

ITO박막과 ITO/p-InP 태양전지의 제작 및 특성  
(The Fabrication and Characteristics of ITO Thin Films and ITO/p-InP  
Solar Cells)

맹 경호\*, 문 동찬, 송 복식(광운대), 김선태(대전공업대)

Kyung Ho Maeng\*, Dong Chan Moon, Bok Sik Song(Kwang Woon  
Univ.), Seon Tae Kim(Tae Jeon National Univ. of Technology)

**ABSTRACT**

ITO film, 1500 Å of thickness, onto glass and p-InP wafer was prepared by e-beam evaporator. The best ITO film had the resistivity  $5.3 \times 10^{-3} \Omega\text{-cm}$ , the concentration  $6.5 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ , the transmittance above 80%, and the optical energy gap about 3.5eV.

The higher pressure of injected oxygen, the less reverse bias saturation current and the more open circuit voltage. Under the optimum evaporation conditions, the efficiency was 7.19% and the grid lines having been used, the efficiency, the series resistance, and the shunt resistance were respectively 8.5%,  $3 \Omega$ , and  $26 \text{K} \Omega$ . The interdependence between activation energy and pre-exponential factor was found.

We found the surface of the p-InP became n-type and consequently supposed that the buried homojunction formation, that is, n<sup>+</sup>-ITO/n-InP/p-InP was caused by Sn diffusion or loss of phosphorus in the interface layer.

**1. 서 론**

ITO 박막은 가시광선 영역에서의 높은 투과율, 적외선 영역에서의 높은 반사율, 낮은 비저항, 좋은 기판 점착성 등 다방면에서 우수한 특성을 갖는 도전성 투과막으로써, 태양전지의 투명전극, 적외선 반사막, 디스플레이 소자 등에 광범위하게 사용되어진다. 이러한 ITO 박

막의 제작 방법에는 evaporation[1], reactive evaporation[2], nonreactive sputtering[3], reactive sputtering[4], CVD(chemical vapor deposition)[5] 등이 있으며, Hamberg등[2]은 이 중 reactive evaporation 방법으로 ITO 박막을 제작하여 sputtering에 비교할만한 우수한 특성을 보고한 바 있다.

InP는 상온에서 1.34 eV의 직접천이형 에너지밴드 구조를 갖는 III-V족 화합물 반도체로 태양에너지의 변환에 적합하며 우수한 내방사성과 높은 효율로 최근 우주 공간에서의 응용에 그 중요성이 부각되고 있다. 특히 낮은 비저항과 넓은 에너지 갭을 갖는 ITO를 전도성 윈도우 층으로 사용한 ITO/p-InP 이종접합 태양전지는 높은 효율뿐 아니라 우수한 내방사성이라는 측면에서도 다른 InP 태양전지 이상의 특성이 보고된 바 있다[6].

본 연구에서는 e-beam을 사용한 반응성 증착(reactive evaporation) 방법으로 ITO 박막을 제작하고, 전기광학적 특성 조사를 통해 최적 증착조건을 조사한 후 ITO/p-InP 태양전지를 제작하였다. 제작된 태양전지의 전류밀도-전압 특성 조사를 통해 증착조건과 광기전 현상과의 관계를 고찰하였고 광감도, 병렬, 직렬저항 및 역포화전류의 온도 의존성 등을 측정하였다. 또, ITO/p-InP 태양전지의 ITO 층을 제거한 p-InP 기판에서의 광기전 현상을 측정하여 그 표면이 n형으로 변환되었음을 확인하였고 n<sup>+</sup>-ITO/n-InP/p-InP 구조의 접합형태를 예상할 수 있었다.

**2. 실험**

ITO 박막의 전기 광학적 특성 측정을 위한 기판은 현

미경 유리(76 x 26 x 13, Gluei Co)를 사용하였으며, 기판의 모양은 투과도 측정을 위한 직사각형 형태와 홀효과 측정을 위한 클로버 형태의 두 가지를 사용하였다. 태양전지 제작을 위한 기판은 p-InP 웨이퍼((100) LEC grown Zn doped  $p = 2.3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ )를 사용하였으며, 산화막을 제거하기 위해 HF로 에칭한 후 Au-Zn(2%)로 후면전극을 증착하고 450 °C 에서 5분 동안 열처리 한 뒤 ITO 증착을 위해 다시 HF로 에칭하였다.

준비된 두개의 기판을 전자빔 증착기(Electron-Beam Evaporator; Anelva co. VI-43)의 기판 고정대에 놓고  $10^{-6}$  torr로 진공 배기한 후 산소를 연속적으로 주입하며,  $\text{In}_2\text{O}_3 + 9\text{mole}\% \text{SnO}_2$  성분의 분말을 고온 가압(hot pressed)한 펠릿(pellet)을  $0.2\text{-}0.3 \text{ \AA}/\text{sec}$ 의 증착 속도로 증착하였다. 이때 진공 게이지 상에 나타나는 주입 산소압을  $0 - 3 \times 10^{-4}$  torr로, 기판 온도는  $100\text{-}350 \text{ }^\circ\text{C}$ 로 증착조건을 변화시켰으며 talystep으로 측정된 결과적인 ITO 박막의 두께는  $1500 \text{ \AA}$ 이었다. ITO 박막의 최적 증착 조건 조사를 위해 각 조건 하에서 제작된 시료에 대해 van der pauw 법에 의한 홀 효과를 측정하여 비저항과 캐리어 농도를 구하였고 자외선 분광 광도계(UV-240, Shimadzu)를 사용하여  $300\text{-}900 \text{ nm}$ 의 파장영역에서 투과도 및 흡수도를 측정하였다.

제작된 태양전지의 전면 전극으로는 Al dot와 스텐레스 스틸 판을 광식각한 패턴을 마스크로하여 제작한 Al 그리드 라인(면적손실 : 13%)을 사용하였다. 광기전 효과는 W-I 램프를 사용하여 측정하였으며 광강도는  $100 \text{ mW}/\text{cm}^2$ 으로 조절하였다. 병렬저항( $R_{sh}$ )은 매우 약한 빛을 조금씩 변화시키며 태양전지에 조사하여 그 빛에서의 단락회로전류( $J_{sc}$ )와 개방회로전압( $V_{oc}$ )을 측정 한 후 계산[7]할 수 있었고, 직렬저항( $R_s$ )은 면적법[8]과 광강도 변화법[9]으로 측정하였다. 면적법은 광조사시 J-V 곡선의 면적을 구해  $R_s$ 를 계산하며, 광강도 변화법은 어떤 입사광에서  $J_{sc1}$ 과 입사광을 변화시켰을때  $J_{sc2}$ 의 차와 각각의  $V_{oc}$  차의 비로서  $R_s$ 를 구한다. 이때 정확한 값을 구하기 위해 최대 전력점에서 측정을 수행하였다. 광응답 측정은 3/4 monochromator(spex 1702)와 W-I 램프를 사용하였고, 역포화전류( $J_0$ )의 활성화 에너지( $\Delta E$ )는 온도와 입사광의 세기를 변화시키며  $J_{sc}$ 와  $V_{oc}$ 를 측정 한 후  $J_0$ 와  $1/T$  관계의 기울기로부터 구할 수 있다. 또, ITO/p-InP 접합 형태의 조사를 위해 ITO/p-InP 태양전지를 HF +  $200\text{H}_2\text{O}$  (by volume) 용액에 40분 동안 담그어 ITO 층을 제거한 후 광기전 현상을 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

증착된 ITO 막의 표면을 사진 1에 나타내었다. 기판 온도  $350^\circ\text{C}$ , 주입 산소압  $2 \times 10^{-4}$  torr일때 약  $0.2 \mu\text{m}$  크기의 crystalite를 보였으며 기판온도와 주입 산소압이 감소할수록 crystalite의 크기는 작아졌고 표면조직은 미세하였다. 주입 산소압( $P_{ox}$ )을  $2 \times 10^{-4}$  torr로 한 반응성 증착에 의해 제작된 ITO막의 비저항은 기판온도( $T_s$ )에 따라  $5 \times 10^{-3}$ 에서  $1.8 \times 10^{-2} \Omega\text{-cm}$ 로 변화하였다(그림 3-1). 또, 기판온도를  $350^\circ\text{C}$ 로 하고 주입 산소압을 0

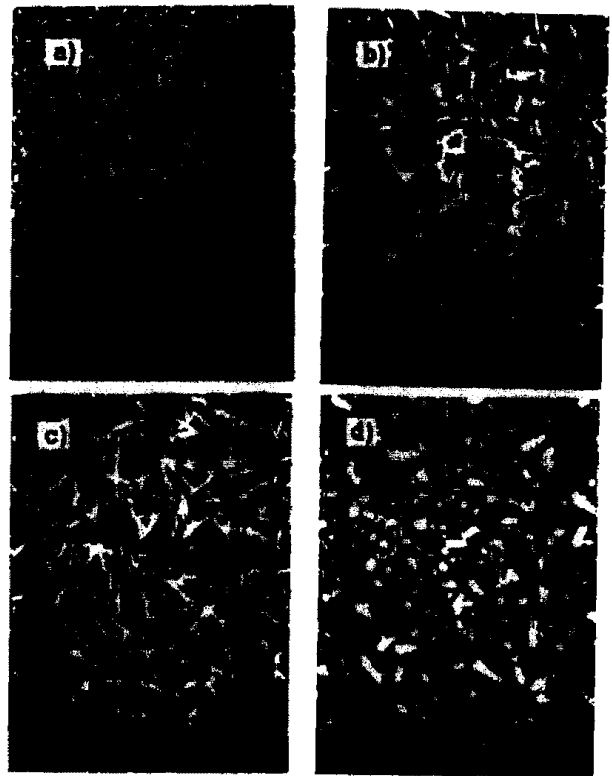


사진 3-1. 증착조건에 따른 ITO 박막의 표면 a)  $T_s=250^\circ\text{C}, P_{ox}=10^{-5}\text{ torr}$ ; b)  $T_s=250^\circ\text{C}, P_{ox}=10^{-4}\text{ torr}$ ; c)  $T_s=300^\circ\text{C}, P_{ox}=2 \times 10^{-4}\text{ torr}$ ; d)  $T_s=350^\circ\text{C}, P_{ox}=2 \times 10^{-4}\text{ torr}$

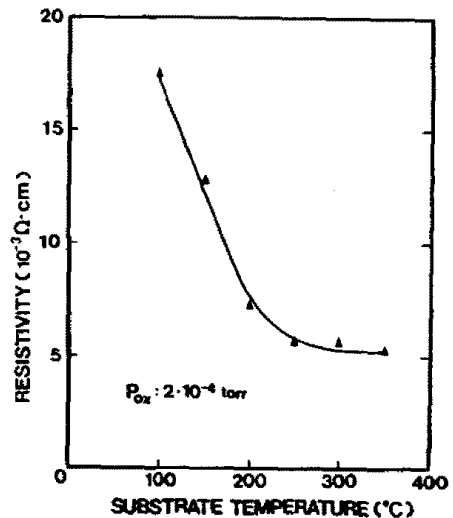


그림 3-1. ITO 박막의 기판온도에 따른 비저항의 변화 -  $3 \times 10^{-4}$  torr로 변화시켰을 때 비저항은 기판온도에 따라 감소하였으며 이에 따라 농도는 증가하였다(그림 3-2). 이러한 것은 기판온도와 주입 산소압에 따라, 도우너로 작용하는 두가지 요인인 Sn 과 산소공백(vacancy)의 변화에 의한 것으로 사료되며 결과적인 ITO 박막은 n형으로 축퇴(degenerated)되어 있었다. 기판온도에 따른 투과도 변화는 그림 3-3에 나타난 것처럼  $P_{ox}=2 \times 10^{-4}$  torr,  $T_s=100^\circ\text{C}$ 일때 40% 이하로 시료의 산화가 불완전하여 비화학양론(non-stoichiometric)적이고 금속이 많은 불투명한 ITO 막이 형성되었고, 기판온도가 증가함에 따라 증가하다  $300^\circ\text{C}$  부근에서 포화되는 경

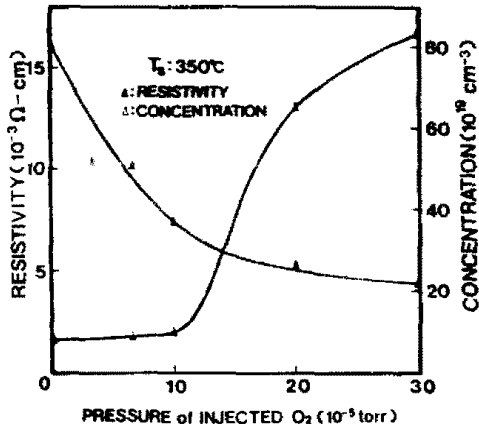


그림 3-2. ITO 박막의 주입 산소압에 따른 비저항과 농도의 변화

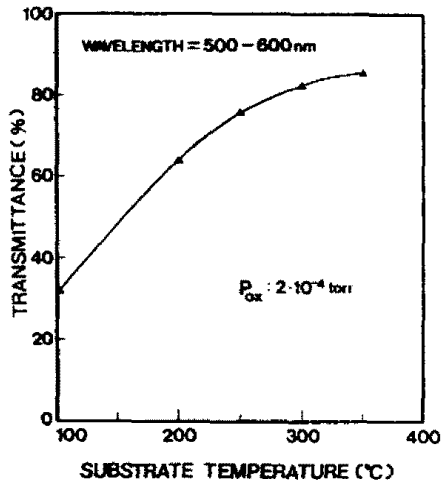


그림 3-3. ITO 박막의 기판온도에 따른 투과도의 변화  
 향을 나타냈다. 기판온도가 300-350 °C이고 산소주입이 없을 때 역시 불투명한 박막이 형성되었으며 산소주입이 과잉되었을 때는 과잉된 산소가 ITO 막의 구조적 결함을 일으켜 투과도가 감소하는 결과를 초래했다(그림 3-4). 결과적인 ITO 박막의 최적 증착조건은 기판온도 350°C, 주입 산소압  $2 \times 10^{-4}$  torr일 때로 나타났다.

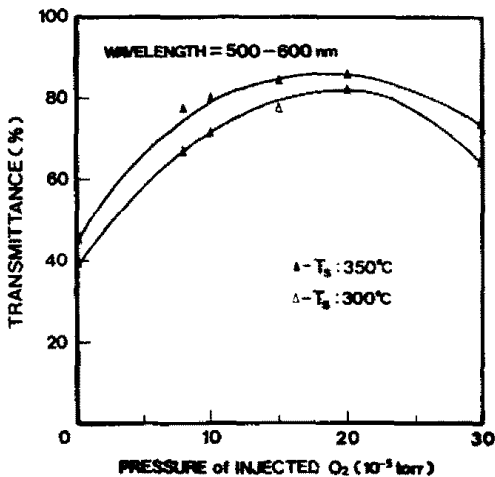


그림 3-4. ITO 박막의 주입산소압에 따른 투과도의 변화

제작된 태양전지의 병렬저항은 그림 3-5의 기울기로 구했으며 그값은 대체로  $10K\Omega$  이상이어서 이로 인한 손실은 무시할 수 있었다. 광강도 변화법( $R_{sf}$ )과 면적법

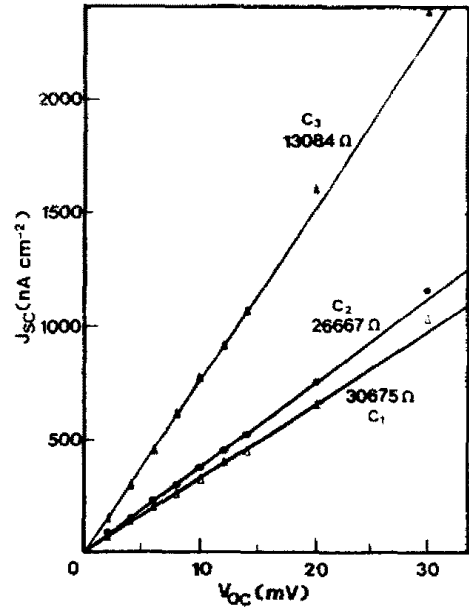


그림 3-5. 병렬저항의 측정

( $R_{s2}$ )의 두가지 방법으로 측정된 직렬저항은  $1\Omega$  정도의 차이를 보였으며, 대체로  $2.5\Omega$  이상으로 태양전지의 효율에 영향을 미치는 값으로 나타났다. 이는 시료의 표면 처리, 오음 접촉저항 등과 대체로 높게 나타난  $J_c$ 에 의한 손실에 기인한 것으로 사료된다. 한편 그리드 라인을 형성한 태양전지의 효율곡선은 그림 3-6에 나타났다. 개방회로전압  $V_{oc}$ 는 주입 산소압이 증가함에 따라 증가하였는데 이는  $J_c$  감소에 따른 결과이며 이러한 산소의 효과는 확실히 규명되지 않은 상태이다.

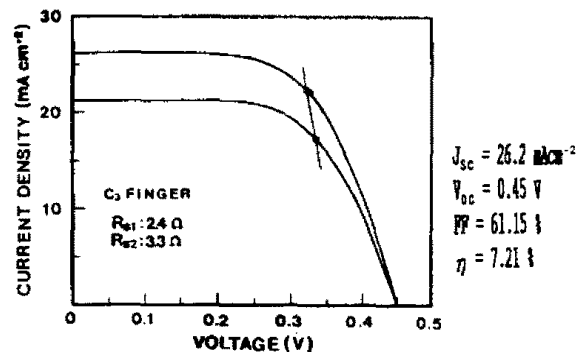
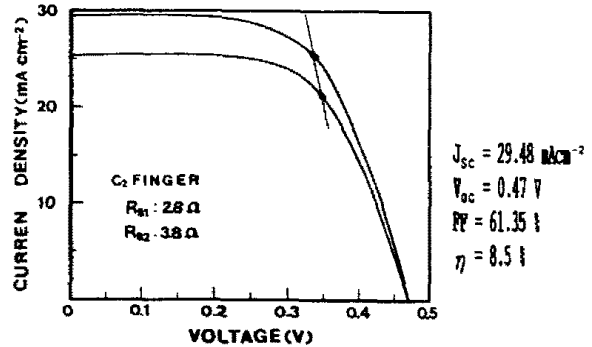


그림 3-6. 태양전지의 J-V 특성과 직렬저항의 측정

$C_{2F}$  와  $C_{3F}$  의 광응답 특성 측정 결과 500 - 900 nm 의 넓은 파장영역에서 대체로 양호한 응답 특성을 나타냈다. 단파장 근처에서 시작되는 응답은 ITO의 에너지 갭(3.49eV)보다 작은 값에 해당되는 에너지를 갖는 빛만 투과하는 이른바 창효과에 의한 것이고, 장파장 근처에서의 cutoff 발생은 InP의 에너지 갭(1.34eV)에 의한 효과이다. 그림 3-7에 측정된 광응답 특성을 파장에 따른 상대적 응답으로 나타냈다.

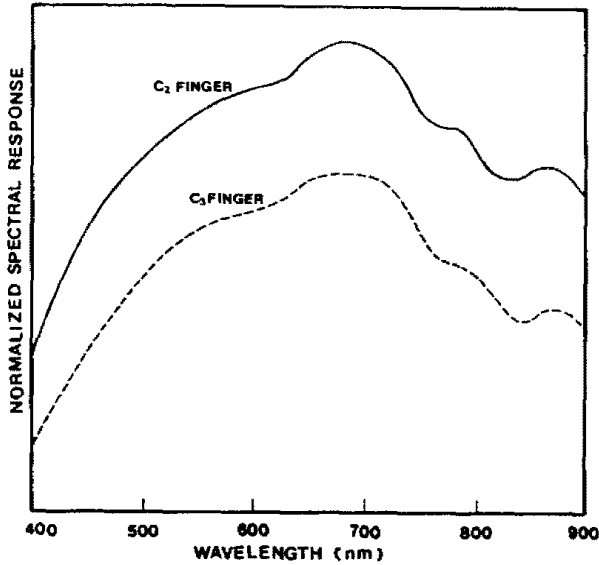


그림 3-7. ITO/p-InP 태양전지의 광응답 특성

광강도 및 온도변화에 따른 태양전지의 단락회로전류-개방회로전압의 변화를  $V_{oc} = nkT/q \ln(I_{sc}/I_0 + 1)$ 에 대입하여  $J_0$ 를 구하였으며, 이때  $n$ 은 약 2.58이었다. 이  $J_0$  값을 온도에 대하여 Arrhenius plot한 것을 그림 3-8에 나타냈으며, 이 관계와  $I_0 = I_{00} \exp(-\Delta E/kT)$ 을 이용하여  $J_0 = 34.49 \exp(-0.38/kT)$ 의 관계식을 얻어냈다.

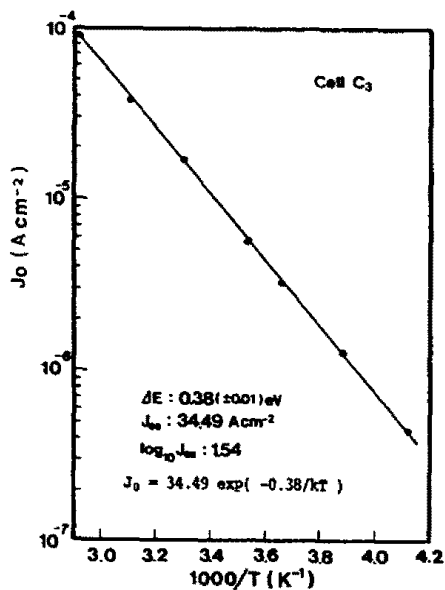


그림 3-8. ITO/p-InP 태양전지에서  $J_0 - 1/T$ 의 Arrhenius plot

이러한 값을 토대로 구한 값을 Coutts[10]등에 의한 관계 위에 표시한 결과 거의 동일한 직선상에 위치하였으며 Meyer-Meldel 법칙[11]을 따랐다. 이러한 결과가 어떤 물리적 효과를 나타내는지는 의문이지만 분명한 것은 계면에서의 전하운송(charge transfer) 메커니즘에 있어 어떤 유사성이 있다는 것을 예측할 수 있었다.

ITO박을 제거한 p-InP 표면에서 광기전 현상을 측정 한 결과 Li등[12]에 의한 것 보다 매우 미약한 특성을 나타내었으며 이것은 과잉 에칭에 의해 n-InP 영역이 손상된 결과로 생각된다. 그러나 p-InP 표면이 n형으로 변환되었다는 것을 확인 할 수 있었고 이러한 것은 인(phosphorus)의 손실 또는 증착 중 열에 의한 Sn의 확산에 의한 것으로 사료되며, n<sup>+</sup>-ITO/n-InP/p-InP 구조의 매물 동종접합 형태를 예상 할 수 있었다.

#### 4. 결 론

본 논문은 전자빔 증착기를 사용하여 ITO박막과 ITO/p-InP 태양전지를 제작하였고, 박막의 비저항, 농도, 투과도 및 태양전지의 전류-전압특성, 기생저항, 전류운송특성, 계면형태 등을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. ITO의 최적 증착 조건은, 기판온도 350°C, 주입 산소압  $2 \times 10^{-4}$  torr로 나타났으며 이때의 투과도, 비저항, 농도, 광학적 에너지 갭은 각각 80%이상,  $5 \times 10^{-3} \Omega \text{cm}$ ,  $6.5 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ , 3.49eV 이었다.
2. 개방회로전압은 기판온도 보다 주입 산소압에 민감 하였으며, 주입 산소압이 증가하면 역포화 전류는 감소하였고 이에 따라 개방회로전압은 증가하였다.
3. 최적 조건에서 제작된 태양전지는 단락회로전류  $J_{sc} = 29.48 \text{mAcm}^{-2}$ , 개방회로전압  $V_{oc} = 0.47 \text{V}$ , 충전율  $FF = 61.35\%$ , 효율  $\eta = 8.5\%$ , 직렬저항  $R_s \approx 3 \Omega$ , 병렬저항  $R_{sh} \approx 20000 \Omega$  이었다.
4. 역포화전류의 활성화 에너지는 0.38eV로  $J_{00}$ 와  $\Delta E$ 의 Arrhenius plot는 다른 몇몇 태양전지가 이루는 직선상에 근접한 값을 나타냈고, 이로써 전하운송 메커니즘에 있어 상호 유사성을 발견할 수 있었다.
5. ITO를 제거한 p-InP 기판에서 광기전 현상을 측정 하여 p-InP 표면이 n형으로 변환되었음을 알 수 있었고 이는 Sn의 확산 또는 인(phosphorus)의 손실에 의한 것으로 생각된다.
6. 정전용량-전압 측정 결과 계단형 접합임을 알았고 n<sup>+</sup>-ITO/n-InP/p-InP 구조의 동종접합 형태를 예상 할 수 있었다.

#### 참 고 문 헌

1. M. Mizuhashi, Thin Solid Films 76, 97 (1981)
2. I. Hambeng, A. Hjortsberg, and C. G. Granqvist, Appl. Phys. Lett. 40, 362 (1982)
3. J. L. Vossen and E. S. Poloniak, Thin Solid Films 13, 281 (1972)

4. W. W. Molzen, *J. Vac. Sci. Technol.* **12**, 99 (1975)
5. R.B.Goldner, *Appl.Opt.* **16**, 808 (1977)
6. I. Weinberg, C. K. Swartz, R. E. Hart Jr., and T. J. Coutts, Proc. 20th IEEE Photovoltaics Specialists Conf., Las Vegas, NV, (IEEE, New York, NY) 893 (1988)
7. S. H. Chan and C. H. Phang, *IEEE Trans. Electron Devices* **ED 31**, 381 (1984)
8. G. L. Araujo and E. Sanchez, *IEEE Trans. Electron Devices* **ED 29**, 1511 (1982)
9. M. Wolf and H. Ranchenbach, *Adv. Energy conv.* **3**, 455 (1963)
10. T. J. Coutts and N. M. Pearsall, *Appl. Phys. Lett.* **44**, 134 (1984)
11. G. G. Roberts, *J. Phys. C* **4**, 3167 (1971)
12. X. Li, M. W. Wanlass, T. A. Gessert, K. A. Emeny, and T. J. Coutts, *J. Vac. Sci. Technol. A* **7**, 827 (1989)