

Pyrosol 법에 의한 SnO₂:F 박막의 전기적, 광학적 특성

윤경훈, 송진수, 강기환

(한국동력자원연구소)

(Electrical and Optical Properties of SnO₂:F Thin Films by Pyrosol Method)

Yoon Kyung Hoon, Song Jin Soo, Kang Gi Hoan

(Korea Institute of Energy and Resources)

Abstract - A new technique is described for developing low-cost SnO₂:F thin films as TCO (Transparent Conducting Oxide) substrate of a-Si solar cells.

A novel Pyrosol equipment has been developed, and SnO₂:F thin films have been deposited under the condition of varying dopant concentration, temperature and composition rate of solution. Furthermore, electrical and optical properties of thin films have been measured, and exhibit resistivity of $4.3 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ and transmittance of 80% which is almost at the same level as those of SnO₂:F thin films by CVD.

1. 서론

a-Si 태양전지와 유리기판 사이에 형성되는 투명전도막 재료는 일반적으로 In₂O₃:Sn, SnO₂:Sb, SnO₂:F 등이 사용되고 있으나, In₂O₃:Sn의 경우 In이 고가일 뿐만 아니라 화학적으로도 불안정하기 때문에 최근에는 In₂O₃:Sn과 SnO₂의 복합층 또는 texturized SnO₂에 관한 연구가 집중되고 있다.

SnO₂계 투명전도막의 전기적, 광학적 특성은 SnO₂:F 박막이 SnO₂:Sb 박막보다 우수한 결과가 보고되고 있으며, 입사태양광의 반사손실을 줄이기 위한 texturing은 유리기판의 etching 방법보다는 박막 형성 조건의 제어에 의한 방법이 저가제조공정에 적합한 것으로 판단되고 있다.

따라서 본 연구에서는 저가 제조공정이 가능한 Pyrosol 장치를 설계 제작하여 texturized SnO₂:F 박막을 형성하였으며, 전기적, 광학적 특성 측정과 분석을 통하여 최적조건을 도출하였다.

2. 실험 방법

2.1. Pyrosol 장치의 설계 및 제작

Pyrosol 법은 반응 이전의 출발물질이 Spray pyrolysis 수용액 방울(droplet) 또는 CVD의 기체와는 달리 매우 미세한 입자로서, 초음파 진동자를 이용하여 용액을 ultrasonic cavitation 효과에 의해 sol 또는 mist 상태의 미립자로 분무하는 것이 특징이다.

Sol 또는 Mist의 특성은 용액의 성질, 초음파의 주파수와 강도에 따라 달라지며, 진동파장 λ 와 초음파 주파수 f 의 관계식은

$$\lambda^3 = \frac{2\pi\sigma}{\rho f^2} \quad (1)$$

로 나타낼 수 있다.

여기에서 σ : 표면장력

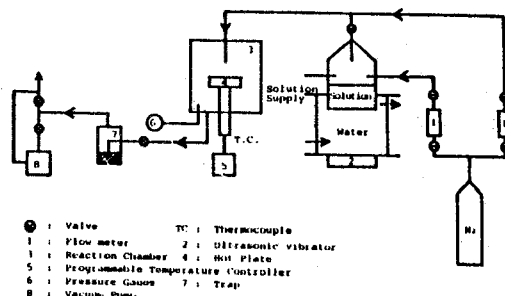
ρ : 밀도

그리고 mist의 직경 d 는 λ 의 함수로써

$$d = K \left(\frac{8\pi\sigma}{\rho f^2} \right)^{1/3} \quad (2)$$

k : constant 이다.

이러한 상관관계를 고려하여 주파수 1.7 MHz의 초음파 진동자(일본 TDK 산제품)를 사용할 경우, 물의 mist 직경은 7~10 μm 내외이다.



[그림 1] Pyrosol 장치의 개략도

[그림1]은 Pyrosol 장치의 개략도로써 반응물 발생장치를 포함하여 반응실, 배기가스 처리실 등으로 구성되어 있다.

유리기판을 놓는 열판은 반응실내에 수평으로 설치되어 있으며, mist injector는 반응실 상단 중앙부에 열판과 수직으로 설치하였다.

또한 초음파 진동에 의해 발생된 용액의 mist는 injector를 통하여 유리기판상에 박막을 형성하며 미반응물과, 박막화 되지 못한 반응 생성물은 반응실 하단부의 좌, 우 배기구를 통하여 빠질 수 있도록 설계 하였다.

반응실 내의 injector는 반복실험을 통하여 설계하여 Pyrex tube로 제작하였으며, injector 내부에는 honeycomb의 condierite 자기를 설치함으로써 mist가 균일하게 분포 되도록 하였다.

2.2. 투명전도막의 제작과 특성 측정

SnO₂:F 박막을 형성하기 위한 유리기판은 두께 1.1 mm의 Corning #7059를 사용하였으며, 실험에 사용된 용액은 SnCl₄·5H₂O와 NH₄F(日本 관동화학, 특급)를 용매인 H₂O(미국 J.T. Burrough社, HPLC용), C₂H₅OH(99.8% Fluka社), 또는 CH₃OH(99.85% 영국 James Burrough社)와 혼합하고 반응촉매제인 HCl(35.4% 영국 Avondale lab社)을 첨가하여 밀봉한 후 24시간 경과후에 사용하였다.

유리기판은 세척후 열판위에 놓고 rotary pump를 사용하여 반응실내를 10⁻³ Torr의 진공상태로 만든다음 2ℓ/min의 carrier gas(air, N₂ 또는 O₂)를 흘리면서 15 °C/min의 속도로 열판을 가열하였으며, 열판의 온도가 설정 온도까지 가열되면 Carrier gas의 유량과 냉각수량을 조정후 즉시 초음파 진동자 일정 Power로써 가동하였다. 박막 제조이후에는 초음파 진동자의 전원을 끄고 carrier gas의 유량과 열판온도의 냉각 속도를 승은시의 동일하게 조정하여 약 100 °C에 도달하면 박막이 형성된 유리기판을 회수 하였다.

제작된 texturized SnO₂:F 박막은 Van der Pauw 법에 의한 resistivity, UV-VIS spectrophotometer (Varian Super-scan IBE)에 의한 광투과율 및 Alpha-step(Tencor Co. 200)에 의한 박막 두께를 측정하였으며, 두께 측정에 필요한 step은 Zn 분말과 5NHCl 용액을 이용한 부분 etching⁷⁾으로 etching으로 형성하였다. 그리고 박막의 구조 분석을 XRD(Rigaku Model D/Max-IIA)를 사용하였으며, 박막의 표면 형상은 SEM(Cambridge Instrument)으로 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

SnO₂:F 박막은 설계, 제작된 Prosol 장치를 사용하여 제조조건을 변화시키면서 반복된 실험결과를 분석하여 최적 조건을 도출하였다.

용액은 SnCl₄·5H₂O-NH₄-C₂H₅OH(또는 CH₃OH)-H₂O-HCl으로 조성된 혼합액을 사용하였으며, 실험의 변수를 줄이기 위해 air, N₂, O₂ 등의 carrier gas와 carrier gas의 유량이 특성에 미치는 영향은 사전에 분석하였다. 그결과 air와 O₂의 경우에는 유사한 전기적, 광학적 특성을 나타내었으나 N₂를 carrier gas로 사용하였을 경우에는 광투과율은 변화가 없는 반면에 비저항은 50% 이상 증가하였다. 이러한 결과는 N₂가 air 또는 O₂와는 달리 불활성 gas이므로 용액에 혼합된 산화제 역할의 H₂O만으로는 SnO₂의 생성반응이 충분하지 못한것으로 해석된다. 또한 carrier gas의 유량이 특성에 미치는 영향은, 유량이 증가함에 따라 투과율과 비저항이 조금씩 증가하는 결과를 나타내었으나, 유량 증가는 초음파에 의해 발생된 mist 분포의 불균일성을 초래하였다.

따라서 carrier gas는 air를 사용하였으며 air의 유량은 10 ℓ/min로 고정하였다.

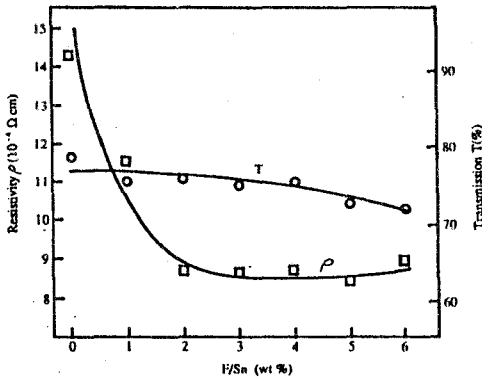
한편 박막의 성장속도는 300 Å/sec로써 시간에 거의 비례하여 증가하였으나, 두께가 너무 얇을 경우 박막형성의 제어가 어려울 뿐만 아니라 제조 과정중의 pinhole 발생 등이 우려되며, 너무 두꺼울 경우에는 crack의 발생 가능성이 있으므로 투명전도막의 두께는 6000 Å으로 설정하였다.

3.1. F/Sn 중량비

H₂O:200 cc, C₂H₅OH:12 cc, HCl:7 cc, SnCl₄·5H₂O:

30g을 혼합한 용액에 NH₄F를 첨가함으로써 F/Sn 중량비를 0~6% 범위에서 조절하고 기판온도 400 °C에서 형성된 두께 약 6000 Å의 박막의 전기적, 광학적 특성은 [그림2]와 같다.

F/Sn 중량비에 따른 비저항의 변화는 2wt%까지 감소하다가 그이상의 값에서는 거의 변화하지 않았다. SnO₂:F 박막에서의 F 함유량에 관한 영향은 spray 방법의 경우 425 °C⁸⁾에서 F/Sn의 중량비가 390%일때 최적조건이며, F/Sn 중량비 65%와 102%인 경우 박막내의 F/Sn 함유량은 각각 1.7%와 8%로 보고되고 있다. 한편 박막의 광투과율은 F/Sn 중량비가 증가함에 따라 조금씩 감소하였



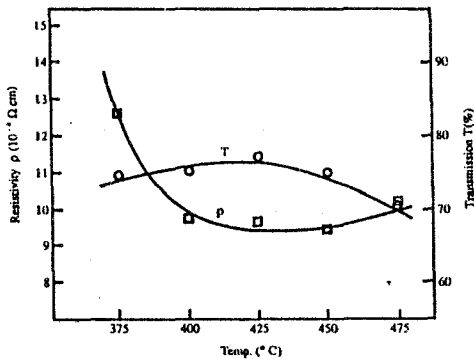
[그림 2] F/Sn 중량비에 따른 특성변화

으며, 이러한 현상을 SnO₂ 박막내의 불순물인 F의 증가에 의한 빛의 산란에 기인된 것으로 해석된다.

이러한 결과는 화학적 방법에 의한 SnO₂:F 박막의 특성이 제조방법에 따라 많은 차이를 나타내며, 특히 제조조건에 큰 영향을 받고 있음을 의미한다. 따라서 본 실험에서는 광투과율이 크게 감소하지 않고 낮은 비저항을 얻을 수 있는 F/Sn의 중량비를 2~4%의 범위로 설정하였다.

3.2. 기판 온도

[그림3]은 F/Sn 중량비를 4wt%로 고정하고 기판온도를 375°C~475°C까지 변화시켰을때의 비저항과 광투과율을 나타낸 것이다.



[그림 3] 기판온도에 따른 특성변화

이때 비저항 값은 기판온도가 증가함에 따라 감소하여 425°C에서 최솟값을 나타내었으며, 그 이상의 기판온도에서는 다시 조금씩 증가하였다. 또한 광투과율은 비저항과는 반대로 온도가 증가함에 따라 조금씩 증가하여 425°C에서 최댓값을 나타내었으며 그 이상의 기판온도에서는 조금씩 감소하였다.

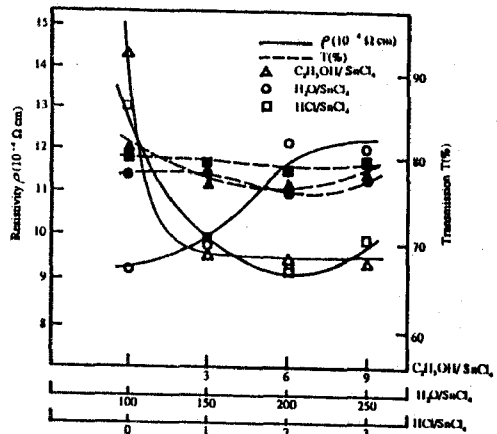
이러한 결과는 온도 증가에 의한 박막의 결정화에 따라 grain boundary가 확대되어 비저항이 감소하며, 광투과율

의 감소는 haze ratio의 증가에 의한 빛의 산란으로 해석된다.

따라서 최적 기판온도는 비저항의 최솟값과 광투과율의 최댓값을 얻을 수 있는 425°C를 설정하였다.

3.3. 용액의 조성비

F/Sn 중량비의 기판온도를 각각 4wt%와 425°C에 고정하고, 용액을 조성하는 H₂O, C₂H₅OH와 HCl의 SnCl₄에 대한 mol 비를 변화하였을 경우의 특성변화는 [그림4]와 같다.



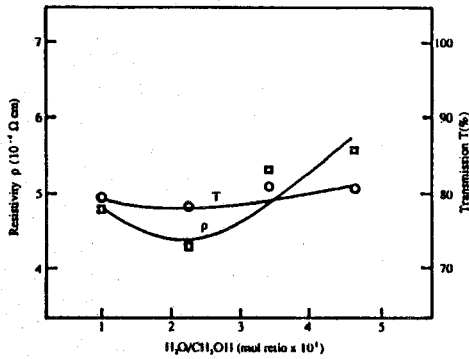
[그림4] 용액 조성비에 따른 특성변화

그림에 나타난 바와같이 SnO₂:F 박막의 비저항은 H₂O mol 비의 증가에 따라 증가하며, 반대로 C₂H₅OH와 HCl의 경우에는 mol 비가 작으면 높은 비저항을 나타내나 mol 비가 증가하면 급격히 감소한 후 거의 변화하지 않았다.

이러한 결과는 SnO₂:F 형성 반응과정에서 산화제 역할을 하는 H₂O와 반응의 활성화를 위한 C₂H₅OH 및 HCl은 일정량 이상을 초과할 경우 불필요한 반응의 초래 또는 특성을 변화시키지 않는 것으로 해석된다. 광투과율은 조성비의 경우에도 거의 영향을 받지 않았다.

따라서 F/Sn 중량비 4%, 기판온도 425°C, SnCl₄에 대한 H₂O, C₂H₅OH 및 HCl의 mol 비가 각각 100, 3.2인 조성비에서 비저항 8~9 x 10⁻⁴ Ω·cm 광투과율 75% 수준의 특성을 얻을 수 있었다.

한편 용액의 주용매가 특성에 미치는 영향을 관찰하기 위하여 C₂H₅OH 대신 CH₃OH를 사용하여 H₂O/CH₃OH의 mol 비율 1~5의 범위에서 변화시킨 특성측정 결과로, [그림5]와 같다.



[그림 5] H₂O/CH₃OH 의 mol 비에 따른 특성변화

그림에 나타난 바와 같이 광투과율은 H₂O/CH₃OH 의 mol 비에 따른 변화는 거의 없었으나 C₂H₅OH 에 비해 약간 증가한 80 % 수준의 광투과율을 나타내었으며, 비저항은 현저한 감소현상을 나타내었다. 특히 H₂O/CH₃OH 의 mol 의 비가 2 일때의 비저항은 4.3 × 10⁻⁴ Ω · cm 로써, 현재 시판중인 11) 12) CVD 또는 CMD SnO₂:F 박막의 비저항 4 × 10⁻⁴ Ω · cm, 광투과율 80 % 의 특성과 동등한 수준의 좋은 결과이다.

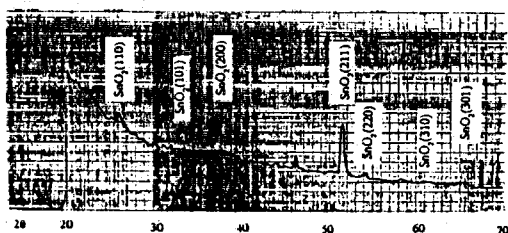
3.4. XRD 및 SEM 관찰

X 선 회절시험 결과 에서는 F/Sn 중량비 변화에 의해 피크의 강도는 달라지나 결정구조의 변화가 없는 것으로 판단되며, 온도 증가에 따라 피크가 예리해지면 세기도 크게 증가하여 박막의 결정성이 향상됨을 알 수 있었다.

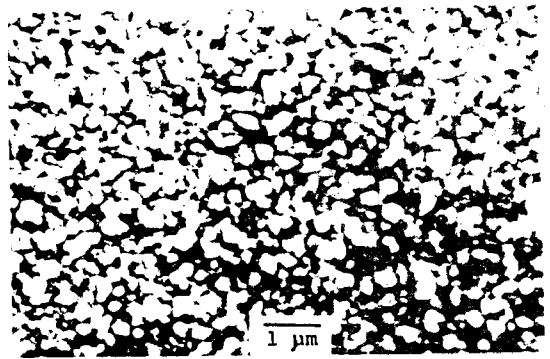
또한 SEM 에 의한 표면형상의 관찰결과 SnO₂:F 박막은 round type 으로 형성되었으며, F/Sn 중량비는 형상에 영향을 미치지 않으나 기판온도가 증가하면 grain size 도 증가할 뿐만 아니라 grain size 가 균일, 치밀하고 기포나 pinhole 등도 찾아볼 수 없었다.

425 °C 이상의 기판온도에서 grain size 는 0.2~0.3 μm 었으며, 이러한 크기는 박막두께의 약 1/3~1/2 에 해당된다.

[그림6]과 [그림7]은 3.3 항에서 도출된 최적 조건에서 형성된 시료에 대한 X 선 회절도와 SEM 으로 관측된 표면형상이다.



[그림 6] X 선 회절도



[그림 7] SEM 표면 형상

4. 결 론

저가의 투명전도막을 개발하기 위하여 Pyrosol 장치를 자체 설계, 제작하고, 이 장치를 사용하여 제작조건을 변화시키면서 형성된 SnO₂:F 박막의 실험결과는 다음과 같다.

가. 박막의 비저항은 제작조건에 따라 큰 변화를 나타내었으나, 광투과율은 거의 변화하지 않았으며, SnCl₄ · 5H₂O-NH₄F-C₂H₅OH-H₂O-HCl 의 용액에서는 최적조건에서 8~9 × 10⁻⁴ Ω · cm 의 비저항과 75 % 의 광투과율을 나타내었다.

나. 용액의 주용매로써 C₂H₅OH 대신 CH₃OH 를 사용하였을 경우 4.3 × 10⁻⁴ Ω · cm 의 비저항과 80 % 의 광투과율을 얻을 수 있었으며, 이러한 특성을 상용화된 CVD 또는 CMD 에 의한 SnO₂:F 박막과 동등한 수준의 좋은 결과이다.

다. XRD 및 SEM 의 관찰결과 기판온도 상승에 따른 grain size 의 증가 및 균일성을 나타내었으며, SEM 에 의한 표면형상관찰 결과 박막의 표면은 round type, grain size 는 0.2~0.3 μm 임을 확인하였다.

REFERENCE

1. H.Iida et al. : IEEE , Electron Device Letter, EDL-3 (1982) 114
2. H.Iida et al. : IEEE , Trans. Electron Device, ED-31 (1984) 718
3. T.Karlsson et al. : Solar Energy Materials, 11 (1985) 469
4. H.Deckmann et al. : Proc. 16th IEEE PVSC (1982) 1331
5. A.Greenwald et al. : Proc. 21th IEEE PVSC (1972) 621
6. G.Blandenet et al. : Thin Solid Films,77 (1981) 81
7. K.Adachi et al. : Solar Energy Materials, 17 (1988) 999
8. C.Agache et al. : ibid, 17 (1988) 99
9. K.L.Chopra et al. : Thin Solid Films,88 (1982) 93
10. S.P.Singh et al. : ibid, 127 (1985) 77
11. Asahi Glass Co. Ltd., AAA Sep.88-1-1
12. Taiyo Yuden Co., Ltd., 1988/10 123B