

인라인 스퍼터를 이용한 알루미늄 도핑된 산화아연 박막의 증착 및 특성 최적화 연구

Deposition and Optimization of Al-doped ZnO Thin Films Fabricated by In-line Sputtering System

강 동 원*
(Dong-Won Kang)

Abstract — We deposited Al-doped ZnO (ZnO:Al) thin films on glass substrates (200 mm × 200 mm) by using in-line magnetron sputtering system. Effects of various deposition parameters such as working pressure, deposition power and substrate temperature on optoelectronic characteristics including surface-texture etching profiles were carefully investigated in this study. We found that relatively low working pressure and high deposition power offered to obtain enhanced conductivity and optical transmittance. Haze properties showed similar trend with the transmittance. Furthermore, surface-texture etching study exhibited good morphologies when the films were deposited at 200-300 °C. On the basis of these optimizations, we could find the deposition region that produces highly transparent and conductive properties including efficient light scattering capability.

Key Words : Solar energy, Thin film solar cell, Glass substrate, Reactive ion etching, Al-doped ZnO

1. 서 론

산화물 소재는 다양한 전기/광학적 분야에서 많이 이용되고 있다. 산화아연은 금속산화물 중에서도 독성 등의 환경 이슈가 없고 원소가 풍부하여 가격이라는 측면에서도 부담이 없다. 반도체로 사용도 가능하지만, 3족 원소 주입을 통해서 투명하면서도 전기를 흘릴 수 있는 투명전극으로의 이용도 주목을 받고 있다. 투명전극으로서 산화아연은 태양전지 소자에 널리 이용되고 있다. 태양전지 시장에서 기존의 실리콘 결정질 태양전지와는 다르게, 박막형의 태양 전지를 구현하게 되면 재료 원가를 저감하면서도 대면적으로 모듈을 구현할 수 있는 장점이 있다. 또한 적층 구조로 구현을 통해서 전력변환효율을 더욱 끌어 올릴 수 있다 [1-5]. 박막형 태양전지에서는 빛이 입사하는 계면에서 광투과율을 높이면서도 생성된 광전류를 외부로 흘려주는 전도성 특성을 갖는 소재가 필수적이며 주로 투명 전극을 이용한다. 알루미늄을 도핑한 산화아연 (ZnO:Al)이 주목받고 있다 [6-9]. 박막으로 형성된 그 자체로도 다양한 박막형 소자에 응용될 수 있으며, 입사광의 산란을 발생시키는 기술로 표면 조직화(surface texturing)하면, ZnO:Al 을 입사광을 산란시켜 주는 효율적인 투명 전극으로 사용할 수 있다 [10,11,12].

본 연구에서는 표면 조직화 처리된 ZnO:Al 투명전극 박막을 제작함에 있어서 스퍼터링 공정의 공정 압력, 증착 파워, 증착 온

도 등의 중요한 변수들에 따른 영향성을 분석하였다. 이들 변수의 조정에 의해서 ZnO:Al 투명 전도막의 전기적, 광학적 특성 및 표면 조직화 식각 처리 특성이 크게 변화될 수 있는데, 이를 확인하였다. 따라서 본 논문에서는 제 변수에 따른 ZnO:Al 박막 코팅을 진행 후, 표면 조직화 공정을 진행하여 실험 결과를 제시한다. 또한 이들 결과의 전기적, 광학적 분석을 통해서 최적의 공정 조건을 설정하고자 한다.

2. 실험 과정

본 연구에서는 ZnO:Al 박막을 유리 기판에 스퍼터링 공정을 이용하여 증착하였다. 200 mm × 200 mm 사이즈의 유리 기판은 유기세정 및 건조 공정을 통해 미리 준비되었으며, 스퍼터 챔버는 고진공(1.0×10^{-7} Torr) 분위기를 미리 Cryo 펌프(GENESIS ICP-200)를 통해 조성하였다. 스퍼터 장비는 DC 및 RF 증착이 모두 가능하고, 200 mm × 200 mm까지의 기판 사이즈에 대응 가능하다. 본 실험에서의 ZnO:Al의 증착은 DC 모드를 통해서 증착하며, 스퍼터 타겟은 Al-doped ZnO(2wt.%)을 이용하였다. ZnO:Al 박막은 다양한 공정 조건의 변화에 따라서 증착이 진행되었으며, 공정 압력(working pressure)은 1~5 mT, 증착 파워는 0.8~1.2 kW, 그리고 증착 온도(상온 ~ 400 °C)의 주요 파라미터를 변화시키며 진행되었다. 또한 이외의 파라미터인 공정 가스는 알곤(argon) 가스를 10~20 sccm으로 각 압력에 맞게 조절하면서 증착이 진행되었으며 기타 다른 변수는 모두 고정되었다. 상기의 공정 변수 및 변화 폭은 표 1에 요약하였다.

* Corresponding Author : Dept. of Solar & Energy Engineering,
Cheongju University, Korea.
E-mail: kang@cju.ac.kr

Received : June 11, 2017; Accepted : July 18, 2017

표 1 ZnO:Al 스퍼터 공정에서 변화된 공정 변수

Table 1 Varied parameters for ZnO:Al film deposition in sputtering system

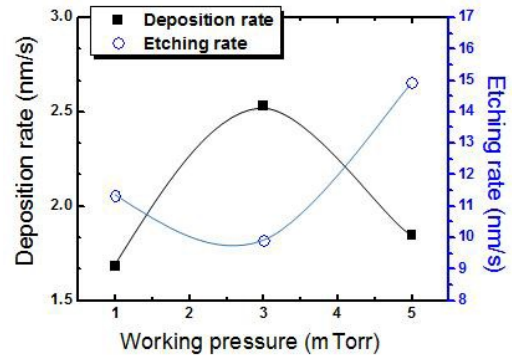
	Working pressure	Deposition power	Substrate temperature
Varied ranges	1~5mT	0.8~1.2 kW	25~400 °C

증착된 ZnO:Al 박막을 분석하기 위해서 먼저, 박막의 두께는 spectroscopic ellipsometry(J. A. Woollam: M2000-U) 장비로 Tauc-Lorentz optical model을 이용하여 측정하였다. 면저항 (Sheet resistance, Rs)는 4-point probe 장비를 이용하여 측정하였다. 이를 통해 비저항($\rho = R_s \times \text{thickness}$) 값들을 확보하였다. 또한, 태양전지에의 광산란 역할을 포함한 투명전극으로의 응용 가능성을 평가하기 위하여 표면 조직화 과정이 진행되었는데, 이는 0.5%의 농도로 희석된 염산용액을 이용하여 약 40초간 담구어 습식 식각 공정을 진행하였다. 이를 통해서 초기 두께와 최종 두께의 차이를 통해, 감소된 두께를 파악하여 식각률을 계산 하였다.

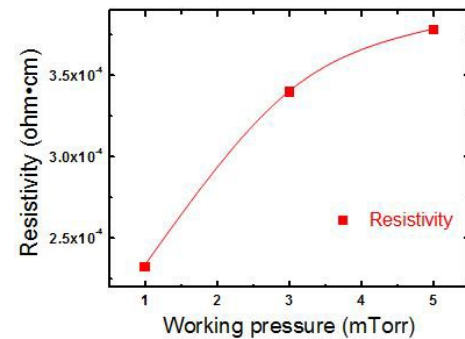
표면조직화 공정이 완성된 ZnO:Al 박막의 광학적 특성을 평가하기 위하여 ultraviolet-visible-near infrared (UV-vis-NIR) spectrophotometer (Varian Cary 5000) 장비가 활용되었으며, 광학적 투과도 및 광 산란도(haze, diffusive transmittance/ (diffusive transmittance + specular transmittance $\times 100$ (%))를 측정하였다. 또한 표면 조직화 처리된 ZnO:Al의 박막 표면은 전체 주사현미경 (Carl Zeiss SUPRA 55VP)을 통해서 분석/조사되었다.

3. 실험결과 및 토의

스퍼터링의 공정 압력 및 공정 파워에 따라서 증착률, 표면 조직화 식각률, 그리고 비저항이 변화할 수 있기 때문에, 먼저 이 영향성에 대한 분석을 기초로 하여, 최종으로 공정 온도에 대한 전기/광학적 및 표면 식각에 대한 영향 성 및 최적화 공정을 진행할 것이다. 그림 1(a)에서 보는 것과 같이, 스퍼터링 공정 압력의 변화에 따른 ZnO:Al 박막의 증착률과 표면 조직화 식각률, 그리고 전기 비저항 값의 변화를 보여준다. 증착 압력을 1 mTorr에서 3 mTorr로 증가시킬 경우 증착률 약 1.7 nm/s에서 2.5 nm/s로 증가하며, 그에 따라 식각률은 약 11 nm/s에서 10 nm/s로 감소한다. 한편 5 mTorr로 증가되면 증착률이 약 1.8-1.9 nm/s 수준으로 감소하면서 식각률은 15 nm/s로 증가한다. 이는 5 mTorr 이상에서는 현 플라즈마 발생 조건에서 이온끼리의 충돌이 증가하여 mean free path가 감소하게 되고, 이 때문에 밀도 높은 박막이 형성이 되지 않을 수 있으며, 이것이 표면 조직화 식각률의 저하로 이어질 수 있다. 그림 1(b)에서 보는 바와 같이, 증착 압력의 변화에 따라서는 압력이 증가하게 되면 ZnO:Al 박막의 비저항이 약 $2.3 \times 10^{-4} \text{ ohm}\cdot\text{cm}$ 에서 $3.8 \times 10^{-4} \text{ ohm}\cdot\text{cm}$ 으로 높아지는 모습을 보여주었다. 낮은 압력에서 이온



(a)



(b)

그림 1 스퍼터링 공정 압력의 변화에 따른 ZnO:Al 박막의 (a) 증착률과 표면 조직화 식각률, (b) 전기 비저항 값의 변화 (증착 파워 1.2 kW)

Fig. 1 (a) Deposition rate, texture-etching rate and (b) electrical resistivity of sputtered ZnO:Al thin films prepared with varying working pressure (power 1.2 kW)

충돌이 적은 상태로 박막의 결정성장을 이루어 갈 때, mean free path가 증가함에 따라서 밀도 높은 박막의 형성을 통한 우수한 전기적 특성을 갖는 ZnO:Al 박막이 얻어짐을 확인하였다.

그림 2(a)에서는 스퍼터링 공정에서 증착 파워에 따른 증착률 및 표면 조직화 식각률을 보여주고 있다. 증착 파워를 0.8에서 1.2 kW까지 증가시켜 가면서 공정했을 경우, 약 1.2 nm/s에서 1.7 nm/s로 증착률이 증가하게 되는데, 이는 스퍼터링 현상을 단위시간당 더 강력하게 해주기 때문에 더 높은 증착률을 얻을 수 있다. 또한 식각률 부분에서도 높은 파워에서 약 1 nm/s 수준의 더 낮은 식각률을 보여주었는데, 이는 높은 파워에서 증착된 박막이 단지 빠르게만 증착된 것이 아니라 밀도 높은 박막의 형성에도 도움이 되고 있음을 보여준다. 이 설명에 대한 또 하나의 단서는 그림 2(b)에서 나타난다. 증착 파워가 높은 상황에서 증착된 박막이 더 낮은 비저항 값을 보여주며 약 $5.0 \times 10^{-4} \text{ ohm}\cdot\text{cm}$ 에서 $2.0 \times 10^{-4} \text{ ohm}\cdot\text{cm}$ 의 매우 우수한 비저항 값에 가까워지는 것을 확인할 수 있다. 높은 파워에서 증착할 경우 증착률도 증가시키고 동시에 전기적 특성도 향상시킬 수 있음이 드러난다.

한편 전기적 특성 및 표면 조직화 특성 이외에도, ZnO:Al은

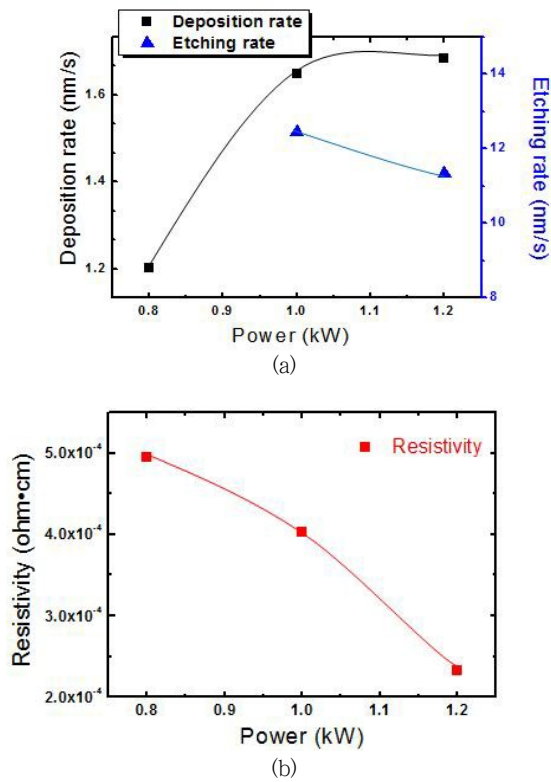


그림 2 스퍼터링 파워의 변화에 따른 ZnO:Al 박막의 (a) 증착률과 표면 조직화 식각률, (b) 전기 비저항 값의 변화 (working pressure = 1 mT)

Fig. 2 (a) Deposition rate, texture-etching rate and (b) electrical resistivity of sputtered ZnO:Al thin films prepared with varying deposition power (working pressure = 1 mT)

태양전지를 포함한 다양한 소자의 투명 전극으로 이용될 수 있기 때문에, 광학적인 특성 또한 면밀히 조사될 필요가 있다. 그러한 관점에서 그림 3은 공정 압력의 변화에 따른 ZnO:Al 박막의 굴절률(n), 광학적 투과율, 그리고 haze 값의 변화를 보여준다. 그림 3(a)에서 보는 바와 같이, 압력에 따라서 굴절률 값의 변화가 발생하는데, 공정 압력이 3~5 mTorr 범위에 있을 때는 1.75~1.85 수준의 굴절률을 보인 반면, 1 mTorr에서는 2.1에 못 미치는 결과를 보여주었다. 통상적으로 문헌에 보고되는 ZnO:Al의 굴절률은 2.0 내외이며[11], 그보다 더 낮으면 산소의 비중이 높거나, 혹은 박막이 공극률이 높아 밀도가 높지 못할 때에 굴절률이 감소하는 경향을 보일 수 있다. 또한 그림 3(b)에서 보는 바와 같이, 압력의 변화에 따른 광학적 투과도를 550 nm와 1000 nm의 가시광 및 근적외선 영역에서 평가하였다. 태양광스펙트럼이 강하게 분포하는 550 nm의 영역에서는 낮은 압력에서 증착한 박막이 투과율이 더 높은 현상을 보여주었으며, 90% 이상의 투과율이 1 mTorr 공정에서 확보되었다. 1000 nm의 장파장 대역의 투과도 부분에서는 굴절률에서와 유사하게 이 샘플이 가장 낮은 투과율을 보여주었다. 그림 3(c)에서 보이는 haze는 입사광을 얼마나 산

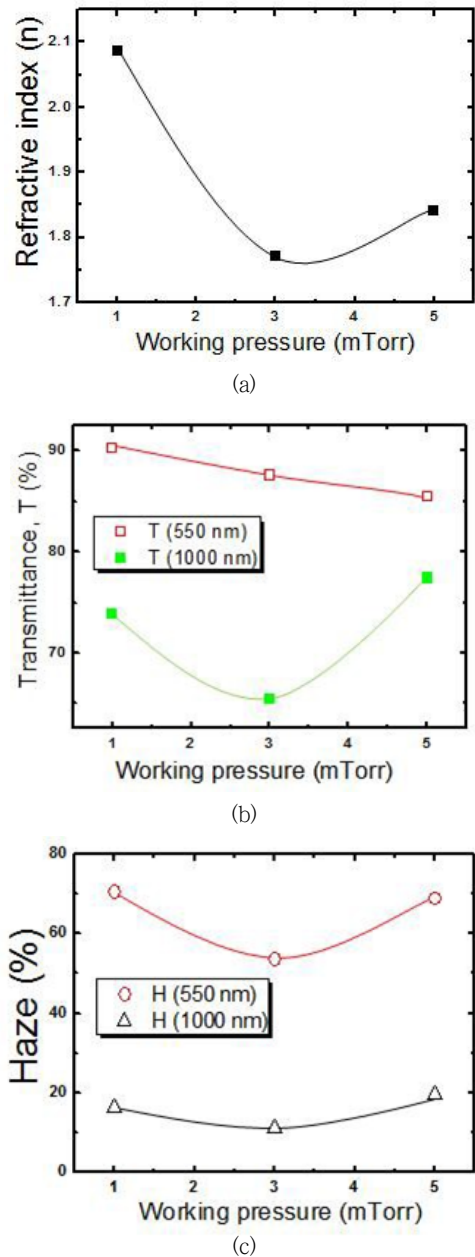
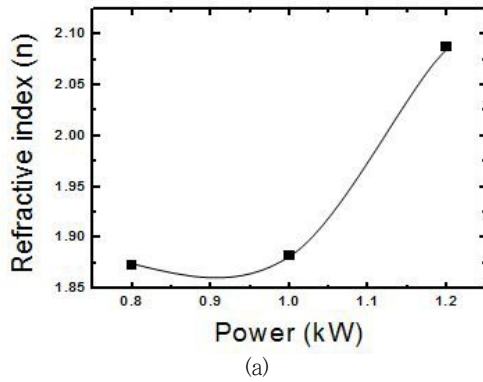


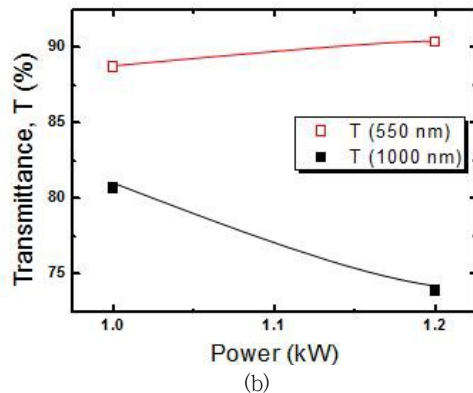
그림 3 공정 압력의 변화에 따른 ZnO:Al 박막의 (a) 굴절률 (n), (b) 광학적 투과율 (T), (c) haze 값의 변화 (증착 파워 1.2 kW)

Fig. 3 (a) Refractive index, (b) optical transmittance and (c) haze values of sputtered ZnO:Al thin films prepared with varying working pressure (power 1.2 kW)

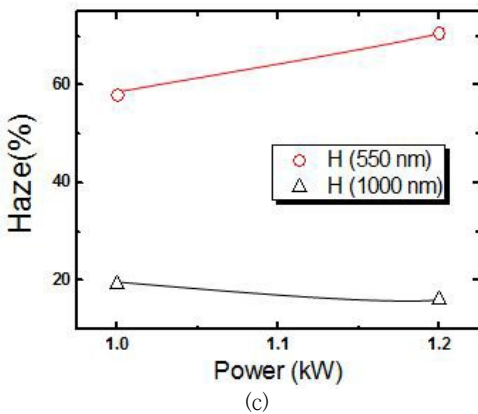
란시켜 줄 수 있는지에 대한 파라미터로서 총 투과율 중에 확산(산란광)된 빛의 비율을 의미한다. 공정 범위 내에서 550 nm 파장 대역의 haze 값은 70% 이상으로 우수한 수준을 보였고 장파장으로 갈수록 빛의 산란도가 감소하게 되는데, 1000 nm에서는 약 20% 내외의 haze를 보여주었다. 상대적으로 3 mTorr의 샘플



(a)



(b)



(c)

그림 4 공정 파워의 변화에 따른 ZnO:Al 박막의 (a) 굴절률 (n), (b) 광학적 투과율 (T), (c) haze 값의 변화 (working pressure = 1 mT)

Fig. 4 (a) Refractive index, (b) optical transmittance and (c) haze values of sputtered ZnO:Al thin films prepared with varying deposition power (working pressure = 1 mT)

은 투과율 및 haze가 부족하며 굴절률도 낮은 상태를 보였는데, 결정성 및 공극이 많은 박막 형성을 의미한다. 상기의 전기적, 광학적 특성을 종합하여 볼 때, 공정 압력이 1 mTorr로 낮은 압력일 때, 전기적 비저항 값이 가장 우수하고 굴절률도 2.1로 밀도 높은 박막의 형성을 의미하였으며, 광학적 투과도 및 haze 관점

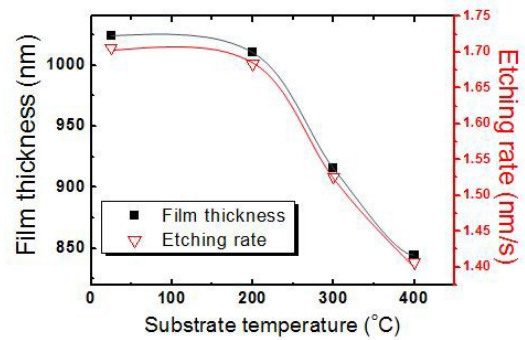


그림 5 증착 온도 변화에 따른 ZnO:Al 박막의 (a) 두께, (b) 표면 조도와 식각률의 변화

Fig. 5 (a) Film thickness, (b) texture-etching rate of sputtered ZnO:Al thin films prepared with different substrate temperature

에서도 우수한 모습을 보였다. 이온끼리 충돌하여 플라즈마의 평균 자유이동거리가 짧아지지 않도록 하였을 때 우수한 특성을 갖는 ZnO:Al 박막이 얻어지는 것으로 판단된다.

그림 4에서는 공정 파워의 변화에 따른 ZnO:Al 박막의 굴절률(n), 광학적 투과율(T), 그리고 haze 값의 변화를 보여준다. 그림 4(a)와 같이, 증착 파워가 0.8에서 1.2 kW로 증가할수록 굴절률이 상승하는 결과를 얻었으며, 그림 4(b)와 4(c)에서 보는 것처럼, 투과율 역시도 550 nm에서는 높은 파워에서 더욱 우수한 투과율을 보여 박막의 구조적/광학적 특성이 향상됨을 파악할 수 있다. 장파장인 1000 nm에서는 투과율이 다소 감소하는데, 알루미늄 함량 이 증가하여 장파장 빛의 free carrier absorption 효과에 따라서 약간의 손실을 보는 것으로 보인다. 그러나, 태양광 스펙트럼의 파장별 세기를 감안하면 1000 nm에서의 약간의 투과율 감소보다는, 앞서 언급된 바, 전기적 특성, 굴절률, 그리고 가시광 영역에서의 우수한 투과율 등 다양한 장점이 많기에 높은 파워에서 증착하는 것이 종합적으로 우수한 특성의 ZnO:Al을 제작할 수 있다고 판단된다.

이에 기반하여, 그림 5에서는 증착 온도를 상온에서 400 도까지 증가시켜 나갈 때에 박막의 두께와 표면 조도와 식각률을 보여주고 있다. 온도를 증가시킬수록 박막의 두께가 1100 nm에서 850 nm로 현저히 감소하고 식각률도 약 1.7 nm/s에서 1.4 nm/s로 매우 낮아지는데, 이는 박막이 매우 밀도 높게 증착이 되는 것을 의미하고 있다. 이에 따라서 전기적인 비저항도 2.0×10^{-4} ohm·cm 근처 수준으로 개선되는 모습을 보여주었다. 그러나, 광산란 역할 관점에서의 ZnO:Al 투명 전극은 표면 조도와 특성을 구현하여 입사광을 효율적으로 산란시켜 줄 수 있어야 하기 때문에, 앞서 언급된 바와 같이 단지 전기적으로 저항이 낮고 광학적으로 투명하다고 해서 우수한 전극이라고만 볼 수는 없다.

그림 6에서 보는 바와 같이, 표면 조도와 공정을 통해서 표면 구조를 면밀히 관찰하였다. 상온에서는 주로 crater 형성이 상대적으로 크기가 작으며 조밀 조밀하게 형성되어 결정성이 부족했음을 알 수 있다. 200~300 °C의 공정온도 영역에서는 유사한 수준의 crater size와 분포를 보여주어 광산란 관점에서 이점을 보

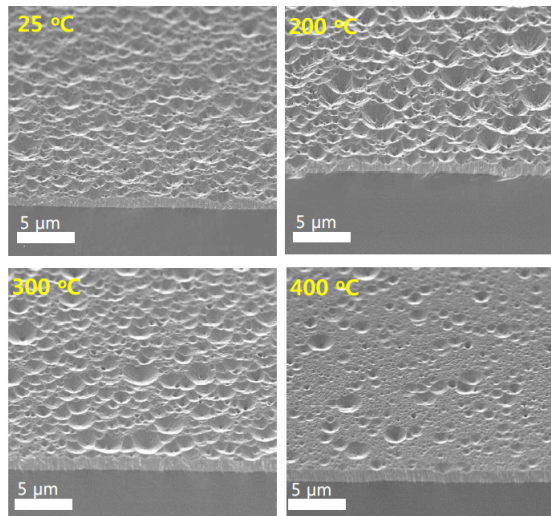


그림 6 다양한 증착 온도 변화에 따른 표면 조직화 ZnO:Al의 FE-SEM 표면 이미지

Fig. 6 FE-SEM surface topography of textured ZnO:Al films prepared under various substrate temperatures

여준 반면, 400 °C의 상대적으로 높은 공정온도에서는 박막 표면에 crater 형성이 매우 적게 이루어졌는데, 이는 박막 밀도가 너무 높아서 식각이 원활하게 이루어지지 못했음을 의미한다. 효율적인 입사광의 산란이라는 관점에서 200~300 °C의 공정온도 영역이 우수한 표면 구조를 제공해 줄 수 있음이 본 실험을 통해서 확인되었다. 이러한 공정 파라미터의 최적화를 통해 표면조직화된 ZnO:Al 투명전극 기관을 확보하였고, 이 기술은 태양전지 소자 제작에 다양하게 응용될 수 있을 것으로 기대된다.

4. 결 론

본 논문에서는 스퍼터링 시스템을 이용하여 공정 압력(1~5 mT), 증착 파워(0.8~1.2 kW), 증착 온도(25~400 °C)의 변화에 따른 ZnO:Al 투명 전극을 증착하는 공정 및 표면 조직화하는 공정을 진행하여 박막태양 전지의 투명 전극 관점에서 분석 및 평가를 진행하였다. 공정 압력은 1 mT로 낮춰 공정을 진행했을 때, 2.3×10^{-4} ohm·cm의 우수한 전기적 비저항, 2.1에 근접하는 굴절률, 우수한 가시광/근적외선 투과율 및 haze 특성을 갖는 것으로 확인되었다. 또한 증착 파워의 관점에서는 1.2 kW로 높일수록 2.0×10^{-4} ohm·cm에 가까워지는 비저항 값과, 2.1에 근접하는 굴절률이 확인되었다. 이 증착 변수 범위를 기초로 하여 증착 온도 변화에 따른 표면 조직화 공정이 진행된 ZnO:Al 박막의 표면 topography 분석이 진행되었다. 증착 온도는 200~300 °C의 공정 온도 영역에서 진행하여 표면 조직화 식각 공정을 진행했을 때 우수한 표면 구조를 제공하여 광산란 비율을 증가시킬 수 있는 것으로 확인되었다. 이러한 공정 변수의 최적화를 통한 ZnO:Al 박막의 증착 및 표면 조직화 공정은 박막태양전지의 효율적인 공정에 도움이 될 수 있다.

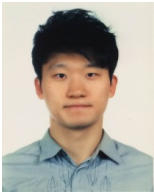
References

- [1] B. Cai, X. Li, Y. Zhang and B. Jia, Significant light absorption enhancement in silicon thin film tandem solar cells with metallic nanoparticles, *Nanotechnology*, Vol. 27, pp. 195401, 2016.
- [2] F. J. Haug, T. Soderstrom, M. Python, V. Terrazzoni-Daudrix, X. Niquille, C. Ballif, Development of micro-morph tandem solar cells on flexible low-cost plastic substrates, *Sol. Energ. Mat. Sol. C.*, Vol. 93, pp. 884-887, 2009.
- [3] X. X. Zheng, X. D. Zhang, S. S. Yang, S. Z. Xu, C. C. Wei, Y. Zhao, Effect of the n/p tunnel junction on the performance of a-Si:H/a-Si:H/ μ c-Si:H triple-junction solar cells, *Sol. Energ. Mat. Sol. C.*, Vol. 101, pp. 15-21, 2012
- [4] K. Sriprapha, C. Piromjit, A. Limmanee, J. Sritharathikhun, Development of thin film amorphous silicon oxide/microcrystalline silicon double-junction solar cells and their temperature dependence, *Sol. Energ. Mat. Sol. C.*, Vol. 95, pp. 115-118, 2011.
- [5] B. Yan, G. Yue, L. Sivec, J. Yang, S. Guha, C.S-. Jiang, Innovative dual function nc-SiO_x:H layer leading to a 16% efficient multi-junction thin-film silicon solar cell, *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 99, pp. 113512, 2011.
- [6] H. Kim, C. M. Gilmore, J. S. Horwitz, A.Pique, H. Murata, G. P. Kushto, R. Schlaf, Z. H. Kafafi, and D.B. Chrisey, Transparent conducting aluminum-doped zinc oxide thin films for organic light-emitting devices, *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 76, pp. 259, 2000.
- [7] B. -Y. Oh, M. -C. Jeong, T. -H. Moon, W. Lee, and J. -M. Myoung, Transparent conductive Al-doped ZnO films for liquid crystal displays, *J. Appl. Phys.*, 99, pp. 124505, 2006.
- [8] J. Hu, R. G. Gordon, Atmospheric pressure chemical vapor deposition of gallium doped zinc oxide thin films from diethyl zinc, water, and triethyl gallium, *J. Appl. Phys.*, Vol. 72, pp. 5381, 1992.
- [9] M. Berjinski, J. Hupkes, M. Schulte, G. Schope, H. Stiebig, and B. Rech, The effect of front ZnO:Al surface texture and optical transparency on efficient light trapping in silicon thin-film solar cells, *J. Appl. Phys.*, Vol. 101, pp. 074903, 2007.
- [10] S. Fernandez, O. De Abril, F.B. Naranjo, J.J. Gandia, High quality textured ZnO:Al surfaces obtained by a two-step wet-chemical etching method for applications in thin film silicon solar cells, *Sol. Energ. Mat. Sol. C.*, Vol. 95, pp. 2281-2286, 2011.
- [11] J. Muller, B. Rech, J. Springer, M. Vanecek, TCO and

light trapping in silicon thin film solar cells, Sol. Energ., Vol. 77, pp. 917-930, 2004.

- [12] A. Hongsingthong, T. Krajangsang, I.A. Yunaz, S. Miyajima, M. Konagai, ZnO Films with Very High Haze Value for Use as Front Transparent Conductive Oxide Films in Thin-Film Silicon Solar Cells, Appl. Phys. Express Vol. 3, pp. 051102, 2010.

저 자 소 개



강 동 원 (Dong-Won Kang)

1983년 9월 29일생. 2007년 서울대학교 전기공학부 졸업. 2013년 서울대학교 대학원 전기컴퓨터공학부 졸업 (공학박사). 2015년~현재 청주대학교 태양광에너지공학과 조교수.
E-mail : kang@cju.ac.kr