

태양전지용 ZnO:Al 투명전도막의 제작

Preparation of ZnO:Al transparent conductive film for Solar cell

°양진석*, 성하윤*, 금민중*, 신성권**, 손인환***, 김경환*
(J.S.Yang*, H.Y.Seong*, M.J.Keum*, S.K.Shin**, I.H.Son***, K.H. Kim*)

Abstract

This detailed study of electrical, crystallographic and optical properties in Al doped ZnO thin films prepared by Facing Targets Sputtering(FTS), where strong internal magnets were contained in target holders to confine the plasma between the targets is described. Optimal transmittance and resistivity was obtained by controlling flow ratio of O₂ gas. When the O₂ gas ratio of 0.25 and substrate temperature R.T., ZnO:Al thin film deposited had strongly oriented c-axis and the lower resistivity ($<10^{-4} \Omega\text{cm}$). The optical transmittance was above 80% in visible range.

Key Words : Facing Targets Sputtering, Solar cells, ZnO:Al

1. 서론

ZnO(Zinc Oxide)는 대칭육방정계(hexagonal)의 wurzite 결정구조를 가지는 II-VI족 화합물 n-type 반도체로서 결정구조에서의 이방성, 비화학양론적 결합구조, 높은 굴절율과 압전 결합계수, 다양한 전기적, 광학적 그리고 탄성파적 성질 때문에 현재 여러 응용분야에서 각광받고 있는 재료중의 하나로서, 이러한 특성을 이용해 표면 탄성파소자나 평판 표시소자용 투명 전도성 박막, 태양전지용 투명 전극으로 응용되고 있다^[1].

특히 비정질 실리콘 태양전지의 투명전극에는 SnO₂, ITO (In₂O₃)가 주로 사용되어 왔는데 ITO의 경우 $10^{-4} \Omega\text{cm}$ 의 낮은 비저항과 안정한 전기적, 광학적 특성을 가지나 indium이 고가이며, SnO₂과 마찬가지로 amorphous와 microcrystalline 실리콘 박막 태양전지 제작시 사용되는 hydrogen 분위기 상에서 안정하지 못한 단점이 있으며, plasma 상태에서 indium 산화물이 금속 indium으로 환원됨으로써 투과율이 떨어진다. 또한 이때 발생하는 산소에 의해 투명전극과 a-Si 층 계면에서 SiO₂가 형성되어 특성 저하의 원인이 되고 있다. 반면 ZnO의 경우 Zn이 풍부하기 때문에 ZnO 박막 제작의 단가가 상대적으로 저렴한 장점을 가지고 있다. 또한 화학양론적인 조성을 갖는 ZnO 박막은 본래 고저항체로서 최대 $10^{25} \Omega\text{cm}$ 의 비저항값을 가지며 이를 박막화 시키는 과정에서 native donor(산소 void, interstitial Zn)에 의한 ZnO:O_v 투명전도막이나 Al, In, Si, F,

* 경원대학교 전기전자공학과
(성남시 수정구 북정동 산65 경원대학교,
Fax: 031-750-5491
E-mail: khkim@mail.kyungwon.ac.kr)
** 동해대학교 전기공학과
*** 신성대학 전기과

Ga등과 같은 전도성 물질을 첨가시킴에 따라 높은 광 투과율, 낮은 비저항, 화학적 안전성, 에칭가능, 반사방지 그리고 플라즈마 내에서 안정한 ZnO-based 투명전도막을 제작할 수 있다^{[2]-[6]}. ZnO-based 투명전도막을 제작하는 방법에는 PECVD^[7], ECR^[8], 스퍼터링법등이 있는데 주로 스퍼터링법이 많이 연구되고 있다.

본 연구에서는 Zn(4N) 금속타겟과 ZnO:Al(4at%)을 사용하여 산화분위기에서 FTS(Facing Targets Sputtering System)장치를 이용하여 slide glass 기판위에 O₂ gas 유량비에 따른 ZnO:Al 투명전도막의 전기적, 결정학적, 광학적 특성을 조사하였다.

2. 실험 방법

본 실험에서 그림 1과 같은 타겟 배치를 갖는 FTS장치를 사용하여 ZnO:Al 박막을 제작하였다. 이 장치는 타겟 뒷면에 Nd계 영구자석이 장착되어 타겟 표면에 수직으로 자계가 분포된다 따라서 타겟 사이에 형성되는 플라즈마내의 γ -전자를 구속하게 되며, 구속된 γ -전자는 반사전극 역할을 하는 맞은편 타겟으로 인해 타겟 사이를 왕복 운동하게 된다. 때문에 γ -전자의 이동거리가 기존의 스퍼터링법 보다 길어 분위기 가스의 이온화율이 높고 고밀도의 플라즈마를 형성하므로 높은 증착율과 0.1 mTorr의 낮은 가스압에서도 안정적인 방전을 유지할 수 있으며, 기판은 플라즈마내에 위치하지 않기 때문에 고에너지를 갖는 이온에 의한 기판 충돌을 최대한 억제할 수 있는 특징을 가지고 있다^[9].

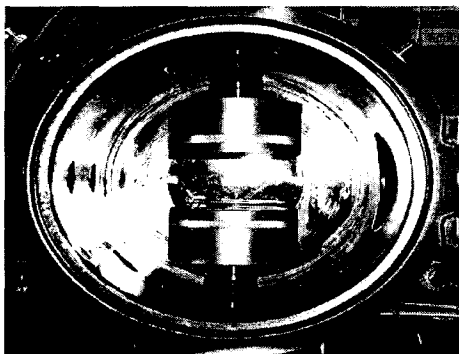


그림 1. 대향타겟식스퍼터 장치도
Fig. 1. Facing targets sputtering apparatus.

플라즈마를 형성하기 위한 분위기 가스로는 Ar과

O₂의 혼합 gas를 사용하였으며 O₂ gas 유량비를 변화시켰다. 스퍼터링 가스압을 1 mTorr로 고정하였고, 이때 상부에는 Zn타겟, 하부에는 ZnO:Al(4at%) 타겟을 장착하였으며 타겟간 거리는 100 mm, 타겟간 중심축과 기판의 이격거리 100 mm, 기판온도 R.T., 투입전력 0.6 A, 스퍼터링 시간 20 min의 조건에서 ZnO:Al 박막을 제작하였다. 이러한 제작 조건을 아래 표 1에 나타내었다. 제작된 ZnO:Al 박막의 두께는 alpha-step (Tencor)로 측정하였으며, 비저항은 four-point probe (Changmin), 제작된 박막의 결정학적 특성은 X-ray Diffractometer (Rigaku), 광학적 특성은 UV/VIS Spectrometer (Perkin Elmer)로 분석하였다.

표 1. ZnO:Al 투명전도막의 제작조건
Table 1. Preparing conditions of transparent conductive ZnO:Al thin films

| Deposition parameter | Condition |
|---|--------------------------|
| Targets | Zn(4N) ZnO:Al(4at%) |
| Substrate | slide glass |
| target-target distance | 100 mm |
| target-substrate distance | 100 mm |
| Base pressure | 2×10^{-3} mTorr |
| Working gas pressure | 1 mTorr |
| O ₂ flow rate O ₂ /(O ₂ +Ar) | 0~0.9 |
| Substrate temperature | R.T. |
| Applied current | 0.6 A |
| Sputtering Time | 20 min |

3. 실험결과 및 검토

3.1 산소유량비에 따른 ZnO:Al 박막의 증착률

그림 2는 투입전류 0.6 A, 가스압력 1 mTorr, 스퍼터링 시간 20 min의 조건을 고정하였을 때 증착된 ZnO:Al 박막의 증착률을 O₂ gas 유량비에 따라 나타낸 것이다. 증착된 막의 두께는 Ar gas의 영향보다도 O₂ gas의 비율에 따라 크게 영향을 받는 부분이 존재함을 확인할 수 있었다. 즉 O₂ gas 유량비 0.25(O₂: 10 sccm, Ar:3.3 sccm)에서의 증착률은 476 A/min로 급격히 증가했다가 0.3 이후부터는 서서히 감소하는데 이는 O₂ gas 유량비의 증가에 따라 plasma의 impedance 가 감소하여 O₂ 가 더욱 많이

이온화되고 이에 따라 sputter된 입자와 급격히 결합되어 증착률이 증가하기 때문이라 사료된다^[10]. O₂ gas 유량비 0.3 이후부터는 상대적으로 수율이 높은 Ar gas 유량비가 낮아지므로 증착률이 감소하는 경향이 나타났다

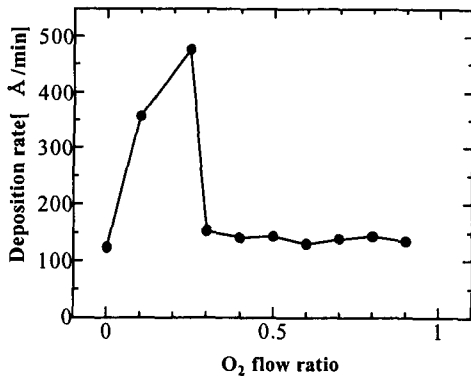


그림 2. 산소 유량비에 따른 증착률의 변화
Fig. 2. Variation of the deposition rate on O₂ flow ratio

3.2 산소유량비에 따른 ZnO:Al 박막의 비저항

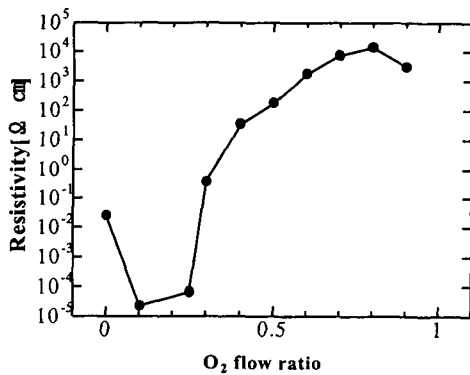


그림 3. 산소 유량비에 따른 비저항의 변화
Fig. 3. Variation of the Resistivity on O₂ flow ratio

그림 3은 O₂ gas 유량비에 따라 slide glass위에 증착시간 20 min, 기판온도 R.T. 에서 증착한 ZnO:Al 박막을 four point probe를 사용하여 비저항

을 측정된 결과이다. 최저 비저항은 O₂ gas 유량비 0.1 일때 $2.2 \times 10^{-5} \Omega \text{cm}$ 이 얻어졌다. O₂ gas 유량비 0.3 이상부터는 비저항이 증가해 $10^4 \Omega \text{cm}$ 이상 되었다. 즉 O₂ gas 유량비가 증가할수록 타겟의 산화가 촉진되지만 스퍼터된 입자들이 더 이상의 화학반응을 일으키지 않기 때문에 증착률은 감소하는 경향을 보이며 비저항값이 높아지는 것이라 사료된다.

3.3 산소유량비에 따른 ZnO:Al 박막의 결정성

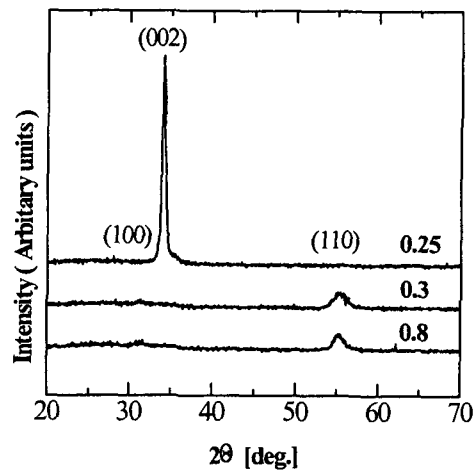


그림 4 산소 유량비에 따른 결정성의 변화
Fig. 4. Variation of the XRD pattern on O₂ flow ratio

그림 4는 O₂ gas 유량비 0.25, 0.3, 0.8에서 제작한 ZnO:Al 박막의 XRD pattern 이다. 0.25의 조건에서 박막의 두께는 약 9500 Å 이었으며 우선방위로 결정이 성장한 (002)면 peak가 유일하게 관찰되었다. O₂ 유량비가 증가함에 따라 (100), (110)면이 혼재된 결정구조를 가졌다. 이 결과는 O₂ gas 유량비가 ZnO:Al 박막의 결정성에 영향을 주는 주요한 parameter 임을 확인할 수 있었다.

3.4 산소유량비에 따른 ZnO:Al 박막의 투과율

그림 5는 O₂ gas 유량비에 따른 ZnO:Al 박막의 광학적 특성이다. O₂ gas 유량비가 0 일 경우에는 산소 결핍으로 인하여 ZnO:Al 박막은 흡수막으로 변하며 평균 20% 투과율을 가졌고, O₂ gas 유량비

0.25 이상부터는 평균 투과율이 O₂ gas 유량비 증가에 따라 점차 개선됨을 확인 할 수 있었다.

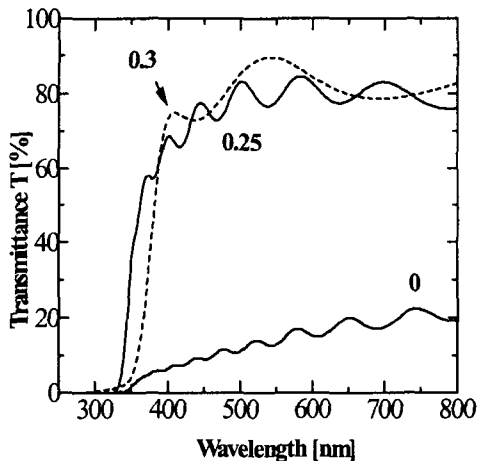


그림 5. 산소 유량비에 따른 투과율의 변화
Fig. 5. Variation of the Transmittance on O₂ flow ratio

4. 결 론

FTS장치를 사용하여 상부에는 Zn(99.99%) 금속 타겟과 하부에는 ZnO:Al(4at%) 세라믹 타겟을 장착하여 slide glass 기판위에 O₂/Ar 혼합 가스를 이용하여 ZnO:Al 박막을 제작하였다. 기판 온도 R.T, 투입전류 0.4 A, 증착시간 20 min의 조건으로 0~0.9의 O₂ gas 유량비에서 ZnO:Al 박막을 제작하였으며, O₂ gas 유량비 0.25에서 비저항 10⁻⁴ Ωcm 이하, 2θ가 34.42° 에 존재하는 (002)면의 peak가 유일하게 관찰된 ZnO:Al 투명전도막을 제작하였다. 이때 광학적 특성은 가시광선 영역에서 평균 투과율 80% 이상으로 태양전지 투명전도막 조건에 부합되는 양질의 ZnO:Al 투명 전도막을 제작할 수 있음을 확인하였다.

감사의 글

본 연구는 한국전력 공사의 지원에 의하여 기초전력 공학 공동 연구소 주관[관리과제번호 : 00-006호]으로 수행되었음

참고 문헌

[1] Y. Igasaki and H. Saito, *J. Apply. Phys.*, 70,

3613, 1991
[2] T. Minami et al., "Highly Conductive and Transparent ZnO Thin Films Prepared by R.F Magnetron Sputtering in an Applied External D.C Magnetic Films", *Thin Solid Films*, 124, pp.43-47, 1985
[3] A. Banerjee, J. Yang and S. Guha: *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 467, 711, 1997
[4] T. Konaru et al., "Optimization of Transparent Conductive Oxide for Improved Resistance to Reactive and/or High Temperature Optoelectronic Device Processing", *Jpn. J. Apply. Phys*, Vol 38, pp.5796-5804, 1999
[5] E.S. Kim et al., "Electrical and Optical Properties of ZnO:Al Films Prepared by the DC Magnetron Sputtering System", *J. Korean Ceramic Soc.*, Vol32, No.7, pp799-808, 1995
[6] Kikuo Iominaga et al., "Film properties of ZnO:Al prepared by cosputtering of ZnO:Al and either Zn or Al targets", *J. Vac. Sci Technol*, A 15(3), 1997
[7] Masaru Shimizu et al., "Growth of ZnO Films by the Plasma Enhanced Metalorganic Chemical Vapor Deposition Techniques", *J. of Crystal Growth*, 71. 209. 1991
[8] Takashi Komaru et al., "Optimization of Transparent Conductive Oxide for Improved Resistance to Reactive and/or High Temperature Optoelectronic Device Processing", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol.38, pp.5796-5804, 1999
[9] K.H. Kim et al., "Crystal Orientation of Thin Films Prepared by Facing Targets Sputtering", *J. of Korean In. of Surface Eng.*, Vol. 31, NO4, pp.217-222, 1998
[10] E. Ellmer et al., "Influence of Discharge Parameters on the Layer Properties of Reactive Sputtered ZnO:Al Films", *Thin Solid Films*, 247, 15, 1994