

2차원 배열구조를 갖는 ZnO 마이크로 막대 구조체의 수직정렬

이역규, 전찬욱, 남효덕
영남대학교

Vertical Alignment of Zinc Oxide Micro Rod with Array of 2-Dimensions

Yuk-Kyoo Lee, Chan-Wook Jeon and Hyo-Duk Nam
Yeungnam Univ.

Abstract : Zinc oxide micro rods were fabricated using as chemical bath deposition ok photolithography. Vertically aligned Zinc Oxide rod array as grown by chemical bath deposition method on Zinc Oxide template layer. The ZnO template layer was deposited on glass and the patterning was made by standard photolithography technique. The selective growth of ZnO micro rods were achieved with the masked ZnO template layer substrate. The fabricated ZnO micro rods were found to be single crystalline and have grown along hexagonal c-axis direction of (0002) which is same as the preferred growth orientation of ZnO template layer. The ZnO micro-rod array structure was implemented as a window layer in Cu(InGa)Se₂ solar cell and its effect on photovoltaic efficiency was examined.

Key Words : ZnO, CBD, micro rod, template layer, solar cell

1. 서 론

Zinc oxide(ZnO)는 II-IV족 화합물반도체로서 wurtzite(hexagonal) 구조를 가지며, 평균 격자상수는 $a = 3.250 \text{ \AA}$, $c = 5.206 \text{ \AA}$ 이고, 이는 Zn와 O의 비에 의존하는 것으로 알려져 있으며, 상온에서 energy band gap은 약 3.2 ~ 3.4 eV, 자유여기자(free excitation) 결합에너지가 60 meV 인 직접 천이형 반도체로서 발광소자로 많이 쓰이고 있는 GaN(dir. 25 meV) 보다 자유여기자 결합에너지가 2 배 이상 크기 때문에 상온에서 여기자에 의한 발광이 가능하다[1]. 또한, ZnO 박막은 적외선 및 가시광선 영역에서 광학적 투명성, 높은 굴절률, 큰 압전상수 등의 다양한 특성을 갖는 우수한 재료이다. 이러한 특성을 이용해 투명 전극[2]이나 solar cell의 window층[2], UV(ultraviolet) detector[3], LED(light emitter diode) & LD(laser diode)[4] 등 광범위한 분야에 응용될 수 있어 많은 연구자들에 의하여 활발히 연구되고 있다.

최근에는 solar cell 및 LED 소자 등의 효율을 높이기 위해 pn 접합면을 극대화하는 연구가 진행되고 있는데, ZnO 막대 구조체를 수직으로 성장시켜 접합면을 극대화하는 방법들이 주를 이루고 있다. ZnO 막대 구조체를 형성하는 방법에는 VLS(vapor liquid solid), MOVPE(metal organic vapor phase epitaxy) 등의 방법을 이용할 수 있으나 본 연구에서는 CBD(chemical bath deposition)법을 이용하였다. CBD법은 상대적으로 낮은 온도에서 우수한 재현성을 얻을 수 있으며, 진공을 사용하지 않고 막대 구조체를 형성하기 때문에 가격이 저렴한 장점을 가지고 있다. CBD법으로 ZnO 막대 구조체를 수직으로 형성하기 위해서는 일반적으로 1단계에서 ZnO template layer를 형성하고, 2단계로 ZnO 막대를 성장시키는 방법을 사용한다[5]. 따라서 본 연구에서는 태양전지 소자의 적용이 가능한 2차원 수직 배열 구조를 갖는 ZnO 구조체를 형성하기 위

하여 용액성장법인 CBD법과 반도체 공정의 포토리소그래피 공정을 이용하여 구조체 직경 및 간격이 잘 정리된 수직 구조체를 완성하였다. 완성된 구조체를 이용하여 직접 태양전지 소자를 제작하고 성능평가를 수행하였다.

2. 실험

전체 공정은 그림 1과 같은 순서로 진행하였다. 기판으로 세척된 SLG(soda lime glass)를 준비하고, 그 위에

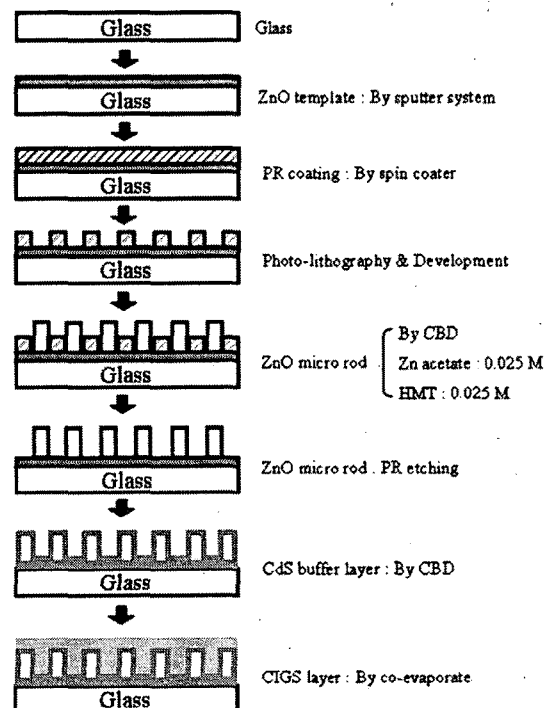


그림 1. ZnO micro rod를 이용한 태양전지 제작공정

ZnO 마이크로 막대 구조체를 수직으로 형성하기 위해 ZnO template layer를 스퍼터 시스템을 이용하여 파워 65 W, 증착률 2.6 Å/s의 조건으로 두께 2000 Å으로 증착하였다. 다음으로 ZnO template layer 위에 스펀코터를 이용하여 PR을 코팅하고 포토리소그래피 공정으로 직경 3 μm, 간격 3 μm 인 어레이 구조를 패터닝 하였다. 패터닝 상태에 ZnO 마이크로 막대 구조체를 CBD 법으로 성장시켰다. Zn 이온으로 Zinc acetate dihydrate [Zn(CH₃COO)₂ · 2H₂O]를 0.025 M 공급하였으며, 반응 상대 물질인 리간드로 hexamethylenetetramine(HMT; C₆H₁₂N₄)를 0.025 M을 공급하였다. 코팅 조건은 pH를 염산(HCl)을 첨가하여 5로 맞추고, 온도 90 °C로 4 시간 반응시켜 직경 3 μm, 높이 약 3 μm의 막대 구조체를 완성하였다. 막대 구조체는 ZnO template layer가 노출된 곳에서 선택적으로 수직방향 성장이 이루어졌다. 최종적으로 PR막을 에칭하여, 직경 3 μm, 막대간격 3 μm로 배열된 ZnO 마이크로 막대 구조체를 완성하였다. 완성된 ZnO 마이크로 막대 구조체를 이용하여 CIGS 태양전지 소자를 제작하였다. 제작공정은 CIGS(Cu, In, Ga, Se) 4원 화합물을 동시 증발법(co-evaporate)을 이용하여 증착하였으며, 제작된 태양전지 소자의 광전변환효율을 측정하기 위해 슬라시뮬레이터(solar simulator)를 이용하였다.

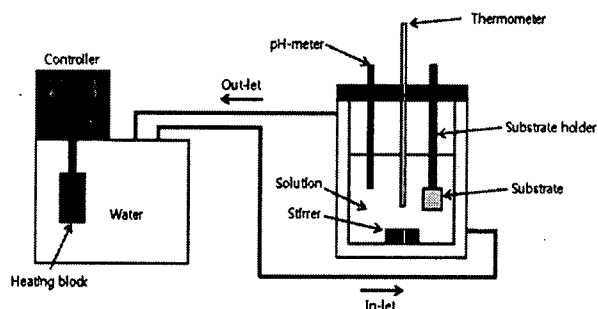


그림 2. CBD 실험장치도

3. 결과 및 검토

ZnO 마이크로 막대 구조체를 일정한 크기와 간격으로 배열하기 위해 ZnO template layer를 우선 성장시키고, 그 위에 포토리소그래피 공정을 통해 패턴을 형성시켜 ZnO 마이크로 막대 구조체를 일정한 크기와 간격으로 수직 성장하였다. 2차원 배열구조를 갖는 ZnO 마이크로 막대 구조체가 직경 3 μm, 막대 간격이 3 μm로 잘 정렬된 구조를 SEM 이미지를 통해 확인 하였다. 포토리소그래피 공정으로 ZnO template layer의 선택적인 노출에 의해 어레이 구조 및 구조체의 직경과 간격을 제어할 수 있음을 보여주는 것이다. 또한, 직접 제작한 CIGS 태양전지 소자의 광전변환효율을 슬라시뮬레이터(solar simulator)를 이용하여 측정하였다. 기존 CIGS 태양전지 소자 보다 광전변환효율이 크게 향상되었다. 이는 태양전지 소자의 성능에 직접적인 관계가 있는 PN 접합부분이 크게 넓어져 전자정공

쌍(electron hole pair)이 많이 형성된 결과라고 할 수 있다.

4. 결론

본 연구에서 태양전지 소자용으로 적용 가능한 2차원 배열구조를 갖는 ZnO 마이크로 막대 수직 구조체를 형성하고, 이를 이용하여 직접 태양전지 소자를 제작하여 성능 평가를 수행하였다. 결정구조가 같은 ZnO template layer를 포토리소그래피 기술을 통해 선택적으로 노출시켜 ZnO 마이크로 막대 구조체의 직경과 구조체 간격을 선택적으로 조절할 수 있음을 확인하였다. 이러한 2차원 배열구조체를 n형 반도체 층으로 이용하고, 그 위에 p형 CIGS 흡수층을 증착하여 태양전지를 제작하고 평가한 결과 pn 접합면이 크게 넓어져서 소자의 광전변환효율이 향상되는 것을 확인하였다. 이는 pn 접합 반도체 소자 특히, 발광 소자의 효율 향상에 파급효과가 클 것으로 기대된다.

참고 문헌

- [1] C. C. Lin, C. S. Hsiao, S. Y. Chen and S. Y. Cheng, *J. electrochem. Soc.* 151, 5, G285, 2004
- [2] D. S. Boyle, K. Govender and P. O'Brien, *Chem. Commun.*, 80, 2002
- [3] N. J. Dayan, S. R. Sainkar, R. N. Karekar and R. C. Aiyer, *Thin Solid Films*, Vol. 325, p. 254, 1988
- [4] C. S. Chen, C. T. Kuo, T. B. Wu and I. N. Lin, *Jap. J. Appl. Phys. Part. Vol.* 136, p. 1169, 1997
- [5] M. Huang, Y. Wu, H. Feick, N. Tran, E. Weber and P. Yang, *Adv. Mater*, Vol. 13, p. 113, 2001
- [6] S. Liu, J. J. Wu, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, Vol 703, p. 241, 2002
- [7] K. Govender, D. S. Boyle, P. B. Kenway and P. O'Brien, *J. Mater. Chem.*, Vol. 14, p. 2575, 2004.