

rf 마그네트론 스퍼터법에 의해 제조된 태양전지용 ZnO:Al 박막의 전기 광학적 특성

전상원^{*,**} · 이정철^{*} · 박병옥^{**} · 송진수^{*} · 윤경훈^{*†}

^{*}한국에너지기술연구원 태양전지연구소

^{**}경북대학교 무기재료공학과

Electrical and Optical Characteristics of ZnO:Al Films Prepared by rf Magnetron Sputtering for Thin Film Solar Cells Application

Sang Won Jeon^{*,**}, Jeong Chul Lee^{*}, Byung Ok Park^{**}, Jin Soo Song^{*} and Kyung Hoon Yoon^{*†}

^{*}Solar Cells Research Center, Korea Institute of Energy Research (KIER)

^{**}Dep. of Inorganic Materials Engineering, Kyungpook National University

(2005년 10월 12일 접수, 2005년 12월 2일 최종수정본 접수)

Abstract ZnO:Al(AZO) films prepared by rf magnetron sputtering on glass substrate and textured by post-deposition chemical etching were applied as front contact and back reflectors for μ c-Si:H thin film solar cells. For the front transparent electrode contact, AZO films were prepared at various working pressures and substrate temperature and then were chemically etched in diluted HCl(1%). The front AZO films deposited at low working pressure(1 mTorr) and low temperature (240°C) exhibited uniform and high transmittance (> 80%) and excellent electrical properties. The solar cells were optimized in terms of optical and electrical properties to demonstrate a high short-circuit current.

Key words textured AZO, μ c-Si:H, solar cell, thin film.

1. 서 론

가시광선 영역에서 투명하고 전도성이 우수한 투명전도막으로 ITO(In₂O₃:Sn), FTO(SnO₂:F), ATO(SnO₂:Sb), ZO(ZnO), AZO(ZnO:Al) 등이 개발되고 있다.¹⁾ 응용분야로는 태양전지, heat mirror,²⁾ 평판 디스플레이, 광전소자, 가스센스³⁾ 등으로 그 범위가 점차 확대되고 있다. 실리콘 박막 태양전지의 투명전도막 재료로는 ITO, FTO, intrinsic ZnO나 Al, In, Si, F 등을 도핑한 ZnO 막을 사용하고 있다. 그러나 ITO는 원료물질인 In이 고가이고, 수소 플라즈마에 노출되면 열화 되는 문제점을 가지고 있다. 이러한 단점을 보완하기 위해 ZnO나 SnO₂ 등에 여러 가지 불순물을 첨가한 연구가 진행 중이며 최근에는 ZnO 계열이 FTO, ITO 막보다 플라즈마 내에서 화학적 안정성이 더 우수한 것으로 보고 되어 있다.⁴⁾ 특히, Al을 도핑한 ZnO 박막의 경우 넓은 밴드갭 에너지를 가진 n-형 반도체로서, 적외선 및 가시광선영역에서의 높은 투과성과 우수한 전도성을 가지며, 수소 플라즈마 노출에 안정하며, 고온에서 안정된 전기적 특성, 낮

은 원료가격으로 인해 이에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다.⁵⁻⁹⁾ 일반적으로 투명전도막의 투과도와 전기전도도는 제막법과 제막 조건에 따라 달라진다. ZnO을 기판으로 하는 투명전도막의 제막 방법으로는 열분해 코팅(spray pyrolysis coating),¹⁰⁾ 광-유기금속화학기상증착법(photo-MOCVD),¹¹⁾ DC 및 rf 마그네트론 스퍼터링(rf magnetron sputtering),¹²⁾ ARE(activated reactive evaporation)¹³⁾법 등이 이용되고 있다. 그중 마그네트론 스퍼터링 법이 우수한 전기전도도의 양상을 보이는 최적의 증착법으로 보고 되어있다.^{14,15)}

태양전지의 효율은 실리콘 박막의 조건에 따라서는 좌우되지만 기판으로 사용되는 투명전도막의 표면특성 및 광학적 특성에 의해서 영향을 받는다. 실리콘 박막 태양전지에 사용되는 ZnO을 기판으로 하는 박막의 특성으로는 적외선과 가시광선 영역에서 높은 투과도(>80%)와 낮은 미지향, p-i-n 구조에서 p층과의 낮은 접촉저항, 분산(scattering)에 의한 빛의 광학적 경로(optical path) 증가로 활성층(active layer)에서의 광흡수도 증가 및 입사광의 재반사를 방지할 수 있는 표면형상(morphology)의 제어가 있다. 이러한 표면형상 제어를 위해 HCl을 이용하여 표면을 거칠게 할 수 있는데, 식각된 투명전도막 표

[†]E-Mail : y-kh@kier.re.kr

면은 태양전지의 광학적 특성을 증가시키는데 매우 중요하다. 특히 미세결정 실리콘 태양전지에서 중요하다. 왜냐하면, 실리콘을 기본으로 하는 박막들은 태양전지의 제조에 이용되는 다른 어떤 재료보다 낮은 흡수 계수를 가지므로, 식각된 표면은 빛을 산란시켜 태양전지에 빛의 경로를 증가시켜 준다. 특히, 광학적 경로의 증가는 EHP (electron hole pairs)의 생성 확률을 증가시켜 태양전지의 단락전류를 증가시킨다. J. A. Anna 등에 의하면 식각된 표면요철 형태는 분화구모양이 가장 적합하다고 보고하였다.^{16,17)}

본 연구에서는 rf 마그네트론 스퍼터링으로 AZO 투명전도막을 제조하였다. 제조된 AZO 투명전도막은 입자의 크기, 결정성, 입계구조등과 같은 미세구조에 의해 그 물리적 성질이 크게 좌우되는데, 기판온도, 증착압력, 스퍼터 파워 등에 의해 조절이 가능하다. 기판온도(210°C~310°C), 증착압력(0.5~10 mTorr)을 변화시켜 전기적, 구조적 특성과 증착 후 1% HCl에 습식 식각 하여 표면 거칠기에 따라서 광학적 특성을 연구하였다. 또한, 식각 전후의 AZO 투명전도막으로 제조한 $\mu\text{c-Si:H}$ 태양전지의 동작특성을 비교하였다.

2. 실험 방법

rf 마그네트론 스퍼터링을 이용하여 유리기판(2×2 cm coming glass 1737) 위에 AZO 투명전도막을 증착하였다. 유리기판은 표면의 불순물을 제거하기 위해 초음파 세척(20분), 아세톤, 메탄올을 가열하여 세척한 후, 마지막막으로 증류수를 이용하여 세척하였다. 세척된 유리기판은 중앙챔버(loading/unloading chamber)를 거쳐 증착실로

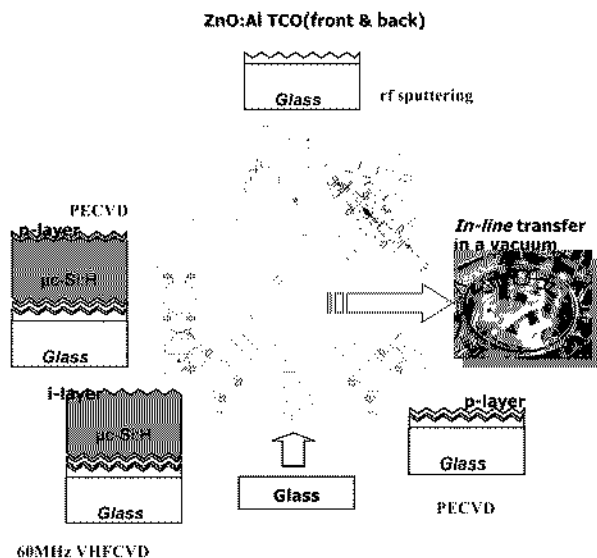


Fig. 1. Schematic diagram of multi-chamber deposition system for AZO deposition and $\mu\text{c-Si:H}$ thin film solar cell.

이동시킨 후 기판온도와 증착압력을 변화시켜서 각각 증착 하였다. 증착변수에서 Al_2O_3 (2.5 wt%) 도핑된 4인치 디스크 모양의 ZnO(99.99%) 타겟을 이용하여 AZO 투명전도막을 증착하였다. 온도와 압력변화에 따라 제조된 투명전도막의 표면을 식각하기 위해 증류수(99%)로 희석된 HCl(1%)을 이용하였다. 그리고 $\mu\text{c-Si:H}$ 태양전지의 제조에는 Fig. 1의 다기능 박막증착 시스템(multi-chamber thin-film deposition system)을 이용하여 p층 $\mu\text{c-Si:H}$, i층 $\mu\text{c-Si:H}$ (광 흡수층), n층 a-Si:H(또는 $\mu\text{c-Si:H}$)을 순차적으로 적층한 후 AZO/Ag 또는 Al을 후면 전극으로 사용하였다. 증착된 투명전도막은 SEM(scanning electron microscopy)을 이용하여 요철 형태 그리고 AFM(atomic force microscopy)으로 표면 거칠기를 조사 하였다. Hall 측정법으로 전기적 특성을 조사하였고, UV-PC로 광학적 특성을 분석하였다. 또한 결정 방향성 조사를 위해 XRD (X-ray diffractometer)를 이용하였다. 여러 조건에서 식각된 AZO 투명전도막 위에 제조된 태양전지는 solar simulator와 spectral response 장치를 이용하여 태양전지의 면적을 0.36 cm^2 로 유지하여 I-V 특성곡선 및 분광 응답특성을 각각 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 식각 후 AZO 투명전도막 특성

Fig. 2는 기판온도 240°C에서 0.5~10 mTorr의 압력 범위에서 제조한 AZO 투명전도막의 식각 후 표면요철 변화를 SEM으로 관찰한 것이다. 순수한 아르곤(Ar) 분위기에서 증착한 AZO 막은 대부분 평평한 표면(root mean square(rms) < 7.0 nm)을 가지는데, 증착 후 투명전도막은 HCl(1%)에서 45초간 습식으로 식각하였다. 증착 압력에 따라 AZO 투명전도막의 표면요철이 달라지는 것을 확인할 수가 있었다. Fig. 2 (a) 0.5 mTorr(rms=74 nm)의 경우와 (b) 1 mTorr (rms=91 nm)의 경우에서 보듯이 낮은 압력에서 증착한 막을 식각한 경우 고르게 분포된 커다란 분화구(lunar landscape-like)의 표면 요철형태를 얻을 수 있었다. 분화구모양의 표면은 매우 우수한 광학적 특성을 보였으며 이러한 빛의 산란에 의해 증가된 광학적 경로는 태양전지의 효율을 개선 할 수 있는 것으로 보고 되어있다.¹⁸⁾

Fig. 3은 증착압력을 1 mTorr로 유지하고, 기판온도를 변화시켜 제조한 막의 식각 후 표면요철 변화를 SEM으로 관찰한 것이다. Fig. 3 (a) 210°C와 (b) 240°C에서와 같이 낮은 온도에서 증착한 표면에서도 분화구 모양의 표면요철 형태를 볼 수 있다. 한편 240°C 이상의 온도에서는 뾰족한 결정형태(sharp crystallites)의 표면요철을 볼 수 있다. 낮은 압력과 온도에서 치밀하게 성장된 막은 결정성이 높아 낮은 식각률(etching rate)을 나타내며, 커다

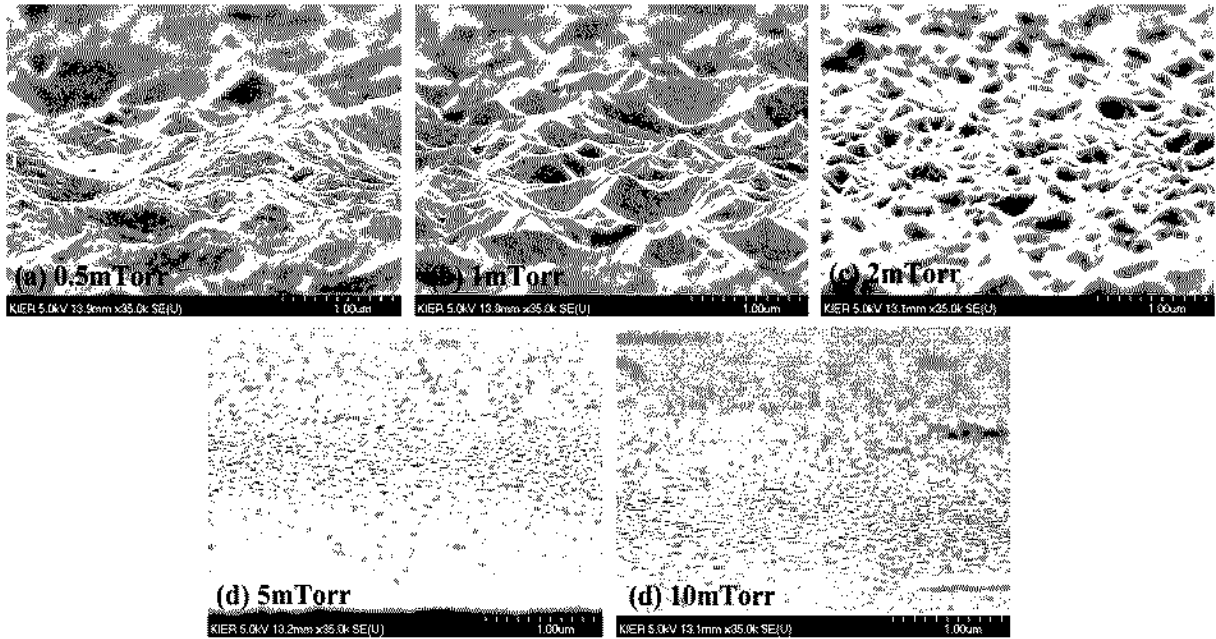


Fig. 2. SEM micrographs of textured AZO films prepared at various working pressures.

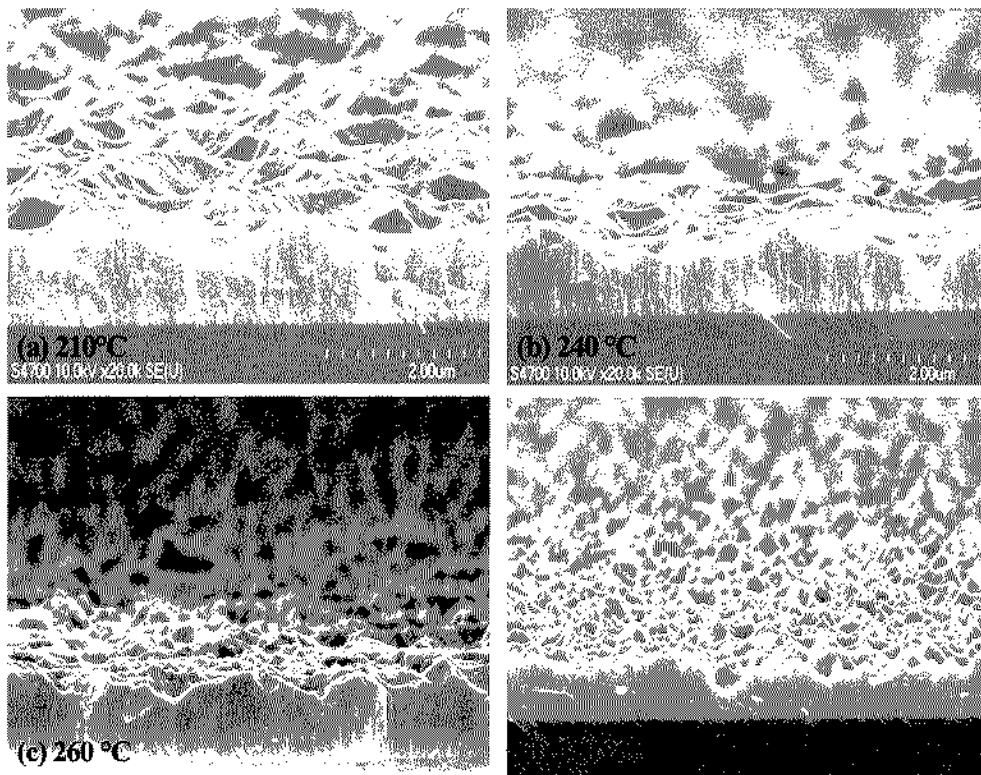


Fig. 3. SEM micrographs of textured AZO films prepared at various substrate temperatures.

란 분화구 모양의 표면요철 형태를 보였다. 식각 후 AZO 막의 특성은 식각 전 AZO 막의 증착조건에 의해 달라지는데, O. Kluth 등은 "Thornton Model"을 통해 증착조건에 따른 표면요철 형태를 설명하였다.¹⁹⁾

3.2 압력변화에 따른 AZO 투명전도막 특성

rf 마그네트론 스퍼터링으로 제조한 투명전도막에서 막 질을 결정하는 가장 중요한 실험변수는 증착압력, 기판 온도 및 rf 파워이다. 이러한 변수 중 압력에 따른 AZO

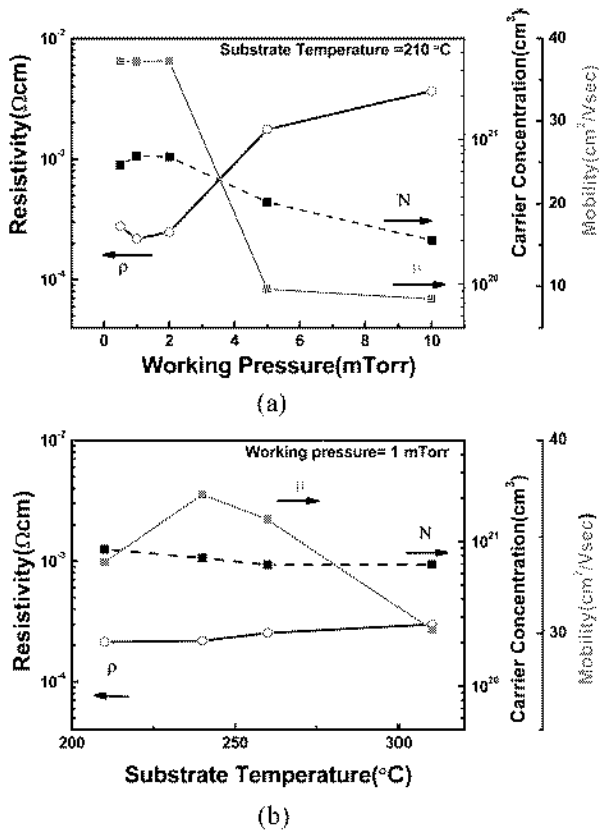


Fig. 4. Specific resistivity ρ , mobility μ and carrier concentration N of AZO films (a) as a function of working pressure and (b) as a function of substrate temperature.

막의 특성을 조사하기 위해서 Ar 유량, rf 파워 및 기판온도를 고정하고 증착하였다. Fig. 4(a)에 나타낸 바와 같이 증착압력 0.5 mTorr에서 2 mTorr까지는 거의 변화가 없지만 매우 낮은 비저항을 보인다. 증착압력이 2 mTorr에서 10 mTorr로 증가함에 따라 비저항은 증가하고 캐리어 농도와 이동도는 감소한다. 원자층모놀에 따르면 낮은 증착압력에서 제조된 AZO 투명전도막의 경우, 고 에너지를 가지는 스퍼터된 입자들이 기판에 수직으로 입사되며 증착되기 때문에 치밀한 박막이 얻어진다. 치밀해진 막은 결합이 적어지므로 격자 내 캐리어의 평균자유행로가 증가하게 되고, 따라서 캐리어 이동도와 전도도가 증가하게 된다. 즉, 낮은 증착압력에서 증착된 박막의 전도도 증가는 낮은 비저항과 캐리어 이동도 증가에 의한 것으로 볼 수 있다. 이러한 전도도의 증가는 태양전지로 제조했을 경우 단락전류(short circuit current : J_{sc})의 증가로 이어진다.

Fig. 5(a)는 증착압력 변화 조건에서 식각 후 AZO 투명전도막의 전체투과도(total transmittance)와 산란투과도(diffuse transmittance)의 변화를 나타낸 것이다. 가시광 및 적외선 영역에서의 전체투과도($\geq 80\%$)와 산란투과도

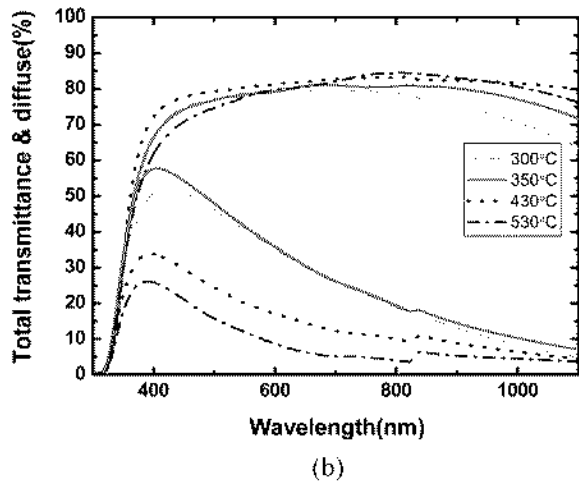
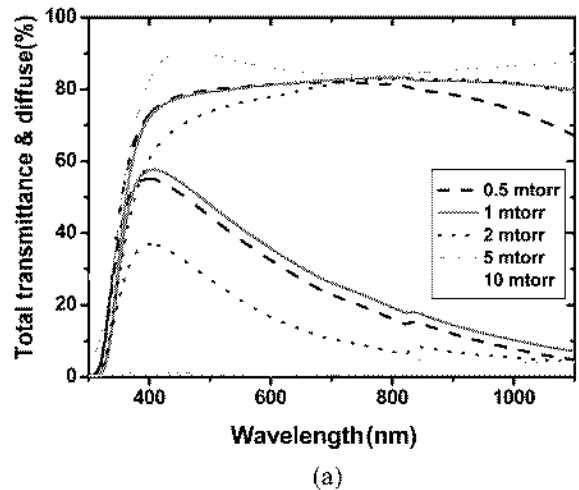


Fig. 5. Optical transmittance spectral of textured AZO films formed (a) at various working pressures and (b) substrate temperatures.

는 1 mTorr에서 증착한 막의 경우가 가장 높다. 0.5 mTorr에서는 적외선(>800 nm) 영역에서의 투과도가 감소하는 것을 볼 수 있다. 산란투과도는 1 mTorr의 경우와 유사한데, 이는 Fig. 2에 나타낸 분화구 모양의 표면요철의 유사성 때문으로 해석된다. 2 mTorr에서는 0.5 및 1 mTorr와는 달리 가시광영역(<800 nm)에서 낮은 투과도를 보였다. 그리고 적외선 영역에서는 1 mTorr와 같은 투과도를 보였는데, 이 역시 Fig. 2(c)의 표면요철 형태에 기인한 것으로 보인다. 가시광선 영역에서의 낮은 투과율은 성장된 막이 치밀하지 못해 격자내의 결합에 의한 산란과 계면에서의 반사가 증가하였기 때문이다.

Fig. 6(a)는 압력의 변화에 따라 제조한 막의 XRD 회절분석 결과를 나타낸 것이다. 0.5 mTorr에서 10 mTorr까지 모든 범위에서 c-축 우선 배향성을 보였다. 이것은 AZO 타겟 자체가 이미 c-축 배향성을 가져 스퍼터된 막의 결정상태가 타겟의 결정구조에 큰 영향을 받은 것을 의미한다.

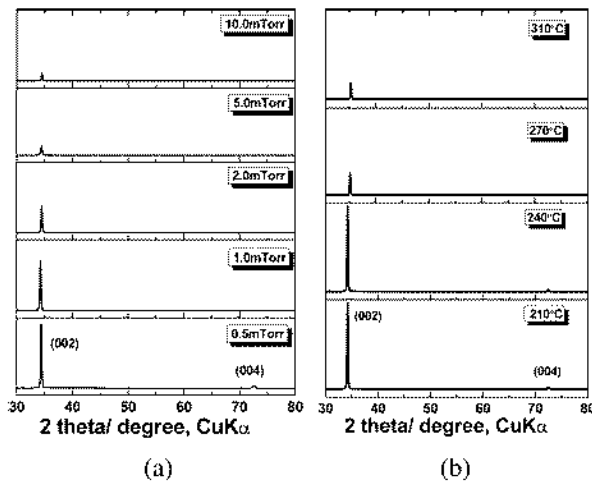


Fig. 6. X-ray diffraction spectra of smooth AZO films formed (a) at different working pressures(fixed substrate temperature 240°C) and (b) substrate temperatures.

압력이 높을수록 (002) 피크의 강도가 감소하는 것을 볼 수 있는데, 이는 박막 증착시 스퍼터링 효율이 감소하여 기판에 도달하는 입자의 양이 감소하고, 또한 Al 이 기판에 도달한 ZnO 입자들의 확산 및 이동을 방해하여 결정 성장을 억제시키기 때문이다. 이를 좀더 정밀하게 측정하기 위해 Scherrer formula 식을 사용하여 AZO 막의 X-ray peak 폭으로부터 미 결정립의 c축 방향 결정립의 크기를 계산하였다.^{20,21)}

$$D_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (1)$$

여기서 D_{hkl} 은 (hkl) 면에 수직방향인 미소 결정의 크기(Å), K는 상수로서 β 에 반가폭 $\beta_{1/2}$ 를 사용하여 0.9, λ 는 X-ray의 파장, θ 는 회절각(°), β 는 회절선폭을 나타낸다.

증착압력이 0.5 mTorr에서 2 mTorr 까지 반가폭(full width half maximum)은 0.24°, 0.21°, 0.24°이고 결정립 크기는 346 Å, 397 Å, 342 Å이다. 결정립 크기가 증가하면서 평균자유행로가 길어져 전자이동도는 증가하게 되고, 따라서 전기적 특성이 개선된다. 이는 Fig 4(a)에서도 확인할 수 있다.

압력변화에 따라서 특성을 비교한 결과 1 mTorr의 비교적 낮은 압력에서 비저항은 $< 2.18 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$, 투과도는 $\geq 80\%$ 의 가장 좋은 특성을 보여 태양전지를 제조하기 위한 최적의 증착 조건임을 확인할 수 있다.

3.3 기판온도에 따른 AZO 투명전도막 특성

Fig. 4(b)는 최적의 증착압력 조건인 1 mTorr에서 기판온도(210-310°C)에 따른 AZO 투명전도막의 전기적 특성을 나타낸 것이다. 기판온도에 따라 전자농도와 비저

항의 변화는 크지 않았으나 240°C의 경우가 이동도가 가장 높은 것을 확인할 수 있다. 이는 입자의 확산이 용이해져 치밀한 박막이 성장되었다는 것을 의미한다. 결과적으로 1 mTorr의 압력과 240°C의 기판온도가 AZO 투명전도막 제조의 최적 조건으로 도출되었다.

Fig. 5(b)는 기판온도 변화 조건에서 얻은 막의 식각 후 전해투과도와 산란투과도 변화를 나타낸 것인데, 210, 240°C의 낮은 온도에서 산란 투과도가 높다. 높은 온도에서는 성장된 막이 치밀하지 못해 결정립이 작고 식각율이 높아 산란투과도가 감소한 것으로 보인다.

Fig. 6(b)는 기판온도 변화조건에서 AZO 박막의 XRD 회절 결과를 나타낸 것이다. 박막의 두께는 1 μm 로 일정하게 유지하였다. 210°C와 240°C에서 c-축 방향의 우선배향성을 확인할 수 있다. 이는 기판온도 240°C 이하에서 기판 표면에 도달하는 원자들이 높은 표면이동도를 가지게 되어 결과적으로 기판 표면에 평행하도록 (002) 면으로 치밀 충전하여 원자들이 기판위에서 에너지 측면에서 안정한 위치를 갖기 때문이다.²²⁾ 반면, 온도가 증가할수록 강도가 감소하는 것은 ZnO가 휘발하면서 치밀도가 감소되는 것으로 판단된다. 한편 방향성의 질적인 면을 나타내는 반가폭은 온도가 증가함에 따라 0.21°, 0.21°, 0.24°, 0.24°로 증가하는 양상을 보였다.

이상의 실험 결과로부터 높은 막 성장률과 함께 우수한 전기, 광학적 특성을 가지는 AZO 박막의 증착조건을 도출할 수 있었다. 습식 식각 후의 막은 빛 산란특성이 우수한 분화구 모양의 표면요철 형태를 보이고, 80% 이상의 투과율을 나타내었다. XRD 분석 결과 210, 240°C의 기판온도에서 결정성이 양호한데, 이는 Fig. 4(b)에 나타 낸 AZO 투명전도막의 전기적 특성과 잘 일치한다.

3.4 태양전지의 적용

실리콘을 소재로 한 박막 태양전지의 효율을 개선하기 위해서는 우선적으로 식각된 AZO 투명전도막이 필요하다. 앞의 결과들로부터 p-i-n구조를 가진 $\mu\text{c-Si:H}$ 태양전지 제조를 위해 다양한 표면요철 형태를 가진 AZO 투명전도막을 제조하였는데, 높은 전류밀도를 얻을 수 있는 최적의 빛 가둠(light trapping) 효과는 1 mTorr의 증착압력과 240°C의 기판온도 조건에서 얻을 수 있었다. Fig 7은 유리를 기판으로 하여 식각된 AZO 투명전도막과 식각되지 않은 AZO 투명전도막 위에 p-i-n구조의 $\mu\text{c-Si:H}$ (i-layer thickness: 1.8 μm) 태양전지를 제조하고, 그 외부양자효율을 측정된 결과이다. 식각 후 AZO 막의 표면요철에 의한 빛 가둠 효과가 증대되어 단락전류밀도가 15.85 mA/cm²에서 23.7 mA/cm²로 증가하고, 결과적으로 변환효율이 4.74%에서 7.31%로 크게 증가한 것을 확인할 수 있다.

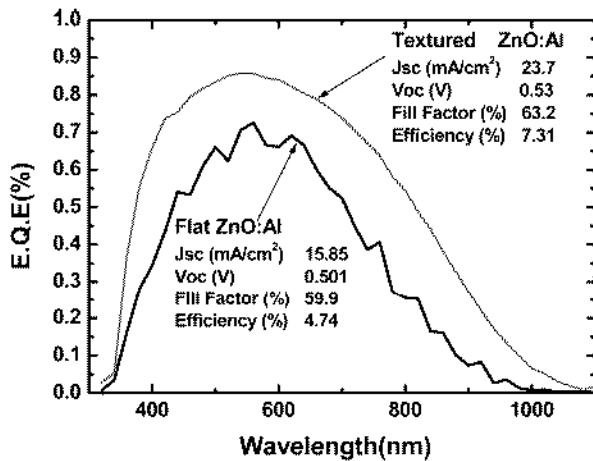


Fig. 7. External Quantum Efficiency of two $\mu\text{c-Si:H}$ p-i-n solar cells (i-layer thickness : $1.9\ \mu\text{m}$) deposited on a smooth and a textured AZO coated glass substrate.

4. 결 론

rf 마그네트론 스퍼터링 방법으로 실리콘 박막 태양전지의 투명전도막으로 사용되는 AZO 박막을 제조하였다. 증착 후 표면이 평탄한 AZO 막의 광 산란 특성을 향상시키기 위해 1% HCl 용액에서 습식 식각하여 표면을 거칠게 하였다. AZO 막의 증착 변수를 변화시켜 1 mTorr의 압력, 240°C 의 기판온도에서 가장 낮은 비저항($2.1 \times 10^{-4}\ \Omega\text{cm}$)과 높은 투과도($\geq 8\%$) 및 균일하게 분포된 분화구 모양의 표면 요철(rms=91 nm) 구조를 얻을 수 있었다. 식각 전후의 AZO 막을 이용하여 제조한 $\mu\text{c-Si:H}$ 태양전지의 특성을 비교한 결과 단락전류밀도의 대폭 증가와 함께 변환효율이 식각 후 약 50% 이상 개선된 것을 확인할 수 있었다.

참 고 문 헌

1. K. L. Chopra, S. Major and D. K. Pandya, *Thin Solid Films*, **102**, 1 (1983).
2. C. M. Lampert, *Energy research* **7**, 359 (1983).
3. J. C. Manificier, L. Szepessy, J. F. Bresse, M. Perotin and R. Stuck, *Mater. Res. Bull.*, **14**, 109 (1979).
4. A. Yamada, Wilson W. Wenas and M. Yoshino, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **30**, L1152 (1991).
5. K. T. R. Reddy, H. Gopaldaswamy, P. J. Reddy and R. W. Miles, *J. Cryst. Growth*, **210**, 516 (2000).
6. Y. R. Ryu, S. Zhu, D. C. Look, J. M. Wrobel, H. M. Jeong and H. W. White, *J. Cryst. Growth*, **216**, 330 (2000).
7. M. Chem, Z. L. Pei, C. Sun, J. Gong, R. F. Hung and L. S. Wen, *Mater. Sci. Eng., B, Solid state mater. Adv. Technol.*, **85**, 212 (2001).
8. I. Stambolova, K. Konstantinov, S. Vassilev and P. Peshev, Ts. Tsacheva, *Mater. Chem. Phys.*, **63**, 104 (2000).
9. M. A. Martinez, J. Herero and M. T. Gutierrez, *Sol. Energy Mater. Sol. cells*, **45**, 75 (1997).
10. J. S. Song, I. J. Park and K. H. Yoon, W. Y. Cho, *J. Korean Phys. Soc.*, **29**, 219 (1996).
11. M. Yoshino, Wilson W. Wenas, A. Yamada, M. Konagai and K. Takahasi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32**, 726 (1993).
12. L. J. Meng and M. P. Dos santos, *Thin Solid films*, **250**, 26 (1994).
13. D. E. Brodie, R. Singh, J. Morgan, J. D. Leslie, C. J. More, and E. E. Dixon, Proc. 12th IEEE Photovoltaic Specialists Conf., 1980, New York, p. 468.
14. O. Kluth, B. Rech, L. Houben, S. Wieder, G. Schöpe, C. Beneking, H. Wagner, A. Löffl and H. W. Schock, *Thin Solid films*, **351**, 247 (1999).
15. J. Müller, O. Kluth, S. Wieder, H. Siekmann, G. Schpe, W. Reetz, O. Vetterl, D. Lundszen, A. Lambert, F. Finger, B. Rech and H. Wagner, *Sol. Energy Mater. Sol. Cell*, **66**, 275 (2001).
16. J. A. Anna, Selven, K. Keppner and A. Shan, *Mater. Res. Soc. Smp. Proc.*, **426**, 497 (1997).
17. A. Löffl, S. Wieder, B. Rech, O. Kluth, C. Beneking and H. Wagner, Proc. 14th Eur. PV Sol. Energy Conf., Barcelona, 2089, (1997).
18. K. Ellmer, R. Cebulla and R. Wendt, *Thin Solid Films*, **317**, 413 (1998).
19. O. Kluth, G. Schöpe, J. Hupkes, C. Agashe, J. Müller and B. Rech, *Thin Solid Films*, **442**, 80 (2003).
20. B.S. Yu, E.S. Kim, S.W. Yoo and J.H. Lee, *J. Kor. Ceram. Soc.*, **32**, 799 (1996).
21. B. Cullity, "Elements of X-ray Diffraction", Addison-Wesley, London, 99 (1959).
22. Choi, J. H and Cho, N, H., *Korean J. Cryst.*, **10**(2), 136 (1999).