nm로 측정되었는데, 이는 박막 태양전지 응용을 위해 효과적인 light trapping에 요구되는 80~100nm에 접근하고 있음을 알 수 있었다[6].

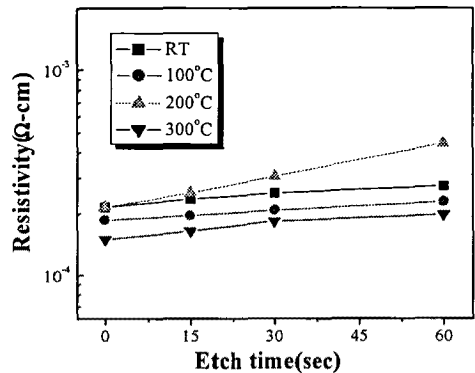


그림 2. 에칭 시간에 따른 온도별 비저항  
Fig. 2. Resistivity of the various temperature as etch time

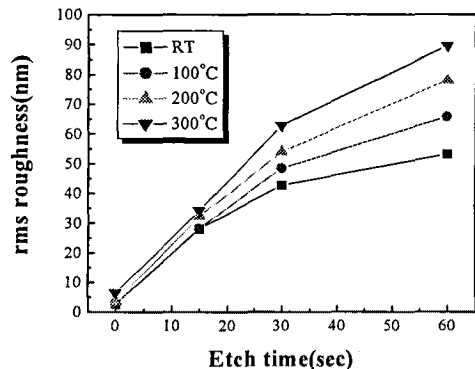


그림 3. 에칭 시간에 따른 온도별 rms roughness  
Fig. 3. rms roughness of the various temperature as etch time

결정 방향을 조사하기 위해 ZnO:Al 투명전도막을 XRD 측정 하였는데, 그림 4는 에칭하지 않은 ZnO:Al 투명전도막으로써, 공통적으로 (002) 방향에서 peak이 발견되었다. 모든 온도에서 에칭 시간이 증가함에 따라 ZnO:Al 투명전도막의 두께 감소로 인한 약간의 Intensity 감소를 발견했고, 300°C에서의 Intensity가 RT, 100°C, 200°C에서보다 약 10배 이상의 높은 값을 나타내는 것을 알 수 있었는데, 이는 결정성은 물론 이동도에서도 상당히 우수한 특성이 있다고 사료된다.

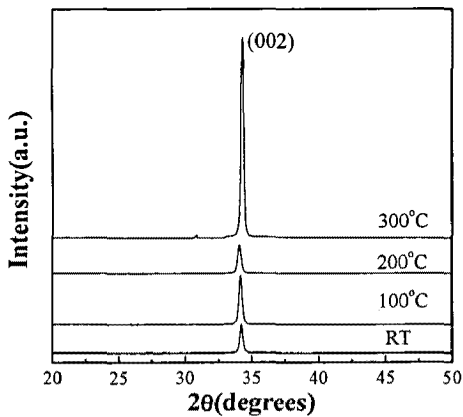


그림 4. 온도 변화에 따른 XRD 패턴  
Fig. 4. XRD pattern as a variation of the temperature

그림 5는 60초 에칭한 ZnO:Al 투명전도막의 전도도 특성을 나타냈다. Wavelength 400~800nm 범위에서 Total transmittance 특성의 경우, 약 85% 이상의 값이 온도에 따라서 약간씩 상승하나 에칭 시간에 따라서는 거의 일정함을 알 수 있었는데 특히 300°C에서 약 93%의 값을 나타냈다. 또한 Diffuse transmittance는 온도와 에칭 시간에 따라 값이 상승하였고, 300°C에서 약 39%를 획득하였다. 여기서 얻어진 값을 이용하여 그림 6에서 나타난 바와 같이 Wavelength 400~800nm 범위에서의 에칭시간에 따른 온도별 Haze ( $T_{diffuse}/T_{total}$ )를 나타냈다. Haze는 에칭된 ZnO:Al 투명전도막의 light scattering 특성을 위한 지표를 제공하고, 전체 visible wavelength 범위에서 0 이상이다. 그림 6으로부터 온도와 에칭시간이 증가함에 따라 값이 상승하여 300°C에서 60초 에칭한 ZnO:Al 투명전도막

의 Haze 값이 약 43%를 나타냈고, Wavelength 400nm에서는 65%의 높은 값을 나타냈다.

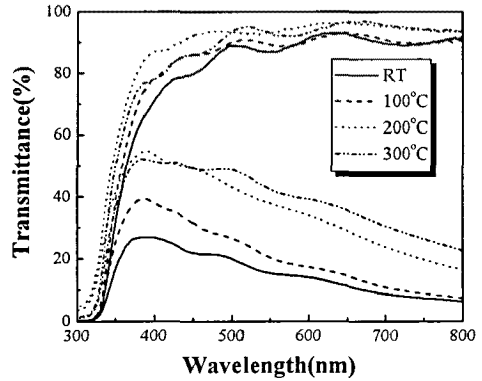


그림 5. 60초 에칭한 ZnO:Al 투명전도막의 전도도 특성  
Fig. 5. Transmittance properties of the transparent ZnO:Al films as 60 second etching

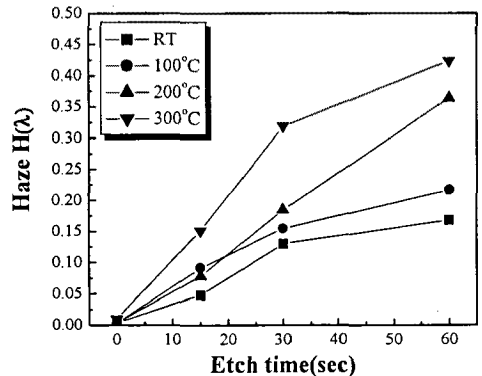


그림 6. 에칭 시간에 따른 온도별 Haze 특성  
Fig. 6. Haze properties of the various temperature as etch time

#### 4. 결론

본 연구에서는 Ar pressure는 0.9mTorr로 고정하고 기판온도를 변화시킨 결과, 300°C에서 가장 낮은 비저항( $1.5\sim 1.9\times 10^{-4}(\Omega\text{-cm})$ )이 나타났고, rms roughness도 89nm로 측정되었다. 또한

Wavelength 400~800nm 범위에서의 Haze 값이 약 43%로 높게 나타났으며, 특히 Wavelength 400nm에서는 65%의 높은 값을 나타내어, 태양전지 응용을 위한 ZnO:Al 투명전도막의 표면 texture가 전기적, 구조적, 광학적 특성에 주는 영향을 알 수 있었다.

### 참고 문헌

- [1] A. Loffl, S. Wieder, B. Rech, O. Kluth, C. Beneking, H. Wagner, Proceedings of the 14th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Barcelona, 1997, p. 2089.
- [2] S. Bose, A. K. Barua, J. Phys. D: Appl. Phys. 32 (1999) 213.
- [3] J. H. Lan, J. Kanicki, A. Catalano, J. Keane, Proceedings of the Second IEEE International Workshop on Active Matrix Liquid Crystal Displays, New York, 1995, p. 54.
- [4] B. Rech, S. Wieder, C. Beneking, A. Loffl, O. Kluth, W. Reetz, H. Wagner, Proceedings of the 26th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Anaheim, 1997, p. 619.
- [5] O. Kluth, B. Rech, L. Houben, S. Wieder, G. Schope, C. Beneking, H. Wagner, A. Loffl, H. W. Schock, Thin Solid Films, 351 (1999) 247
- [6] O. Kluth, B. Rech, H. Wagner, Proceedings of the 17th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Munich, Germany, 2001, p. 2032.
- [7] K. H. Kim, K. C. Park, D. Y. M, J. Appl. Phys. 81 (12) (1997) 7764.
- [8] E. Krikorian, R.J. Sneed, J. Appl. Phys. 37 (1966) 3655.