

ITiO 박막의 morphology에 미치는 기판바이어스 전압 효과

카오미드*, 김태우*, 성열문*, 박차수**, 곽동주*
 경성대학교 전기공학과*, 동의과학대 전기공학과

Effect of substrate bias voltage on the morphology of ITiO thin film

Chaoumead Accarat*, Tae-Woo Kim*, Youl-Moon Sung*, Cha-Soo Park**, Dong-Joo Kwak*
 Dept. of Electrical Engineering, Kyung Sung University*, Dong-Eui Institute of Technology**

Abstract - In this paper, in order to obtain the excellent transparent conducting film with low resistivity and high optical transmittance for dye sensitized solar cell, ITiO thin films were deposited on Corning glass substrate by rf magnetron sputtering method. The effects of the discharge power and gas pressure on the electrical and optical properties were investigated experimentally. Particularly in order to lower the electrical resistivity, the effect of heat treatment and bias voltage on the morphological properties of ITiO thin film were also studied and discussed. The concentration ratio (%) for In, Ti, and O was 27 : 2 : 42. The electrical resistivity of $2 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ and 90% of optical transmittance were obtained under the conditions of 5mTorr of gas pressure, 300W of discharge power, 300°C of substrate temperature.

1. 서 론

염료 감응 태양전지의 투명 전도막은 전기·광학적 특성 위에 장파장 영역에서의 투광성이 우수하여 적외선 영역의 광에 의한 태양전지의 효율 상승을 기대할 수 있는 투명전도막의 연구 개발이 필요하며, 특히 광전극으로 사용되는 나노 TiO₂와의 양호한 결합력도 우수하여야 한다[1]. 이에 최근 장파장 영역에서의 투광성이 우수한 ITiO(Indium oxide doped with titanium) 박막에 대한 연구가 주목 받고 있다. ITiO 박막은 염료 태양전지의 광전극이 글래스기판/투명전도막(ITiO)/TiO₂의 구조로 되어 있어 나노 입자 TiO₂와의 결합성의 면에서 매우 유리할 것으로 생각되며, 특히 700nm 이상의 파장 영역에서 투광성이 우수하여 태양전지의 효율상승의 측면에서도 매우 유망할 것으로 생각된다[2,3]. 또한, ITiO 박막은 ITO의 Indium의 뛰어난 특성 위에 가법고, 탄성 및 기계적 강도가 뛰어난 Titanium 원자를 불순물로 도핑한 것으로 내마모성 및 내부식성 등의 면에서 우수하며, 온도 변화에 대한 저항의 변화가 적은 장점도 보유하고 있어 체계적인 연구가 수반되어 성능의 개선이 이루어지면 염료 태양전지를 비롯한 각 중 파장소의 투명전도막으로의 응용이 가능할 것으로 생각된다.

이에 본 연구에서는 염료 태양전지의 투명전도막으로의 적용 가능성을 타진하기 위하여 r.f. 스퍼터링법에 의한 ITiO 박막을 개발하고 ITiO 박막의 전기·광학적 특성에 미치는 방전전력, 가스압력 및 열처리효과와 기판바이어스 전압의 영향을 고찰하였다.

2. 본 론

2.1 실험 및 방법

진공조는 초기진공을 약 1×10^{-6} torr까지 배기한 후, Mass Flow Controller(MFC)로 아르곤가스를 주입하여 원하는 압력을 조절하였으며, 방전중 진공조 내의 온도 상승을 억제하기 위하여 진공조를 수냉 하였다. 동작 가스로는 순도 99.999 %의 아르곤 가스를 사용하였으며, 동작압력은 1 mtorr~50 mtorr의 범위였다. 전극의 구조는 평판형 마그네트론 방식이며, 타겟(target) 및 집지축 전극은 모두 직경 3인치의 원형 전극이었다. 글로우 방전 및 박막 제작 실험을 위해 사용된 ITiO 타겟은 순도 99.9 %의

Super Conductor Materials사 제품으로 직경 3인치, 두께1/4인치이며, Ti 불순물 농도는 2.5wt%와 6.7wt%였다. 기판 bias는 독립된 dc power supply로 공급하였으며, 공급전압은 -60~40 V의 범위였다. 기판으로는 Corning glass 1737을 유기세척법(아세톤, 메탄올, 증류수의 순서로 각각 10분씩 초음파 세척을 한 후 질소로 건조)으로 세척하여 사용하였으며, 전력분석기(Voltech, PM3300)를 통하여 원하는 전력의 조절이 가능하도록 하였다. 또한, 제작된 ZnO:Al 박막은 α -step(DEKTAK 3030), X-ray diffractometer(Rigaku Co., D/max 2100H, Japan), 4-point probe(CMT-ST1000), UV spectrophotometer(Hitachi Co. U-3000, Japan) 등의 장비를 사용하여 원하는 특성을 측정하고 평가하였다. α -step을 사용하여 증착조건에 따른 ZnO:Al 박막의 두께 및 증착률을 조사하였으며, X-ray diffractometer로 박막의 결정성 및 결정방향을 조사하기 위하여 20°~80° 범위의 회절각(2 θ)에서 X선 회절분석을 하였다. 저항률, 홀 이동도 및 캐리어 농도는 4-point probe 및 hall measurement system을 이용하여 측정하였으며, 광 투과도 및 광 흡수도 등과 같은 광 특성을 측정하기 위하여 UV spectrophotometer로 300 nm에서 800 nm의 파장범위까지 측정하였다. 실험 조건을 표 1에 나타낸다.

<표 1> 박막 제조 조건

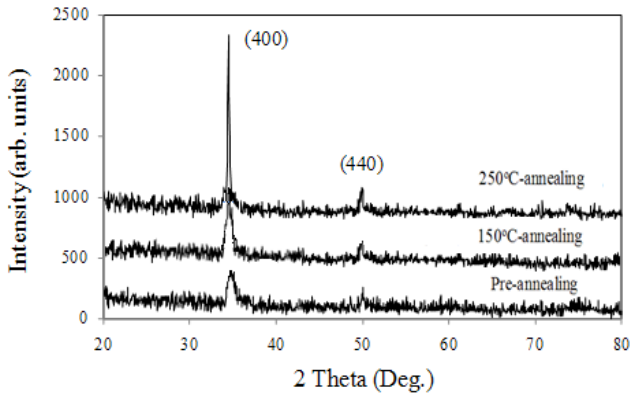
Target	ITiO(99.9%), (3인치 ϕ × 1/4인치T) Ti 도핑농도 : 2.5wt%, 6.7wt%
Substrate	Corning glass(10mm×30mm×0.25mm)
Target-Substrate distance	60mm
Sputter gas	Ar (99.999%)
Sputter gas pressure	1~50 mTorr
Presputtering time	Upper 10min
Sputtering time	20~30min.
RF power	150~400W

2.2 실험결과 및 고찰

2.2.1 ITiO 박막의 morphology에 미치는 열처리 효과

ITiO 박막의 XRD 회절특성은 방전전력이 증가하면 회절강도도 증가하였으나 방전전력이 약 350W 이후부터 회절강도는 다시 감소하는 특성을 나타내었다. 회절특성은 그 강도가 증가함에 따라 결정의 성장 및 결정 그레인 사이즈도 증가하므로 방전전력이 약 350W에서 최적의 결정성장이 이루어지고 있음을 알 수 있었다. 이러한 XRD 회절특성 및 결정성장에 미치는 가스 압력의 영향도 가스 압력이 약 5mTorr의 조건하에서 가장 활발한 결정성장이 이루어지고 있음을 확인하였다. 따라서 이후 ITiO 박막은 이러한 가스압력과 방전전력 조건하에서 형성하였다.

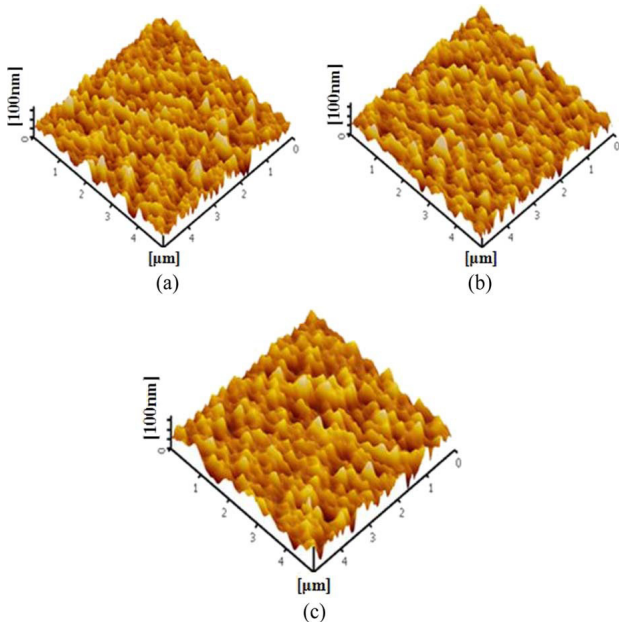
한편, 그림 1은 박막의 XRD패턴에 미치는 열처리 및 열처리 온도의 영향을 나타낸다. XRD 회절 특성에 미치는 열처리의 효과에 대해서는 그림에 나타낸 바와 같이 ITiO 박막은 (400)면에서 우선 배향성이 나타나았으며, (440)면에 대한 배향성도 확인할 수 있었다. (400)면의 우선 배향 특성은 열처리 온도의 증가와



<그림 1> ITiO 박막의 XRD 회절 패턴에 미치는 열처리 효과

함께 피크도 강하고 날카로우 박막의 결정성장이 열처리 및 열처리 온도에 크게 의존하고 있음을 알 수 있다. 또한 ITiO 박막의 전기·광학적 특성에 대한 설명에서도 언급하였으나 XRD 피크는 열처리 온도가 250°C까지는 증가하였으나 그 이후 감소하여 ITiO 박막의 결정 성장에도 250°C의 열처리 온도가 가장 최적임을 알 수 있었다.

그림 2는 열처리 및 열처리 온도의 변화에 대한 ITiO 박막의 AFM 이미지를 나타낸다. 시료의 표면 거칠기는 열처리 후 10nm에서 50nm로 증가하였다. 이는 열처리에 의해 박막의 핵생장이 촉진되고 있으며, 적절한 열처리에 의해 최적의 결정 구조를 가진 ITiO 박막을 형성할 수 있음을 의미한다.

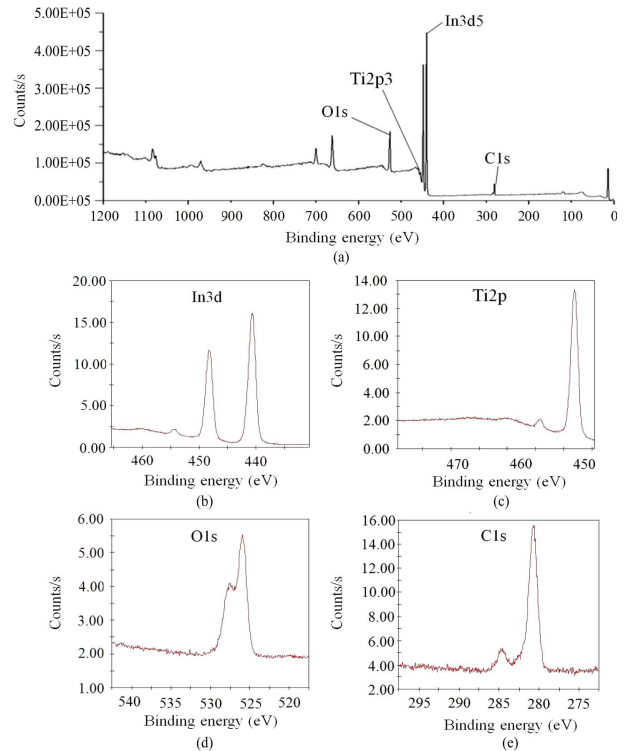


<그림 2> ITiO 박막의 AFM 이미지에 미치는 열처리 효과. (a) 열처리전, (b) 열처리온도 150°C, (c) 열처리온도 250°C

2.2.2 ITiO 박막의 XPS에 미치는 열처리 효과

그림 3은 열처리된 ITiO 박막의 XPS 결과를 나타낸다. binding 에너지 약 0~1,200eV의 영역에서 In 3d, Ti 2p, O 1s, and C 1s에 대한 피크가 생성됨을 알 수 있으며, 각 성분에 대한 분석 결과를 표 2에 정리하여 나타내었다. 그림으로부터 O 1s 상태의 binding 에너지는 526eV였으며, 산소는 구성원자인 In과 Ti원자에 결합되어 ITiO가 형성됨을 알 수 있었다. In 3d에서의 binding에너지 440.6eV는 In₂O₃의 In³⁺ 결합상태에 기인하는 것으로 생각된다. 또한 그림(c)에서 Ti 2p 상태에서의 전자의 결

합 에너지는 454.2eV로 산정되며, 이는 타겟의 구성원소인 TiO₂에서의 Ti⁺ 이온의 결합상태에 상응하는 값으로 판단된다. XPS 연구 결과 In과 Ti, 그리고 O의 농도 비는 각각 27 : 2 : 42였다. 한편, binding 에너지 280.7eV의 C 1s는 XPS 측정 이전의 시료가 공기 중에 노출되어 오염된 결과로 보여진다.



<그림 3> ITiO 박막의 XPS spectra. (a) XPS wide spectra. (b) In 3d. (c) Ti 2p. (d) O 1s. (e) C 1s.

2.2.3 ITiO 박막의 광학적 특성에 미치는 열처리 효과

ITiO 박막의 광 투과도 특성은 파장에 따라 80%에서 90%로 차이가 발생하여, 기존의 투명전도막으로 사용되어 왔던 ITO, FTO 그리고 ZnO와는 다른 특성을 나타내었다. 즉, ITiO 박막의 광 투과율에 미치는 열처리 및 열처리 온도의 영향에 대해서는 250°C에서 열처리한 ITiO 박막의 광투과스펙트럼은 450nm의 파장 영역에서 약 80%였으나 700nm에서는 약 90%로 증가하였으며, 기판 가열 온도 250°C의 경우에도 광 투과도는 약 85%로 FTO 및 ITO에 비해 우수한 특성을 보였다. 이는 400~800nm의 파장 영역에서 일반적으로 일정한 광투과율을 보였던 ITO, ZnO 박막과는 다른 특성으로 장파장 영역에서의 광 흡수율을 필요로 하여 높은 변환효율을 요구하는 염료 태양전지의 투명전도막으로서 ITiO 박막이 가질 수 있는 장점이라 판단된다.

3. 결 론

본 연구에서 제작된 ITiO 박막의 XPS 분석 결과 In, Ti, O의 농도 비는 27 : 2 : 42였으며, 5mTorr의 가스압력, 300W의 방전전력, 300°C의 기판온도 조건 하에서 약 2x10⁻⁴Ω·cm의 저항율과 90%의 광투과율을 얻었다. ITiO 박막의 제 특성은 기판 바이어스 전압 및 열처리에 크게 의존하였으며, 약 250°C의 열처리 온도의 경우 광 투과도는 약 85%로 FTO 및 ITO에 비해 우수한 특성을 보였다.

[참 고 문 헌]

- [1] M. Grätzel, Nature, Vol. 414, pp.338, 2001.
- [2] J. Vossen, et. al., RCA Rev. Vol. 32, pp. 289, 1971
- [3] I. Safi and R. P. Howson, Thin Solid Films, Vol. 343, pp. 115, 1999