

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2012-0021849 (43) 공개일자 2012년03월09일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) C23C 14/22 (2006.01) C23C 14/08 (2006.01) C23C 14/34 (2006.01) (21) 출원번호 10-2010-0080345 (22) 출원일자 2010년08월19일 심사청구일자 없음		(71) 출원인 울산대학교 산학협력단 울산 남구 무거2동 산29 (72) 발명자 김대일 서울특별시 송파구 잠실로 62, 304동 602호 (잠실동, 트리지움) (74) 대리인 특허법인 충정

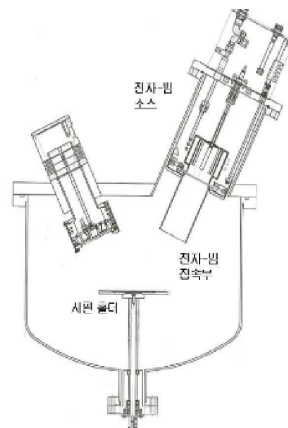
전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 전자-빔을 이용한 알루미늄이 첨가된 산화아연 박막의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 전자-빔을 이용한 알루미늄이 첨가된 산화아연 박막의 제조방법에 관한 것이다. 본 발명에 따르면 AZO 박막을 증착할 때 전자-빔을 조사함에 따라 AZO 박막의 표면을 개질하여 저온에서도 효율적으로 결정화를 유도시킬 수 있어, 결정성 및 표면 형상이 우수하고, 전기전도성과 같은 전기적 특성 및 광학적 특성이 크게 향상된 AZO 박막을 제조할 수 있는 효과가 있다. 또한, 태양전지 제조 시 AZO 박막을 투명전극으로 이용하고, 전자-빔 표면 조사를 통한 표면 개질 공정을 적용하는 경우 별도의 습식 식각공정 없이도 전자-빔만을 이용해 표면 거칠기를 조절할 수 있으며, 이로 인해 에너지 변환효율이 높은 비정질 실리콘 태양전지를 제조할 수 있는 효과가 있다.

대표도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2009-0073741

부처명 교육과학기술부

연구사업명 기초연구사업-일반연구자지원사업

연구과제명 전자 빔 보조 스퍼터를 이용한 AZO 증착 및 비정질 si 태양전지 효율개선

주관기관 울산대학교산학협력단

연구기간 2009.05.01 ~ 2010.04.30

특허청구의 범위

청구항 1

ZnO:Al을 타겟으로 이용하여 증착을 진행하는 동시에 전자-빔을 조사하여 AZO 박막을 기판 상에 증착하는 단계를 포함하는 전자-빔을 이용한 알루미늄이 첨가된 산화아연 박막의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 ZnO:Al 타겟은 알루미늄이 1 ~ 10 중량%, ZnO가 90 ~ 99 중량%로 함유되어 있는 것을 특징으로 하는 전자-빔을 이용한 알루미늄이 첨가된 산화아연 박막의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 AZO 박막을 기판 상에 증착하는 단계는 RF 마그네트론 스퍼터링법, DC 마그네트론 스퍼터링법, 펄스 레이저 증착법(Pulsed Laser Depositon; PLD) 및 이온-플레이팅 증착법 중 선택된 어느 하나의 방법을 수행하여 AZO 박막을 증착하는 것을 특징으로 하는 전자-빔을 이용한 알루미늄이 첨가된 산화아연 박막의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 타겟에 인가하는 RF 파워는 $3 \sim 5 \text{ W/cm}^2$ 인 것을 특징으로 하는 전자-빔을 이용한 알루미늄이 첨가된 산화아연 박막의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 AZO의 증착율은 $9 \sim 11 \text{ nm/min}$ 인 것을 특징으로 하는 전자-빔을 이용한 알루미늄이 첨가된 산화아연 박막의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 전자-빔은 300 ~ 450W, 450 ~ 900eV인 조건에서 가속되는 것을 특징으로 하는 전자-빔을 이용한 알루미늄이 첨가된 산화아연 박막의 제조방법.

청구항 7

(a) ZnO:Al을 타겟으로 이용하여 증착을 진행하는 동시에 전자-빔을 조사하여 제1 AZO 박막을 기판 상에 증착하는 단계;

(b) 상기 제1 AZO 박막 상에 P-I-N층을 순서대로 증착하여 비정질 실리콘층(a-Si:H)을 형성하는 단계;

(c) 상기 비정질 실리콘층(a-Si:H) 상에 제2 AZO 박막을 증착하는 단계; 및

(d) 상기 제2 AZO 박막 상에 은(Ag) 전극을 증착하는 단계

를 포함하는 비정질 실리콘 박막 태양전지의 제조방법.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 제1 AZO 박막의 두께는 70 ~ 150nm로 형성되는 것을 특징으로 하는 비정질 실리콘 박막 태양전지의 제조방

법.

청구항 9

제7항에 있어서,

상기 (a)단계 및 (c)단계에서 AZO 박막의 증착은 RF 마그네트론 스퍼터링법, DC 마그네트론 스퍼터링법, 펄스 레이저 증착법(Pulsed Laser Depositon; PLD) 및 이온-플레이팅 증착법 중 선택된 어느 하나의 방법으로 수행하는 것을 특징으로 하는 비정질 실리콘 박막 태양전지의 제조방법.

청구항 10

제7항에 있어서,

상기 (a)단계에서 타겟에 인가하는 RF 파워는 $3 \sim 5 \text{ W/cm}^2$ 인 것을 특징으로 하는 비정질 실리콘 박막 태양전지의 제조방법.

청구항 11

제7항에 있어서,

상기 (a)단계에서 전자-빔은 300 ~ 450W, 450 ~ 900eV인 조건에서 가속되는 것을 특징으로 하는 비정질 실리콘 박막 태양전지의 제조방법.

청구항 12

제7항에 있어서,

상기 P-I-N층은 RF 10 ~ 16 MHz의 주파수에서 PECVD법을 사용하여 증착되는 것을 특징으로 하는 비정질 실리콘 박막 태양전지의 제조방법.

청구항 13

제7항에 있어서,

상기 P층은 15 ~ 25nm, 상기 I층은 150 ~ 250nm, 상기 N층은 25 ~ 35nm의 두께로 증착되는 것을 특징으로 하는 비정질 실리콘 박막 태양전지의 제조방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 투광 및 전기전도도 특성을 향상시키고, 태양전지에 적용 시 에너지 변환효율을 향상시킬 수 있는 전자-빔을 이용한 알루미늄이 첨가된 산화아연 박막(AZO)의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 투명 전도성 산화물 박막(Transparent Conductive Oxide; TCO)은 평판 디스플레이 소자나 박막 태양전지와 같은 광소자의 투명 전극으로 응용될 뿐만 아니라 투명한 전자파 차폐막으로도 응용될 수 있다. 이러한 응용을 위해서 투명 전도성 산화물 박막은 낮은 비저항값($10^{-3} \sim 10^{-4} \Omega\text{-cm}$)과 가시광선 영역에서의 높은 광 투과율(85% 이상)을 가져야 한다.

[0003] 지금까지 투명 전극 재료로 미량의 주석(Sn)이 인듐산화물(In_2O_3)에 포함된 인듐 주석 산화물(Indium Tin Oxide; 이하, 'ITO' 라고 함) 박막을 주로 사용하여 왔으며, ITO 박막은 우수한 전기적 비저항 및 높은 투과도로 인해 이를 대체할 물질이 없을 정도로 독보적인 위치를 점유하여 왔다. 그러나, 이러한 ITO 투명 전도성 박막은 원료 물질인 인듐이 매우 고가여서 제조 단가가 높을 뿐만 아니라 그 매장량도 한정되어 있다는 점, 수소 플라스마에 노출되는 경우 열화에 의해 안정성이 떨어진다는 점이 문제점으로 지적되어 오고 있는 실정이다. 이에 따라, ITO를 대체할 수 있는 새로운 투명 전극을 개발하기 위한 연구가 진행 중에 있다.

- [0004] 한편, ZnO계 박막은 적외선 및 가시광선 영역에서의 투과성 및 전기 전도성과 플라즈마에 대한 내구성이 우수하며, 낮은 온도에서 공정이 가능하고 원료 가격이 저렴하여 ITO 투명 전도성 박막을 대체할 수 있는 물질로서 각광을 받아 왔다.
- [0005] 그러나, 투명 전도성 박막으로서 ZnO계 박막은 불순물이 첨가되지 않은 ZnO계 박막의 경우 대기 중에 장시간 노출되는 경우 산소의 영향으로 Zn과 O의 정량비가 변함에 따라 전기적 성질의 변화가 발생하고, 고온 분위기에서 안정하지 못한 단점이 있다. 따라서, 이의 문제점을 보완하기 위해 Al 또는 Ga를 도핑함으로써 투명 전도성 박막으로서의 필수 요건인 전기전도도 및 투과도를 향상시키려는 노력이 수행되었다.
- [0006] 최근에는 ZnO에 소량의 알루미늄이 도핑된 산화아연(Al doped ZnO; 이하, 'AZO' 라고 함) 박막이 가시광 영역에서의 높은 투광성(Optical transmittance), 비교적 낮은 전기비저항(Electrical resistivity), 수소 플라즈마에 강한 화학적 안정성(Chemical stability)을 갖는 것이 밝혀져 다양한 응용 연구가 이뤄지고 있다. 그러나, AZO 박막은 플라즈마 안정성과 산소에 의한 전기적 물성 저하 문제가 있으며, 시간의 경과에 따라 물성이 변화되고 에칭 특성이 안 좋은 문제점이 있다.
- [0007] 일반적으로 AZO와 같은 투명전극소재의 가시광 투과도와 전기저항은 증착장비와 기판온도 등과 같은 제막 조건에 따라서 달라진다. AZO를 기본으로 하는 투명전극의 제조 방법으로는 화학기상증착법(Chemical vapor deposition), DC와 RF 스퍼터링, ARE(Activated Reactive Evaporation)법 등이 이용되고 있으나, RF 스퍼터링 기술
- [0008] 이 우수한 전기전도도를 구현할 수 있는 최적의 증착법으로 알려져 있으나, 그 최적의 제조 조건에 대한 체계적인 보고가 없는 실정이다.
- [0009] 한편, 실리콘 박막 태양전지의 효율에 영향을 미치는 AZO 박막의 유효인자는 적외선과 가시광선 영역에서의 광 투과도, 전기비저항, P-I-N구조에서 P층과의 낮은 접촉저항, 활성층 (Active layer)에서의 광흡수도, 입사광의 재반사를 방지할 수 있는 표면형상 및 거칠기 등이 있다. 특히, 표면형상의 경우에는 산성용액(HCl)을 이용하여 표면을 습식 식각하는 기술이 널리 알려진 표면처리기술로서 투명전극 표면의 습식 식각 기술은 태양전지의 효율을 증가시킬 수 있는 중요한 기술로 알려져 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0010] 이에 본 발명자들은 AZO 박막을 증착할 때 전자-빔 조사(Radiation)와 RF 스퍼터링을 이용한 박막증착을 동시에 진행하여 표면을 개질함으로써 투광 및 전기전도 특성을 향상시킬 수 있음을 규명하였으며, 이러한 표면 개질된 AZO 박막을 투명전극으로 이용하면 별도의 산성용액을 이용한 표면 습식식각 공정 없이도 에너지 변환 효율이 높은 비정질 실리콘 태양전지를 제조할 수 있음을 확인함으로써 본 발명을 완성하였다.
- [0011] 따라서, 본 발명의 목적은 우수한 투광도 및 전기전도도 특성을 나타내는 전자-빔을 이용한 알루미늄이 첨가된 산화아연 박막의 제조방법을 제공하는데 있다.
- [0012] 또한, 본 발명의 또 다른 목적은 상기 방법으로 제조된 알루미늄이 첨가된 산화아연 박막을 이용한 비정질 실리콘 박막 태양전지의 제조방법을 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

- [0013] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 ZnO:Al을 타겟으로 이용하여 증착을 진행하는 동시에 전자-빔을 조사하여 AZO 박막을 기판 상에 증착하는 단계를 포함하는 전자-빔을 이용한 알루미늄이 첨가된 산화아연 박막의 제조방법을 제공한다.
- [0014] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 ZnO:Al 타겟은 알루미늄이 1 ~ 10 중량%, ZnO가 90 ~ 99 중량%로 함유될 수 있다.
- [0015] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 AZO 박막을 기판 상에 증착하는 단계는 RF 마그네트론 스퍼터링법, DC 마그네트론 스퍼터링법, 펄스 레이저 증착법(Pulsed Laser Depositon; PLD) 및 이온-플레이팅 증착법 중 선택된 어

는 하나의 방법을 수행하여 증착할 수 있다.

- [0016] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 타겟에 인가하는 RF 파워는 $3 \sim 5 \text{ W/cm}^2$ 일 수 있다.
- [0017] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 AZO의 증착율은 $9 \sim 11 \text{ nm/min}$ 일 수 있다.
- [0018] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 전자-빔은 $300 \sim 450\text{W}$, $450 \sim 900\text{eV}$ 인 조건에서 가속될 수 있다.
- [0019] 또한, 본 발명은 (a) ZnO:Al을 타겟으로 이용하여 증착을 진행하는 동시에 전자-빔을 조사하여 제1 AZO 박막을 기판 상에 증착하는 단계; (b) 상기 제1 AZO 박막 상에 P-I-N층을 순서대로 증착하여 비정질 실리콘층(a-Si:H)을 형성하는 단계; (c) 상기 비정질 실리콘층(a-Si:H) 상에 제2 AZO 박막을 증착하는 단계; 및 (d) 상기 제2 AZO 박막 상에 은(Ag) 전극을 증착하는 단계를 포함하는 비정질 실리콘 박막 태양전지의 제조방법을 제공한다.
- [0020] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 제1 AZO 박막의 두께는 $70 \sim 150\text{nm}$ 로 형성될 수 있다.
- [0021] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 (a)단계 및 (c)단계에서 AZO 박막의 증착은 RF 마그네트론 스퍼터링법, DC 마그네트론 스퍼터링법, 펄스 레이저 증착법(Pulsed Laser Depositon; PLD) 및 이온-플레이팅 증착법 중 선택된 어느 하나의 방법으로 수행하여 증착될 수 있다.
- [0022] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 (a)단계에서 타겟에 인가하는 RF 파워는 $3 \sim 5 \text{ W/cm}^2$ 일 수 있다.
- [0023] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 (a)단계에서 전자-빔은 $300 \sim 450\text{W}$, $450 \sim 900\text{eV}$ 인 조건에서 가속될 수 있다.
- [0024] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 P-I-N층은 RF $10 \sim 16 \text{ MHz}$ 의 주파수에서 PECVD법을 사용하여 증착될 수 있다.
- [0025] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 P층은 $15 \sim 25\text{nm}$, 상기 I층은 $150 \sim 250\text{nm}$, 상기 N층은 $25 \sim 35\text{nm}$ 의 두께로 증착될 수 있다.

발명의 효과

- [0026] 본 발명에 따르면 AZO 박막을 증착할 때 전자-빔을 조사함에 따라 AZO 박막의 표면을 개질하여 저온에서도 효율적으로 결정화를 유도시킬 수 있어, 결정성 및 표면 형상이 우수하고, 전기전도성과 같은 전기적 특성 및 광학적 특성이 크게 향상된 AZO 박막을 제조할 수 있는 효과가 있다. 또한, 태양전지 제조 시 AZO 박막을 투명전극으로 이용하고, 전자-빔 표면 조사를 통한 표면 개질 공정을 적용하는 경우 별도의 습식 식각공정 없이도 전자-빔만을 이용해 표면 거칠기를 조절할 수 있으며, 이로 인해 에너지 변환효율이 높은 비정질 실리콘 태양전지를 제조할 수 있는 효과가 있다. 따라서, 디스플레이, 태양전지 분야에서 투명전극으로 사용되고 있는 종래의 ITO를 대체할 수 있을 것으로 기대된다.

도면의 간단한 설명

- [0027] 도 1은 본 발명의 일실시예에서 사용한 RF 마그네트론 스퍼터와 전자-빔 조사 장치의 모식도이다.
- 도 2는 본 발명의 일실시예에 따른 AZO 박막의 증착공정 순서도이다.
- 도 3은 본 발명의 일실시예에 따른 전자-빔 조사 조건에 따른 기판의 온도 변화를 나타낸 것이다.
- 도 4는 본 발명의 일실시예에 따른 비정질 실리콘 박막 태양전지의 제조공정 순서도이다.
- 도 5는 본 발명의 일실시예에 따라 제조된 비정질 실리콘 태양전지 셀을 나타낸 것이다.
- 도 6은 본 발명의 일실시예에 따른 전자-빔 조사 조건에 따른 AZO 박막의 온도변화를 나타낸 것이다.
- 도 7은 본 발명의 일실시예에 따른 전자-빔 조사 조건에 따른 AZO 박막의 XRD 회절분석 결과를 나타낸 것이다.
- 도 8은 본 발명의 일실시예에 따른 전자-빔 조사 조건에 따른 AZO 박막의 표면형상 및 거칠기 분석 결과를 나타

낸 것이다.

도 9는 본 발명의 일실시예에 따른 전자-빔 조사 조건에 따른 AZO 박막의 가시광 투과도 변화를 나타낸 것이다.

도 10은 본 발명의 일실시예에 따른 전자-빔 조사 조건에 따른 AZO 박막의 접촉각 변화를 나타낸 것이다.

도 11은 본 발명의 일실시예에 따른 전자-빔 조사 조건에 따른 AZO 박막의 일함수 변화를 나타낸 것이다.

도 12는 본 발명의 일실시예에 따라 제조된 비정질 실리콘 태양전지의 에너지 변환효율을 알아보기 위해 전류-전압(I-V) 특성을 측정한 결과를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0028] 본 발명에서는 전자-빔을 이용하여 표면을 개질시킴으로써 AZO 박막의 물성을 개선할 수 있음을 최초로 규명하였으며, 또한, 전자-빔을 이용하여 표면이 개질된 AZO 박막을 태양전지의 투명전극으로 적용하여 에너지 변환효율을 향상시킬 수 있음을 규명하였다. 따라서 본 발명은 전자-빔을 이용한 알루미늄이 첨가된 산화아연(AZO) 박막의 제조방법 및 비정질 실리콘 태양전지의 제조방법을 제공함에 그 특징이 있다.
- [0029] 실리콘(Si)은 간접 천이형 밴드갭(Indirect transition band gap)을 갖는 반도체로서 광 흡수계수(Optical absorption coefficient)가 GaAs와 같은 직접 천이형 밴드갭(Direct transition band gap)을 갖는 다른 태양전지용 물질에 비해 낮기 때문에 입사광의 95% 이상을 흡수하기 위해서는 최소 50 μ m 이상의 두께가 요구된다. 따라서 두께 3 μ m 내외로 제조되는 박막형 실리콘 태양전지의 경우에는 태양광의 투과 손실을 줄이는 광 포획(light trapping) 기술이 태양전지의 특성을 결정하는 중요한 요소가 된다. Si 박막 태양전지에서 광-포획효과는 전면 투명전도막과 후면반사막을 요철화하여 입사광의 반사를 최소화 할 수 있고, 또한 표면에서 빛의 회절 현상을 일으킴으로써 광흡수층에서 빛의 이동 경로를 증가시킬 수 있다.
- [0030] 본 발명에서 “비정질 실리콘(Amorphous silicon ; a-Si:H) 박막 태양전지”는 유리 기판에 P-I-N 구조로서 태양광이 유리 기판을 통해 광흡수층으로 입사하여 전자-정공 쌍(Electron-hole pairs)을 생성하게 된다. 광흡수층 아래, 위의 P형 및 N형 Si 박막은 고농도로 불순물이 첨가되어있어 불순물이 첨가되지 않은 광흡수층을 공핍화(Depletion)하고 광흡수층에 전기장(Electric field)을 형성하게 된다. P형 Si 박막을 통해 태양광이 광흡수층으로 투과되므로 P층은 높은 광학적 밴드갭이 요구되며, 투명전극 광흡수층과의 계면특성이 매우 중요하다. Si 박막 내부에서 P층의 재료는 p-type a-Si:H를 들 수 있다. N층의 경우에는 단일접합 a-Si:H 박막 태양전지에서는 높은 전기전도성이 요구된다. 비정질 실리콘 태양전지는 광흡수층 두께가 약 500 nm 이하로 얇고 광학적 밴드갭이 약 1.7 eV로 크기 때문에 단락전류밀도가 결정화된 실리콘(c-Si) 태양전지에 비해 낮은 경향을 보이고, 또한 개방전압(Open circuit voltage; Voc)이 높은 것이 특징이다. 후면전극으로는 일반적으로 은 전극(Ag)을 많이 사용하고 있다.
- [0031] 한편, 실리콘 태양전지의 성능에 결정적인 영향을 미치는 투명전극(TCO)은 태양전지의 전면전극으로 사용된다. 최근 AZO는 ITO 보다 높은 가시광 투과도와 수소 플라즈마 노출에 대한 높은 화학적 안정성, 원천소재의 원가측면에서 a-Si와 μ c-Si:H 태양전지를 위한 투명전극으로서 주목을 받고 있다. 일반적인 열처리 공정을 통해 제작된 AZO 박막은 비교적 높은 가시광 투과도(>80%)와 낮은 비저항(Resistivity, $>5 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$)을 나타내고, 특히 태양전지용으로 제작될 경우는 광 산란특성을 변화시키기 위하여 묽은 산성(HCl) 용액으로 습식식각을 실시하여 거친 표면형상을 가지게 된다. 산성 용액을 이용한 급식 식각 기술은 널리 알려진 표면처리기술로 투명전극의 표면을 식각하여 표면을 거칠게 함으로써 태양전지의 효율을 증가시킬 수 있다.
- [0032] 이에 따라, 본 발명자들은 투명전극으로 사용되는 AZO 박막의 물성을 증가시켜 태양전지의 효율을 증가시키기 위하여 종래에 사용되던 산성 용액을 이용한 습식식각을 실시하지 않고 표면을 처리하는 방법을 연구하던 중, AZO 박막의 증착공정 중 전자-빔을 이용하여 AZO 박막의 표면을 개질시킴으로써 AZO 박막의 물성을 개선시켜 광학적, 전기적 및 구조적 특성을 향상시킬 수 있음에 착안하여 본 발명을 완성하였다.
- [0033] 이하, 본 발명에 따른 전자-빔을 이용한 알루미늄이 첨가된 산화아연(AZO) 박막의 제조방법을 구체적으로 살펴보면 다음과 같다.
- [0034] 본 발명에 따른 전자-빔을 이용한 AZO 박막의 제조방법은 ZnO:Al을 타겟으로 이용하여 증착을 진행하는 동시에 전자-빔을 조사하여 AZO 박막을 기판 상에 증착하는 단계를 포함한다.
- [0035] 본 발명에서 AZO 박막을 증착하는 방법으로는 RF 마그네트론 스퍼터링법, DC 마그네트론 스퍼터링법, 펄스 레이저 증착법(Pulsed Laser Depositon; PLD), 이온-플레이팅 증착법 중 어느 하나의 방법을 사용하여 증착할 수 있

으며, 이외에도 졸-겔(Sol-Gel) 공정, 스프레이 증착법 등을 사용할 수도 있다.

- [0036] 본 발명에서는 AZO 박막을 증착함과 동시에 박막의 표면에 전자-빔을 조사하는 것에 특징이 있다.
- [0037] 박막의 표면에 전자-빔을 조사하게 되면 AZO 박막의 표면을 개질할 수 있는데, 즉 이러한 전자-빔 조사로 인하여 AZO 박막의 표면을 전자-빔의 운동에너지 전달에 의하여 저온에서도 효율적으로 결정화시킬 수 있어 AZO 박막의 전기적, 광학적 및 구조적 물성을 크게 개선시킬 수 있다.
- [0038] 본 발명에서는 설명 상 편의를 위해 RF 마그네트론 스퍼터링법을 사용하여 AZO 박막을 증착하는 경우를 일례로 들어 설명하였으나, 이에 한정되는 것은 아니며, 전자-빔 조사를 통해 AZO 박막의 표면을 개질하는 공정은 상기 다양한 물리적, 화학적 증착법으로 AZO 박막을 증착하는 공정에 응용될 수 있음은 명백하다.
- [0039] 도 1은 본 발명의 일실시예에서 사용한 RF 마그네트론 스퍼터와 전자-빔 조사 장치를 나타낸 것이다. 종래의 RF 마그네트론 스퍼터 장치에 전자-빔 조사 장치를 더 장착하여 설계하였으며, 스퍼터링이 실시되는 스퍼터링 챔버 내부에는 스퍼터된 물질이 증착되는 기판이 시편 홀더에 배치되며, 타겟에는 RF 파워가 인가되면서 타겟이 기판에 대하여 소정의 각도로 경사지게 설치된다.
- [0040] 본 발명의 일실시예에서 스퍼터링을 위한 ZnO:Al 타겟으로는 알루미늄이 1 ~ 10 중량%, ZnO가 90 ~ 99 중량%로 함유되어 있는 것을 사용하는 것이 바람직하며, 이러한 타겟을 경사지도록 기울여 기판 중앙을 향하도록 배치한다.
- [0041] AZO 박막을 증착하기 위해서 먼저, 챔버 내의 초기 진공도는 진공펌프를 사용하여 1×10^{-7} Torr 이하로 충분히 낮춰준다. 다음으로 고순도의 아르곤(Ar) 가스를 주입하고 RF 파워를 타겟에 인가하여 AZO 박막을 증착한다. 공정온도는 기판에 열충격을 주지 않는 온도범위에서 수행하는 것이 좋으며, 증착 시 분위기 기체로는 아르곤(Ar) 기체를 사용할 수 있다. 증착 조건은 Ar 유량(flow rate) 10 ~ 20 sccm, RF 파워 3 ~ 5 W/cm², AZO 증착율 9 ~ 11 nm/min으로 유지할 수 있으며, 전자-빔은 300 ~ 450W, 450 ~ 900eV인 조건에서 가속시키는 것이 바람직하다.
- [0042] 또한, 전자-빔은 기판에 고전압을 펄스 DC 형태로 인가하여 Ar 유도결합 플라즈마에 의해 생성되며, 이렇게 생성된 전자-빔의 입사에너지(incident energy)를 조절할 수 있다. 전자-빔 Flux의 세기는 전자-빔 장치 내부에 인가되는 RF 파워로 조절할 수 있으며, 가속되어 증착되는 박막에 충돌하는 전자의 에너지는 최대 900eV까지 전자 가속전극에 인가되는 전위(Voltage)를 변경하여 조절할 수 있다. 예를 들어, 전자-빔의 가속 조건이 300W-450eV인 경우에는 300W의 RF 파워가 인가되어 형성된 Ar 플라즈마에서 추출된 전자를 450V(Voltage)의 전위차로 기판 표면에 가속시킨 경우를 말한다.
- [0043] 본 발명의 일실시예에 따르면, AZO 박막을 RF 마그네트론 스퍼터링으로 증착하는 과정 중에 아르곤 가스 플라즈마 내에서 추출된 전자-빔을 진공 중에서 AZO 박막 표면에 조사하고, 전자-빔 조사 조건에 따라 AZO 박막의 전기적 특성을 분석하기 위해 면저항(Rs)을 측정하였으며, 광학적 특성 및 구조적 특성을 분석하기 위해 표면거칠기, 가시광 투과도, 결정성, 접착각을 측정하였다. 그 결과, 전자-빔 에너지가 증가함에 따라 AZO 박막은 결정화되었고, 표면거칠기, 가시광투과도, 면저항 등의 물성이 개선되었으며, 이에 따라 광학적, 전기적 및 구조적 특성이 향상되는 것을 확인할 수 있었다(실험예 1 내지 5 참조).
- [0044] 또한, 본 발명의 일실시예에 따르면, AZO 박막을 OLED와 같은 디스플레이 소자의 투명전극으로 사용하기 위하여 전자-빔 조사 조건에 따른 일함수 변화를 측정하였고, 종래의 ITO 전극보다 우수한 일함수를 확보하여 디스플레이 소자의 투명전극 대체소재로 활용할 수 있음을 확인하였다(실험예 6 참조).
- [0045] 한편, 본 발명은 상기와 같은 전자-빔 조사를 이용한 비정질 실리콘 박막 태양전지의 제조방법을 제공한다.
- [0046] 본 발명에 따른 비정질 실리콘 박막 태양전지의 제조방법은 (a) ZnO:Al을 타겟으로 이용하여 증착을 진행하는 동시에 전자-빔을 조사하여 제1 AZO 박막을 기판 상에 증착하는 단계; (b) 상기 AZO 박막 상에 P-I-N층을 순서대로 증착하여 비정질 실리콘층(a-Si:H)을 형성하는 단계; (c) 상기 비정질 실리콘층(a-Si:H) 상에 스퍼터링으로 제2 AZO 박막을 증착하는 단계; 및 (d) 상기 제2 AZO 박막 상에 은전극을 증착하는 단계를 포함한다.
- [0047] 도 4는 본 발명의 일실시예에 따른 비정질 실리콘 박막 태양전지의 제조공정 순서도와 비정질 실리콘 박막 태양전지의 구조를 나타낸다. 본 발명에 따른 비정질 실리콘 박막 태양전지는 유리 기판 상에 전면 전극으로 제1 AZO 박막, 비정질 실리콘층(a-Si:H)으로 P-I-N층, 후면전극으로 제2 AZO 박막, 반사막으로 은 전극이 순차적으로 적층된 구조로 제조된다. 본 발명에 따른 비정질 실리콘 박막 태양전지는 “유리기판/AZO/p a-SiC:H/i a-Si:H/n a-Si:H/AZO/Ag 전극”의 구조이며, 투명전극으로 표면이 전자-빔 처리된 AZO를 사용하였으며, 종래에 사

용하던 AZO 표면을 별도의 산성용액을 이용하여 습식 식각 처리하는 공정은 수행하지 않았다.

- [0048] 제조된 비정질 실리콘(a-Si:H) 박막 태양전지는 태양광이 유리 기판을 통해 광흡수층(intrinsic a-Si:H)으로 입사하여 전자-정공 쌍을 생성하게 한다. 광흡수층 상하의 P형 및 N형 실리콘 박막은 고농도로 불순물이 도핑되어 있어 불순물이 첨가되지 않은 무침가 광흡수층을 공핍시켜 광흡수층으로 투과되므로 P층은 큰 광학적 밴드갭이 요구되며, 투명 전도막(투명 전극) 및 광흡수층과의 계면특성이 매우 중요하다.
- [0049] 이러한 비정질 실리콘 박막 태양전지의 제조방법을 보다 구체적으로 살펴보면, 먼저 기판 상에 전면 전극 역할을 하는 제1 AZO 박막을 증착한다.
- [0050] 본 발명에서 제1 AZO 박막을 증착하는 방법으로는 RF 마그네트론 스퍼터링법, DC 마그네트론 스퍼터링법, 펄스 레이저 증착법(Pulsed Laser Depositon; PLD), 이온-플레이팅 증착법 중 어느 하나의 방법을 사용하여 증착할 수 있으며, 이외에도 졸-겔(Sol-Gel) 공정, 스프레이 증착법 등을 사용할 수도 있다. 이와 같이 AZO 박막을 증착함과 동시에 박막의 표면에 전자-빔을 조사하는 것을 특징으로 한다.
- [0051] 전자-빔을 조사함에 따라 AZO 박막의 표면을 개질할 수 있는데, 전자-빔의 운동에너지 전달에 의하여 저온에서도 효율적으로 결정화시킬 수 있어 AZO 박막의 전기적, 광학적 및 구조적 물성을 크게 개선시킬 수 있다. 또한, 전자-빔 표면 조사를 통한 표면 개질 공정을 적용하는 경우 별도의 습식 식각공정 없이도 전자-빔만을 이용해 표면 거칠기를 조절할 수 있으며, 이로 인해 에너지 변환효율이 높은 비정질 실리콘 태양전지를 제조할 수 있다. 제1 AZO 박막 증착 시 분위기 기체로는 아르곤(Ar) 기체를 사용할 수 있으며, 제1 AZO 박막을 증착하기 위한 스퍼터링 공정 시 타겟에 인가하는 RF 파워는 $3 \sim 5 \text{ W/cm}^2$ 이며, Ar 유량(flow rate) $10 \sim 20 \text{ sccm}$, AZO 증착율 $9 \sim 11 \text{ nm/min}$ 으로 유지할 수 있으며, 전자-빔은 $300 \sim 450\text{W}$, $450 \sim 900\text{eV}$ 인 조건에서 가속시키는 것이 바람직하다.
- [0052] 또한, 본 발명에서 전면 전극 역할을 하는 제1 AZO 박막의 두께는 $70 \sim 150\text{nm}$ 로 형성하는 것이 바람직하다.
- [0053] 다음으로, AZO 박막 상에 P-I-N층을 순서대로 증착하여 비정질 실리콘층(a-Si:H)을 형성한다. 이때, P-I-N층은 PECVD법을 사용하여 증착할 수 있으며, RF 주파수는 $10 \sim 16 \text{ MHz}$ 의 범위로 설정된다. 또한, 상기 P층은 $15 \sim 25\text{nm}$, 상기 I층은 $150 \sim 250\text{nm}$, 상기 N층은 $25 \sim 35\text{nm}$ 의 두께로 증착할 수 있다.
- [0054] 다음으로, 비정질 실리콘층(a-Si:H) 상에 제2 AZO 박막을 증착하는데, 제2 AZO 박막은 제1 AZO 박막을 증착할 때와 마찬가지로 RF 마그네트론 스퍼터링법, DC 마그네트론 스퍼터링법, 펄스 레이저 증착법(Pulsed Laser Depositon; PLD), 이온-플레이팅 증착법 중 어느 하나의 방법을 사용하여 증착할 수 있으며, 이외에도 졸-겔(Sol-Gel) 공정, 스프레이 증착법 등을 사용할 수도 있다. 여기서, 제2 AZO 박막을 증착할 때는 전자-빔 조사를 실시하지 않는 것이 바람직하다.
- [0055] 마지막으로, 제2 AZO 박막 상에 은(Ag)전극을 증착하면 비정질 실리콘 박막 태양전지가 완성된다.
- [0056] 본 발명의 일실시예에 따르면, 전자-빔 조사가 태양전지의 성능에 어떠한 영향을 미치는지 확인하기 위하여 태양전지의 투명전극인 AZO 박막을 증착할 때 스퍼터링과 동시에 전자-빔 조사를 실시하여 비정질 실리콘 박막 태양전지를 제조하고, 이렇게 제조된 태양전지의 에너지 변환효율을 측정한 결과, 습식식각(Texturing) 공정을 사용하지 않고도 전자-빔 가속조건이 $450\text{W}-900\text{eV}$ 일 때 5.3%의 에너지 변환효율을 얻을 수 있었다(실험예 7 참조).
- [0057] 따라서, 본 발명에서는 종래의 태양전지 공정에서 실시하던 투명전극 습식식각(Texturing) 공정을 사용하지 않고도 전자-빔 조사만으로 박막의 표면을 개질하여 전기전도도와 가시광 투과도를 크게 향상시킬 수 있으며, 이로 인해 에너지 변환효율을 크게 향상시킬 수 있다.
- [0058] 나아가, 본 발명에 따른 전자-빔 조사를 통한 AZO 박막의 결정화 공정을 비정질 실리콘 박막 증착공정에 활용할 경우, 전자-빔의 운동 에너지 전달에 의하여 저온에서도 효율적으로 비정질 실리콘 박막의 결정화를 유도할 수 있으므로 다양한 디스플레이 제품의 핵심기술인 저온 다결정 실리콘 결정화를 유도할 수 있는 첨단 저온 실리콘 결정화 신기술로 활용될 수 있다.
- [0059] 또한, 스퍼터 증착 장비의 큰 개조 없이 전자-빔 소스 장착만으로도 큰 효과를 볼 수 있고, AZO 뿐만 아니라 다른 투명전극 소재와 비정질 실리콘 박막의 저온결정화를 유도하는 공정에도 응용될 수 있다.
- [0060] 이하, 본 발명을 실시예 및 도면을 참조하여 상세히 설명하기로 한다. 그러나 이들 실시예는 본 발명을 보다 구

체적으로 설명하기 위한 것으로서, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0061] <실시예 1>

[0062] AZO 박막의 제조

[0063] 본 발명자들은 진공 중에서 RF 마그네트론 스퍼터링법을 사용하여 AZO 박막을 증착하는 과정 중에 Ar 가스 플라즈마 내에서 추출된 전자-빔을 동시에 기판에 조사(Radiation)한 후 표면의 변화를 관찰하고, 이 방법으로 개질된 표면의 특성이 AZO 박막의 투광 및 전기전도 특성에 미치는 영향을 살펴보고자 하였다.

[0064] AZO 박막을 제조하기 위해 도 1에 나타난 RF 마그네트론 스퍼터와 전자-빔 조사 장치를 이용하였다. 상기 장치는 2개의 타겟(Target)을 동시에 장착할 수 있도록 설계되었으며, 이 중 한 개를 사용하여 고순도 99.99%의 AZO(Al: 2 중량%, ZnO: 98 중량%) 타겟을 장착하였다. AZO 타겟은 지름이 3인치(inch)이고, 기판과의 거리는 약 5cm로 고정시켰다.

[0065] 또한, 기판으로는 유리 기판(Corning 1737)을 사용하였는데, 기판 표면의 불순물을 제거하기 위해 아세톤, 메탄올 순으로 초음파 세척(20분)을 한 후, 마지막으로 고순도(99.9%) 질소가스로 건조하여 사용하였다.

[0066] 도 1의 장치 내부 시편홀더에 유리 기판을 설치한 후, 챔버 내의 진공을 배기하였다. 진공을 배기할 때는 먼저 메카니컬 펌프(mechanical pump)를 사용하여 1×10^{-3} Torr로 낮춰준 후, 터보 분자 펌프를 사용하여 1×10^{-7} Torr 이하로 충분히 낮춰주었다.

[0067] 다음으로 고순도 아르곤(Ar) 가스를 주입하였다. 이때, 전자-빔 조사에 따른 박막의 특성을 알아보기 위하여, Ar 유량(flow rate)은 15 sccm, RF 파워는 4 W/cm^2 , AZO 증착율은 10 nm/Min로 일정하게 유지하고, 전자-빔의 가속조건(300W-900eV, 450W-450eV, 450W-900eV)만을 변화시키며 증착하였다.

[0068] 전자-빔은 상기 유리 기판에 고전압을 펄스 DC 형태로 인가하여 Ar 유도결합 플라즈마에 의해 생성되며, 이렇게 생성된 전자-빔의 입사에너지(incident energy)를 조절하였다. 전자-빔 Flux의 세기는 전자-빔 장치 내부에 인가되는 RF 파워(300W, 450W)로 조정하였고, 가속되어 증착되는 박막에 충돌하는 전자의 에너지는 최대 900eV까지 전자 가속전극에 인가되는 전위(Voltage)를 변경하여 조절하였다. 즉, 전자-빔의 조건이 300W-450eV인 경우에는 300W의 RF 파워가 인가되어 형성된 Ar 플라즈마에서 추출된 전자를 450V(Voltage)의 전위차로 기판 표면에 가속시킨 경우이다.

[0069] 한편, 도 3에 전자-빔의 가속 에너지에 따른 유리 기판의 온도변화를 나타내었다. 그 결과, Ar 플라즈마 방전을 위한 파워는 300W로 고정하고 가속전압을 100V에서 700V까지 상향조정함에 따라 전자-빔 충돌로 인해 기판의 온도가 140℃에서 240℃까지 올라가는 것을 확인할 수 있었다.

[0070] 이러한 결과를 통해, 본 발명에서와 같이 Ar 플라즈마 내에서 생성되고 높은 가속전압에 의하여 기판으로 가속된 전자는 기판에 충돌하며 높은 에너지를 박막에 전달하기 때문에 증착되는 박막의 결정화 및 표면형상 개질을 유도할 수 있음을 알 수 있었다.

[0071] <실시예 2>

[0072] 비정질 실리콘 박막 태양전지의 제조

[0073] 본 발명자들은 전자-빔 조사와 RF 스퍼터링을 동시에 실시하여 제작한 AZO 박막을 비정질 Si 태양전지에 적용함으로써, 전자-빔 조사에 따른 표면 개질이 비정질 실리콘 태양전지의 효율 개선에 미치는 영향을 살펴보고자 하였다.

[0074] 비정질 실리콘(a-Si:H) 박막 태양전지의 제조에는 다-반응실 증착 시스템 (Multi-chamber deposition system)을 사용하였으며, 다-반응실 증착 시스템은 중앙의 트랜스퍼 챔버를 중심으로 5개의 반응실(RF 스퍼터, 2 PECVD, VHFCD, HWCVD)이 원주 상에 배치되어 있다.

[0075] 먼저, 전자-빔 조사와 RF 스퍼터를 동시에 작동시켜 전면(Front) 투명전극으로 AZO 박막(두께 100 nm)을 증착한

후, 습식 식각 공정을 거치지 않고 전자-빔 충돌에 의하여 거칠어진 AZO 표면 위에 직접 PECVD(RF 13.56 MHz)를 이용하여 P-I-N층을 순서대로 증착하였다. P-I-N 실리콘(Si) 층의 증착이 완료된 후 다시 RF 스퍼터 반응실에서 단순 스퍼터링만을 이용하여 후면 투명전극으로 AZO 박막을 증착한 후, 최종 전극 Ag를 증착하였다. 후면 투명전극인 AZO 박막은 단순 스퍼터링 증착으로만 제작하였다.

상기 방법에 따라 제조된 비정질 실리콘 태양전지 셀은 크기가 $2 \times 2 \text{cm}^2$ 이고, Pad 전극은 Ag 전극이고, 구조는 Ag/a-Si:H(P-I-N 구조)/AZO/유리 로서 단층구조로 제작되었다(도 5 참조).

<실험예 1>

AZO 박막의 증착율 및 전자빔 조사에 따른 AZO 박막의 온도변화

본 발명자들은 상기 <실시예 1>에서 제조한 AZO 박막의 증착율을 하기 표 1에 나타내었다. 박막의 두께는 stylux profiler type의 측정기구인 a-step(Tencor 2000)을 사용하여 측정하였다. 측정된 두께를 증착 시간으로 나누어서 증착율을 계산하였다.

그 결과, AZO 타겟에 인가된 전력이 증가할수록 증착율이 비례하여 증가하였고, 적정 증착율인 100 nm/min 기준에 맞추어 본 실시예에서는 AZO 타겟에 인가되는 파워(Power)는 4 W/cm^2 로 일정하게 유지하였다.

표 1

타겟에 인가된 전력 조건에 따른 AZO 증착율의 변화

마이어스 타겟 파워	증착율(nm/min)
2 W/cm^2	34
3 W/cm^2	67
4 W/cm^2	105

한편, 전자-빔 에너지에 따른 AZO 박막의 온도변화를 K-type 열전대를 이용하여 측정한 결과를 도 5에 나타내었다.

그 결과, 모든 전자-빔 조건에서 20분 이후에는 온도증가가 포화되어 전자-빔 조사 시간은 30분으로 일정하게 실시하였으며, 박막의 온도는 최대 270°C 까지 상승하여 전자-빔 조사를 통한 AZO 박막의 열처리가 가능함을 알 수 있었다.

<실험예 2>

전자-빔 조사에 따른 AZO 박막의 구조적 특성

본 발명자들은 상기 <실시예 1>에서 증착된 AZO 박막의 전자-빔 조사 조건에 따른 구조적 특성 변화를 살펴보기 위하여 AZO 박막의 결정성은 XRD(X-ray diffractometer, Rigaku, D/Max-2C, Japa)로 분석하였으며, 그 결과를 도 6에 나타내었다.

XRD 분석조건은 tube 전압과 전류가 각각 30kV, 30mA이며, scan speed는 $5^\circ/\text{min}$ 로 2θ 로 회전시키면서 측정하는 $\theta/2\theta$ 방법을 이용하였다. 이때 사용한 X-ray는 Cu K α 선으로 파장은 0.154 nm이었다.

그 결과, 전자-빔 조사 조건에 따른 AZO 박막의 XRD 회절분석 결과에 의하면 전자빔을 조사하지 않은 조건에서는 AZO 박막은 비정질 상으로서 AZO 특성의 결정성이 나타나지 않았으나, 300W-900eV부터 450W-900eV 까지 본 발명에서 실험한 전체 범위에서 C축으로 (002)면으로의 우선배향 특성을 보였다. 또한, 450W-900eV 전자빔을 조사한 조건에서 증착한 경우 결정립의 크기가 감소되는 경향을 보였는데, 이러한 이유는 가장 높은 전자-빔 에너지에 해당하는 450 W-900 eV의 조건에서 강한 전자-빔의 충돌로 인하여 Grain 크기가 감소한 것으로 사료되었다.

[0089] 도 6에서 측정된 (002) 피크의 반가폭(Full width half maximum) 수치를 이용하여 계산한 Grain 크기를 하기 표 2에 나타내었다.

표 2

[0090] 전자-빔 조건에 따른 AZO 박막의 결정 크기변화

조건	Peak angle(°)	FWHM	grain 크기(nm)
RF 스퍼터 증착, AZO, 100nm	-	-	-
300W-900eV, 전자빔-스퍼터 동시 증착	34.2	0.580	14.22
450W-450eV, 전자빔-스퍼터 동시 증착	34.2	0.515	16.01
450W-900eV, 전자빔-스퍼터 동시 증착	34.2	0.562	14.57

[0091] * W : Ar 플라스마 방전 파워, eV : 전자 가속에너지

[0092] <실험예 3>

[0093] 전자-빔 조사에 따른 AZO 박막의 표면형상 변화

[0094] 본 발명자들은 상기 <실시예 1>에서 증착된 AZO 박막의 전자-빔 조사 조건에 따른 표면형상 변화를 살펴보기 위하여 원자간력현미경(AFM)으로 관찰하였으며, 그 결과를 도 7 및 하기 표 3에 나타내었다.

[0095] 그 결과, 표면거칠기는 450W-900eV의 조건에서 증착된 AZO 박막의 거칠기가 증가하는 것으로 나타났다.

표 3

[0096] 전자-빔 조건에 따른 AZO 박막의 표면 평균거칠기(Average roughness) 변화

조건	평균거칠기
RF 스퍼터 증착, AZO, 100nm	1.4nm
300W-900eV, 전자빔-스퍼터 동시 증착	1.1nm
450W-450eV, 전자빔-스퍼터 동시 증착	1.2nm
450W-900eV, 전자빔-스퍼터 동시 증착	1.6nm

[0097] * W : Ar 플라스마 방전 파워, eV : 전자 가속에너지

[0098] <실험예 4>

[0099] 전자-빔 조사에 따른 AZO 박막의 전기 및 광학특성 분석

[0100] 본 발명자들은 상기 <실시예 1>에서 증착된 AZO 박막의 전자-빔 조사에 따른 전기 및 광학특성을 분석하기 위하여 면저항(Sheet resistance; Rs) 및 가시광 투과도를 측정하였다.

[0101] <4-1> 면저항(Sheet resistance; Rs) 측정

[0102] 본 발명자들은 전자-빔 에너지 변화에 따른 AZO 박막의 면저항 변화를 측정하기 위하여 4-point probes를 이용하였으며, 그 결과는 하기 표 4에 나타내었다.

[0103] 일반적으로 사각형 시편의 표면저항 R은 하기 식 1과 같이 정의된다.

[0104] (식 1)

[0105]
$$R = \rho \left(\frac{l}{bt} \right)$$

[0106] 상기 식 1에서 l은 시편길이, b는 시편의 폭, t는 시편두께를 의미하고 정사각형 시편일 때에는 l=b 이므로 R=Rs 이다. 여기서 Rs는 표면저항 ($\Omega/\square$)이고, 사각형의 크기는 무관하다.

[0107] 4-point probe에는 4개의 탐침이 시편 표면위에 배치되는데 바깥쪽 탐침에 전류를 인가하고, 가운데 탐침에 전압을 측정하여 저항값을 얻은 후, 보정하여 면저항(Rs) 값을 도출하였다. 그리고 계산된 Rs 값에 AZO 박막의 두께, 즉 100 nm를 곱하면 비저항을 산출할 수 있다.

[0108] 그 결과, 전자-빔을 조사하지 않고 상온에서 RF 스퍼터링으로 증착한 AZO 박막의 면저항은 부도체에 근사하였으나, RF 스퍼터링과 동시에 전자빔을 동시에 조사하며 증착한 경우 AZO 박막은 최대 222 $\Omega/\square$ 에서 최저 18 $\Omega/\square$ 의 값을 나타내었다.

표 4

[0109] 전자-빔 조건에 따른 AZO 박막의 면저항(Rs) 변화

조건	면저항(Rs. $\Omega/\square$)
RF 스퍼터 증착, AZO, 100nm	1,700,000
300W-900eV, 전자빔-스퍼터 동시 증착	180
450W-450eV, 전자빔-스퍼터 동시 증착	205
450W-900eV, 전자빔-스퍼터 동시 증착	222

[0110] * W : Ar 플라스마 방전 파워, eV : 전자 가속에너지

[0111] <4-2> 가시광 투과도 측정

[0112] 본 발명자들은 전자-빔 에너지 변화에 따른 AZO 박막의 가시광 투과도(transmittance; T)를 측정하기 위하여 UV-VIS Spectrophotometer(Cary 100 Cone, Varian)를 사용하였으며, 그 결과는 도 8에 나타내었다.

[0113] 가시광 투과도의 측정은 300-900 nm의 파장영역에서 이루어졌으며, 이러한 투명전극의 투과도(T)는 일반적으로 다음 식 2와 같이 표현된다.

[0114] (식 2)

[0115]
$$T = (1 - R)^2 \cdot \exp(-\alpha d)$$

[0116] 상기 식 2에서, R은 반사율, α 는 흡수계수, d는 박막의 두께이다.

[0117] 그 결과, 도 8에 나타난 바와 같이, 전자-빔을 조사하지 않고 상온에서 RF 스퍼터링으로 증착한 AZO 박막과 전자-빔 조사 공정과 RF 스퍼터링을 동시에 사용하여 증착한 AZO 박막의 가시광 투과도는 큰 변화를 보이지 않았다.

[0118] <4-3> 성능지수(Figure of Merit; F_{TC})

[0119] 전자-빔 조사 조건에 따른 AZO 박막의 전기 및 광학적 물성을 평가하기 위하여 상기 <4-1> 및 <4-2>에서 측정된 면저항과 가시광 투과율 값을 기준으로 성능지수(Figure of Merit; F_{TC})를 계산하였으며, 그 결과를 하기 표 5에

나타내었다.

성능지수는 투광성 전극 박막의 성능을 평가하기 위한 중요한 지표 중 하나다. F_{TC} 은 다음 식 3과 같다.

(식 3)

$$F_{TC} = T^{10}/R_s$$

상기 식 3에서, T는 가시광 투과율(본 실시예에서는 550nm 기준), R_s 는 면저항을 나타낸다.

상기 식 3으로부터 높은 F_{TC} 값을 갖는 박막이 상대적으로 우수한 전기 광학적 특성을 갖는다는 것을 유추할 수 있다.

그 결과, 하기 표 5에 나타난 바와 같이, 전자-빔 조사를 300W-900eV 조건에서 실시한 AZO 박막의 성능지수(F_{TC}) 값이 가장 높게 나타났으며, 앞에서 살펴본 AFM 분석 결과와 비교하면 표면거칠기가 가장 낮은 AZO 박막이 상대적으로 높은 F_{TC} 값을 보임으로써 거칠기와 F_{TC} 값이 상관관계가 있음을 알 수 있었다.

표 5

전자-빔 조건에 따른 AZO 박막의 성능지수(F_{TC}) 변화

조건	성능지수(F_{TC}) Ω^{-1}
RF 스퍼터 증착, AZO, 100nm	0.7×10^{-7}
300W-900eV, 전자빔-스퍼터 동시 증착	6.0×10^{-4}
450W-450eV, 전자빔-스퍼터 동시 증착	5.9×10^{-4}
450W-900eV, 전자빔-스퍼터 동시 증착	5.5×10^{-4}

* W : Ar 플라즈마 방전 파워, eV : 전자 가속에너지

<실험예 5>

전자-빔 조사에 따른 AZO 박막의 접촉각 측정

본 발명자들은 상기 <실시예 1>에서 증착된 AZO 박막의 전자-빔 조사에 따른 접촉각(water contact angle)의 변화를 Phoenix 300plus(SEO)를 사용하여 측정하였으며, 전자-빔 에너지 변화에 따른 AZO 박막의 접촉각 변화의 측정 결과를 도 9에 나타내었다.

접촉각 측정방법은 기판 표면에 증류수를 낮은 높이에서 떨어뜨리고 표면 위에서 퍼진 물방울과 증착된 AZO 박막표면 사이의 각도를 측정하였다. 박막 표면의 접촉각이 낮아지면 표면에 친수성 도입이 이루어졌음을 알 수 있다.

그 결과, 전자-빔을 조사하지 않고 상온에서 RF 스퍼터링으로 증착한 AZO 박막의 경우는 48° 의 접촉각을 보였고, RF 스퍼터링과 전자-빔 조사(300W-900eV 조건)를 동시에 실시하며 증착한 AZO 박막은 상대적으로 낮은 45° 의 접촉각을 보였다. 또한, 전자-빔 가속에너지를 450W-900eV로 증가시키면 최대 접촉각인 69° 로 증가하는 경향을 보였다. 이러한 접촉각의 변화 양상은 앞에서 살펴본 표면거칠기 측정 결과와 유사한 경향을 보임으로써 접촉각과 표면거칠기가 깊은 관계가 있음을 추론할 수 있었다.

[0133] <실험예 6>

[0134] 전자-빔 조사에 따른 AZO 박막의 일함수 측정

[0135] 본 발명자들은 상기 <실시예 1>에서 증착된 AZO 박막의 전자-빔 조사에 따른 일함수(work function) 변화를 자외선 광전자 현미경(Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy(UPS); Phoenix 300plus, SEO)을 사용하여 분석하였으며, 전자-빔 에너지 변화에 따른 AZO 박막의 일함수 변화의 분석 결과를 도 10 및 하기 표 6에 나타내었다.

[0136] 본 실험에서 AZO 박막의 일함수 측정 조건은 초기진공 8.0×10^{-8} Torr, 해상도 5eV, 스캔스텝 0.025eV/step, 샘플바이어스 -20V로 측정되었다.

[0137] 그 결과, 본 발명에 따른 AZO 투명전극의 일함수는 전반적으로 4.0 eV에 근사한 값을 보임으로써 기존 ITO 전극 소재보다 다소 상향된 일함수를 갖는 것을 알 수 있었다.

[0138] 이러한 결과를 통해, 종래의 OLED 투명전극용 ITO 전극 소재(3.9 eV)를 충분히 대체할 수 있을 것으로 사료되었다.

표 6

[0139] 전자-빔 조건에 따른 AZO 박막의 일함수 변화

조건	일함수(eV)
RF 스퍼터 증착, AZO, 100nm	3.90
300W-900eV, 전자빔-스퍼터 동시 증착	4.02
450W-450eV, 전자빔-스퍼터 동시 증착	4.08
450W-900eV, 전자빔-스퍼터 동시 증착	3.97

[0140] * W : Ar 플라즈마 방전 파워, eV : 전자 가속에너지

[0141] <실험예 7>

[0142] 비정질 실리콘 박막 태양전지 변환효율 측정

[0143] 본 발명자들은 상기 <실시예 2>에서 제조된 비정질 실리콘 박막 태양전지의 에너지 변환 효율을 측정하기 위해 Solar Simulator(Wacom, AM 1.5, 100 mW/cm²)을 이용하여 전류-전압(I-V) 특성을 분석하였으며, 전자-빔 조사 조건에 따라 거칠어진 AZO 박막표면에 제작한 비정질 실리콘 태양전지의 광 변화효율 측정 결과를 도 12 및 하기 표 7에 나타내었다.

[0144] 그 결과, 전자-빔 조사가 450W-900eV인 조건에서 제작된 AZO 박막으로 제작된 단일 P-I-N 접합 비정질(a-Si:H) 실리콘 박막태양전지가 가장 높은 5.3%의 태양전지 효율을 보였다.

표 7

[0145] 전자-빔 조건에 따른 비정질 실리콘 태양전지의 광 변화효율

조건	F.F	Jsc[mA/cm ²]	Voc[V]	효율(%)
RF 스퍼터 증착, AZO, 100nm	0.4946	10.8124	0.947	5.0675
300W-900eV, 전자빔-스퍼터 동시 증착	0.47597	11.04337	0.93437	4.91133
450W-450eV, 전자빔-스퍼터 동시 증착	0.48347	10.9681	0.93017	4.93293
450W-900eV, 전자빔-스퍼터 동시 증착	0.49637	11.28333	0.94557	5.29593

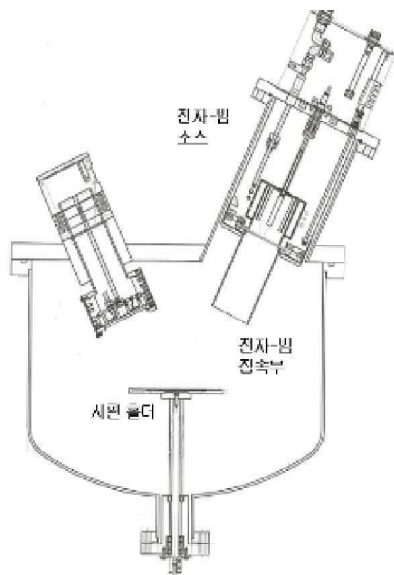
[0146] * W : Ar 플라즈마 방전 파워, eV : 전자 가속에너지

[0147] 상기와 같은 결과를 통해, 일반적으로 태양전지의 효율적인 광 산란(Light trapping)을 위하여 실시하는 AZO 투명전극의 습식식각(HCl-1%)을 실시하지 않고 본 발명에 따른 전자-빔 충돌에 의한 표면 요철화를 이용하여 단층 구조의 비정질 Si 태양전지를 제작하는 경우, 전자빔 에너지가 증가할수록 표면 거칠기가 증가하고 광 변환효율도 증가하는 것을 확인하였다. 이는 전자빔 처리된 AZO 전극 표면에서 빛의 산란증가에 의한 a-Si:H의 광 흡수층의 광 흡수율이 증가하기 때문인 것으로 사료되었다.

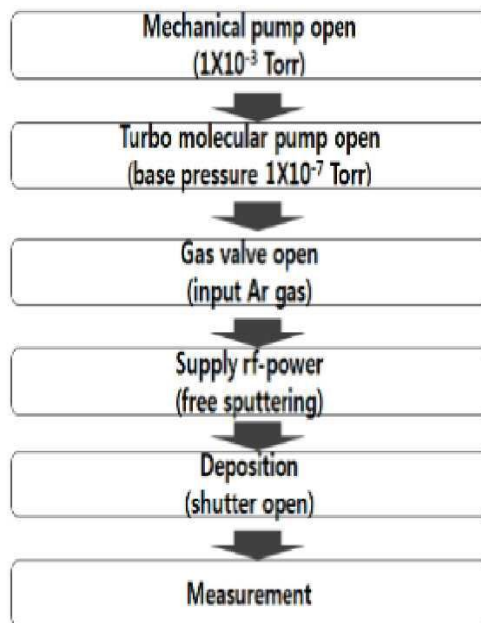
[0148] 이제까지 본 발명에 대하여 그 바람직한 실시예들을 중심으로 살펴보았다. 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명이 본 발명의 본질적인 특성에서 벗어나지 않는 범위에서 변형된 형태로 구현될 수 있음을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 개시된 실시예들은 한정적인 관점이 아니라 설명적인 관점에서 고려되어야 한다. 본 발명의 범위는 전술한 설명이 아니라 특허청구범위에 나타나 있으며, 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 차이점은 본 발명에 포함된 것으로 해석되어야 할 것이다.

도면

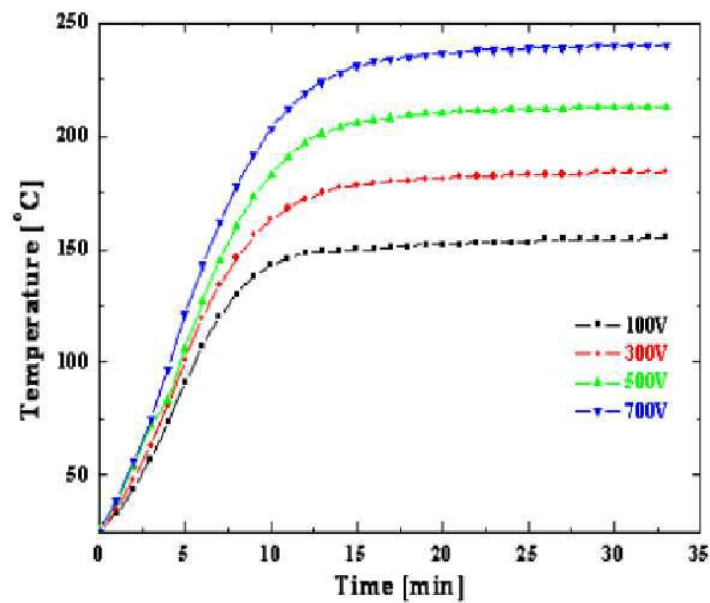
도면1



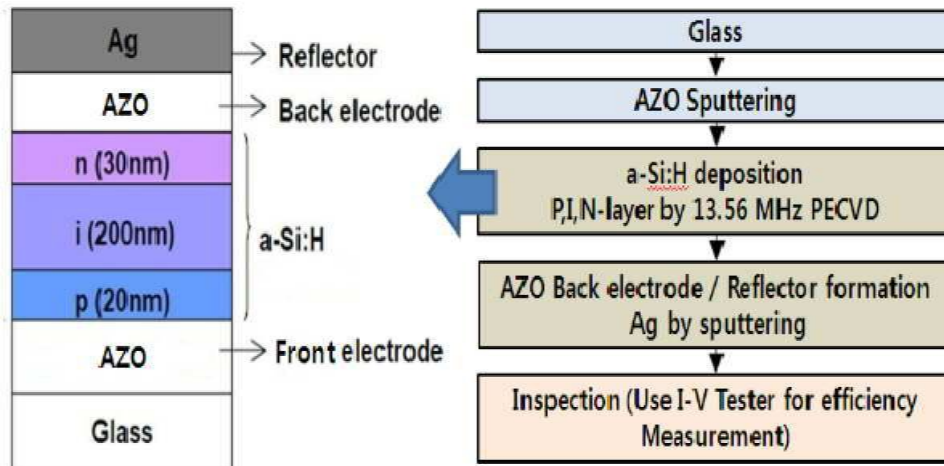
도면2



도면3



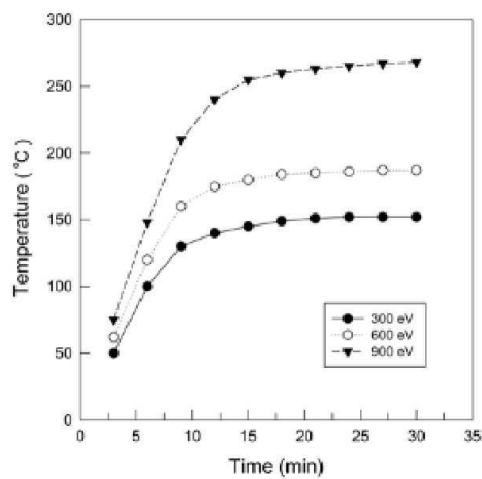
도면4



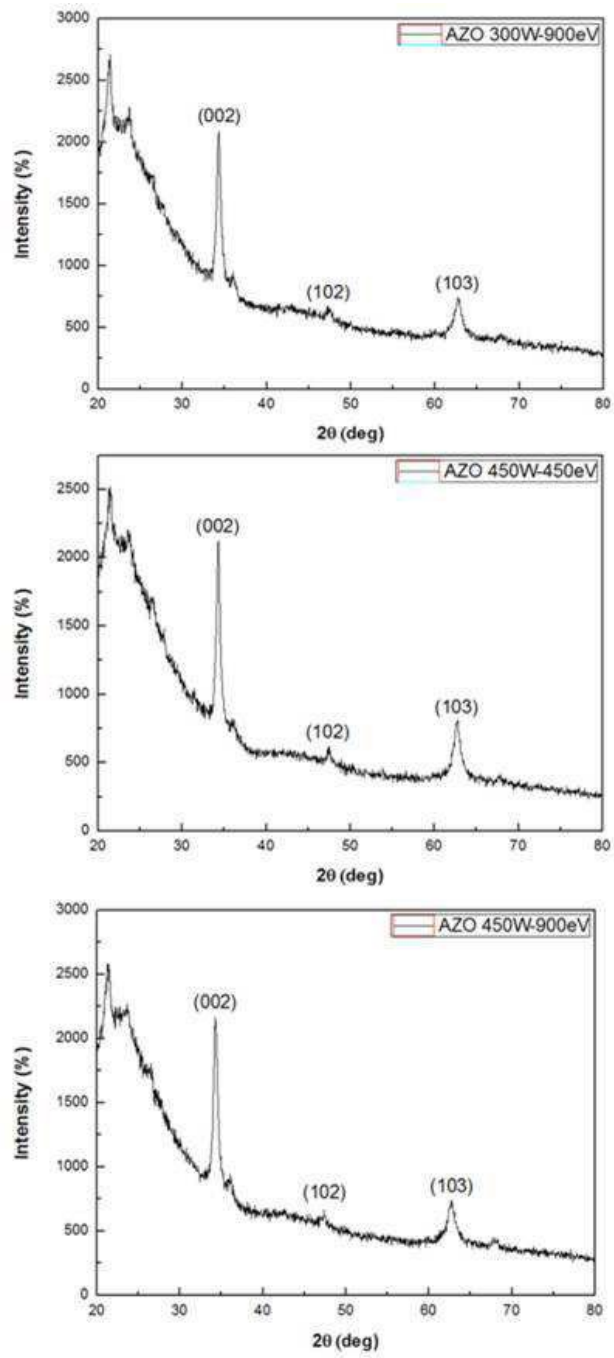
도면5



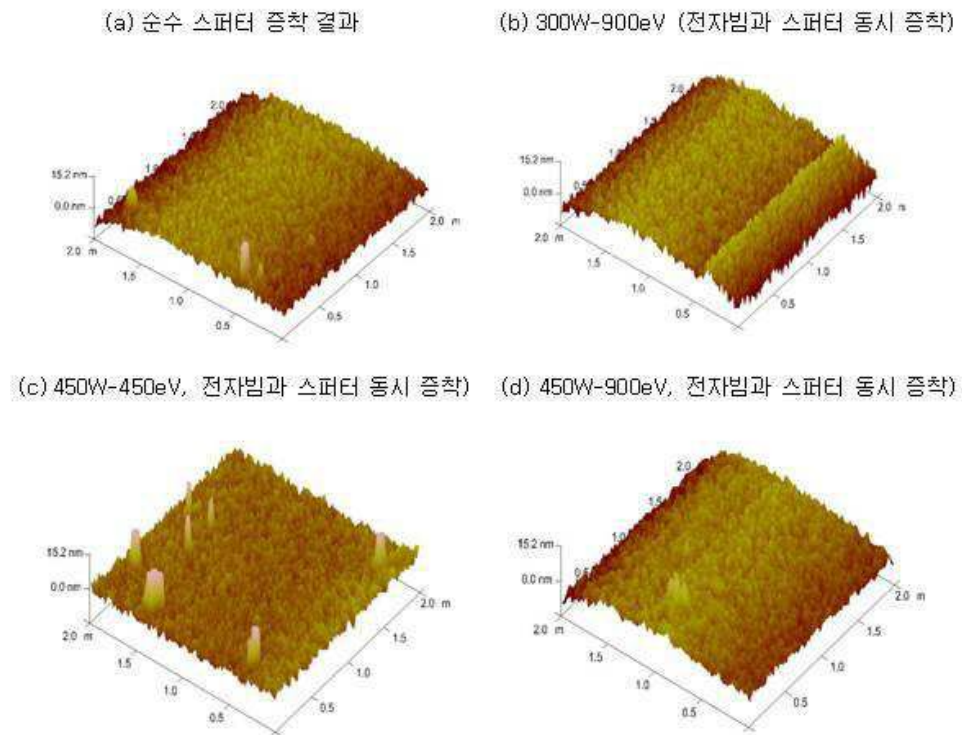
도면6



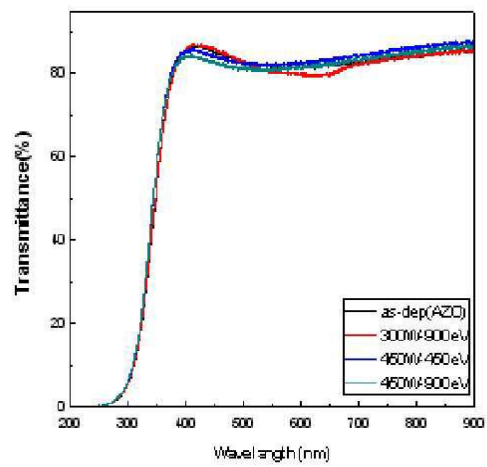
도면7



도면8



도면9

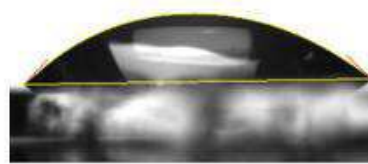


도면10

(a) RF 스퍼터링
: 접촉각 55.56°



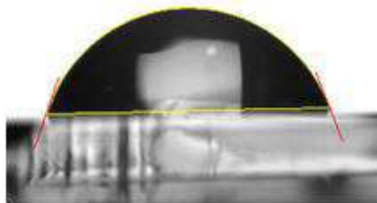
(b) RF 스퍼터링+전자빔(300W-900eV)
:접촉각 45.71°



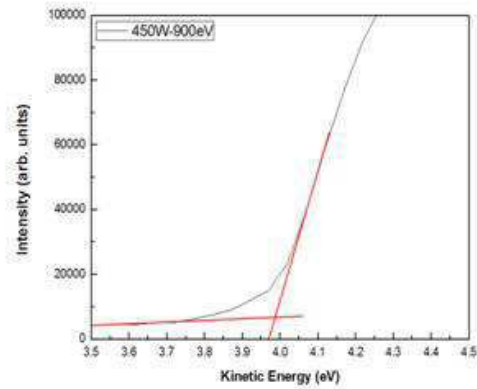
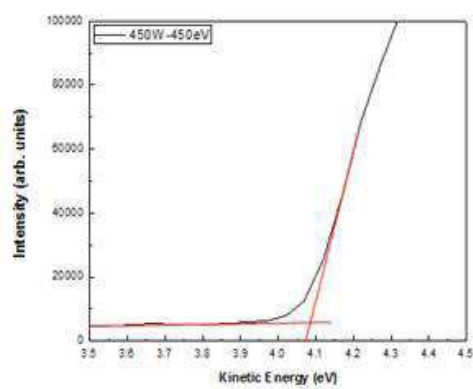
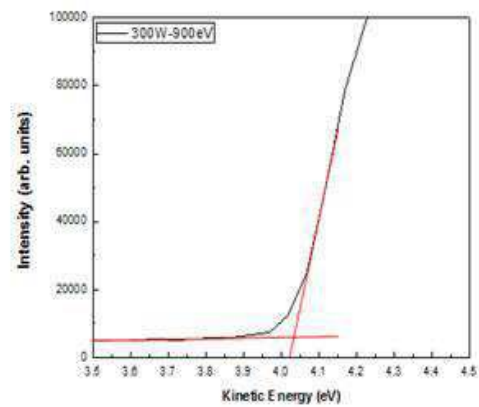
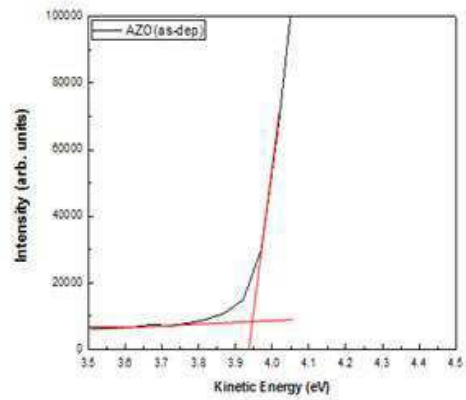
(c) RF 스퍼터링+전자빔(450W-450eV)
: 접촉각 48.56°



(d) RF 스퍼터링+전자빔(450W-900eV)
:접촉각 69.06°



도면11



도면12

