

Pyrosol 법에 의한 투명전도성 산화물 박막 제작

은 경훈, 송진수, 최병호, 박이준
한국동력자원연구소

Deposition of TCO Films by Pyrosol Method

Kyung-Hoon Yoon, Jin-Soo Song, Byung-Ho Choi, Yi-Joon Park
Korea Institute of Energy and Resources

ABSTRACT

Using pyrosol method, based on the pyrolysis of an aerosol produced by ultrasonic spraying, the deposition of transparent conducting oxides (TCO) such as $In_2O_3:Sn$, $SnO_2:Sb$ and $SnO_2:F$ on glass substrates was studied.

The electrical, optical and structural properties as functions of substrate temperature, dopant concentration, substrate type and carrier gas type were investigated.

상품화 되어 있다. 제조기법면에서 양질의 TCO 박막 제조를 위해서는 물리적방법이 많이 사용된다. 그러나 경제적인 측면에서 물리적방법은 초기투자비가 많이 들고 또 운전시에도 진공상태를 요하는 등 화학적방법에 비해 매우 불리하다. 특히 비정질규소 태양전지용 투명전도막 코팅유리는 제조가 구성면에서 비정질규소 태양전지 가격의 약 절반을 차지하기 때문에 그 실용화를 위해서는 저가 제조기술의 개발이 필수적이다. 이러한 취지로 본 연구에서는 제조기법으로 pyrosol 법을 선정하여, 유리기판위에 $In_2O_3:Sn$, $SnO_2:F$, $SnO_2:Sb$ 박막을 제작하고 그 특성을 측정, 분석하였다.

1. 서론

대규모 태양광발전기술의 실용화를 위해서는 그 핵심소자인 태양전지의 고효율화 및 저가화가 선결과제이다.

이러한 측면에서 종래의 결정질규소 태양전지를 대체할 수 있는 선두주자로 비정질규소 태양전지에 대한 관심이 매우 고조되고 있다.

그러나 비정질규소 태양전지의 효율은 비정질규소 박막의 제조조건에 따라서도 좌우되지만 기판으로 사용되는 투명전도유리, 엄밀하게는 비정질규소 박막과 접촉하는 유리의 투명전도막의 재질이나 표면상태에 따라서도 크게 변화한다. 게다가 비정질규소 태양전지의 가격은 투명전도유리의 생산가에 의해 결정될 정도로 투명전도막 제조기술은 비정질규소 태양전지의 저가, 고효율화를 위한 선결과제로 부각되고 있다. 1)

투명전도막의 재료로는 투명전도성이 되어나면서도 화학적으로 안정한 In_2O_3 , SnO_2 , ZnO , Cd_2SnO_4 등이 현재 사용 또는 연구되고 있다. 이들 산화물의 양분조성은 절연체이나 격자결함 또는 불순물을 다수 포함하게 되면 전기전도성을 띄게 된다. SnO_2 에 불순물로 Sb 이나 F 첨가한 것, In_2O_3 에 Sn 을 불순물로 첨가한 것은 이미

2. 실험 장치 및 방법

(1) Pyrosol 장치

그림 1은 장치의 개략도로써 반응물 발생장치, 반응실, 배기가스 처리장치의 세부부분으로 구분할 수 있다. 반응실은 직경 38 cm, 높이 35 cm의 원통형으로 재질은 SUS 316이다. 반응실 벽과 뒷뚜껑은 냉각수가 순환할 수 있도록 벽은 이중벽, 뚜껑은 냉각수 코일이 감겨져 있다.

기판이 놓여지는 열판은 직경 22 cm의 원형으로 15°각도로 기울게 설치되어 있다. 반응물은 노즐을 통과하여 기판 및 열판에 부딪히고 반응후의 가스 생성물은 노즐 반대편 상단으로 배기된다. 그리고 반응물의 분산을 막기 위해 열판의 가까이에는 덮개를 설치하였다.

수용액 상태의 출발물질로부터 mist 생성을 위해 사용한 초음파 진동자는 일본 TDK 사 제품으로 주파수는 약 1.7 MHz이다. 초음파 진동자의 냉각을 위해 본 장치에서는 상온의 증류수를 일정속도로 흘려 보내는 방식을 선택하였다. 매물 heater 로 가열되는 열판은 SUS 316 재질로 만들었고 Alumel-chromel 열전대로 온도 측정 계어 된다. 박막의 균일성을 높이기 위해 노즐은 사진 1에서 보는 것과 같이 quartz 로 만든 노즐의 끝부분에 직경 1mm 의 구멍

이 있는 벌집모양의 cordierite 자기를 설치하였다. 반응후 배기가스는 NaHCO_3 수용액을 거친후 대기 방출 되는데 반응실내의 압력을 일정하게 유지하기 위해 파이 렉스병속에 들어있는 NaHCO_3 수용액의 높이는 매 실험시 항상 일정하게 유지하였다.

(2) 실험 조건

$\text{InCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, SbCl_3 , NH_4F 를 출발물질로 하여 H_2O 200 cc, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 12 cc, HCl 3 cc 에 main source 25g 그리고 원자함량비로 적정량의 도펀트를 첨가 하여 용액을 만들었다.

본 방법에 의한 TCO 박막제작시 영향을 미치는 인자중 본 실험에서는 용액의 조성, 기판온도, carrier gas 의 종류, 기판재질 4가지에 대해 중점을 두었다.

발생량과 carrier gas 의 속도는 전 실험에 걸쳐 동일 하게 하였다. 이들 인자의 설정범위는 다음과 같다.

- 용액조성

- o Sb/Sn 의 중량비 0, 2, 4% (이하 ATO0, ATO2, ATO 4 로 칭한다)
- o F/Sn 의 중량비 2%(이하 FTO 2 로 칭한다)
- o Sn/In 의 중량비 2%(이하 ITO 2 로 칭한다)
- 기판온도 : 350, 400, 450, 500°C
- Carrier gas : N_2 , O_2 , Air (유량: 3 l/min)
- 기판종류 : Corning 7059 (Barium borosilicate glass), Soda lime glass (크기 : 50x50x1.1mm)

(3) 박막 제조 및 특성 측정

Trichloroethylene, acetone, ethylalcohol 순으로 초음파 세척한 유리기판을 열판위에 설치한 다음 반응실 문을 닫고 rotary pump 로 배기시킨후 2l/min 의 질소분위기하에서 20°C/min 의 속도로 열판을 가열하였다. 설정온도에 도달하면 원하는 carrier 가스로 교체한후 유량계로 속도를 조정하고 수분후 온도 및 carrier 가스 속도가 안정된 것을 확인후 초음파 진동자를 가동시켰다. 일정시간후 초음파 진동자의 전원을 끄고 승온시와 동일한 속도로 질소 분위기하에서 냉각시켰다.

박막의 전기적 특성은 van der Pauw 법을 사용하였다. 투과율 측정에 사용한 장비는 UV-visible spectrophotometer (Varian super scan IBE, 2, 3)이고, 측정 파장 범위는 300-800 nm 이다. 박막의 두께와 균일성은 surface profiler 인 alpha step 200 을 이용 측정하였고 이를 주사전자현미경 (SEM, Model: ISI-SX-30)으로 확인, 보정하였다. 그리고 박막의 구조분석을 위해서는 Rigaku 사의 X-ray diffractometer 를 사용하였다.

3. 결과 및 검토

(1) 박막성장속도 및 표면균일성

일반적으로 박막성장시 실험조건을 일정하게 유지했을 때 박막두께는 시간에 비례하게 된다. 2) 반복실험결과 성장속도는 300-350Å/min으로 그 오차는 10% 내외이었다. 오차의 가장 중요한 요인은 시간에 따른 mist 발생량의 불안정 때문으로 생각된다.

기판온도와 carrier gas 종류에 따른 성장속도의 변화는 없으나 특이한 점은 기판으로 soda lime 유리를 사용했을 때가 Corning 7059 유리 사용시보다 성장속도가 빠른 것이 확인되었다.

크기 50x50mm의 기판에서 위치에 따른 두께의 균일성은 기판온도가 증가할 수록 떨어지는데 carrier gas종류에 따른 변화는 없었다. Corning 7059보다 soda lime glass를 사용했을 때 기판의 균일성이 우수하였는데 soda lime glass 의 경우 기판전체가 유백색을 나타내었다.

(2) 전기적 특성

그림 2는 SnO_2 :Sb 에서 Sb 첨가량을 0, 2, 4%로 했을 때의 비저항 변화를 나타낸 것이다. 기판온도 400°C, 500°C에서 비저항은 Sb 첨가량 증가에 따라 감소하는데 400°C에서 4% 첨가시 비저항은 약 2×10^{-3} Ωcm 이다. 곡선의 추이를 볼 때 Sb 첨가량이 4%이상 시에도 비저항은 좀 더 감소할 것으로 생각된다. SnO_2 :Sb 에서 비저항이 최저가 되는 Sb 함량은 실험방법에 따라 차이가 나는데 R.Muto³⁾ 는 CVD 법으로 약 1%, 그리고 H.Iida⁴⁾ 는 본 실험결과와 비슷하게 약 5%까지 비저항이 감소한다고 보고하였다.

기판온도를 350-500°C 사이에서 변화시켰을 때 비저항은 그림 3에서 보는바 같이 400°C부근에서 최저값이 나타나고 있다. Air 를 carrier gas 를 사용했을 때의 비저항은 N_2 의 경우와 비슷하나 O_2 를 사용했을 경우에는 이보다 낮아 약 1.5×10^{-3} Ωcm 이다. 적정 기판온도에 대해서는 실험자에 따라 편차가 있으나 대략 400-500°C 내외이다.

비저항은 기판 재질에 따라서도 차이가 난다. Corning 7059 유리가 soda lime glass 사용시 보다 낮는데 이는 soda lime glass 내에 있는 알칼리이온 전도도를 저하시킨다는 연구보고와 일치하고 있다. 7.8) ATO 4% 400°C, N_2 사용시 Corning 7059의 경우 약 2×10^{-3} Ωcm, soda lime glass 는 약 4×10^{-3} Ωcm 이다. FTO 2% 의 경우 400°C, N_2 사용시 비저항은 $2.6 - 3.1 \times 10^{-3}$ Ωcm, ITO 2% 의 경우에는 동일 조건에서 1.5×10^{-3} Ωcm 이다.

(3) 광학적 특성

기판온도, 용액조성, carrier gas 종류, 기판재질에 따른 UV-visible 영역에서의 광투과율 측정결과는 그림 4-6 과 같다. 그림 4는 Corning 7059 유리를 기판으로 사용한 SnO₂:Sb 의 온도에 따른 측정 결과이다. 550nm 에서 투과율은 75-90% 인데 가장 낮은 비저항을 가진 400°C 의 경우 82% 정도이다. 박막두께(0.6-1μm)의 차이 때문에 결과로 부터 온도의 영향을 찾아내기 는 어려우나 N.Murty²⁾ 는 기판온도의 증가에 따라 흡수율이 높아지고 따라서 투과율이 낮아진다고 보고한 바 있다. 그리고 P.Pommier⁹⁾ 는 450°C 까지 증가하다가 450°C 이상에서는 변화가 없다고 보고하였다. 그림 4에서 투과율은 박막두께에 따라 변하는 것은 확실하나 두께가 비슷한 350°C, 400°C 의 곡선을 비교해 보면 온도가 낮을 때 단파장 영역에서의 투과율이 높은 것을 볼 수 있다.

SnO₂:Sb 에서 Sb 첨가량에 따른 투과율은 그림 5 에서 보는 것과 같이 장파장영역에서는 차이를 구별하기 어려우나 단파장영역에서는 Sb 첨가량이 증가함에 따라 투과율이 감소한다. E.Shanthi⁶⁾ 는 SnO₂:F 에서 F 첨가량이 증가함에 따라 가시광영역에서의 투과율이 감소한다고 보고하였다. 그림 6은 SnO₂:Sb 의 경우 carrier gas 를 바꾸어 실험했을 때 얻은 투과율 곡선이다. 두께의 차이는 있지만 N₂ 보다 O₂ 나 air 사용 시 투과율이 높음을 알 수 있다.

한편 동일 조건에서 Corning 7059 대신 soda lime glass 를 기판으로 사용한 경우 투과율은 상당히 떨어진다. 이는 Taiyo Yuden 의 MTG 와 같이 유백색으로 haze 을 이 높기 때문으로 생각된다. 400°C, ATO 4% 조성에서 박막두께 1.3 μm 일때 투과율은 파장 550nm 에서 약 55% 이다. 400°C 에서 Corning 7059유리를 사용한 FTO 2% 와 ITO 2% 의 경우 박막두께 약 0.5 μm 일때 파장 550 nm 에서 투과율이 94% 정도로 450°C, ATO 4% 조건에서 얻은 비슷한 두께의 투과율 약 90% 보다도 약간 높았다.

(4) 구조적 특성

X-선 회절실험 결과 모든 시료는 다결정구조를 갖고 있다. 모든 peak 는 SnO₂, cassiterite 구조에 해당하는 것으로 다른 물질의 존재는 확인되지 않았다. 표 1 은 각 peak 의 강도를 4가지 시료에 대하여 분류한 것으로 우선 ATO 4% 의 경우 400°C 에 비해 500°C 에서 강도가 크게 증가되는 것을 볼 수 있는데 우선방위는 (211)면이다. FTO 2% 의 경우는 이와는 달리(110)

면에 최대 peak 강도가 나타난다. SnO₂ 의 경우 최대 peak 강도가 나타나는 lattice plane 에 대해서 K.B.Sundaram¹⁰⁾ 은 350°C 에서는 (110)면, 400°C 에서는 (101)면, 그리고 450°C, 500°C 에서는 (211)면이라고 보고하였다. 한편 C.Agache⁵⁾ 는 spray 법에 의한 SnO₂:F 의 경우 375°C 에서 (101), 400-500°C 에서는 (200)면이라고 발표하였다. 이와 같이 최대 peak 가 나타내는 lattice plane 은 실험방법, 조건에 따라서도 변화하나, Kim¹¹⁾ 은 CVD 에 의한 순수 SnO₂ 제작의 경우 박막 두께에 따라서도 달라진다고 보고한 바 있다.

표 1 x-ray peak강도 비교

Specimens	ATO 4%	ATO 4%	ATO 0%	ATO 2%	
2θ Plane	400°C	500°C	500°C	500°C	
26.5	110	58	320	333	1,169
33.78	101	159	214	146	113
37.98	200	53	113	61	47
51.66	211	322	777	462	938
54.61	220	19	54	37	179
61.93	310	20	46	27	41
65.76	301	109	216	143	146

주사전자현미경으로 관찰한 표면형상은 실험조건에 따라 달라지는데 400°C, ATO 4% 의 경우 grain 이 침상에 가까운 가늘은 막대 모양이고 같은 조건에서 500°C 의 것은 grain 이 더 굵고 크다. 400°C 에서 기판을 soda lime glass 로 사용했을 경우는 Corning 7059 유리를 사용한 것과 만이하게 grain 이 원형에 가까운 형상을 하고 있다. ATO 2%, 500°C 의 경우 grain 이 삼각형의 형태를 가지고 있고 표면의 굴곡도 매우 심하다. 그리고 FTO 2%, 550°C 에서는 grain 이 가는 막대, 삼각형, 육각형 등 다양한 형태를 갖고 있다.

4. 결 론

Pyrosol 법을 이용하여 제작한 In₂O₃:Sn, SnO₂:Sb, SnO₂:F 박막중 전기광학적으로 우수한 것은 In₂O₃:Sn 의 경우 비저항 1.5×10⁻³Ωcm, 광투과율 90%, SnO₂:Sb는 1.5×10⁻³Ωcm, 85%, SnO₂:F 는 2.9×10⁻³Ωcm, 90% 를 각각 얻었다.

실험 변수 측면에서 SnO₂:Sb 의 경우 적정 온도는 400°C 내외, 적정 Sb 함량은 4% 이상이다. carrier gas 또는 질소나 공기보다 산소를, 그리고 기판유리는 soda lime 유리보다 Corning 7059유리를 사용하는 것이 전기 광학적 특성면에서 유리함이 확인되었다.

참 고 문 헌

- (1) 한국동력자원연구소, 비정질규소 태양전지에 관한 타당성 연구, KE-87(B)-6, 1987
- (2) N.S.Murty et al, Thin Solid Films, 92, 347 (1982)
- (3) R.Muto et al, 應用物理, 2, 134 (1972)
- (4) H.Ilda et al, Solar Energy Materials, 17, 407 (1988)
- (5) C.Agashe et al, ibid, 17, 99 (1988)
- (6) E.Shanthi et al, J.Appl. Phys., 53,1615 (1982)
- (7) S.Kulaszewicz et al, Thin Solid Films, 55, 283 (1978)
- (8) M.Miguhashi, J. of Non-Crystalline Solids, 38, 329 (1980)
- (9) R.Pommier et el, Thin Solid Films, 77, 91 (1981)
- (10) K.B.Sundaram et al, ibid, 78, 35 (1981)
- (11) K.H.Kim et al, ibid, 141, 287 (1986)

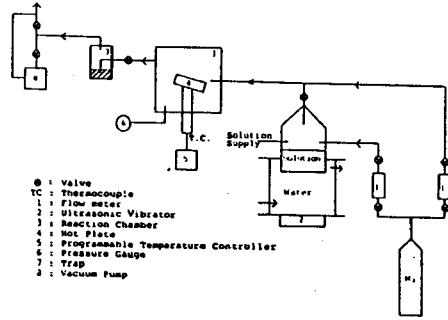


그림 1. Pyrosol 장치 개략도

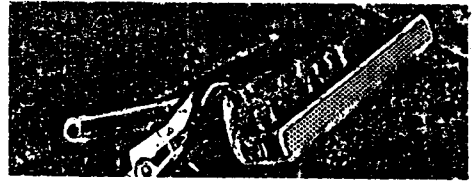


사진 1. 노즐

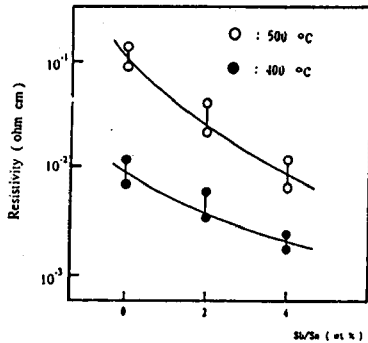


그림 2. Sb 첨가량에 따른 SnO₂:Sb의 비저항 변화 (carrier gas : N₂)

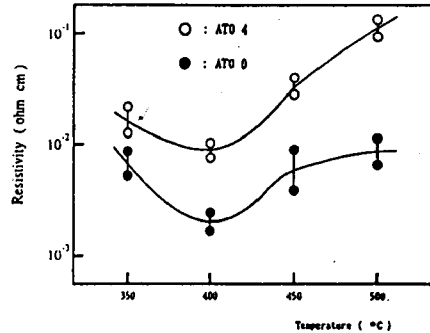


그림 3. 기판온도에 따른 비저항변화 (carrier gas : N₂)

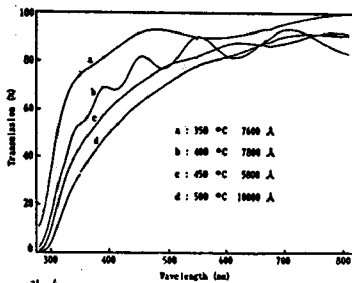


그림 4. 기판온도에 따른 SnO₂:Sb의 광 투과율 (ATO4%, N₂, Corning 7059)

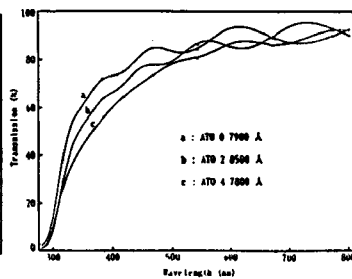


그림 5. Sb 함량에 따른 SnO₂:Sb의 광 투과율 (400°C, N₂, Corning 7059)

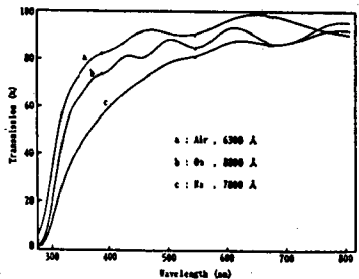


그림 6. Carrier gas 종류에 따른 SnO₂:Sb의 광 투과율 (ATO4%, 400°C, N₂, Corning 7059)