

마그네트론 스퍼터 증착법으로 증착한 ZnO계 투명전극의 특성과 응용

윤선진^{1,2}, 김준관^{1,2}, 임정욱^{1,2} (¹한국전자통신연구원 차세대태양광연구부, ²과학기술연합대학원대학교 차세대소자공학과)

I. 서 론

ZnO(산화아연)는 wide bandgap($E_g = 3.3$ eV) 물질로서 1930년대 이래로 가장 많은 연구가 수행된 광전자 및 전자재료 중의 하나이다. ZnO는 고유한 발광 특성, 투명하면서 고온 전자소자에 유리한 특성 들을 가진다. 단결정 상태의 ZnO는 UV 레이저, 청색 레이저 응용 목적으로 많은 연구가 수행되고 있으며, 그 외 다결정 상태로 형광체, 자성체, 필터, 그리고 바리스터, 박막 트랜지스터 등과 같은 전자소자에 이용되고 있다.

ZnO는 화학양론적으로 완전한 조성비를 가질 경우 Bandgap이 3.3 eV로 크기 때문에 고저항 특성을 가진다. 하지만 산소가 결핍된 상태에서는 n-형 반도체 특성을 가지게 되어 저항이 감소하는데 vacancy 등 결함을 포함하여 불완전한 결함을 가지는 만큼 불안정한 특성을 보인다. 여기에 Al, Ga, B, In 등의 3족에 속하는 적절한 불순물을 첨가할 경우 안정적인 전도성을 나타내며 동시에 가시광선 투과도가 커서 투명전극으로 활용하기에 매우 적합한 물질이 된다.

Liquid crystal display(LCD), light-emitting diode(LED)와 같은 평판 디스플레이, 터치 패널, 태양전지, 투명전자소자 등에서 필수적으로 사용되는 투명전극의 대표적인 소재로는 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ (ITO), $\text{SnO}_2:\text{F}$ (FTO) 등이 있는데, 투명하면서 동시에 전도성이 큰 산화물이라는 의미로 TCO (transparent conducting oxide, TCO)로 통칭하고 있다^{1~4}. 그 중 디스플레이 분야에서는 ITO가 가장 많이 사용

되고 있으며, 태양전지 분야에서는 FTO가 원 소재가 저렴하고 화학적, 열적 안정성이 우수하여 염료감응형 태양전지, a-Si 박막태양전지 용 투명전극으로 많이 사용되어 왔다⁵. 상용 ITO 유리의 제조에는 주로 스퍼터증착법이 이용되며, FTO는 화학기상증착법(chemical vapor deposition, CVD)을 사용하면 대형 유리기관 위에 균일하게 형성이 가능하여 FTO를 증착한 glass 기관이 양산, 판매되고 있다. 하지만 FTO는 아직 투과도와 전도도 특성 면에서 ITO나 아래에 설명할 ZnO계 TCO에 비해 미흡하여 태양전지 효율 면에서는 다소 불리한 것으로 알려져 있다^{5,6}.

ITO는 TCO 중에서 가장 전도 특성이 우수하여 각종 디스플레이 및 터치 패널용 투명전극으로 광범위하게 사용되어 왔다. 그러나 수요량 증가와 매장량 한계에 따른 소재 가격의 상승, 원자재의 고갈 등이 문제점으로 대두됨에 따라 이를 대체할 소재들에 대한 연구 개발이 활발히 이루어지고 있다. 그 중에서 ITO를 대체할 수 있는 가능성이 가장 큰 소재가 바로 ZnO계 TCO이다.

초대형 시장을 고려해야 하는 디스플레이, 태양전지 용 TCO가 기본적으로 가져야할 요구 사양은 다음과 같이 간략히 정리할 수 있다.

- 고전도성을 가져야 한다.
- 가시광선, UV, IR 등 이용 파장대에서 투과도가 높아야 한다.
- 제조 단가, 원료의 가격이 저렴해야 한다.

- 원자재가 풍부하고, 수급에 어려움이 없어야 한다.
- 대면적에 균일한 증착이 가능하여야 한다.
- 후속 공정에서 안정해야 한다.
- 장기간 특성이 변질되지 않고 내환경성이 커야 한다.

ZnO 기반 TCO는 비독성이며 우수한 특성을 나타내고 저가로 대면적 증착이 용이하여 가장 상용화에 유리하고 대규모 시장에 적합한 소재로서 상기의 요구 조건을 잘 만족하는 것으로 평가받고 있다^[7,8]. Zn은 지구 상에 매우 풍부하게 존재하는 소재이다. 매장량에 있어서 ZnO는 In₂O₃의 400배에 달한다. 확인된 매장량이 1.9 x 10⁹ ton에 달하며, 원자재는 중국, 페루, 호주, 미국, 캐나다, 인도, 멕시코 등의 나라에서 주로 공급하고 있다^[9].

ZnO계 TCO 중 Zn_{1-x}Mg_xO도 관심을 끌만한 소재이다. ZnO에 MgO를 첨가하여 Zn_{1-x}Mg_xO 화합물을 만들면 band gap이 ZnO 보다 커지는데, 대략 3.4 ~ 4 eV 범위의 band gap을 가지게 된다. 이를 모재료로 하여 도판트를 첨가하여 TCO로 이용할 수 있는데 디스플레이, 태양전지와 같은 주로 가시광선을 이용하는 소자들 보다는 파장이 짧은 UV영역의 빛을 이용하는 소자들에 적합한 TCO 소재라고 할 수 있다.

현재까지 가장 많이 연구 개발되고, 또 사용되고 있는 ZnO계 투명전극 소재로는 Al, Ga 또는 B이 첨가된 ZnO:Al, ZnO:Ga, ZnO:B을 들 수 있다. 이 박막들의 제조에 가장 많이 사용되는 있는 방법은 dc- 또는 rf-마그네트론 스퍼터 증착법과 화학기상 증착법(CVD)이다. 이 박막들은 제조방법에 따라 다소 다른 특성을 나타내는데 응용 분야별로 크게 나누어 볼 때 고전도도와 고투명도, 평탄한 계면 특성을 요구하는 응용 목적에는 스퍼터 증착법이 주로 사용되고 TCO 박막의 표면 요철이 반드시 필요한 박막태양전지와 같은 응용 분야에서는 스퍼터증착법과 함께 low pressure CVD(LPCVD), atmospheric CVD(APCVD)와 같은 CVD 방법도 많이 사용되고 있다.

본고에서는 ZnO계 TCO 소재들의 제조방법과 그에 따른 특성에 대해 살펴보고 응용 분야에 따른 요구 특성, 기술 개발 동향 등에 간략히 논의하고자 한다. 응용 사례로서는 박막 태양전지 분야를 주로 논의하였다. 박막 태양

전지는 TCO를 통해 태양광을 받아들여 활용하는 소자이며 평판 디스플레이의 일종인 LED, 전계발광 디스플레이(Electroluminescent Display) 등은 형광체에서 발생한 빛을 TCO를 통해 방출시키는 구조를 가지므로 궁극적으로 효과적으로 빛을 활용하기 위해서 동일한 TCO 요구 조건을 가진다고 할 수 있다^[10].

II. ZnO계 TCO 박막의 특성

1. ZnO계 TCO의 소재 특성

ZnO계 TCO의 대표적인 소재인 ZnO:Al, ZnO:Ga의 경우 우수한 TCO 특성을 나타내기 위해 필요한 Al 또는 Ga의 도핑 농도는 10²⁰ - 10²¹/cm³ 정도이다. Al과 Ga의 이온화 에너지는 각각 53, 55 meV로서 거의 비슷하며 In은 그 보다 약간 높은 63 meV이다. 그래서 ZnO:In은 저항이 상대적으로 높으며 ZnO:Al과 ZnO:Ga은 ITO와 유사한 전도도를 보이는 것으로 많은 연구그룹에서 보고하고 있는데, 그 대표적인 결과들을 [표 1]에 소개하였다. 참고로 박막태양전지용 기판으로 판매되고 있는 Asahi U-type glass 제품은 두께 900 nm, 비저항이 7.8x10⁻⁴ Ωcm, 가시광선 투과도가 81.2% 인 것으로 보고된 바 있다.

[표 1]에는 대량 생산에는 부적합하지만 우수한 특성의 박막을 증착할 수 있는 펄스 레이저증착법(pulsed laser deposition, PLD)과 대량생산에 보다 적합한 제조 기술인 스퍼터 증착법을 사용하여 얻은 결과를 함께 제시하였으며, 또한 투과도는 전도도와 상쇄되는 특성이므로 비저항

[표 1] ZnO:Al, ZnO:Ga TCO와 ITO 특성과의 비교

소재	제조 방법	비저항 (10 ⁻⁴ Ωcm)	투과도 (%)	참고 문헌
ITO	PLD	0.85	>80	[11]
	스퍼터 증착법	1.3	≥80	[12]
ZnO:Al	PLD	0.85	>88	[13]
	스퍼터 증착법	1.9	>80	[14]
ZnO:Ga	PLD	0.81	>90	[15]
	스퍼터 증착법	2.0	>92	[7]

과 투과도를 함께 소개하였다. 이 표에 의하면 ZnO TCO가 ITO 박막에 비해 전혀 뒤지지 않는 높은 전도도를 나타내며, 넓은 band gap으로 인해 우수한 투과도를 보이는 것을 알 수 있다.

ZnO계 TCO는 후속 공정 온도가 높아도 비저항이 크게 증가하지 않으며, 후속 공정에서의 안정성도 ITO 보다 우수하다. 일례로 Si 박막태양전지 제조 공정 중 TCO 층 위에 Si 광흡수층을 증착하는 PECVD 공정에서 수소가 공정 기체로 이용되는데 ITO는 수소 플라즈마에 의해 환원되면서 In이 분리되어 증착되는 Si 박막 표면으로 확산되어 나와서 정상적인 Si 박막제조가 불가능하다. 그래서 ITO 층 위에 SnO 층을 증착한 이중 TCO 구조를 사용하기도 하였다. 반면 ZnO 기반 TCO는 수소 플라즈마에서도 안정하여 여러 종류의 TCO 중 가장 우수한 특성의 a-Si 박막태양전지 제조를 가능하게 한다.

2. Figure of Merit(FoM)

ZnO TCO의 투명도(Tr)와 전도도는 서로 상쇄되는 특성으로서 투명도가 우수한 증착 조건에서는 비저항(ρ)이 큰 막이 증착되고 반대로 전도도가 커지도록 조건을 조절하여 증착하면 투명도가 감소하는 경향이 있다. TCO 박막은 투명하면서 동시에 높은 전도도, 즉 낮은 저항값을 가져야 하므로 적절한 조건을 선택하는 것이 중요한데 이를 평가하는 잣대가 바로 Figure of Merit(FoM)이며 FoM 값이 클수록 더 유리한 것으로 평가할 수 있다.

ZnO TCO의 FoM 구하는 방법은 Gordon et al.^[16]이 제안한 식(1)과 Fay et al.^[17]이 제안한 식(2)가 있다. Gordon 그룹은 박막의 비저항과 일정한 파장 범위 내의 평균 투과율만을 고려한 간단한 관계식 (1)로 정의하였다. 식(1)은 거침도 등 표면 상태가 유사한 박막 들을 서로 비교할 때 저항과 수직방향의 투과도 스펙트럼 만 측정하면 간단히 이용할 수 있어서 편리하다.

$$FoM = -\frac{1}{\rho \ln(Tr)} \quad (1)$$

Fay는 파장을 변수로 하여 파장별 Haze factor(H), total

transmittance(T_t)와 total reflectance(R_t), 그리고 저항과 관련된 R_{dev} 를 포함한 식(2)를 제안하였다^[17]. 여기서 R_{sq} 는 TCO 박막의 면저항, R_{ref} 는 박막태양전지 모듈 등과 같이 적용하려는 시스템에서 사용 가능한 최대 면저항치의 기준값을 의미한다. R_{dev} 값은 기준치 보다 TCO 막의 면저항이 작으면 1, 기준치 보다 면저항이 크면 그 비율로서 1 보다 작은 값을 갖게 되어 일종의 저항 적합성을 나타내는 가중치에 해당한다. Fay 그룹에서 Gordon과 다른 FoM 식을 제안한 이유는 LPCVD로 증착한 ZnO TCO 막과 같이 표면 거침도가 매우 큰 경우 빛이 산란되어 수직방향에서의 투과도가 매우 낮게 측정되며, 동시에 파장(λ) 영역에 따라서도 투과도 특성이 다르게 나타나기 때문이다. 수식에 total transmittance와 total reflectance를 사용하는 것도 바로 그런 이유 때문이다. 박막태양전지에서 광변환 효율을 증가시키는 데에 유리한 정도를 평가하는 데에는 Fay et al.의 FoM 값이 더 정확한 척도가 될 수 있다.

$$FoM(\lambda) = H(\lambda) \times (T_t(\lambda) + R_t(\lambda)) \times R_{dev} \quad (2)$$

$$R_{dev} = 1 \quad (\text{if } R_{sq} < R_{ref})$$

$$R_{dev} = \frac{R_{ref}}{R_{sq}} \quad (\text{if } R_{sq} > R_{ref})$$

3. 마그네트론 스퍼터증착법으로 제조한 ZnO계 TCO 박막의 특성

마그네트론 스퍼터 증착법으로 제조한 ZnO:Al, ZnO:Ga TCO 박막은 [표 1]에 소개한 바와 같이 투명도, 전도도가 매우 우수하다.

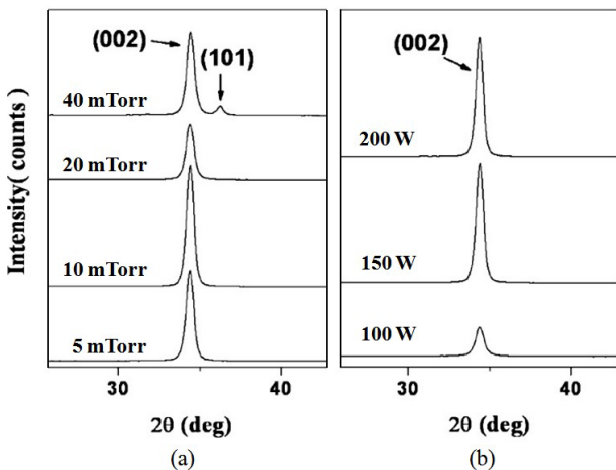
스퍼터증착법으로 제조한 우수한 특성의 다결정성 ZnO TCO 박막은 Wurtzite 구조로서 (002) 방향으로 우선 배향된 결정구조를 가지는데, 이러한 우선 배향성은 박막의 특성을 보여주는 가장 대표적인 물성이다. 스퍼터 증착공정에서 박막의 특성을 결정짓는 중요한 공정 변수는 공정 압력과 플라즈마 power density이다. 이 변수들은 공통적으로 기판, 즉 박막의 표면에 얼마나 효과적으로 에너지를 전달하는지를 결정한다. [그림 1]에 rf-마그네트

론 스퍼터 증착 공정에서 공정압력과 rf-power를 달리 하여 증착한 ZnO:Ga 박막의 x-ray diffraction(XRD) 결과를 소개하였다. 이 그림에서 보인 XRD 결과는 두께들이 서로 비슷한 ZnO:Ga 박막들로부터 얻은 것이다.

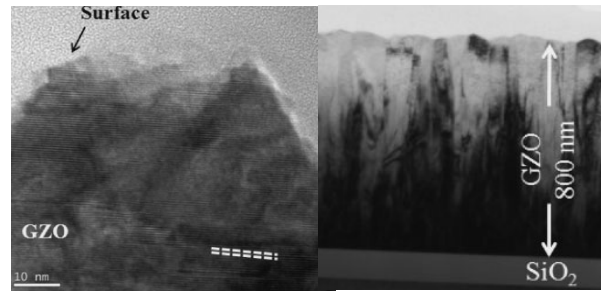
공정압력이 높아질수록 에너지를 가진 입자들이 다른 입자들과의 충돌에 의해 에너지를 잃게 되어 박막표면에 전달되는 에너지가 감소하므로 공정 압력을 적정 값 보다 높이면 비저항이 큰 박막이 제조된다. [그림 1]-(a)에서 보는 바와 같이 10 mTorr보다 압력이 더 높아지면 점차 우선 배향성이 감소하고, 40 mTorr에서는 (002) 회절 피크 외에 (101) 결정방향을 보여주는 회절 피크가 관찰되기 시작 한다^[6].

[그림 1]-(b)에 의하면 rf-power를 증가시킬수록 적정 조건 범위 내에서는 증착속도가 빨라지는 동시에 막의 결정성도 더 발달 한다^[7,8]. 이 연구에서 XRD 회절 피크의 강도가 클수록 TCO 박막의 특성도 우수함을 확인할 수 있었다.

[그림 1]에서 보인 ZnO:Ga 박막들의 투과도와 비저항을 측정하여 Gordon 그룹에서 제안한 식을 이용하여 FoM을 계산하였을 때 챔버압력 10 mTorr, rf-power 150 W, 박막 두께 800 nm 인 조건에서 비저항 $2.1 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$, 가시광선 투과도 92%를 나타내어 가장 큰 FoM 값인 58,200이 얻어졌다. 이 결과로 부터 저자들은 이 증착 조건에서 가장 우수한 TCO 특성을 나타내는 박막을 얻을



[그림 1] 공정압력과 rf-power에 따른 ZnO:Ga TCO 박막의 결정성 변화를 보여주는 XRD결과^[7]

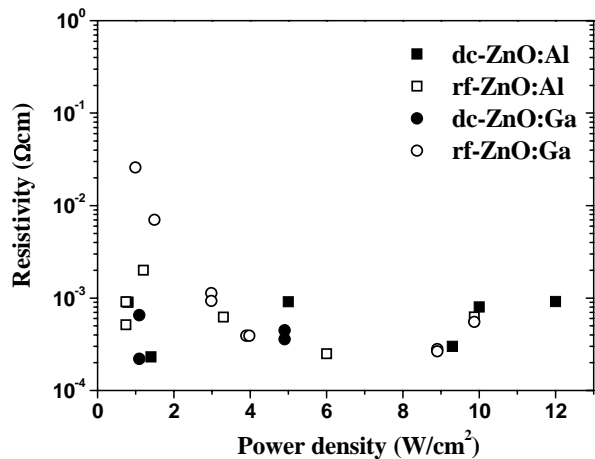


(a) (b)

[그림 2] rf-마그네트론 스퍼터 증착법으로 증착한 ZnO:Ga 박막의 단면 TEM 사진

수 있는 것으로 평가하였다^[7]. 이 박막의 TEM 단면 사진을 [그림 2]에 소개하였다. 고분해능 TEM 사진에서 보는 바와 같이 결정방향이 한 방향으로 잘 배향되어 있고, 저배율 사진에서는 기둥 모양으로 ZnO:Ga 결정이 성장한 것을 볼 수 있다. 하지만 박막의 표면은 결정립(grain)의 크기에 비해 상당히 평탄하다.

[그림 3]은 마그네트론 스퍼터증착공정을 사용하여 TCO 박막을 연구한 논문들에서 결과로 제시한 TCO 박막들의 비저항과 박막 제조에 사용된 power density를 이용해서 도시한 그래프이다. 그래프에는 dc-스퍼터링 증착법으로 제조한 ZnO:Al^[18-21], rf-스퍼터링 증착법을 이용하여 제조한 ZnO:Al^[21-25], rf-스퍼터 증착법으로 제조한 ZnO:Ga^[25-31], 그리고 dc-스퍼터 증착법으로 제조한 ZnO:Ga^[32-34] 박막들의 비저항 값을 서로 다르게 구분하여 표시하였다. 이 결과들은 서로 다른 스퍼터 증착장비



[그림 3] power density에 따른 비저항의 변화

에서 압력, 기판 온도 등이 상이한 조건에서 얻은 것들이므로 직접 비교하기에는 어려움이 있지만 대략 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다. [그림 3]에서 보는 바와 같이 rf-스퍼터 증착법으로 제조하면 ZnO:Ga 박막의 특성은 power density에 크게 의존하여, 낮은 power density 조건에서는 비저항이 꽤 큰 박막이 얻어졌다^[25-31]. ZnO:Al의 경우에도 power density가 낮을 때 다소 큰 비저항을 나타내었다^[21-25]. 이 결과들은 rf-스퍼터 증착법의 경우 박막과 조성이 유사한 산화물 타겟을 사용하여 증착하므로 power density, 공정 압력이 박막의 특성에 가장 큰 영향을 미치는 것을 보여준다.

반면 dc-스퍼터링 증착공정에서는 power 보다는 산소의 분압과 공정압력이 박막 특성에 더 큰 영향을 미친다. 금속 타겟과 산소 반응성 가스를 사용하는 반응성 dc-스퍼터링 공정의 경우 박막특성은 산소의 분압과 공정 압력 등에 더 큰 영향을 받으므로 적정 산소분압과 공정압력 하에는 power 의존성이 낮은 것으로 보일 수 있다. [그림 3]에서도 dc-스퍼터링 증착법으로 제조한 ZnO:Al, ZnO:Ga TCO 박막의 비저항이 power density에 대해 두드러진 의존성을 보이지 않고 있다^[18-21, 32-34].

증착 온도는 전반적으로 막의 특성 보다는 막 특성의 균일도에 영향을 미치는 것으로 보고하고 있다. 스퍼터증착 공정에서 적정한 기판 온도는 150 ~ 200°C 정도 이다.

ZnO 박막의 증착속도는 Zn 금속 타겟에 비해 ZnO 산화물 타겟을 쓸 때 급격히 감소한다. 금속 타겟을 사용하는 공정에서도 산소량을 늘림에 따라 증착속도가 급격히 감소하는 경향을 보인다. 따라서 생산성을 위해서는 증착속도가 높은 증착방식을 선택하는 것이 매우 중요하므로 대량생산에는 rf-스퍼터증착법에 비해 dc-스퍼터방법이 더 유리하다. 금속 타겟을 사용하고 산소 가스를 적절히 조절하여 상대적으로 높은 증착속도와 우수한 TCO 특성을 얻을 수 있는데, 그 적정 공정조건의 범위(process window)가 산화물 타겟을 사용하는 경우에 비해 좁다. 그래서 재현성 있는 공정을 위해서는 세밀한 공정 유지가 필요하지만 일정한 공정조건을 고정하여 사용하는 대량생산 공정에는 공정 유지가 매우 용이하므로 증착속도가 빠른 dc-스퍼터증착법이 보다 적합하다.

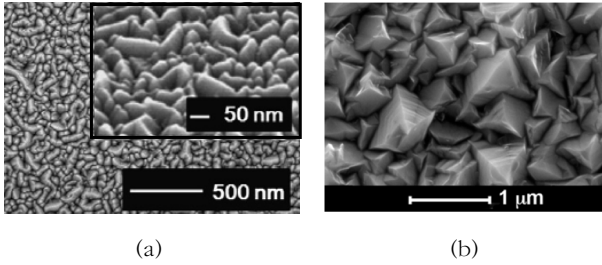
동일한 스퍼터증착법으로 제조한 ZnO:Al과 ZnO:Ga 박막은 도판트의 종류가 다르지만 비저항과 투과도 면에서 거의 동일한 특성과 공정조건 의존성을 나타내었다. 타겟의 조성은 ZnO:Al은 ZnO 대비 Al₂O₃의 양이 2% 내외, ZnO:Ga은 Ga₂O₃ 5% 내외 일 때가 가장 좋은 TCO 특성을 나타내는 것으로 알려져 있다.

4. 스퍼터증착법과 LPCVD로 제조한 ZnO TCO 박막의 표면 거칠기

스퍼터증착법을 사용하여 증착한 TCO막의 평탄한 표면 구조(rms roughness < 10 nm)는 터치패널이나 디스플레이용으로는 유리하나 태양전지에 적용하는 데는 불리하게 작용한다. 그래서 태양전지로의 태양광 입사량을 증가시키기 위해서는 습식식각, 즉 텍스처링 공정을 거쳐 표면 거칠기를 증가시켜서 사용하는데, 적정한 TCO 막의 표면 거칠기는 40 ~ 150 nm 범위인 것으로 보고하고 있다^[8].

LPCVD를 사용하여 증착한 ZnO:Al, ZnO:B TCO 박막은 스퍼터증착법으로 제조한 박막에 비해 큰 표면 거칠기를 얻을 수 있다. LPCVD로 제조한 ZnO 또는 도핑된 ZnO 박막들의 경우 도핑 농도를 비롯한 공정 조건에 따라 결정의 배향성이 크게 달라진다. 통상적으로 LPCVD로 증착한 표면 거칠기가 큰 TCO 박막은 (110) 방향으로 우선 배향성을 가진다. (110) 방향은 기판과 평행하는 결정면에 해당하는데, 스퍼터증착법으로 제조한 (002) 방향으로 우선 배향된 ZnO 구조와는 서로 수직되는 결정 방향이다. LPCVD로 ZnO 박막을 성장할 때 표면이 피라미드 모양의 형상이 발달하여 큰 거칠기를 보이는 이유는 바로 두 결정방향으로의 성장 속도가 크게 다른데 기인한다^[35].

특히 막의 두께가 두꺼워짐에 따라 거칠기가 점차 크게 발달하게 되어 2 μm 이상의 두께로 증착한 CVD-ZnO TCO 막은 별도의 표면 텍스처링 공정 없이도 증착조건을 조절하여 수십 - 수백 nm의 표면 거칠기를 얻을 수 있기 때문에 in-line 생산 공정에 채용하기에 유리한 장점을 가진다. 하지만 비저항은 상대적으로 높아서 보통 1x10⁻³ Ωcm 내외의 비저항이 보고되고 있다^[35].



[그림 4] ZnO TCO 박막들의 SEM 표면 사진 (a) rf-마그네트론 스퍼터증착법으로 150°C에서 제조한 1 μm-ZnO:Ga 박막^[7]

(b) LPCVD로 155°C에서 증착한 2 μm-ZnO:B 박막(with permission from the author^[13])

[그림 4]에는 스퍼터증착법과 LPCVD 방법으로 각각 제조한 ZnO:Ga 박막의 표면 SEM 사진들을 비교하여 제시하였다. [그림 4]-(a)에서 보인 바와 같이 스퍼터증착법으로 제조한 ZnO:Ga 박막은 표면이 상대적으로 평탄하며 ZnO:Al 박막도 거의 유사한 표면 형상을 보인다. 반면 LPCVD 박막은 표면이 매우 거칠게 증착된다. 두께가 증가할수록 결정립의 크기가 커지므로 표면 거칠기도 더 크게 발달하는데, 비저항이 상대적으로 커서 두께를 2 μm 또는 그 이상 두껍게 증착하면 [그림 4]-(b)와 같은 매우 표면 형상이 발달한 막을 얻게 된다^[11]. 이와 같이 날카롭게 각이 진 TCO 형상은 위에 광흡수층을 증착했을 때 결정결함이 발생할 가능성이 커서 이를 방지하기 위해 날카로운 표면을 약간 식각해 내는 표면 처리를 해주기도 한다.

CVD로 증착한 ZnO TCO 박막이 모두 거칠도가 큰 것은 아니다. ZnO:Ga 박막을 PECVD로 증착하였을 때 비저항이 $7.5 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ 이 얻어지는 증착 조건에서 표면 거칠도가 수 nm 이며 (101), (112) 방향의 결정 우선 배향성을 가지는 것으로 보고하고 있다^[36]. 이 정도의 평탄한 TCO 박막은 유기 LED 소자에 적용할 때 표면이 거친 박막에 비해 매우 유리하다.

앞에서 설명한 스퍼터증착법과 LPCVD 방법의 TCO 증착에 있어서의 차이점을 [표 2]에 간략히 요약 정리하였다. 두 증착기술 모두 우수한 특성의 ZnO계 TCO의 제조 및 대량 생산에 유망한 기술들이다. 비저항, 투과도 측면에서는 스퍼터 증착법이 아직 더 우수한 특성을 보인다. 하지만 박막 태양전지에 이용하기 위해서는 습식 텍

[표 2] ZnO계 TCO의 대표적인 제조방법의 비교

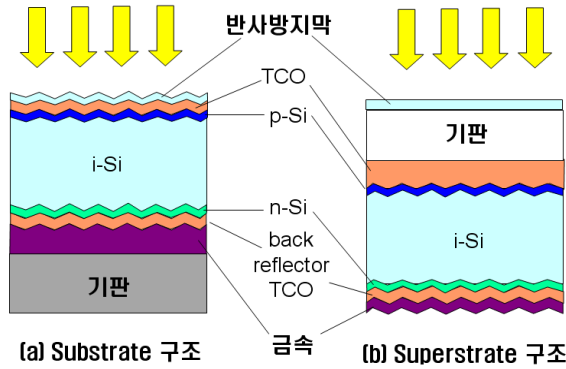
	Sputter Deposition	LPCVD
대표 소재	ZnO:Al, ZnO:Ga	ZnO:B, ZnO:Al
증착 온도	150 ~ 200°C	150 ~ 400°C
증착 속도	good	good
대면적 증착	good	good
비저항	good	moderate
총 투과도	good	good
전면 TCO 박막 두께	0.6 ~ 1.0 μm	1.5 ~ 3.0 μm
박막태양전지용 TCO 표면	텍스처링 공정 필요	공정조건으로 조절 가능

스처링 공정이 필요하다는 불편함이 있다. 반면 박막태양전지 응용 목적의 표면 거칠도가 큰 TCO 막의 제조에는 CVD가 유리한 요소를 가지고 있지만 표에 제시한 바와 같이 LPCVD 박막은 비저항이 크므로 낮은 면저항을 얻기 위해서 그리고 큰 표면 거칠도를 얻기 위해 스퍼터증착법에 비해 훨씬 두껍게 증착하여 사용한다.

III. 박막 태양전지에서의 ZnO TCO의 이용

박막 태양전지에서 TCO는 태양빛이 입사되는 방향에 위치하는 전면 전극으로 이용된다. 이에 더하여 Si 박막 태양전지의 경우 하부의 금속 전극과 n-반도체 층 사이에 위치하여 후면반사막(back reflector)으로 사용된다. 현재까지 후면 반사막은 광흡수율이 낮은 소재들에 사용되었지만, 앞으로 CuInGaSe(CIGS), CdTe 등과 같이 광흡수율이 큰 소재의 경우에도 광흡수층을 얇게 사용할 경우 유용하게 이용될 수 있다. 이와 같이 박막 태양전지에서 TCO 층은 단순히 투명 전극 역할만 하는 것이 아니라 효과적인 광포획 구조로 작용한다.

대표적인 a-Si 박막태양전지 구조를 [그림 5]에 소개하였다. a-Si 박막태양전지는 p-i-n 다이오드 구조를 가지는데, 불투명 기판 또는 불투명 전극층 위에 제조하여 태양광이 기판의 반대 방향에서 입사되는 substrate 구조(a)와 빛이 유리 기판을 통해서 입사되는 superstrate 구조(b)로 크게 분류한다. 그림에서 보는 바와 같이 TCO는 전면 투명전극과 후면 반사막으로 이용된다. 박막 태양전지용 전면 TCO 전극은 면저항이 10 Ω/□ 이하여야 하므로 디



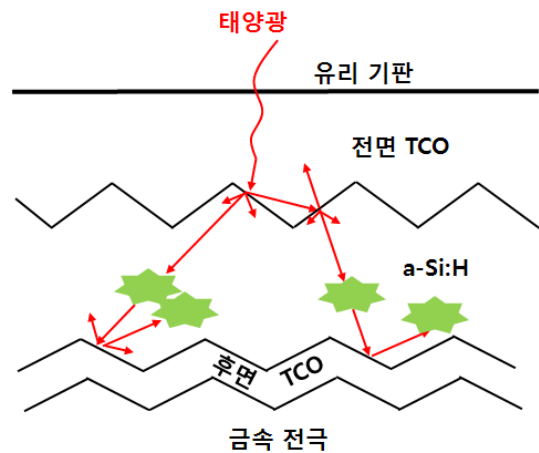
[그림 5] 단일접합 Si 박막 태양전지의 구조 개념도
(a) substrate 형, (b) superstrate형 구조

스플레이용에 비해 두껍게 증착한다. [그림 5]-(a)는 a-Si 박막태양전지의 substrate 구조를 보여주고 있는데, 금속 기판 위에 제조하는 flexible 태양전지나 CIGS, CdTe 등의 태양전지도 substrate 구조로 제조한다. TCO가 소자 위에 증착되는 경우에는 TCO위에 금속 그리드를 형성하여 저항을 줄이는 효과를 얻기도 한다.

ZnO계 TCO의 굴절율(n)은 1.85 ~ 2.0 정도로서 양면에 이웃하고 있는 유리 기판($n=1.5$)과 Si 광흡수층($n=3.5 \sim 4.0$) 굴절율의 중간 값을 가지므로 빛의 입사량을 늘리는데 유리하다. 이 원리는 빛의 방출량을 최대화해야 하는 LED, ELD 소자들의 경우에도 동일하게 적용 된다¹⁰⁾.

앞 절에서 논의한 TCO 박막의 표면 거칠도가 중요한 이유는 태양광이 거친 표면에 의해 산란되어 광흡수층에 입사하면 광흡수층 내에서의 경로가 길어지고 후면에 의해 반사되어 빠져나오는 광량이 감소함에 따라 광흡수량이 많아질 수 있기 때문이다. Haze율이 커서 투명해 보이지 않는 TCO 박막을 사용한 박막태양전지의 광변환 효율이 더 큰 것도 바로 그 때문이다. 그 개념도를 [그림 6]에 도시하였다. 그림에는 규칙적인 표면 형상을 표현하였으나 실제로는 크고 작은 미세형상들이 함께 존재해서 효과적인 산란이 일어난다.

스퍼터증착법으로 증착한 비교적 평탄한 ZnO TCO 막은 묽은 산 용액을 이용하여 표면을 거칠게 만드는 텍스처링 공정으로 표면 거칠도를 40 ~ 150 nm 정도로 크게 하여 사용한다. 이 공정은 다결정성 ZnO 박막의 결정입계(grain boundary)의 식각 속도가 더 빨라서 선택적으로



[그림 6] 태양광이 텍스처링된 전면 TCO를 통해 입사하고, 후면반사막에 의해 반사되는 개념도

식각됨에 따라 표면 형상이 발달하게 되는 원리를 이용하는 것이다. 통상 ZnO TCO 박막의 텍스처링에 묽은 HCl 용액을 사용하며, HCl 식각에 이어 HF로 다시 식각하여 광이 효과적으로 산란되도록 하기도 한다. HCl 용액으로 식각하여 형성한 큰 분화구 형상의 구조는 적색, 적외선과 같은 장파장광을 산란시키는 역할을 하고, 연이는 HF 식각으로 형성된 작은 크기의 미세형상들은 녹색 또는 그보다 단파장의 빛을 산란시키는 역할을 한다³⁷⁾. 실제로 TCO의 텍스처링에 의해 a-Si 박막 태양전지의 효율이 20% 이상 증가한다.

여러 셀을 적층하여, 즉 직렬로 연결하여 고효율을 얻고자 하는 다중 접합셀의 경우 셀들의 중간에 TCO 층을 삽입하여 중간 반사층으로 이용하기도 한다. ZnO TCO는 제조 온도가 200°C 이하로서 a-Si PECVD 공정 온도 보다 낮기 때문에 다중접합 셀의 중간층으로 적용하기 용이하며 플라스틱 기판에도 공정이 가능한 장점을 가지고 있다.

IV. ZnO계 TCO 기술의 상용화

ZnO TCO 박막 기술의 상업적 이용은 크게 ZnO계 TCO glass를 생산 판매하는 것과 박막태양전지 제조업체에서 in-line으로 TCO 박막을 증착하는 경우를 생각해 볼 수 있다. 아직 대형 ZnO계 TCO glass는 상용화 준비 단계에 있으며 주로 ITO glass, FTO glass 시장이 대부분인

TCO의 세계시장 규모는 2008년 7조 7천억원 정도였으며, 이후 크게 증가하여 2018년에는 22조원 이상의 규모가 될 것으로 전망되고 있다³⁸⁾.

현재까지는 디스플레이, 태양전지 분야에서 대형 ITO glass, FTO glass와 같이 TCO가 이미 증착되어 있는 TCO glass 기판을 구매하여 그 위에 소자를 제조하는 것이 가장 일반적인 방법이었다. 대부분의 a-Si 박막태양전지 생산 업체의 경우에도 표면에 U형의 요철을 형성하여 효과적으로 광포획이 되도록 처리한 박막태양전지용 FTO 유리 기판을 구입하여 사용하고 후면 반사막은 생산 라인에서 직접 증착하고 있다. 하지만 TCO glass는 가격이 비싸서 일정 규모 이상의 태양전지 생산라인에서는 직접 증착하는 것이 원가 면에서 더 유리할 수 있다. 게다가 금속 기판, 플라스틱 기판 위에 제조하는 flexible 태양전지를 포함하여 substrate 구조로 제조하는 박막 태양전지들의 경우 전면 투명 전극이 소자 상부에 증착되어야 하므로 태양전지 제조업체에서의 TCO 장비와 증착 기술 확보는 매우 중요하다. LPCVD로 전면 전극을 제조하는 Oerlikon사를 제외하고는 대부분의 a-Si, CIGS, CdTe 박막태양전지 생산라인 업체에서는 전면 TCO 용으로 스퍼터증착장비를 적용하고 있다. 2012년경 TCO 증착 장비 시장은 11.0 ~ 14.5억 유로 정도가 될 것으로 예상된다.

대면적 마그네트론 스퍼터 증착의 가장 중요한 핵심기술은 타겟 형태와 관련된 전극 기술이며, 평판형 타겟(planar target)과 회전형 타겟(rotatable target)으로 크게 나뉜다. 5세대급의 경우 기판 한 면의 길이가 최소 1.1 m 이상이므로 타겟 한 면의 길이는 그 이상의 길이가 되어야 한다. 평판형 타겟의 경우 상대적으로 매우 간단하지만 타겟 이용율이 50% 내외에 불과하고 챔버가 대형화되어야 한다는 단점이 있다. 반면 회전형의 경우 원통 모양의 타겟이 원통의 중심축을 중심으로 회전하는 형태로서 증착 속도가 평판형 대비 3배 이상 빠르고 타겟 이용율이 75% 이상이어서 상대적으로 유리하다. 타겟 이용율이 높은 점은 소재의 절감 뿐 아니라 장비의 가동율 면에서도 매우 중요하다. 단지 타겟의 회전에 따른 기구적 복잡함과 cooling 방법 등으로 인해 장비의 설계가 까다롭고, 회전형 타겟 제조기술도 더 개발되어야 할 필요가

있다.

ZnO계 TCO의 대량 생산 용이성에 힘입어 국외에서는 5세대급 양산 장비가 이미 개발되었고 국내에서도 정부 출연과제로 5세대급 고생산성 마그네트론 스퍼터증착장비를 개발 중이다.

위에서 설명한 바와 같이 TCO glass, 대면적 고생산성 TCO 박막 증착 장비, 스퍼터 타겟 소재 및 타겟 성형 등이 ZnO계 TCO와 관련된 주요 상용화 품목에 해당한다. TCO 소재와 공정 연구개발 결과들이 상용화와 효과적으로 연계되어 소재와 TCO 제조장비의 해외 의존도가 크게 개선될 수 있기를 기대한다.

V. 맺는 말

전통적인 평판 디스플레이, 터치 패널 등의 분야에서 가장 많이 사용되어 온 TCO는 단연 ITO이다. 하지만 ITO를 대체할 TCO 소재들의 발굴이 반드시 필요하게 됨에 따라 ZnO:Al, ZnO:Ga 등 ZnO 기반 TCO들의 연구 개발이 활발하게 진행되어 왔다. 본고에서 소개한 바와 같이 이제 ZnO 기반 TCO들의 전도도, 투과도 특성은 이미 ITO를 대체하기에 충분한 것으로 평가되고 있다. 박막 태양전지 분야에서는 상용 FTO glass가 상대적으로 많이 사용되어 왔지만, TCO 소재의 특성만 고려할 때 ZnO 보다는 미흡한 수준이다. 한편, substrate 구조의 CIGS 태양전지에서 ZnO계 TCO를 상부 전극으로 사용한 연구 사례들에서 습기가 많은 환경 조건에서 장기간 노출될 때 ITO에 비해 TCO 특성이 열화된 결과가 보고되는 등 개선되어야 할 점들이 일부 남아있다. 그러나 a-Si 박막태양전지 분야에서는 ZnO계 TCO가 전면전극 및 후면 반사막으로 이미 충분한 검증은 거쳤다고 할 수 있으며, ZnO:Al, ZnO:Ga TCO가 ITO를 대체할 가능성과 잠재력이 가장 큰 소재라는 점에는 논란의 여지가 없는 것으로 생각된다.

감사의 글

본 연구는 2010년도 지식경제부의 재원으로 한국에너지

지기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 과제입니다
(No: 2008-N-PV-08-P-03-0-000).

참고문헌

- [1] M. Dudek, A. Amassian, O. Zabeida, J.E. Klemberg-Sapieha, L. Martinu, *Thin Solid Films* **517** 4576 (2009).
- [2] T. Minami, *Semicond. Sci. Technol.* **20**, S35 (2005).
- [3] B. Szyszka, *Thin Solid Films* **351**, 164 (1999).
- [4] C. Guillen, J. Herrero, *Thin Solid Films* **515** 640 (2006).
- [5] J. W. Bae, S. W. Lee, G. Y. Yeom, *J. Electrochem. Soc.* **154**, D34 (2007).
- [6] M. Oshima, Y. Takemoto, K. Yoshino, *Phys. Status Solidi* **C6**, 1124 (2009).
- [7] J. K. Kim, J. M. Lee, J. W. Lim, J. H. Kim, S. J. Yun, *Jpn. J. Appl. Phys.* **49**, 04DP09 (2010).
- [8] J. K. Kim, J. M. Lee, J. W. Lim, S. J. Yun, *Curr. Appl. Phys.* **10**, S451 (2010).
- [9] <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/zinc/>
- [10] Y. R. Do, Y. C. Kim, S. -H. Cho, D. S. Zang, Y. -D. Huh, and S. J. Yun, *Appl. Phys. Lett.* **84**, 1377 (2004).
- [11] A. Suzuki, T. Matsushita, T. Aoki, A. Mori, M. Okuda, *Thin Solid Films* **411**, 23 (2002).
- [12] O. Tuna, Y. Selamet, G. Aygun, L. Ozyuzer, *J. Phys.:D:Appl. Phys.* **43**, 055402 (2010).
- [13] H. Agura, H. Suzuki, T. Matsushita, T. Aoki, M. Okuda, *Thin Solid Films* **445**, 263 (2003).
- [14] T. Minami, H. Nanto, S. Tanaka, *Jpn. J. Appl. Phys.* **23**, L280 (1984).
- [15] S. -M. Park, T. Ikegami, K. Ebihara, *Thin Solid Films* **513**, 90 (2006).
- [16] R.G. Gordon, in *NREL/SNL Photovoltaics Program Review*, ed. by C.E. Witt, M. Al-Jassim, J.M. Gee (AIP Press, New York, 1997), pp. 39-48.
- [17] S. Fay, J. Steinhauser, R. Schl" Nuchter, L. Feitknecht, C. Ballif, A. Shah, in *Proc. of the 15th International Photovoltaic Science and Engineering Conference* (Shanghai, China, 2005), pp. 559-560.
- [18] C. Guillen, J. Herrero, *Thin Solid Films* **515**, 640 (2006).
- [19] B. Szyszka, *Thin Solid Films* **351**, 164 (1999).
- [20] T. Wallendorf, S. Marke, C. May, J. Stru" mpfel, *Surf. Coatings Technol.* **174-175**, **222** (2003).
- [21] O. Kluth, G. Scho" pe, B. Rech, R. Menner, M. Oertel, K. Orgassa, H. W. Schock, *Thin Solid Films* **502**, 311 ((2006).
- [22] J. -H. Lee, J. -T. Song, *Thin Solid Films* **516**, 1377 (2008).
- [23] C. Li, M. Furuta, T. Hiramatsu, H. Furuta, and T. Hirao, *Thin Solid Films* **517**, 3265 (2009).
- [24] X. J. Wang, Q. S. Lei, W. Xu, W. L. Zhou, and J. Yu, *Mater. Lett.* **63**, 1371 (2009).
- [25] R. Wang, L. L. H. King, and A. W. Sleight, *J. Mater. Res.* **11**, 1659 (1996).
- [26] X. Yu, J. Ma, F. Ji, Y. Wang, X. Zhang, C. Cheng, and H. Ma, *Appl. Surf. Sci.* **239**, 222 (2005).
- [27] V. Assuncao, E. Fortunato, A. Marques, H. Aguas, I. Ferreira, M.E.V. Costa, and R. Martins, *Thin Solid Films* **427**, 401 (2003).
- [28] E. Fortunato, L. Raniero, L. Silva, A. Goncalves, A. Pimentel, P. Barquinha, H. Aguas, L. Pereira, G. Goncalves, I. Ferreira, E. Elangocan, and R. Martins, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **92**, 1605 (2008).
- [29] X. Yu, J. Ma, F. Ji, Y. Wang, X. Zhang, C. Cheng, and H. Ma, *Thin Solid Films* **483**, 296 (2005).
- [30] X. Yu, J. Ma, F. Ji, Y. Wang, X. Zhang, C. Cheng, and H. Ma, *J. Cryst. Growth* **274**, 474 (2005).
- [31] V. Assuncao, E. Fortunato, A. Marques, A. Goncalves, I. Ferreira, H. Aguas, and R. Martins, *Thin Solid Films* **442**, 102 (2003).
- [32] Q. B. Ma, Z. Z. Ye, H. P. He, J. R. Wang, L. P. Zhu, and B. H. Zhao, *Vacuum* **82**, 9 (2008).
- [33] Q. B. Ma, Z. Z. Ye, H. P. He, J. R. Wang, L. P. Zhu, J. R. Wang and B. H. Zhao, *Mater. Lett.* **61**, 2460 (2007).
- [34] M. Miyazaki, K. Sato, A. Mitsui, and H. Nihimura, *J. Non-Cryst. Solids* **218**, 323 (1997).
- [35] S. Fay, J. Steinhauser, S. Nicolay, C. Ballif, *Thin Solid Films* **518**, 2961 (2010).
- [36] J. J. Robbins, J. Harvey, J. Leaf, C. Fry, C.A. Wolden, *Thin Solid Films* **473**, 35 (2005).
- [37] J. I. Owen, J. Hupkes, E. Bunte, S. E. Pust, A. Gordijn, 25th European Photovoltaic Solar Energy Conf. 2010 (Valencia, Spain) Abstract No.3AV.1.24.

[38] 김동호, 권정대, 임동찬, 윤재호, 기계와 재료 21권, 74 (2009).

저 자 약 력

윤 선 진



- 1982년 : 부산대학교 화학과 이학사,
- 1987년 : KAIST 화학과 이학박사,
- 1987년~현재 : ETRI 책임연구원
- 2006년~현재 : UST-ETRI 차세대소자공학과 겸임교수, 전공책임교수
- 관심분야 : 박막증착기술(ALD, 스퍼터 증착, sol-gel 등), Si/SiGe 박막태양전지, 전계발광디스플레이 등

김 준 관



- 2005년 : 인제대학교 공과대학 석사
- 2006년~현재 : UST-ETRI 석박사 통합과정
- 관심분야 : Si 박막태양전지, 박막증착공정 (스퍼터증착, PECVD)

임 정 욱



- 1994년 : KAIST 재료공학과 공학사
- 1996년 : KAIST 재료공학과 공학석사
- 2001년 : KAIST 재료공학과 공학박사
- 2001년~현재 : ETRI 선임연구원
- 2006년~현재 : UST-ETRI 겸임교수
- 관심분야 : 박막 증착 공정 (ALD, CVD 등), Si 박막 태양전지, 트랜지스터 소자 등