

태양전지응용을 위하여 MOCVD 방법으로 성장된 ZnO 박막의 기판온도에 따른 표면특성

김도영 · 강혜민 · 김형준*

연세대학교 전기전자공학과, 서울 120-749

(2010년 1월 11일 받음, 2010년 4월 3일 수정, 2010년 4월 6일 확정)

우리는 MOCVD (metal organic chemical vapor deposition)법을 이용하여 DEZ (Diethylzinc)을 운송하는 Ar 유속과 reactant (반응물질)의 종류에 따른 ZnO 박막 증착을 연구하였다. Bubbler 시스템을 통하여 주입되는 Ar 유속에 의해 Zn 소스인 DEZ의 양이 조절된다. 산소 기체와 수증기는 산화를 위해 반응물질로 사용된다. 본 연구로부터 표면의 거칠기(surface roughness)는 반응물질의 종류와 DEZ Ar 유속에 관계되며 박막의 두께에 의존한다는 것을 알 수 있었다. 그러나 기판 온도는 산소를 반응물로 하는 상태에서는 표면 거칠기에 영향을 주지 못함을 알 수 있었다. 우리는 ZnO 박막이 90 sccm (Standard Cubic Centimeter per Minute)의 DEZ Ar 유속, 8 Pa의 수증기압, 그리고 140°C의 기판 온도에서 39.16 mm의 가장 높은 거칠기를 가진다는 것을 확인할 수 있었다. 본 논문은 태양전지의 광 흡수층으로 사용가능한 ZnO 박막을 연구하였다.

주제어 : ZnO, 금속유기물 화학기상증착법, 수증기, 표면거칠기, 태양전지

I. 서 론

순수한 ZnO는 에너지 밴드갭이 3.36 eV로 가시광선 영역의 투과가 가능한 II-VI족 산화물 반도체이며 도핑을 통하여 투명전도막으로 사용이 가능한 물질로 알려져 있다. 이러한 넓은 에너지 밴드갭 특성 이외에도, ZnO는 gallium nitride (GaN)나 zinc selenide (ZnSe)가 가지는 exciton 결합에너지(28 meV)보다 높은 60 meV의 높은 exciton 결합에너지를 가지고 있어서 상온에서 exciton이 발광을 위한 재결합이 가능하다고 알려져 있다 [1]. ZnO 박막은 수소(H₂)가스 분위기나 H₂ 플라즈마 분위기에서 환원되지 않는 우수한 화학적 안정성을 가지고 있으며 특히 우수한 압전효과 [2] 때문에 “energy harvest” 재료로써 최근 나노선 소재 물질로 활발하게 연구되는 물질이다. 또한 ZnO 박막은 재료적으로 매장량이 풍부하고 독성이 없으며 생체 친화적 [3] 물질로 알려져 있다. ZnO 박막은 다양한 응용분야 중에서 높은 에너지 밴드갭 특성에 따른 가시광선영역에서의 높은 광 투과율과 별다른 도핑 공정 없이 interstitial Zn 원자나 산소 vacancy [4]와 같은 자연결함으로부터 기인한 높은 전자농도로부터 낮은 비저항을 유지할 수 있으므로 박막 태양전지의 전면전극이나 평판디스플레이의

전극으로 적용이 가능하다. 태양전지나 디스플레이소자에 적용하기 위한 ZnO 박막은 rf [5] 혹은 DC 스퍼터링 [6], 분자 빔 에피택시(molecular beam epitaxy) [7], pulsed laser 성장법 [8], spray pyrolysis법 [9], sol-gel 법 [10] 그리고 metal organic chemical vapor deposition (MOCVD) [11] 등 다양한 방법이 소개되어 있다. 이와 관련하여 Fay group은 LPCVD (Low pressure CVD) 기법을 이용하여 boron이 도핑된 ZnO의 전기 광학적 특성을 연구하였다 [12]. 이와 관련하여 본 연구에서 집중적으로 다루고자 하는 도핑되지 않은 ZnO 박막은 주로 태양전지의 표면에 적층될 광 흡수층으로 응용하고자 한다. 태양전지에 적용될 광 흡수층으로 ZnO의 특성에 대한 요구조건은 광학적으로 가시광선과 적외선 영역에서 광을 반사하지 않으면서 투과율이 커야 한다. 또한 광의 수광 면적을 증가시키고 광 확산을 증가시키기 위하여 표면이 거친 박막이 요구된다. 이러한 거친 박막을 형성시키기 위해서 사용하는 방법이 화학적 텍스처링(texturing) [13] 방법이 이용되는데 이 방법은 두께가 두꺼운 박막을 성장시킨 후 에칭용액을 이용한 비등방성 식각으로부터 표면이 거친 박막을 얻는 방식이다. 따라서 화학 에칭공정이 추가되어야 하고 두께가 충분한 박막을 얻는데 필요한 공정시간이 추가로 요구

* [전자우편] hyungiun@yonsei.ac.kr

되는 단점을 가지고 있다. 본 연구에서 수행한 MOCVD법은 박막이 형성되는 방식은 Zn precursor와 산소원자를 포함하는 반응물질이 기판위로 공급되어 ZnO 결정핵을 생성하고 생성된 다수의 핵들이 결합하여 결정 성장하게 된다. 이러한 과정에서 기판온도, 반응물질 종류, 그리고 Zn precursor 유속과 같은 성장조건을 조절 [14] 함으로써 애칭공정 없이 자기 스스로 텍스처된 박막을 형성시킬 수 있어서 기존에 제기되는 단점을 해결할 수 있다. 본 논문에서는 다양한 성장 조건으로부터 MOCVD법으로 성장된 도핑되지 않은 ZnO 박막의 특성을 평가하였으며 이 결과들은 향후 ZnO 박막을 태양광 흡수층으로써 고효율 태양전지제작에 기초가 될 것이다.

II. 실험방법

본 연구에서 성장된 ZnO 박막은 corning glass (Eagle 2000) 기판 위에서 성장되었다. MOCVD를 위하여 Zn 소스로써 DEZ (Diethylzinc)를 사용하였으며 반응물질로서 수증기(H₂O vapor)와 산소 가스가 사용되었다. DEZ 소스는 Ar으로 전송되는 bubbler를 이용하여 반응기 내부로 유입되었으며 수증기는 Ar carrier없이 자체적인 증기압을 이용하여 반응기 내부로 유입되었다. 수증기 압력은 needle valve를 이용하여 정밀하게 조절되었다. DEZ의 유입량을 조절하기 위하여 Ar 가스의 유속을 mass flow controller (MFC)를 이용하여 15 standard cubic centimeter per minute (sccm)에서 90 sccm의 범위에서 조절하였으며 DEZ의 과도한 증기화를 억제하기 위하여 bubbler의 온도를 16°C로 일정하게 유지하였다. 기판온도는 140°C에서 370°C까지 가변하여 박막을 성장시켰다. Fig. 1(a)는 본 연구에서 사용하는 CVD system으로 최대 직경 6 인치의 시편을 loading할 수 있는 cold wall, vertical type 챔버로 구성되어 있다. 메탈 유기물질 input system은 Fig. 1(b)와 같으며 가열된 기판의 수직방향으로 별도의 shower head가 설치되어 있어 precursor인 DEZ와 반응물질인 수증기 혹은 산소가스가 별도로 챔버 내에 분사될 수 있어 pre-reaction을 줄일 수 있고 기판 내에서 균일한 박막 증착이 가능하다. 이러한 pre-reaction은 DEZ를 precursor로 사용하는 경우 산소나 물과 강하게 반응하므로 온도가 낮은 벽에 닿게 되면 쉽게 white powder를 발생시키게 되고 결과적으로 박막의 특성이 나빠

지게 되는 것으로 본 연구에서는 이를 개선하고자 이러한 수직의 shower head를 적용하였다.

III. 실험결과 및 고찰

Fig. 2는 산소를 반응물질로 사용하고 DEZ의 Ar 유속을 15 sccm으로 고정하여 성장된 ZnO 박막에 대하여 기판온도를 140°C에서 300°C까지 증가시키면서 박막의 표면 상태를 관찰하였다. 측정된 ZnO 표면은 5 μm×5 μm 면적에서 AFM (SPA-300HV, SII Nano Technology Inc.)을 이용하여 관찰되었으며 계산을 통하여 root mean square (rms) 거칠기를 구하였다. 기판온도가 140°C일 때 반응가스로 산

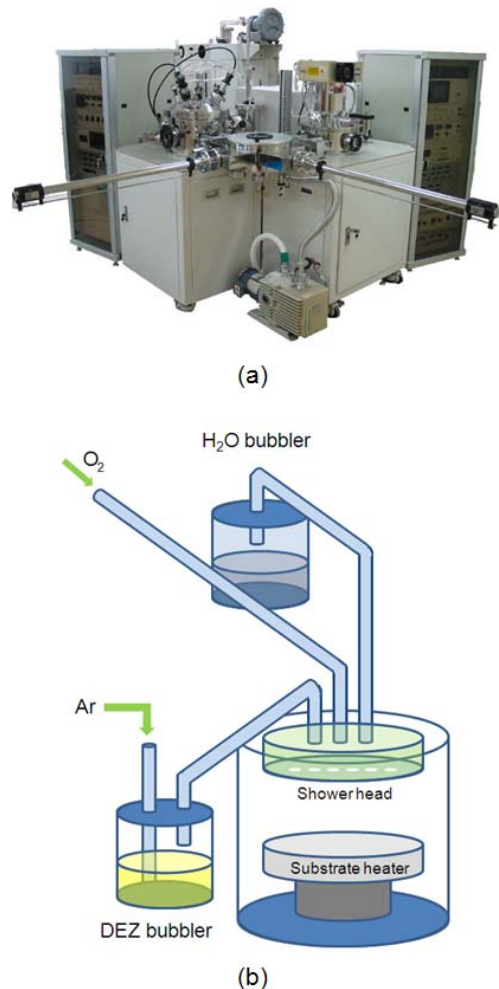


Figure 1. The ZnO film deposition system (a) the photo of 8 inch low pressure chemical vapor deposition chamber (b) the input system of precursor and reactant.

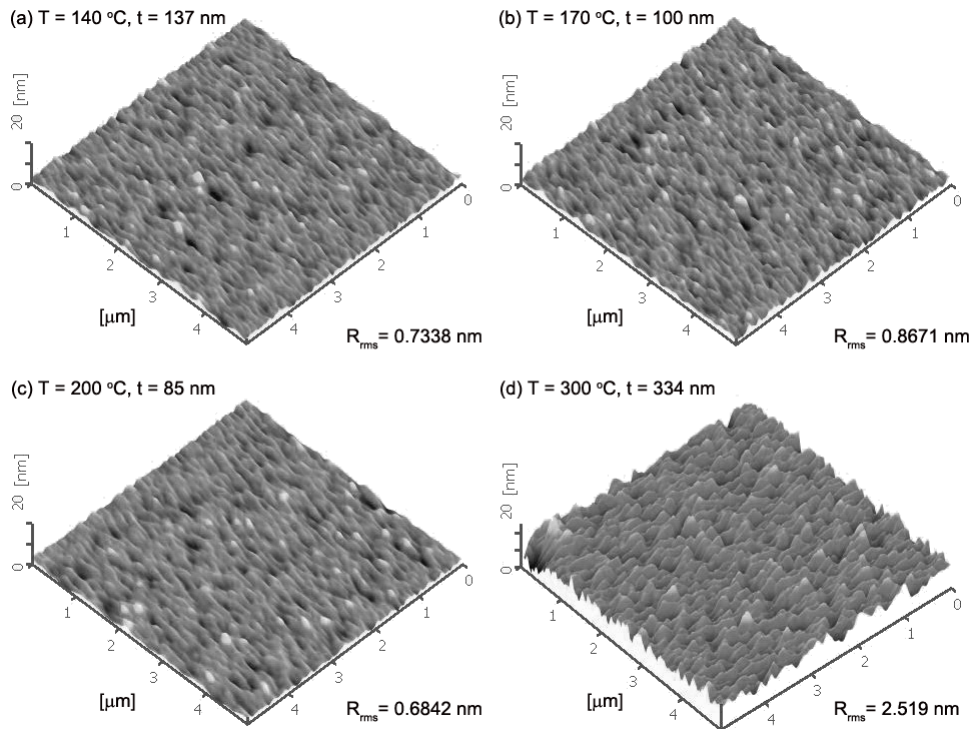


Figure 2. The surface morphology and thickness of ZnO film as a function of substrate temperature using a O_2 reactant (a) $140^\circ C$, (b) $170^\circ C$, (c) $200^\circ C$ and (d) $300^\circ C$.

소를 사용하는 경우 rms 표면 거칠기(R_{rms} , surface roughness)는 0.734 nm 로써 1 nm 이하의 매우 평탄한 박막을 얻을 수 있었으며 온도가 $200^\circ C$ 까지 평탄한 박막을 얻을 수 있었다. 또한 기판온도가 $300^\circ C$ 에서 rms 표면 거칠기는 가장 큰 2.52 nm 를 나타내었다. 그러나 이러한 결과는 산소를 반응물질로 사용하는 경우에 온도가 상승함에 따라서 표면의 결정화도가 증가하고 동시에 grain size가 증가하여 표면이 거칠어지게 되는 것으로 사료된다. 또한 두께의 증가 또한 표면 거칠기에 영향을 주는 것으로 사료된다.

표면의 거칠기가 두께에 의존하고 기판온도에 독립적인 산소를 사용한 ZnO 박막의 표면 특성은 반응물질을 수증기로 변경함으로써 급격하게 달라졌다. Fig. 3은 다른 공정조건을 고정하고 수증기를 반응물질로 사용하는 경우 표면의 상태를 SEM (FE-SEM, JSM-7401, JEOL) 으로 관찰한 결과로 기판온도에 따라서 산소의 경우와 반대로 평탄해지는 것을 관찰할 수 있었다. 구체적인 rms 표면 거칠기의 경우 Fig. 6에서 다시 논의될 것이다. 기판온도가 낮은 경우 성장된 ZnO 박막은 넓은 나뭇잎 모양을 하다가 온도가 증가함에 따라서 나뭇잎의 형태가 가늘어지다가 $300^\circ C$ 에는 결국 구형으로 변하는 것을 관찰할 수 있었다.

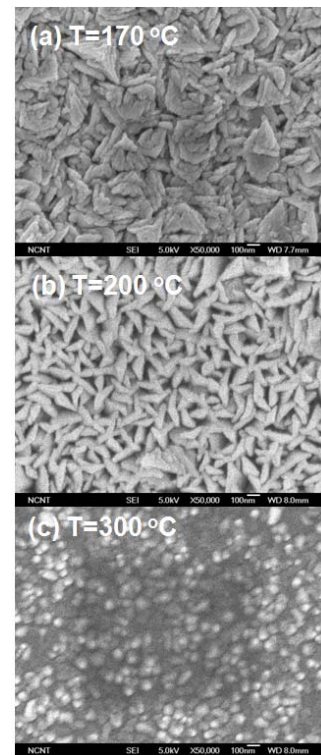


Figure 3. SEM surface image of ZnO film as a function of substrate temperature with H_2O vapor (a) $170^\circ C$, (b) $200^\circ C$ and (c) $300^\circ C$.

기준에 보고되었던 Lee et. al. [15]에 따르면 실온에서 수증기의 경우 -OH를 형성하기 위하여 산소보다 더 많은 수증기를 소모해야 한다 그 결과 산소 반응물질에 비하여 산소 원자가 부족하게 된다. 결국 반응물질로 수증기를 사용하는 경우 박막 내에 산소 interstitial이 감소하게 되어 산소를 사용하는 경우보다 robust한 ZnO 박막을 얻을 수 있다고 알려져 있다. 이것은 반응물질로 수증기를 사용하는 경우 저온에서 grain size의 증가가 산소 반응물질에 비하여 빠르게 일어나고 결국 이것은 거친 박막을 형성하는 것으로 사료된다. 또한 glass 기판위에 성장된 ZnO 박막을 적분구가 장착된 분광기로 측정한 전투과율(total transmittance) 특성과 확산투과율(diffused transmittance) 특성을 Fig. 4에 나타내었다. 전과장 영역에서 전투과 특성은 온도에 관계없이 일정하였으나 저온의 성장온도에서 확산투과 특성이 가장 우수하였으며 온도가 증가함에 따라서 감소하였다. 특히 300°C의 온도에서는 확산투과율이 0%로 측정되어 높은 성장온도에서는 표면의 거칠기가 매우 낮음을 반증하는 결과를 얻었다. 확산되는 광에 대한 기준치로써 사용되는 haze factor는 확산투과율과 전투과율의 비로 정의하는데 보통 600nm 파장에서의 값으로 정의된다. 본 연구에서는 기판 온도가 170°C인 경우 증착된 ZnO박막의 haze factor가 15%로 계산되었다. 이러한 결과로부터 ZnO 표면의 거칠기가 입사되는 광의 확산 투과율을 결정함을 알 수 있었다. 또한 기판의 온도가 상승함에 따라서 박막의 광학적 에너지 밴드갭은 증가하는 것으로 관찰되었다. 이것은 온도가 증가함에 따라서 전기 반송자가 증가하여 에너지 밴드갭이 증가하는 현상인 Burstein-

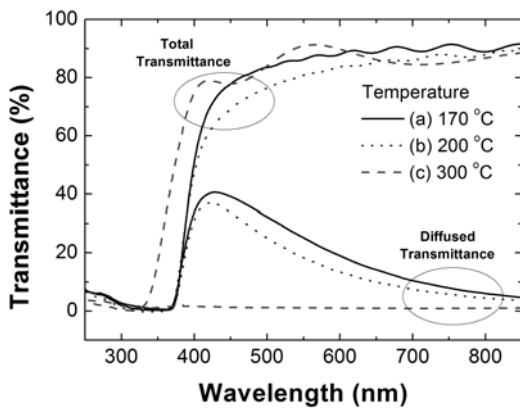


Figure 4. Total and diffused transmittance as a function of substrate temperature with H₂O vapor (a) 170°C, (b) 200°C and (c) 300°C.

Moss [16] 효과로 사료된다.

이러한 결과는 Fig. 5에서 평가된 X-ray diffraction (XRD, Mac Science, M18-XHF) 결과로부터 얻어진 결정 성장 방향의 변화와 역시 관련이 된다. 기판온도가 낮은 경우 박막의 결정은 (100)과 (110) 면 방향으로 우선 성장하였으며 온도가 200°C에서 우선 성장하는 면 방향이 바뀌고 결국 300°C에서 (002)의 단일 면 방향으로 우선 성장하는 박막을 얻을 수 있었다. 이러한 결과로부터 표면이 거친 박막은 (100)이나 (110)면의 다결정의 면 방향을 가지는 것으로 관찰되었으며 상대적으로 거칠지 않은 박막은 (002)의 단일 면 방향을 갖는 것으로 관찰되었다. 이것은 온도가 증가함에 따라서 ZnO의 안정한 표면에너지가 가지는 (002) 방향으로 우선성장한 것으로 관찰되었다. 결국 성장 온도에 따라서 ZnO의 결정학적으로 우선성장하는 면방향은 급격하게 변화하며 이것은 박막의 표면 거칠기를 반영하는 결과로 사료된다. 각 시료의 두께는 산소의 경우와는 다르게 600 nm에서 700 nm 정도의 두께를 가지고 있어 두께에 대한 의존성은 없는 것으로 사료된다.

ZnO의 거칠기와 DEZ 유입량의 관계를 평가하기 위하여 DEZ Ar 유속을 증가시키면서 박막의 표면 특성을 평가하였다. Fig. 6은 기판온도 170°C에서 성장된 ZnO 박막을 수증기의 압력을 8 Pa로 고정하고 DEZ의 Ar 유속을 15 sccm으로부터 90 sccm까지 증가시키면서 측정한 AFM 그림이다. DEZ의 Ar 유속이 증가함에 따라서 rms 표면 거칠기는 11.88 nm로 부터 DEZ의 Ar 유속이 90 sccm일 때

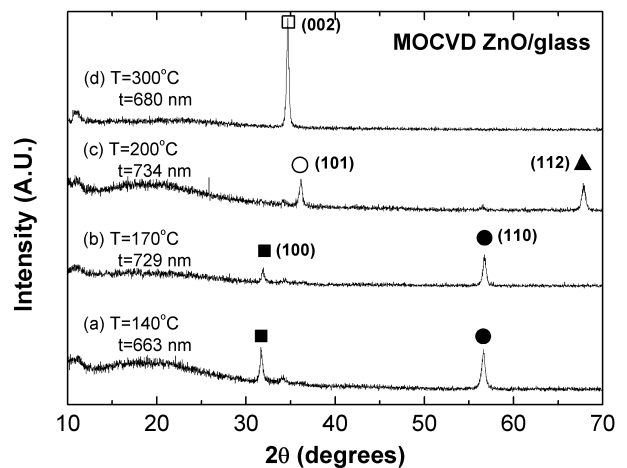


Figure 5. X-ray diffraction diagram of ZnO film as a function of substrate temperature with H₂O vapor (a) 140°C, (b) 170°C, (c) 200°C and (d) 300°C.

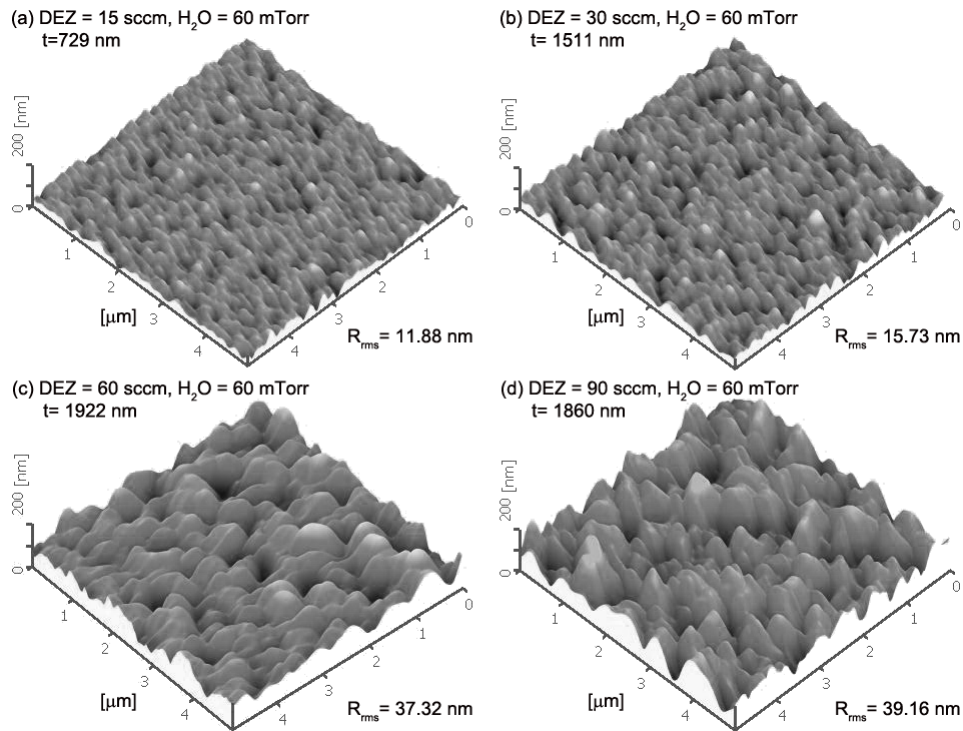


Figure 6. The surface morphology, thickness, and R_{rms} of ZnO film as a function of DEZ Ar flow rate with H_2O vapor (a) 15 sccm, (b) 30 sccm, (c) 60 sccm, and (d) 90 sccm.

39.16 nm로 증가하였다. 이러한 특성은 DEZ이 Ar 유속이 증가함에 따라서 박막의 두께도 729 nm (Fig. 5(a)의 경우)에서 2,721 nm (Fig. 5(d))로 두께의 증가와 일치한다. 결국 ZnO 박막의 두께는 산소를 반응물질로 사용하였을 경우와 같이 거칠기에 영향을 주는 것으로 사료된다. 기존의 Dong et al. [17]에 따르면 박막의 두께가 증가함에 따라서 grain size가 증가하게 되어 표면의 거칠기가 증가하는 것으로 알려져 있다. 본 연구에서는 DEZ의 양의 증가에 따라 박막의 두께를 증가시키고 결국 grain size가 증가되어 거칠기가 큰 박막이 형성되는 것으로 생각된다.

IV. 결론

본 연구에서 우리는 태양전지응용을 위하여 광 흡수층으로 사용 가능한 높은 에너지 밴드갭을 가지는 ZnO 박막에 대한 연구를 진행하였다. 반사광을 최소화하고 보다 많은 광 에너지를 흡수하기 위하여 ZnO 박막은 거친 표면이 요구되며 이러한 박막을 얻기 위하여 MOCVD 방법을 도입하였다. 반응물질로 사용된 산소 가스는 성장온도에 따라서

변화가 크기 않았으나 반응물질로써 수증기를 사용하는 경우 140°C의 저온에서 rms 표면 거칠기가 11.88 nm로 거칠기가 증가하였으며 이것은 수증기 반응물질이 산소에 비하여 산소원자 interstitial을 적게 형성하여 저온에서도 grain size가 큰 박막을 형성한 것으로 사료된다. 그러나 온도가 증가하면 결정방향이 (002) 방향으로 변하고 결국 표면상태가 평탄해짐을 SEM과 투과특성곡선으로 관찰할 수 있었다. DEZ Ar 유속이 증가함에 따라서 두께를 증가시켰고 결과적으로 DEZ Ar 유속이 90 sccm에서 두께 1,860 nm 에서 rms 표면 거칠기 값이 39.16 nm의 박막을 얻을 수 있었다. 이것은 두꺼운 박막의 두께가 grain size의 크기를 조대화시키는 것으로 사료된다. 본 연구로부터 거친 표면을 가지는 ZnO 광 흡수층은 수증기 반응물질과 140°C의 저온에서 두꺼운 두께를 가진 박막으로부터 구현됨을 알 수 있었다.

감사의 글

이 논문은 2009년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로

한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구(No. 2009-0083749)이며 지식경제부 기술혁신사업(전자정보 디바이스 산업 원천 기술 개발 사업)으로 지원된 연구입니다(No. 10030519). 또한, 연세대학교 BK21 TMS 정보기술연구소로부터 일부 지원된 연구입니다.

참고문헌

- [1] Makoto Kurimoto, A. B. M. Almamun Ashrafi, Masato Ebihara, Katsuhiro Uesugi, Hidekazu Kumano, and Ikuo Suemune, *Physica Status Solidi (b)*, **241**, 635 (2004).
- [2] J. Zhou, Y. Gu, P. Fei, W. Mai, Y. Gao, R. Yang, G. Bao, and Z. L. Wang, *Nano Lett.* **8**, 3035 (2008).
- [3] Y. L. Wu, C. S. Lim, S. Fu, A. I. Y. Tok, H. M. Lau, F. Y. C. Boey, and X. T. Zeng, *Nanotechnology* **18**, 215604 (2007).
- [4] F. Oba, S. R. Nishitani, S. Isotani, H. Adachi, and I. Tanaka, *J. Appl. Phys.* **90**, 824 (2001).
- [5] 황보수정, 전훈아, 김금채, 이지수, 김도현, 최원봉, 전민현, *한국진공학회지* **16**, 453 (2007).
- [6] 선정호, 강현철, *한국진공학회지* **18**, 394 (2009).
- [7] K. Ogata, K. Sakurai, S. Fujita, S. Fujita, and K. Matsushige, *J. Cryst. Growth* **214-215**, 312 (2000).
- [8] K. Matsubara, P. Fons, K. Iwata, A. Yamada, K. Sakurai, H. Tampo, and S. Niki, *Thin Solid Films* **431-432**, 369 (2003).
- [9] A. Sanchez-Juarez, A. Tiburcio-Silver, A. Ortiz, E. P. Zironi, and J. Rickards, *Thin Solid Films* **333**, 196 (1998).
- [10] J.-H. Lee and B.-O. Park, *Thin Solid Films* **426**, 94 (2003).
- [11] J. Hu and R. G. Gordon, *J. Appl. Phys.* **71**, 880 (1992).
- [12] S. Fay, J. Steinhauser, N. Oliveira, E. Vallat-Sauvain, and C. Ballif, *Thin Solid Films* **515**, 8558 (2007).
- [13] J. C. Lee, V. Dutta, J. Yoo, J. Yi, J. Song, and K. H. Yoon, *Superlattices Microstruct.* **42**, 369 (2007).
- [14] I. Volintiru, M. Creatore, B. J. Kniknie C. I. M. A. Spee, and M. C. M. van de Sanden, *J. Appl. Phys.* **102**, 043709 (2007).
- [15] K. H. Lee, N. I. Cho, and H. G. Nam, *J. Korean Phys. Soc.* **53**, 3273 (2008).
- [16] Wang, S. P. Lau, H. W. Lee, S. F. Yu, B. K. Tay, X. H. Zhang, K. Y. Tse, and H. H. Hng, *J. Appl. Phys.* **94**, 1597 (2003).
- [17] D. Z. Dong and G. J. Fangm, *J. Appl. Phys.* **101**, 033713 (2007).

The Surface Morphology of ZnO Grown by Metal Organic Chemical Vapor Deposition for an Application of Solar Cell

Doyoung Kim, Hyemin Kang, and Hyungjun Kim*

School of Electrical and Electronic Engineering, Yonsei University, Seoul 120-749

(Received January 11, 2010, Revised April 3, 2010, Accepted April 6, 2010)

We report on the deposition of ZnO films using a metal organic chemical vapor deposition (MOCVD) as a function of pushing pressure and kind of reactant such as oxygen gas and water. A diethylzinc (DEZ) is supplied and controlled by Ar pushing pressure through bubbling system. Oxygen gas and water are used as reactant in order to form oxidation. We knew that the surface roughness is related in the process conditions such as reactant kind and DEZ flow rate. A substrate temperature has little role of surface roughness with O₂ reactant. However, H₂O reactant makes it to increase over the 20 times. We could get the maximum roughness of 39.16 nm at the 90 sccm of DEZ Ar flow rate, the 8 Pa of H₂O vapor pressure, and the 140°C of substrate temperature. In this paper, we investigated the ZnO films for the application to the light absorption layer of solar cell layer.

Keywords : ZnO, MOCVD, H₂O reactant, Surface roughness, Solar cell

* [E-mail] hyungjun@yonsei.ac.kr