

수소 플라즈마 처리된 BZO 박막에 산소 플라즈마의 재처리 조건에 따른 BZO 박막 특성

유하진^a · 손창길^a · 유진혁^b · 박창균^b · 김정식^b · 박상기^b · 강현동^b · 최은하^a · 조광섭^a · 권기청^{a*}

^a광운대학교 전자물리학과, 서울 139-701

^b주성엔지니어링(주) 박막태양전지팀, 광주 464-892

(2010년 3월 8일 받음, 2010년 5월 20일 수정, 2010년 6월 14일 확정)

MOCVD (Metal-Organic Chemical Vapor Deposition) 장비를 사용하여 BZO (boron doped zinc oxide, ZnO:B) 박막을 증착하고 수소 플라즈마 처리공정을 진행하였다. 본 연구는 수소 플라즈마 처리된 BZO 박막에 산소 플라즈마 재처리를 진행하여 BZO 박막의 특성 변화를 분석하였다. 그 결과 BZO 박막 성장은 (100), (101), (110)을 확인하였고, 산소 플라즈마 재처리에 의하여 일함수와 표면 저항이 증가하였다. 수소 플라즈마 처리만을 진행한 BZO 박막과 산소 플라즈마 재처리 공정을 진행한 BZO 박막의 300~1,100 nm에서 가중치 투과율은 86%로 변화하지 않았으며, 가중치 산란도는 12%에서 15%로 증가하였다.

주제어 : Boron doped ZnO (BZO), 전도성 투명 전극(TCO), Treatment, 투과율, 산란도, 일함수

I. 서 론

실리콘계 박막 태양전지의 효율을 증가시키기 위하여, 태양전지의 전도성 투명 전극(Transparency Conductive Oxide, TCO)은 낮은 비저항, 높은 광투과성, 표면 텍스처에 따른 우수한 light trapping 등의 조건이 필요하다 [1-3]. 최근 ZnO 박막이 많은 연구가 진행되는데, ZnO 박막은 비독성이며 높은 광학적·전기적 특성과 수소 플라즈마 처리시 안정성을 보이는 특징을 가지고 있어 태양전지의 전도성 투명 전극으로의 사용이 유용하다 [4,5]. 특히, ZnO 박막은 SnO₂, ITO와 비교했을 때 낮은 온도에서 저가격으로 박막 제작이 가능하여 a-Si 태양전지 [6]와 CuInSe₂ 태양전지 [7]에서 많이 이용된다 [8].

ZnO는 n-type 반도체이며 에너지 밴드갭은 3.36 eV으로 비교적 doping이 쉽고 doping 물질에 따라 광학적·전기적 특성을 제어할 수 있어 다양한 물질을 doping 한 ZnO 박막 연구가 활발하다. 최근 doping 물질에 따라 aluminum doped ZnO (AZO) [9-10] indium doped ZnO (IZO) [11], boron doped ZnO (BZO) [12] 등이 태양전지의 전도성 투명 전극으로 많이 적용되고 있다. 또한, ZnO는 제작 과정에서 수소 플라즈마 처리(H₂ Plasma Treatment)를 통하여 플라

즈마 조건에 따라 ZnO 박막의 비저항을 낮출 수 있고, 투과율의 증감 없이 표면의 텍스처를 변화시켜 광학적 특성을 우수하게 할 수 있다 [13]. 그러나 ZnO는 실리콘계 태양전지 제작 과정에서 p형과의 접합 문제가 발생한다. 이러한 접합 문제는 태양전지의 효율 저하 요인으로 작용하여 현재 ZnO 박막과 p형의 접합 특성 개선 연구가 활발히 진행되고 있다. 한 연구에 의하면 산소 플라즈마 처리가 박막의 일함수 증가에 효과가 있다는 보고가 있어 [14], 이러한 결과를 ZnO 박막에 적용하여 p형과의 접합 문제에서 발생하는 태양전지의 효율 저하 방안에 대하여 생각해 볼 수 있다.

본 논문에서는 MOCVD 장비를 사용하여 증착 후 수소 플라즈마 처리한 BZO 박막에 산소 플라즈마 재처리 공정을 진행하여 변화된 BZO 박막의 특성을 구조적, 전기적, 광학적으로 분석하고 실리콘계 태양전지용 TCO로의 응용을 고찰하여 본다.

II. 실험방법

MOCVD 장비를 사용하여 soda lime glass (4T) 위에 약 1.1 μm 정도의 두께로 BZO 박막을 증착하였다. Doping 가

* [전자우편] gckwon@kw.ac.kr

스로는 H_2O 와 B_2H_6 , 반응 가스는 Diethyl-zinc (DEZ)와 H_2O vapor를 사용하였고 이동 가스는 Ar (purity:99.999%)을 사용하였다. BZO 박막의 증착 기판 온도는 $200^\circ C$ 이며 압력은 1 Torr이고, 증착된 BZO 박막은 수소플라즈마로 표면 처리를 하여 제작하였다.

MOCVD에서 수소 플라즈마로 표면 처리된 BZO 박막을 Plasma treatment system (Fig. 1) 장비를 사용하여 산소 플라즈마 재처리 공정을 진행하였다. Plasma treatment system 장비는 RIE (Reactive Ion Etching) 방식으로 두 개의 electrode와 RF power, heater, shower head 등으로 구성되어 있으며 RF (13.56 MHz) power를 인가하면 음의 DC 바이어스가 기판위에 만들어지면서 Plasma treatment 공정이 이루어진다.

산소 플라즈마 재처리 공정은 Table 1과 같은 조건으로 진행하였고, 산소 플라즈마 재처리에 따른 BZO 박막의 특성 변화를 분석하기 위하여 표면 및 구조 분석은 XRD (X-ray diffraction)과 SEM (Scanning electron microscope) 사용하였다. BZO 박막의 일함수 변화는 Kelvin-probe system으로 측정하였고, 표면 저항은 Sheet resistance meter (4-point probe)을 사용하였다. 태양전지용 TCO로 응용하

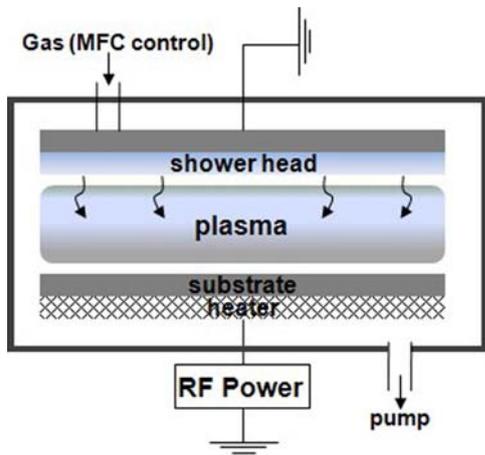


Figure 1. Schematic diagram of plasma treatment system.

Table 1. Experimental conditions of O_2 plasma treatment.

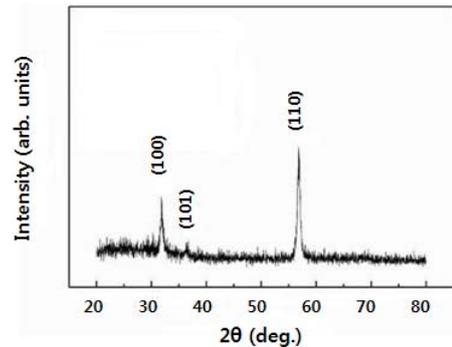
Parameter	Condition
Gas	O_2
Substrate temp.	$100^\circ C$
RF power	150, 250 W
Working pressure	100, 200 mTorr
Process time	5 min

기 위하여 광학적 특성인 투과율과 산란도는 $300 \sim 1,100$ nm의 범위에서 적분구로 측정하였다.

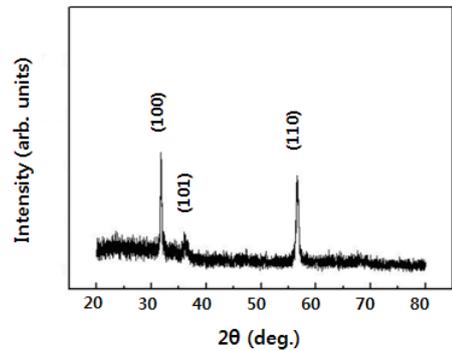
III. 실험결과 및 고찰

Fig. 2는 Soda lime glass (4T) 위에 성장된 BZO 박막의 산소 플라즈마 재처리 유무에 따라 측정한 XRD 결과를 나타낸 것이다. 수소 플라즈마 처리 공정만 진행한 BZO 박막과 수소 플라즈마 처리 이후 산소 플라즈마 재처리 공정을 진행한 BZO 박막 모두 세 종류의 피크가 관측되었다. 31.7° 와 56.6° 의 피크는 각각 ZnO (100)과 (110)면에서 발생한 회절 피크이고, 36.1° 의 피크는 Boron 도핑에 의한 (101)면에서 생겨난 회절 피크를 나타낸다.

이 결과로부터 수소 플라즈마 처리 및 산소 플라즈마 재처리 BZO 박막이 기판에 수직인 c-축을 따라 배향되었음을 확인할 수 있고, Fig. 3은 BZO 박막 SEM 촬영을 통하여 BZO 박막이 피라미드 구조로 형성되었음을 알 수 있다.



(a) Only H_2 plasma post-treatment on the BZO thin film.



(b) O_2 plasma treatment on the H_2 post-treated BZO thin film.

Figure 2. XRD patterns of BZO thin films treated at non- O_2 plasma or O_2 plasma treatment.

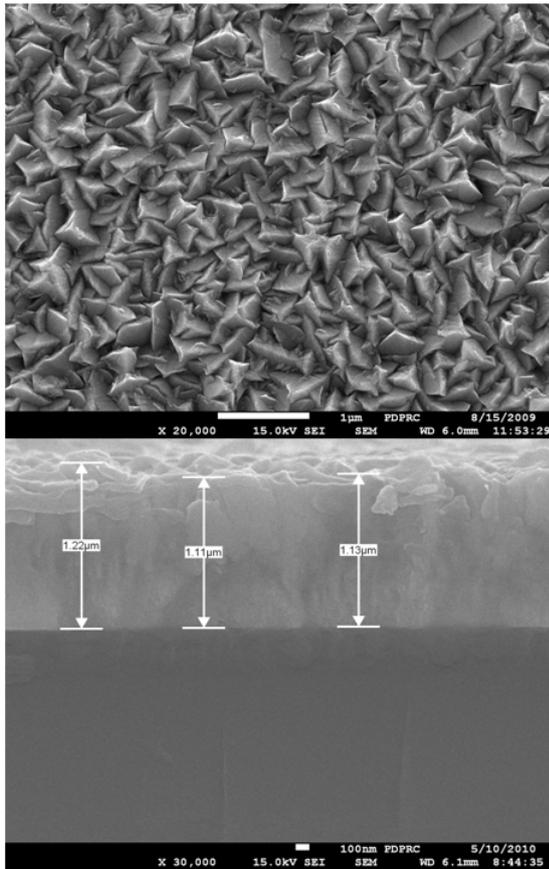
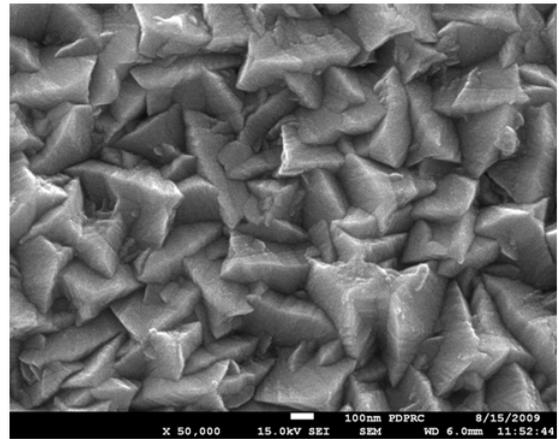


Figure 3. Surface SEM image of BZO thin film grown on glass substrate (thickness $\sim 1.1 \mu\text{m}$) and cross-sectional SEM image.

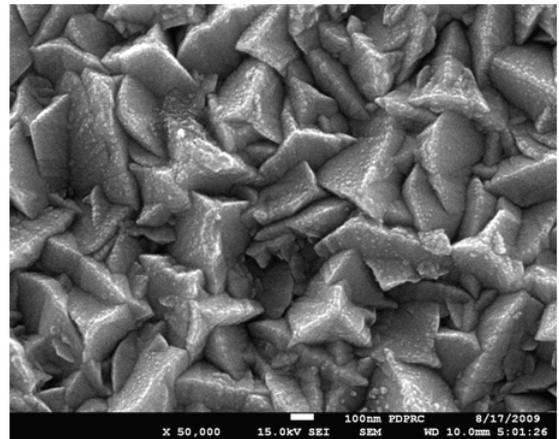
Fig. 4는 수소 플라즈마 전처리 공정을 거친 BZO 박막과 수소 플라즈마 전처리 공정 후 산소 플라즈마 재처리하였을 때, BZO 박막 표면에 산소 플라즈마가 미치는 영향을 촬영한 결과를 나타내었다. Fig. 4의 (a)와 (b)에서 볼 수 있듯이 BZO 박막 표면의 피라미드 구조 자체는 산소 플라즈마의 영향을 크게 받지 않는 것으로 확인된다.

하지만 피라미드 구조의 변화는 없었으나 피라미드 구조 표면에 약간의 산소 플라즈마의 영향으로 거칠기의 상태가 변화한 것을 확인할 수 있다. 이러한 결과는 BZO 박막의 광학적 특성이 변화할 수 있는 요소이므로, 적분구를 이용하여 투과율과 산란도를 측정하였다.

Fig. 5는 수소플라즈마 전처리 공정을 거친 BZO 박막과 수소 플라즈마 전처리 후 산소 플라즈마 재처리한 BZO 박막의 광학적 특성을 측정한 결과이다. BZO 박막의 가중치 투과율(weighted transmittance)은 수소 플라즈마 전처리나 산소 플라즈마 재처리 공정 모두 86%로 같았고, 가중치 산



(a) Only H_2 plasma post-treatment on the BZO thin film.



(b) O_2 plasma treatment on the H_2 post-treated BZO thin film.

Figure 4. Surface SEM image of BZO thin films treated at non- O_2 plasma or O_2 plasma treatment.

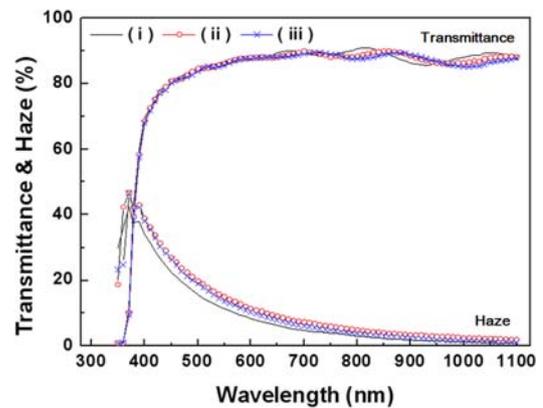


Figure 5. Transmittance and haze of BZO thin film treated at non- O_2 plasma or O_2 plasma treatment (i) H_2 plasma post-treatment, (ii) RF power 150 W and (iii) RF power 250 W with O_2 plasma treatment on the H_2 post-treated BZO thin film.

란도(weighted haze)는 수소 플라즈마 전처리 박막이 12%, 수소 플라즈마 전처리 후 산소 플라즈마 재처리 공정을 진행한 박막은 15.3%로 약간 증가하였다. 앞의 BZO 박막의 표면 SEM 촬영사진(Fig. 4)을 보면 산소 플라즈마에 의하여 BZO 박막의 거칠기가 약간 변화하였음을 볼 수 있는데, 이것을 광학적 특성 결과로 비추어보았을 때 산란도의 미소한 증가는 산소 플라즈마의 영향으로 생긴 BZO 박막의 거칠기 변화에서 발생된 것으로 보인다. 태양전지용 TCO로 사용되었을 때, 광학적 특성인 투과도와 산란도가 중요한 요소이나, 본 실험 결과에서처럼 미소한 산란도의 증가는 태양전지의 효율에 큰 영향을 미치지 않을 것으로 생각된다.

Table 2와 Fig. 6은 BZO 박막의 면저항과 일함수의 결과값이다. Table 2에서 보면 수소 플라즈마 전처리한 BZO 박막은 10~11 Ω/□ 정도의 값인 반면, 수소 플라즈마 전처리 후 산소 플라즈마 재처리한 BZO 박막의 면저항은 12~14 Ω/□로 증가한다. 이 결과는 산소플라즈마 처리 후 BZO 박막 내에 있는 자유 운반자 밀도의 감소로 인한 것으로 보인다 [14].

Fig. 6은 BZO 박막의 일함수를 Kelvin probe system으로 측정된 결과이다. 수소 플라즈마 전처리된 BZO 박막은 산

Table 2. Sheet-resistance of BZO thin film treated at non-O₂ plasma or O₂ plasma.

Sheet-resistance (Ω/□)			
H ₂ post-treatment		10.2	
O ₂ plasma treatment	Pressure	100 mTorr	200 mTorr
	RF power		
	150 W	12.2	13.4
250 W	12.8	14.0	

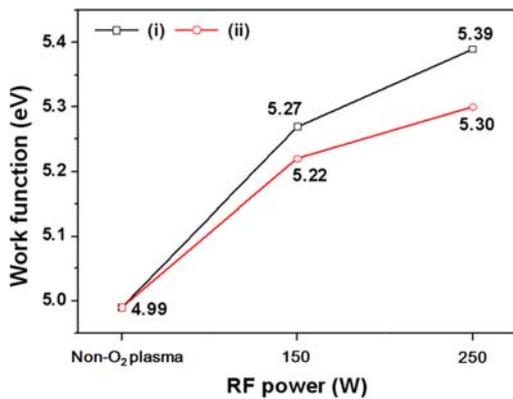


Figure 6. Work function of BZO thin film treated at non-O₂ plasma or O₂ plasma treatment by work pressure (i) 100 mTorr and (ii) 200 mTorr.

소 플라즈마 재처리 시, 일함수가 증가하는 경향을 보였다. 이는 BZO 박막의 페르미 준위의 이동을 생각할 수 있다. 앞의 Table 2의 면저항 결과에서 볼 수 있듯이 면저항의 증가는 자유 운반자의 감소와 관계있는데 이것은 페르미 준위를 낮추게 하는 결과를 가져 온다. BZO 박막의 일함수 증가의 원인으로 또 한 가지 생각해 볼 수 있는 것은 피라미드 구조로 성장된 BZO 박막이 산소 플라즈마 재처리를 통하여 피라미드 구조 표면이 약간의 뭉그러짐 현상이 발생하여, 산소 플라즈마의 영향을 받지 않은 뾰족한 피라미드 표면보다 산소 플라즈마의 영향으로 뭉그러진 피라미드 박막에서 전자가 탈출하기 어려워 일함수가 증가한 것으로 생각되어진다.

IV. 결 론

본 실험에서는 MOCVD 장비를 사용하여 증착하고 수소 플라즈마 처리공정을 진행한 BZO 박막에 산소 플라즈마 재처리를 진행하여 BZO 박막의 특성 변화를 분석하였다. 그 결과 BZO 박막 성장의 피크는 (100), (101), (110)을 확인하였고, 산소 플라즈마 재처리 공정을 진행한 BZO 박막과 수소 플라즈마만을 진행한 BZO 박막의 300~1100 nm에서 가중치 투과율은 86%로 변화하지 않았으며, 가중치 산란도는 15%로 측정되었다. 또한 산소 플라즈마 재처리한 BZO 박막은 일함수와 표면 저항이 증가하였는데, 이는 자유 운반자 밀도의 감소로 인한 페르미 준위의 이동과 산소 플라즈마 재처리가 BZO 박막의 피라미드 구조에 영향을 주어 산소 플라즈마 재처리된 BZO 박막에서 전자의 탈출이 더욱 어려워져 일함수의 증가의 원인이 있다고 생각된다. 이러한 일함수 증가 결과는 태양전지용 TCO로 사용되었을 때, BZO 박막과 p형과의 접합 계면에서 발생하는 문제를 해결할 수 있을 것으로 예상된다. BZO 박막의 일함수 증가는 p형과의 접합시, p형의 낮은 일함수에서 BZO의 증가된 높은 일함수 쪽으로 전자가 이동하여 전면전계효과(Front surface field)가 발생하여 BZO 박막과 p형과의 접합 문제에 효과적인 방법이 될 것이라 생각된다.

감사의 글

본 연구는 한국 지식경제부 신재생에너지 기술개발 사업과

2009년도 광운대학교 교내 학술연구비 지원에 의해 수행됨.

참고문헌

- [1] H. Iida, N. Shiba, T. Mishuku, H. Karasawa, A. Ito, M. Yamanaka, and Y. Hayashi, *IEEE Electron Device Letter*, EDL-4, **157**, (1983).
- [2] M. Mizuhashi, Y. Gotoh, and K. Adachi, *Jan. J. Appl. Phys.* **27**, 2053 (1988).
- [3] K. Sato, Y. Matsui, K. Adachi, Y. Gotoh, Y. Hayashi, and H. Nishimura, *proceedings of the 23th IEEE PV Specialists Conference*, **855**, (1993).
- [4] T. Minami, H. Nanto, and S. Takata, *Jan. J. Appl. Phys.* **23**, L280 (1984).
- [5] R. G. Gordon, *MRS Bull.* **25**, 52-57 (2000).
- [6] A. Banerjee and G. Guha, *J. Appl. Phys.* **69**, 1030 (1991).
- [7] D. Pier and K. Mitchell, *Proceedings of the 9th PVSEC*, p. 488 (1989).
- [8] W. W. Wenas, A. Yamada, K. Takahashi, M. Yoshino, and M. Konagai, *J. Appl. Phys.* **70**, (1991).
- [9] S. Bose and A. K. Barua, *Appl. Phys.* **32**, 213-218 (1999).
- [10] X. Chen, W. Guan, G. Fang, and X. Z. Zhao, *Appl. Surf. Sci.* **252**, 1561 (2005).
- [11] Y. R. Park, D. Jung, and Y. S. Kim, *Jan. J. Appl. Phys.* **47**, 516 (2008).
- [12] T. Miyata, Y. Honma, and T. Minami, *J. Vac. Sci. Technol. A* **25**, (2007).
- [13] S. J. Baik, J. H. Jang, C. H. Lee, W. Y. Cho, and K. S. Lim, *Appl. Phys. Lett.* **70**, 26 (1997).
- [14] 김근영, 오준석, 최은하, 조광섭, 강승연, 조재원, *한국진공학회지* **11**, 171 (2002).

Influence of O₂-Plasma Treatment on the Thin Films of H₂ Post-Treated BZO (ZnO:B)

H. J. Yoo^a, C. G. Son^a, J. H. Yoo^b, C. K. Park^b, J. S. Kim^b, S. G. Park^b,
H. D. Kang^b, E. H. Choi^a, G. S. Cho^a, and G. C. Kwon^{a*}

^a*Department of Electrophysics, Kwangwoon University, Seoul, 139-701*

^b*Thin Film Solar Cell Team, Jusung Engineering Co. Ltd., Gwangju, 464-892*

(Received March 8, 2010, Revised May 20, 2010, Accepted June 14, 2010)

The influence of O₂-plasma treatment on H₂ post-treated BZO (ZnO:B) thin film using MOCVD (Metal-Organic Chemical Vapor Deposition) are investigated. An O₂-plasma treatment of the H₂ post-treated BZO thin films resulted in XRD peak of (100), (101) and (110). Also, electrical properties resulted in an increase in sheet resistance and work function. The weighted optical transmittance and haze at 300~1,100 nm of BZO thin films with O₂-plasma treatment on the H₂ post-treatment show approximately 86% and 15%, respectively.

Keywords : Boron-zinc-oxide, Transparent conductive oxide (TCO), O₂-plasma treatment, Work function, Transmittance, Haze

* [E-mail] gckwon@kw.ac.kr