

용매와 반송가스가 초음파 분무 열분해에 의한 불소 도핑 이산화 주석 투명전도막의 성장속도와 특성에 미치는 영향

윤 경 훈, 송 진 수, 강 기 환*

한국동력자원연구소 태양전지연구실

The Effect of Solvent and Carrier Gas on the Deposition Rate and the Properties of Pyrosol Deposited SnO₂:F Transparent Conducting Films

Kyung-Hoon YOON, Jin-Soo SONG, Gi-Hwan KANG

Solar Cell Research Laboratory, Korea Institute of Energy and Resources

Abstract

Fluorine-doped SnO₂ (SnO₂:F) films were prepared in ordinary atmosphere on borosilicate glass substrates using pyrosol deposition method starting from the solutions composed of SnCl₄·5H₂O - NH₄F - CH₃OH - H₂O - HCl in an attempt to develop transparent conductors for use in amorphous silicon (a-Si) solar cells. The deposition rate of films increased with the increase in the content of H₂O, whereas it decreased with increasing the content of CH₃OH. When air was used as the carrier gas, the lowest electrical resistivity was obtained from a solution having CH₃OH/H₂O mol ratio of about 2 - 3 in the solution. The use of N₂ of the same flow rate as the carrier gas resulted always in the high resistive films, but the resistivity of the films decreased continuously with the increase in the content of H₂O. The surface morphology and preferred orientation of films were also affected by the solvent composition and the content of HCl in the solution. The room-temperature resistance of the films were fairly stable after heat-treatments up to 600°C.

1. 서 론

p-i-n 구조의 a-Si태양전지 제작시 태양전지와 유리기관 사이에 형성되는 투명전도막은 앞면전극으로서 낮은 비저항, 입사광량을 증가시키기 위한 높은 광투과율 외에도 화학적 안정성, 내플라즈마성 등이 요구되는데 주로 In₂O₃:Sn, SnO₂:Sb, SnO₂:F, ZnO:Al 등의 불순물 도핑한 투명전도성 산화물(Transparent Conducting Oxides ; TCO) 이 실험용 또는 생산용으로 사용, 연구되고 있다.

In₂O₃:Sn의 경우 다른 재료에 비해 비저항이 낮고 광투과율이 높아 TFT, LCD 등의 기관으로 널리 사용되고 있으나, In이 고가일 뿐만 아니라 화학적으로도 불안정하기 때문에 저가화를 목적으로 하는 a-Si태양전지용으로는 부적합하다.[1] 이러한 문제점을 해결하기 위하여 화학적으로 안정된 SnO₂계 투명전도막의 전기적, 광학적 특성향상과, texturized 표면구조[2] 및 저가 제조기술에 관한 연구가 집중되고 있다.

SnO₂계 투명전도막의 전기적, 광학적 특성은 SnO₂:F박막이 SnO₂:Sb박막보다 우수한 것으로 보고되고 있으며[3], 입사 태양광의 반사손실을 줄이기 위한 texturizing은 유리기관의

etching[4]보다는 박막제조 조건의 제어에 의한 방법[5]이 저가 제조공정에 적합할 것으로 판단되고 있다.

박막제조법의 경우 일반적으로 sputtering등의 물리적 제법이 양질의 박막제조법으로 알려져 있으나 제조비용이 고가인 것이 가장 큰 결함이다. 최근에는 저가 화학적 박막제조법의 하나인 chemical vapour deposition법에 의해서도 양질의 SnO₂:F박막이 제조 가능한 것으로 발표되었다[6].

최근 본 연구팀의 연구결과 저가 양질의 SnO₂:F 박막 제조 기술 측면에서는, 초음파 분무 열분해 방식을 이용하는 pyrosol(또는 CMD:Chemical Mist Deposition)법도 우수한 것으로 판명되었다[7]. 본 논문에서는 이미 밝혀진 최적 기판온도(425°C)와 용액중 F 함량 (F/Sn 3wt %)를 기본으로 하여 용매의 조성 및 반송가스가 박막 성장속도와, 전기적, 광학적, 구조적 특성에 미치는 영향을 규명하였고 일부 시료에 대해서는 공기중 열처리에 의한 표면저항의 변화를 관찰하였다.

2. 실험방법

Pyrosol 법은 초음파 진동자를 이용하여 용액을 ultrasonic cavitation 효과에 의해 sol 또는 mist 상태의 미립자로 분무하는 것이 특징인데[8], 반응물 입자의 크기 측면에서 보면 수용액 방울(droplet)을 이용하는 spray pyrolysis법과 vapour를 이용하는 chemical vapour deposition법의 중간에 해당된다. 본 실험에서 사용한 초음파 진동자의 주파수는 약 1.7MHz로 물을 mist화 할 경우 입자의 직경은 7 ~ 10µm의 범위가 되는데 실험장치에 대해서는 이미 발표한 바 있다[7].

실험에 사용한 용액은 SnCl₄·5H₂O 14.3 그램, NH₄F 0.286 그램을 100cc의 H₂O + CH₃OH의 혼합용매에 녹인 다음 반응속도제로 소량의 HCl을 첨가하여 만들었다. 그리고 기판으로는 두께 1.1mm, 크기 5cm x 5cm의 Corning #7059 유리를 사용하였다. 반송가스의 유량은 전 실험에 걸쳐 10 cm³/min 으로 고정하였다.

박막의 두께는 Alpha-step으로 측정하였는데, 두께측정에 필요한 step은 Zn분말과 HCl용액을 이용한 부분 etching으로 형성하였다. 박막의 전기적 특성은 Van der Pauw법으로, 광투과율 측정에는 UV-Vis spectrophotometer를 사용하였다. 실험결과에서의 투과율은 파장 550nm에서 기관유리와 박막의 합이고, 그 값은 total transmittance에서 diffuse 된 것을 뺀 specular transmittance이다. 박막의 구조해석을 위해서는 X-선 회절기, 표면형상의 관찰에는 주사전자현미경을 이용하였고 박막의 원

소분석을 위해서는 eaas를 사용하였다.

3. 실험결과 및 고찰

그림 1은 기판온도 425°C에서 공기를 반송가스로 사용하였을 때 용액중 CH₃OH/H₂O몰비에 따른 박막 성장속도, 비저항 그리고 투과율의 변화를 보여주고 있다. 박막성장속도와 투과율은 CH₃OH/H₂O가 증가함에 따라 감소 하고, 비저항은 CH₃OH/H₂O 2 - 3에서 최저 약 4x10⁻⁴ Ω cm를 나타내고 있는데 박막의 두께는 약 0.6μm 이다. SnO₂:F 박막의 비저항과 투과율은 박막 두께 증가에 따라 감소하는데 이를 감안하더라도 변화의 추이는 큰 차이가 없을 것으로 판단된다.

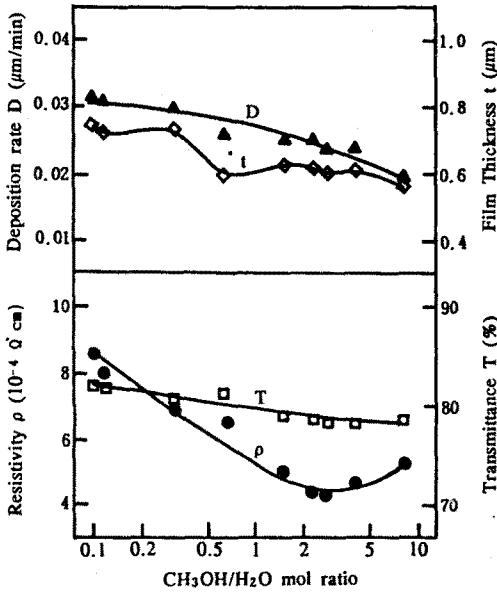


그림 1. CH₃OH/H₂O 몰비에 따른 박막성장속도, 비저항과 투과율 (반송가스:공기, 425°C, F/Sn 3 wt%)

동일 조건에서 반송가스만 공기 대신 질소를 사용했을 때의 결과는 그림 2와 같다. 그림 1과 비교하여 박막성장속도와 투과율은 CH₃OH/H₂O 증가에 따라 거의 비슷하게 변화하지만 투과율의 경우 절대값에서 약 4 - 5% 낮다. 비저항은 공기 사용시와 달리 CH₃OH/H₂O 증가에 따라 현저하게 증가하는데 값도 상당히 크다. 용매를 CH₃OH만 사용하였을 경우에도 그 값은 약 2.3 x 10⁻³ Ω cm 으로 공기 사용시 비저항의 약 5배이다. 그림 3은 그림 1,2 박막의 carrier농도와 이동도의 측정 결과인데 CH₃OH/H₂O 증가에 따른 변화는 비슷하나 질소 사용시 carrier농도는 공기 사용시에 비해 오히려 약간 많으나 이동도는 1/2 이하로 매우 작음을 알 수 있다. 높은 비저항, 낮은 투과율은 이와 같이 매우 작은 이동도에 기인하는데, 이는 결과적으로 질소 사용시의 박막은 산소 이온이 매우 부족한 비양극성 조성으로 산소 이온 결합에 의해 carrier농도는 충분하지만 박막의 결정성은 매우 불완전한 의미하는 것으로 해석된다. CH₃OH/H₂O의 감소 즉 H₂O 함량의 증가에 따라 carrier 농도가 증가하고 반대로 이동도는 감소하는 것은 역시 이와 같은 이유 때문으로 판단된다.

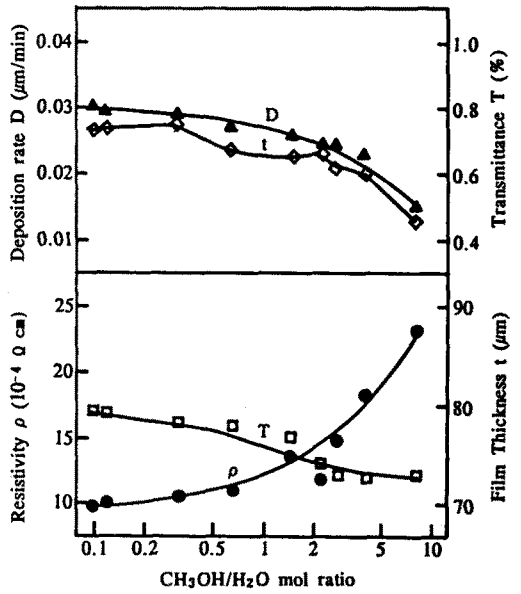


그림 2. CH₃OH/H₂O 몰비에 따른 박막성장속도, 비저항과 투과율 (반송가스:공기, 425°C, F/Sn 3 wt%)

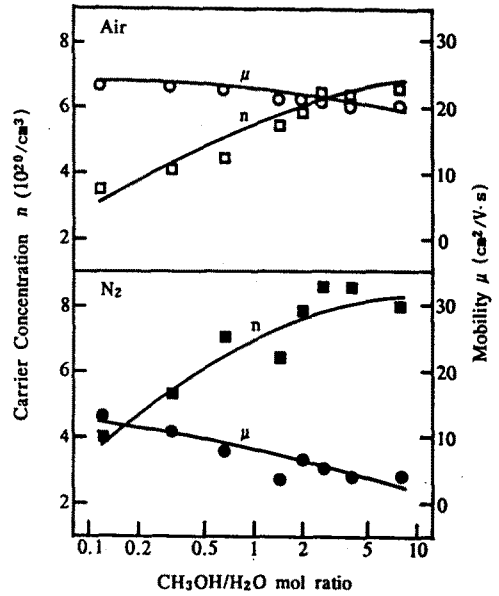


그림 3. 그림 1,2 박막의 carrier농도와 이동도

표 1은 질소 사용시 얻은 박막의 X-선 회절 시험결과로서 최대 피크가 나타나는 면이 CH₃OH/H₂O 증가에 따라 (200)에서 (211) 그리고 (101)로 바뀌는 것을 볼 수 있는데 이와는 약간 다르지만 공기 사용에도 (200)면에서 최대 피크가 나타나다가 CH₃OH/H₂O 8에서는 최대 피크가 나타나는 면이 (101)이었다. 그림 4는 공기 사용시 얻은 박막의 표면형상으로 CH₃OH/H₂O가 8에서 2로 감소함에 따라 grain의 모양이 비고

적 균일한 크기의 구형에서 자갈과 같이 갖가지 형태로 이루어진 것을 볼 수 있다.

표 1. CH₃OH/H₂O 몰비에 따른 X-선 회절 피크 강도

2θ	Plane	CH ₃ OH/H ₂ O mol ratio			
		8	1.5	0.1	0
26.5	110		16		6
33.78	101	100	65	31	
37.98	200	32	28	21	100
51.66	211	71	100	100	32
61.93	310				15
65.76	301			43	30

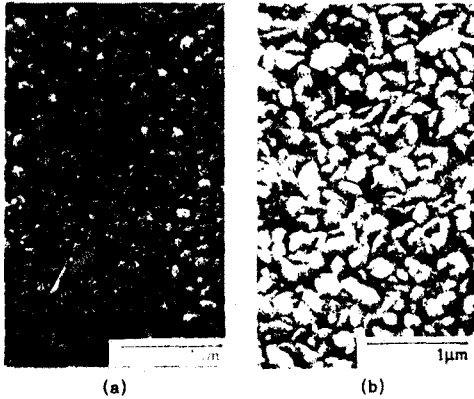


그림 4. 표면형상, CH₃OH/H₂O 몰비 8(a), 2(b)

그림 5는 기판온도 425°C에서 공기 사용시 용액중 HCl 함량만을 변화 시켰을 때의 박막성장속도, 비저항과 투과율의 측정 결과인데 투과율은 HCl 함량과 거의 무관함을 보여주고 있다. 큰 차이는 없으나 박막성장속도는 HCl 함량이 증가함에 따라 감소하고 비저항은 HCl/SnCl₄ 몰비 약 2.5에서 최저이다. X-선 회절시험 및 표면 형상의 관찰 결과 용액중 HCl을 첨가함에 따라라도 앞의 CH₃OH/H₂O 변화시와 비슷한 결과가 얻어 졌는데, 표 2는 X-선 회절시험 결과로 HCl 함량이 증가함에 따라 최대 피크가 나타나는 면이 (101)에서 (200)으로 바뀐 것을 확인 할 수 있다. 또한 그림 6은 HCl 을 첨가하지 않았을 경우 구형이던 박막 표면의 grain이 HCl 첨가량 증가와 함께 거의 판상에 가까워 지는 것을 볼 수 있다.

표 2. HCl/SnCl₄ 몰비에 따른 X-선 회절 피크 강도

2θ	Plane	HCl/SnCl ₄ mol ratio			
		0	1.3	2.6	3.9
26.5	110	20	21	36	56
33.78	101	100	100	96	48
37.98	200	13	54	100	100
51.66	211	31	52	86	83
61.93	310			6	10
65.76	301	42	49	41	25

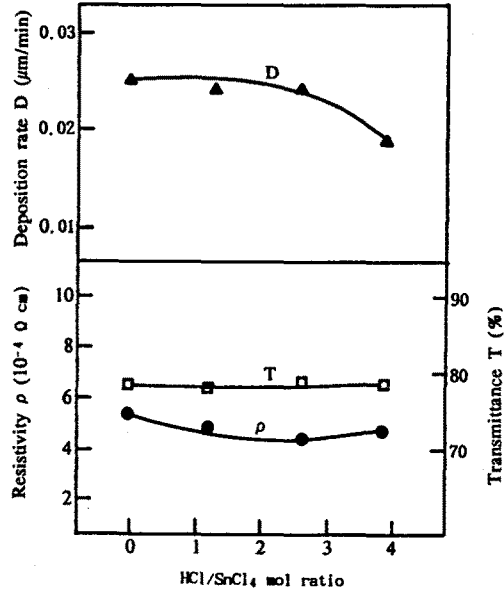


그림 5. HCl/SnCl₄ 몰비에 따른 박막성장속도, 비저항과 투과율 (반송가스:공기, 425°C, F/Sn 3 wt%)

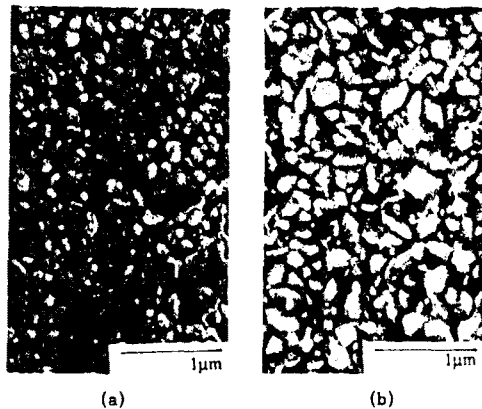


그림 6. 표면형상, HCl/SnCl₄ 몰비 0(a), 3.9(b)

본 연구에서 사용한 조성의 용액으로 얻은 박막의 원소 분석 시 존재가 예상되는 원소는 H를 제외하면 Sn, O, Cl, F 네가지이다. 그림 7은 그림 1에서 최저 비저항을 가진 박막의 ESCA 결과로서 네가지 원소 외에도 C가 상당량 존재하고 있음을 볼 수 있다. Cl의 농도는 약 1 at.%로 F의 농도 0.39 at.% 보다 높게 나타나고 있는데 Cl 역시 F와 마찬가지로 상당 부분이 O를 치환하여 donor로 작용할 것으로 추측된다. 박막중 F의 농도는 용액중 F 농도의 약 2%에 해당되는데 이는 용액중에 첨가한 NH₄F의 대부분이 고온에서 분해되어 달아났기 때문으로 추정된다.

그림 8은 역시 그림 1에서 최저 비저항을 나타낸 CH₃OH/H₂O 2.65의 용액으로 부터 기판온도 425, 450 그리고 475°C에서 얻은 박막을 공기중에서 200 - 600°C 까지 100°C 간격으로 열처리 한 후 상온에서 측정된 표면저항을 초기치로 나눈 값의 변화이다. 450°C에서 얻은 시료가 가장 안정성이 있

는 것으로 나타났는데 열처리 온도가 기판온도 보다 높으면 표면저항이 오히려 초기치보다 낮는데 이는 이동도의 증가에 기인하는 것으로 밝혀졌다.

참고문헌

- [1] N. Fukuda et al, Jpn.J.Appl.Phys.,vol.21-2,pp.271-275, 1982.
- [2] H. Iida et al, IEEE Transactions on Electron Devices, vol.ED-31,no.5,pp.718-719,1984.
- [3] T. Karlsson et al, Solar Energy Materials, vol.11, pp.469-478, 1985.
- [4] H. Deckmann et al, Proc. 16th IEEE Photovoltaic Specialists Conference,pp.1425-1426,1982.
- [5] A. Greenwald et al, Proc. 21th IEEE Photovoltaic Specialists Conference,pp.621-625,1987.
- [6] K. Adachi et al, Proc. 10th Int'l Conference on Chemical Vapour Deposition, pp.999-1007,1987.
- [7] 윤경훈, 송진수, 대한전기학회 논문지 40 권 3 호, pp.282-289, 1991.
- [8] G. Blandnet et al, Thin Solid Films, vol.77, pp.81-90, 1981.

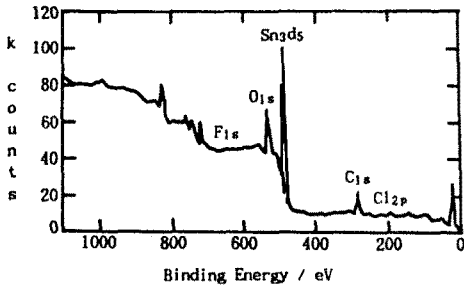


그림 7. SnO₂:F 박막의 ESCA 스펙트럼

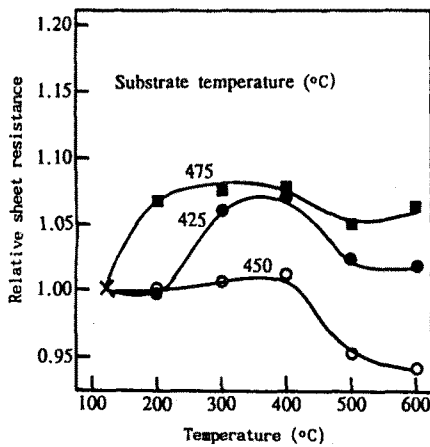


그림 8. SnO₂:F 박막의 열처리에 따른 표면저항의 변화 (반송가스:질소, 425°C, F/Sn 3 wt%)

4. 결론

Pyrosol법에 의한 SnO₂:F 박막의 제조 시험 결과 박막성장속도는 용액중 H₂O 함량이 증가할 수록 HCl 함량은 감소할 수록 증가하였으며 이 때 투과율도 반송가스의 종류에 관계 없이 H₂O 함량의 증가와 함께 증가하였다. H₂O 와 HCl의 함량증가는 박막의 표면형상과 우선방위에도 영향을 미치는 것으로 밝혀졌는데 특히 표면형상은 구형에서 자갈 또는 판상으로 변화하였다. 최저 비저항 약 4.3x10⁻⁴ Ω cm 은 공기를 반송가스로 사용하였을 때 CH₃OH/H₂O 2 - 3의 용액으로 부터 얻어졌다. 그러나 질소를 반송가스로 사용하면 비저항은 커지고 투과율은 낮게 나타났는데 이는 박막의 이동도가 매우 낮기 때문으로 판명되었다. 600°C 까지의 열처리 결과 이들 SnO₂:F 박막은 비교적 안정한 것으로 나타났다.