

태양전지 응용을 위한 ZnO:Al 박막의 전기적·물리적 특성에서 증착 온도의 영향

박찬일 

숭의과학기술고등학교

The Effects of Substrate Temperature on Electrical and Physical Properties of ZnO:Al for the Application of Solar Cells

Chan Il Park

Sungui Science Technology High School, Gwangju 61679, Korea

(Received October 17, 2020; Revised November 26, 2020; Accepted November 30, 2020)

Abstract: In the case of ZnO:Al thin films, it is the best material that can replace ITO that is mainly used as a transparent electrode in electronic devices such as solar cells and flat-panel displays. In this study, ZnO:Al films were fabricated by using the RF dual magnetron sputtering method at various substrate temperatures. As the substrate temperature increased, the crystallinity of the ZnO:Al thin films was improved, and the electrical conductivity and electrical properties of the thin film improved owing to the increase in grain size. In addition, the surface roughness of the ZnO:Al thin films increased due to changes in the surface and density of the thin films. Moreover, the substrate temperature increased the density of thin films and improved their transmittance. To be applied to solar cells and other several electronic devices in the future, the hardness and adhesion properties of the thin film improve as the substrate temperature increases.

Keywords: ZnO:Al, Dual magnetron sputtering, Resistivity, Crystallinity, Hardness, Surface roughness

1. 서론

투명 전도성 산화물(transparent conducting oxide, TCO)은 태양전지, 평판 디스플레이, 광센서 등의 투명 전극으로 많은 연구가 되어 왔으며, 특히, ITO (indium tin oxide)나 불소로 도핑된 SnO₂:F (fluorine doped tin oxide)는 현재 가장 많이 사용되고 있다 [1,2]. 그러나 ITO 박막의 경우 원재료인 인듐의 가격이 매우 비싸며, 현재 공급량이 부족하며, 저온 증착이 어렵고,

열적으로 안정성의 미흡으로 400°C 이상의 고온 공정의 경우 전기적 저항 값이 증가되는 단점을 지니고 있다 [3-5]. 이러한 ITO의 단점을 보완할 수 있는 소재로 SnO₂와 AZO (Al-doped zinc oxide, AZO) 등이 있으며, 투명 기판 위에 제작된 AZO의 경우 85% 이상의 광 투과도를 지니고 있으며, 물리적·화학적으로 안정성을 가지며, 낮은 비저항 값 등을 장점으로 인하여 플라즈마 디스플레이와 같은 유기 발광소자와 태양광 소자의 투명전극으로 많은 연구들이 진행되고 있다. 일반적으로 AZO의 경우 atomic laser deposition (ALD), chemical vapor deposition (CVD), pulse laser deposition과 RF magnetron sputtering 등 다양한 방법으로 결정질 박막들을 제작하고 있지만 대부분 열처리 공정을 통해 전기적 특성과 광학적 특성들을 향상시키

✉ Chan Il Park; 94park27@hanmail.net

Copyright ©2021 KIEEME. All rights reserved.
 This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

고 있다 [6-8]. 본 연구에서는 상온에서 제작된 금속 도핑 ZnO 박막들은 비정질 상으로 만들어지는 경우가 많아 고유의 전기 전도특성과 광학적 특성이 저하되는 단점을 가지고 있어 열처리 단계가 필요하게 되며, 열처리 없이 그 응용 분야에는 한계가 따르게 된다 [9]. 본 연구에서는 RF 듀얼 마그네트론 스퍼터링 장치를 이용하여 Al이 도핑된 ZnO 박막인 ZnO:Al (aluminum doped ZnO) 투명 전도막을 제작하였고 전기적·광학적·물리적 특성에서 기판 온도에 대한 영향을 고찰하였다.

2. 실험 방법

ZnO:Al 박막 증착을 위해 고주파 듀얼 마그네트론 스퍼터링(RF dual magnetron sputtering) 장치를 사용하였다. 태양전지를 위한 소재층으로 사용하기 위해 4인치 크기의 기판과 4인치 크기의 듀얼 타깃 소스로 구성되어 있다. 기판 홀더에는 바이어스 전압을 인가할 수 있도록 되어 있으며, ZnO:Al 물질을 증착하기 위한 타깃으로는 2.5 wt% Al₂O₃가 ZnO 혼합되어 있는 세라믹 타깃(Super Conductor Materials Inc., USA, 99.99%)을 사용하였다. 기판으로는 코닝 7059 (corning 7059) glass와 경도 측정을 위하여 실리콘 기판을 사용하였으며, 기판들은 아세톤, 메탄올, DI water를 각각 10분씩 초음파 세척하였다. 박막을 증착하기 위해 turbo pump를 이용하여 챔버(chamber) 내 진공을 1×10⁻⁶ Torr까지 배기한 후 아르곤(Ar) 가스를 주입하여 5×10⁻³ Torr의 압력을 유지하였다. 타깃과 기판과의 거리는 6 cm로 설정하였고, 타깃 파워는 120 W로 설정하였고, 기판에 DC 바이어스는 -50 V로 인가하여 박막의 두께는 200 nm로 제작하였다.

제작한 ZnO:Al 박막의 두께와 미세구조, 표면 거칠기는 surface profiler (α-step, Tencor 500)와 전계 방출 주사 전자 현미경(FESEM: Hitachi, S-4700), AFM: XE-200 system (PSIA) 이용하여 측정하였으며, 박막의 결정구조는 X-선 회절검사(HR-XRD: X'Pert-PRO MRD XL (PANalytical B.V))를 이용하여 측정하였다. 회절각 2θ는 20~80°, 주사속도는 4 deg/min으로 조절하여 측정하였다. 가시광 영역에서 광 투과율은 UV-Visible spectrophotometer (UNICAM, Philips)를 이용하여 측정하였으며, 이때 파장범위는 300~3,000 nm로 하였다. 또한 박막의 전기적 특성인 비저항과 면 저항 값은 four-point probe를 이용하여 측정하였고, 캐리어

농도와 이동도는 hall 효과 장치를 이용하여 측정하였다. 또한 박막의 경도(hardness)와 임계부하(Lc) 특성은 나노박막 스크래치 테스터(Anton Paar사, 스위스)를 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 기판 온도에 따라 증착된 ZnO:Al 박막의 X-선 회절 패턴을 나타내며, 박막의 결정구조를 고찰하였다. 결과로부터, ZnO:Al 박막은 기판 온도가 증가함에 따라 주 피크인 2θ = 34.2° 근처에서 (002) 최대 피크를 나타내었으며, 기판 온도가 100°C에서 300°C까지 증가함에 따라 주 피크의 강도가 증가하는 것을 확인하였다. 또한 (002)면 주 피크 이외에 2θ = 72.4° 부근에서 (004)면의 다른 회절 피크가 나타났다. 결과적으로 ZnO:Al 박막은 박막 표면에 수직인 hexagonal phase의 (002)면에 대응되는 방향으로 우선방위를 가지고 성장하였으며, 기판 온도가 증가함에 따라 (002)면 방향의 주 피크의 강도가 점차 증가하는 것을 확인하였다 [10,11]. 이러한 결과는 기판 온도의 증가는 C축 방향으로 방향성이 향상된다는 것을 의미하여 기판 온도 증가로써 박막 성장 시 원자들의 확산속도의 증가로 안정적 에너지가 확보되는 C축 방향으로 성장이 쉽게 일어나기 때문이다. 또한 결정 크기를 의미하는 반치폭(HWHM)의 감소하여 박막 내 grain의 크기는 증가하는 것을 확인하였으며, 기판 온도는 박막의 결정성을 나타내는 그레인(grain) 크기 증가에 기여한다는 것을 확인하였다.

그림 2는 기판 온도 100°C, 200°C, 300°C에서 제작된 ZnO:Al 박막의 FESEM 표면 이미지들을 나타낸다. 그림에서 확인할 수 있듯이, 기판 온도가 증가함에 따

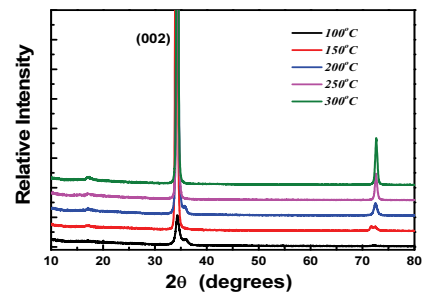


Fig. 1. XRD pattern of ZnO:Al thin film fabricated with various substrate temperatures using RF dual magnetron sputtering.

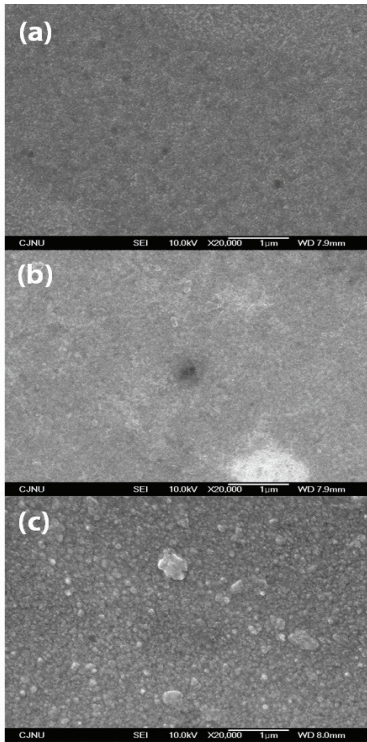


Fig. 2. FESEM surface image of ZnO:Al thin film fabricated according to substrate temperature using RF dual magnetron sputtering (a) 100°C, (b) 200°C, and (c) 300°C substrate temperatures.

라 박막 표면은 균일하게 거칠어지는 것을 확인할 수 있으며, 300°C의 기판 온도에서 제작된 ZnO:Al 박막의 경우 균일한 표면을 나타내지 않으며 그레인(grain) 크기들이 많이 다르며, 다수의 핀 홀을 가지고 있다. 이러한 결과는 기판 온도가 증가함에 따라 c축 방향으로 결정성이 나타나고 결정 크기가 증가한다는 것을 나타내며 300°C 이상의 기판 온도가 인가될 때에는 박막 표면의 균일함이 감소된다고 판단된다 [11,12].

그림 3과 그림 4는 기판 온도에 따라 증착된 ZnO:Al 박막의 AFM (atomic force microscope) 이미지와 기판 온도에 따른 Rms 표면 거칠기 값을 나타낸다. 기판 온도가 증가함에 따라 표면의 입자의 크기가 증가한 것을 확인할 수 있으며, Rms 표면 거칠기 값은 100°C에서 제작된 ZnO:Al 박막의 경우 약 3.6 nm이며, 300°C 기판 온도에서 제작된 박막의 경우 7.2 nm를 나타내었으며, Rms 표면 거칠기 값은 기판 온도가 증가함에 따라 증가하였다. 이러한 결과는 박막의 결정 크기인 그레인(grain) 크기와 관련이 있으며, XRD 회절패턴의 결과와 일치한다 [10-12].

그림 5는 기판 온도의 증가에 따라 제작된 ZnO:Al

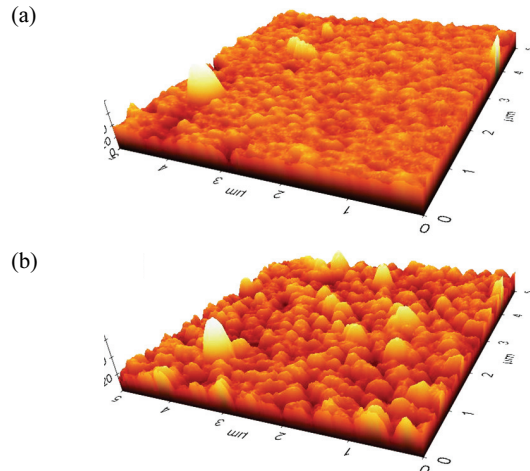


Fig. 3. Surface roughness 3D images of ZnO:Al thin film fabricated with (a) 100°C and (b) 300°C substrate temperatures.

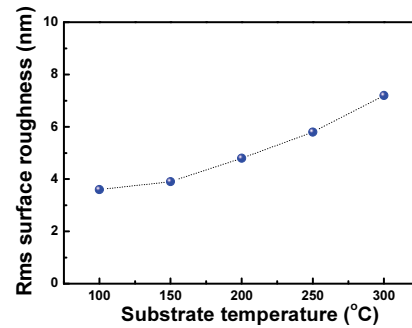


Fig. 4. Changes in the root mean squares (RMS) surface roughness values of ZnO:Al thin films fabricated with various substrate temperatures.

박막의 전기적 특성 변화를 나타낸다. 박막의 전기적 특성으로 비저항(ρ), 캐리어 농도(carrier concentration, N), 그리고 홀 이동도(hall mobility, μ) 값을 나타내었다. 결과에서 보듯이 기판 온도가 증가함에 따라 ZnO:Al 박막의 비저항 값과 홀 이동도 값은 감소되었으며, 캐리어 농도 값은 다소 감소되었다 [13,14]. 기판 온도의 증가에 따라 ZnO:Al 박막의 비저항 값의 감소는 박막의 결정성과 관련이 있으며 특히 박막 내 결정성 증가로 인하여 그레인(grain) 경계면 수가 감소하게 되는 이러한 경계면에서 캐리어의 이동이 원활하게 되어 박막의 비저항 값이 감소한다. 또한 기판 온도의 증가에 의해 n-type ZnO 박막 내 O vacancy의 감소로 인해 홀이동도가 다소 감소하게 되며, 상대적인 Zn interstitial 결함들을 형성하게 되어 캐리어 농도

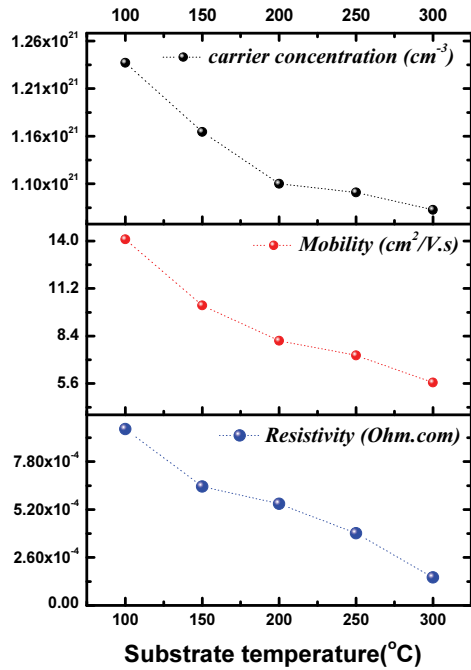


Fig. 5. Changes in resistivity, hall mobility, and carrier concentration values of ZnO:Al thin films fabricated with various substrate temperatures.

는 약간 감소시킨다. 결과적으로 RF 듀얼 마그네트론 스퍼터링 장치로 기판 온도에 따라 증착된 ZnO:Al 박막은 낮은 비저항 값 등 우수한 전기적 특성을 가지고 있으며, 전극으로서 역할을 충분히 할 수 있다.

그림 6은 기판 온도 증가에 따라 제작된 ZnO:Al 박막의 광 투과도를 나타낸다. 다양한 기판 온도에 따라 375 nm 근처에서 현저한 흡수한계(absorption edge)을 나타내는데 이는 band gap인 3.37 eV에 해당하는 ZnO 막의 고유 특성에 해당한다. 흡수한계 이상의 파장 영역에서는 평균 80% 이상의 높은 광 투과율을 나타내고 있으며, 기판 온도가 증가함에 따라 평균 투과율은 81%에서 85%까지 증가하였다. 기판 온도 증가에 따라 투과율이 증가하는 이유는 박막의 치밀도와 관련이 있으며, 인가된 바이어스와 기판 온도의 상승작용으로 박막의 밀도가 증가하게 되면 박막의 밀도는 광 투과도 및 굴절율의 변화를 야기한다 [10,13,14]. 또한 기판 온도가 증가함에 따라 표면 거칠기의 값이 증가하게 되는데 결정 크기에 따라 grain 크기가 증가하게 되며 박막 표면에서 광의 산란(scattering)이 감소하게 되기 때문에 상대적인 광 투과도는 증가하게 된다.

그림 7은 기판 온도 증가에 따라 제작된 ZnO:Al 박막의 경도(hardness)와 임계부하(critical load) 값의

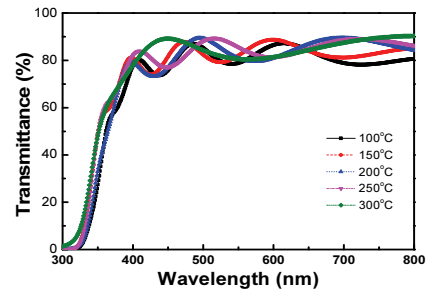


Fig. 6. Changes of transmittance of ZnO:Al thin films fabricated with various substrate temperatures.

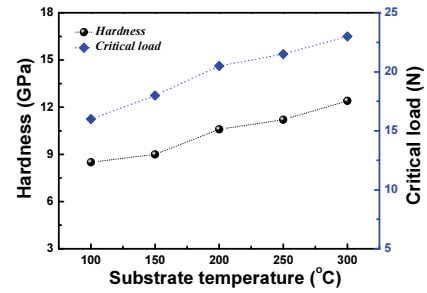


Fig. 7. Hardness and critical load values of ZnO:Al thin films fabricated with various substrate temperatures.

변화를 나타낸다. 결과에서 확인할 수 있듯이, ZnO:Al 박막의 경도 값은 약 9 GPa 정도 나타내었으며, 기판 온도가 증가함에 따라 12 GPa까지 증가하였다. 또한 ZnO:Al 박막의 접착력 특성을 나타내는 임계부하 값은 기판 온도가 증가함에 따라 17 N에서 23 N까지 증가하였다. 이러한 결과는 박막이 성장될 때 박막 표면에서의 재스퍼터링(resputtering) 효과와 관련이 있다. 기판 온도의 증가는 플라즈마 내 이온들의 에너지를 증가시키며 박막표면에서 이온들의 잦은 충돌과 결합을 증가시키는 효과를 나타낸다 [12,13,15]. 결과적으로 박막 표면에서는 더욱 결합력이 향상되면 박막은 성장 시 더욱 치밀하게 형성되기 때문에 박막의 경도 값이 증가하며, 박막과 기판과의 접착력이 더욱 향상된다.

4. 결론

ZnO:Al 박막의 경우 태양전지와 평판 디스플레이 등의 다수의 전자소자에서 투명 전극으로 주로 사용되는 ITO를 대체할 수 있는 최고의 소재이며, 본 연구에서는 ZnO:Al 박막의 투명 전도막으로서 열적 안정성

을 확보하기 위해 실제 공정 온도와 유사하게 기판 온도를 설정하여 제작하였으며, 제작한 ZnO:Al 박막의 구조적·전기적·광학적·물리적 특성 변화들을 관찰하였다. 기판 온도가 증가함에 따라 ZnO:Al 박막의 결정성은 향상되었으며, grain 크기의 증가로 인해 박막의 전기전도도 및 전기적 특성들이 향상되었다. 또한 박막의 표면과 밀도의 변화로 ZnO:Al 박막의 표면 거칠기가 증가하였지만 인가된 바이어스와 기판 온도의 조합으로 박막의 치밀도가 증가되어 투과도가 향상되었다. 향후 태양전지 및 다수의 전자소자에 응용하기 위해 박막의 물리적 특성이 경도와 접착 특성은 기판 온도가 증가함에 따라 향상된다는 것을 확인하였으며, 박막의 수명 및 내구성 향상에도 박막 제작 시 기판 온도가 중요하다는 것을 알 수 있다.

ORCID

Chan Il Park

<https://orcid.org/0000-0002-0473-7646>

REFERENCES

- [1] S. R. Forrest, *MRS Bulletin*, **30**, 28 (2005). [DOI: <https://doi.org/10.1557/mrs2005.5>]
- [2] M. C. Scharber, D. Mühlbacher, M. Koppe, P. Denk, C. Waldauf, A. J. Heeger, and C. J. Brabec, *Adv. Mater.*, **18**, 789 (2006). [DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.200501717>]
- [3] R. Pacios, D.D.C. Bradley, J. Nelson, and C. J. Brabec, *Synth. Met.*, **137**, 1469 (2003). [DOI: [https://doi.org/10.1016/S0379-6779\(02\)01182-7](https://doi.org/10.1016/S0379-6779(02)01182-7)]
- [4] V. Bhosle, J. T. Prater, F. Yang, D. Burk, S. R. Forrest, and J. Narayan, *J. Appl. Phys.*, **102**, 023501 (2007). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.2750410>]
- [5] L.J.A. Koster, V. D. Mihailetschi, and P.W.M. Blom, *Appl. Phys. Lett.*, **88**, 093511 (2006). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.2181635>]
- [6] J. P. Wiff, Y. Kinemuchi, and K. Wateri, *Mater. Lett.*, **63**, 2470 (2009). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2009.08.036>]
- [7] K. Y. Cheong, N. Muti, and S. R. Ramanan, *Thin Solid Films*, **410**, 142 (2002). [DOI: [https://doi.org/10.1016/s0040-6090\(02\)00286-9](https://doi.org/10.1016/s0040-6090(02)00286-9)]
- [8] J. F. Chang and M. H. Hon, *Thin Solid Films*, **386**, 79 (2001). [DOI: [https://doi.org/10.1016/s0040-6090\(00\)01891-5](https://doi.org/10.1016/s0040-6090(00)01891-5)]
- [9] H. S. Kim, *J. Korean Vac. Soc.*, **18**, 384 (2009). [DOI: <https://doi.org/10.5757/jkvs.2009.18.5.384>]
- [10] M. Jørgensen, K. Norrman, and F. C. Krebs, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **92**, 686 (2008). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2008.01.005>]
- [11] F. C. Krebs and K. Norrman, *Prog. Photovoltaics*, **15**, 697 (2007). [DOI: <https://doi.org/10.1002/pip.794>]
- [12] V. Tvarozek, I. Novotny, P. Sutta, S. Flickyngerova, K. Schtereveva, and E. Vavrinsky, *Thin Solid Films*, **515**, 8756 (2007). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2007.03.125>]
- [13] J. H. Lee, B. Hong, and Y. S. Park, *Thin Solid Films*, **547**, 3 (2013). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2013.06.045>]
- [14] S. Park, S. J. Tark, J. S. Lee, H. Lim, and D. Kim, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **93**, 1020 (2009). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2008.11.033>]
- [15] M. Shimizu, T. Horii, T. Shiosaki, and A. Kawabata, *Thin Solid Films*, **96**, 149 (1982). [DOI: [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(82\)90613-7](https://doi.org/10.1016/0040-6090(82)90613-7)]