

다단계 습식 식각을 통한 수소처리된 Al-doped ZnO 박막의 특성

탁성주 · 강민구 · 박성은 · 김용현 · 김원목* · 김동환†

고려대학교 신소재공학과, *한국과학기술연구원 재료연구부 박막재료연구센터

Properties of Hydrogenated Al-Doped ZnO Films by Multi-Step Texture

Sung Ju Tark, Min Gu Kang, Sungeun Park, Yong Hyun Kim, Won Mok Kim* and Donghwan Kim†

Department of Materials Science and Engineering, Korea University, Seoul 136-701, Korea

*Thin Film Materials Research Center, Division of Materials, Korea Institute of Science and Technology, Seoul 130-650, Korea

(2009년 2월 24일 접수 : 2009년 4월 7일 최종수정 : 2009년 4월 29일 채택)

Abstract In this study we investigated the effect of the multi-step texturing process on the electrical and optical properties of hydrogenated Al-doped zinc oxide (HAZO) thin films deposited by rf magnetron sputtering. AZO films on glass were prepared by changing the $H_2/(Ar+H_2)$ ratio at a low temperature of 150 °C. The prepared HAZO films showed lower resistivity and higher carrier concentration and mobility than those of non-hydrogenated AZO films. After deposition, the surface of the HAZO films was multi-step textured in diluted HCl (0.5%) for the investigation of the change in the optical properties and the surface morphology due to etching. As a result, the HAZO film fabricated under the type III condition showed excellent optical properties with a haze value of 52.3%.

Key words ZnO:Al, hydrogenated, rf magnetron sputter, TCO, surface textured.

1. 서 론

투명 전도 산화막 재료는 가시광 투과율이 높고, 전기 저항이 작으며, 화학적으로 안정되어 있어야 한다. 일반적으로 인듐 산화물 ($In_2O_3:Sn$, indium-tin oxide, ITO)과 주석 산화물 ($SnO_2:F$, fluorine-doped tin oxide, FTO) 이 태양전지의 투명전도 산화막으로 사용되고 있으나 소자 제작시 수소 플라즈마에 노출되면 표면의 In이나 Sn이 금속으로 환원됨으로써 전기·광학적 특성이 현저히 저하된다고 알려져 있다.¹⁾ 또한 ITO의 경우는 인듐이 고가의 원소이기 때문에 생산 단가가 높으며, FTO는 p-i-n 구조의 비정질 실리콘 태양전지 제조시 고온에서 Sn이 p 층으로 확산 주입되어 개방전압을 저하시키는 단점이 있다.⁶⁾ 이에 반하여 ZnO 박막은 저가이며, 저온증착이 가능하고, 환원성 분위기에서 화학적 안정성이 우수하며, 고온에서의 열적 안정성 및 독성이 없는 원소로 구성되어 있기 때문에 새로운 투명전극재료로써 활발히 연구되고 있다.²⁻⁴⁾

태양전지용 투명전도 산화막의 경우 입사된 태양광의 다중 산란에 의한 반사 손실을 줄이기 위하여 요철구조의 표면형상을 가지고 있어야 한다.⁵⁾ 특히 박막 태양전지 제

작에 있어서 투명전도 산화막의 식각 공정 기술의 중요성이 점차 커져가고 있다. 투명전도 산화막의 식각 공정은 습식/건식 식각이 있으며, 그중 습식 식각은 화학반응에 의해 새로운 반응층을 형성하는 과정으로 저렴한 비용으로 등방성/비등방성의 형성이 가능하고 대량생산에 용이하다. ZnO의 경우, 산화물 특유의 특성으로 인해, 산성용액과 반응성이 매우 크기 때문에 염산 혹은 질산과 같은 산성 용액을 이용하여 식각하게 되면 식각율이 매우 커서 표면 형상을 조절하기가 쉽지 않다.⁶⁾ 따라서 습식식각의 장점을 살리면서 식각율을 조절 하여 투명전도 산화막의 응용범위에 따른 최적화 연구가 진행되어야 한다.

한편 Van de Walle⁷⁾과 Van de Walle and Neugebauer⁸⁾은 수소가 ZnO 박막에 있어서 shallow donor로 작용하여 n형 전도를 보인다는 이론적인 모델을 제시하였다. ZnO에서의 치환형 수소는 H⁺의 formation 에너지가 BC_{11} bond 센터에서 -1.84 eV의 formation 에너지를 갖는 H⁺ 보다 1eV 정도 크기 때문에 수소가 안정한 shallow donor 역할을 한다. 따라서 Al, B, Ga 등의 3족 원소와 hydrogen co-doping을 통해 전기 전도도를 향상시킨다고 보고하였다.⁷⁾

본 연구에서는 수소화된 AZO박막을 제작하기 위해 증착 챔버에 Ar + H₂ 가스를 흘려주면서 rf 마그네트론 스퍼터링 법으로 Al 이 2.5 wt% 첨가된 HAZO(Hydrogenated ZnO:Al) 박막을 증착하였다. 산성용액을 이용한 HAZO

†Corresponding author

E-Mail : solar@korea.ac.kr (D. H. Kim)

박막을 식각하게 되면 식각율이 매우 커서 표면 형상을 조절하기 어려움이 있다. 따라서 다단계 습식 식각을 통하여 HAZO 박막의 표면 형상 조절과 광특성 향상을 관찰하였으며, 식각을 진행한 후 식각 형상에 따른 광·전기적 특성을 분석하여 박막태양전지의 투명전도 산화막으로서의 적합성을 조사하였다.

2. 실험 방법

RF 마그네트론 스퍼터링법으로 유리기판(Corning Eagle 2000) 위에 수소화된 AZO 박막 (Hydrogenated Al-doped zinc oxide, HAZO)을 1 μm 두께로 증착하였다. 증착 전기판의 유기물을 제거하기 위해 트리클로로에틸렌(trichloroethylene), 아세톤, 메탄올에 각각 3분씩 초음파 세척기를 이용하여 세척하였으며, 초정정수(deionized water; DI)로 10회 세척하였다. HAZO 박막 증착에는 Al 이 2 wt.% 첨가된 ZnO : Al (98 : 2 wt.%, 99.99% purity ; korea, SMC Inc) 타겟을 사용하였다. 기판과 타겟간의 거리는 50 mm로 고정하였으며, rf 마그네트론 power 와 증착 압력은 50 W와 1.2 mtorr 로 설정하였다. 수소화된 AZO 박막을 제작하기 위해 반응가스로 Ar + H₂ 를 사용하였으며, H₂/(Ar + H₂)

Table 1. Sputtering conditions for HAZO films

Target	HAZO (98 : 2 wt%)
Substrate temperature	150 °C
Sputtering pressure	1.2 mtorr
H ₂ gas ratio (H ₂ / (Ar + H ₂))	0, 2, 5, 7 vol.%
rf power	50 W
Deposition thickness	1000 nm

비는 0~7 vol.%로 변화하였다. 본 실험에서 사용한 증착 조건을 Table 1에 나타내었다. HAZO 박막 증착 후 투명전도 산화막의 박막태양전지 적용을 위한 광특성 향상을 위해 묽은 HCl 용액 (0.5%) 에 박막표면을 다단계 습식 식각하여 전기 및 광학적 특성변화를 분석하였다. 습식 식각 공정은 증착과 식각을 반복하며 Fig. 1과 같이 다단계로 진행되었고, 습식 식각 단계별 표면 형상과 박막 특성을 Type I, Type II, Type III 로 구분하여 분석하였다. Type I 은 유리기판 위에 1000 nm 두께로 증착된 HAZO 박막을 HCl 용액을 이용하여 20초간 습식 식각한 시편이며, Type II 및 Type III는 습식 식각한 시편을 광특성 향상을 위해 다시 증착 및 식각하여 제작된 시편이다.

박막의 두께와 표면형상 관찰을 위해 전계방출형 주사전자현미경 (field emission scanning electron microscopy, FE-SEM, HITACHI, S-4100) 분석을 시행하였으며, 박막의 전기적 상수를 계산하기 위해서 Hall 측정 장치와 4-point probe 방법을 이용하였다. 박막의 광특성은 UV visible spectrophotometer (Perkin Elmer, Lamda35) 를 사용하여 250~1100 nm 범위에서 측정하였다. 또한 원자현미경 (atomic force microscopy, AFM, Park Scientific Instruments, X-100) 분석을 통해 식각 전후의 표면 형상 및 RMS 표면 거칠기를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 증착시 사용된 스퍼터 가스 중 수소 함유량에 따른 H_xAZO 박막의 전기적 특성을 보여준다. 증착된 ZnO : Al(AZO) 박막의 비저항은 $9.57 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 이

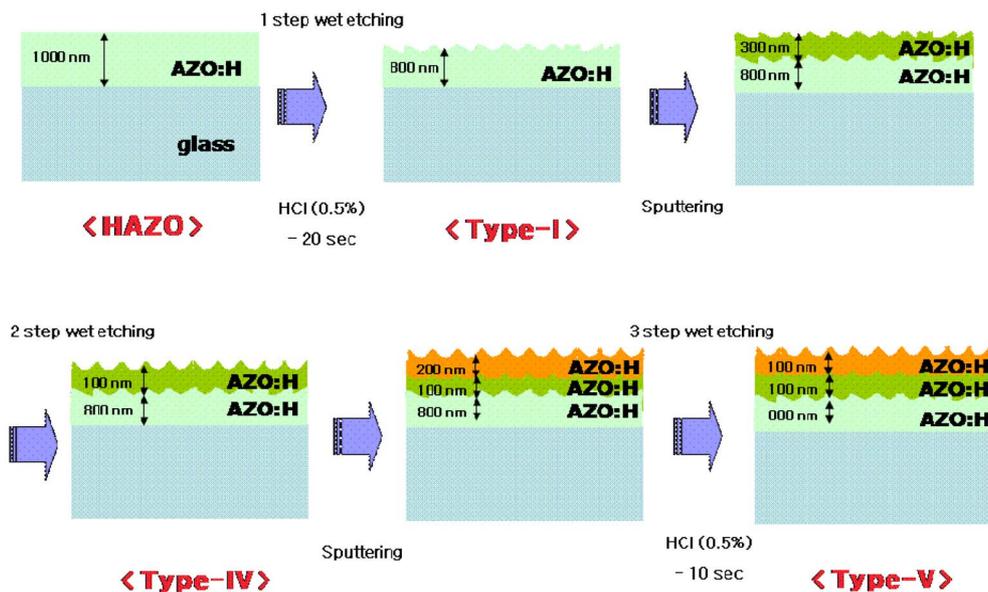


Fig. 1. The flow chart of the experiment.

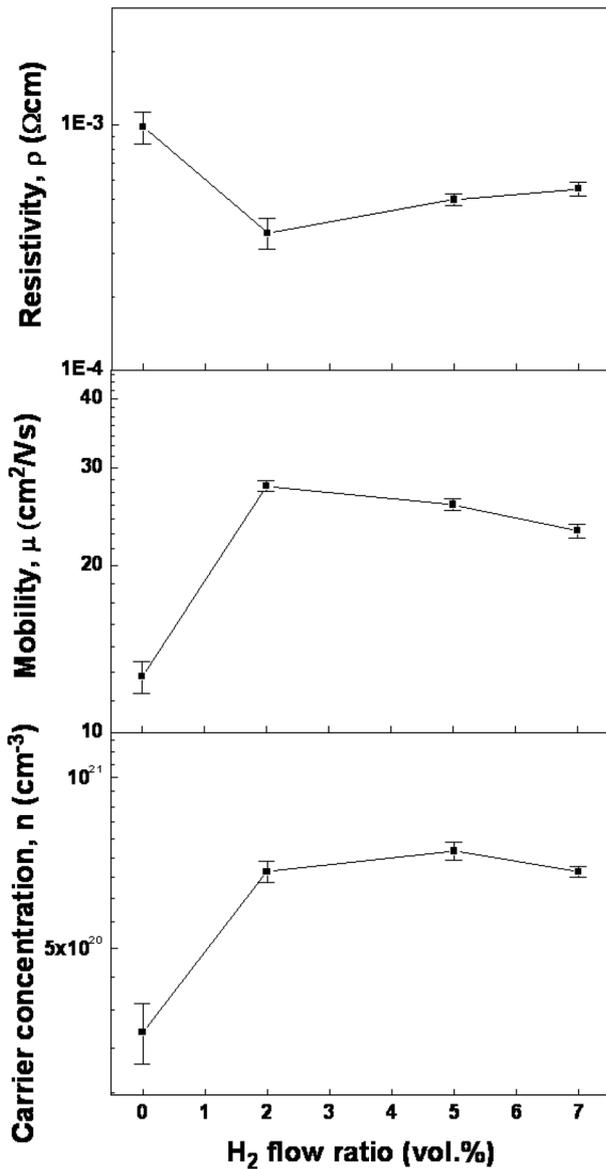


Fig. 2. Resistivity, hall mobility and carrier concentration as a function of the H₂ flow ratio observed by Hall measurement at a low temperature of 150 °C.

었으며, 반응가스 중 수소가 2 vol% 첨가 되었을 때는 $3.38 \times 10^4 \Omega\text{cm}$ 로 크게 감소하였다가 다시 첨가된 수소량이 증가할수록 증가하는 경향을 보였다. 홀 이동도의 경우 AZO 박막은 $12.3 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 인 반면에 수소가 2 vol% 첨가 되었을 때는 $28 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 로 증가하였다. 그러나 수소량이 증가 할수록 다시 감소하였다. 자유전하의 농도는 수소량이 증가 할수록 증가하는 경향을 보였으며, 수소량 첨가량이 7 vol.% 일 경우에는 다소 감소하였다. 일반적으로 투명전도 산화막의 비저항은 홀 이동도와 전하 농도에 영향을 받으며, HAZO 박막의 경우 자유전하 농도의 증가는 침입형 알루미늄과 수소원자의 증가로 인한 것이다. ZnO:Al 의 경우 3개의 Al 이 2개의 Zn 를 치환하

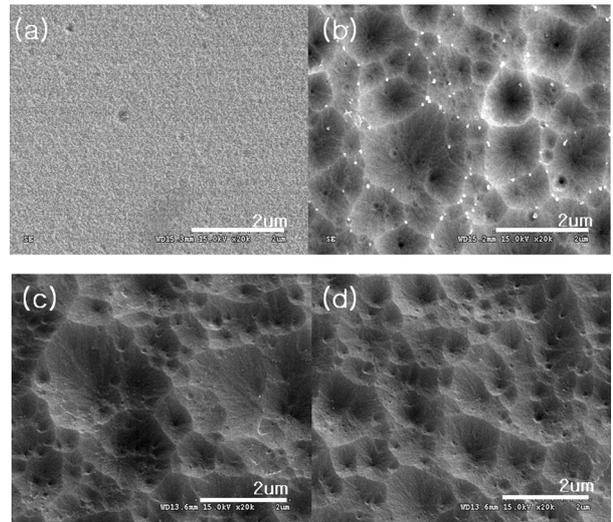


Fig. 3. SEM micrographs of multi-step textured HAZO films prepared with various etching type ((a) HAZO, (b) Type I, (c) Type II and (d) Type III).

여 전도전자를 형성하며, 이것이 도너 역할을 함으로 비저항의 감소를 가져온다. 여기에 수소를 첨가하면 H⁺의 formation 에너지가 H⁻의 formation 에너지 보다 작기 때문에 수소는 ZnO 안에서 얇은 도너 역할을 한다고 알려져 있다.⁷⁻⁸⁾ 수소량의 증가에 따라 홀 이동도가 다시 증가하는 것은 불순물 농도 증가에 따른 임방정계에서 불순물 산란이 증가하는 것으로 생각되며, 이로 인해 비저항이 다시 증가하는 것으로 생각된다.

Fig. 3은 태양전지용 형상 제어 및 광특성 향상을 위해 제작된 HAZO 박막과 Type I, Type II, Type III 박막의 SEM 이미지를 보여준다. 습식 식각하지 않은 HAZO 박막은 평탄한 표면 형상을 가졌지만 Type I 과 같이 HCl (0.5%) 용액에서 습식 식각 한 경우 화산구 모양으로 표면 요철이 생성되는 것을 확인 할수 있다. 일반적으로 산에 의한 습식 식각 공정에 따른 ZnO 박막은 산의 농도가 증가 할수록 분화구 모양의 표면이 증가하고, 식각 시간이 길어 질수록 더 큰 분화구 모양을 만든다.⁹⁾ Type II 및 Type III 처럼 증착과 식각을 거듭할수록 표면의 분화구 (crater) 모양은 좀 더 조밀해짐을 확인 할 수 있는데 이것은 광산란 효과를 증가시켜 더 효과적인 광포획 특성을 보일것으로 예상되며, 박막 태양전지용 투명전도 산화막으로 응용될 때 빛의 산란을 증대에 따른 광학적 이동 경로 증가로 인한 단락전류(Shot circuit current, J_{sc}) 와 에너지 변환효율 향상을 기대 할 수 있다.

Fig. 4는 Fig. 2에서 가장 우수한 전기적 특성을 보인 반응가스에 수소가 2 vol.% 첨가된 HAZO 박막의 식각 형태에 따른 비저항 및 홀 이동도, 전하 밀도를 나타낸 것이다. 평탄한 표면을 가진 HAZO 박막의 비저항은 $3.38 \times 10^4 \Omega\text{cm}$ 로 1~3 단계 증착 및 식각을 거듭 할수록

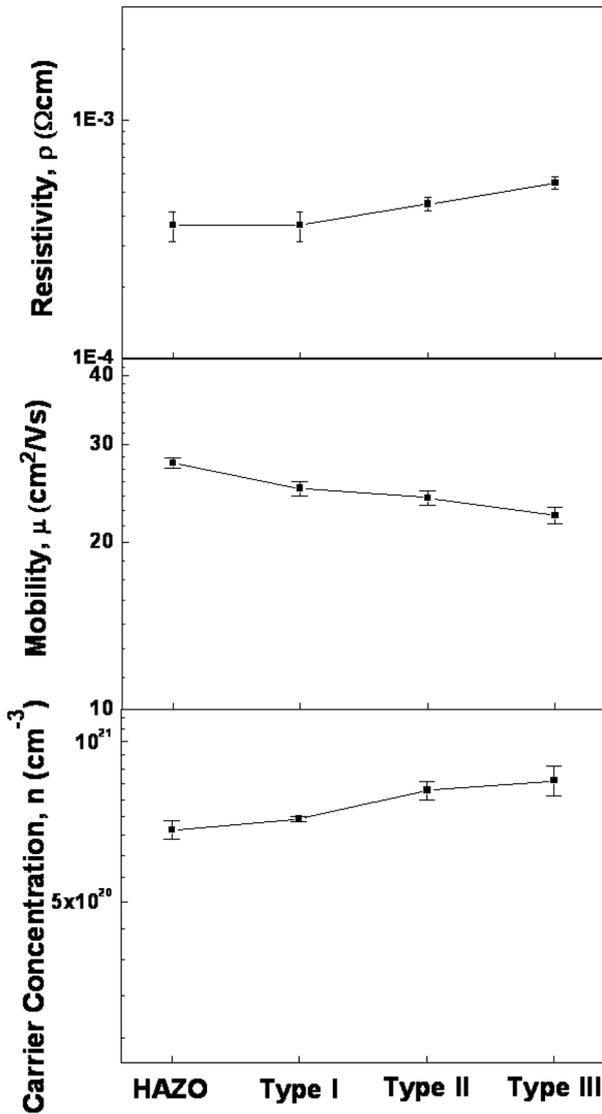


Fig. 4. Electrical properties of the as-deposition HAZO and multi-step textured HAZO films.

다소 증가 하였으며, Type III의 경우 $5.11 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ 였다. 홀 이동도의 역시 $28 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 에서 $22.3 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 로 감소하는 형태를 보였다. 전하 밀도는 $6.82 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 에서 $8.13 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 으로 증가하였다. 이는 다단계 식각을 통한 비 표면적 증가에 따른 불순물 산란 증가와 박막 내 결함 증가로 인해 홀 이동도의 감소가 예상되며, 이에 따라 비저항이 증가 하는 것으로 생각된다. 각각의 증착 및 식각 조건에 따른 전기적 특성은 Table 2에 나타내었다.

Fig. 5(a)는 HAZO 박막의 식각 형태에 따른 광투과도 및 반사도를 나타낸것이다. HAZO 박막에 수직으로 입사된 빛은 대부분 그대로 HAZO 박막에 투과하나 일부는 표면에서 산란되어 투과한다. 일반적으로 스퍼터링 방법으로 제작된 평탄한 표면을 가진 ZnO계 박막의 산란 투과도(diffuse transmittance, Td)는 1% 이하이다.⁹⁾ HAZO

Table 2. Electrical properties (resistivity ρ , mobility μ , carrier concentration n) of rf sputtered HAZO films.

Sample	HAZO	Type I	Type II	Type III
$\rho(\times 10^{-4}, \Omega\text{cm})$	3.38	4.54	4.86	5.11
$\mu(\text{cm}^2/\text{Vs})$	28.0	25.4	24.1	22.3
$n(\times 10^{20}, \text{cm}^{-3})$	6.82	7.14	7.97	8.13
Depo. Time (min)	152	+ 45	+ 30	
Etching Time (sec)		20	+ 20	+ 10

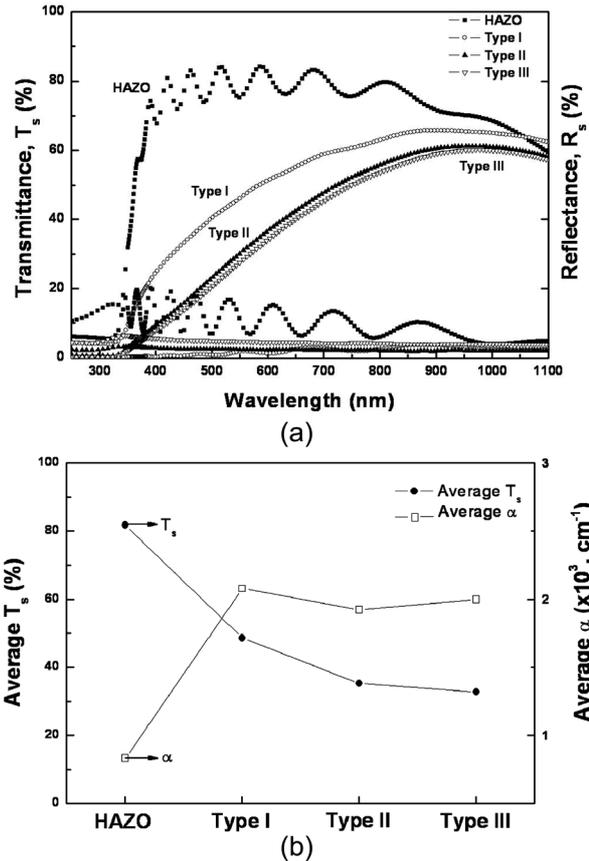


Fig. 5. (a) Optical transmission spectra of the as-deposition HAZO and multi-step textured HAZO films. (b) The dependence of the average transmission and absorption coefficient on various etching type. The transmittance and absorption coefficient were average in the 400~800 nm range.

박막의 직선 투과도는 (specula transmittance, Ts)는 식각 단계가 증가 할수록 크게 감소하였으며, 평탄한 표면을 가진 HAZO 박막의 경우 Table 3에 나타난 것과 같이 가시광선 영역에서 평균 투과도가 81.8% 인데 비해 Type III의 경우 32.7% 였다. 이는 표면 광산란 특성 증가에 따른 것으로 그림 4와 같이 평탄한 표면을 가진 HAZO 박막은 산란 투과도(diffuse transmittance, Td)가 550 nm 파장에서 1.74%인 반면 Type III는 40.3으로 큰 증가 폭을 보였다. 반사도의 경우 HAZO 박막의 경우 11%

Table 3. Optical properties of rf sputtered HAZO films.

Sample	HAZO	Type I	Type II	Type III
Average T_s (%)	81.8	48.7	35.0	32.7
Average T_R (%)	11	1.6	2.3	4.6
Average T_{tot} (%)	84.1	83.3	80.6	79.5
Average α ($\times 10^3, \text{cm}^{-1}$)	832	2078	1923	1998
T_d (%) at 550 nm	1.74	25.5	33.9	40.3
Haze (%) at 550 nm	2.3	30.5	40.4	52.3
δ_{rms} (nm)	7	94	147	162

였으나 Type I의 경우 1.6%로 큰 폭으로 감소하였다. Type II와 Type III는 각각 2.3%와 4.6%로 근소하게 증가하는 것을 볼수 있는데 이것은 박막의 표면 식각에 따른 광포획 특성의 증가와 거둬진 식각으로 인한 표면 형상 변화로 산란율과 반사율이 달라짐을 알수 있으며, 화산구 모양의 표면 형태가 조밀해 질수록 산란율과 반사율이 동시에 증가함을 알수 있다. Fig. 5(b)는 가시광선 영역(400~800 nm)에서의 평균 직선 투과율과 평균 광흡수계수를 나타낸다. 흡수계수 α 는 투과 및 반사 스펙트럼으로부터 구한 실험치를 사용하여 선단면의 반사손실을 보정하는 아래 관계식을 이용하여 구하였다.¹⁰⁾

$$\alpha = (1/d)\ln[(1-R)/T] \quad (1)$$

식에서 T와 R은 각각 투과도와 반사도를 나타내며, d는 박막의 두께를 나타낸다. 가시광 영역에서 입사되는 빛의 진동수는 ZnO 박막내의 자유전하의 진동보다 크기 때문에 박막내에는 마치 전자군이 없는 것과 같이 된다. 따라서 입사되는 빛은 통과되어 일반적인 유전체 물질과 같이 작용하고, 이상적인 흡수 계수는 0이 된다.¹¹⁾ 하지만 실제 투명전도 산화막은 박막내의 자유전하가 진동함으로써 빛 에너지를 흡수하게 된다. 태양전지에서 투명전도 산화막의 가시광선영역(파장범위: 400~800 nm)에서의 광투과율과 흡수계수 특성은 효율에 큰 영향을 미친다. HAZO 박막의 가시광 영역에서의 평균 흡수계수는 $832 \times 10^3 \text{cm}^{-1}$ 였으나 표면 식각이 진행됨에 따라 Type III의 경우 $199 \times 10^3 \text{cm}^{-1}$ 로 증가 하였다. 이는 Fig. 4와 Table 2 에서 확인 할수 있듯이 전하밀도 증가에 따른 자유전하의 증가와 다단계 식각을 통한 비표면적 증가로 인한 것으로 생각된다.

Fig. 6은 HAZO 박막과 다단계 식각된 박막의 산란 투과도 특성을 보여준다. 위에서 언급한 것과 같이 식각 단계가 증가 할수록 산란 투과도는 증가하며, 이는 SEM 분석에서 확인 할수 있듯이 분화구 모양의 표면이 조밀하게 형성됨에 따른 광 산란이 증가 됨을 알 수 있으며, 광 이동경로 증가를 기대 할 수 있다. 이는 AFM을 통해 확인한 표면 거칠기 증가와도 연관되어 지며, HCl 용액을 사용하여 식각된 표면의 RMS 거칠기는 식각이 진행됨에 따라 선형적으로 증가하며, 평탄한 표면을 가진 HAZO

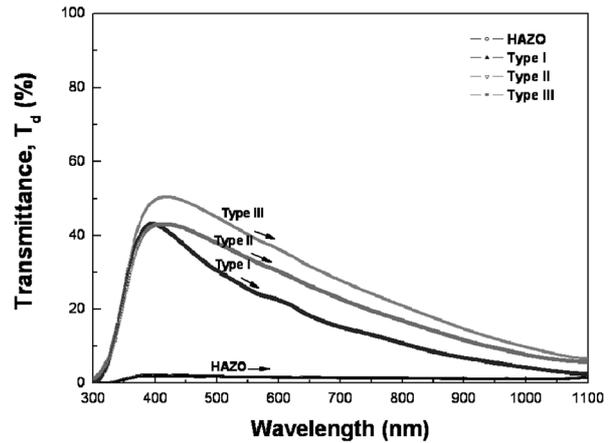


Fig. 6. Spectral diffused transmission of differently textured HAZO films.

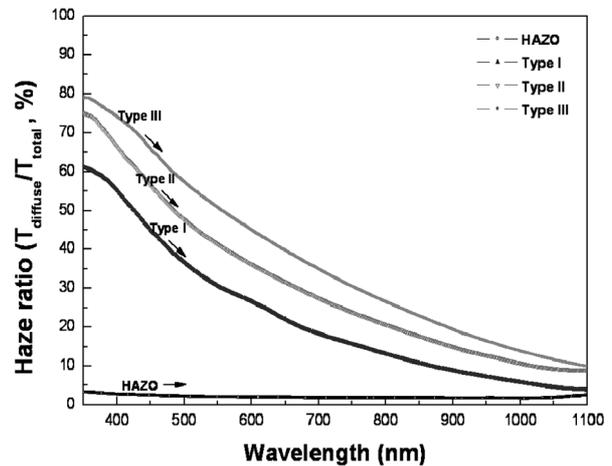


Fig. 7. Spectral haze of a texture etched HAZO films prepared with different etching type.

박막의 경우 7 nm 였으나 다단계 식각후 Type III의 경우 162 nm로 큰 증가를 보였다.

Fig. 7은 다단계 식각된 박막의 안개도(Haze)를 보여 준다. 안개도는 광선이 확산되어 불투명 호림상이 나타나는 것으로 $T_{diffuse}/T_{total}$ (%)로 계산 되며, 식각된 HAZO 박막의 광산란(light scattering) 특성을 위한 지표를 제공한다. 안개도는 전체 가시광 영역에서 0 이상의 값을 가진다. 증착과 습식 식각 단계가 증가 할수록 박막의 안개도는 선형적으로 증가하며, 550 nm 파장에서 평탄한 표면을 가진 HAZO 박막의 경우 안개도 값이 2.3%인 반면에 Type III의 경우는 52.3%의 높은 값을 가졌다. 이는 다단계 식각을 통한 다양한 형태의 표면 요철 형성이 광 투과도를 감소시키며, 안개도를 증가 시키는 연관성을 가지며, 박막의 표면 반사와 산란을 증가 시키는 현상을 보였다. 위와 같이 분석된 HAZO 박막 및 다단계 식각된 박막의 광학적 특성을 Table 3에 나타내었다.

4. 결 론

본 연구에서는 rf 마그네트론 스퍼터링 법으로 수소화된 ZnO:Al 박막을 제작하여 다단계 식각을 통한 광특성을 분석하였다. H_xAZO(Hydrogenated ZnO:Al) 박막 제작시 첨가된 수소유량에 따른 전기적 특성은 반응가스 중 수소가 2 vol% 첨가 되었을 때는 $3.38 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 로 최소치를 나타내었으며, 이때 홀 이동도와 전하 밀도는 각각 $28 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 와 $6.82 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 였다. HAZO 박막의 표면형상 조절과 투명전도 산화막의 광특성 향상을 위해 묽은 HCl 용액(0.5%)을 이용하여 증착과 식각을 반복하며, 다단계 습식 식각을 진행한 후 전기·광학적 특성을 분석하였다. 반응가스에 수소가 2 vol.% 첨가된 평탄한 표면을 가진 HAZO 박막의 경우 파장 550 nm에서 2.3%의 안개도를 가졌으며, Type 3의 경우 52.3%로 크게 증가하였다. HAZO 박막은 산에 의한 식각율이 크기 때문에 표면형상 조절이 어렵지만 위에 제시된 다단계 식각을 통해 표면형상을 조절하였으며, 박막태양전지에 응용 가능한 전기적 특성이 우수하고 광포획에 효과적인 투명전도 산화막을 제작하였다.

감사의 글

본 연구는 지식경제부의 신·재생에너지 기술개발사업(R0809981)의 지원을 받아 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. W. S. Lan and S. J. Fonash, J. Electron Mater., **16**, 141 (1987).
2. A. Yamada, Wilson W. Wenas and M. Yoshino, Jpn. J. Appl. Phys., **30**, L1152 (1991).
3. M. Mizuhashi, Y. Goto and K. Adachi, Jpn J Appl Phys., **27**, 2053 (1988).
4. W. S. Lan and S. J. Fonash, J. Electron. Mater., **16**, 141 (1987).
5. J. Müller, B. Rech, J. Springer and M. Vanecek, Solar Energy, **77**, 917 (2004).
6. H. M. Ng, M. H. Shin, Y. M. Chung, J. G. Han and N. E. Lee, J. Vac. Sci. Technol. A, **23**, 4 (2005).
7. C. G. Van de Walle, Phys. Rev. Lett., **85**, 1012 (2000).
8. C. G. Van de Walle and J. Neugebauer, Nature, **423**, 626 (2003).
9. K. Ellmer, A. Klein and B. Reech, Transparent conductive Zinc oxide, p.382, R. Hull, Springer, Germany, (2007).
10. K. H. Kim, K.C. Park and D. Y. Ma, J. Appl. Phys. **81**, 7764 (1997).
11. I. Hamberg and C. G. Granqvist, J. Appl. Phys. **60**, R123, (1986).