

Properties of TCO Fabricated with Annealing Temperature of Al Doped ZnO Film for Solar Cell Application

Bong-Seok Kim,* Eung-Kwon Kim,* and Young-Sung Kim[†]

Advanced Material Process of Information Technology, Sungkyunkwan University, Suwon 440-746, Korea

*Department of Information and Communication, Sungkyunkwan University, Suwon 440-746, Korea

(Received April 21, 2006; Accepted July 24, 2006)

Al Doped ZnO 박막의 열처리에 따른 태양전지용 투명전도막 특성

김봉석* · 김응권* · 김용성[†]

성균관대학교 정보통신용 신기능성 소재 및 공정연구센터

*성균관대학교 전자전기 및 컴퓨터공학과

(2006년 4월 21일 접수; 2006년 7월 24일 승인)

ABSTRACT

The annealing temperature effect of transparent conducting oxide film grown on glass substrate for solar cell application was studied in this paper. Using pulsed DC magnetron sputtering with 1 at% Al-doped ZnO target, TCO films were deposited on coming 7059 glass at room temperature. Al:ZnO thin films were annealed at 200, 400, 600°C for 10 min and annealing resulted in lower biaxial compressive stress of about 1 GPa and increased average crystallite size in all films. The as-grown film shows the resistivity of $1 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ and transmittance under 80%, whereas the electrical and optical properties of film annealed at 400°C are enhanced up to $5 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ and 85%, respectively.

Key words : Al doped ZnO, Annealing temperature, Solar cell, TCO

1. 서 론

현대 사회는 정보화 사회로 급속히 진행해 가고 있으며 이에 따라 정보통신 및 디스플레이 산업에 대한 중요성이 나날히 더해가고 있다. 최근까지 디스플레이나 태양전지에 응용되기 위한 투명전도막으로는 ITO(In₂O₃:Sn), FTO(SnO₂:F) 등이 주로 사용되어 왔다. ITO와 FTO 박막은 $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 대의 낮은 비저항과 가시광선 영역에서 90% 이상의 높은 투과도를 가지는 우수한 특성을 지니고 있지만 소자 제작 시 H₂ 플라즈마 분위기 속에 장시간 노출되면 투명전도막 표면에 In이나 Sn이 환원되어 나타남으로써 전기 및 광학적 특성이 현저히 저하되는 단점이 있다. 또한 ITO의 경우는 고가의 In을 사용하기 때문에 생산 단가가 상당히 높아지는 단점도 있다. 이에 반해 ZnO(Zinc oxide) 물질은 우수한 전기적, 광학적 특성의 장점을 지님과 동시에 인체에 무해하고 상대적으로 저렴하다.¹⁾ ZnO는 이론적으로 산소와 아연은 1:1 비율을 이루지만 실제로는 산소와 아연 원자의 큰 반경 차이로

인해 정량비에서 벗어난 비화학양론적 조성을 지닌다. ZnO의 화학양론적인 조성 상태에서는 매우 높은 저항값을 갖지만 증착과정에서 전도에 기여하는 산소 공공 또는 과잉 Zn이 발생하여 낮은 저항값을 나타낸다. ZnO 박막의 비저항을 조절하는 방법에는 크게 두 가지로 분류된다. 우선 증착 중 또는 증착 후 열처리 분위기를 이용하여 ZnO 박막의 화학양론을 제어함으로써 원하는 비저항을 얻을 수 있다. 하지만 이 방법으로는 증착 후 시간이 지남에 따라 대기와 반응함으로써 전기, 광학적 특성이 악화된다는 단점이 있다. 다른 한가지 방법으로는 electron donor 역할을 하는 Al, In, B 불순물을 첨가함으로써 비저항을 낮출 수 있다.²⁾ 본 실험에서는 Al 불순물을 첨가하여 박막의 전기적 특성을 향상시킴과 동시에 증착 후 열처리를 실시하여 물리적 특성을 동시에 향상시키는 방법에 관하여 연구하였다.³⁾ 특히 기존 저속가열에 의한 장시간 열처리법에 따른 박막의 물성 특성과 단시간 열처리 효과에 의한 차이를 검토하기 위해 RTA(Rapid Thermal Annealing)를 이용하여 200, 400, 600°C에서 열처리를 실시함에 따른 광학적, 전기적 특성향상 및 박막의 응력 특성에 대하여 연구하였다.

[†]Corresponding author : Young-Sung Kim

E-mail : youngsk@skku.edu

Tel : +82-31-299-6702 Fax : +82-31-290-5644

2. 실험 방법

열처리 온도에 따른 Al:ZnO 박막의 재료, 전기적 특성 변화를 실험하기 위하여 먼저 20×20 mm 크기의 corning 7059 glass 기판을 준비하여 DI water, acetone, isopropyl alcohol, DI water 순서로 각각 10분간 초음파 세척 실시한 후 N₂로 통풍 건조하였다. 박막의 증착은 Al을 1.0 at% 첨가한 직경 2인치의 ZnO 타겟을 이용하여 펄스 DC 마그네트론 스퍼터링법으로 상온에서 증착하였으며 반응가스로는 Ar만을 사용하였다. Glass 기판 위에 증착시킨 Al:ZnO 박막은 약 200 nm의 두께로 일치시켰으며 열처리는 Ar 분위기에서 200, 400, 600°C의 온도로 각각 10분간 열처리를 실시하였다.

위의 방법으로 제조된 Al:ZnO 박막은 다음과 같은 다양한 분석방법을 이용하여 전기적, 물리적 특성을 분석하였다. 결정구조, 결정립의 크기 및 응력상태는 X-선 회절(X-ray diffractometer)을 이용하여 분석하였고, 표면형상 및 박막의 두께를 확인하기 위하여 ESEM(Environmental Scanning Electron Microscopy)을 이용하여 분석하였다. 또한 박막의 전기적 특성은 Hall measurement system으로 측정하였으며 광투과도 측정은 UV-visible spectrophotometer를 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 펄스 DC 마그네트론 스퍼터링법으로 제작한 Al:ZnO 시편을 상온, 200, 400, 600°C에서 각각 열처리한 후 X-선 회절 분석 장치를 이용하여 실험한 결과를 나타낸 것이다. 일반적으로 ZnO는 박막으로 성장시킬 경우 c 축 방향으로 결정이 빠르게 성장하기 때문에 박막의 단면을 통하여 기판에 수직하게 성장된 ZnO를 관찰할 수 있다.⁴⁾ Al을 1.0 at% 첨가시킨 ZnO를 이용한 본 실험에서도 X-선 회절 실험을 통하여 결정이 기판에 수직하게

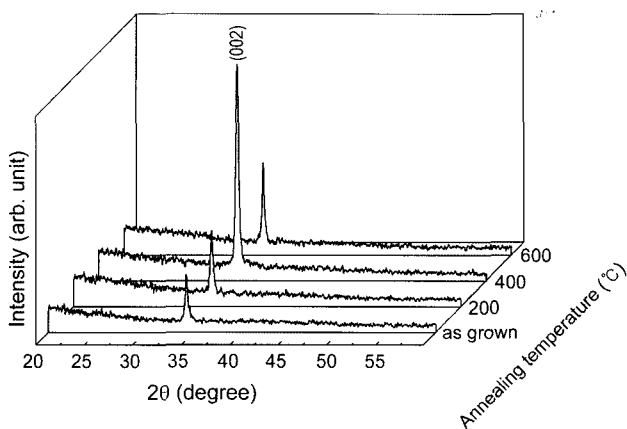


Fig. 1. XRD patterns of Al:ZnO films at different temperatures.

성장하였음을 확인할 수 있었다. Fig. 1의 XRD 패턴에서 보여지듯이 박막의 열처리 온도에 따라 피크의 강도에는 차이가 있지만 약 34.42° 주변에서 발생하는 (002) 피크가 우세하였다. 특히 400°C에서 열처리한 박막의 (002) 피크의 강도는 as grown, 200, 600°C에서 열처리된 샘플에 비하여 크게 향상되었다. 이는 400°C에서 열처리한 Al:ZnO 박막의 결정성이 가장 우수하며 이 열처리 온도가 Al:ZnO 박막에 가장 적합한 것으로 판단된다.

파우더 상태의 'strain-free' ZnO의 X-선 회절 실험의 결과에서는 (002) 피크가 34.42°에서 나타난다. 하지만 박막 증착단계에서 ZnO의 비화학양론적 결합과 도핑의 영향으로 인한 격자의 변형으로 인하여 (002) 피크의 발생각은 앞, 뒤로 이동하게 된다. Fig. 2는 열처리온도를 달리하여 제조한 Al:ZnO 박막의 X-선 회절 실험 결과에서 (002) 피크의 인근 32.0~36.0° 구간을 확대하여 나타낸 것이다.

Table 1. Sputtering Condition of the Al:ZnO Thin Films

Parameter	Value
Target	Al 1.0 at% doped ZnO Asymmetric bipolar pulse DC Power : 200 W
Power mode	Frequency : 30 kHz Positive duty : 15% Negative duty : 35%
Base pressure	6×10^{-6} torr
Working pressure	6×10^{-3} torr
Ar gas flow rate	20 sccm
Substrate temperature	Room temperature
Substrate distance	60 mm

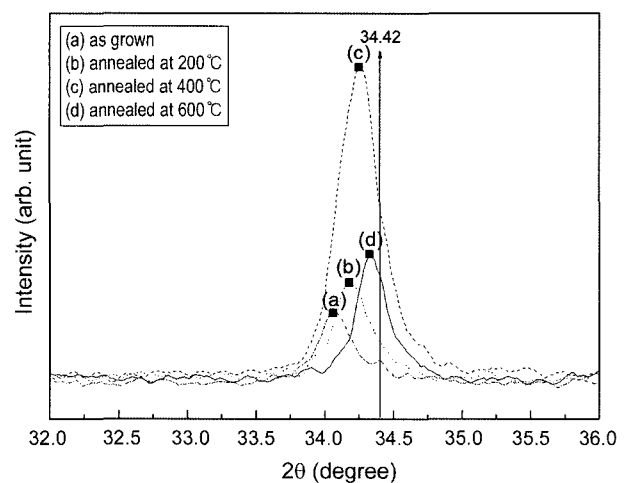


Fig. 2. The deviation of (002) peak angles of Al:ZnO films at different temperatures.

Table 2. (002) Peak Angles and Calculated Stress from XRD Patterns of Al:ZnO Films at Different Temperatures

Annealing temperature (°C)	As grown	200	400	600
Peak angle (degree)	34.06	34.2	34.26	34.34
c-axis lattice parameter	5.2854	5.2434	5.2345	5.2227
Compressive stress (GPa)	6.56	2.90	2.13	1.10
FWHM (radian)	0.007282	0.006407	0.005356	0.005086
Crystallite size (nm)	20.80	23.66	28.32	29.83

위 그림에서 알 수 있듯이 Al:ZnO 박막의 (002) 피크들은 JCPDS 카드에 기록되어 있는 ZnO의 (002) 피크 (34.42°) 보다 작은 각으로 이동해 있다. (002) 피크 위치의 이동은 박막 내의 응력으로 인한 격자의 수축, 팽창을 원인으로 볼 수 있다. 표준 ZnO의 (002) 피크에 대한 실험적으로 제작된 ZnO 박막의 X-선 회절 피크의 이동정도를 이용하여 다음 식으로부터 박막 내의 응력을 계산할 수 있다.^{5,6)}

$$\sigma(\text{stress}) = -453.6 \times 10^9 \left((c - c_0) / c_0 \right) \quad (c_0 = 5.210) \quad (1)$$

위 식에서 c_0 는 표준 파우더 ZnO로부터 얻어진 격자상수이고 c 는 실험으로 얻어진 결과를 아래의 두 식을 이용하여 계산되었다.

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (2)$$

위 식을 이용하여 면간거리 d 를 얻을 수 있고, ZnO 물질은 육방정계의 구조를 갖고 있으므로 다음의 식을 이용하여 격자상수 c 를 계산할 수 있다.

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (3)$$

위 식의 계산 결과들을 Table 2에 나타내었다. 열처리 전의 ZnO 박막은 가장 큰 격자상수를 보였으며 열처리 온도가 높을수록 strain-free 격자상수($c_0 = 5.210$)에 근접하였다. 이는 박막으로 성장시킨 Al:ZnO 결정이 표준 ZnO에 비하여 박막에 수직인 방향으로 인장되어 있는 상태이며 압축응력을 받고 있음을 의미한다. Al:ZnO의 격자상수가 열처리 온도가 높을수록 감소하는 이유는 격자 내에 침입형 원자로 존재하던 Al 원자가 열적 에너지의 공급으로 인하여 Zn^{2+} 이온이 위치하는 격자공간에 치환되기 때문인 것으로 판단된다. Glass 상에 증착된 ZnO 박막은 통상적인 에피성장 박막과는 달리 기판의 in-plane 상에서는 우선성장이 없는 다결정으로 성장되며 반면 out of plane 상에서는 우선 성장 특성을 보인다. 따라서 본 연구의 ZnO 박막은 c-축 우선성장 방향인 (002) 면으로 결정성장 특성을 제어하였다. 때문에 in-plane 상의 다결정 상의 a축에 대한 격자 변형은 박막에서는 변형이 없는 이상적인 격자 상수와 동일한 것으로 평가한다. 따라서 c축 격자상수의 변형으로부터 박막의 응력을 계산하

여 평가한다.

실험 결과로부터 열처리를 통하여 박막 내의 응력이 크게 감소했음을 확인할 수 있었다. 이러한 결과는 열처리에 의해 격자 내의 응력이 완화되어 결정성이 향상되고 또한 빛의 산란도를 감소시켜 광학적 특성도 향상될 수 있다고 보고된 바 있다.⁷⁾ 일반 열처리법으로 수행한 박막의 경우 1 GPa 미만으로 보고되고 있다. 그러나 본 연구에서는 급속 열처리법에 의해 제조된 박막으로 1 GPa 수준의 응력특성을 보였다. 박막의 응력 안정성을 확보하기 위해서 추가적인 공정 검토가 필요하다.⁸⁾

박막 내의 결정이 작고 다결정일수록 X-선 회절강도는 약하고 회절폭은 넓게 나타나고, 반대로 결정의 크기가 크고 일방향성 결정에 가까울수록 X-선 회절 강도는 강하고 회절폭은 좁게 나타난다. 피크 정점 높이의 1/2위치에서 측정된 회절곡선의 반치폭(FWHM : Full Width at Half Maximum)을 이용하여 다음의 식으로부터 박막 내의 평균적인 결정의 크기를 계산할 수 있다.⁹⁾

$$D (\text{crystallite size}) = \frac{0.9\lambda}{B \cdot \cos\theta} \quad (\lambda: \text{X-ray wavelength, } B: \text{FWHM}) \quad (4)$$

위의 식으로부터 계산된 결정크기와 응력의 크기 및 X-선 회절 실험으로부터 측정된 값을 Table 2에 함께 나타내었다.

Hall measurement system을 이용하여 Al:ZnO 박막의 열처리 온도에 따른 비저항, 이동도, 전자농도를 측정하고 이를 Fig. 3에 나타내었다. 본 실험에서는 Al 원소를 이용하여 박막의 전기전도도를 향상시키고자 하였다. Al 도핑에 의한 전기전도도의 향상은 Al:ZnO 격자 내의 O^{2-} 공공, Al 또는 Zn 침입형 원자, Zn 이온 위치에 Al 이온의 치환 등에 의해 이루어지는데, 실험 결과에서 박막의 열처리 온도의 높고 낮음에 따라 격자 내에서 위와 같은 원자운동이 활발하게 일어나 전기적 특성이 향상된 것으로 판단된다.¹⁰⁾ 특히 400°C 온도에서 열처리를 실시한 Al:ZnO 박막은 다른 온도에서 열처리를 실시하였을 때 보다 향상된 전기적 특성을 보였는데 이는 X-선 회절 실험 결과와 유사한 경향을 보인다. 홀 측정 실험을 통하여 박막

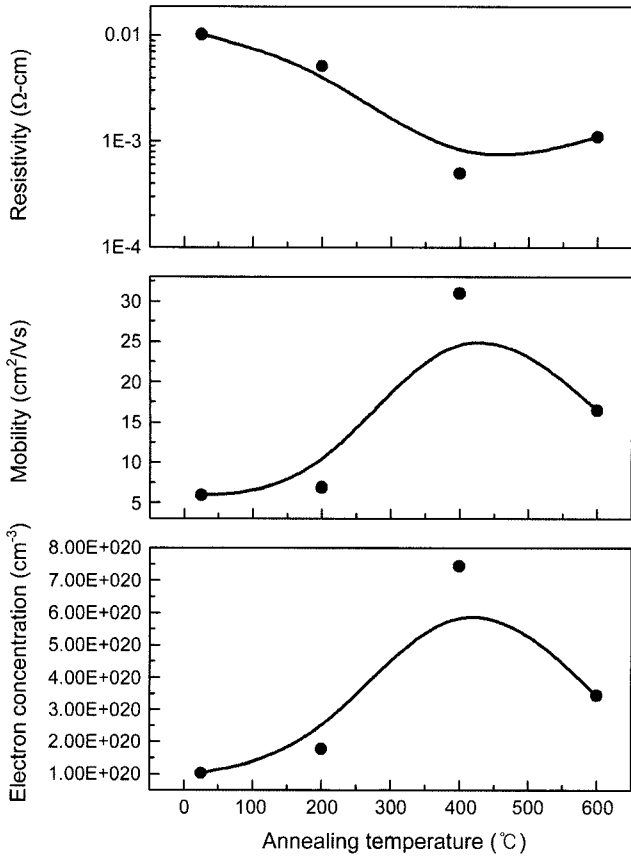


Fig. 3. Resistivity, mobility, and electron concentration of Al:ZnO films at different temperatures.

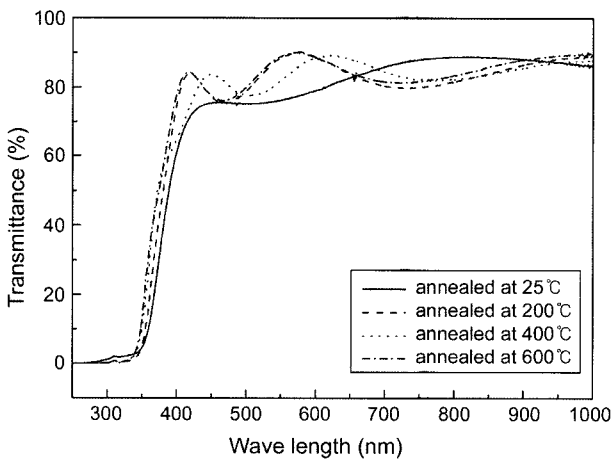


Fig. 4. Transmittance of Al:ZnO films at different temperatures.

증착 시 Al 원자에 의해 전기적 특성과 박막의 결정성이 크게 영향을 받았으며 열처리를 실시함에 따라 박막의 전기적 특성이 향상되며 특히 400°C에서 가장 큰 영향을 받는 것을 알 수 있었다.

UV-vis spectrophotometer을 이용하여 측정된 Al:ZnO 투명전도막의 광투과도를 Fig. 4에 나타내었다. 실험 결과

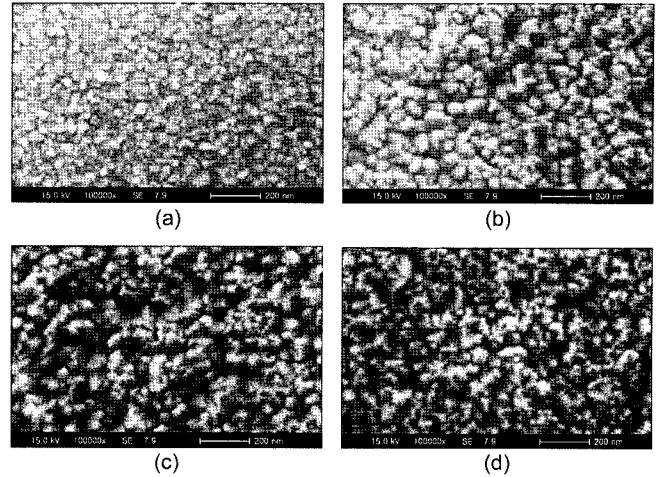


Fig. 5. Scanning electron microscopy images of Al-doped ZnO films at difference temperatures: (a) as grown, (b) 200°C, (c) 400°C, and (d) 600°C.

열처리를 실시하지 않은 박막의 경우 400~700 nm의 가시광 영역에서 평균 약 77%의 가시광 투과도를 보였다. 하지만 200, 400, 600°C 에서 10분간 열처리를 실시한 박막은 전체적으로 가시광영역에서 80% 이상의 높은 투과도를 보였다. 이러한 결과는 Fig. 5의 SEM 이미지에서 확인할 수 있듯이 RTA에 의해 열처리된 박막은 열처리를 실시하지 않은 박막에 비하여 전체적으로 큰 결정립들을 형성하고 있기 때문인 것으로 판단된다. 결정립이 큰 박막은 미세결정립에 비해 결정립계가 차지하는 면적이 작기 때문에 투과하는 빛에 대한 간섭이 줄어들어 더 우수한 광학적 특성을 보일 수 있다.¹¹⁾

4. 결 론

본 실험에서는 펄스 DC 마그네트론 스퍼터링법을 이용하여 glass 위에 Al:ZnO 박막을 증착시키고 RTA로 200, 400, 600°C에서 각각 10분간 열처리를 실시하여 열처리 온도에 따른 특성에 대하여 연구하였다. X-선 회절 실험 결과 (002) 피크가 우세하게 관찰되었으며 특히 400°C에서 높은 강도를 보였다. 이 결과로부터 결정이 기판에 수직인 c축 방향으로 성장이 되었음을 알 수 있었고 증착 후 열처리를 통하여 박막의 결정성이 향상될 수 있음을 확인하였다. 하지만 X-선 회절 실험 결과로부터 계산된 잔류응력은 기존 연구에 비해 다소 높은 결과를 보였다. 400°C에서 열처리된 박막은 광투과도실험에서 가시광영역의 85% 이상의 높은 투과도를 보였고 전기적 특성 실험 결과 $4.9 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 의 우수한 비저항을 얻을 수 있었다. 따라서 펄스 DC법으로 증착된 1 at% Al 도핑된 ZnO 박막은 우수한 태양전지용 투명전도막으로 응용가능성을 나타내었다.

Acknowledgment

본 연구는 산업자원부 지정 성균관대학교 정보통신용 신기능성 소재 및 공정연구센터 및 지방자치제 기술혁신 프로그램의 지원에 의한 것입니다.

REFERENCES

1. J. Han, P. Q. Mantas, and A. M. R. Senos, "Effect of Al and Mn Doping on the Electrical Conductivity of ZnO," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **21** [10-11] 1883-86 (2001).
2. S. Fujihara, C. Sasaki, and T. Kimura, "Effects of Li and Mg Doping on Microstructure and Properties of Sol-Gel ZnO Thin Films," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **21** 2109-12 (2001).
3. H. Ko, W.-P. Tai, K.-C. Kim, S.-H. Kim, S.-J. Suh, and Y.-S. Kim, "Growth of Al-Doped ZnO Thin Films by Pulsed DC Magnetron Sputtering," *J. Crystal Growth*, **277** [1/4] 352-58 (2005).
4. X. H. Li, A. P. Huang, M. K. Zhu, S. L. Xu, J. Chen, H. Wanh, B. Wang, and H. Yan, "Influence of Substrate Temperature on the Orientation and Optical Properties of Sputtered ZnO Films," *Mater. Lett.*, **57** 4655-59 (2003).
5. M. Chen, Z. L. Pei, X. Wang, C. Sun, and L. S. Wen, "Structural, Electrical, and Optical Properties of Transparent Conductive Oxide ZnO:Al Films Prepared by DC Magnetron Reactive Sputtering," *J. Vac. Sci. Technol. A*, **19** [3] 963-70 (2001).
6. M. K. Puchert, P. Y. Timbrell, and R. N. Lamb, "Post-deposition Annealing of Radio Frequency Magnetron Sputtered ZnO Films," *J. Vac. Sci. Technol. A*, **14** [4] 2220-30 (1996).
7. S. Takada, "Relation between Optical Property and Crystallinity of ZnO Thin Films Prepared by RF Magnetron Sputtering," *J. Appl. Phys.*, **73** [10] 4739-42 (1993).
8. Z. B. Fang, Z. J. Yan, Y. S. Tan, X. Q. Liu, and Y. Y. Wang, "Influence of Post-Annealing Treatment on the Structure Properties of ZnO Films," *Appl. Surf. Sci.*, **241** [3/4] 303-08 (2005).
9. B. D. Cullity and S. R. Stock, "Elements of X-Ray Diffraction," pp. 123-31, Prentice Hall, 2001.
10. X. Zi-Qiang, D. Hong, L. Yan, and C. Hang, "Al-Doped Effects on Structure, Electrical, and Optical Properties of c-Axis-Orientated ZnO; Al Thin Films," *Materials Science in Semiconductor Processing*, **9** [1-3] 132-35 (2006).
11. S. Takada, "Relation between Optical Properties and Crystallinity of ZnO Thin Films Prepared by RF Magnetron Sputtering," *J. Appl. Phys.*, **73** [10] 4739-42 (1993).