

## 산화반응으로 형성된 구리산화물 박막의 표면형상 및 투과율 특성에 관한 연구

이은규, 박대수, 윤희진, 이승윤<sup>a</sup>

한밭대학교 신소재공학과

### Study on Surface Morphology and Transmittance of Copper Oxide Thin Films Prepared by an Oxidation Reaction

Eun Kyu Lee, Daesoo Park, Hoi Jin Yoon, and Seung-Yun Lee<sup>a</sup>

Department of Advanced Materials Engineering, Hanbat National University, Daejeon 34158, Korea

(Received August 16, 2017; Revised August 28; Accepted August 28, 2017)

**Abstract:** This work reports the surface morphology and transmittance of copper oxide thin films for semitransparent solar cell applications. We prepared the oxide specimens by subjecting copper thin films to an oxidation reaction at annealing temperatures ranging between 100°C and 300°C. The color of the as-deposited specimen was red, but changed to purple at the annealing temperature of 300°C. The surface morphology and transmittance of the specimens were significantly dependent on the annealing temperature and thickness of the copper films. Copper oxide nanoparticles prepared from a 20-nm-thick copper film at an annealing temperature of 300°C provided a maximum transmittance of 93%. The obtained optical characteristics and surface morphology suggest that copper oxide thin films prepared by an oxidation reaction can be potentially employed as color- and transmittance-adjusting layer in semitransparent thin solar cells.

**Keywords:** Copper, Oxide, Surface morphology, Transmittance, Color, Solar cell

### 1. 서론

태양광 에너지를 전기 에너지로 변환하는 태양전지는 화석연료를 기반으로 하는 발전에서 비롯되는 환경문제를 해결할 수 있는 대안으로써 각광받고 있다. 태양전지 기술이 기존의 발전 기술을 대체하기 위해서는 발전단가가 더 낮아져야 하며 이를 위해서는 변환효율이 증가되고 제조 기술이 저비용화 되어야 한다. 한편,

건축물의 외부에 설치되어 전기 에너지를 얻는 것과 동시에 건축물의 심미성을 향상시키는 건물일체형태양광발전(building integrated photovoltaics, BIPV) [1]에 대한 관심이 높아지고 있다. BIPV 구성요소로서 가시광선에 대하여 반투명한 특성을 갖는 태양전지셀에 대한 연구개발이 폭넓게 진행되고 있으며 특히 염료감응형 태양전지는 반투명 태양전지를 대표하는 것으로 잘 알려져 있다 [2]. 또한 반투명 실리콘 박막 태양전지도 높은 신뢰성을 바탕으로 BIPV 구성요소의 하나로 연구되고 있다 [3]. 이러한 반투명 태양전지는 발전 성능과 더불어 투과도나 색상 등의 광학적 특성이 중요한 인자가 되며, 요구되는 특성을 확보하기 위해서는 셀 구조나 태양전지를 구성하는 소재의 광학계수를 최

a. Corresponding author; sy\_lee@hanbat.ac.kr

적화할 필요가 있다. 태양전지 소재의 광학계수를 변화시키는 방법으로서 널리 알려진 것은 소재를 나노입자화 하는 것이다. 금속 나노입자는 표면 플라즈몬 효과를 가지고 있어서 입자의 크기, 분포 및 형상에 따라 광학적 특성이 변화한다 [4]. 한편, 유전체 박막의 경우에는 그 두께를 변화시키거나 조성을 변화시킴으로써 광학적 특성을 제어하는 것이 가능하다 [3]. 유전체 박막의 표면형상이 변화함에 따라 국부적인 두께와 표면 거칠기가 변화하므로 광학적 특성의 변화를 기대할 수 있으며, 유전체 박막의 투과율과 반사율 등의 광학적 특성 변화로부터 반투명 태양전지의 색상이나 투과율을 제어할 수 있다는 사실이 최근에 보고되었다 [5]. 이에 본 연구에서는 반투명 실리콘 박막 태양전지의 색상 변환층으로 알려진 구리산화물 박막 [6]의 형성 조건에 따른 투과율의 변화를 조사하였다. 구리 스퍼터 증착 및 후속 열처리 공정을 이용하여 구리산화물 박막을 형성하고, 표면형상 관찰과 투과율 측정을 통하여 형성 조건에 따라 구리산화물 박막의 표면형상 및 투과율 특성이 변화하는 원인을 고찰하였다.

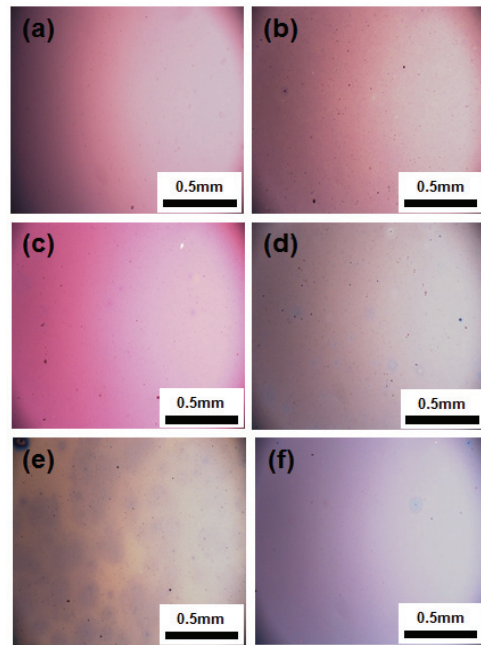
## 2. 실험 방법

P형(100) 실리콘 웨이퍼 기판 및 유리 기판을  $2 \times 2 \text{ cm}^2$ 의 크기로 절단한 후 트리클로로에틸렌(trichloroethylene), 아세톤 및 에틸 알코올 용액을 이용하여 초음파 세척을 실시하였다. 유리 기판은 투과율을 측정하는 시편의 기판으로 사용하였다. DC 마그네트론 스퍼터링 시스템에서 세척이 완료된 기판 위에 Ti 박막을 증착하고 그 위에 Cu 박막을 증착하였다. 기판과 Cu 박막의 접착력을 향상시키기 위하여 Ti 박막을 기판과 Cu 박막의 사이에 위치시켰다. Cu 박막의 두께가 20 nm와 30 nm인 경우에 Ti 박막의 두께를 각각 5 nm와 10 nm로 하였다. Ti 및 Cu 박막을 증착하기 전에 10분 동안 pre-sputtering을 실시하였고 박막 증착 시의 압력과 온도는 각각  $1.5 \times 10^{-3}$  torr 및 상온으로 하였다. Ti 박막을 증착하고 Ti 타겟을 Cu 타겟으로 교체한 후에 Cu 박막을 증착하였다. Ti 및 Cu 스퍼터링 전력과 박막 증착 시간을 조절하여 원하는 두께의 Ti 및 Cu 박막을 형성하였다. Cu 박막 증착 후에 대기 분위기(air ambient)에서 전기로를 이용하여 10분 동안 후속 열처리를 실시하여 구리산화물 박막을 형성하고 시편을 완성하였다. Ti 및 Cu 박막의 두께는 알파스텝 단차측정기(alpha step profiler)를 이용하여 측정하였다. 광학현미

경과 주사전자현미경(scanning electron microscope, SEM)을 이용하여 시편의 표면형상을 관찰하고 에너지 분산형 분광분석법(energy dispersive spectroscopy, EDS)을 이용하여 시편의 성분을 분석하였다. 시편의 투과율은 자외선-가시광선 분광광도계(ultraviolet-visible spectrophotometer)와 적분구를 이용하여 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

그림 1은 후속 열처리 온도 증가에 따라 변화하는 시편의 표면형상을 광학현미경을 이용하여 관찰한 것이다. 그림 1(a)의 증착 그대로의(as-deposited) 시편은 표면이 균일한 붉은색을 나타내며, 열처리 온도가 증가함에 따라 색상이 붉은색에서 보라색으로 변화하는 것을 알 수 있다. 이러한 색상의 변화는 열처리 온도가 증가함에 따라 구리 산화반응이 촉진되어 순수한 Cu 박막이 두께 및 조성이 서로 다른 구리산화물로 변화하여 발생하는 현상으로 생각된다.  $300^\circ\text{C}$  이하의 온도 범위에서는 열처리 온도가 높을수록 생성되는 구리산화물의 두께가 크다는 사실이 잘 알려져 있다 [7].



**Fig. 1.** Plan-view optical microscopy images of specimens including 30-nm-thick Cu thin films: (a) as-deposited, (b) annealed at  $100^\circ\text{C}$ , (c) annealed at  $150^\circ\text{C}$ , (d) annealed at  $200^\circ\text{C}$ , (e) annealed at  $250^\circ\text{C}$ , and (f) annealed at  $300^\circ\text{C}$ .

또한 300°C 이하에서는 산화구리(I)의 화학양론 조성에 서 벗어나는(non-stoichiometric) 구리산화물이 생성 된다고 보고되었다 [8]. 따라서 각 열처리 온도에 대응 하는 구리산화물의 두께와 조성이 서로 다를 것으로 추론되며, 결국 시편을 구성하는 박막의 두께, 성분 및 굴절률 등의 광학계수가 열처리 온도에 따라 변하므로 시편의 광학두께(optical thickness) [9]와 색상이 변 화하게 된다. Lee et al. [6]은 구리산화물 박막의 두 께만을 변화시켜서 반투명 실리콘 박막 태양전지의 색 상을 다채롭게 하는 결과를 보고하였다. 그림 1의 색 상 변화 결과는 기존의 기술과 마찬가지로 구리 산화 반응으로 형성되는 구리산화물 박막도 반투명 실리콘 박막 태양전지의 색상 변환층으로서 활용이 가능하 다는 사실을 의미한다. 여기에 더하여 구리 산화반응을 이용하면 구리산화물 박막의 나노입자화도 가능하기 때문에(그림 5(b)) 나노입자의 크기, 간격 등의 지오메 트리(geometry) 변화와 이에 따른 나노입자층을 투과 하는 빛의 양 조절을 통해 반투명 태양전지의 투과율 을 제어하는 것도 가능할 것으로 생각된다.

그림 2는 300°C에서 열처리한 시편의 EDS 스펙트 럼으로, 시편을 구성하는 Cu, Ti, O 및 Si 원소의 특 성피크를 관찰할 수 있다. 한편, 후속 열처리를 실시 하지 않은 증착 그대로의 시편에서도 뚜렷한 산소 특 성피크가 관찰되었는데 이것은 시편 제조 시 시편을 구성하는 박막 층들을 in-situ로 형성하지 않아서 각 층 사이의 계면에 산소가 혼입되어 나타난 결과로 추 측된다. 그림 3은 Cu 박막의 두께가 다른 두 종류의 시편에 대하여 후속 열처리 온도 증가에 따라 변화하 는 Cu와 O의 비율을 표시한 그래프이다. Cu와 O의 비율은 EDS 분석으로부터 얻은 구리의 원자백분율 (atomic percent)을 산소의 원자백분율로 나누어서 구 한 값이다.

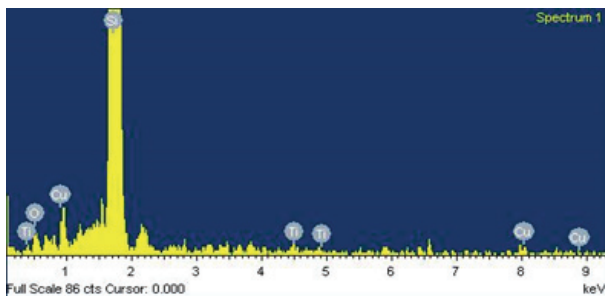


Fig. 2. EDS spectrum of a specimen including a 30-nm-thick Cu thin film annealed at 300°C.

Cu와 O의 비율이 산화구리(I)에서의 비율인 2로부터 크게 벗어나는 이유는 앞에서 언급한 시편으로의 산소 의 혼입 때문이다. 그림 3으로부터 열처리 온도가 증 가함에 따라 Cu와 O의 비율이 감소하는 경향을 보이 는 것을 확인할 수 있다. 이러한 EDS 분석 결과는 앞 에서 언급한 바와 같이 열처리 온도가 증가함에 따라 순수한 Cu 박막이 산소와 반응하여 산화물로 변화한 다는 사실을 뒷받침하는 것이다.

그림 4는 Cu 박막의 두께가 30 nm인 시편의 표면 형상을 SEM을 이용하여 관찰한 것이다. 100°C에서 열 처리한 시편의 표면은 증착 그대로의 시편의 경우와 마찬가지로 매우 평탄하지만, 200°C와 300°C에서 열처 리한 시편의 표면에는 미세한 굴곡이 존재하는 것을

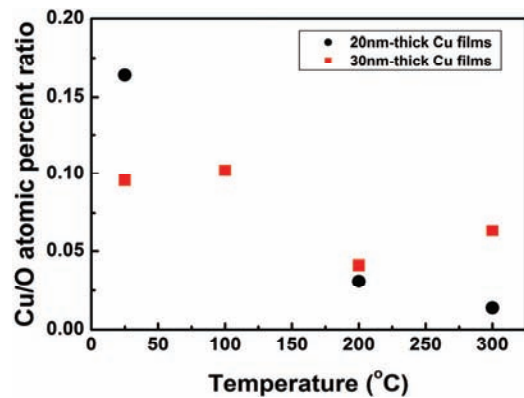


Fig. 3. Change of Cu/O atomic percent ratio as a function of annealing temperature. The thicknesses of Cu films in specimens ranged from 20 nm to 30 nm.

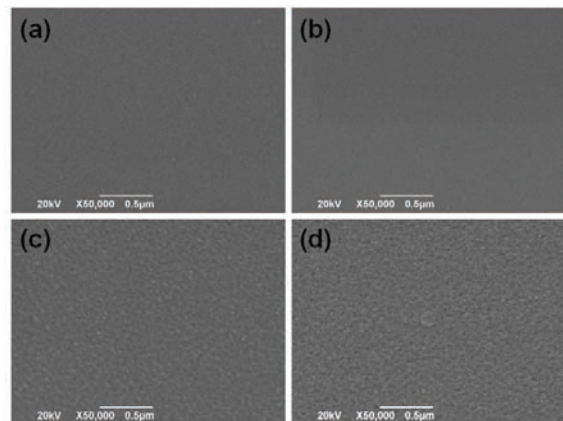
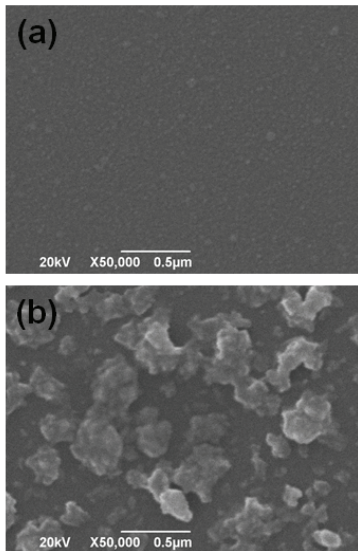


Fig. 4. Plan-view SEM images of specimens including 30-nm-thick Cu thin films: (a) as-deposited, (b) annealed at 100°C, (c) annealed at 200°C, and (d) annealed at 300°C.

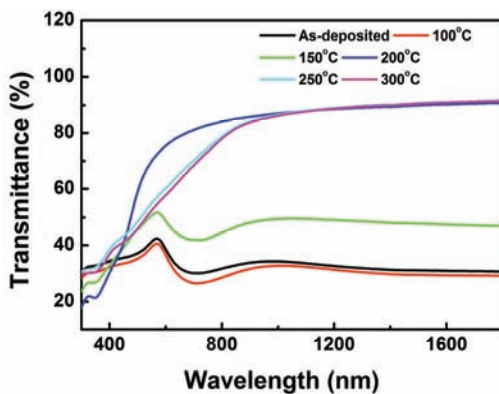
확인할 수 있다. 그림 5는 Cu 박막의 두께가 20 nm인 시편의 표면형상으로, 200°C에서는 Cu 박막의 두께가 30 nm인 시편과 비슷한 표면형상을 나타내지만 300°C에서 박막이 응집되어 나노입자 형태의 불연속적인 산화물이 생성된 것을 알 수 있다. 이러한 열처리 온도 및 Cu 박막 두께에 따른 표면형상의 차이는 표면확산 이론 [10]으로 설명된다. 즉, 열에너지가 공급되면 박막 표면에서 원자의 표면확산 및 이에 따른 결정립계와 표면이 교차하는 부분에서의 thermal grooving이 용이해진다 [11]. 박막이 두꺼울 때에는 thermal

grooving에 의해 박막 표면에 굴곡만이 생기지만, 박막이 얇을 때에는 thermal groove가 기판에 닿게 되고 응집이 발생한다. 결국 그림 4와 그림 5의 표면형상의 변화는 이러한 설명과 잘 부합한다.

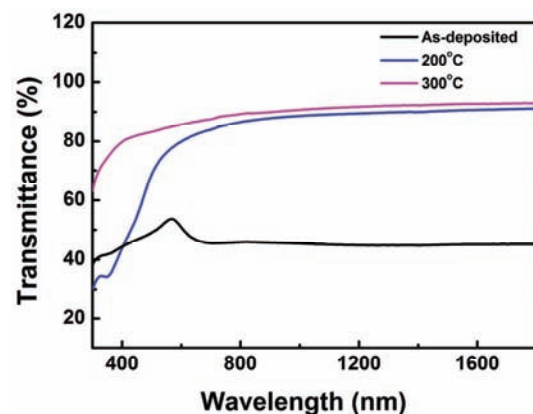
그림 6은 유리 기판 위에 두께가 30 nm인 Cu 박막이 증착된 시편의 투과율 측정 결과이다. 증착 그대로의 시편과 100°C에서 열처리한 시편은 유사한 투과율 곡선을 보이고 최대 투과율 값은 약 40%이다. 열처리 온도가 150°C로 증가하면 410 nm 이상의 파장 영역에서 전체적으로 투과율이 상승하며, 열처리 온도가 200°C 이상이 되면 최대 투과율 값이 약 91%로 크게 증가한다. 이러한 열처리 온도 증가에 따른 투과율의 변화는 Cu 박막과 구리산화물의 투과율 차이로 설명된다. 즉, 100°C 이하의 온도에서는 광학적으로 불투명한 Cu 박막이 그대로 남아있는 반면에 150°C 이상으로 열처리 온도가 증가하면 산화반응이 촉진되어 불투명한 Cu 박막이 투명한 구리산화물로 변화하고 투과율이 증가하는 것이다. 한편, 열처리 온도에 따른 투과율 변화 양상은 그림 4의 SEM 결과와 일치하며 결국 시편의 투과율 및 표면형상 변화 경향으로부터 100°C 이하의 온도에서는 순수한 Cu 박막이 비교적 안정적으로 존재하지만 200°C 이상의 온도에서는 산화반응으로 인해 구리산화물로 변화한다는 결론을 내릴 수 있다. 그림 7은 유리 기판 위에 두께가 20 nm인 Cu 박막이 증착된 시편의 투과율 측정 결과로서 Cu 박막의 두께가 30 nm인 경우와 유사하게 열처리 온도가 증가할수록 투과율이 커지는 것을 확인할 수 있다. 그러나 동일한 열처리 온도에서 Cu 박막의 두께가 30 nm인 시편에 비해 더 높은 투과율 값을 나타내는데



**Fig. 5.** Plan-view SEM images of specimens including 20-nm-thick Cu thin films: (a) annealed at 200°C and (b) annealed at 300°C.



**Fig. 6.** Transmittance change of specimens including 30-nm-thick Cu thin films as a function of annealing temperature.



**Fig. 7.** Transmittance change of specimens including 20-nm-thick Cu thin films as a function of annealing temperature.

이것은 Cu 박막의 두께가 상대적으로 작기 때문에 나타난 결과이다.

주목할 만한 점은 Cu 박막의 두께가 30 nm인 경우에는 열처리 온도가 200°C 이상으로 증가하여도 최대 투과율 값이 약 91%로 거의 일정한 반면에 Cu 박막의 두께가 20 nm인 경우에는 열처리 온도가 300°C로 증가하면 200°C일 때보다 모든 파장 영역에서 투과율이 상승하고 최대 투과율 값이 약 93%에 달하는 것이다. 이러한 두께에 따른 차이는 그림 5(b)에서와 같이 Cu 박막의 두께가 20 nm일 때 열처리 온도 300°C에서 응집이 발생하여 기판이 노출되는 면적이 커지므로 나타나는 것이다. 구리산화물 박막을 박막 태양전지에 적용하면 구리산화물 박막의 광흡수 및 계면에서의 광학간섭에 의해 단락전류 및 변환효율이 감소한다 [6]. 산화구리(I) 나노입자의 경우 입자 크기가 감소할수록 그 밴드 갭이 벌크 재료의 2.1 eV에서 2.6 eV까지 증가하므로 [12] 산화반응을 이용하여 구리산화물 나노입자를 형성하는 본 연구의 결과를 활용하면 구리산화물에 의해 발생하는 흡수손실에 따른 태양전지의 성능저하를 억제할 수 있을 것으로 기대된다.

#### 4. 결론

Cu 스퍼터 증착과 후속 열처리 공정을 이용하여 구리산화물 박막 시편을 제조하고 열처리 온도 변화에 따른 표면형상 및 광학적 특성 변화를 관찰하였다. 열처리 온도가 증가함에 따라 시편의 색상이 붉은색에서 보라색으로 변화하였다. 이러한 색상의 변화는 구리 산화반응으로 인해 산화물 두께가 증가하고 그 조성이 화학양론에서 벗어나기 때문에 나타난 현상이다. SEM으로 관찰한 시편의 표면형상은 열처리 온도 및 Cu 박막의 두께에 따라 큰 차이를 보였으며, 특히 Cu 박막의 두께가 20 nm이고 열처리 온도가 300°C인 조건에서는 박막 응집에 의한 산화물 나노입자가 형성되었다. 시편의 투과율 또한 열처리 온도와 Cu 박막 두께의 영향을 받아 큰 폭의 변화를 나타내었고 산화물 나노입자가 형성되면 최대 투과율이 약 93%로 상승하였다. 이

러한 결과는 구리 산화반응으로 형성된 구리산화물 박막이 반투명 실리콘 박막 태양전지의 색상 및 투과율 변환층으로서 응용이 가능하다는 사실을 의미한다.

#### REFERENCES

- [1] A. Virtuani and D. Strepparava, *Sol. Energy*, **146**, 113 (2017). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.solener.2017.02.035>]
- [2] R. N. Puspitasari, H. A. Budiarti, A. M. Hatta, Sekartedjo, and D. D. Risanti, *Procedia Eng.*, **170**, 93 (2017). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2017.03.018>]
- [3] S. Y. Lee, K. S. Bang, and J. W. Lim, *J. Electron. Mater.*, **43**, 3204 (2014). [DOI: <https://doi.org/10.1007/s11664-014-3286-z>]
- [4] R. K. Li, H. To, G. Andonian, J. Feng, A. Polyakov, C. M. Scoby, K. Thompson, W. Wan, H. A. Padmore, and P. Musumeci, *Phys. Rev. Lett.*, **110**, 074801 (2013). [DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.110.074801>]
- [5] H. J. Yoon, K. S. Bang, J. W. Lim, and S. Y. Lee, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, **27**, 11358 (2016). [DOI: <https://doi.org/10.1007/s10854-016-5260-4>]
- [6] S. H. Lee, S. J. Yun, M. Shin, and J. W. Lim, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **117**, 519 (2013). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2013.07.029>]
- [7] S. K. Lee, H. C. Hsu, and W. H. Tuan, *Mater. Res.*, **19**, 51 (2016). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2015-0139>]
- [8] M. Lenglet, J. M. Machefer, J. M. Claude, B. Lefez, J. Lopitiaux, and A. D'Huysser, *Surf. Interface. Anal.*, **16**, 289 (1990). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/sia.740160160>]
- [9] H. A. Macleod, *Thin-Film Optical Filters, 3rd Edition* (CRC Press, Bristol and Philadelphia, 2001) p. 6.
- [10] S. Y. Lee, S. H. Choi, and C. O. Park, *Thin Solid Films*, **359**, 261 (2000). [DOI: [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(99\)00758-0](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(99)00758-0)]
- [11] D. Amram, L. Klinger, N. Gazit, H. Gluska, and E. Rabkin, *Acta Mater.*, **69**, 386 (2014). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2014.02.008>]
- [12] S. Banerjee and D. Chakravorty, *Europhys. Lett.*, **52**, 468 (2000). [DOI: <https://doi.org/10.1209/epl/i2000-00461-5>]