

반투명 태양전지용 Al-Ti계 산화물 박막의 반사율 특성 개선에 관한 연구

이은규, 정소운, 방기수, 이승윤^a

한밭대학교 신소재공학과

Study on Reflectance Improvement of Al-Ti Based Oxide Thin Films for Semitransparent Solar Cell Applications

Eun Kyu Lee, So Un Jeong, Ki Su Bang, and Seung-Yun Lee^a

Department of Advanced Materials Engineering, Hanbat National University, Daejeon 34158, Korea

(Received August 24, 2018; Revised August 31, 2018; Accepted September 3, 2018)

Abstract: This work reports the preparation of Al-Ti based oxide thin films and their optical properties. Although the transmittance of a TiO₂/Al₂O₃ bilayer structure was as high as 90% at wavelengths of 600 nm or larger, the reflectance of the bilayer reached its minimum at wavelengths of around 360 nm. The transmittance of an 89-nm-thick TiO₂ thin film rapidly increased and then decreased at a critical wavelength because of destructive interference. The wavelength corresponding to the reflectance minimum increased after an increase in TiO₂ film thickness. The smooth surface morphology of the AlTiO thin film was retained up to a film thickness of 65 nm, and the transmittance of the film was inversely proportional to film thickness, in accordance with the general tendency for optical films. The reflectance of the AlTiO film at visible light wavelengths was lower than that of the TiO₂ film, which implies that the AlTiO film is suitable for applications as an optical thin film layer in semitransparent solar cells.

Keywords: AlTiO, Oxide, Sputtering, Reflectance, Solar cell

1. 서론

광기전력효과 [1]를 이용하는 태양광발전은 신재생에너지 기술의 하나로써 화석연료를 사용하는 기존 기술이 유발하는 환경오염 및 지구온난화를 방지할 수 있는 대안으로서 이용 및 연구되고 있다. 태양광발전 기술 중에서 가장 빠르게 발전하고 있는 것은 벌크 실리콘을 이용하는 결정질 실리콘 태양전지 [2]이며 상용화된 태양전지의 대부분을 차지하고 있다. 한편, 전기에너지 확보와 더불어 건물에 적용되어 그 심미성을 높이는 건물

일체형태양광발전(building integrated photovoltaics, BIPV) 기술 [3] 또한 많은 주목을 받으며 점차 성숙되고 있다. BIPV 기술에 적용 가능한 소자로서 가장 널리 알려진 것은 나노입자 위에 흡착된 염료가 태양광과 반응하여 전자를 방출하는 현상을 이용하는 염료감응형 태양전지 [4]로 제조공정이 용이하고 반투명한 특성으로 인해 BIPV 핵심소자로서 활발히 연구되어 왔다. 최근 염료감응형 태양전지 이외에 비정질 실리콘 박막을 기반으로 하는 반투명 실리콘 박막 태양전지 [5]가 높은 신뢰성을 특징으로 하여 BIPV 구성요소로서 보고되었다. 반투명 실리콘 박막 태양전지는 비정질 실리콘 박막을 패터닝하여 광학적으로 투명한 영역을 형성하거나 박막의 두께를 가시광선이 투과하는 임계 두께 이하로 낮춤으로써 반투명성을 확보한다 [6,7]. 이러한 반투명 태양전지에서 상용화가 가능한 수준의 효율과

a. Corresponding author; sy_lee@hanbat.ac.kr

투명성을 확보하기 위해서는 입사되는 가시광선의 반사를 억제하여 손실 없이 가시광선을 비정질 실리콘 광흡수층으로 향하게 하도록 소자구조를 설계하는 것이 반드시 필요하다. 이제까지 반투명 실리콘 박막 태양전지에서 반사를 억제하기 위한 광학 박막층으로서 AlTiO [8], ZrO₂ [9], Cu₂O [10]와 같은 밴드갭이 큰 산화물 박막들이 제안되었다. 특히 AlTiO 박막은 실제로 태양전지 셀에 적용되어 투과율을 향상시킨 결과가 보고되었다 [11]. 그러나 아직까지 AlTiO 박막의 반사율 특성에 관한 구체적인 보고는 이루어지지 않은 상태이다. 이에 본 연구에서는 AlTiO 박막을 포함하는 3종의 Al-Ti계 산화물 박막을 형성하고 반사율, 투과율, 표면형상 등의 물리적 특성을 서로 비교 고찰함으로써 최적의 반사율 특성을 보이는 광학 박막층을 확보하고자 하였다.

2. 실험 방법

P형 실리콘 웨이퍼 및 유리 기판을 2×2 cm²의 크기로 절단한 후 세척을 실시하였다. 투과율을 측정을 위한 시편의 기판으로 유리 기판을 사용하였고 그 이외의 측정을 위한 시편의 기판으로는 실리콘 웨이퍼를 사용하였다. 마그네트론 스퍼터링 시스템에서 세척이 완료된 기판 위에 Al-Ti계 산화물 박막을 증착하였다. Al₂O₃ 및 TiO₂ 박막은 각각 Al₂O₃ 및 TiO₂ 스퍼터 타겟을 사용하여 증착하였다. AlTiO 박막은 Al과 Ti의 원자비가 1:2인 AlTi 스퍼터 타겟을 사용하여 산소 분위기에서 반응성 스퍼터링으로 증착하였다. 각각의 박막을 증착하기 전에 pre-sputtering을 10분 동안 실시하였고 1.5×10⁻³ torr 및 상온에서 박막을 증착하였다. Al₂O₃ 및 TiO₂ 박막으로 구성된 2층 구조는 먼저 Al₂O₃ 박막을 증착하고 타겟을 교체한 후에 TiO₂ 박막을 증착하여 형성하였다. 각 타겟의 스퍼터링 전력과 박막의 증착 시간을 조절하여 원하는 두께의 박막을 증착하였다. 박막의 두께는 surface profiler를 이용하여 측정하였다.

Essential Macleod 프로그램을 이용해 시뮬레이션을 실시하여 Al-Ti계 산화물 박막의 파장 변화에 따른 반사율의 변화를 얻었다. 주사전자현미경(scanning electron microscope, SEM)을 이용하여 시편의 표면형상을 관찰하고 오제이전자분광법(auger electron spectroscopy, AES)을 이용하여 시편의 성분을 분석하였다. 유리 기판 위에 증착된 박막의 투과율과 실리콘 웨이퍼 위에 증착된 박

막의 반사율은 자외선-가시광선 분광광도계(ultraviolet-visible spectrophotometer)를 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 Essential Macleod 프로그램을 이용하여 광학 시뮬레이션을 실시하여 얻은 Al-Ti계 산화물 박막의 반사율 특성 결과이다. 한 종류의 산화물 박막을 사용하는 경우의 반사율 특성을 관찰하고, 두 종류 이상의 산화물 박막을 적층하여 다층구조를 구성하는 경우의 광학적 특성을 비교하였다. TiO₂ 또는 Al₂O₃ 단일 박막의 경우 510 nm를 기준 파장으로 하여 반사율이 최소가 되는 광학두께(optical thickness, 즉 굴절률×두께)가 파장의 1/4이 되는 조건 [12]하에서의 반사율 특성을 나타내었다. TiO₂와 Al₂O₃ 두 종류의 산화물 박막 모두 기준 파장 근방에서 반사율이 최소가 되며, 400 nm와 700 nm의 파장에서 반사율이 각각 20%와 10% 이상인 것을 알 수 있다.

한편, TiO₂와 Al₂O₃ 산화물 박막을 교대로 적층하여 다층구조를 구성하는 경우에는 시뮬레이션을 통하여 400 nm에서 700 nm까지의 파장 영역 전체에 걸쳐서 반사율이 최소가 되도록 최적화하여 얻은 반사율 특성을 나타내었다. TiO₂ 박막과 Al₂O₃ 박막을 적층하여 2층 구조를 형성한 경우와 2층 구조를 3번 반복하여 6층 구조를 형성한 경우에는 단일 박막과 비교할 때 가시광선 파장 영역 전체에 걸쳐서 반사율이 낮은 상대

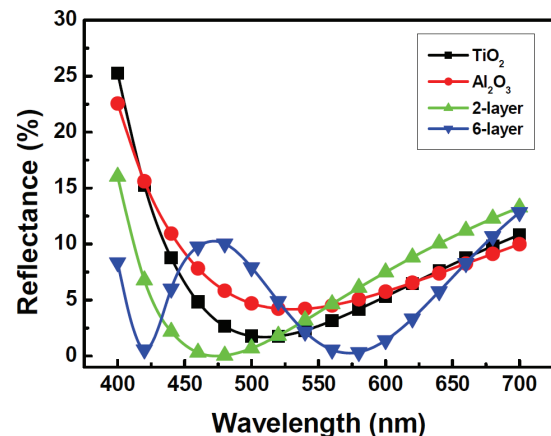


Fig. 1. Calculated reflectance spectra of TiO₂ thin film, Al₂O₃ thin film, TiO₂/Al₂O₃ bilayer (2-layer), and TiO₂/Al₂O₃/TiO₂/Al₂O₃/TiO₂/Al₂O₃ multilayer (6-layer).

적으로 우수한 반사 방지 특성을 나타낸다는 것을 그림 1의 시뮬레이션 결과로부터 확인할 수 있다. 6층 구조의 경우 480 nm에서 반사율이 극대가 되는데 이는 상쇄간섭에 의해 반사율이 극소가 되는 420 nm 및 575 nm의 근사적으로 중간에 해당하는 480 nm에서 보강간섭이 발생하기 때문이다. 또한 6층 구조는 650~700 nm 근방의 파장 영역에서 그 반사율이 단일 박막에 비해 더 큰 값을 나타내었는데 이는 반사율이 극소가 되는 파장 간격이 상대적으로 작아서 파장 증가에 따라 반사율이 급격하게 변화하기 때문이다.

어떠한 박막광학 시스템에서의 반사율은 입사되는 빛의 파장(λ)과 시스템을 구성하는 박막의 두께 및 굴절률의 함수이다. 따라서 원하는 형태의 반사율-파장 곡선을 얻기 위해서는 박막의 두께 및 굴절률을 변화시켜서 최적화된 값을 얻어야 하며, 시스템을 여러 개의 박막으로 구성(즉, 다층구조를 도입)하면 반사율에 영향을 미치는 두께 및 굴절률 변수 수가 증가하므로 단일 박막을 사용하는 경우에 비해 용이하게 원하는 형태의 반사율-파장 곡선을 얻을 수 있다 [12]. 즉, 이론적으로 다층구조를 구성하는 박막의 층수, 두께, 또는 굴절률을 조절함으로써 반사율 최적화가 가능하며 이러한 방식으로 그림 1에서의 다층구조와 같이 반사율을 최소화할 수 있고 낮은 반사율을 나타내는 파장 영역을 넓게 하는 것이 가능하다 [13].

다음으로 실리콘 기판 위에 11 nm 두께의 Al_2O_3 박막을 증착하고 그 위에 11 nm 두께의 TiO_2 박막을 증착하여 $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 2층 구조를 형성하고 그 특성을 평가하였다. 2층 구조 형성 시 Al_2O_3 박막을 증착한 후 고진공을 이용해 purging을 실시함으로써 TiO_2 박막 형성에 Al_2O_3 증착 공정의 영향이 미치지 않게 하였다. 그림 2(a)는 $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 2층 구조의 표면 SEM 사진으로 마그네트론 스퍼터링으로 형성한 2층 구조 표면이 평탄한 것을 나타내고 있다. 그림 2(b)의 AES 깊이 분석 결과로부터 2층 구조 내에 TiO_2 박막과 Al_2O_3 박막이 순차적으로 위치하고 있음을 확인할 수 있다. 그림 2(c)는 각각 유리 기판 및 실리콘 기판 위에 형성된 2층 구조의 투과율과 반사율을 나타낸 그래프이다. 파장이 증가함에 따라 투과율은 급격히 증가하다가 600 nm 이상의 파장에서는 90% 이상의 높은 값을 보이면서 완만하게 증가하는 경향을 나타낸다.

한편, 반사율의 경우에는 360 nm 근방에서 그 값이 최소가 되는, 투과율에 비해 상대적으로 파장에 따라 복잡한 양상으로 변화한다. 앞에서 언급한 바와 같이 단일 박막에 비해 다층구조는 광학적 특성의 최적화에

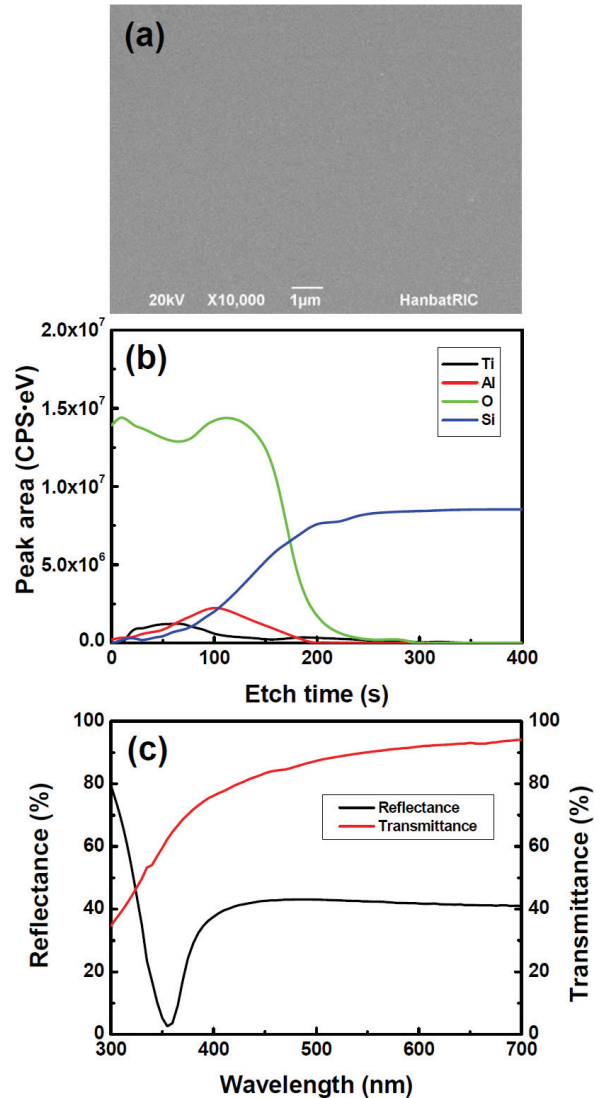


Fig. 2. (a) Plan-view SEM image, (b) AES depth profiles, and (c) transmittance and reflectance spectra of $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ bilayer.

유리하지만, 제작 공정 측면에서는 두 종류 이상의 산화물 박막을 증착하여야 하므로 불리하다. 따라서 가장 이상적인 것은 단일 박막으로 그림 2(c)와 같은 다층구조에서 관찰되는 광학적 특성을 얻는 것이다. 이러한 측면을 고려하여 단일 Al-Ti계 산화물 박막을 형성하고 광학적 특성을 최적화하였다.

그림 3(a)는 89 nm 두께의 TiO_2 박막의 표면 SEM 사진으로 22 nm 두께의 $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 2층 구조에 비해 그 두께가 4배 이상으로 증가하여도 박막 표면이 평탄하게 유지되고 있는 것을 나타내고 있다. 그림 3(b)와 (c)는 각각 유리 기판 및 실리콘 기판 위에 형성된 두

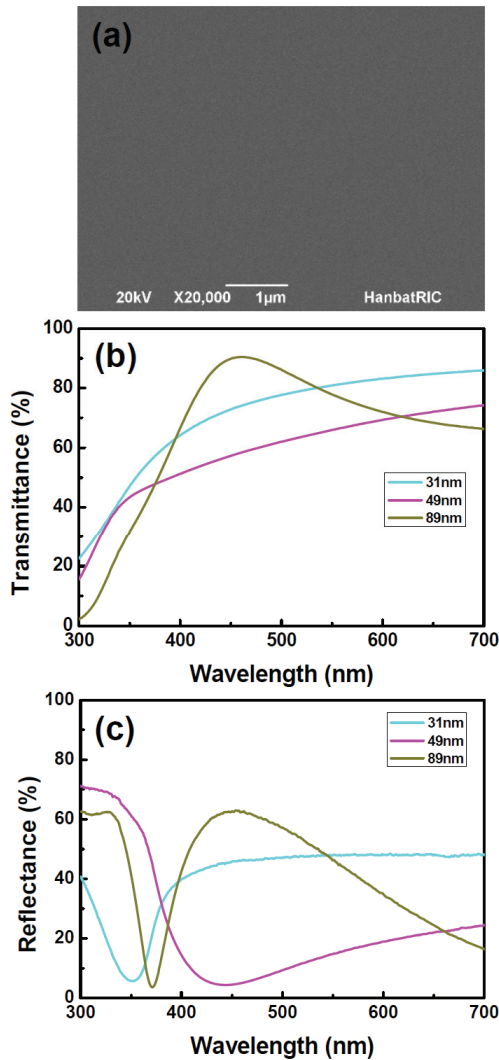


Fig. 3. (a) Plan-view SEM image, (b) transmittance spectra, and (c) reflectance spectra of TiO₂ thin film.

께가 다른 TiO₂ 박막의 투과율과 반사율을 나타낸 그래프이다. 두께가 31 nm인 TiO₂ 박막은 두께가 49 nm인 TiO₂ 박막에 비해 모든 파장 범위에서 투과율이 더 큰 전형적인 두께-투과율 특성을 나타내었다.

한편, 두께가 89 nm인 TiO₂ 박막은 얇은 두께의 TiO₂ 박막에 비해 300 nm 및 700 nm 근방의 파장 영역에서 투과율이 작은 반면에 460 nm 근방에서는 다른 두 종류의 TiO₂ 박막에 비해 투과율이 더 큰 광학적 특성을 나타내었다. 이러한 현상은 상대적으로 두꺼운 89 nm 두께의 TiO₂ 박막에서 460 nm의 파장에서 유리 기판과의 광학적 상쇄간섭 현상에 의하여 반사가 억제되고 투과율이 극대화되어 나타난 결과이다.

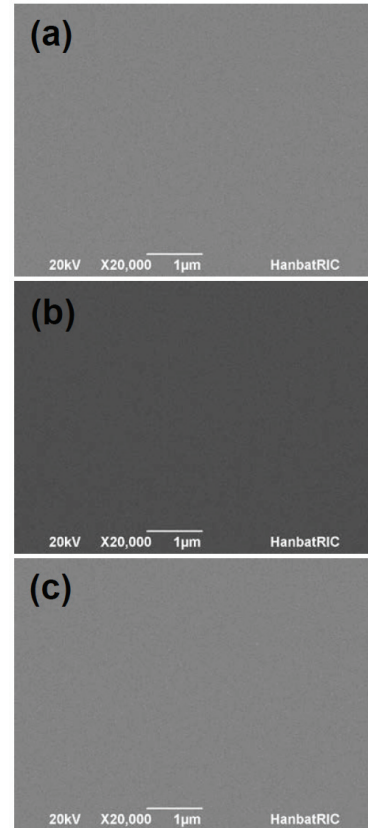


Fig. 4. Plan-view SEM images of AlTiO thin films with various thicknesses: (a) 32 nm, (b) 44 nm, and (c) 65 nm.

상대적으로 두께가 얇은 31 nm 및 49 nm 두께의 TiO₂ 박막에서는 유리 기판과의 광학적 상쇄간섭 현상에 의하여 투과율이 극대화되는 파장이 300 nm 이하이기 때문에 투과율은 파장 증가에 따라 점진적으로 증가하는 양상을 보인다. TiO₂ 박막을 포함하는 산화물 박막의 반사율은 앞에서 언급한 바와 같이 광학두께(optical thickness)가 1/4 파장의 정수배($n\lambda/4$)에 해당하는 파장에서 최소가 되는데 [12] 그림 3(c)에서 볼 수 있듯이 상기한 조건을 만족하는 파장에서 반사율이 극부적으로 최소가 되는 곡선의 형태가 관찰되었다. TiO₂의 두께가 31 nm에서 49 nm로 증가함에 따라 반사율이 최소가 되는 파장이 350 nm에서 440 nm로 증가하였다. 또한 두께가 89 nm로 증가하면 $n=1$ 을 만족하는 조건에서의 반사율 최소 파장은 700 nm 이상으로 증가하고 $n=2$ 를 만족하는 조건에서의 반사율 최소 파장이 370 nm에서 관찰되었다.

그림 4는 반응성 스퍼터링으로 형성된 두께가 다른 AlTiO 박막의 표면형상을 SEM을 이용하여 관찰한 것

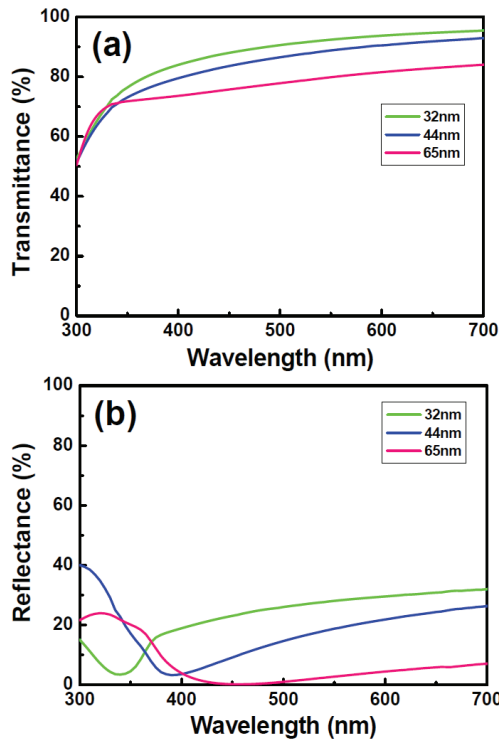


Fig. 5. (a) Transmittance and (b) reflectance spectra of AlTiO thin film.

으로 일반적으로 발생하는 박막 두께 증가에 따른 표면 불균일화 현상이 65 nm까지의 두께범위에서 나타나지 않는다는 사실을 확인할 수 있다. 선행 연구에 의하면 Al-Ti계 산화물 박막의 투과율은 표면이 불균일한 경우에 불투명한 박막 수준으로 크게 저하되었다 [14]. 따라서 그림 4에서 관찰되는 매우 평탄한 AlTiO 박막의 표면형상은 AlTiO 박막이 반투명 태양전지에 적용되기에 적합한 물리적인 특성을 갖추고 있다는 사실을 의미한다. 그림 5(a)와 (b)는 각각 유리 기판 및 실리콘 기판 위에 형성된 두께가 다른 AlTiO 박막의 투과율과 반사율을 나타낸 그래프이다. 그림 5(a)와 같이 AlTiO 박막의 두께가 65 nm로 증가함에 따라 투과율은 전체적으로 감소하는 일반적인 두께-투과율 특성이 관찰되었다. 한편 박막의 두께를 32 nm 미만으로 얇게 하면 투과율은 증가하지만 반사율이 최소가 되는 파장이 300 nm 이하로 감소하여 가시광선 영역에서 오히려 반사율이 증가하므로 반사 방지 효과를 얻기 어렵다. 반사율의 경우 TiO₂ 박막의 경우와 마찬가지로 AlTiO 박막의 두께가 증가함에 따라 반사율이 최소가 되는 파장이 증가하고 있음을 그림 5(b)로부터 확인할 수 있다. 그림 6은 가시광선 파장 영역 전체에

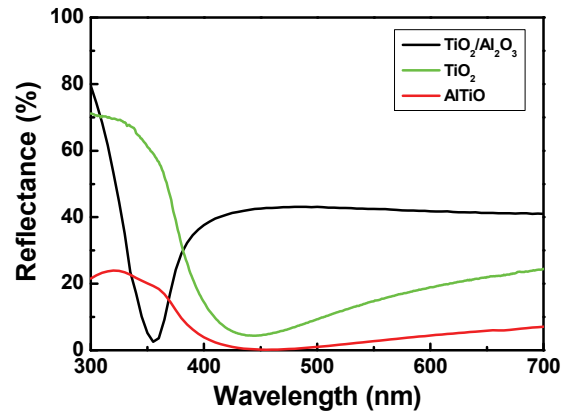


Fig. 6. Comparison of reflectance spectra among TiO₂/Al₂O₃ bilayer, TiO₂ thin film, and AlTiO thin film.

걸쳐서 반사율이 낮은 특성을 보이는 49 nm 두께의 TiO₂ 박막과 65 nm 두께의 AlTiO 박막의 반사율 특성을 서로 비교한 것이다. AlTiO 박막이 TiO₂ 박막에 비해 최솟값을 포함하는 전 파장 영역에서의 반사율이 더 작은 것을 알 수 있다. TiO₂ 박막에 Al이 추가된 AlTiO 박막의 굴절률은 Al₂O₃와 TiO₂의 굴절률(각각 1.7 및 2.4)의 중간에 해당하며, 비정질 실리콘 굴절률(3.8)의 제곱근에 근접한 값이기 때문에 AlTiO 박막은 우수한 반사 방지 특성을 갖는다 [11]. 결국 그림 6의 결과는 AlTiO 박막이 반투명 태양전지의 광학 박막층으로서 적합한 반사율 특성을 갖는다는 사실을 명확히 나타내는 것이다.

4. 결론

마그네트론 스퍼터링을 이용하여 Al-Ti계 산화물 박막을 형성하고 광학적 특성을 관찰하였다. TiO₂ 박막과 Al₂O₃ 박막으로 구성된 TiO₂/Al₂O₃ 2층 구조는 600 nm 이상의 파장에서 투과율이 90% 이상이고 360 nm 파장 근방에서 반사율이 최소가 되는 광학적 특성을 나타내었다. TiO₂ 박막은 89 nm까지의 두께에서 평탄한 표면형상을 유지하고 상쇄간섭에 의해 파장 변화에 따라 국부적으로 투과율이 급격히 상승하다가 감소하는 투과율 특성을 보였다. TiO₂ 박막에서도 TiO₂/Al₂O₃ 2층 구조와 마찬가지로 특정 파장에서 반사율이 최소가 되는 현상이 관찰되었으며 그 파장은 박막의 두께가 증가함에 따라 증가하였다. AlTiO 박막은 두께와 투과율이 반비례하는 일반적인 두께-투과율 특성을 나타내

었으며 TiO₂ 박막과 비교할 때 가시광선 파장 영역에서 반사율이 더 작은 우수한 반사율 특성을 보였다. 이러한 결과는 AlTiO 박막이 반투명 실리콘 박막 태양 전지의 광학 박막층으로서 적합한 반사율 특성을 갖는다는 사실을 의미한다.

REFERENCES

- [1] B. Parida, S. Iniyar, and R. Goic, *Renewable Sustainable Energy Rev.*, **15**, 1625 (2011). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2010.11.032>]
- [2] C. Battaglia, A. Cuevas, and S. De Wolf, *Energy Environ. Sci.*, **9**, 1552 (2016). [DOI: <https://doi.org/10.1039/C5EE03380B>]
- [3] R. J. Yang, *Autom. Constr.*, **51**, 92 (2015). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.autcon.2014.12.005>]
- [4] M. Grätzel, *J. Photochem. Photobiol., C*, **4**, 145 (2003). [DOI: [https://doi.org/10.1016/S1389-5567\(03\)00026-1](https://doi.org/10.1016/S1389-5567(03)00026-1)]
- [5] J. W. Lim, D. J. Lee, S. H. Lee, and S. J. Yun, *Mater. Res. Bull.*, **58**, 153 (2014). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2014.03.016>]
- [6] W. Liao and S. Xu, *Energy*, **83**, 267 (2015). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.energy.2015.02.023>]
- [7] H. J. Yoon, Y. Jo, S. Jeong, J. W. Lim, and S. Y. Lee, *Appl. Phys. Express*, **11**, 052302 (2018). [DOI: <https://doi.org/10.7567/APEX.11.052302>]
- [8] H. C. Barshilia, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **130**, 322 (2014). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2014.07.037>]
- [9] H. J. Yoon, K. S. Bang, J. W. Lim, and S. Y. Lee, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, **27**, 11358 (2016). [DOI: <https://doi.org/10.1007/s10854-016-5260-4>]
- [10] S. H. Lee, S. J. Yun, M. Shin, and J. W. Lim, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **117**, 519 (2013). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2013.07.029>]
- [11] S. Y. Lee, K. S. Bang, and J. W. Lim, *J. Electron. Mater.*, **43**, 3204 (2014). [DOI: <https://doi.org/10.1007/s11664-014-3286-z>]
- [12] J. W. Lim, S. J. Yun, and H. T. Kim, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **47**, 6934 (2008). [DOI: <https://doi.org/10.1143/JJAP.47.6934>]
- [13] H. A. Macleod, *Thin-Film Optical Filters, 3rd edition* (CRC press, Bristol and Philadelphia, 2001) p. 5.
- [14] S. U. Jeong, J. W. Lim, and S. Y. Lee, *J. Korean Vac. Soc.*, **21**, 22 (2012). [DOI: <https://doi.org/10.5757/JKVS.2012.21.1.22>]