≪연구논문≫ 한국진공학회지 제22권 1호, 2013년 1월, pp.13~19
http://dx.doi.org/10.5757/JKVS.2013.22.1.13

Al-Ti계 산화물 박막의 조성에 따른 선택적 투과 특성

방기수[a] · 정소운[a] · 임정욱[b] · 이승윤[a]*

[a]한밭대학교 응용소재공학과, 대전 305-719
[b]한국전자통신연구원 융합부품소재연구부문, 대전 305-700

(2012년 10월 31일 받음, 2012년 12월 6일 수정, 2012년 12월 6일 확정)

건물기능과 디자인을 개선하는 건물일체형 태양전지의 발전 가능성이 높게 평가되고 있다. 현재는 투명 염료감응형 태양전지가 유력한 건물일체형 태양전지 기술로서 개발되고 있는데 박막 공정 기술에 기초하는 Si계 투명 박막 태양전지가 새로운 대안으로서 조명받고 있다. Si계 투명 박막 태양전지에 선택적 투과막을 적용하면 가시광선은 태양전지를 투과하고 적외선은 광흡수층으로 재반사되기 때문에 변환효율이 향상된다. 본 연구에서는 여러 종류의 박막 증착 기술 중에서 경제성이 높은 스퍼터링 방식을 이용하여 Al-Ti계 산화물 박막을 형성하고 조성에 따른 선택적 투과 특성 변화를 관찰하였다. Al-Ti계 산화물 박막의 투과율 및 반사율은 조성에 따라 크게 변화하였으며 25 nm 두께의 AlTiO 박막에서 선택적 투과 특성이 관찰되었다. 이러한 Al-Ti계 산화물 박막의 광학적 특성을 Si계 박막 태양전지에 응용하면 투명 태양전지 구현 및 변환효율 향상이 가능해지리라 판단된다.

주제어 : 반응성 스퍼터링, 선택적 투과막, AlTiO, 산화 알루미늄, 산화 티타늄

I. 서 론

태양전지의 기본 구조는 전면전극, 후면전극, 그리고 이들 사이에 위치하는 광흡수층으로 구성된다. 여기에 더하여 광흡수층에서 반사되거나 투과되는 빛 에너지의 손실을 줄여 효율을 높이기 위하여 광흡수층 윗면에는 반사방지막을, 아랫면에는 고반사막을 적용한다 [1-3]. Fig. 1과 같이 반사방지막을 광흡수층 윗면에 적용하면 반사에 의해서 흡수되지 못하는 빛을 광흡수층으로 굴절시킴으로써 태양전지의 효율을 높일 수 있고 태양전지의 아랫면에 고반사막 대신 선택적 투과막을 적용하면 가시광선은 투과시키고 적외선은 광흡수층으로 반사시킴으로써 투명도가 확보되고 변환효율이 증가된다. 즉, 투명도에 기여하지 않는 적외선 영역의 빛만을 선택적 투과막을 이용하여 재반사시킴으로써 흡수층에서의 흡수 확률을 높이는 것이다. 이러한 선택적 투과막의 형성법으로는 chemical vapor deposition (CVD), atomic layer deposition (ALD), 스퍼터링을 들 수 있다. CVD의 경우 다양한 형상의 기판에 적용할 수 있고 구성 물질의 농도 조절 및 대량 생산이 가능하지만 반응기체에 대한 부식 및 구성 물질의 부산물 생성 등의 문제 때문에 공정비용이 증가하는 단점이 있다. 또한 ALD의 경우 정밀한 두께 조절성 및 균일한 박막 형성의 장점이 있지만 느린 증착률로 인해 상업적으로 이용하기 어려운 단점을 가지고 있다 [4,5]. 이에 본 연구에서는 선택적 투과막

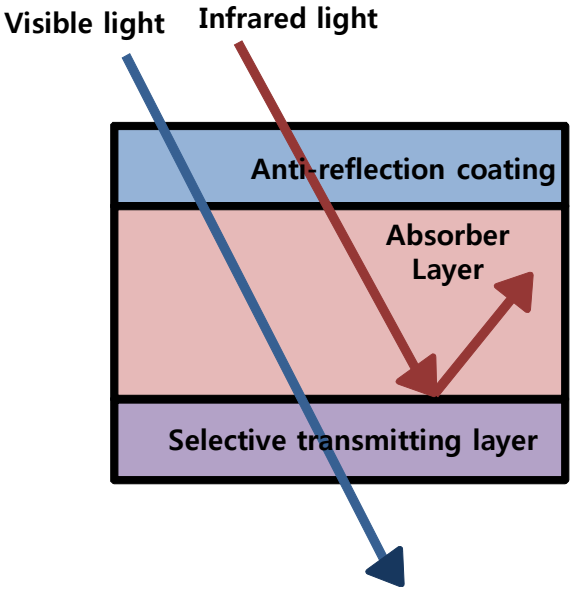

Figure 1. Concept of a selective transmitting layer in a thin film solar cell.

* [전자우편] sy_lee@hanbat.ac.kr

을 형성하는 방법으로 우수한 증착 속도를 나타내며 증착 메커니즘이 비교적 쉽고 경제적인 측면에서 우위에 있는 스퍼터링 방식을 이용하여 Al-Ti계 산화물 선택적 투과막 [6]을 형성하였다. Al 및 Ti를 동시에 포함하는 AlTiO (ATO) 박막의 굴절률은 Al_2O_3 [7] 및 TiO_2 [8] 굴절률의 중간에 해당되는데 그 값은 기판으로 사용되는 실리콘의 굴절률 제곱근과 비슷하기 때문에 ATO 박막을 Si계 투명 박막 태양전지에 적용하면 가시광선의 반사를 억제하는 효과를 얻을 수 있다. 따라서 ATO 박막을 Si계 투명 박막 태양전지의 구성 요소로서 도입하기 위하여 조성 및 두께가 다른 Al-Ti계 산화물 박막을 스퍼터 증착을 이용하여 형성하고 표면 형상 및 광학적 특성을 분석함으로써 Al-Ti계 산화물 박막의 선택적 투과 특성을 고찰하였다.

Ⅱ. 실험방법

DC/RF 마그네트론 스퍼터로 AlO, TiO, 및 ATO 박막을 제조하였다. 스퍼터링 타겟으로는 2인치 Al 타겟 및 Ti 타겟을 사용하였고 기판으로는 투명 유리와 p형 실리콘 웨이퍼를 사용하였다. 기판 표면의 불순물을 제거하기 위해 트리클로에틸렌, 아세톤, 에틸알코올, 증류수의 순서로 각각 10분간 세척 후 고순도 질소 가스를 사용하여 건조하였다. ATO 박막 증착전 스퍼터링 타겟 표면에 형성된 불순물을 최소하기 위해 Ar^+ 이온으로 표면을 10분 동안 pre-sputtering하였다. 50 W의 RF 전력을 Ti 타겟에 인가하고 25 W의 DC 전력을 Al 타겟에 인가하여 플라즈마를 발생시켜 ATO 박막을 형성하였다. Ar을 흘려줌과 동시에 O_2 가스를 챔버 내로 유입하여 진공도를 1.5×10^{-3} torr로 유지하면서 두께와 조성이 서로 다른 ATO 박막을 형성하였다. AlO 및 TiO 증착 시에는 하나의 타겟에만 전력을 인가하였다. 박막의 표면 형상은 scanning electron microscopy (SEM)를 이용하여 관찰하였고 Auger electron spectroscopy (AES)를 이용해 성분 분석을 실시하였다. 박막의 투과율 및 반사율은 UV/vis spectro photometer를 사용하여 300~1,800 nm의 파장 영역에서 측정하였다.

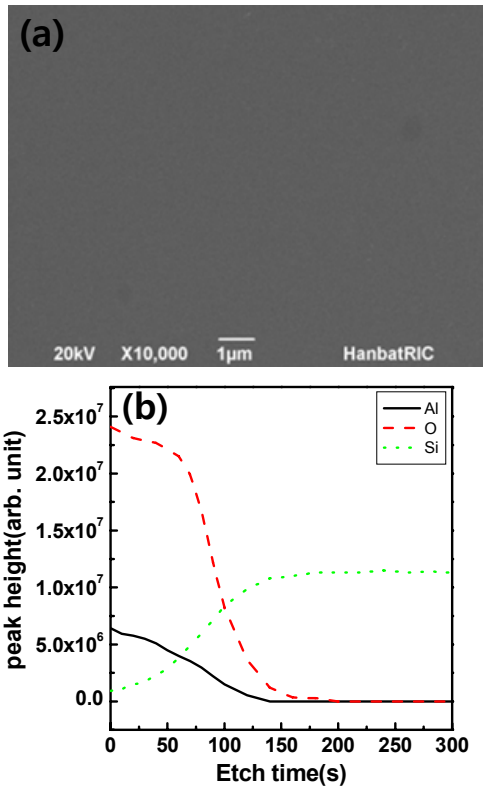

Figure 2. (a) Plan-view SEM image and (b) AES depth profile of the AlO thin film prepared by reactive sputtering.

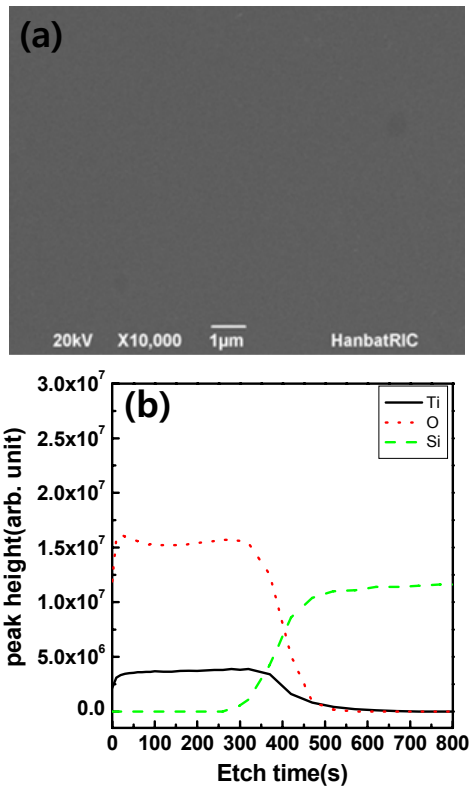

Figure 3. (a) Plan-view SEM image and (b) AES depth profile of the TiO thin film prepared by reactive sputtering.

Ⅲ. 실험결과 및 고찰

Fig. 2(a)는 산소 분위기에서 Al 타겟을 RF 스퍼터링하여 실리콘 웨이퍼 기판 위에 23 nm의 두께로 증착한 AlO 박막의 표면 형상을 SEM을 이용하여 관찰한 결과로서 RF 스퍼터 증착에 의해 표면이 평탄한 AlO 박막이 얻어진다는 사실을 확인할 수 있다. Fig. 2(b)는 AlO 박막의 구성 성분을 AES depth profiling을 이용하여 분석한 결과로서 Al 및 O 원소의 농도가 AlO 박막 내에서 일정하지 않고 AlO 박막 표면으로부터 실리콘 웨이퍼 기판 쪽으로 깊이가 변함에 따라 다소 감소하는 것을 확인할 수 있다. Fig. 3(a)는 Ti 타겟을 RF 스퍼터링하여 실리콘 웨이퍼 기판 위에 25 nm의 두께로 증착한 TiO 박막의 표면 SEM 사진으로 AlO 박막의 경우와 마찬가지로 TiO 박막의 표면도 매우 평탄한 것이 관찰된다. Fig. 3(b)의 TiO 박막의 AES 깊이 분석 결과는 표면 및 기판과의 접하는 계면 주변을 제외하고는 Ti 및 O 피크가 식각 시간과 관계없이 거의 일정하게 유지된다는 사실을 보여주고 있다. Fig. 2(b) 및 Fig. 3(b)의 AES depth profile을 비교하면 AlO 박막보다는 TiO 박막이 상대적으로 더 균일한 조성으로 증착된다는 사실이 확인된다. 이상의 Fig. 2 및 Fig. 3의 결과로부터 산화물 타겟을 이용하지 않고 산화물을 구성하는 금속 원소로만 이루어진 금속 타겟을 이용하여 산소 분위기에서 스퍼터 증착을 실시하는 경우에도 표면이 평탄하고 비교적 균일한 조성을 갖는 AlO 및 TiO 박막이 얻어진다는 결론을 내릴 수 있다.

Fig. 4(a)는 유리 기판 위에 증착된 AlO 박막의 투과율을 측정한 결과로서 스퍼터 증착으로 형성된 AlO 박막은 측정

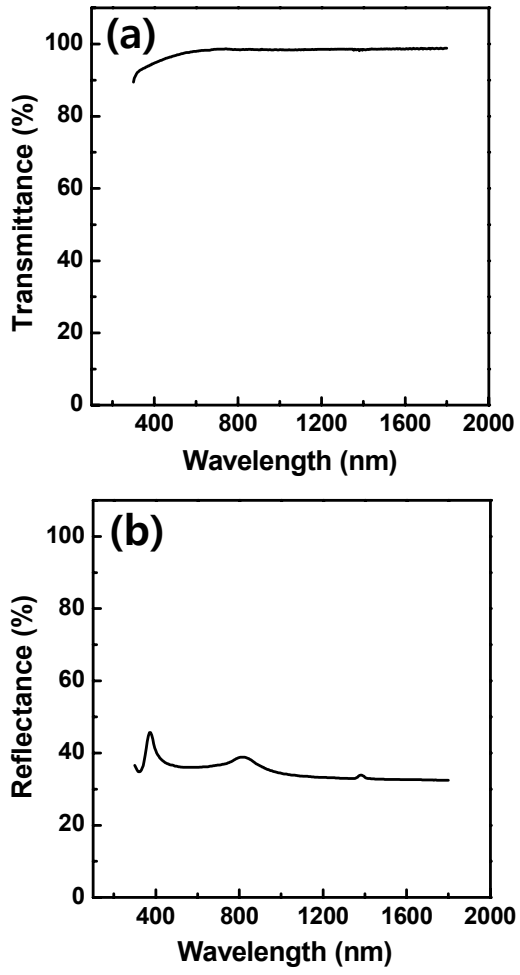

Figure 4. (a) Transmission and (b) reflection spectra of the AlO thin film prepared by reactive sputtering.

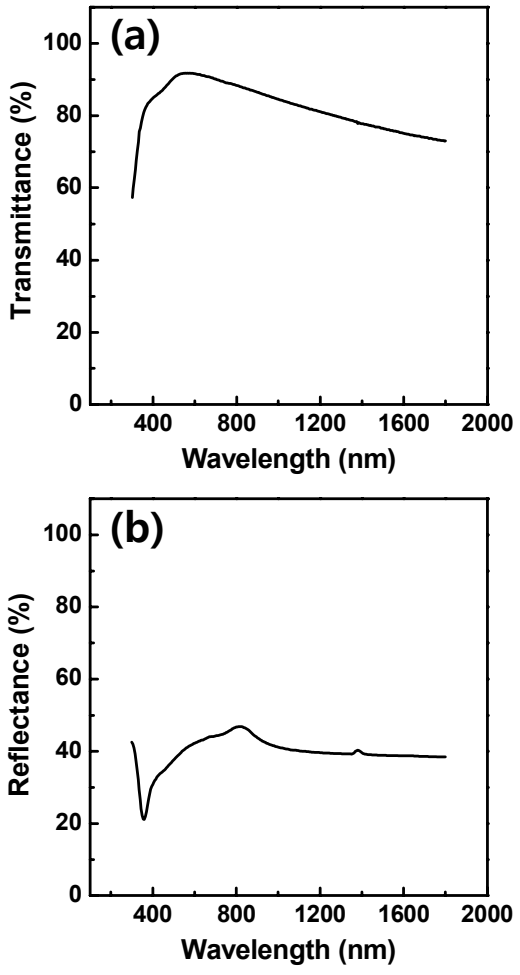

Figure 5. (a) Transmission and (b) reflection spectra of the TiO thin film prepared by reactive sputtering.

파장 범위 내에서 전 영역에 걸쳐서 90% 이상의 높은 투과율을 나타내었다. Fig. 4(b)는 실리콘 웨이퍼 기판 위에 증착된 AlO 박막의 반사율을 측정한 결과로서 측정 파장이 증가함에 따라 완만하게 감소하는 경향을 나타내었다. 400 nm 파장 영역에서 약 50%의 최대 반사율을 나타내었으며 1,200 nm 이상의 적외선 영역에서는 약 34% 정도의 일정한 반사율을 나타내었다. Fig. 5(a)는 유리 기판 위에 증착된 TiO 박막의 투과율을 측정한 결과로서 AlO 박막과는 다르게 92% 이하의 낮은 투과율을 나타내었다. 400～800 nm 범위의 가시광선 영역에서는 비교적 높은 투과율을 나타내었으며 자외선 및 적외선 영역에서는 상대적으로 낮은 투과율을 보였다. Fig. 5(b)는 실리콘 웨이퍼 기판 위에 증착된 TiO 박막의 반사율을 측정한 결과로서 400 nm 파장 부근에서 약 20%의 낮은 반사율 값이 측정되었고 적외선 영역에서의 반사율은 38% 이상이었다. TiO 박막은 AlO 박막에 비해 상대적으로 가시광선 영역에서는 낮은 반사율을, 적외선 영역에서는 높은 반사율을 보였으므로 선택적 투과막으로서 더 적합한 것으로 판단된다. 한편, TiO 박막과 AlO 박막의 굴절률은 각각 2.4 및 1.7로서 실리콘 웨이퍼 기판을 사용하는 경우에 두 박막의 굴절률 값의 중간에 해당되는 2.0～2.1 범위에서 가시광선의 반사율이 최소가 되므로 [9] Al 및 Ti를 동시에 포함하는 ATO 박막이 선택적 투과막으로서 적합하리라 판단되어 ATO 박막을 제조하고 선택적 투과 특성을 평가하였다. Fig. 6은 DC 및 RF 전력

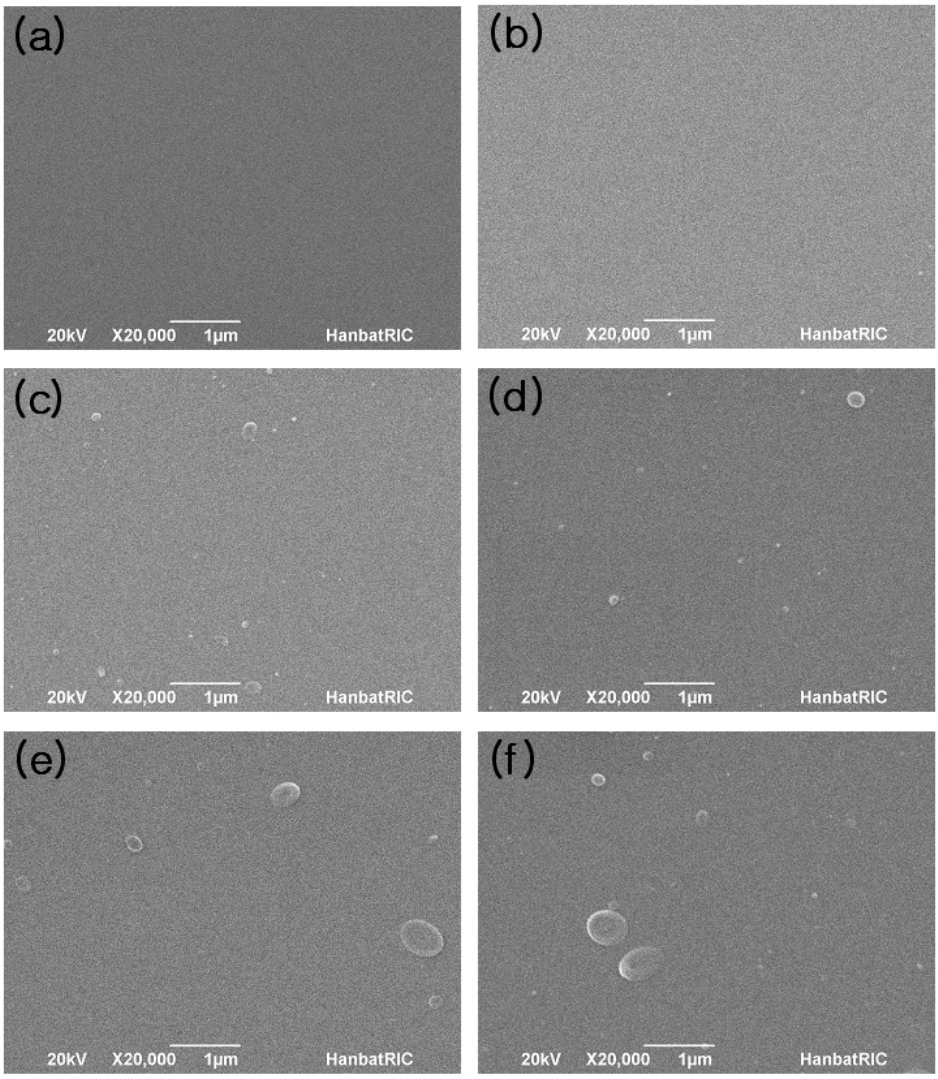

Figure 6. Plan-view SEM images of ATO films prepared by reactive co-sputtering with various thicknesses: (a) 25 nm, (b) 35 nm, (c) 45 nm (d) 55 nm, (e) 65 nm, and (f) 75 nm.

이 각각 25 W 및 50 W인 조건에서 co-sputtering을 이용하여 다양한 두께로 증착한 ATO 박막 표면의 SEM 사진이다. ATO 박막의 두께가 증가할수록 표면이 균질하지 않은 것이 관찰되는데 이러한 현상은 증착시간이 길어지면 DC 전력이 인가된 타겟에서 플라즈마가 일정하게 유지되지 않아 아크 방전이 발생하여 나타난 것이다. ATO 박막 증착 시 DC 전력이 인가된 Al 타겟에서 아크 방전이 발생하는 경우에는 미량의 Ti 원소를 포함하는 Ti-deficient ATO 박막이 형성되므로 [10] 표면이 균질하지 않은 ATO 박막은 모두 Ti-deficient ATO 박막이라고 생각된다. Fig. 7(a)는 다양한 두께로 증착된 ATO 박막들의 투과율을 측정한 결과로서 가시광선 영역에서 88% 이상의 투과율을 나타내었으며 박막의 두께가 증가할수록 투과율이 저하되는 일반적인 현상이 관찰되었다. Fig. 7(b)는 다양한 두께로 증착된 ATO 박막들의 반사율 측정한 결과로서 25 nm 두께로 증착된 ATO 박막은 400 nm 근방에서 반사율 최솟값을 보이고 파장이

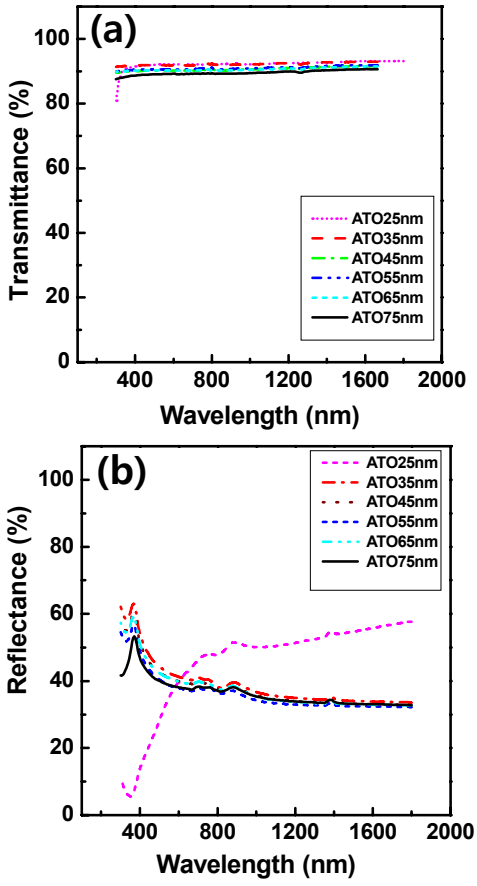

Figure 7. (a) Transmission and (b) reflection spectra of ATO films prepared by reactive co-sputtering with various thicknesses.

증가함에 따라 반사율이 증가하여 적외선 영역에서는 높은 반사율이 유지되는 선택적 투과 특성을 나타내었다. 즉, 400 nm 근방의 가시광선은 투과되어 태양전지를 투명하게 하고 800 nm 이상의 적외선은 광흡수층으로 재반사되어 변환효율을 증가시키는 데에 기여하는 것이다. 한편, 25 nm 두께 이외의 ATO 박막들은 선택적 투과 특성을 나타내지 않았으며 두께와 상관없이 유사한 형태의 파장에 따른 반사율 변화 특성을 보였다. 이와 같이 25 nm 두께의 ATO 박막만이 선택적 투과 특성을 보이는 이유는 상기한 바와 같이 25 nm 이상으로 박막 두께가 두꺼워지는 경우에는 아크 방전이 발생하여 Ti-deficient ATO 박막이 형성되기 때문이다. Fig. 8에서 볼 수 있듯이 두께가 두꺼운 ATO 박막의 반사율 특성이 AlO 박막의 반사율 특성과 유사하다는 것은 두꺼운 ATO 박막에 Ti 원소가 미량으로 포함된다는 사실을 입증한다. 25 nm 두께의 ATO 박막과 TiO 박막의 반사율 특성을 비교하면 ATO 박막의 경우에 반사율 최솟값이 더 작고 가시광선 영역에서의 반사율이 더 낮은 것을 확인할 수 있으며 이는 Al 및 Ti 원소가 동시에 포함되는 ATO 박막이 AlO 및 TiO 박막에 비해 선택적 투과막으로서 더욱 적합하다는 사실을 의미한다.

IV. 결 론

반응성 co-sputtering을 이용하여 Al-Ti계 산화물 박막을 형성하였다. ATO 박막의 두께가 증가할수록 타겟 표면

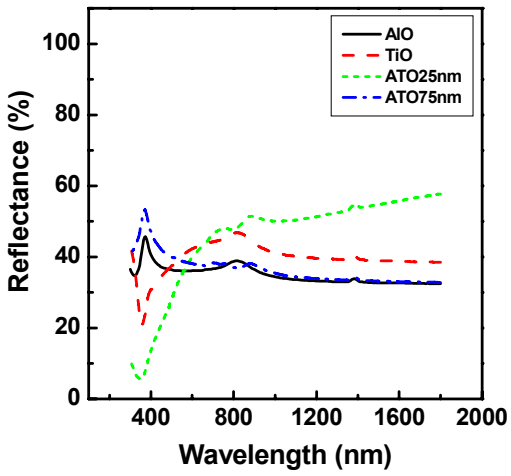

Figure 8. Reflection spectra of various Al-Ti based oxide thin films.

에 형성된 산화물 층에 의한 아크 방전이 발생하여 표면이 불균일하고 Ti 원소 함량이 낮은 박막이 형성되었다. Al과 Ti 원소의 비율에 따라 Al-Ti계 산화물 박막의 투과율 및 반사율은 뚜렷하게 구분되는 특징을 나타내었으며, 25nm 두께로 증착된 ATO 박막은 가시광선 영역에서는 반사율이 낮고 적외선 영역에서는 반사율이 높은 선택적 투과 특성을 보인다는 사실을 확인하였다. 따라서 ATO 박막을 Si계 투명 박막 태양전지에 적용하면 투명도는 유지하면서 변환효율은 증가하는 효과를 얻을 수 있으리라고 판단된다. 이러한 ATO 선택적 투과막은 Si계 태양전지에 국한되지 않고 CuInGaSe (CISG) 및 CdTe를 흡수층으로 하는 화합물 태양전지 및 염료감응형 태양전지에도 활용되어 건물일체형 태양전지 기술의 발전에 기여할 것으로 생각된다.

감사의 글

This work was supported by New and Renewable Energy Development Program of the Korea Institute of Energy Technology Evaluation and Planning (KETEP) grant funded by the Korea Government Ministry of Knowledge Economy (2010T100100749).

참고문헌

[1] A. Prasad, S. Balakrishnan, S. K. Jain, and G. C. Jain, J. Electrochem. Soc. **29**, 596 (1982).
[2] D. Chen, Sol. Energ. Mater. Sol. C. **68**, 313 (2001).
[3] W. H. Arnold III, M. Farnaam, and J. Sliwa, US Patent **4**, 820, 611 (1989).
[4] M. D. Groner, F. H. Fabreguette, J. W. Elam, and S. M. George, Chem. Mater. **16**, 639 (2004).
[5] B. H. Lee and M. M. Sung, J. Korean Vac. Soc. **19**, 91 (2010).
[6] J. W. Lim, S. J. Yun, and S. H. Lee, J. Korean Phys. Soc. **56**, 96 (2010).
[7] M. Kharrazi Olsson, K. Macak, and W. Graf, Surf. Coat. Technol. **122**, 202 (1999).
[8] K. D. Lee, J. Korean Solar Energy Soc. **26**, 55 (2006).
[9] J. W. Lim, S. J. Yun, and H. T. Kim, Jpn. J. Appl. Phys. **47**, 6934 (2008).
[10] S. U. Jeong, J. W. Lim, and S.-Y. Lee, J. Korean Vac. Soc. **21**, 22 (2012).

≪Research Paper≫ Journal of the Korean Vacuum Society Vol.22 No.1, January 2013, pp.13~19
http://dx.doi.org/10.5757/JKVS.2013.22.1.13

Selective Transmission Properties of Al-Ti Based Oxide Thin Films

Ki Su Bang[a], So Un Jeong[a], Jung Wook Lim[b], and Seung-Yun Lee[a]*

[a]*Department of Applied Materials Engineering, Hanbat National University, Daejeon 305-719*
[b]*Electronics and Telecommunications Research Institute, Daejeon 305-700*

(Received October 31, 2012, Revised December 6, 2012, Accepted December 6, 2012)

It is expected that progress in building-integrated photovoltaic (BIPV) systems, improving the functionality and design of buildings, will be accelerated in the coming years. While the dye sensitized solar cell is considered one of the most important technologies in the BIPV field, the transparent silicon based thin film solar cell fabricated by thin film processes has drawn attention as a novel alternative. When the selective transmitting layer is applied to the solar cell, the conversion efficiency is improved due to the re-reflection of infrared light into an absorber layer with the transmission of visible light through the solar cell. In this work, we prepared Al-Ti based oxide thin films using cost-effective sputter deposition and examined their selective transmitting characteristics with various compositions. The transmittance and reflectance of the Al-Ti based oxide thin film changed with the variation of its composition, and the selective transmitting property was observed in the sample with the 25 nm-thick AlTiO layer. It is considered that the realization of transparent solar cells and the improvement of their conversion efficiency can be achieved by introducing the Al-Ti based selective transmitting layer.

Keywords : Reactive sputtering, Selective transmitting layer, AlTiO, Aluminum oxide, Titanium oxide

* [E-mail] sy_lee@hanbat.ac.kr