

# 불소 도핑 이산화주석 박막의 수소플라즈마 내구성

윤경훈, 송진수, 강기환\*

한국에너지기술연구소 태양전지연구팀

## HYDROGEN PLASMA DURABILITY OF SnO<sub>2</sub>:F FILMS

Kyung-Hoon YOON, Jin-Soo SONG, Kee-Hwan KANG  
Solar Cell Research Team, Korea Institute of Energy Research

### Abstract

Fluorine-doped SnO<sub>2</sub>(SnO<sub>2</sub>:F) thin films obtained by pyrosol deposition method have been exposed to R.F. excited pure hydrogen plasma under the following conditions; substrate temperature of 200°C, H<sub>2</sub> pressure of 1 Torr, R.F. input power of 50 mW/cm<sup>2</sup>, H<sub>2</sub> flow rate of 30cc/min and exposure time of 15-600 seconds. It is found that the sheet resistance of the films remains unchanged or rather slightly reduces for initial exposure time of 30-60 seconds, but increases sharply with further increasing the exposure time. The optical transmittance of SnO<sub>2</sub>:F films shows a rapid fall with increasing exposure time except for a film obtained with a solution having CH<sub>3</sub>OH/H<sub>2</sub>O mol ratio of 2.65, its degradations at the exposure time of 30-60 seconds are about 7-15%. In addition, the exposure of the films to hydrogen plasma atmosphere leads to remarkable changes in the microstructure and chemical composition, which should be attributed to the reduction of SnO<sub>2</sub> to SnO and to elemental Sn.

### 1. 서 론

비정질실리콘 (a-Si)태양전지의 투명전극으로 사용되는 투명전도성 산화물(Transparent Conducting Oxides; TCO) 박막은 높은 전기전도도와 광투과율 외에도 PECVD(플라즈마 화학기상증착)에 의한 a-Si 태양전지의 제조시 환원성의 수소플라즈마 분위기에 노출되기 때문에 이에 대한 내구성도 제질 선택시 중요 고려인자의 하나이다.

다른 재료에 비해 비저항이 낮고 광투과율이 높아 TFT, LCD 등의 기관으로 널리 사용되면서 투명전도막의 대명사로 인식되고 있는 ITO (In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Sn)의 경우 주재료인 In이 고가라는 단점에도 수소플라즈마 분위기에서 쉽게 환원되어 투명전도성이 현저히 저하될 뿐만 아니라, 환원후 생성된 In이 a-Si층내로 확산되어 태양전지의 성능을 크게 저하시키는 것으로 밝혀져 있다 [1,2].

이와 같은 ITO의 단점을 극복하기 위해 개발된 것이 SnO<sub>2</sub>:F로서 투명전도성은 ITO에 비해 약간 떨어지지만 보다 값싸게 만들수 있기 때문에 현재 상업용으로 널리 사용되고 있고, 또한 성능개선을 위한 연구도 함께 진행중에 있다. 그러나 최근의 보고에 의하면, SnO<sub>2</sub>:F 역시 수소플라즈마 분위기 내에서 환원되어 투명전도성이 떨어지면서 태양전지의 성능을 저하시키는 것으로 나타나 있다 [3,4].

본 연구에서는 초음파분부 열분해법(Pyrosol deposition method)으로 우수한 투명전도성과 함께 수소플라즈마 분위기에서의 내구성이 좋은 SnO<sub>2</sub>:F 박막의 제조조건을 도출하기 위한 목적으로 용액중 CH<sub>3</sub>OH/H<sub>2</sub>O 물비를 변화시켜 제작한 SnO<sub>2</sub>:F박막을 수소플라즈마 분위기에 노출시킨 다음 그에 따른 전기,광학적인 특성의 변화와 함께 미세구조, 화학조성의 변화를 관찰하였다.

### 2. 실험방법

Pyrosol 법은 초음파 진동자를 이용하여 용액을 ultrasonic cavitation 효과에 의해 sol 또는 mist 상태의 미립자로 분무하는 것이 특징인데 [5], 실험장치에 대해서는 이미 발표한 바 있다 [6]. 실험에 사용한 용액은 SnCl<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O, NH<sub>4</sub>F, CH<sub>3</sub>OH, H<sub>2</sub>O 그리고 HCl의 혼합물로서 용액중 F/Sn은 항상 3 wt.%로 고정시켰고, 다만 용매로 사용한 CH<sub>3</sub>OH와 H<sub>2</sub>O의 총량을 일정하게 유지한 가운데 CH<sub>3</sub>OH/H<sub>2</sub>O의 몰비만 변화시켜 용액을 제조하였다. 기관으로는 두께 1.1mm, 크기 5cm x 5cm의 Corning #7059 유리를 사용하였고, 기관온도는 450°C로 항상 일정하게 하였다. F/Sn 3 wt.%와 기관온도 450°C는 최저 비저항의 SnO<sub>2</sub>:F 박막을 얻을 수 있는 조건이다. 제작된 시료의 수소플라즈마 처리에는 PECVD장치를 이용하였으며 그 조건은 기관온도 200°C, 압력 1 Torr, R.F.전력밀도 50 mW/cm<sup>2</sup>, 수소유량 30cc/min 그리고 노출시간은 15-600초로 하였다.

박막의 두께는 Alpha-step으로 측정하였는데, 두께측정에 필요한 step은 Zn분말과 HCl용액을 이용한 부분 etching으로 형성하였다. 박막의 전기적 특성은 Four-point probe와 Van der Pauw법으로, 광투과율 측정에는 UV-Vis spectrophotometer를 사용하였다. 실험결과에서의 투과율은 파장 550nm에서 기판유리와 박막의 합이고, 그 값은 total transmittance에서 diffuse된 것을 뺀 specular transmittance이다. 박막의 표면형상 관찰에는 주사전자현미경을 이용하였고, 박막의 원소분석을 위해서는 XPS (X-ray photoelectron spectroscopy)를 사용하였다.

### 3. 실험결과 및 고찰

기관온도 450°C에서 용액중 CH<sub>3</sub>OH/H<sub>2</sub>O 물비를 변화시켜 얻은 SnO<sub>2</sub>:F 박막의 수소플라즈마 노출시간에 따른 판저항의 변화(처리후/처리전)는 그림 1과 같다. 노출시간 60초까지는 CH<sub>3</sub>OH/H<sub>2</sub>O에 관계없이 판저항이 처리전보다 최고 약 4% (CH<sub>3</sub>OH/H<sub>2</sub>O = 0, 노출시간 = 30초) 감소하는 것으로 나타났는데, 노출시간이 더 길어짐에 따라 판저항이 급격히 증가하고, 또한 그 증가속도는 CH<sub>3</sub>OH/H<sub>2</sub>O가 클 수록 더 빠른 것을 볼 수 있다.

수소플라즈마에 노출된 시료는 그 시간의 증가에 따라 색의 변화를 육안으로도 쉽게 관찰할 수 있었는데, 회색을 거쳐 처리시간 10분 경과후에는 거의 흑화된 모습을 나타내었다. 파장 550nm에서의 투과율의 변화 (처리후/처리전)를 보여주고 있는 그림 2는 이와 같은 육안 관찰결과를 그대로 반영하고 있는데, 노출시간의 증가에 따라 투과율이 빠른 속도로 감소하여 10분후에는 CH<sub>3</sub>OH/H<sub>2</sub>O 물비에 관계없이 처리전의 약 10%에 그치고 있다. 그러나 판저항과는 반대로 CH<sub>3</sub>OH/H<sub>2</sub>O가 클 수록 투과율의 하강속도는 오히려 낮은 것이 주목되는데 특히 CH<sub>3</sub>OH/H<sub>2</sub>O 물비 2.65의 경우 노출시간 30-60초에서의 투과율 하락은 초기치의 7-15% 정도이다.

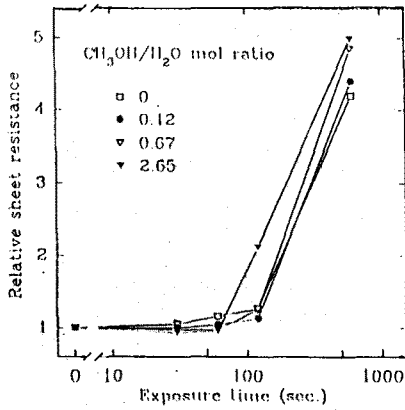


그림 1. 판저항의 변화.

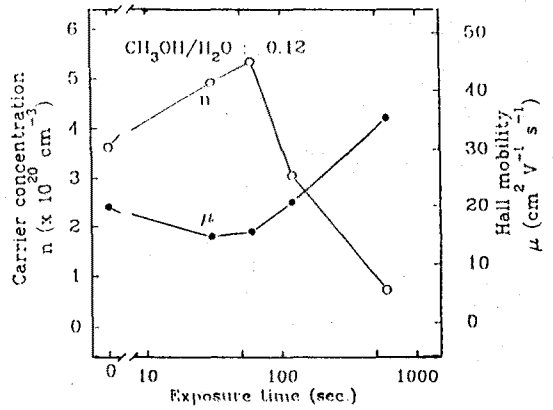


그림 3. 전자농도, 이동도의 변화 (CH<sub>3</sub>OH/H<sub>2</sub>O = 0.12).

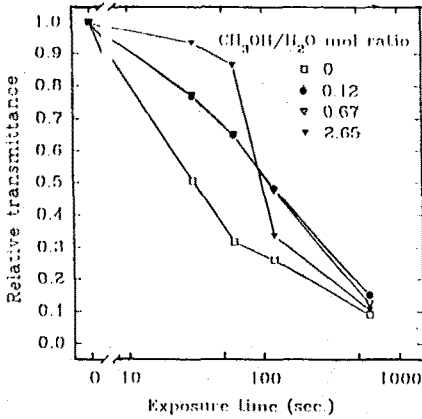


그림 2. 광투과율의 변화.

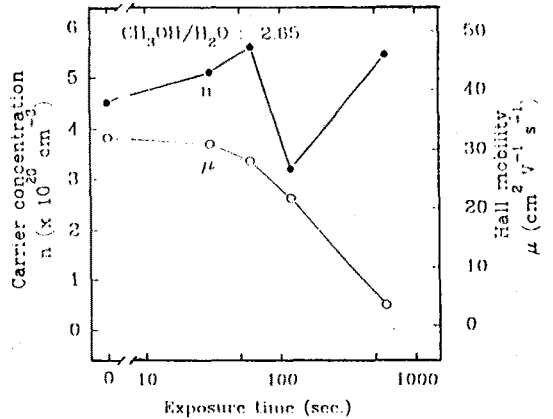


그림 4. 전자농도, 이동도의 변화 (CH<sub>3</sub>OH/H<sub>2</sub>O = 2.65).

한편, 동일시료의 수소플라즈마 처리시간에 따른 Hall 측정결과는 CH<sub>3</sub>OH/H<sub>2</sub>O 몰비에 따라 2개의 유형으로 구분된다. CH<sub>3</sub>OH/H<sub>2</sub>O 몰비 0.67 이하에서는 그림 3과 같이 이동도가 처리시간 30-60초에서는 처리전보다 증가하다가 처리시간이 더 증가하면 급격히 감소하고, 반면에 전자농도는 처리시간에 따라 이동도와 반대방향으로 변화하는데 전자농도의 증가보다는 이동도의 감소가 더 현저하다. 그리고 CH<sub>3</sub>OH/H<sub>2</sub>O 몰비 2.65에서는 그림 4에 나타난 바와 같이 이동도는 처리시간에 따라 빠른 속도로 감소하고, 전자농도는 초기 60초 까지 약간 증가하다가 큰폭으로 감소하여 120초 부근에서 최소값을 나타낸 후 다시 급격히 증가하는데, 120초 이후의 변화추세는 앞의 경우와 유사함을 알 수 있다.

Sato et al [3,4] 은 CVD법으로 만든 SnO<sub>2</sub>/F 박막의 내플라즈마성은 원 시료의 물질중 전자농도가  $4 \times 10^{20}/\text{cm}^3$  이하인 경우에 한해 노출시간 60-120초 사이에서 판저항이 감소하나, 박막의 광흡수율은 어느 경우에도 변화가 없고, 그리고 이때 판저항이 감소하는 것은 이동도의 증가 때문으로 발표된 바 있다. 이와 비교할 때 판저항의 변화는 본 연구결과와 상당부분 부합되는 점이 있다. 그러나, CH<sub>3</sub>OH/H<sub>2</sub>O 몰비 0.67 이하도 부터 얻은 시료의 경우 노출시간 60초 이내에서의 노출시간 증가에 따른 이동도의 증가와 전자농도의 감소는 산란광량

을 감소시켜, 결과적으로 고투과율의 조건을 만족시켜 주는 것임에도 불구하고 그림 2에 나타난 바와 같이 투과율이 감소하는 것은 예상 밖의 결과인데, 이는 박막의 흡수율 (1 - 투과율 - 반사율)이나 또는 total투과율이 아닌 specular 투과율만을 그 비교대상으로 한 데에도 일부 기인하는 것으로 판단된다.

수소플라즈마 처리시간에 따라 박막의 표면형상도 크게 변화 하는데, 그림 5는 CH<sub>3</sub>OH/H<sub>2</sub>O 몰비 0.12의 용액으로 만든 시료의 표면을 주사전자현미경으로 관찰한 것이다. 처리전 피라미드 형상(그림 5-a)의 grain이 30초 경과시 조그만 구형의 알갱이 모양(그림 5-b)으로 분해되고, 120초 경과시에는 완전히 구형(그림 5-c)으로 바뀌고, 그리고 10분 경과시에는 표면에서 보다 큰 둥근 입자(그림 5-d)가 생성된 것을 볼 수 있다. 그림 6은 이들 시료의 XPS 스펙트럼으로, 플라즈마 처리시간이 증가함에 따라 Sn 3d<sub>5/2</sub> 피크의 위치가 결합에너지가 낮은 쪽으로 이동하고, 나아가서는 제 2의 피크가 나타나면서 플라즈마 처리시간증가에 따라 그 강도도 증가한다. 결합에너지 487eV에서의 피크는 SnO<sub>2</sub>에 해당하고 그리고 486.7과 484.6 eV에서의 피크는 각각 SnO 와 Sn 원소에 해당하는 것으로 알려져 있는데 [7], 이는 결과적으로 수소플라즈마 분위기하에서 노출시간이 증가함에 따라 SnO<sub>2</sub> 가 환원되어 최종적으로는 Sn 원소로 남는다는 것을 반증하고 있다.

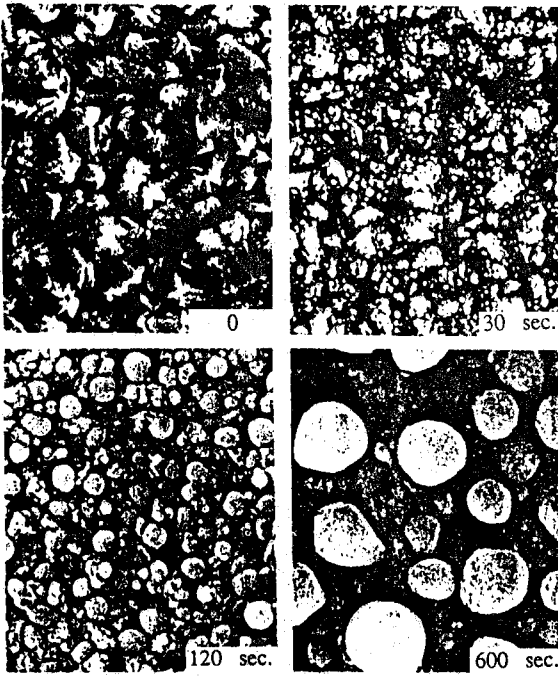


그림 5. 표면형상.  $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}=0.12$ , exposure time 0(a), 30sec.(b), 120sec.(c) and 600sec.(d).

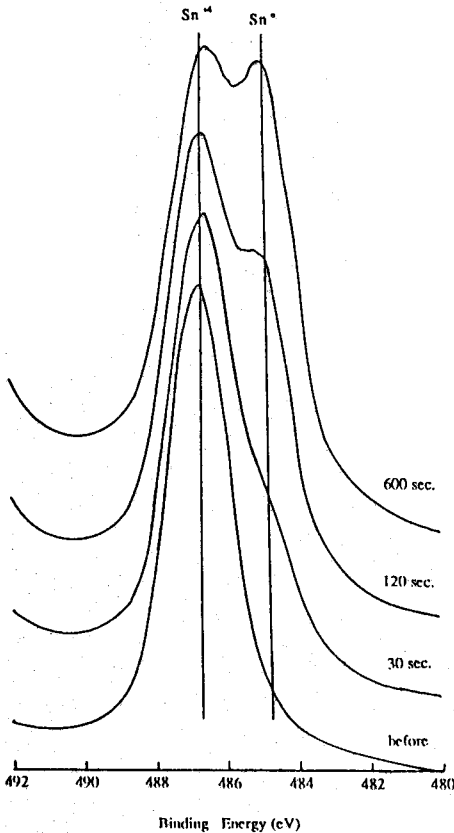


그림 6. XPS spectra ( $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O} = 0.12$ ).

#### 4. 결론

초음파 분무 열분해 (Pyrosol Deposition)하여 얻은  $\text{SnO}_2:\text{F}$  박막을 수소플라즈마 분위기하에 노출시켜 그에 따른 박막의 전기, 광학적특성과 미세구조 및 화학조성의 변화를 관찰하였다. 판저항의 경우 노출시간 60초까지는 변화가 없거나, 오히려 약간 감소한다. 그러나 노출시간이 더 길어지면 판저항은 급격히 증가하여 10분 경과후에는 초기치의 4-5배에 이른다. 광투과율은 반대로 노출시간이 길어짐에 따라 큰 폭으로 감소하여 10분 경과후에는 초기치의 10% 수준으로 떨어진다. 박막의 표면형상도 노출시간이 연장됨에 따라 큰 변화를 나타내는 데, 이와 같은 전기, 광학적 및 미세구조적 변화는 XPS에 의한 원소 분석결과 예상한 대로 수소플라즈마 분위기하에서  $\text{SnO}_2:\text{F}$  박막이  $\text{SnO}$ ,  $\text{Sn}$ 으로 환원되기 때문으로 밝혀졌다. 내플라즈마성이 가장 좋은  $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$  몰비 2.65의 용액으로 만든 시료의 경우 노출시간 30-60초까지는 판저항의 증가 없이 광투과율만 약 7-15% 떨어지는 결과를 얻었는데, 물론 광투과율의 보다 정확한 측정결과가 없어 단정할 수 없으나 결코 만족할 만한 수준은 아니라 추측된다. 결론적으로 투명전도막의 내플라즈마성을 향상시키기 위해서는 별도의 보호막이나 또는  $\text{SnO}_2:\text{F}$ 를 대체할 수 있는 새로운 재질의 발굴이 필요하다고 판단된다.

본 논문은 동력자원부가 주관하는 대체에너지 기술개발 사업의 일환으로 한국전력공사가 지원한 연구의 일 부분임.

#### 참고문헌

- [1] N.Fukuda, T.Imura, A.Hiraki, Y.Tawada, K.Tsuga, H.Okamoto and Y.Hamakawa, Jpn.J.Appl.Phys.Suppl. vol.21-2, pp.271-275, 1982.
- [2] M.Kitagawa, K.Mori, S.Ishihara, M.Ohno, T.Hirao, Y.Yoshooka and S.Kohiki, J.Appl.Phys., vol.54, pp.3269-3271, 1983.
- [3] K.Sato, K.Adachi, Y.Hayashi and M.Mizuhashi, pp.267-272 in: Proc.of 20th IEEE Photovoltaic Specialist Conf., Las Vegas, Nevada, 1988.
- [4] K.Sato, Y.Gotoh, Y.Hayashi and H.Nishimura, pp.1584-1587, in: Proc.of 21th IEEE Photovoltaic Specialist Conf., Kissimmee, Florida, 1990.
- [5] G.Blandenet, M.Court and Y.Lagarde, Thin Solid Films, vol.77, pp.81-90, 1981.
- [6] 윤경훈, 송진수, 대한전기학회 논문지 40권 3호, pp.282-289, 1991.
- [7] H.Schade, Z.E.Smith, J.H.Thomas III and A.Catalano, Thin Solid Films, vol.117, pp.149-155, 1984.