
태양전지 응용을 위한 고품위 및 저가격 ZnO 박막 제조에 관한 연구

이재형*

A Study on the High Quality and Low Cost Fabrication Technology of ZnO Thin
Films for Solar Cell Applications

Jae-Hyeong Lee*

이 논문은 2007년도 군산대학교 학술연구비 지원에 의하여 연구되었음

요 약

본 연구에서는 타겟 제작에 드는 비용을 줄이고, 타겟 이용의 효율성을 높이기 위해 기존의 소결된 세라믹 타겟 대신 분말 타겟으로 사용하여 알루미늄 도핑된 산화아연(Aluminum doped zinc oxide; AZO) 박막을 마그네트론 스퍼터법에 의해 제조하고, 스퍼터 압력에 따른 박막 물성을 조사하였다. 유리 기판에 증착된 AZO 박막은 타겟 종류 및 스퍼터 압력에 관계없이 기판에 수직인 c-축 방향으로 우선 성장방위를 갖는 hexagonal 구조로 성장되었다. 스퍼터 압력이 증가함에 따라 이 면 방향으로의 결정성장이 촉진되었다. AZO 박막의 전기적, 광학적 특성은 스퍼터 압력 증가에 따라 향상되었으며, 15 mTorr에서 $6.5 \times 10^{-3} \Omega\text{-cm}$ 의 최소의 비저항 값을 나타내었다.

ABSTRACT

Aluminum doped zinc oxide (AZO) films have been prepared on Corning 7059 glass substrates by r.f. magnetron sputtering method. A powder target instead of a conventional sintered ceramic target was used in order to improve the utilization efficiency of the target and reduce the cost of the film deposition process. The influence of sputter pressure on the structural, electrical, and optical properties of AZO films were studied. The AZO films had hexagonal wurtzite structure with a preferred c-axis orientation, regardless of sputter pressure and target types. The crystallinity and degree of orientation was increased by increasing the sputter pressure. For higher sputtering pressures, a reduction of the resistivity was observed due to an increase on the mobility and the carrier concentration. The lowest resistivity of $6.5 \times 10^{-3} \Omega\text{-cm}$ and the average transmittance of 80% can be obtained for films deposited at 15 mTorr.

키워드

산화아연 박막, 마그네트론 스퍼터, 분말 타겟, 태양전지

Key word

Aluminum doped zinc oxide (AZO) film, magnetron sputter, powder target, solar cell

I. 서 론

현재 투명 전도막(Transparent Conductive Oxide; TCO)으로 사용되고 있는 금속 산화물 박막의 대표적인 재료 들로는 In_2O_3 , SnO_2 및 ZnO 계가 있으나 그 자체로는 비 저항이 높기 때문에 불순물이 도핑된 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}(\text{ITO})$, $\text{SnO}_2:\text{F}(\text{FTO})$, $\text{ZnO}:\text{Al}(\text{AZO})$ 등이 주로 사용되어 왔다 [1,2]. 이들은 모두 $10^{-4} \Omega\text{-cm}$ 정도의 낮은 비저항과 가시 광 영역에서 90% 정도의 높은 광 투과도를 갖고 있어서 이들에 대한 많은 연구가 이루어지고 있다. 최근 ZnO 는 ITO 나 SnO_2 보다 높은 수소 플라즈마 내구성 및 화학적 안정성, 저렴한 가격 등으로 인해 태양전지를 위한 투명 전극으로 주목을 받고 있다[3-5].

한편, AZO의 경우, 산화물 자체가 전류를 통하기 때문에 스퍼터링 타겟으로 사용이 가능하다. 산화물을 타겟으로 사용할 경우 In-Sn 합금을 타겟으로 사용할 경우와는 달리 별도의 산소 공급이 필요하지 않고 재현성이 우수한 물성을 얻을 수 있는 장점이 있다. 그러나 합금 타겟에 비해 취금상의 주의가 요구되며, 지나치게 스퍼터 전력이 높을 경우, 타겟이 파괴되는 현상이 발생할 수 있으므로 실험 도중 많은 주의가 요구된다. 또한 일반적으로 스퍼터링 타겟의 국부적인 소모로 인해 이용 효율은 보통 20% 이하이다[6]. 따라서 타겟 이용 효율의 향상은 박막의 제조 비용을 감소시키고, 타겟 교환에 소비되는 시간을 줄여주게 된다.

따라서 본 연구에서는 타겟 제작에 드는 비용을 줄이고, 타겟 이용의 효율성을 높이기 위해 기존의 소결된 세라믹 타겟 대신 분말 타겟으로 사용하여 AZO 박막을 마그네트론 스퍼터법에 의해 제조하고, 스퍼터 압력에 따른 박막 물성을 조사하였다.

II. 실험 방법

분말 타겟을 이용한 AZO 박막 제조를 위해 본 연구에서는 고주파 마그네트론 스퍼터(RF magnetron sputter) 장비를 사용하였다. 증착 물질로는 ZnO 에 2.5 wt%의 Al_2O_3 를 약 10 시간가량 ball mill로 혼합한 후 4 inch의 copper holder에 넣고 약간의 압력으로 press하여 사용하였다. AZO 박막을 증착할 기판으로 유리 기판

(Corning 1737)을 사용하였다. 유리 기판은 아세톤, 메탄올 순으로 20분간 초음파 세척하고, D. I. water로 rinse한 후, 질소 가스로 물기를 제거하여 사용하였다. 시편 제조를 위해 먼저 챔버 안을 mechanical pump와 turbo pump를 이용하여 7×10^{-7} Torr 이하로 배기한 후, 아르곤 가스를 주입하여 원하는 압력을 유지시켜 시편을 제조하였다. AZO 박막의 물성은 스퍼터 전력 및 압력, 기판온도 등과 같은 제조 조건에 따라 크게 변화하기 때문에 최적의 증착조건을 조사하기 위해 제조조건을 변화시켜가며 박막을 제조하였다. 표 1은 AZO 박막 제조에 사용된 증착 조건을 나타낸 것이다. 기판에 증착된 AZO 박막의 두께를 측정하기 위하여 stylus profiler (ET-3100i, Kosaka Laboratory, Ltd(Japan))을 이용하였고, 박막의 결정 구조를 조사하기 위해 X-선 회절검사(Simens Co.German)를 하였다. 측정된 두께는 측정된 면조는 FE-SEM (Field Emission Scanning 저항을 이용하여 비저항을 산출하였고, 또한 증착된 AZO 박막의 두께를 증착시킨 시간으로 나누어서 증착률을 계산하였다. AZO 박막의 미세 구조(Electron Microscope)를 이용하여 조사하였고, 가시광 영역에서의 광투과율은 UV-Visible spectrophotometer (UNICAM, Philips)를 이용하여 기판에 수직인 방향으로 광을 입사시켜 측정하였다. 이때의 파장범위는 300~1100 nm로 하였다. AZO 박막의 비저항 및 면 저항 그리고 박막 내부의 캐리어 농도와 이동도는 Hall 측정 장치를 이용하여 측정하였다.

표 1. 분말 타겟을 이용한 AZO 박막의 제조조건.
Table 1. Deposition conditions of AZO films by using powder target.

Deposition Parameter	Condition
Target	AZO powder (Al_2O_3 2.5 wt%, 4 inch)
Substrate	Glass(Corning 1737)
Target-substrate distance	7 cm
Sputter power	170 Watt
Sputter pressure	2 ~ 20 mTorr
Substrate temperature	Room temperature
Thickness	400 nm

III. 결과 및 고찰

그림 1은 스퍼터 압력에 따른 AZO 박막의 증착률을 나타낸 것이다. 비교를 위해 동일한 제조 조건에서 세라믹 타겟을 이용하여 증착한 AZO 박막의 증착률도 같이 나타내었다. 이때 스퍼터 전력은 170 Watt이었으며, 기판은 가열하지 않았다. 스퍼터 압력이 높아짐에 따라 타겟 종류에 관계없이 AZO 박막의 증착률이 작아진다. 높은 압력에서는 타겟과 기판 사이에 보다 많은 가스 분자들이 존재하기 때문에 스퍼터된 입자들과 가스 원자들 사이의 더욱 많은 충돌이 발생한다. 따라서 입자들이 기판에 도달할 확률이 적기 때문에 증착률은 감소한다. 또한 그림에서 보듯이 분말 타겟의 경우, 모든 압력 범위에서 세라믹 타겟을 이용하여 제조한 시편보다 낮은 증착률을 나타내었는데, 세라믹 타겟의 밀도가 분말 타겟보다 높기 때문에 타겟 표면으로부터 스퍼터되는 입자 수가 많아지기 때문이다.

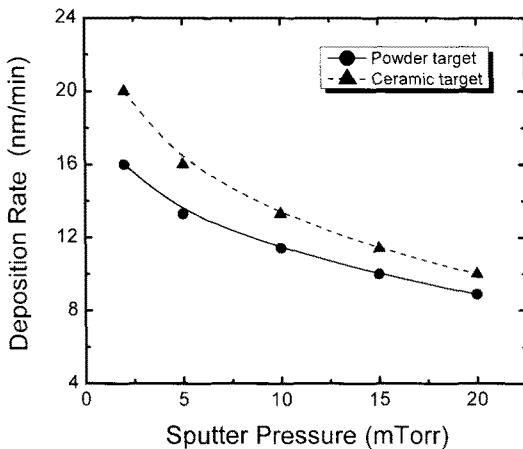
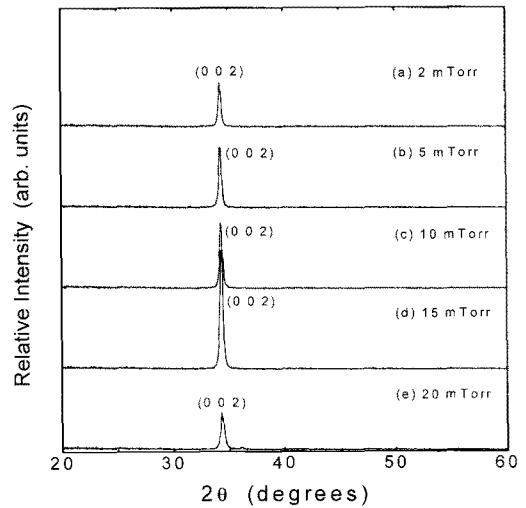


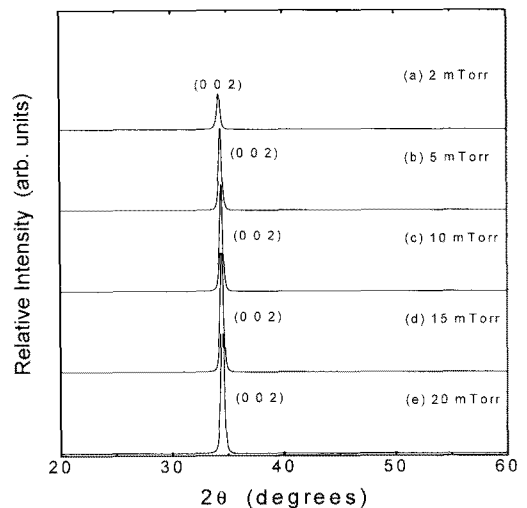
그림 1. AZO 박막의 스퍼터 압력에 따른 증착률.
Fig. 1. Deposition rate of AZO films as a function of sputter pressure.

그림 2는 분말 및 세라믹 타겟을 이용하여 서로 다른 압력에서 증착한 AZO 박막의 XRD 회절 패턴을 나타낸 것이다. 타겟 종류나 스퍼터 압력에 관계없이 모든 시편은 $2\theta=34.3^\circ$ 부근에서의 강한 peak이 관찰되는데, 이것은 hexagonal phase의 (002)면에 해당하는 peak이다. 또한 스퍼터 압력이 증가함에 따라 (002) peak의

위치에는 큰 변화 없이 peak 세기가 커지고 FWHM (Full Width Half Maximum)은 작아지는데, 이것은 AZO 박막의 결정성이 향상되고 박막 내 입자 크기가 커짐을 의미한다.



(a)



(b)

그림 2. AZO 박막의 스퍼터 압력에 따른 XRD 회절 패턴:
(a) 분말 타겟, (b) 세라믹 타겟.
Fig. 2. XRD patterns of AZO films deposited at different pressures:
(a) powder target, (b) ceramic target.

그러나 스퍼터 압력을 더욱 증가시키면 분말 타겟으로 제조한 AZO 박막의 (002) peak 세기는 감소하는 반면, 세라믹 타겟을 사용한 경우 계속 커진다. 한편, 금속 Zn 또는 Al 이나 Al₂O₃와 관련된 어떠한 peak도 XRD 회절 패턴에서 관찰되지 않았는데, 이것은 알루미늄 원자들이 hexagonal lattice 내의 Zn과 치환되거나 결정립계 내의 비정질 영역 내로 분리됨을 의미한다 [7].

그림 3은 스퍼터 압력을 달리하여 유리 기판 위에 증착한 AZO 박막의 SEM 분석 결과를 나타낸 것이다. 그림으로부터 스퍼터 압력이 박막의 표면 구조에 큰 영향을 미치는 것을 알 수 있다. TEM 단면 사진 분석[8]에 따르면 SEM 그림에서 보이는 그레인들이 단결정이 아니라 약간 기울어진 여러 개의 작은 결정립들로 구성되어 있다. SEM 사진으로부터 볼 수 있듯이 스퍼터 압력에 따른 박막의 미세 구조는 Thornton의 구조 영역 모델(structure zone model)과 잘 일치한다.

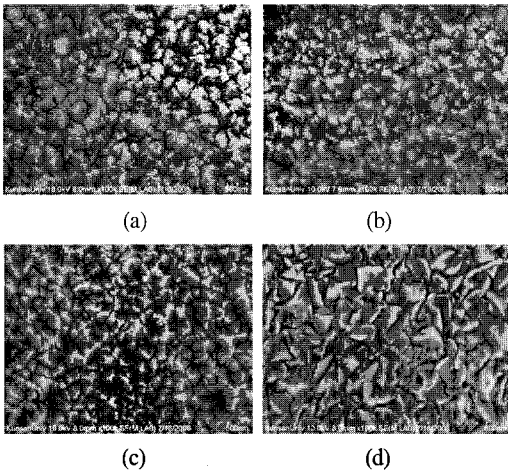


그림 3. 분말 타겟을 이용하여 증착한 AZO 박막의 스퍼터 압력에 따른 표면 미세 구조.
Fig. 3. SEM micrographs of AZO films deposited by using powder target at various sputter pressures.
(a) 2 mTorr (b) 10 mTorr (c) 15 mTorr (d) 20 mTorr

이 모델은 Movchan과 Demchishin [9]에 의해 제안되었고, 그림 4에서 보인 것처럼 Thornton[10,11]에 의해 확장되었다. 구조 영역 모델에서 표면 구조는 T(기판 온도)/T_m (코팅 물질의 녹는점) 및 아르곤 가스 압력에 따

라 네 영역으로 분류된다. ZnO의 T_m은 2250 K이므로 상온에서의 T/T_m 값은 0.13이다. 따라서 그림 4로부터 7.5 mTorr 이상의 아르곤 압력에서는 영역 I, 2~8 mTorr의 압력에 대해서는 영역 T에 대응한다. 그림 4에서 보듯이 2~10 mTorr의 압력에서 증착된 박막은 매우 조밀하게 채워진 fibrous한 입자들 및 상대적으로 부드러운 돔 형태의 표면을 가진 영역 T의 미세 구조가 나타난다. 압력이 증가함에 따라 표면은 거칠어지고 박막의 구조 영역은 T에서 void에 의해 분리된 끝이 뾰족한 입자들로 구성된 영역 T로 바뀌게 된다. 이것은 기판에 도착하는 입자의 에너지가 아르곤 압력이 증가함에 따라 더욱 많은 원자들과의 충돌에 의해 감소하여 표면 확산을 위한 에너지가 작아진다. 더욱이 흡착된 아르곤 또한 표면에서의 원자의 이동을 제한하고 self-shadowing[12] 효과가 높은 아르곤 압력에서 현저해진다.

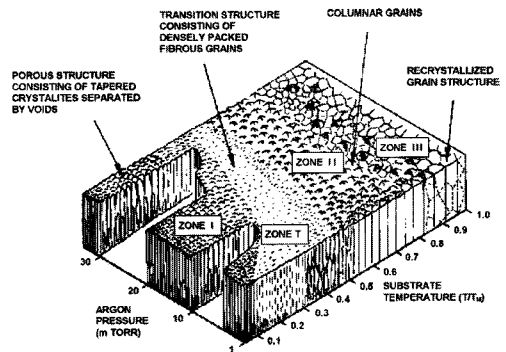


그림 4. 스퍼터된 금속 박막에 대한 구조 영역 모델.
Fig. 4. Structure zone model for sputtered films of metals.

그림 5는 분말 타겟을 사용하여 유리 기판 위에 증착한 AZO 박막의 전기적 특성을 스퍼터 압력에 따라 나타낸 것이다. 압력 증가에 따라 비저항이 점차 감소하여 15 mTorr에서 가장 최소인 6.5×10⁻³ Ω-cm의 값을 갖는다. 스퍼터 압력 증가에 따른 전기적 특성의 향상은 본질적으로 그림 2에서도 볼 수 있듯이 박막의 결정성 향상으로 인한 이동도의 증가 및 첨가된 Al 원자들의 Zn 원자 위치로의 치환이 효과적으로 이루어져 캐리어 농도가 증가하기 때문으로 생각된다. 그러나 스퍼터 압력을 15 mTorr 이상으로 더욱 증가시키면 AZO 박막의 비저항은 다시 커진다.

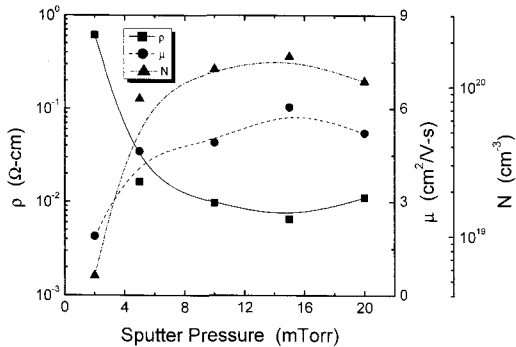
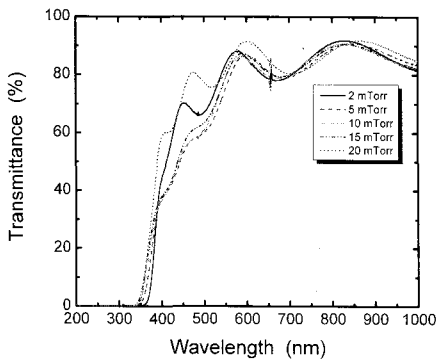
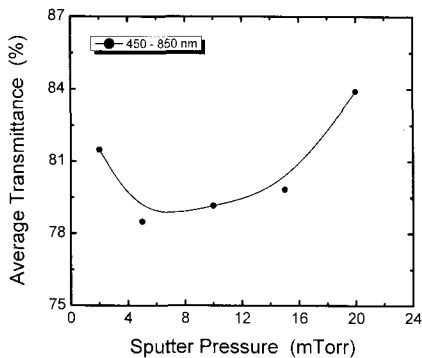


그림 5. 스퍼터 압력에 따른 AZO 박막의 비저항(ρ) 및 캐리어 농도(N), 이동도(μ) 변화.

Fig. 5. Variation of electrical resistivity (ρ), carrier concentration (N) and mobility (μ) of AZO films deposited at different sputter pressure.



(a)



(b)

그림 6. 스퍼터 압력에 따른 AZO 박막의 광투과율(a) 및 파장 영역 450-850 nm에서의 평균 광투과율(b).

Fig. 6. Optical transmittance (a) and average transmittance in the range of 450-850 nm of AZO films deposited at various sputter pressures.

그림 6은 분말 타겟을 사용하여 제조한 AZO 박막의 광투과율 및 450~850 nm의 파장 영역에서의 평균 광투과율을 스퍼터 압력에 따라 나타낸 것이다. 스퍼터 압력이 2 mTorr에서 10 mTorr로 증가함에 따라 평균 투과율은 81.5%에서 79.1%로 감소한다. 그러나 압력이 더욱 증가하면 광투과율은 개선되어 20 mTorr의 압력에서 평균 84%의 높은 광투과율을 나타내었다.

V. 결론

r.f. 마그네트론 스퍼터법으로 AZO 박막을 분말 타겟을 이용하여 유리 기판 위에 제조하고 스퍼터 압력에 따른 박막의 물성을 조사하였다.

AZO 박막은 타겟 종류에 관계없이 hexagonal phase의 (002)면 방향으로 우선 방위를 가지며 성장하였다. 스퍼터 압력 변화에 따라 두 종류의 타겟 모두에서 유사한 변화 경향을 나타내었으며, 스퍼터 압력이 높을수록 기판에 수직인 방향으로의 결정 성장이 촉진되었다. 그러나 스퍼터 압력이 15 mTorr 이상 더욱 증가하면 분말 타겟으로 제조한 AZO 박막의 (002) peak 세기는 감소하는 반면, 세라믹 타겟을 사용한 경우 계속 커진다. 스퍼터 압력에 따른 박막의 미세 구조는 Thornton의 구조 영역 모델과 잘 일치하였는데, 낮은 스퍼터 압력에서는 매우 조밀하게 채워진 fibrous한 입자들 및 상대적으로 부드러운 돔 형태의 표면을 가지나 압력이 증가함에 따라 표면은 거칠어지고 끝이 뾰족한 입자들로 구성되었다. 스퍼터 압력 증가에 따라 AZO 박막의 전기적, 광학적 특성은 향상되었으며, 15 mTorr의 압력에서 가장 최소의 비저항 값인 $6.5 \times 10^{-3} \Omega\text{-cm}$ 와 평균 80% 광투과율을 나타내었다.

감사의 글

이 논문은 2007학년도 군산대학교 학술연구비 지원에 의하여 연구되었음. (This paper was supported by research funds of Kunsan National University.)

참고문헌

[1] Seung Yeop Myong and Koeng Su Lim, "Highly stable and textured hydrogenated ZnO thin films", Appl. Phys. Letters, vol. 82, no. 18, pp.3026-3028, 2003.

[2] Chris G. Van de Walle. "Hydrogen as a Cause of Doping in Zinc Oxide", The American Physical Society, Vol, 85, No. 5, pp. 1012-1015, 2000

[3] O. Kluth, B. Rech, S. Wieder, C. Beneking, H. Wagner, S. Löffl, H. W. Schock, "Recent developments of silicon thin film solar cells on glass substrates" 2nd Int. Conf. Coatings on Glass, Saarbrücken, 1998.

[4] B. Rech, S. Wieder, C. Beneking, A. Löffl, O. Kluth, W. Reetz, H. Wagner, "Controlled nucleation of thin microcrystalline layers for the recombination junction in a-Si stacked cells " Proc. 26th IEEE Photovoltaic Specialists Conf., Anaheim, CA, p.619, 1997.

[5] T. Minami, "Substitution of transparent conducting oxide thin films for indium tin oxide transparent electrode applications", Thin Solid Films, vol. 516, pp.1314-1321, 2008.

[6] Y. K. Yang, "A method of increasing the utilization ratio of planar magnetron sputtering targets", Surf. Coat. Technol. vol. 37, pp.315-319, 1989.

[7] X. Hao, J. Ma, D. Zhang, T. Yang, H. Ma, Y. Yang, C. Cheng, J. Huang, "Thickness dependence of structural, optical and electrical properties of ZnO:Al films prepared on flexible substrates", Appl. Surf. Sci., vol. 183, pp.137-142, 2001.

[8] I. Sieber, N. Wanderka, I. Urban, I. Dorfel, E. Schierhorn, F. Fenske, W. Fuhs, "Electron microscopic characterization of reactively sputtered ZnO films with different Al-doping levels", Thin Solid Films, vol. 330, pp.108-113, 1998.

[9] B.A. Movchan, A.V. Demchishin, Phys. Met. Metalling 28 (1969) 83.

[10] J.A. Thornton, "Influence of apparatus geometry and deposition conditions on the structure and topography of thick sputtered coatings", J. Vac. Sci. Technol., vol. 11, pp.666-670, 1974.

[11] J.A. Thornton, "Influence of substrate temperature and deposition rate on structure of thick sputtered Cu coatings", J. Vac. Sci. Technol., vol. 12, pp.830-835, 1975.

[12] R. D. Bland, G. J. Kominiak, and D. M. Mattox, "Effect of ion bombardment during deposition on thick metal and ceramic deposits", J. Vac. Sci. Technol., vol, 11 pp.671-674, 1974.

저자소개



이재형(Jae-Hyeong Lee)

1998년 8월 성균관대학교 대학원
전기공학과 졸업(공학박사)
2003년 3월~2005년 3월 군산대학교
전자정보공학부 전임강사

2005년 3월~2009년 3월 군산대학교 전자정보공학부
조교수

2009년 4월~현재 군산대학교 전자정보공학부 부교수
*관심분야: 반도체 및 통신소자, 광통신 및 광전소자,
바이오나노 및 생물정보학