

Electrical and Optical Properties of ZnO Transparent Conducting Thin Films by Pyrosol Deposition Method

趙祐榮*·宋鎮洙**·姜埜煥***·尹慶勳**·林肱樹*
(Wooyeong Cho·Jinsoo Song·Gi-Hwan Kang·Kyung-Hoon Yoon·Keong-Su Lim)

Abstract—ZnO transparent conducting oxide thin films have been prepared by Pyrosol deposition method and the effects of the different experimental variables on the electrical resistivity and optical transmittance of the prepared films have been investigated in details. The best film with a resistivity of about $8 \times 10^{-2} \Omega \text{cm}$ and transmittance about 80% has been obtained at the substrate temperature of 425°C by using $\text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{OH}(1 : 3)$ solvent and N_2 carrier gas after annealing at 200°C for 40 minutes in vacuum. Furthermore, We have also found the effect of substrate temperature on crystallographic orientation and surface morphology. Annealing of the as-deposited film in vacuum leads to a substantial reduction in resistivity without affecting the optical transmittance and crystallographic orientation.

Key Words : Pyrosol Deposition, ZnO Thin Films, Transparent Conducting Oxides, Resistivity, Transmittance

1. 서 론

박막 태양전지의 투명전극 또는 window layer로 사용되는 투명전도성 산화물(Transparent Conducting Oxide : TCO)은 높은 전기전도도와 광투과율 뿐만 아니라 태양전지 제조 공정인 고온과 플라즈마 분위기에서의 내구성을 가져야 한다. 그러나 지금까지 주로 사용되어온 ITO($\text{In}_2\text{O}_3 : \text{Sn}$)와 FTO($\text{SnO}_2 : \text{F}$)박막은 전기적, 광학적 특성은 우수하나 수소 플라즈마 분위기에서 쉽게 환원되어 특성이 현저하게 나빠질 뿐만 아니라 환원 후 생성물질의 확산에 의해 태양전지의 성능을 저하시키는 단점이 있다.[1,2]

이에 비해 ZnO는 hexagonal wurtzite구조의 II-VI족 n형 반도체로서, sputtering[3]과

MOCVD[4]방법등에 의해 우수한 전기적, 광학적 특성과 플라즈마 분위기에서의 안정성이 입증되어 새로운 투명전도막 재료로 각광받고 있다. 본 연구에서는 이러한 고가의 설비와 제조기법 대신에 저가화와 대면적화가 용이한 Pyrosol 방법을 이용하여 상압에서 화학적으로 ZnO박막을 형성하고, 실험조건에 따른 박막의 전기적, 광학적 특성변화와 함께 표면과 결정 구조를 관찰함으로써 최적 성장조건을 도출을 시도하였다.

2. 실험 방법

Pyrosol방법은 초음파 진동자를 이용한 초음파 분무효과에 의해 용액을 sol 또는 mist상태의 미립자로 만들고, 반송가스에 의해 가열된 기관위에 용액을 균일하게 분무하여 박막을 형성하기 때문에 용액의 농도와 용매의 종류, 반송가스의 종류 및 flow rate, 기관온도등이 가장 중요한 변수이다. ZnO 박막 실험은 자체 설계, 제작된 Pyrosol deposition장치[5]를 사용하였으며, 용액은 물(J.T.Baker, HPLC용)또는

*正會員 : KAIST 電氣 및 電子工學科 碩士課程

**正會員 : 韓國에너지技術研究所 責任研究員

***正會員 : 韓國에너지技術研究所 技術員

†正會員 : KAIST 電氣 및 電子工學科 副教授

接受日字 : 1994年 2月 1日

1次修正 : 1994年 4月 6日

물과 메탄올(Jarres Burroughs사, CH₃OH 99.85%)를 1:3 비율로 만든 용매에 zinc acetate (Zn(CH₃COO)₂·2H₂O 일본관동화학, 특급)를 0.4M 농도로 혼합하였다. 그리고 반송가스는 10 ℓ/min 일정 유량의 압축공기 또는 질소를 사용하였으며 기판온도는 350℃~475℃까지 변화시켰다. 유리기판(50x50x1.1mm, Corning 7059)위에 형성된 ZnO박막의 두께는 Alpha-step(Tencor Instrument 200)으로 측정하였으며, 두께 측정에 필요한 단차(step)는 인산과 물 1:1용액에 식각(etching)하여 형성하였다. 비저항(resistivity)은 4탐침법(4-point probe법)과 Van der Pauw법으로 측정하였으며, 광투과율은 UV-VIS spectrophotometer(Varian Super-scan IBE)를 사용하여 파장 550nm에서 측정된 specular transmittance로 나타내었다. 또한 박막의 표면 형상은 SEM(JEOL JSM840A)으로 관찰하였으며 결정구조해석을 위해 XRD(Phillips PW 1840)를 사용하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 용매와 기판온도에 따른 특성 변화

Zinc acetate의 용해도는 물의 경우 2.3ml에 1g, 1.6ml 끓는 물에 1g, 1ml 끓는 알코올에 1g이다. 따라서 최대 용해도만큼 zinc acetate를 끓는 물에 녹이면 13mol/ℓ이 된다. 그러나 용액의 농도는 박막의 성장 속도 및 표면 형상에 미치는 영향과 용액 조성의 용이도를 고려하여 결정되어야 하며, 특히 비양론적 조성(nonstoichiometry)물질인 ZnO박막의 특성은 용액농도보다 용매와 반송가스의 산소함유량이 중요한 의미를 가지므로, 실험에 사용된 용매에 대한 Zn의 농도는 M.N. Islam등[6]에 의해 제시된 0.4M로 선정하였다. 용매를 물 또는 물과 메탄올을 1:3으로 혼합하여 달리하였을 경우, ZnO박막의 기판온도에 따른 비저항과 광투과율의 변화는 그림 1과 같다.

물을 용매로 사용하였을 경우의 비저항은 350℃~450℃ 범위의 기판온도에서는 큰 변화가 없었으나 450℃ 이상에서는 약 50Ωcm까지 떨어졌으며, 광투과율은 기판온도가 증가함에 따라 78%에서 85%까지 약간 증가하였다. 한편 물과 메탄올의 혼합용매를 사용하였을 경우의 비저항 값을 나타내었으며 특히 425℃의 기판온도에서 약 1/10의 낮은 비저항은 물용매보다 낮은 값을 나

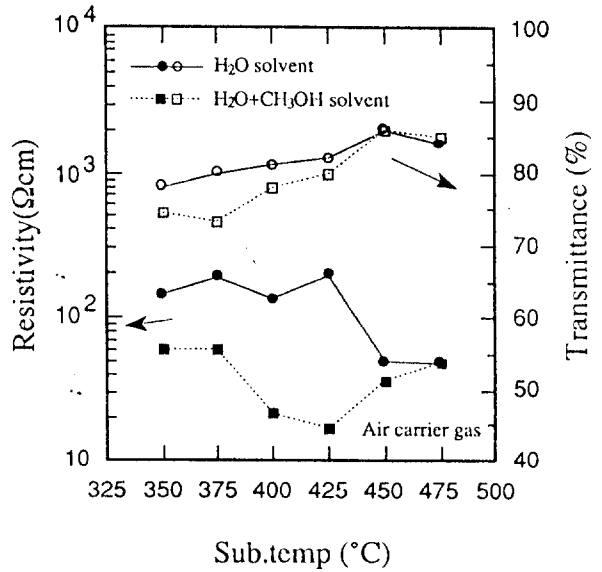


그림 1 용매와 기판온도에 따른 ZnO박막의 비저항 및 광투과율 변화

Fig. 1 Variation of resistivity and transmittance of ZnO thin films as a function of solvent and substrate temperature

타내었다. 그러나 광투과율은 기판온도가 425℃에서는 물용매보다 낮은 값을 나타내었으며, 450℃ 이상의 기판온도에서는 오히려 약간 높은 광투과율을 나타내었다. 이러한 현상은 낮은 기판온도에서는 분무된 용액의 입자들이 완전히 분해되지 못하여 ZnO박막 구조가 치밀하지 않기 때문에 높은 비저항과 낮은 광투과율을 나타내며, 기판온도가 증가할수록 입자의 크기와 분포의 균일도등 결정성이 향상되어 비저항이 감소되고, 박막 성장속도의 감소에 따라 치밀한 얇은 박막이 형성되어 광투과율이 증가한 것으로 판단된다. 또한 물과 메탄올의 혼합용매에서 낮은 비저항을 나타낸 이유는 박막형성 과정중 과다 산소성분을 물용매보다 쉽게 분리, 증발시켰기 때문이며, 이러한 현상은 물용매를 사용하였을 경우 기판온도의 상승에 따라 비저항이 감소하는 결과와 유사하다. 그러나 광투과율의 차이는 성장속도에 따른 박막의 두께에 의해 광흡수량이 변화하기 때문이다. 따라서 zinc acetate의 용매는 용해도가 높고 비저항을 쉽게 제어할 수 있는 물과 메탄올의 혼합용매가 보다 적합할 것으로 판단된다.

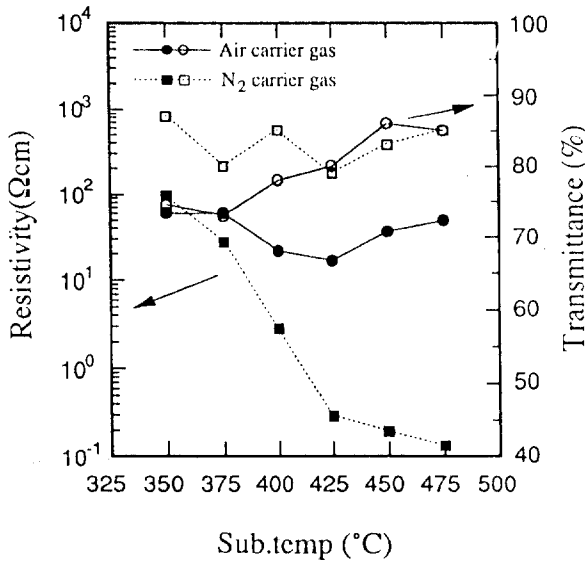


그림 2 반송가스와 기판온도에 따른 ZnO박막의 비저항 및 광투과율 변화

Fig. 2 Variation of resistivity and transmittance of ZnO thin films as a function of carrier gas and substrate temperature

3.2 반송가스와 기판온도에 따른 특성변화

Pyrosol법에 의한 ZnO박막형성시 반송가스의 역할은 분무된 용액의 반응 뿐만아니라 필요한 경우 용매와 함께 전기적, 광학적 특성을 제어할 수 있는 적절한 양의 산소성분을 공급할 수 있어야 한다. 용매에서 필요한 산소를 충분히 공급하지 못할 경우 산소성분을 함유한 산소 또는 공기를 반송가스로 사용하여야 하며, 용매가 충분한 산소를 함유하여 오히려 반송가스의 과다 산소공급이 우려되면 불활성가스의 사용이 바람직하다. 반송가스로서 압축공기와 질소를 사용하여 기판온도에 따른 특성변화를 관찰한 결과는 그림 2와 같다.

실험결과, 공기를 반송가스로 사용하였을 경우의 비저항은 기판온도에 크게 상관없이 10Ωcm ~ 80Ωcm의 큰 값을 나타내었으며, 광투과율은 기판온도가 상승함에 따라 75%에서 85%까지 증가하였다. 그러나 질소를 반송가스로 사용하였을 경우의 비저항은 기판온도가 상승함에 따라 현저히 감소하여 425°C이상의 기판온도에서는 약 10⁻¹ Ωcm를 나타내었으며, 광투과율은 80%~85%의 거의 일정한 값을 나타내었다. 이러한 현상

은 공기를 반송가스로 사용하였을 경우 반송가스의 과다산소분위기에 따른 ZnO박막의 산소화 흡착(oxygen chemisorption)때문에 높은 비저항을 나타내며[7], 광투과율은 성장속도의 감소에 따른 박막두께의 감소때문에 증가하였을 것으로 판단된다. 반면에 질소를 반송가스로 사용하였을 경우에는 산소를 함유하지 않는 불활성 가스이기 때문에 ZnO박막의 산소성분은 용매에

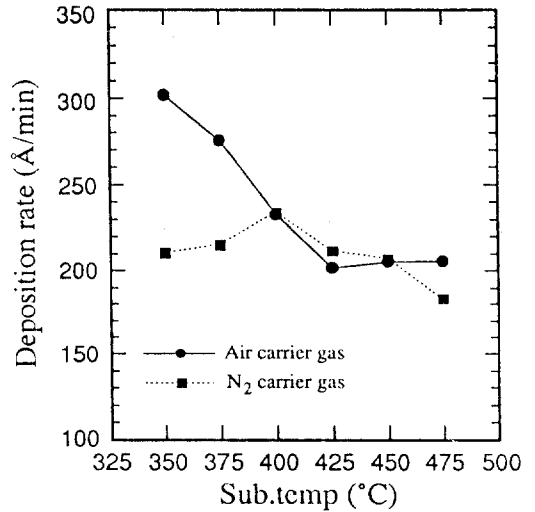


그림 3 반송가스와 기판온도에 따른 ZnO박막의 성장속도 변화

Fig. 3 Variation of deposition rate of ZnO thin films as a function of carrier gas and substrate temperature

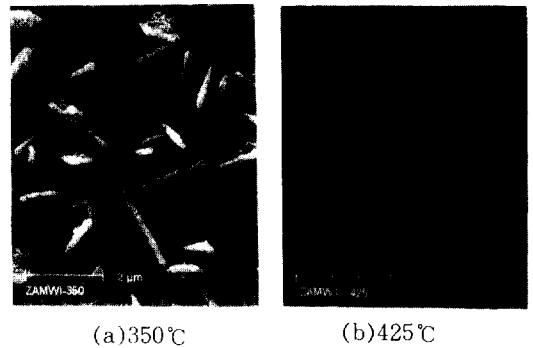


그림 4 기판온도에 따른 ZnO박막의 표면형상 변화

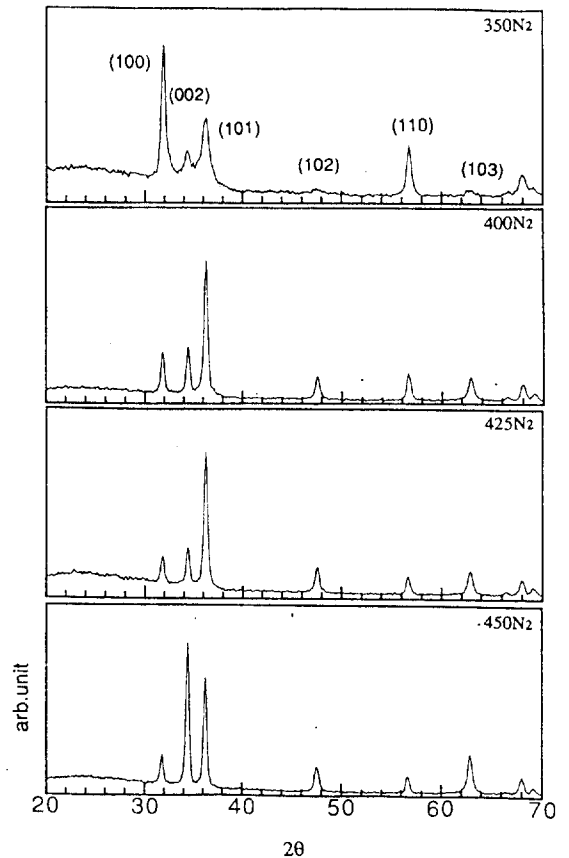
(물+메탄올 혼합용매, 공기 반송가스)
Fig. 4 SEM morphologies of ZnO thin films with different substrate temperature (H₂O+CH₃OH solvent, air carrier gas)

의존하며, 따라서 기판온도가 상승할 수록 ZnO 박막 형성시의 과다산소가 분리되어 비저항을 감소시키며, 광투과율은 기판온도에 상관없이 거의 일정한 성장속도때문에 큰 변화가 관측되지 않는 것으로 해석된다. 특히 질소 반응가스는 기판온도 425°C 이상에서의 낮은 비저항과 높은 광투과율을 얻을 수 있어 공기보다 적절한 반응가스 역할임을 확인할 수 있었다.

3.3 성장속도와 구조적 특성변화

실험조건에 따라 변화하는 박막의 성장속도는 박막의 전기적, 광학적 특성뿐만 아니라 박막의 표면형상 및 구조적 특성과 밀접한 상관성을 가진다. 그림3은 공기와 질소를 반응가스로 사용하였을 경우의 성장속도를 나타낸 것으로서 기판온도가 350°C 일때 공기를 반응가스로 사용한 박막의 성장속도는 질소에 비해 약 1.5배 만큼 빠른 300 Å/min이었다. 그러나 공기를 반응가스로 사용하였을 경우 저온에서의 높은 성장속도는 그림4(a)의 SEM 표면형상에서 나타난 바와 같이 분무된 용액이 충분히 반응하지 못하고 기판위에 흡착된 불완전한 결정구조 상태이기 때문이며, 기판온도가 425°C 이상에서는 그림 4(b)와 같이 비교적 균일한 입자크기와 구조로 박막이 형성되었음을 알 수 있다. 이에 비해 질소 반응가스는 기판온도가 변화하여도 약 200 Å/min의 안정된 성장속도를 나타내었으며, 이러한 결과는 질소 반응가스의 경우 박막형성시의 분위기가 산소성분이 억제된 상태이므로 ZnO 박막의 성장속도는 용매와 기판온도에 의존하기 때문인 것으로 해석된다.

한편 기판온도에 따른 XRD pattern은 그림 5에서와 같이 기판온도가 상승할 수록 (002) peak 강도는 증가하며 (100)(110) peak 강도는 감소하는 경향을 나타내고 있다. 이러한 결과는 XRD pattern에서 (002) peak가 우세할 경우 ZnO 박막 구조는 c-축이 기판에 대해 수직으로 분포하는 형태이고 (100)(110) peak가 우세하면 c-축이 기판에 수평으로 분포하게 되므로 [4], 기판온도가 상승할수록 (002) peak가 커지고 결정구조가 cubic에서 hexagonal로 천이 [8]되어 전기적 특성이 향상됨을 의미한다. 따라서 ZnO 박막의 SEM 표면 형상은 그림 6에서와 같이 기판온도가 상승할 수록 균일한 입자크기와 분포를 가진 양호한 결정성을 나타내고 있다.



| 기판온도 | XRD | | | | | |
|--------|-------|-------|-------|-------|-------------|-------------|
| | (100) | (002) | (101) | (110) | (100)/(002) | (110)/(002) |
| 350 °C | 1 | 0.30 | 0.22 | 0.34 | 3.33 | 1.13 |
| 400 °C | 0.33 | 0.39 | 1 | 0.21 | 0.85 | 0.54 |
| 425 °C | 0.27 | 0.33 | 1 | 0.13 | 0.82 | 0.39 |
| 450 °C | 0.26 | 1 | 0.77 | 0.12 | 0.26 | 0.12 |

그림 5 기판온도에 따른 ZnO 박막의 XRD pattern 변화

Fig. 5 Variation of XRD pattern of ZnO thin films as a function of substrate temperature

3.4 열처리 효과

Pyrosol법에 의해 형성된 ZnO 박막 성장 이후의 열처리에 따른 특성변화를 관측하기 위하여 기판온도 425°C 에서 공기와 질소를 반응가스로 사용하여 형성된 ZnO 박막을 10⁻⁴ torr의 진공분위기에서 40분간 열처리하였다. 그 결과 그림 7에서와 같이 150°C ~ 200°C의 열처리온도에서 비저항이 급격히 감소하였으나 250°C ~ 300°C에서

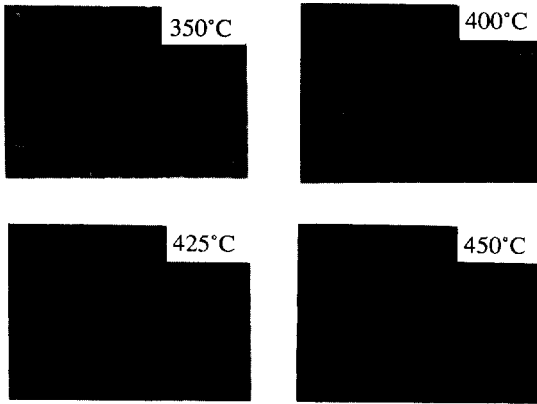


그림 6 기판온도에 따른 ZnO박막의 표면형상 변화
(물+메탄올 혼합용매, 질소 반송가스)
Fig. 6 SEM morphologies of ZnO thin films with different substrate temperature
(H₂O+CH₃OH solvent, N₂ carrier gas)

는 큰 변화를 나타내지 않았으며, 질소 반송가스가 공기보다 감소폭은 적으나 낮은 비저항과 안정된 열처리 효과를 나타내었다. 이러한 현상은 ZnO박막의 표면과 입계(grain boundary)에서 전자를 포획하여 산소 이온형태 (O₂⁻)로 존재하는

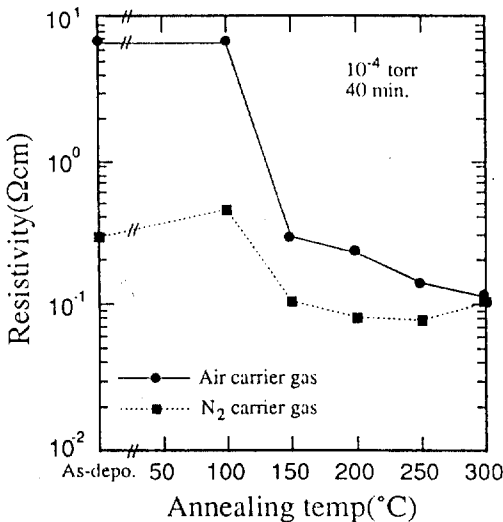


그림 7 열처리온도에 따른 ZnO박막의 비저항 변화
Fig. 7 Variation of resistivity of ZnO thin film as a function of annealing temperature

과다산소가 열처리에 의해 산소와 전자로 분리됨으로써 자유전자농도가 급격히 증가하기 때문에[6] 비저항이 감소되며, 비교적 저온인 150°C ~ 200°C가 적절한 열처리 온도범위임을 확인하였다. 그러나 열처리후의 광투과율과 XRD pattern 및 표면형상은 거의 변화하지 않아 300°C 이하의 낮은 온도에서의 열처리가 박막의 결정성에는 영향을 미치지 않음을 알 수 있었다.

4. 결 론

자체 제작된 pyrosol deposition 장치를 사용하여 용매와 반송가스의 종류, 기판온도 및 열처리에 따른 ZnO박막의 특성변화를 관찰하고 원인을 분석한 결과, 물과 메탄올의 혼합용매는 물용매보다 zinc acetate의 용해도가 높을 뿐만 아니라 용액중의 산소 성분제어가 용이하여 전기적 특성을 향상시킬 수 있으며, 불활성 가스인 질소를 반송가스로 사용함으로써 공기 반송가스보다 낮은 비저항과 높은 광투과율 및 안정된 성장 속도를 얻을 수 있었다. 또한 기판온도가 상승하면 입자의 크기 분포의 균일도 및 c-축 배향성이 향상되어 비저항이 감소하였으며, 박막 형성이후 300°C이하의 열처리는 광투과율과 박막의 결정성에는 영향을 미치지 않으나, ZnO박막의 입계 또는 표면에서 전자를 포획하여 이온 형태로 존재하는 과다 산소를 분리함으로써 비저항을 감소시킬 수 있는 효과를 확인하였다. 이러한 실험 결과로부터, 물과 메탄올 혼합용매 및 질소 반송가스를 사용하고 기판온도 425°C에서 박막을 형성한후 200°C 10⁻⁴torr진공 분위기에서 40분간 열처리함으로써 저가, 대면적 박막태양전지의 투명전극으로 사용가능한 비저항 8x 10⁻²Ωcm, 광투과율 80%의 우수한 전기적, 광학적특성의 ZnO 박막을 얻을 수 있었다.

이 논문은 상공자원부에서 지원한 1994년도 대체에너지 기술개발 연구과제로서 수행된 연구결과의 일부임

참 고 문 헌

[1] N. Fufuda, T. Imura, A. Hiraki, Y. Tawada, K. tsuge, H. Okamoto and Y. Hamakawa,

- "Distribution of Electrode Elements near Contact and Junction Layers in Amorphous Silicon Cell," Jpn. J. Appl. Phys. vol. 21. (1982)271
- [2] M. Kitagawa, K. Mori, S. Ishimura, M. Ohno, T. Hirado, Y. Yoshioka and S. Kohiki, "Interactions of Hydrogenerated Amorphous Silicon Films with Transparent Conductive Films," J. Appl. Phys. vol. 54(1983)3269
- [3] H. Nanto, T. Minami, S. Shooji and S. Takata, "Electrical and Optical properties of zinc oxide thin films prepared by rf magnetron sputtering for transparent electrode applicatins," J. Appl. Phys. 70(11)(1991) 7119
- [5] K. H. Yoon and J. S. Song, "Properties of flourine-doped SnO₂ films prepared by the pyrosol deposition method," Solar Energy Materials and Solar Cells 28(1993)317-327
- [6] M. N. Islam, M. O. Hakim and H. Rahman, "The effect of deposition variables on spray-deposited ZnO thin films prepared from Zn (C₂H₃O₂)₂," Journal of Material Science 22 (1983)1379
- [7] A. P. Roth and D. F. Williams, "Properties of zinc oxidel films prepared by the oxidation of diethy zinc," J. Appl. Phys. 54(11) (1981)8685
- [8] R. H. Mauch and H. W. Schock, "Highly Transparent and Conductive ZnO : Al Thin Films For Photovoltaic Applications," 10th European Photovoltaic Solar Energy Conference (1991)88

저 자 소 개



조우영(趙祐榮)

1968년 10월 6일생. 1992년 한국과학기술원 과학기술대학 전기 및 전자공학과 졸업. 1994년 한국과학기술원 전기 및 전자공학과 졸업(석사). 현재 한국과학기술원 전기 및 전자공학과 박사과정.



송진수(宋鎭洙)

1949년 9월 5일생. 1971년 고려대 공대 전기공학과 졸업. 1976년 고려대 대학원 전기공학과 졸업(석사). 1985년 고려대 대학원 박사과정 수료(공박). 1979~80년 미국 Argonne Nat'l Lab. 교환 연구원. 1986~1987년 미국 Univ. of Minneota, Visiting Scholar. 현재 한국에너지기술연구소 책임연구원.



강기환(姜琦煥)

1967년 9월 20일생. 1991년 대전 공대 전기공학과 졸업. 1993년 건국대학교 대학원 전기공학과 졸업(석사). 현재 한국에너지기술연구소 태양광연구팀 근무.



윤경훈(尹慶勳)

1952년 5월 13일생. 1975년 서울대 공대 재료공학과 졸업. 1977년 동 대학원 요업공학과 졸업(석사). 1979년 쌍용양회 중앙연구소 연구원. 1986년 프랑스 Limoges대학교 재료공학과 졸업(공박). 현재 한국에너지기술연구소 책임연구원.



임공수(林宏樹)

1946년 9월 2일생. 1977년 요꼬하마 국립대학 전자공학과 졸업. 1979년 동 대학원 에너지 및 재료공학과 졸업(석사). 1984년 동경공업대학 대학원 전자공학과 졸업(공박). 현재 한국과학기술원 전기 및 전자공학과 부교수