

태양전지용 ZnO:Al 투명전도막의 제작

탁성주 · 강민구 · 김동환[†]
고려대학교 신소재공학부

Fabrication of Transparent and Conductive Al-doped ZnO Films for Solar Cells

Sung Ju Tark, Min gu Kang and Donghwan Kim[†]

Department of Materials Science and Engineering, Korea University, Seoul 136-701, Korea

(2006년 5월 2일 접수, 2006년 7월 13일 최종수정문 접수)

Abstract Al-doped zinc oxide (ZnO:Al) films for transparent electrodes in thin film solar cells were deposited on glass substrates at a low temperature of 200°C by rf magnetron sputtering. The transmittance of the ZnO:Al films in the visible range was 87%. The lowest resistivity of the ZnO:Al films was about $5.8 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ at the Al content of 2.5 wt%. After deposition, the surface of ZnO:Al films were etched in dilute HCl (0.5%) for the investigation of the change in the electrical properties and the surface morphology due to etching.

Key words Al-doped ZnO, rf magnetron sputter, TCO, surface textured.

1. 서 론

투명전극 재료는 가시광 투과율이 높고, 전기 저항이 작으며, 화학적으로 안정되어 있어야 한다. 또한 태양전지용 투명전도막의 경우 입사된 태양광의 다중 산란에 의한 반사 손실을 줄이기 위하여 요철구조의 표면형상을 가지고 있어야 한다.¹⁾ 일반적으로 인듐 산화물 ($\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$, indium-tin oxide, ITO)과 주석 산화물 ($\text{SnO}_2:\text{F}$, fluorine-doped tin oxide, FTO) 이 태양전지, 디스플레이소자, 광소자, 가스센서^{2,3)} 등으로 널리 사용되고 있다. 이들 재료는 비저항이 $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 이하이며, 광투과도도 가시광선 영역에서 80% 이상으로 전기·광학적 특성이 우수한 장점이 있다.⁴⁾ 그러나 소자 제작시 수소 플라즈마에 노출되면 표면의 In이나 Sn이 금속으로 환원됨으로써 전기·광학적 특성이 현저히 저하된다.⁵⁾ 또한 ITO의 경우는 인듐이 고가의 원소이므로 때문에 생산 단가가 높으며, FTO는 p-i-n 구조의 비정질 실리콘 태양전지 제조 시 고온에서 Sn이 p 층으로 확산 주입되어 개방전압을 저하시키는 단점이 있다.⁶⁾ 이에 반하여 ZnO 박막은 저가이며, 저온증착이 가능하고, 환원성 분위기에서 화학적 안정성이 우수하며, 고온에서의 열적 안정성 및 특성이 없는 원소로 구성되어 있기 때문에 새로운 투명전극재료로써 활발히 연구되고 있다.⁷⁻⁹⁾

본 연구에서는 rf 마그네트론 스퍼터링 법으로 Al이

2.5 wt% 첨가된 ZnO:Al 박막을 증착하고, rf 세기, $\text{O}_2/[\text{Ar}+\text{O}_2]$ 가스유량비 등의 증착 변수에 따른 구조, 전기 및 광학적 변화와 비저항 및 광투과도 등을 분석하여 태양전지용 투명전극으로서의 적합성을 조사하였다.

2. 실험 방법

알루미늄으로 도핑된 ZnO 박막 (ZnO:Al, Al-doped zinc oxide, AZO)을 Coming 2947 유리 기판 위에 RF 마그네트론 스퍼터링법으로 증착하였다. 반응가스로는 순도 4N의 산소와 5N의 아르곤 가스를 사용하였다. 증착 전 기판의 유기물을 제거하기 위해 트리클로로에틸렌(trichloroethylene), 아세톤, 메탄올에 각각 3분씩 초음파 세척기를 이용하여 세척하였으며, 초정정수(deionized water; DI)로 10회 세척하였다. AZO 박막 증착에는 Al이 2.5 wt% 첨가된 ZnO:Al (97.5:2.5 wt%, 99.99% purity; korea, SMC Inc) 타겟을 사용하였다.¹⁰⁾ 증착압력 3×10^{-3} torr에서 불순물을 제거하기 위해 10분간 pre-sputtering을 하였다. 박막 증착은 유리 기판 위에 가장 안정적으로 AZO 박막이 형성되는 조건을 찾기 위해 rf 세기는 100~250 W로, $\text{O}_2/[\text{Ar}+\text{O}_2]$ 가스유량비는 0~0.2로 변화시키며 제작하였다. 본 실험에서 사용한 증착 조건을 Table 1에 나타내었다. AZO 박막 증착후 태양전지용으로 사용하기 위해 묽은 HCl 용액(0.5%)에 박막표면을 습식 식각하여 전기 및 광학적 특성변화를 분석하였다.

박막의 결정성과 우선 배향성의 정도를 분석하기 위해

[†]E-Mail : solar@korea.ac.kr

Table 1. Sputtering conditions for AZO films.

Target	AZO (97.5:2.5 wt%)
Substrate temperature	200°C
Sputtering pressure	3 mtorr
O ₂ gas ratio (O ₂ /(Ar+O ₂))	0~0.2
rf power	100~250 W

서 X-선 분석(x-ray diffractometer: Rigaku, model No. D/Max-2A)를 이용하여 2θ 가 25~70° 범위에서 측정하였고, 박막의 두께와 미세구조 및 표면 관찰을 위해 전계 방출형 주사전자현미경(field emission scanning electron microscopy, FE-SEM, HITACHI, S-4100) 분석을 시행하였다. 또한 원자현미경(atomic force microscopy, AFM, Park Scientific Instruments, auto probe CP)을 통해 표면관찰 및 RMS 표면거칠기를 측정하였다. 증착 조건에 따른 조성분포를 관찰하기 위하여 RBS(Rutherford back-scattering spectroscopy) 및 AES(Auger electron spectroscopy) 분석을 시행하였고, 박막의 전기적 상수를 계산하기 위해서 Hall 측정 장치와 4-point probe 방법을 이용하였다. 광투과도는 UV visible spectrophotometer (Japan, Shimadzu Co.)를 사용하여 250~1000 nm 범위에서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1(a)는 3 mtorr의 증착 압력과 O₂/[Ar+O₂] 가스유량비가 0.05일때 기판온도 200°C 에서 rf 세기에 따른 350~800 nm 파장영역에서 AZO 박막의 광투과도를 보여준다. 도핑하지 않은 ZnO의 광투과도는 가시영역에서 90% 정도를 나타내는 반면 AZO 박막의 경우는 인가되는 rf 세기에 관계없이 85~88% 정도의 값을 보이고 있

다. 도핑하지 않은 ZnO 박막에 비하여 AZO 박막의 광투과도 특성이 떨어지는 이유는 Al이 첨가 됨으로 인해서 막 표면에서의 산란과 반사가 증가되기 때문인 것으로 생각되며, O₂/[Ar+O₂] 가스유량비의 산소량을 증가시켰을 때도 광투과도 특성이 개선 되긴 하였지만 주목 할 만한 큰 차이는 얻지 못했다. ZnO 박막의 광투과도 특성은 박막의 두께와 밀접한 관계가 있는 것으로 알려져 있으며, 박막의 두께가 증가함에 따라 광흡수량이 증가하고 또한 막표면에서의 산란과 반사에 그 원인이 있다고 생각된다.¹¹⁾

Fig. 1(b)는 위의 광투과도 결과를 AZO 박막에 대한 광흡수 계수의 측정결과를 보여주고 있다. 진성 ZnO 박막의 광학적 밴드갭이 3.37 eV인데 비해 AZO 박막의 경우는 증착 조건에 따라 3.23~3.36 eV로 줄어드는 경향을 보였다. rf 세기가 증가 할수록 광학적 밴드갭이 감소하는 이유는 증착률 증가에 따른 Al 원자의 Zn 원자의 치환이 적게 이루어 지고 결과적으로 전하 운반자인 전자 단위부피당 수가 감소하기 때문이다.¹²⁾

Fig. 2는 기판온도 200°C, 증착압력 3 mtorr 및 rf 세기 200 W에서 O₂/[Ar+O₂] 가스유량비에 따른 AZO 박막에 대한 XRD 분석 결과를 보여주고 있다. AZO 박막은 증착 조건별로 (002)면으로 배향된 육방정 구조를 보였으며, (100), (002) 방향의 피크가 관찰되었다.¹³⁾ 또한 반응가스로 Ar 만을 사용한 시편보다 소량의 O₂ 가스가 함유된 시편이 더 강한 c축 배향성을 가졌으나 산소 양이 증가 할수록 ZnO 박막의 (002)면의 우선 배향성이 저하되는 경향을 보였으며, 박막의 성장 속도도 감소하였다. 이는 O₂가 Ar 보다 스퍼터링을 시키는 비율이 작기 때문에 산소량이 증가함에 따라 박막의 성장속도가 감소한다고 볼 수 있다.^{14,15)} Scherrer 식¹⁶⁾을 이용하여 반가폭을 계산한 결과 실험 결과 O₂/[Ar+O₂] 가스유량비가

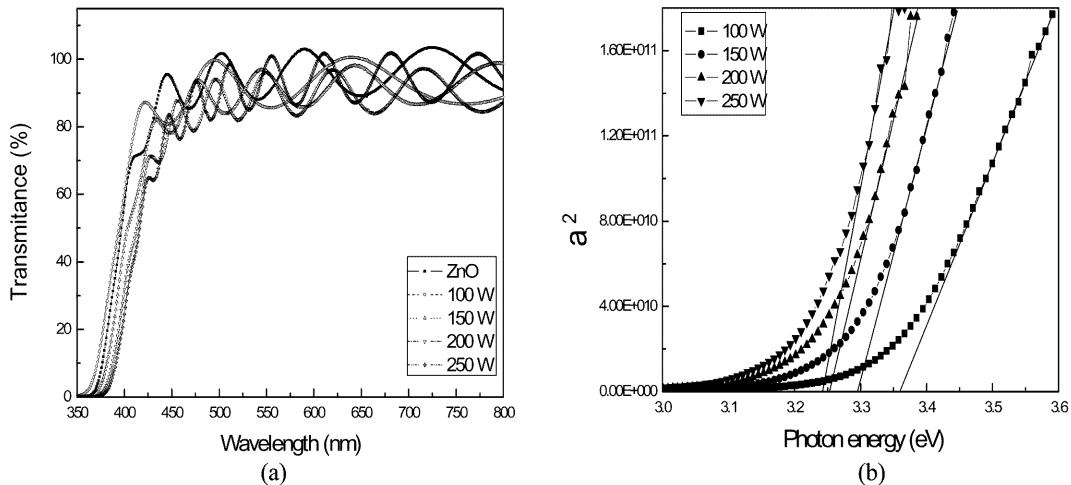


Fig. 1. (a) Optical transmission spectra and (b) square of the absorption coefficient as a function of photon energy for the AZO films deposited with various rf powers.

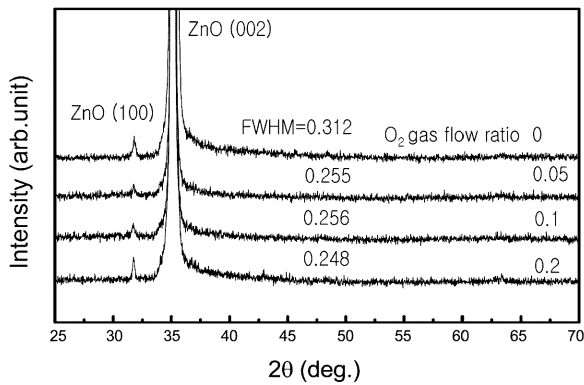


Fig. 2. XRD diffraction patterns of AZO thin films with variations of $O_2/[Ar+O_2]$ gas ratios at the rf power of 200 W.

0.2일때 0.248였으며, $O_2/[Ar+O_2]$ 가스유량비가 증가할수록 결정립의 크기가 증가하는 경향을 관찰할 수 있었고, 약 30~45 nm 범위에서 분포되었다. 이 결과 반응 가스에 적당한 O_2 가스의 첨가가 박막의 결정성 향상에 도움을 주었으며, 전기광학적 특성에도 영향을 끼쳤다.

Fig. 3은 rf 세기 200 W, 증착압력 3 mtorr, 기판온도 200°C 에서 $O_2/[Ar+O_2]$ 가스유량비 따른 AZO 박막의 비저항 및 전하 운반자 농도, 그리고 Hall 이동도 값을 나타낸 것이다. 반응가스로 Ar만을 사용하여 제작한 박막의 경우 $6.53 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 의 비저항 값을 나타내고 있으며, $O_2/[Ar+O_2]$ 유량비를 0.05로 했을 경우 $5.86 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 의 가장 낮은 비저항 값을 나타내었다. $O_2/[Ar+O_2]$ 유량비가 증가 할수록 전하운반자 농도가 감소하는 이유는 증착시 큰 에너지를 가지고 충돌하는 산소입자들이 입거나 표면 등으로 쉽게 흡착되어 박막에는 증착과 냉각시에 형성되는 압축 응력이 잔류하고, 이러한 압축응력을 고려하면 큰에너지를 갖는 입자의 충돌이 격자의 왜곡등을 유발하여 전기 이동도를 감소시키는 원인이 되며, 또

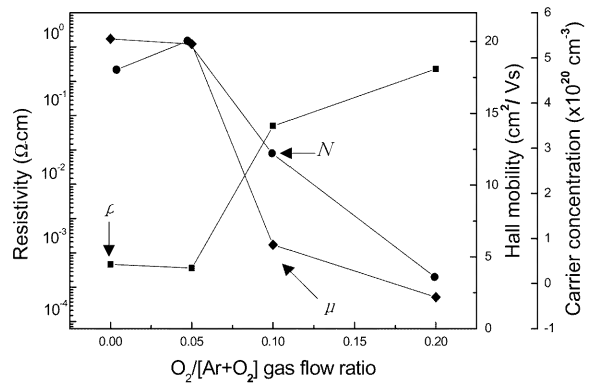


Fig. 3. $O_2/[Ar+O_2]$ gas flow ratio dependence of resistivity ρ (■), hall mobility μ (◆), and carrier concentration N (●) of AZO film.

한 박막 증착시 유입된 산소는 박막의 결정립 사이의 경계 표면에 흡착되면서 포텐셜 장벽 높이 (barrier height)의 증가를 초래하게 되고 그 결과 전하 운반자들의 감소는 물론 Hall 이동도의 감소와 더불어 비저항이 증가하게 되는 것이다.¹³⁾ Fig. 2에서 $O_2/[Ar+O_2]$ 유량비를 0.2로 했을 때 결정성이 가장 우수하였으나 유량비 0.05에서 가장 낮은 비저항을 나타내므로 이후 실험에서 $O_2/[Ar+O_2]$ 유량비는 0.05로 고정하였다.

Fig. 4(a)는 rf 세기 200 W, 증착압력 3 mtorr, 기판온도 200°C 에서 $O_2/[Ar+O_2]$ 가스유량비 0.05일때 AZO 박막의 조성 분석을 위해 RBS를 통하여 채널링(channeling)을 수행한 결과이다. 유리기판에 AZO 박막을 증착시켰을 때 기판과 O 원자와의 채널중첩으로 인해 정확한 조성을 분석 할 수 없으므로 탄소기판 위에 AZO 박막을 증착하여 조성분석을 하였다. 반응가스에 O_2 가 첨가되거나 기판온도가 증가할 경우 박막의 산화 반응이 촉진되어 과잉의 Zn 양이 감소하여 박막이 화학양론 비에 가까워 질 것으로 예상되며, 그림에서 알수 있듯이 Zn :Al:O의 조

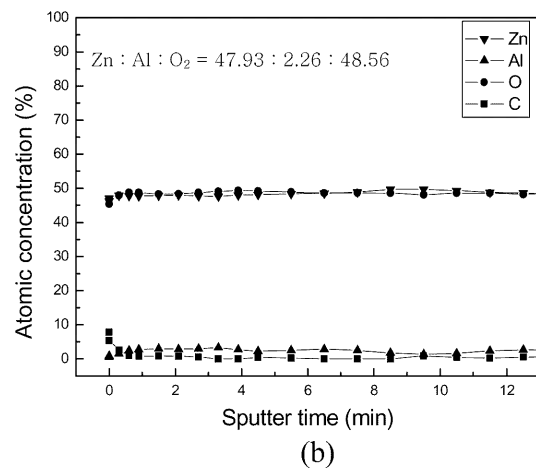
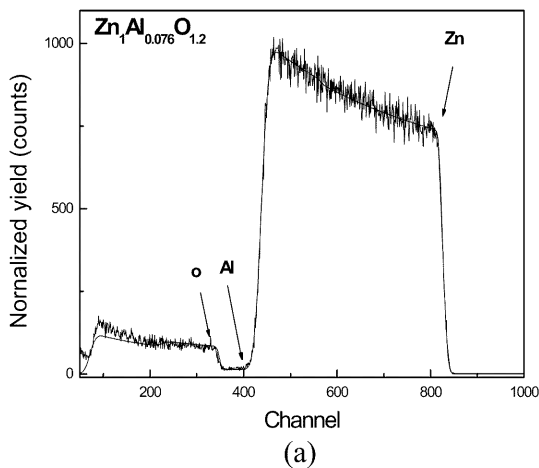


Fig. 4. (a) RBS channeling spectra and (b) AES analysis for AZO film deposited at 200°C , 200 W.

성비는 1:0.076:1.2로서 거의 화학 양론적인 박막으로 제작되었다. 이는 Fig. 4(b)의 AES 분석 결과에서도 확인

할 수 있었다.

Fig. 5(a)~(d)와 Fig. 6(a)~(d)는 각각 rf 세기 200 W,

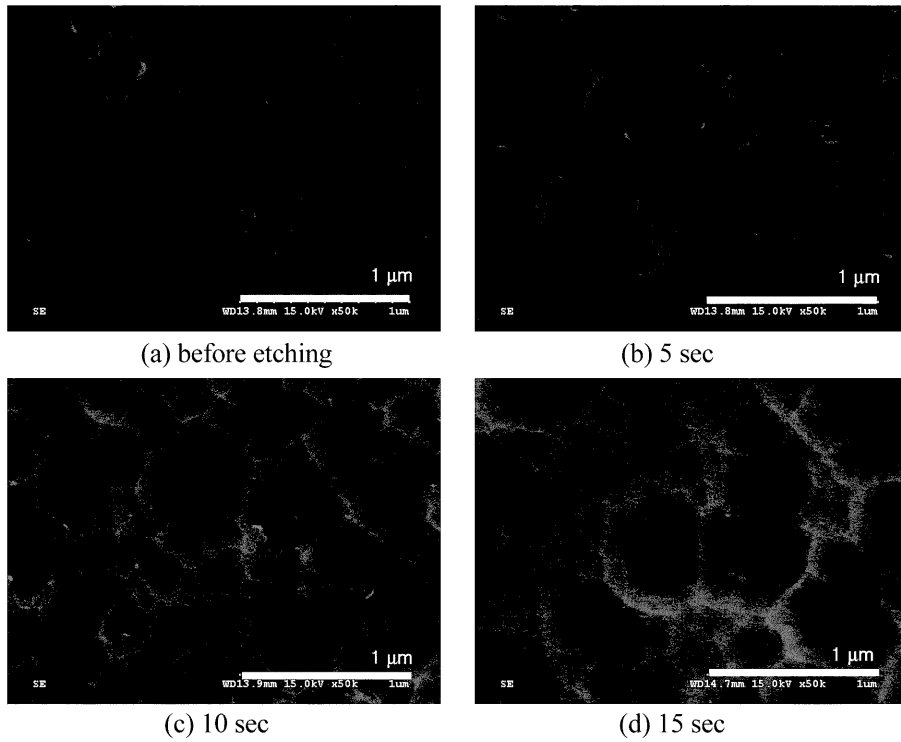


Fig. 5. SEM micrographs of the surface-textured AZO films prepared at various etching times.

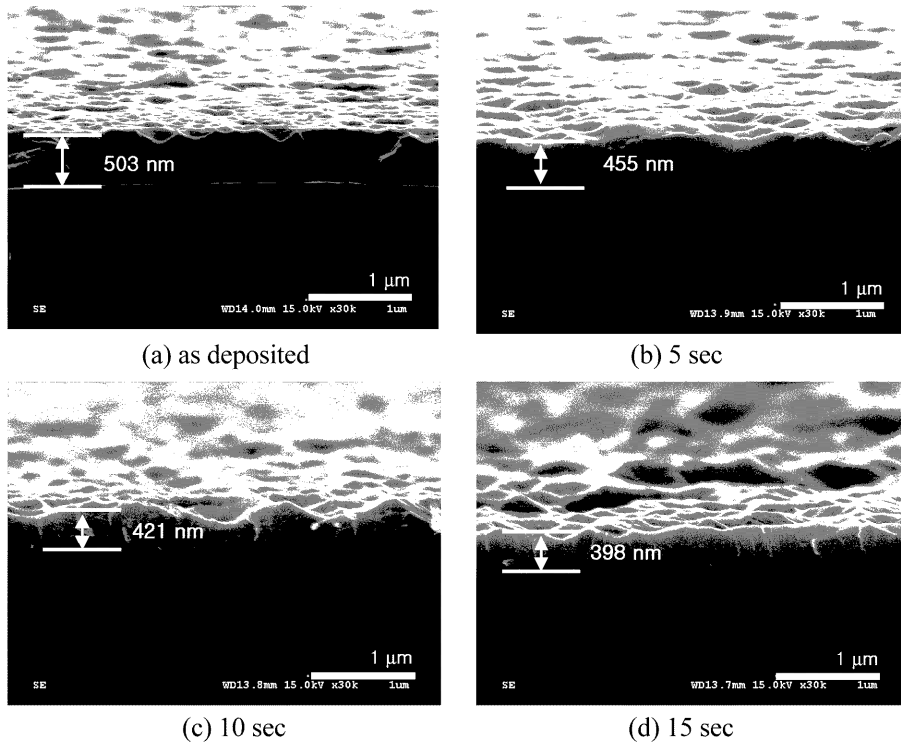


Fig. 6. Cross sectional SEM micrographs of the AZO films prepared at various etching times.

$O_2/(Ar+O_2)$ 가스유량비 0.05, 증착 압력 3 mtorr, 기판온도 $200^\circ C$ 조건에서 AZO 박막 제작 후 태양전지용 표면형상 제어를 위해 묽은 HCl(0.5%)에서 습식식각 전과 식각 시간에 따른 형상을 SEM으로 표면과 단면을 관찰한 것이다. Fig. 5에서 보이는 것처럼 식각 전에는 평탄한 표면을 가졌지만 식각 시간이 늘어남에 따라 표면이 화산구 모양으로 표면요철이 일정하게 커지는 것을 확인 할 수 있었다. 또한 Fig. 6에서 확인 할 수 있듯이 식각 시간이 늘어날수록 박막의 두께 역시 감소함을 알 수 있다. 식각 후에 나타나는 화산구 모양의 표면 형상은 이후 태양전지용 투명전극으로 응용될 때 빛의 산란을 증가시켜 광학적 경로 증가에 따른 에너지변환 효율을 증가시킬 수 있을 것이다.^{17,18)}

Fig. 7은 rf 세기 200 W, $O_2/(Ar+O_2)$ 가스유량비 0.05, 증착 압력 3 mtorr, 기판온도 $200^\circ C$ 조건에서 묽은 HCl(0.5%)을 이용한 식각시간에 따른 비저항과 표면거칠기의 변화를 보여준다. 비저항은 식각전 $5.8 \times 10^{-4} \Omega \cdot cm$ 에서 15초 식각후 $1 \times 10^{-3} \Omega \cdot cm$ 으로 다소 높아 졌으나 이것은 박막 두께의 감소에 따른 것으로 보이며 RMS 표면거칠기는 식각시간의 증가에 따라 선형적으로 증가하였다. 비교적 짧은 식각 시간에 표면 거칠기가 급속하게 증가하는 것은 AZO 박막의 치밀도와 관계되는 것으로 보이며, 낮은 치밀도를 가진 박막은 박막내 결함이 증가하게 되고, 쉽게 식각이 이루어지는 것으로 보인다. 식각 시간이 5초~10초 일 때 RMS 표면거칠기 값은 70~120 nm이며 상용화된 ITO 투명전도막의 효과적인 광포획(light trapping)에 요구되어지는 80~100 nm의 RMS 표면거칠기 값에 근접했다.

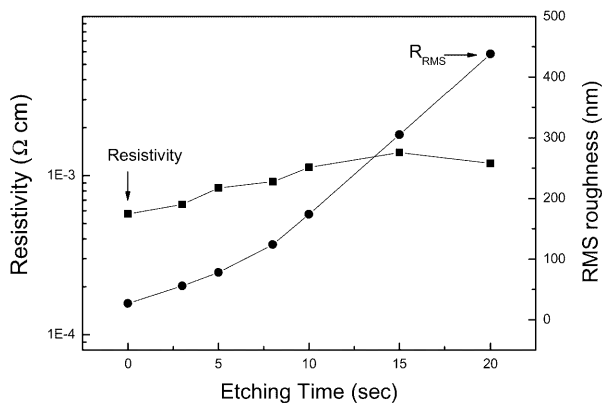


Fig. 7. Change of resistivity and RMS value of AZO films prepared with different etching times.

Fig. 8은 AZO 박막의 식각 시간에 따른 Haze 값을 보여준다. Haze는 광선이 확산되어 불투명한 흐림상이 나타나는 것으로 식각된 AZO 박막의 광산란(light scattering) 특성을 위한 지표를 제공하며, 전체 가시광 영역에서 O

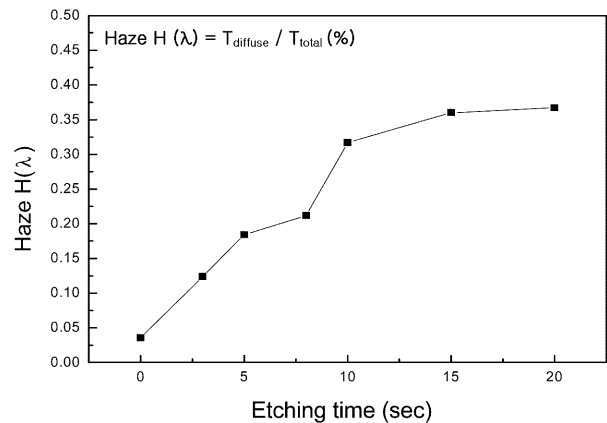


Fig. 8. Change of Haze spectra of AZO films prepared with different etching times.

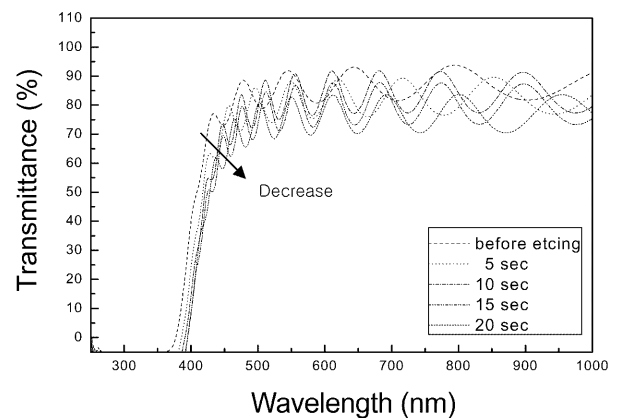


Fig. 9. Optical transmission spectra of the surface-textured AZO films prepared with various etching times.

이상의 값을 가진다. 식각 시간이 증가 할수록 Haze 값은 선형적으로 증가하며 5초간 식각했을 때 17% 정도를 나타내었다. 이는 식각을 통한 표면 요철의 생성이 Haze 값을 증가시키면서 광투과도의 감소를 초래하는 연관성을 나타내며, Fig. 9에서의 식각시간에 따른 광투과도 특성에서도 확인할 수 있다. 식각시간이 증가 할수록 Haze 값이 증가하고 그에 따른 박막 표면에서 산란과 반사가 증가하여 광투과도는 반비례적으로 감소하였다.

4. 결 론

rf 마그네트론 스퍼터링법으로 Corning 2947 glass 기판에 Al이 2.5 wt% 첨가된 ZnO:Al (97.5:2.5 wt%, 99.99% purity) 타겟을 사용하여 AZO 박막을 증착하였다. 이후 rf power, $O_2/(Ar+O_2)$ 가스유량비, 증착 압력 등의 박막 증착 조건에 따른 박막 결정성 변화와 그에 따른 광학적, 전기적 특성의 변화를 살펴보았으며, 태양전지용으로

응용하기 위해 묽은 HCl 용액(0.5%)에 박막표면을 습식 식각하여 특성을 분석하였다. AZO 박막의 투명전극용으로 사용되기 위한 최적의 증착 조건은 rf 세기 200 W, $O_2/(Ar+O_2)$ 가스유량비 0.05, 증착 압력 3 mtorr, 기판온도 $200^\circ C$ 이었으며, 이때 가장 낮은 비저항은 $5.86 \times 10^{-4} \Omega \cdot cm$ 이었으며, 87% 이상의 광투과도를 보였다. 또한 표면 식각을 통하여 태양전지에 응용 가능한 light trapping에 효과적인 표면 모양을 제작 할수 있었다.

감사의 글

본 연구는 산업자원부 신재생에너지 기술개발 사업과 고려대학교 특별연구비에 의해 수행 되었습니다.

참 고 문 헌

1. J. Springer, B. Rech, W. Reetz, J. Muller and M. Vanecek, Sol. Energy Mater. Sol. Cells., **85**, 1 (2005).
2. J. B. Yoo, A. L. Fahrenbruch and R. H. Bube, J. Appl. Phys., **68**, 4694 (1990).
3. Z. C. Jin, J. Hamberg and C. G. Granqvist, J. Appl. Phys., **64**, 5117 (1988).
4. K. L. Chopra, S. Major and D. K. Pandya, Thin Solid Films, **102**, 1 (1983).
5. W. S. Lan, S. J. Fonash, J. Electron Mater., **16**, 141 (1987).
6. R. J. Hong, X. Jiang, V. Sittinger, B. Szyszka, T. H?ing and G. Br?uer, Journal of Vacuum Science & Technology, **20**(3), 900 (2002).
7. A. Yamada, Wilson W. Wenas and M. Yoshino, Jpn. J. Appl. Phys., **30**, L1152 (1991).
8. Mizuhashi M, Goto Y and Adachi K. Jpn J Appl Phys., **27**, 2053 (1988).
9. W. S. Lan and S. J. Fonash, J. Electron. Mater., **16**, 141 (1987).
10. V. Srikant and D. R. Clarke, J. of Appl. physics, **81**(9), 6357 (1997).
11. E. Burstein, Phys. Rev., **93**, 632 (1954).
12. T. S. Moss, Proc. R. Soc. London, Ser., **B67**, 775 (1954).
13. H. Ohta and H. Hosono, Materials Today, **7**, 42 (2004).
14. C. R. Aita, A. J. Purdes, R. J. Lad and P. D. Funkenbusch, J. Appl. Phys., **51**, 5533 (1980).
15. B. S. Tu, E. S. Kim, S. W. Too and J. H. Lee, J. Kor. Ceram. Soc., **32**, 799 (1996).
16. J. O. Barends, D. J. Leary and A. G. Jordan, J. Electrochem. Soc., **7**, 1636 (1980).
17. K. Ellmer, R. Cebulla and R. Wendt, Thin Solid Films, **317**, 413 (1998).
18. O. Kluth, B. Rech, L. Houben, S. Wider and G. Schope, Thin Solid Films, **351**, 247 (1999).
19. J. A. Anna, Selven, K. Keppner and A. Shan, Mater. Res. Soc. Smp. Proc., **426**, 497 (1997).