

ZnO/SnO₂:F 박막의 수소플라즈마 처리에 따른 전기적·광학적 특성 변화

강기환, 송진수, 윤경훈, 유권중, **한득영
*한국에너지기술연구소 태양광연구팀 **건국대학교 전기공학과

Electrical and Optical Properties of ZnO/SnO₂:F Thin Films under the Hydrogen Plasma Exposure

*Gi-Hwan KANG, Jin-Soo SONG, Kyung-Hoon YOON, Gwon-Jong YU, **Deuk-Young HAN
*Korea Institute of Energy Research, **Kon Kuk University

Abstract - ZnO/SnO₂:F bilayer films have been prepared by pyrosol deposition method to develop optimum transparent electrode for use in amorphous silicon solar cells. The solution for SnO₂:F film was composed of SnCl₄·5H₂O, NH₄F, CH₃OH and HCl, and ZnO films have been deposited on the SnO₂:F films by using the solution of ZnO(CH₃COO)₂·2H₂O, H₂O and CH₃OH. These films have been investigated the variation of electrical and optical properties under the hydrogen plasma exposure. The sheet resistance of the SnO₂:F film was sharply increased and its transmittance was decreased with the blackish effect after plasma treatment. However, the ZnO/SnO₂:F bilayer film was shown hydrogen plasma durability because the electrical and optical properties was almost unchanged more then 60 seconds exposure time.

이 고가라는 단점 외에도 수소플라즈마 분위기에서 쉽게 환원되어 투명전도성이 현저히 저하되는 것으로 밝혀졌으며[3,4], 또한 투명전도성이 ITO에 비해 약간 떨어지지만 보다 값싸게 만들 수 있고 현재 상업용으로 널리 사용되고 있는 FTO 역시 수소플라즈마 분위기에서 환원되어 투명전도성이 현저히 저하되는 것으로 밝혀졌다[5,6].

이러한 FTO 박막의 단점을 보완하기 위하여 수소플라즈마에 강한 별도의 보호막을 a-Si 층 사이에 형성하는 방법이 연구중에 있으며, Gorden[7]은 6000Å 두께의 SnO₂ 계 박막위에 약 1000Å 정도의 순수 ZnO 박막을 형성하여 태양전지의 성능을 크게 개선할 수 있었다고 발표한 바 있다.

본 연구에서는 Pyrosol 법에 의해 제조된 SnO₂:F 박막을 수소플라즈마에 노출시킨 후 전기적·광학적 특성의 변화를 관찰하고, SnO₂:F 박막의 내플라즈마성을 향상시키기 위하여 SnO₂:F 박막위에 순수 ZnO 박막을 형성하여 수소플라즈마에 노출시킨 다음 그에 따른 전기적·광학적 특성의 변화를 비교하였다.

1. 서론

비정질규소 태양전지의 효율은 비정질규소 박막의 특성 뿐 만 아니라, 기판으로 사용되는 유리 위의 투명전도막의 제질이나 표면상태에 따라서도 크게 좌우한다. 또한 투명전도막 코팅 유리는 비정질규소 태양전지에 큰 비중을 차지하므로 투명전도막 제조기술은 비정질규소 태양전지의 저가·고효율화를 위한 선결 과제이다.

높은 전기전도도와 광투과율을 동시에 가진 투명전도막의 재료로는 크게 무기물계의 금속박막, 산화물, 비산화물과 유기물계의 고전자전해질박막 등 네가지로 분류할 수 있으며[1,2], 그 중 비정질규소 태양전지용으로 적합한 재료로써는 SnO₂, In₂O₃, ZnO, Cd₂SnO₄ 등의 산화물이 사용되거나 또는 연구중에 있다.

비정질규소 태양전지의 전극으로 사용되는 투명전도성 산화물 박막은 높은 전기전도도와 광투과율 외에도 PECVD에 의한 a-Si 태양전지 제조시 환원성의 수소플라즈마 분위기에 노출되기 때문에 이에 대한 내구성도 구비되어야 할 중요한 요인이다.

다른재료에 비해 비저항이 낮고 광투과율이 높아 TFT, LCD 등의 기판으로 널리 사용되는 ITO 투명전도막의 경우 주재료인 In

2. 실험 방법

Pyrosol 법은 초음파 진동자를 이용하여 용액을 ultrasonic cavitation 효과에 의해 sol 또는 mist 상태의 미립자로 분부하여 박막을 형성하는 기술로써[8], 실험장치에 대해서는 이미 발표한 바 있다[9].

SnO₂:F 박막 제조실험에 사용된 용액은 SnCl₄·5H₂O, NH₄F, CH₃OH, H₂O, HCl의 혼합물으로써 용액중 F/Sn 중량비는 3 wt%의 용액을 사용하였고, 기판온도는 450 °C에서 실험을 행하였다. F/Sn 3 wt%와 기판온도 450 °C는 최저비저항의 SnO₂:F 박막을 얻을 수 있는 조건이다. 기판으로는 두께 1.1 mm, 크기 5x5 cm²의 Corning 7059 유리를 사용하였고, 반송가스는 Air(10 l/min)를 사용하였다.

SnO₂:F 박막위에 보호막으로 ZnO 박막형성에 사용된 용액은 Zn(CH₃COO)₂·2H₂O, CH₃OH, H₂O 혼합물으로써, 기판온도 425 °C에서 반송가스 Air(10 l/min)를 사용하였다.

제조된 시료의 수소플라즈마 노출실험에는 PECVD 장치를 이용하였으며, 그조건은 기판온도 200 °C, 압력 1 Torr, R.F 전력밀

도 50 mW/cm², 수소유량 30 cc/min 그리고 노출시간은 15~600 초로 하였다.

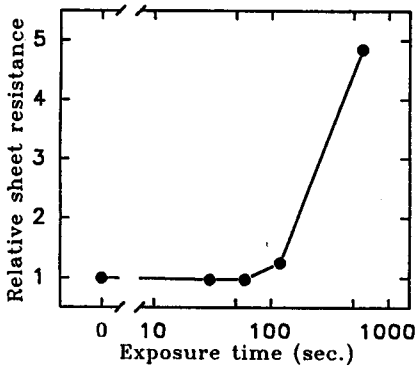
박막의 두께는 Alpha-Step(Tencor 200)으로 측정 하였으며, 두께측정에 필요한 step 은 Zn 분말과 HCl 용액을 이용한 부분에칭으로 형성하였다. 박막의 전기적 특성측정은 Four-point probe 와 Van der Pauw 법을 이용하였고, 광투과율 측정에는 UV-vis Spectrophotometer 로써 측정 하였다. 광투과율 측정파장 범위는 가시광영역인 300~800 nm 에서 측정하였으며, 이때 측정 값 550 nm 에서의 파장은 total transmittance 에서 diffuse 된 것을 뺀 specular transmittance 이다.

3. 실험결과 및 고찰

F/Sn 3 wt%, 기판온도 450 °C 에서 얻은 SnO₂:F 박막의 수소 플라즈마 노출시간에 따른 판저항의 변화(처리후/처리전)는 그림 1 과 같다.

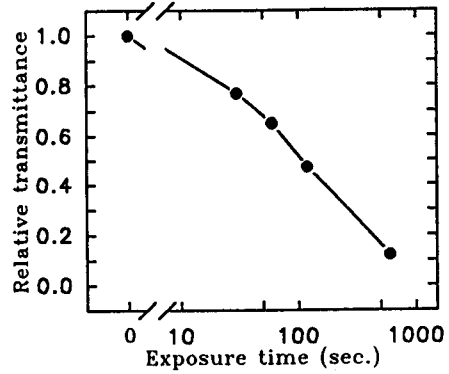
노출시간 60 초 까지는 처리전 보다 약 4 * 감소하였으며, 노출시간이 더 길어질 수록 판저항이 급격히 증가하였다.

노출시간에 따른 투과율의 변화는 그림 2 에 나타난 바와같이 노출시간의 증가에 따라 투과율이 빠른 속도로 감소하여 10 분 후에는 투과율이 처리전의 약 10 * 에 이르렀다. 또한 노출시간이 길어질 수록 박막의 색깔이 회색을 거쳐 점차 검은색으로 변화하는 흑화현상이 나타났으며, 이러한 흑화현상이 광투과율을 저하시키는 직접적인 원인일 것으로 판단된다.

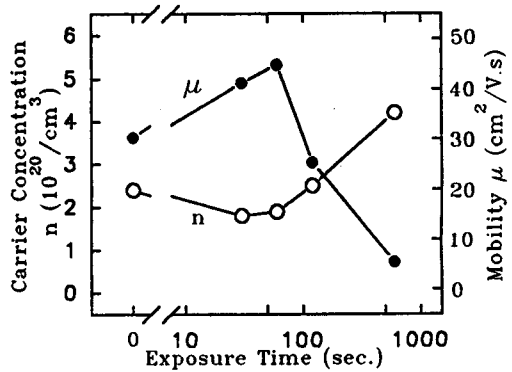


[그림 1] SnO₂:F 박막의 수소플라즈마 노출시간에 따른 판저항의 변화

판저항의 증가와 투과율의 감소는 그림 3 의 Hall 측정결과에서 볼 수 있듯이 이동도(μ)가 노출시간 30-60 초에서는 노출전 보다 증가하다가 노출시간이 더 길어지면 급격히 감소하고, 반면에 전자농도(n)는 노출시간에 따라 이동도와 반대방향으로 변화 하였으며, 전자농도의 증가 보다는 이동도의 감소가 더 현저하게 나타났다. 이와같이 수소플라즈마 노출시간 60 초 이내에서 판저항이 약간 감소를 하는것은 비저항(ρ)이 $\rho=1/e.n.\mu$ (여기서 e:전하)의 관계식으로 계산되기 때문이다. 노출시간 30-60



[그림 2] SnO₂:F 박막의 수소플라즈마 노출시간에 따른 광투과율의 변화



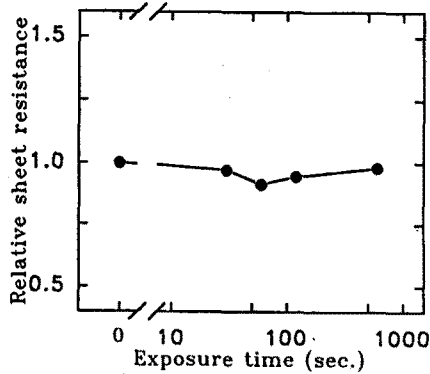
[그림 3] SnO₂:F 박막의 수소플라즈마 노출시간에 따른 전자농도와 이동도의 변화

초에서는 전자농도의 감소가 이동도의 증가로 상쇄되고, 노출시간 60 초 이상에서는 이동도의 감소폭이 전자농도의 증가폭을 훨씬 상회하기 때문에 판저항이 크게 증가한 것으로 해석되며, 광투과율의 경우 노출시간 60 초까지는 이동도의 증가와 전자농도의 감소로 인하여 산란광량을 감소시켜 결과적으로 고투과율의 조건을 만족시켜 주는 것임에도 불구하고 투과율이 감소하는 것은 예상 밖의 결과이다.

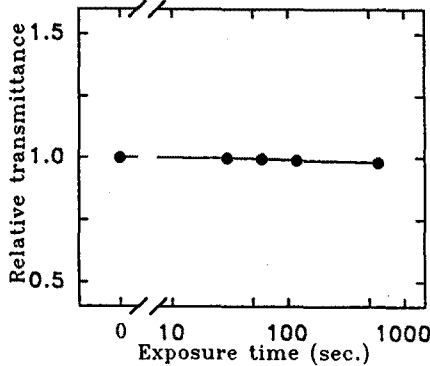
그림 4 는 두께 6000 Å 의 SnO₂:F 박막위에 두께 약 3000 Å 의 순수 ZnO 박막을 형성하여 얻은 ZnO/SnO₂:F 박막의 수소플라즈마 노출시간(처리후/처리전)에 따른 판저항의 변화를 보여주고 있다.

노출시간이 증가함에 따라 판저항은 약간씩 감소 하여 노출시간 60 초 부근에서 최저치를 나타낸 후 노출시간의 증가에 따라 약간 증가하지만 노출시간 600 초에서도 역시 노출전 보다 판저항이 약 2 * 감소하였다.

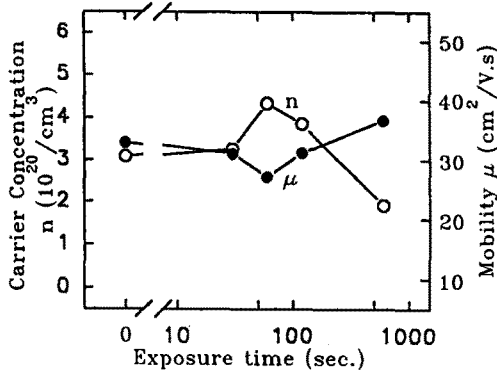
그림 5 는 노출시간에 따른 투과율의 변화를 보여주고 있는데 노출시간의 증가에 따라 투과율은 변화가 없거나 약간 감소 하였으며, 노출시간 600 초에서의 투과율은 노출전의 약 98 %



[그림 4] ZnO/SnO₂:F 박막의 수소플라즈마 노출시간에 따른 판저항의 변화



[그림 5] ZnO/SnO₂:F 박막의 수소플라즈마 노출시간에 따른 광투과율의 변화



[그림 6] ZnO/SnO₂:F 박막의 수소플라즈마 노출시간에 따른 전자농도와 이동도의 변화

를 나타내고 있다. 이때 박막의 색깔변화는 육안으로 관찰할 수 없었다.

그림 6은 수소플라즈마 노출시간에 따른 전자농도와 이동도의 변화를 나타내고 있다. 전자농도(n)는 노출시간 60 초까지는 증가(약 $4.0 \times 10^{20}/\text{cm}^3$)하다가 노출시간이 더 길어짐에 따라 급격히 감소를 하고, 이동도(μ)는 노출시간 60 초까지는 약간씩 감소하다가 노출시간이 더 길어짐에 따라 반대로 약간씩 증가함을 보여주고 있다.

이와같이 ZnO/SnO₂:F 박막의 판저항이 노출시간 60 초까지

감소하고 SnO₂:F 박막과는 반대로 노출시간이 더 길어짐에도 판저항이 크게 증가하지 않은것은 노출시간 60 초까지는 전자농도의 증가가 이동도의 감소로 상쇄되어 ZnO/SnO₂:F 박막의 결정성이 증대된 것으로 판단되며, 노출시간이 더 길어짐에 따른 판저항의 증가는 전자농도(n)의 급격한 감소와 이동도(μ)의 증가로 인한 산소이온의 부족으로 인하여 결정성이 다시 나빠지는 것으로 추측된다.

무과율은 노출시간의 증가에 따른 이동도의 증가와 전자농도의 감소로 인하여 산란광량을 감소시켜 노출시간 600 초에서의 무과율이 약간 감소하긴 했지만 고무과율의 조건을 만족시키고 있는 것으로 판단된다.

4. 결 론

Pyrosol 법에 의해 제조된 SnO₂:F 박막을 수소플라즈마에 노출시켜 수소플라즈마 노출시간에 따른 전기적 광학적 특성의 변화를 관찰하고, SnO₂:F 박막의 수소플라즈마 내구성 향상을 위하여 SnO₂:F 박막위에 순수 ZnO 박막을 형성하여 수소플라즈마 노출시간에 따른 전기적 광학적 특성의 변화를 관찰한 결과, SnO₂:F 박막은 노출시간 60 초까지는 판저항이 변화가 없거나 오히려 약간 감소하였으며, 노출시간이 더 길어짐에 따라 판저항은 증가하고 노출시간 600 초에서는 초기치의 4-5 배에 달했다. 무과율은 노출시간이 길어짐에 따라 큰폭으로 감소하여 600 초 후에는 초기치의 10 × 수준으로 떨어졌다.

SnO₂:F 박막위에 두께 약 3000 Å의 ZnO 박막을 형성하여 수소플라즈마 노출실험을 행한 결과 판저항은 노출시간에 따라 약간씩 감소하여 노출시간 60 초에서 최저치(초기치의 약 9 ×)를 나타낸 후 노출시간이 더 길어짐에 따라 다시 약간씩 증가하지만 노출시간 600 초에서 역시 판저항은 초기치 보다 약 2 × 정도 감소하였다. 무과율은 노출시간의 증가에 따라 거의 변화가 없거나 약간씩 감소하여 노출시간 600 초에서의 무과율은 초기치의 약 98 × 수준을 나타내었다.

이러한 연구결과로써, SnO₂:F 박막위에 ZnO 박막을 형성한 ZnO/SnO₂:F 투명전도막은 a-Si 태양전지의 제조공정에 따른 수소플라즈마에 강한 내구성이 확인 되었으며, 향후 ZnO 박막의 특성 개선과 두께 및 결정성 제어에 의해 a-Si 태양전지의 효율향상에 기여할 수 있을 것으로 사료된다.

REFERENCE

- [1] 田畑三郎, "透明導電 フィルムの 製造と應用" OMC, 東京, 1986.
- [2] N.Fukuda, et al, Jpn. J. Appl. Phys. Suppl. vol. 21-2, pp. 271-275, 1982.
- [3] M.Kitagawa, et al, J. Appl. Phys., vol. 54-6, pp. 3269-3271, 1983.
- [4] K.Sato, et al, pp. 267-272, in: Proc. of 20 th IEEE Photovoltaic Specialist Conf., Lasvegas, Nevada, 1988.
- [5] K.Sato, et al, pp. 1584-1587, in: Proc of 21th IEEE Photovoltaic Specialist Conf., Kissimmee, Florida, 1990.
- [6] R.G.Gordon, Annual Report, photovoltaic program Branch FY1988, SERI, p. 53, 1989.
- [7] G.Blandenet, et al, Thin Solid Films, vol.77, pp.81-90, 1981.
- [8] 윤경훈, 송진수, 대한전기학회논문지 40권 3호, pp.282~289, 1991.