

In-line APCVD에 의해 제작된 SnO₂(:F) film의 특성

유세웅, 유병석, 이정훈

한국유리공업주식회사 기술연구소, 인천, 402-130

Properties of fluorine - doped SnO₂ films prepared by the in-line APCVD system

Sei Woong Yoo, Byung Seok Yu and Jeong Hoon Lee

Technical Research Institute, Hankuk Glass Ind., Inc., Incheon 402-130, Korea

요 약 APCVD에 의한 SnO₂(:F) 박막 형성시 HF와 H₂O량의 변화에 따른 증착 조건이 전 기적, 광학적 특성 그리고 textured SnO₂(:F) 박막의 표면형상에 미치는 영향을 관찰하였다. HF의 bubbling량이 0.9 slm 이상일 경우에는 전자농도(electron concentration)가 $3 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ 에 도달하였으며, 비저항값은 $7 \times 10^{-4} \sim 9 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ 범위이었고, mobility 값은 $18 \sim 25 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$ 이었다. 결정 grain의 형태는 H₂O를 첨가시키지 않으며 증착시킨 경우 끝이 뾰족한 예각을 가진 pyramid 형태였으며, H₂O를 첨가시키며 증착시킨 경우에는 끝이 둥근 hemispherical 형이었다.

Abstract The surface morphology, electrical properties, and optical properties of textured SnO₂(:F) films according to deposition parameters such as HF and H₂O content was studied. The electron concentration, resistivity, and mobility was $3 \times 10^{20}/\text{cm}^3$, $7 \times 10^{-4} \sim 9 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ and $18 \sim 25 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$, respectively, when HF bubbling rate over 0.9 slm. The surface morphology was sharp edged pyramid shape without bubbling H₂O but changed to round edged hemispherical shape when H₂O was added.

1. 서 론

종래 광학기구에만 주로 사용되어 오던 투명전도성막은 최근 박막제조와 관련된 진공

기술의 발달에 따라 heat mirror[1], 서리제거용 면발열체[2] 등의 고전적인 응용은 물론 LCD, plasma display, electrochromic 등의 평면표시 소자용 기관[3], optical memory,

정전기 차폐막 및 태양전지의 기판 등과 같은 소자의 기판, energy 관련 산업재료[4] 및 기타 전자재료로서 그 응용분야가 매우 광범위하다.

일반적으로 유리/투명전극/pin-a-Si/금속전극 구조를 갖는 비정질 실리콘 태양전지의 투명전극재료는 태양전지의 직렬저항 손실을 줄이기 위하여 저 비저항값, 고 가시광선 투과율, plasma내에서의 안정성, 화학적 안정성, etching 및 박막화의 용이성 등의 특성이 요구되고 있다[5]. 이러한 요구에 부응하는 재료로서 SnO₂와 ZnO를 들 수 있다. 이 물질들은 a-Si:H 태양전지의 전극뿐만 아니라 박막 제조공정의 발전에 따라 glow discharge plasma에 대한 내구성 혹은 가혹한 조건에서의 화학적 내구성을 필요로 하는 모든 응용분야에서 그 중요성이 절실히 요구되고 있다.

SnO₂ 투명전도막의 가장 일반적인 제조방법은 APCVD(Atmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition : 상압식 화학기상증착)이다. 일반적으로 CVD법에 의한 막의 합성은 기판의 표면위에 수종의 기체를 화학반응시켜 새로운 고체막을 형성시키는 것으로, 원소합성의 범위가 넓으며 온도, 압력, 화학종에 따라 합성막의 stoichiometry와 doping량의 조절이 용이하다는 장점을 가지고 있다. SnO₂ 박막을 합성하는 경우 현재까지 밝혀진 바에 따르면 SnCl₄, (CH₃)₄Sn 중 어느 경우에 있어서도 Rideal-Eley 기구를 따르는 것으로 알려져 있으나, H₂O를 포함하는 가수분해 반응의 경우에는 불확실한 측면도 남아있다 [6, 7].

본 연구에서는 APCVD에 의한 SnO₂(:F) 박막의 형성에 중요한 영향을 미치는 HF와 H₂O량의 변화와 같은 증착조건이 전기적, 광학적 특성 그리고 textured SnO₂(:F) 형성시

의 표면형상에 미치는 영향을 관찰하였다.

2. 실험방법

2.1. 증착조건

SnO₂(:F) 박막의 haze율은 일반적으로 증착막의 두께 증가에 따라 증가하게 되는데, 이것을 미시적으로 보면 grain의 형태와 크기에 따라 영향을 받는다. SnO₂(:F)의 grain 성장에 가장 큰 영향을 끼치는 인자는 증착온도와 SnCl₄의 산화반응제인 H₂O의 첨가량으로 알려져 있다[10]. H₂O에 의한 SnCl₄의 가수분해반응은 증착속도 및 grain의 크기를 증가시키는 역할을 하며, 문헌에 따라서는 H₂O/SnCl₄의 최적 물비가 10~20인 범위로 보고한 예도 있다 [8].

Table 1은 이상과 같은 요소를 감안하여 수행한 실험의 증착조건을 나타낸 것이다. SnCl₄ gas의 농도를 일정하게 유지하기 위하여 SnCl₄ 액체속에 온도계 감지부를 침적시켰으며, 온도가 96°C에 도달하였을 때 N₂ gas의 bubbling에 의해 반응실내로 투입되게 하였다. H₂O 역시 동일한 방법으로 80°C로 가열한 후 N₂ gas로 bubbling시켜 투입하였다.

2.2. 특성 측정방법

2.2.1. 박막두께의 측정

박막의 두께는 형성된 SnO₂(:F) 박막을 Zn powder 와 HCl 용액을 사용하여 선택 etching시켜 glass 기판과 투명전도막 사이에 step을 형성시킨 후 step height measuring system (Taly surf 6; Taylor-Hobson Co.)을 이용하여 측정하였다. 이 때 수직축의 확대비는 100,000, 200,000배로 하여 눈금당 100 Å,

Table 1
Experimental conditions

Parameter	Quantity		
Substrate temperature	580 °C, 600 °C		
Source materials	SnCl ₄	96 °C, 400 sccm	N ₂ bubbling
	H ₂ O	80 °C, 0,3,5,7 slm	N ₂ bubbling
	HF	25 °C, 0.3 ~ 1.8 slm	O ₂ bubbling
Conveyor speed	10 cpm		
Diluent N ₂ gas flow	3 slm		
Substrate	CGW # 7059 thickness ; 1.1 mm		

200 Å의 구분이 가능하도록 하였다.

2.2.2. 광학적 투과율

광학적 특성을 평가하기 위한 기본적인 물성은 투과율, 반사율, 흡수율로 구성되며 기판의 표면상태가 거칠어지게 되면 광의 산란 현상이 부가되어 투과율과 반사율은 각각 직진(specular) 성분과 산란(diffused) 성분으로 구별된다[8,9]. 따라서 전체투과율(total transmittance) T_T 는

$$T_T = T_D + T_S \text{이다.}$$

여기서 T_D 는 산란투과율(diffused transmittance), T_S 는 수직광선투과율(specular transmittance)이다.

또 haze율 H 는 기판표면의 산란정도를 표시하는 척도로서 산란투과율의 전체투과율에 대한 비로 계산된다. 즉,

$$H = T_D / T_T \text{이다.}$$

T_D 는 입사광이 SnO₂(:F) 결정입자의 표면 전후에서 산란되어 일어나므로 표면 mor-

phology와 관련되고, 이것은 다시 결정성장 변수인 증착온도 혹은 H₂O의 첨가여부에 따라서 영향을 받게 된다. T_D 를 측정하는 방법은 전체투과율과 직진성분을 각각 측정하여 그 차이를 구하는 것을 기본으로 하고 있는데 전체투과율 측정시에 산란광의 포집방법에 따라 적분구(integration sphere) 사용법과 침적법(immersion method)이 있다.

본 실험에서는 적분구를 부착한 system (Carry-2200 : Varian)을 사용하여 전체투과율 및 반사율을 측정하였다.

2.2.3. 전기적 특성

반도체 물질의 전기적 특성을 연구하기 위해 비저항과 Hall 효과의 측정은 필수적이며 가장 중요한 요소가 된다. 비저항 측정에는 four point probe 방법 등이 쓰이고, Hall 효과 측정에는 conventional bridge 방법들이 있다. 본 실험에서는 박막의 두께가 일정하고 4개의 전극이 시료의 경계에 접촉해 있을 경우 시료의 모양에 제한을 받지 않고, 또한 두 가지 물성을 동시에 측정할 수 있는 Van der Pauw 방법을 이용하였다.

Fig. 1에 본 실험에서 사용한 Van der

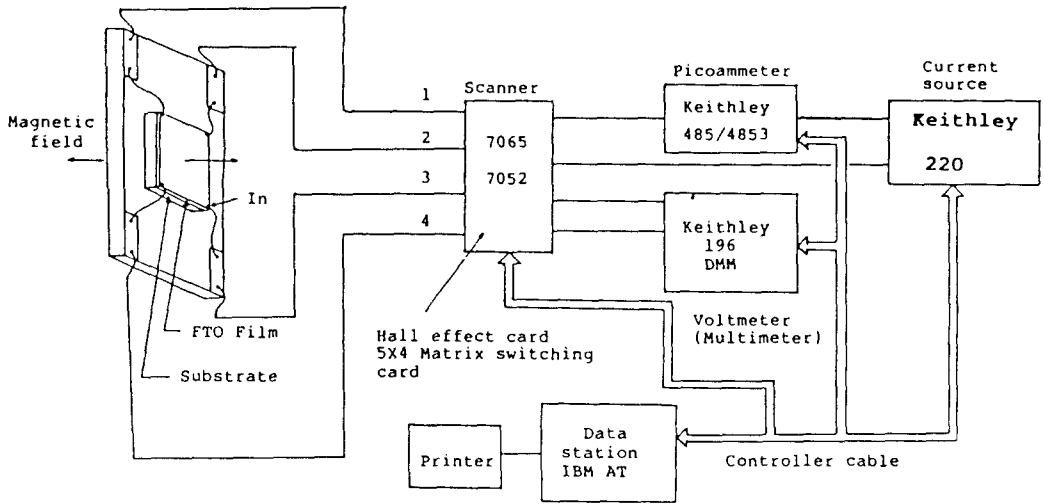


Fig. 1. Schematic diagram of Hall measuring system.

Pauw 법에 의한 전도도 및 Hall 측정장치의 구성도를 나타내었다. Current source로는 정밀 전력공급기(model 220, Keithley)를 사용하였고, 이로부터 나오는 전류량은 picoammeter(model 485/4853, Keithley)로 측정하였다. 또 전류에 의한 전압 상승은 digital multimeter(model 196, Keithley)로 측정되었으며, 4 단자의 connection을 측정시마다 바꾸기 위해서는 scanner(model 705/7065, Keithley)에 Hall 측정 card를 연결하여 사용하였다. 모든 측정장치는 program이 가능하도록 PC(16 Bit ; IBM)를 data station으로 하여 제어 program을 작성하여 자동화하였다. Hall 측정시 균일한 자장을 형성시켜 주기 위하여 pole 지름이 10cm인 electromagnet(HV-4H : Walker)를 사용하였으며 6,000 Gauss의 자속밀도에서 측정하였다. $\text{SnO}_2(\text{:F})$ 박막의 전극물질로는 비교적 저온에서도 막과의 접촉성이 우수한 In 금속(99.99%)을 사용하였고, 사용전 전류·전압 특성으로부터 ohmic contact을 확인하였다.

3. 실험결과

3.1. 증착속도

SnCl_4 와 H_2O 가 N_2 gas에 의해 50°C 에서 포화되어 흐른다고 가정하면 HF 용액의 bubbling량이 1.2 slm(standard liter per minute)으로 고정되었기 때문에 25°C HF 용액으로부터 기화되어 투입되는 H_2O 량은 일정하게 된다. 따라서 H_2O 의 bubbling량이 0, 3, 5, 7 slm으로 증가함에 따라 $\text{H}_2\text{O}/\text{SnCl}_4$ 몰비는 각각 0.7, 8.4, 13.6, 18.7로 증가하게 된다.

Fig. 2는 10 cpm의 동일 conveyor speed에서 H_2O 의 bubbling량을 변화시켜가며 증착한 $\text{SnO}_2(\text{:F})$ 박막의 두께변화 결과를 나타낸 것이다. 580°C 와 600°C 의 증착온도에서 얻어진 결과는 모두 H_2O 의 몰비가 증가함에 따라 증착막 두께가 증가하는 경향을 보이고 있으며, 온도에 따른 차이는 크지 않았다.

Ghoshtagore[11]등은 $\text{SnCl}_4\text{-H}_2\text{O}$ 계 증착반응의 경우 500°C 이상의 기판온도에서는

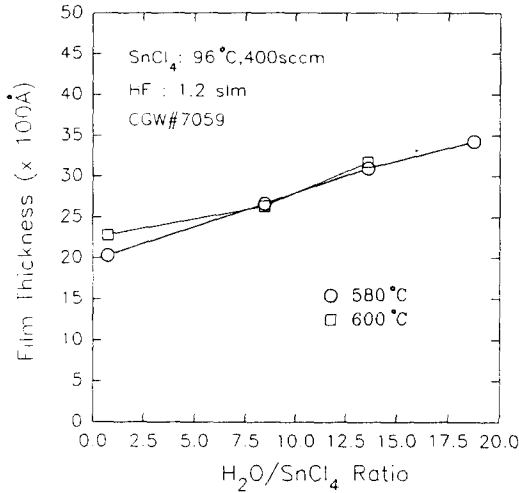


Fig. 2. Dependence of the film thickness on H₂O/SnCl₄ molar ratio prepared at 580°C and 600°C.

SnCl₄ + 2H₂O → SnO₂ + 4HCl 의 가수분해반응이 기판온도에 의하여 영향을 받지 않고, 반응화학종의 확산에 의해서만 제한을 받는 Redell-Eley mechanism으로 설명하였다. 또 H₂O/SnCl₄ 몰비가 4 이하에서는 두 성분의 농도에 모두 비례하여 증착속도가 증가하지만, 4 이상에서는 SnCl₄의 농도에만 영향을 받기 때문에 반응속도는 더 이상 증가하지 않는다고 발표하였다.

본 실험에서 H₂O/SnCl₄ 몰비의 증가에 따라 증착속도가 계속 증가추세를 보이는 것은 실질적으로 기화되는 H₂O gas의 량과 injector의 기하학적인 구조차이로 생각되어진다.

H₂O의 bubbling량은 수 slm으로서 SnCl₄에 비해 10배 이상 유속이 빠르기 때문에 carrier gas에 의해 운반되는 농도가 포화수증기압에 의한 것보다 훨씬 작을 것이다. 따라서 이론적으로 계산한 H₂O/SnCl₄ 몰비와는 차이가 많이 발생할 수 있으며 또한 injector 모양에 따라서는 기판 근처의 기체흐름에서 차

이가 나기 때문에 반응시 발생하는 HCl gas의 제거 정도에 따라서는 H₂O의 분압이 달라질 수 있다[12].

3.2. 전기적 특성

3.2.1. HF bubbling량에 의한 영향

Fig. 3은 SnCl₄의 bubbling량을 400 sccm (standard cc per minute)으로 고정하고 HF bubbling량을 0.3 slm 간격으로 증가시키면서 증착한 SnO₂(:F) 박막의 전기적 특성을 측정된 것으로 증착온도는 580°C, H₂O의 첨가량은 3 slm으로 고정시켰으며, 증착막의 두께는 3,000 Å인 시편에 대한 결과이다.

HF의 bubbling량이 1.2 slm, SnCl₄의 bubbling량이 400 sccm일 경우 HF/SnCl₄ 비를 계산하면 약 32%가 되며, 이 조건에서 제조된 막이 가장 우수한 전기적 특성을 나타내었다. 이 경우의 전자농도(electron concentration)는 3.3 × 10²⁰/cm³, 비저항값은 7.8 × 10⁻⁴ Ωcm 그리고 mobility는 25 cm²/V·sec 이었다. 그러나 HF의 bubbling량이 0.9 slm 이하인 경우에는 비저항 및 전자농도는 크

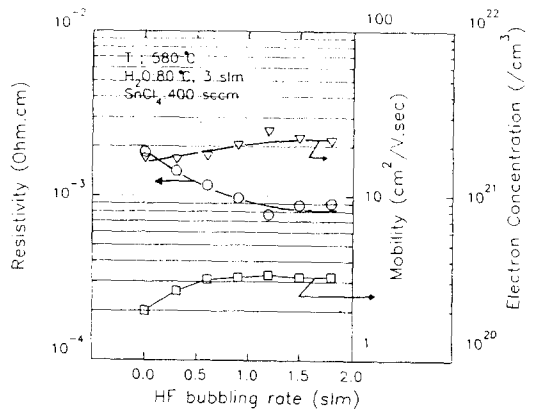


Fig. 3. Electrical properties as a function of HF bubbling rate.

게 변화했으나 mobility는 크게 변하지 않았는데, 이 경우 비저항값이 낮아진 것은 주로 박막내 전자의 농도가 증가함에 기인한 것으로 사료된다.

3.2.2. H₂O 첨가에 따른 영향

Fluorine이 doping되지 않은 SnO₂ 박막의 경우에는 H₂O/SnCl₄ 비가 증가함에 따라 mobility가 증가하지만 nonstoichiometry 구조에서 stoichiometry 쪽으로 접근하게 되어 자유전자의 농도가 크게 감소되기 때문에 전체적으로 볼 때 비저항값은 H₂O/SnCl₄ 비가 20에 도달할 때 까지는 증가하게 된다고 알려져 있다[12]. 그러나 fluorine이 SnO₂ 격자중 oxygen site를 치환하여 자유전자를 생성할 경우, oxygen vacancy에 의해 자유전자가 발생하는 undoped의 경우와는 다른 경향이다.

Fig. 4는 SnCl₄ 및 HF의 bubbling량은 각각 400 sccm 및 1.2 slm으로 고정하고 H₂O의 bubbling량을 증가시키면서 580°C에서 증착한 두께가 3,000 Å인 SnO₂(:F) 박막의 전기적 특성을 나타낸 것이다. H₂O의 bubbling량이 3 slm으로 증가함에 따라 자유전자 농도

는 큰 변화가 없었으나 mobility의 값이 20 cm²/V·sce 이상으로 증가하였기 때문에 H₂O가 첨가되지 않았을 때의 비저항값 1.6×10⁻³ Ωcm와 비교해 보면 7~8×10⁻⁴ Ωcm으로 감소하였다. 이 경우 mobility의 증가현상은 grain 성장속도의 증가에 따라 막의 결정도가 증가하고 또한 grain boundary 영역이 감소되기 때문이라고 사료된다.

Fluorine이 doping되지 않은 SnO₂ 막의 경우 oxygen vacancy가 감소되기 때문에 자유전자의 농도도 감소되지만 fluorine이 doping될 경우 자유전자가 생성되는 주요 원인은 fluorine의 치환반응이며, 그 농도 역시 2~3×10²⁰/cm³으로서 oxygen vacancy로 인하여 생성되는 자유전자의 농도(2×10¹⁹/cm³~1×10²⁰/cm³)보다 훨씬 크다. 따라서 본 실험과 같이 fluorine이 doping된 경우에는 oxygen vacancy로 인해 생성된 자유전자의 농도가 감소되어도 전체적인 비저항값은 증가되지 않는다.

3.2.3. 증착막의 두께 증가에 따른 영향

Fig. 5는 580°C에서 증착시킨 SnO₂(:F) 박막의 비저항을 두께에 따라 나타낸 것이다. 증착막의 두께가 증가하면 grain의 성장, 특히 (200) 방향의 grain이 성장하여 mobility가 증가한다고 알려져 있다[13]. 본 실험의 경우에서도 증착막의 두께가 증가함에 따라 비저항이 감소되는 현상은 뚜렷하게 관찰되었다. 이러한 비저항값의 감소현상은 증착막의 두께가 5,000 Å에 도달할 때까지 관찰된다고 알려져 있다[14]. 즉, 면저항은 두께가 5,000 Å이 될 때까지는 급격히 감소되지만, 그 이상에서는 완만한 감소현상을 나타낸다.

Fig. 6은 증착온도에 관계없이 H₂O를 3 slm 이상 첨가한 시편들에 대하여 증착막의 두께에 따른 면저항값 변화를 나타낸 것이다. 증

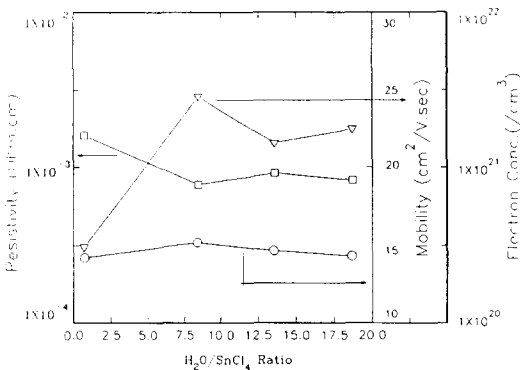


Fig. 4 Electrical properties as a function of H₂O/SnCl₄ molar ratio.

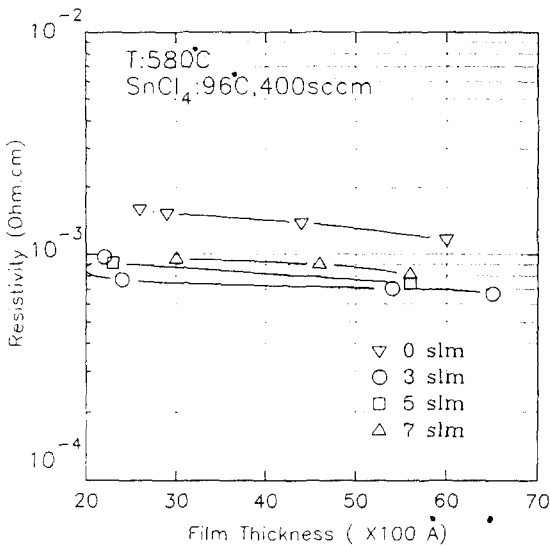


Fig. 5. Dependence of the film resistivity on the film thickness for various of H₂O bubbling rate.

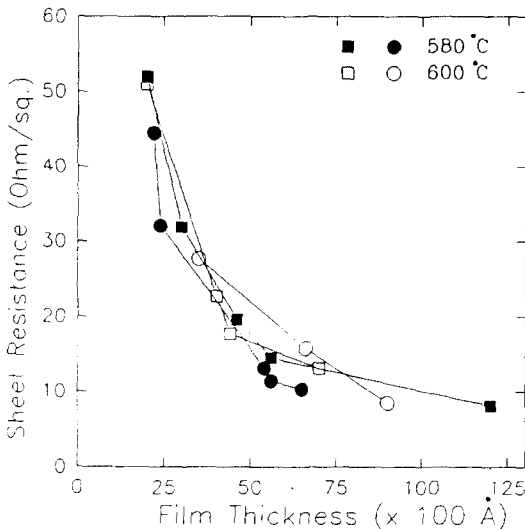


Fig. 6. Sheet resistance as a function of SnO₂ (:F) the film thickness prepared at 580°C and 600°C.

착막 두께가 5,000 Å에 도달할 때까지 먼저 항값은 거의 수직으로 감소되는 추이를 나타내지만 이보다 두꺼운 경우에는 완만히 감소되는 경향을 나타낸다. 증착막의 두께가 7,000 Å 이상에서는 먼저항이 10 Ω/□이하로 낮아지기 시작했으며, 9,000 Å에서는 8.5 Ω/□이었고, 1.2 μm에서는 8.1 Ω/□으로 나타났다.

3.3. 광학적 특성

Fig. 7과 8은 580°C에서 증착시킨 시편의 전체투과율과 수직광선투과율을 나타낸 것이다. 380nm~780nm의 파장범위에서 투과율은 증착막의 두께가 2,600 Å일 때 84% 정도였으며, 8,000 Å에서는 82%였다. 동일한 두께의 SnO₂(:F) 박막의 흡수율은 주로 fluorine의 doping 농도에 의존하기 때문에 본 실험의 결과와 같이 HF의 bubbling량을 고정시킨 경우에는 전체투과율 값이 거의 동일하였다. 그러나 전체투과율과 수직광선투과율의 차이로 결정되는 산란투과율 T_b는 증착막의 두께와 증착온도에 다소 영향을 받는 것으로 나타났다. Fig. 7과 Fig. 9에서와 같이 증착막의 두께가 비교적 얇은 경우 산란투과율 T_b는 주로 단파장 영역에서 발생하며, 크기도 1% 미만이다. 이같은 현상은 SEM에 의한 morphology 관찰결과와 연관시켜 생각할 수 있다.

입사광의 산란현상은 주로 SnO₂ 결정 grain과 공기층 계면에서의 굴절율 차이에 의하여 발생하는데, 증착막의 두께가 얇고 SnO₂ 결정 grain의 크기가 작은 경우 계면각을 이루는 길이는 상대적으로 짧다. 따라서 가시광선중에서 파장의 길이가 짧은 단파장 영역에서 T_b가 증가하게 된다[10].

Fig. 10은 580°C에서 증착된 SnO₂(:F) 박

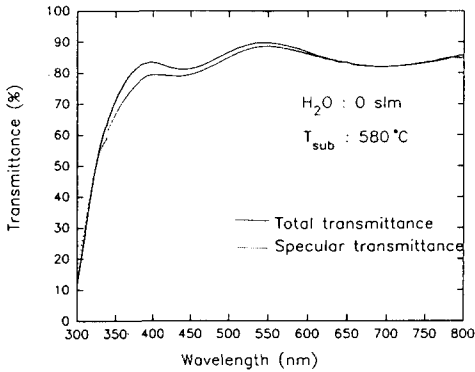


Fig. 7. Total and specular transmission spectra for SnO₂(:F) coated glass, prepared at 580°C (film thickness : 2,600 Å).

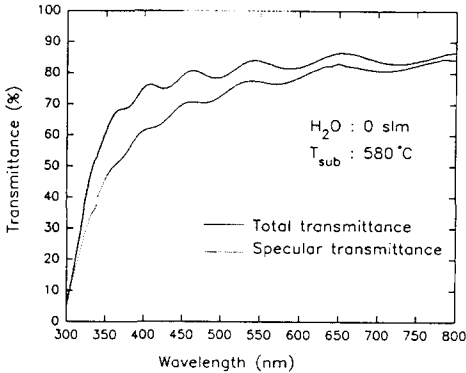


Fig. 8. Total and specular transmission spectra for SnO₂(:F) coated glass, prepared at 580°C (film thickness : 8,000 Å).

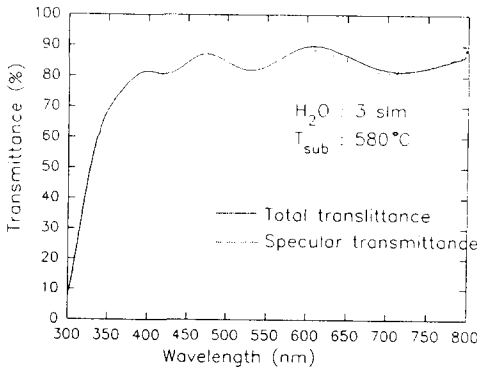


Fig. 9. Total and specular transmission spectra for SnO₂(:F) coated glass, prepared at 580°C (film thickness : 5,600 Å).

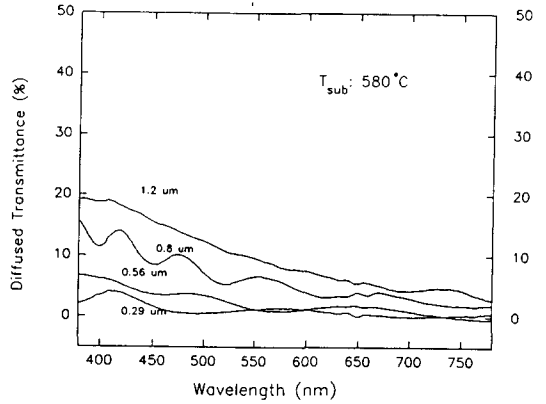


Fig. 10. Dependence of diffused transmittance on the film thickness for SnO₂(:F) coated glass prepared at 580°C.

막의 두께에 따른 산란투과율을 나타낸 것이다. 이 결과에서 알 수 있듯이 증착막의 두께가 증가하고 grain의 크기가 커짐에 따라 계면각을 이루는 길이가 길어지기 때문에 단과장뿐만 아니라 장과장 영역의 입사광도 여러 방향으로 굴절되므로 장과장에서 산란투과율도 증가하게 된다.

Fig. 11은 580°C와 600°C에서 증착된 SnO₂(:F) 박막의 두께에 따라서 haze율의 변화를 나타낸 결과이다. 이 때 haze율은 산란투과율과 전체투과율의 비를 과장에 따라 표시한 것이다. 동일한 두께에서의 haze율은 580°C에서 증착된 막이 다소 높게 나타나고 있다. M. Mizuhashi[9]등에 따르면 기관의 haze율은 기관온도에 따라 grain의 성장율이 커지기 때문에 큰 폭으로 증가한다고 보고하고 있다. 반면에 R. Plättner[8]등은 589°C ~ 664°C의 증착온도 범위에서 제작한 두께 1μm인 SnO₂(:F) 박막을 조사한 결과 온도증가에 따라 산란투과율이 감소하는 경향을 보인다고 보고하였다.

두 경우에 있어서 사용한 Sn source와 F

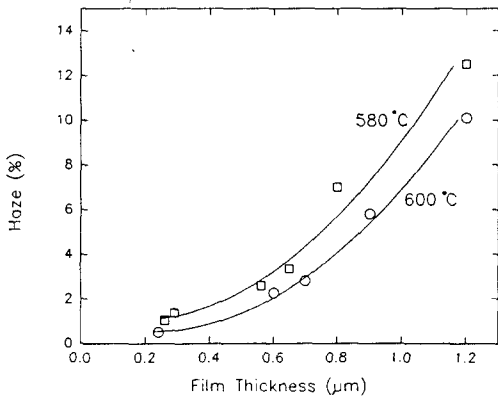


Fig. 11. Haze ratio as a function of the film thickness for SnO₂(:F) coated glass prepared at 580°C and 600°C.

source가 상이하고 사용한 기관에도 차이가 있기 때문에 절대적인 비교를 할 수 없지만, 본 연구의 결과는 후자에 가깝게 나타나고 있다.

두께가 1μm 정도인 증착막의 haze값은 약 8%로서 문헌상에 보고되고 있는 haze값 15~20%와는 차이가 있으나, 이것은 본 실험에서 사용한 기관이 무알칼리 유리기관으

로서 soda-lime-silicate 유리에서 나타날 수 있는 alkali 석출에 의한 haze율의 증가가 없었으며, 또한 전체 투과율값을 적분구로 측정하였기 때문에 나타난 차이라고 사료된다.

3.4. Morphology 관찰

Fig. 12, 13 그리고 14는 주사전자현미경 (SEM)으로 관찰한 SnO₂(:F) 박막의 미세 표면조직 구조이다. M. Mizuhasi[9]는 증착온도에 따라서도 결정 grain의 형태가 변한다고 하였으나, 본 실험의 경우 Fig. 12와 13을 비교해 보면 온도에 따른 영향을 확인할 수 없었다. 즉, 본 실험의 증착온도 범위에서는 주로 H₂O의 과량 첨가여부에 따라서 결정 grain의 형태가 크게 변하였고, 크기는 증착막의 두께에 따라 증가하는 경향을 보였다.

Fig. 12에서와 같이 증착막의 두께가 3,000 Å 이하인 경우에는 결정 grain의 크기가 1,000 Å 정도로 비교적 작기 때문에 grain의 정확한 모양을 비교할 수 없지만 H₂O를 첨가한 경우 첨가하지 않은 경우보다 grain이 다소 긴 형태를 나타내고 있다. 이러한 경향

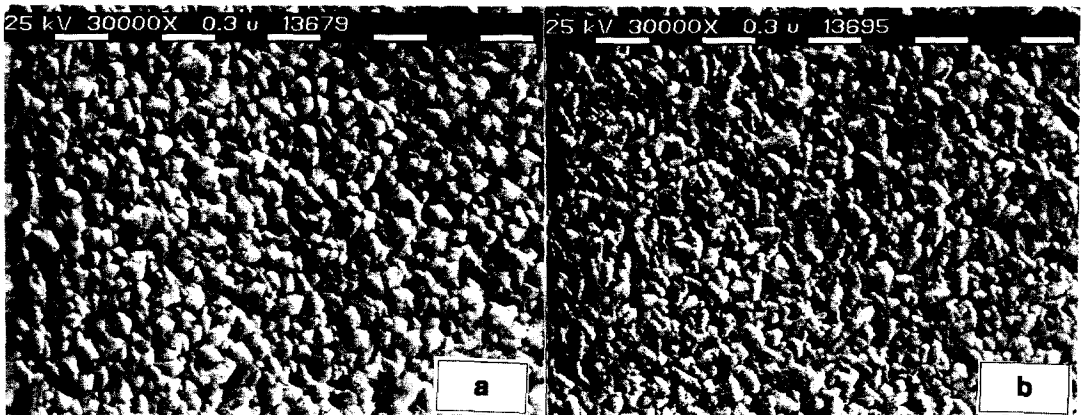


Fig. 12. SEM micrographs of SnO₂(:F) films prepared at 580°C. (a) film thickness : 2,600 Å, H₂O bubbling rate : 0 slm and (b) film thickness : 2,400 Å, H₂O bubbling rate : 3 slm.

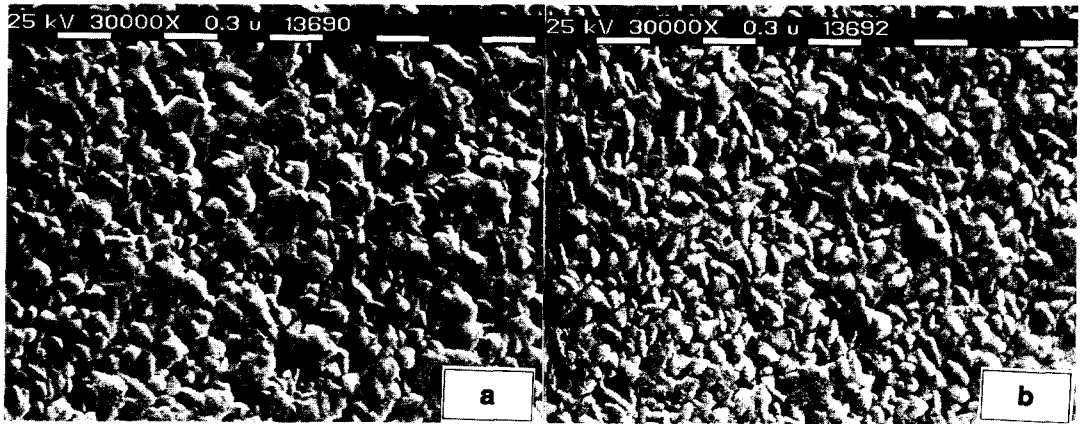


Fig. 13. SEM micrographs of $\text{SnO}_2(\text{:F})$ films prepared at 580°C . (a) film thickness : $4,400 \text{ \AA}$, H_2O bubbling rate : 0 slm and (b) film thickness : $6,500 \text{ \AA}$, H_2O bubbling rate : 3 slm.

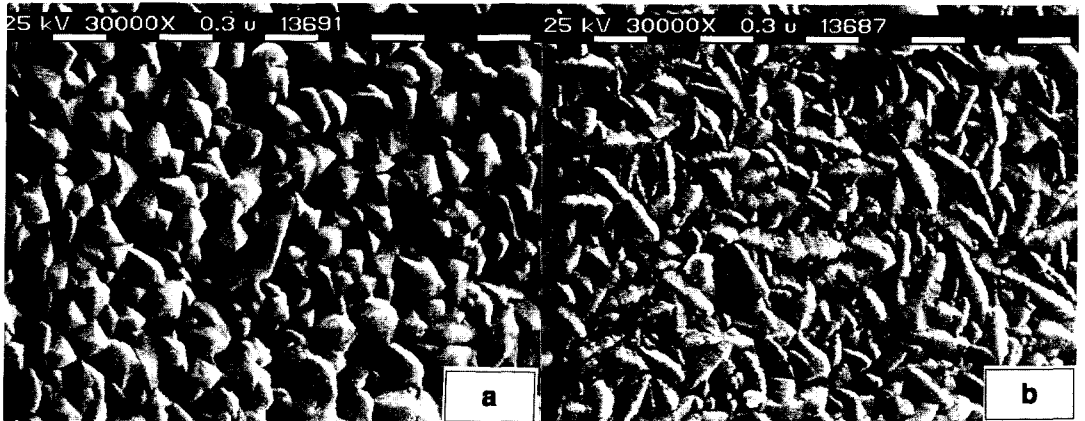


Fig. 14. SEM micrographs of $\text{SnO}_2(\text{:F})$ films prepared at 600°C . (a) film thickness : $7,200 \text{ \AA}$, H_2O bubbling rate : 0 slm and (b) film thickness : $1.2 \mu\text{m}$, H_2O bubbling rate : 3 slm.

은 증착막의 두께가 증가함에 따라 더욱 뚜렷해진다(Fig. 14). 즉, H_2O 가 첨가되지 않은 경우 결정 grain은 끝이 뾰족한 예각을 가진 pyramid 형태로 성장해가며, H_2O 를 첨가시키면서 증착시킨 막의 grain은 밑변과 모서리가 길고 그다지 날카롭지 않은 형태로 성장해 간다.

Fig. 14의 (a)는 H_2O 를 첨가시키지 않으면서 증착시킨 두께가 $7,000 \text{ \AA}$ 인 막의 경우로서 pyramid형의 grain이 더욱 커져 $3,000 \text{ \AA}$ 이상으로 성장했으며, 4개의 면을 가진 corner가 관찰된다. Fig. 14의 (b)는 H_2O 를 첨가시키면서 증착된 두께가 $1.2 \mu\text{m}$ 인 막으로서 길이가 $6,000 \text{ \AA}$ 이상인 grain이 발견되고 있

으며, 모서리의 작은 둥근 형태로 바뀌었다.

4. 결론

투입되는 SnCl₄의 유량을 일정하게 고정시키고, H₂O의 bubbling량을 증가시키면서 증착시킨 SnO₂(:F) 박막의 두께를 측정된 결과, 증착온도가 580°C와 600°C인 경우에는 모두 H₂O의 물비가 증가함에 따라 증착막의 두께가 증가하는 경향을 나타냈다.

HF의 bubbling량이 1.2 slm, SnCl₄의 bubbling량이 400 sccm일 경우 HF/SnCl₄ 비를 계산하면 약 32%가 되며, 이 조건에서 제조된 막이 가장 우수한 전기적 특성을 나타내었다. 이 경우의 전자농도(electron concentration)는 $3.3 \times 10^{20} / \text{cm}^3$, 비저항값은 $7.8 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ 그리고 mobility는 $25 \text{cm}^2 / \text{V} \cdot \text{sec}$ 이었다. 비저항값은 H₂O가 첨가되지 않았을 때 $1.6 \times 10^{-3} \Omega \text{cm}$ 인 반면 H₂O가 3 slm 이상 첨가되면 $7 \sim 8 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ 로 감소하였다.

증착막의 두께가 5,000 Å 미만인 경우 면저항값은 박막의 두께가 증가함에 따라 수직에 가까운 감소경향을 나타냈으며, 증착막의 두께가 9,000 Å인 경우 $8.5 \Omega / \square$, 1.2 μm에서는 $8.1 \Omega / \square$ 이었다.

전체투과율과 수직광선투과율의 차이로 결정되는 산란투과율 T_b는 증착막의 두께와 증착온도에 영향을 받으며 증착막의 두께가 증가함에 따라 전파장 영역에서 증가하였다. 증착막의 두께가 1 μm 정도인 경우 haze 값은 약 8%이었다.

증착온도가 580°C와 600°C 범위인 경우 결정 grain의 형태는 주로 증착시 H₂O의 첨가에 따라 크게 변화였고, 크기는 증착막의 두께에 따라 증가하였다. H₂O가 첨가되지 않은 경우 결정 grain은 끝이 뾰족한 예각을 가진

pyramid 형태이었으며, H₂O를 첨가하여 증착시킨 막의 grain은 밀변과 모서리가 길고 그다지 날카롭지 않고 끝이 둥근 hemispherical 형태를 이루었다.

후 기

이 논문은 상공자원부 주관 1993년도 대체에너지기술개발사업 수행결과의 일부임.

참 고 문 헌

- [1] C.M. Lampert, Sol. Energy Mater. 6 (1981) 1.
- [2] L. Holland and G. Siddal, Vacuum. 3 (1953) 375.
- [3] I. Onodera, Optronics, No. 2 (1989) 137.
- [4] J.C. Manificier et al., Mat. Res. Bull. 14 (1979) 109.
- [5] M. Mizuhashi, K. Adachi, Ceramics Japan 19 (1984) 295.
- [6] K.L. Chopra, S. Major and D.K. Pandya, Thin Solid Films 102 (1983) 1.
- [7] G.N. Advani, A.G. Jordan, C.H.P. Lupis and R.L. Longini, Thin Solid Films 62 (1979) 63.
- [8] R. Plättner, W. Stetter and P. Köhler, Simens Forsch. - U. Entwickl. - Ber. Bd. 17 (1988) 138.
- [9] M. Mizuhashi et al., Jpn. J. Appl. Phys. 27 (1988) 2053.
- [10] H. Iida, T. Mishuku et al., IEEE Trans. Electron. Device, ED- 34 (1987) 271.
- [11] R.N. Ghoshtagore, J. Electrochem. Soc. : Solid-State Science and Technology 125

- (1978) 110.
- [12] Y. Gotoh and M. Mizuhashi, Reports Res. Lab. Asahiglass Co. 34 (1984) 123.
- [13] H. Iida, T. Mishuku, A. Ito and K. Kato, Solar Energy Materials 17 (1988) 407.
- [14] R. Pommier, C. Gril and J. Maruchi, Thin Solid Films 77 (1981) 91.
- [15] 이정훈외, 비정질 Si 태양전지 기관용 투명전도막 개발에 관한 연구(I), 902B102-305FP, 동력자원부, 1991.
- [16] 이정훈외, 비정질 Si 태양전지 기관용 투명전도막 개발에 관한 연구(II), 912B102-609FP1, 동력자원부, 1992.