

The Deposition and Properties of Surface Textured ZnO:Al Films

柳 鎮 洙* · 李 偵 喆** · 金 錫 基** · 尹 慶 勳** · 朴 而 濬** · 李 準 信***
 (Jin Su Yoo · Jeong Chul Lee · Seok Ki Kim · Kyung Hoon Yoon · I Jun Park · Junsin Yi)

Abstract - Transparent conductive oxides (TCO) are necessary as front electrode for most thin film solar cell. In our paper, transparent conducting aluminum-doped Zinc oxide films (ZnO:Al) were prepared by rf magnetron sputtering on glass (Corning 1737) substrate as a variation of the deposition condition. After deposition, the smooth ZnO:Al films were etched in diluted HCl (0.5%) to examine the electrical and surface morphology properties as a variation of the time. The most important deposition condition of surface-textured ZnO films by chemical etching is the processing pressure and the substrate temperature. In low pressures (0.9mTorr) and high substrate temperatures ($\leq 300^{\circ}\text{C}$), the surface morphology of films exhibits a more dense and compact film structure with effective light-trapping to apply the silicon thin film solar cells.

Key Words : TCO(transparent conductive oxide), ZnO:Al, Thin film solar cells, Light trapping, rf magnetron sputtering

1. 서 론

투명전극(TCO : Transparent conductive oxide)은 그림 1에서 도시적으로 설명한 것처럼 낮은 전기적, 광학적 손실을 제공하고 refractive index matching와 light scattering과 같은 추가적인 광학적 기능 대부분을 수행한다. 이 중에서 Aluminium doped zinc oxide (ZnO:Al)는 결정 구조적 이방성, 비 화학양론적 결합구조, 넓은 밴드갭 가시광선 영역에서의 투명성과 높은 굴절률, 큰 압전상수, 강한 acouptopic, 비선형 광학계수를 가지는 재료로 최근에 ZnO 결정을 박막화해서 필터 등의 SAW 디바이스, 산화 또는 환원가스의 센서, 박막 태양전지와 flat panel displays에서 투명 전극등에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다.[1-4].

특히, 수소 플라즈마 분위기에서 우수한 투과도와 높은 내구성이 나타나는 것으로 알려져 있기 때문에 실리콘에 바탕을 둔 박막 태양전지를 위한 TCO로서 관심을 얻고 있다[5]. 화학적 습식 에칭에 의해 표면 texture 된 ZnO:Al 투명전도막의 가장 중요한 것은 흡수도 손실을 줄여 효과적인 light trapping을 위해 에칭된 ZnO:Al 투명전도막의 표면 형태가 초기 구조에 의존을 한다는 것이다. 따라서 sputter 공정의 증착조건에 의해 많은 영향을 받는다[6-7]. Krikorian 과 Sneed는 주어진 재료와 기판에 대한 sputtering에서 ZnO:Al 투명전도막 특성을 결정하는 요소 3가지는 기판온도, 증착비,

공정 pressure라고 보고했다[8].

따라서 본 논문에서는 시간의 변화에 따른 화학적 습식 에칭으로 표면 texture 된 ZnO:Al 투명전도막의 고효율 박막 태양전지 응용을 위한 전기적, 구조적, 광학적 특성과 기판온도, 공정 pressure와의 상호 의존성을 연구하였다.

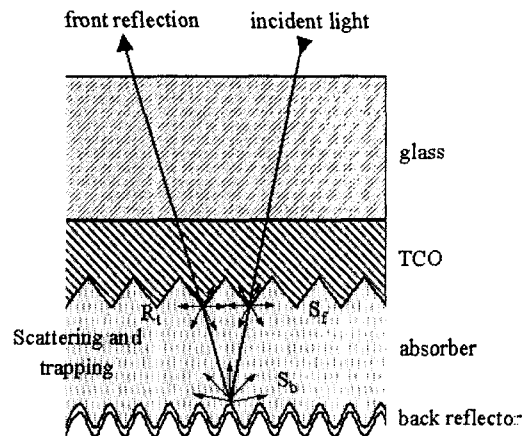


그림 1 투명전극의 광학적 기능
 Fig. 1 Optical function of the transparent conductive oxide

2. 실험방법

본 실험에서는 유리기판(Corning glass 1737)은 표면의 불순물을 제거하기 위해 아세톤, 메탄올, DI water을 이용한 유기물 세척이 이용되었다. 그림 2은 ZnO:Al 투명전도막 증착에 사용된 rf 마그네트론 스퍼터링 장치의 개략도이다. 본 장

* 準 會 員 : 成 均 館 大 學 情 報 通 信 工 學 部 博 士 課 程
 ** 準 會 員 : 韓 國 能 源 技 術 研 究 院 太 陽 光 研 究 中 心
 *** 正 會 員 : 成 均 館 大 學 情 報 通 信 工 學 部 副 教 授 · 工 博
 接 受 日 字 : 2003 年 6 月 4 日
 最 終 完 了 : 2003 年 6 月 30 日

치는 3개의 타겟을 동시에 장착할 수 있도록 설계 되었는데, 이중 한 개를 사용하여 Al₂O₃가 2.5 wt% 함유된 ZnO target (순도:99.99%)을 장착하였다. 기판과 타겟의 거리는 타겟의 기울기를 고려하여 약 5cm로 고정시켰고, 반응가스로는 Ar 100%를 사용하였다. 기판은 halogen 램프를 이용하여 가열 하였으며, 증착막의 균일성을 위하여 모터를 사용해 기판을 회전시켰다. 또한 모든 시료는 증착 chamber의 진공도를 유지하기 위하여 loadlock chamber를 통해 주입 시켰다. 표 1 은 ZnO:Al 투명전도막 증착을 위한 rf 마그네트론 스퍼터링 공정 조건이다. 또한 ZnO:Al 투명전도막의 표면 texture를 위해 HCl 0.5%를 H₂O와 희석시켜 각각 15초, 30초, 60초 동안 습식 에칭을 실시하였다. 증착된 ZnO:Al 투명전도막의 표면 morphology 및 단차 측정을 위해 각각 AFM(HP atomic force microscopy)과 alpha-step(Tencor 2000)이 사용되었고, 투과도 측정을 위해 spectrophotometer (UV-3101, Shimadzu)를 사용하였으며, 또한 결정 방향성 조사를 위해 XRD (X-ray diffractometer, Rigaku)가 이용되었다.

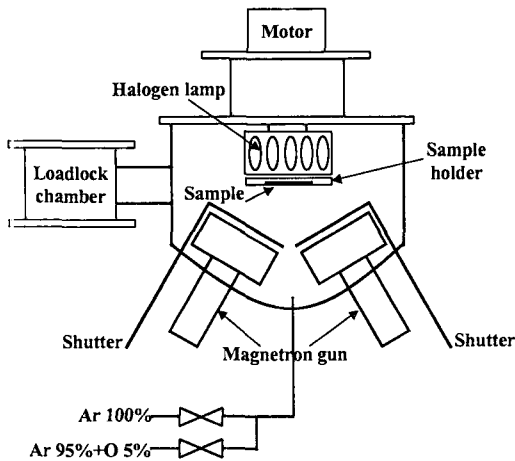


그림 2 rf 마그네트론 스퍼터링 시스템 개략도.
Fig. 2 Schematic drawing of the rf magnetron sputtering system

표 1 ZnO:Al 투명전도막의 스퍼터링 조건.
Table 1 Sputtering condition of the transparent ZnO:Al films.

Ease pressure(Torr)	7~9×10 ⁻⁷
Ar pressure(Torr)	9×10 ⁻⁴
Ar flow(sccm)	2
RF power(W)	150
Deposition time(min)	60
Substrate temperature(°C)	RT(증착후 : 50~60)~300

3. 실험결과 및 고찰

광 산란 특성 때문에 에칭 공정의 영향은 육안으로 어느 정도 예측 가능하다. 평평한 박막은 희석된 HCl에 짧은 시간에 에칭을 실시하면 우유빛의 투명한 색을 가진 Texture된 막으로 변화한다. 그림 3은 온도별로 에칭시간에 따른 비저항 값

을 나타내었다. 비저항은 온도별로 에칭시간에 따라 큰 차이를 보이지 않는 것으로 보아, 박막의 두께 감소로 인한 비저항의 증가가 매우 작은 범위라는 것을 알 수 있었고, 특히 300°C에서 에칭하지 않은 ZnO:Al 투명전도막의 경우, 1.5×10⁻⁴(Ω-cm)로 우수한 특성을 나타냈으며, 60초 에칭시에도 1.9×10⁻⁴(Ω-cm)으로 측정되었다. 따라서 TCO층으로 이용될 ZnO:Al 투명전도막은 증착온도 300°C 이상에서 가장 우수한 비저항 특성을 나타내고 있음을 알 수 있었다.

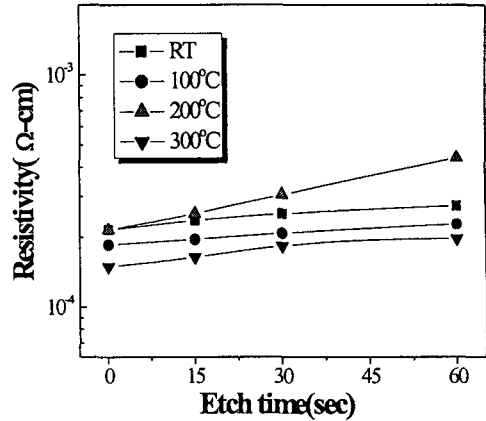


그림 3 에칭 시간에 따른 온도별 비저항
Fig. 3 Resistivity of the various temperature as a function of etch time

결정 방향을 조사하기 위해 에칭하지 않은 ZnO:Al 투명전도막을 XRD 측정 하였는데, 그림 4는 에칭하지 않은 ZnO:Al 투명전도막으로써, 공통적으로 (002) 방향에서 peak이 발견되었다. 모든 온도에서 에칭 시간이 증가함에 따라 ZnO:Al 투명전도막의 두께 감소로 인한 약간의 Intensity 감소를 발견했고, 300°C에서의 Intensity가 RT, 100°C, 200°C에서보다 약 10배 이상의 높은 값을 나타내는 것을 알 수 있었다. 따라서 증착온도 300°C가 ZnO:Al 박막의 결정성은 물론 이동도를 활성화 시키는 매우 중요한 요소라고 사료된다.

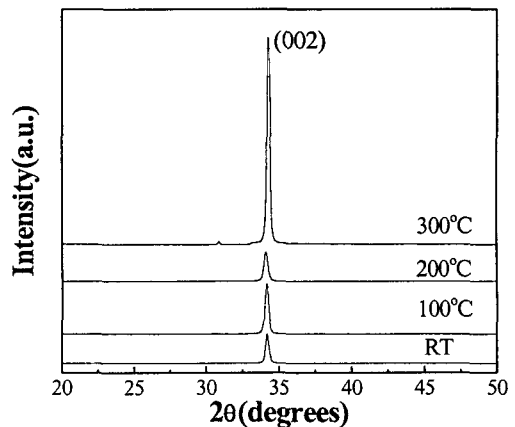


그림 4 온도 변화에 따른 XRD 패턴
Fig. 4 XRD pattern as a function of temperature

그림 5는 60초 에칭한 ZnO:Al 투명전도막의 전도도 특성을 나타냈다. Wavelength 400~800nm 범위에서 Total transmittance 특성의 경우, 약 85% 이상의 값이 온도에 따라서 약간씩 상승하나 에칭 시간에 따라서는 거의 일정함을 알 수 있었는데 특히 300°C에서 약 93%의 값을 나타냈다. 또한 Diffuse transmittance는 온도와 에칭 시간에 따라 값이 상승하였고, 300°C에서 약 39%를 획득하였다. 여기서 얻어진 값을 이용하여 그림 6에서 나타난 바와 같이 Wavelength 400~800nm 범위에서의 에칭시간에 따른 온도별 Haze ($T_{diffuse}/T_{total}$)를 나타냈다. Haze는 에칭된 ZnO:Al 투명전도막의 light scattering 특성을 위한 지표로 제공하고, 전체 visible wavelength 범위에서 0이상이다. 그림 6으로부터 온도와 에칭시간이 증가함에 따라 값이 상승하여 300°C에서 60초 에칭한 ZnO:Al 투명전도막의 Haze 값이 약 43%를 나타냈고, Wavelength 400nm에서는 65%의 높은 값을 나타냈다.

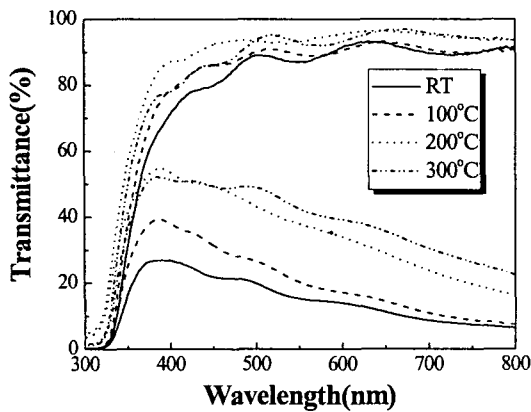


그림 5 60초 에칭한 ZnO:Al 투명전도막의 전도도 특성
Fig. 5 Transmittance properties of the transparent ZnO:Al films as 60 second etching

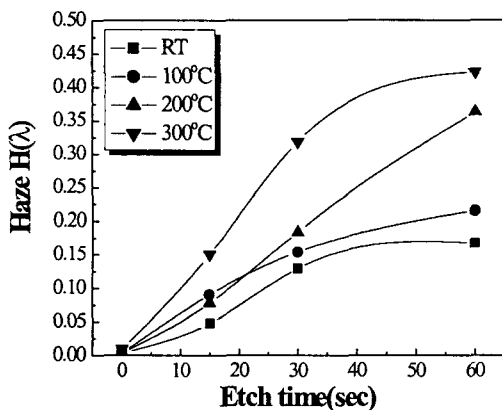


그림 6. 에칭 시간에 따른 온도별 Haze 특성
Fig. 6 Haze properties of the various temperature as etch time

또한 표 2와 그림 7은 각각 본 연구에서 개발된 기판 온도 300°C에서 증착되고 60초 에칭된 ZnO:Al과 상용화되는

Asahi U(SnO₂:F) 투명전도막의 광학적 특성(wavelength 400 nm~800nm) 및, 전기적 특성을 기술한 것과 wavelength 300 nm~800nm에서 transmittance를 비교하여 도시한 것이다. 표에서 알 수 있듯이, 본 연구에서 제작된 ZnO:Al 투명전도막의 면저항은 5Ω/□이하로 낮게 측정되었는데, 특히 haze의 경우 Ashai U보다 약 5배 높은 값을 가지는 것으로 보아 태양전지 TCO층으로서 효과적인 light trapping을 가질 것으로 기대된다.

표 2 400nm~800nm 파장영역에서의 Asahi U와 ZnO:Al 박막의 transmittance 와 sheet resistance
Table 2 Transmittance and sheet resistance of ZnO:Al film and Asahi U in 400nm~800nm wavelength

Properties	Asahi U	ZnO:Al (0.9mTorr, 300°C)
Total transmittance(%)	84.88	92.37
Diffuse transmittance(%)	7.65	38.65
Haze($T_{diffuse}/T_{total}$)	9	43
Sheet resistance(Ω/□)	12	4.93

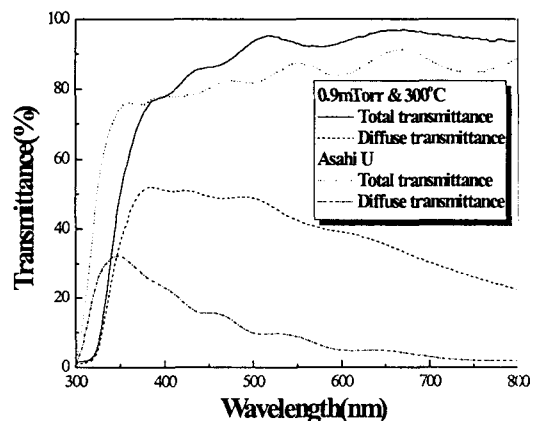


그림 7 60초(300°C) 에칭시의 ZnO:Al 박막과 Asahi U와의 transmittance 비교
Fig. 7 Transmittance comparison of ZnO:Al films and Asahi U as 60 second (300°C) etching

최근 독일의 Julich 연구소에서 보고한 논문에서 따르면, 박막 Si 태양전지에 적용하기 가장 좋은 TCO 박막의 표면은 80~100nm의 rms roughness를 가진 분화구(crater) 모양의 표면 구조라고 한다. 본 연구에서도 표면적 특성에 있어서 표면 morphology와 rms roughness의 개선을 위해 중점을 두었다. AFM 장비를 이용한 rms roughness는 온도와 에칭시간에 따라 증가하고 있었고, 300°C에서 60초 에칭시 89nm로 측정되었는데, 이는 박막 태양전지 응용을 위한 효과적인 light trapping에 요구되는 80~100nm에 접근하고 있음을 알 수 있었다[6]. 각각의 온도에서 60초 동안 에칭한 ZnO:Al 투명전도막의 표면 형태를 그림 9에 나타내었다. RT 및 100°C에서 작은 feature size와 opening angle를 가진 hill-like 구조

를 나타냈으며, 300°C에 이르러 그림 8에서 나타낸 바와 같이 89nm의 rms roughness를 가진 분화(crater) 구조를 관찰할 수 있었다. 또한 Thornton model에 의해 설명되어진, 기판 온도의 증가와 낮은 공정압력은 더욱 조밀한 박막 구조를 이끌고 있음을 알 수 있었다.

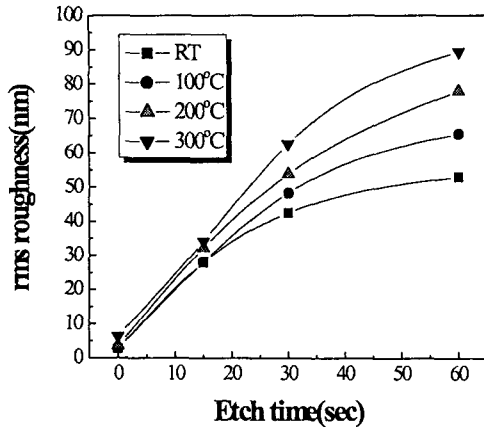


그림 8 에칭 시간에 따른 온도별 rms roughness

Fig. 8 rms roughness of the various temperature as a function of etch time

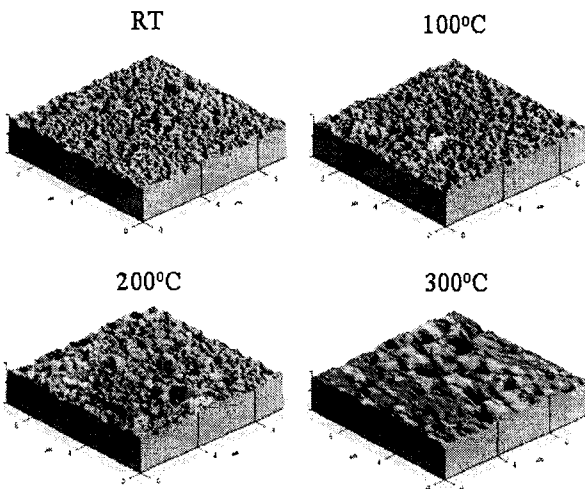


그림 9 60초 에칭한 ZnO:Al 투명전도막의 표면 형태

Fig. 9 Surface morphology of the transparent ZnO:Al films as 60 second etching

4. 결 론

본 실험에서 Ar pressure는 0.9mTorr로 고정하고 기판온도와 에칭시간의 변화에 따라 ZnO:Al 투명전도막의 특성을 측정된 결과, 모든 조건에서 비저항 $4.5 \times 10^{-4} (\Omega\text{-cm})$ 이하, Total transmittance 85% 이상의 우수한 전기적, 광학적 특성을 얻을 수 있었다. 특히 300°C의 ZnO:Al 투명전도막에서

는 가장 낮은 비저항($1.5 \sim 1.9 \times 10^{-4} (\Omega\text{-cm})$)이 나타났는데, 60초에칭한 경우, Wavelength 400~800nm 범위에서 Total transmittance 92.37%, Diffuse transmittance 38.65%, Haze 43%를 획득함으로써 상용화 되고 있는 Ashai U에 비해 투명전도막으로 우수한 특성을 나타내고 있음을 알 수 있었고, 또한 동일한 조건에서 rms roughness는 효과적인 light trapping에 요구되는 80~100nm에 일치하는 89nm의 crater-like 구조로 관찰됨으로써, 태양전지 응용을 위한 ZnO:Al 투명전도막의 표면 texture가 에칭 시간과 증착온도를 조절하여 광 산란 특성을 광범위하게 변화시킬 수 있으므로, 일정한 제한 내에서, 전기적, 광학적 특성의 독립적인 변화를 통해 최대한의 활용이 가능함을 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 산업자원부에서 시행한 전력산업 인프라구조지원 사업의 지원에 의해서 수행된 연구결과입니다.

참 고 문 헌

- [1] A. Loffl, S. Wieder, B. Rech, O. Kluth, C. Beneking, H. Wagner, Proceedings of the 14th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Barcelona, 1997, p. 2089.
- [2] S. Bose, A. K. Barua, J. Phys. D: Appl. Phys. 32 (1999) 213.
- [3] J. H. Lan, J. Kanicki, A. Catalano, J. Keane, Proceedings of the Second IEEE International Workshop on Active Matrix Liquid Crystal Displays, New York, 1995, p. 54.
- [4] B. Rech, S. Wieder, C. Beneking, A. Loffl, O. Kluth, W. Reetz, H. Wagner, Proceedings of the 26th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Anaheim, 1997, p. 619.
- [5] O. Kluth, B. Rech, L. Houben, S. Wieder, G. Schope, C. Beneking, H. Wagner, A. Loffl, H. W. Schock, Thin Solid Films, 351 (1999) 247
- [6] O. Kluth, B. Rech, H. Wagner, Proceedings of the 17th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Munich, Germany, 2001, p. 2032.
- [7] K. H. Kim, K. C. Park, D. Y. M, J. Appl. Phys. 81 (12) (1997) 7764.
- [8] E. Krikorian, R.J. Sneed, J. Appl. Phys. 37 (1966) 3655.

저 자 소 개



유진수(柳鎭洙)

1971년 5월 15일 생. 2000년 성균관대 정보통신공학부 졸업. 2002년 동 대학원 정보통신공학부 졸업(석사). 현재 동 대학원 박사과정

Tel : 031-299-6570, Fax : 031-290-7159

E-mail : jsyoo@joy.skku.ac.kr



이정철(李偵喆)

1972년 5월 15일 생. 1995년 경남대 전자공학과 졸업. 1997년 경북대 대학원 전자공학과 졸업(석사). 1997년~현재 한국에너지기술연구원

Tel : 042-860-3415, Fax : 042-860-3739

E-mail : jcleee@kier.re.kr



김석기(金錫基)

1962년 12월 3일 생. 1988년 대전산업대 전기공학과 졸업. 1995년 충남대 대학원 전기공학과 졸업(석사). 2001년 동 대학원 전기공학과 졸업(박사). 1984년~현재 한국에너지기술연구원 선임기술원

Tel : 042-860-3124, Fax : 042-860-3739

E-mail : skkim@kier.re.kr



윤경훈(尹慶勳)

1952년 5월 13일 생. 1975년 서울대 재료공학과 졸업. 1977년 동 대학원 재료공학과 졸업(석사). 1986년 Limoges대(프랑스) 재료공학과 졸업(공학박사). 1979~1980년 쌍용중앙연구소. 1980년~현재 한국에너지기술연구원 책임연구원

Tel : 042-860-3191, Fax : 042-860-3739

E-mail : y-kh@kier.re.kr



박이준(朴而濬)

1947년 7월 19일 생. 1970년 서울대 물리과대학 졸업. 1989년 충남대 대학원 물리학과 졸업(석사). 1995년 동 대학원 물리학과 졸업(박사). 1975~1980년 삼성전자(주) 반도체사업부. 1980년~현재 한국에너지기술연구원 책임연구원

Tel : 042-861-3413, Fax : 042-860-3739

E-mail : pij@kier.re.kr



이준신(李準信)

1962년 12월 7일 생. 1989년 성균관대 전기공학과 졸업. 1991년 State University of New York 졸업(석사). 1994년 동대학원 졸업(공학박사). 2000년~현재 성균관대학교 정보통신공학부 부교수

Tel : 031-290-7139, Fax : 031-290-7179

E-mail : yi@yurim.skku.ac.kr