

논문 22-3-14

태양전지용 $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ 박막의 제조 조건에 따른 전기적, 광학적 특성 연구

A Study on the Electrical and Optical Properties of $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ Thin Films Prepared by Different Conditions for Photovoltaic Applications

이재형^{1,a)}
(Jae-Hyeong Lee^{1,a)})

Abstract

Antimony doped tin oxide ($\text{SnO}_2\text{:Sb}$) films, which are used as the front contact and back reflector of thin film solar cells, have been deposited by d.c. magnetron sputtering. The dependence of electrical and optical properties of the films on the preparation conditions, such as O_2 gas ratio, substrate temperature, annealing temperature was investigated. The sputter gas composition was found to affect the properties of the films. With incorporating O_2 gas, the electrical and optical properties of films significantly were improved. The minimum resistivity and optical transmittance over 80 % in visible region were obtained at the oxygen concentration of 30 %. When the substrate temperature was higher, the resistivity of $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ films was decreased, while the absorption edge shifted to shorter wavelength, indicating higher optical band gap. Heat treatment over 600 °C resulted in poorer electrical and optical properties due to SnO phase (102) plane.

Key Words : Tin oxide(SnO_2), Antimony doped tin oxide($\text{SnO}_2\text{:Sb}$), Transparent conducting oxide (TCO), Solar cell

1. 서 론

가시광 영역의 광을 투과하면서 전기 저항이 낮은 투명 전도성(transparent conducting oxide, TCO) 박막은 최근 박막 제조와 관련된 진공 기술의 발달에 따라 열 반사체, 서리 제거용 표면 발열체 등의 고전적인 용途은 물론 LCD(liquid crystal display), PDP(plasma display panel), OLED(organic light emitting diode) 등의 평판 표시 소자, 광 메모리, 정전기 차폐막 및 태양전지 등과 같은 소자의 기판, 에너지 관련 산업재료 및 기타 전자 재료로서 그 응용 분야가 확대되고 있다. 지

금까지 개발된 투명전도성 박막 재료로는 ITO(indium tin oxide), In_2O_3 , SnO_2 , ZnO , CdSnO_4 등이 있으며, 이 가운데 ITO의 경우, 다른 재료들에 비해 전기적, 광학적 특성이 가장 우수하며, 대면적 기판에 낮은 가격으로 행해지는 습식 식각이 비교적 용이하다는 장점 때문에 현재 LCD를 비롯한 여러 평판 표시 소자에 널리 사용되고 있다. 그러나 높은 생산비용 및 화학적 불안정성으로 인해 그 응용분야가 제한되고 있으며, 특히 태양전지의 경우, SnO_2 계 투명 전도막을 사용한 경우보다 효율이 떨어지는 것으로 알려져 있다. 한편, SnO_2 및 ZnO 박막은 ITO에 비해서 재료비가 적게 들기 때문에 이를 대체할 물질로 활발히 연구되고 있다. 이들 막은 도핑하지 않은 경우 ITO에 비해 10~100배 정도 높은 비저항을 나타내지만, SnO_2 의 경우 Sb 또는 F를, ZnO 의 경우 Al 등을 도핑함으로써 $10^{-3} \Omega\text{-cm}$ 이하의 낮은 비저항을 나타내기도 한다. 특히, SnO_2 박막은 화학적 안정성이 우수할

1. 군산대학교 전자정보공학부
(전북 군산시 미룡동 산 68)

a. Corresponding Author : jhyi@kunsan.ac.kr

접수일자 : 2008. 11. 13

1차 심사 : 2009. 1. 15

심사완료 : 2009. 2. 16

뿐만 아니라 전기 전도성과 광투과 특성이 ITO 박막에 근접하므로 태양전지는 물론 다른 소자로의 적용 가능성이 매우 높다[1].

SnO_2 투명 전도성 박막의 제조방법은 스프레이(spray)법[2-4], CVD(chemical vapor deposition)법[5-8] 등의 화학적인 제조법과 진공 증착(vacuum evaporation)법[9], 스퍼터(sputter)법[10-12] 등의 물리적인 제조법으로 나눌 수 있는데, 화학적 제조법의 경우, 공정이 단순하고 장비가 경제적이라는 장점이 있으나 통상적으로 400 °C 이상의 반응 온도가 요구되므로 플라스틱 필름과 같은 유연성 있는 기판에 막을 형성하는 것이 불가능하다. 또한 조성의 미세한 제어가 어렵기 때문에 낮은 저항의 막을 제조하기가 힘들고, 재현성 및 유해 가스를 발생시키는 문제점이 있다. 한편, 물리적인 방법의 경우, 낮은 비저항을 얻기 쉽고, 또한 TFT 소자, 칼라 필터, 플라스틱 등 내열성이 낮은 기판에도 막을 제조하는 것이 가능하다는 장점이 있다.

한편, 실리콘계 태양전지의 경우, 태양광 스펙트럼 중 장파장 영역의 빛을 효과적으로 이용함으로써 광 흡수층 내에서의 빛 흡수량을 증가시키고, 변환 효율을 향상시키기 위한 여러 방법들이 개발되고 있다. 그 중의 한 방법이 하부 전극으로 사용되는 금속의 재질을 반사율이 높은 물질로 대체시키거나, 효과적인 하부 전극층의 구조를 통해 반사율을 향상시키는 방법들이 연구되고 있다. 이러한 하부 전극에서의 반사(back reflecting)를 통한 효율 향상은 결정질 태양전지에서보다는 박막형 태양전지에서 큰 효과를 나타내는데, Rohatgi 등[13]은 기판 위에 적절한 후면 반사기(back reflector)를 사용한 경우 변환 효율이 약 2 %정도 향상된다고 보고하였다. 이와 같은 목적을 위해 비정질 실리콘 및 미세 결정질 실리콘 태양전지에서는 주로 Al이나 Ag와 같은 가시광 영역에서의 반사율이 높은 금속들이 사용되고 있다. 그러나 이를 물질은 낮은 열적 안정성 및 용접 때문에 결정질 실리콘 박막 태양전지와 같은 고온의 전지 제조 공정에서는 사용할 수 없다. 따라서 높은 반사율뿐만 아니라 고온 안정성을 갖는 전극 재료 및 이에 대한 확산 방지막에 대한 연구가 충분히 이루어져야 한다.

따라서 본 연구에서는 태양전지의 전면 전극 및 후면 반사기 역할을 할 수 있는 화학적, 열적 안정성이 우수한 안티모니(antimony; Sb) 도핑된 SnO_2 ($\text{SnO}_2\text{-Sb}$) 투명 전도막을 마그네트론 스퍼터링법으로 제조하고, 산소 분압비, 기판 온도, 열처리 온도와 같은 제조 조건에 따른 박막의 전기적, 광학적 특성을 조사하였다.

2. 실험

$\text{SnO}_2\text{-Sb}$ 박막 제조를 위해 본 연구에서는 d.c. magnetron sputtering 장비를 사용하였다. 증착 원료로는 Sb_2O_3 가 5 wt% 첨가된 2인치 크기의 SnO_2 타겟(Cerac Co., 99.99 %)을 사용하였다. $\text{SnO}_2\text{-Sb}$ 박막을 증착할 기판으로는 Corning 7059 유리와 고온 열처리에 따른 박막의 전기적, 광학적 조사를 위해 알루미나(alumina; Al_2O_3) 및 석영(quartz) 기판을 함께 사용하였다. 적절한 크기로 절단된 기판을 아세톤, 메탄올, D. I. water 순으로 20분간 초음파 세척하고, 질소 gun으로 물기를 제거하여 사용하였다. 세척된 기판은 스퍼터 gun으로부터 4.5 cm 떨어진 챔버(chamber) 내의 기판 지지대에 고정시켰다. 시편 제조를 위해 먼저 챔버 안을 mechanical pump와 turbo pump를 이용하여 10^{-6} Torr 이하로 배기한 후, MFC(Mass Flow Controller)를 사용하여 아르곤(Ar)과 산소(O_2) 가스를 주입하였고, 5.8 mTorr의 압력을 유지시켜 시편을 제조하였다. 이때 O_2 가스 비는 0~50 %로 변화시켰다. 기판 온도의 경우, 기판 지지대에 부착된 히터를 이용하여 상온에서 250 °C까지 50 °C씩 변화시켜 100 nm 두께의 박막을 제작하였다. 모든 시편 제작에 앞서 타겟 표면의 불순물 제거 및 실험의 재현성을 위해 아르곤 가스만을 주입하여 충분한 시간동안 pre-sputtering 하였다. 한편, 제조된 $\text{SnO}_2\text{-Sb}$ 박막의 열처리에 따른 특성을 조사하기 위해 공기 중에서 300~900 °C의 온도로 60분간 열처리하였다. 표 1에는 본 연구에서 $\text{SnO}_2\text{-Sb}$ 박막 제조에 사용된 실험 조건을 나타내었다.

표 1. d.c. 마그네트론 스퍼터링에 의한 $\text{SnO}_2\text{-Sb}$ 박막의 실험 조건.

Table 1. Experimental conditions of $\text{SnO}_2\text{-Sb}$ films prepared by d.c. magnetron sputtering.

Experimental Parameters	Conditions
Deposition system	d.c. magnetron sputter
Target material and size	$\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$ (5 wt%), 2 inch
Substrate material	Corning glass, Al_2O_3 and quartz plate
Target-substrate distance	4.5 cm
Sputtering power	30 Watt
Sputtering gas	Ar, O_2
O_2 gas ratio to Ar	0~50 %
Sputtering pressure	5.8 mTorr
Thickness	100 nm
Substrate temperature	room~250 °C
Heat treatment	300~900 °C, air, 1 hour

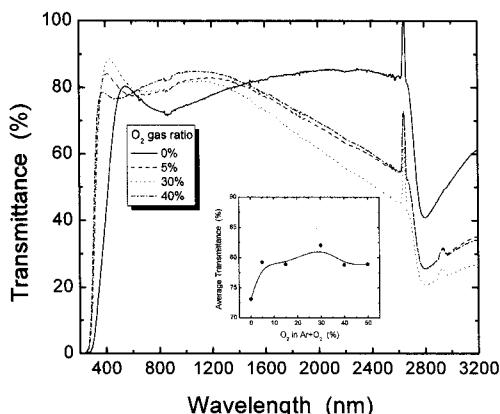


그림 1. 산소 가스 비에 따른 $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ 박막의 광투과율.

Fig. 1. Optical transmittance of $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ films deposited at various O_2 gas ratios.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 산소 가스 비를 달리하여 제조한 $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ 박막의 광투과율을 나타낸 것이다. 이때 기판 온도는 200 °C를 유지하여 시편을 제조하였다. 산소 없이 성장된 박막은 전형적인 SnO 박막의 색깔인 연갈색을 나타내었다[14]. 산소 가스를 주입함에 따라 가시광 영역에서의 투과율이 향상되는데, 이러한 투과율의 향상은 가시광 영역에서의 광흡수의 감소를 의미한다. 광장 영역 400~800 nm에서의 평균 투과율은 순수한 Ar 가스 분위기에서 제조된 박막의 73.1 %에서 30 % 산소 가스 비에서의 82 %로 크게 증가하였다. 또한 산소 농도의 증가에 따라 흡수단(absorption edges)이 보다 짧은 광장 영역으로 이동함을 볼 수 있는데, 이것은 $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ 박막의 밴드 갭(band gap)이 증가함을 의미한다. $(\text{ahv})^2-\text{hv}$ plot의 선형 영역을 광자(photon) 에너지 축으로의 외삽에 의해 계산된 [15] 광학적 밴드 갭은 순수한 Ar 가스 분위기의 경우, 3.97 eV이었으나 산소가 30 % 첨가됨에 따라 4.19 eV로 커졌다. $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ 박막의 X-선 회절 검사 결과 산소 가스 주입에 따라 그림 2의 XRD 분석 결과에서 볼 수 있듯이 박막의 결정성이 향상됨을 알 수 있었고[14], 이러한 결정성의 향상으로 인해 광투과율 및 밴드 갭의 증가되는 것으로 판단된다. 그러나 30 % 이상의 산소 가스 비에서는 오히려 광투과율이 감소한다.

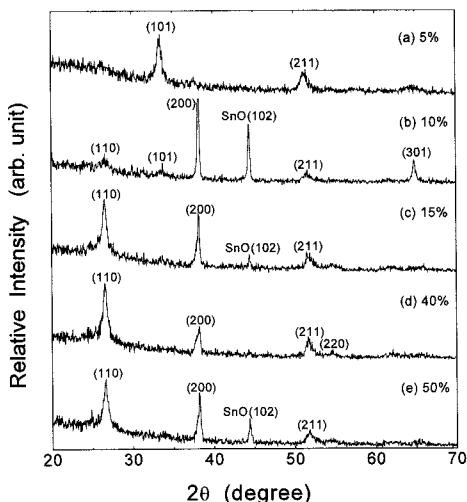


그림 2. 산소 가스 비에 따른 $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ 박막의 XRD 패턴.

Fig. 2. X-ray diffraction patterns of $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ films deposited at various O_2 gas ratio. The substrate temperature was 200 °C.

그림 3은 서로 다른 산소 가스 비에서 증착된 $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ 박막의 반사율을 나타낸 것이다. $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ 박막의 가시광 영역에서의 반사율은 산소 가스 비가 커질수록 감소함을 알 수 있다. 또한 삽입된 그림에서 볼 수 있듯이 400~800 nm의 광장영역에서의 평균 반사율은 산소 가스 비가 0 %인 경우의 20.8 %였으나 30 %의 산소가 첨가됨에 따라 17.8 %로 작아진다. 그러나 그 이상의 산소 가스 비에서는 오히려 증가한다. 이러한 반사율의 변화 경향은 그림 1의 투과율 변화에 일치한다. 따라서 그림 1의 산소 가스 비 증가에 따른 투과율의 향상은 박막 표면에서의 빛 반사가 줄어들기 때문임을 알 수 있다.

한편, 순수한 Ar 가스만을 이용하여 제조한 $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ 박막의 경우, 매우 높은 비저항을 나타내어, 캐리어 농도 및 이동도의 측정이 불가능하였다. 산소 가스 비가 증가함에 따라 비저항은 캐리어 농도 및 이동도의 증가로 인해 크게 감소하였다. 이러한 전도도의 향상은 그림 2의 X-선 회절 결과에서도 알 수 있듯이 산소 첨가에 따른 박막의 결정성 향상에 기인한다. 즉, $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ 박막 내의 캐리어 농도는 주로 비화학양론적 조성으로부터 야기되는 산소 공공(oxygen vacancy) 및 과잉 금속 이온 수의 변화에 의존하는데, 산소 가스 비가

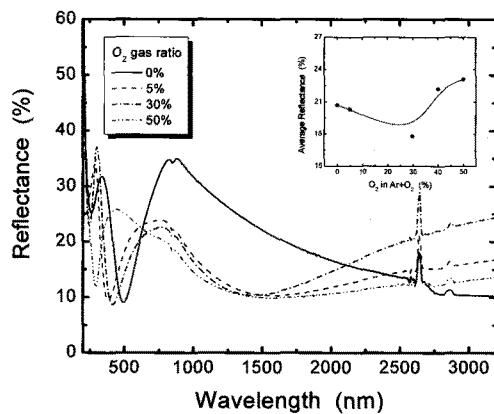


그림 3. 산소 가스 비에 따른 SnO₂:Sb 박막의 반사율.

Fig. 3. Optical reflectance of SnO₂:Sb films deposited at various O₂ gas ratios.

증가할수록 산소 공공 수의 감소에 따라 캐리어 농도는 작아지지만, SnO phase 양의 감소와 결정성의 향상으로 인해 이동도가 증가하고, 그 결과 비저항은 감소하여 30 %에서 최소값 $4.9 \times 10^{-3} \Omega\text{-cm}$ 을 나타내었다[14]. 그러나 산소비가 더욱 증가할 경우, 박막 내의 SnO phase로 인해 이동도가 감소하고, 비저항은 증가한다. 이러한 결과로부터 양호한 결정성 및 높은 전기 전도도를 갖는 SnO₂:Sb 박막을 제조하기 위해서는 적절한 양의 산소 가스가 요구됨을 알 수 있다.

기판온도를 달리하여 제조한 SnO₂:Sb 박막의 X-선 회절 결과를 그림 4에 나타내었다. 이때 Ar과 O₂ 가스 비는 70:30으로 고정하였다. 기판을 가열하지 않은 경우를 제외하고 모든 시편은 단지 SnO₂에 관련된 peak들만 관찰되었다. 기판 온도가 증가함에 따라 이들 peak 세기는 커지는데, 이것은 결정성의 향상을 의미한다. 이러한 결정성의 향상은 높은 온도의 기판 상에 증착되는 입자들의 향상된 표면 이동 에너지에 기인한다. 또한 높은 기판온도에서 가장 주된 peak은 (110)과 (211)면에 해당하는 peak으로서 이를 면 방향으로 결정 성장이 이루어짐을 알 수 있다.

그림 5는 기판 온도에 따른 SnO₂:Sb 박막의 광투과율을 나타낸 것이다. 그림에서 볼 수 있듯이 기판을 150 °C의 온도로 가열함에 따라 가시광 영역에서의 투과율이 향상됨을 알 수 있다. 또한 기판 온도가 높아짐에 따라 광투과율 곡선에서 흡수단이 단파장 쪽으로 이동함을 볼 수 있는데, 이는

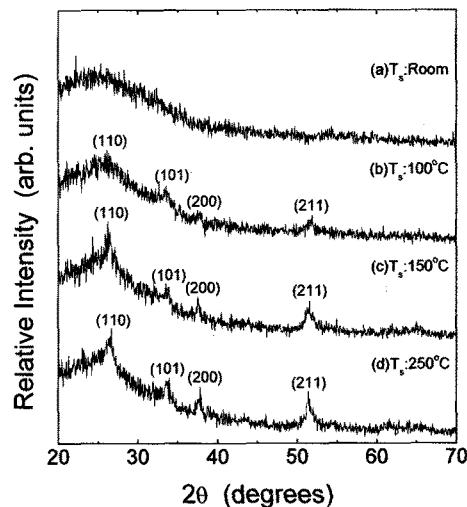


그림 4. SnO₂:Sb 박막의 기판온도에 따른 XRD 패턴.

Fig. 4. X-ray diffraction pattern.XRD patterns of SnO₂:Sb films deposited at various substrate temperatures.

밴드 갭의 증가를 의미한다. 이러한 광투과율의 향상 및 밴드 갭의 증가는 그림 4에서 볼 수 있듯이 기판 온도 증가에 따른 SnO₂:Sb 박막의 결정성의 향상 때문으로 생각된다.

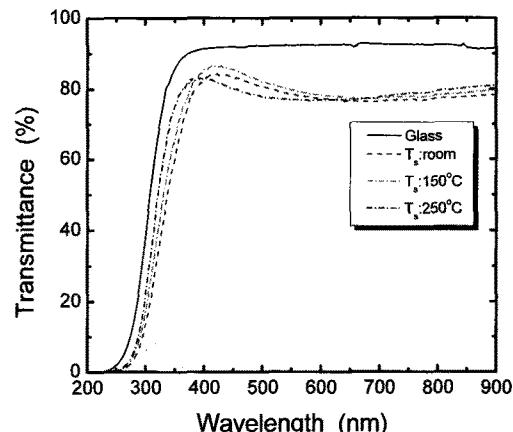


그림 5. 기판 온도에 따른 SnO₂:Sb 박막의 광투과율.

Fig. 5. Optical transmittance of SnO₂:Sb films deposited at different substrate temperatures.

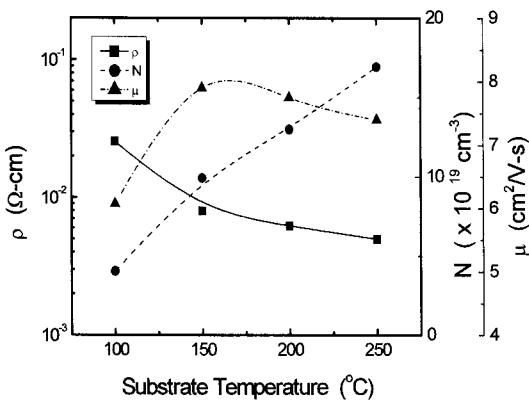


그림 6. $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ 박막의 기판 온도에 따른 전기적 특성 변화.

Fig. 6. The effects of substrate temperature on electrical properties of $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ films.

그림 6은 $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ 박막의 비저항(ρ) 및 캐리어 농도(N), 이동도(μ)에 미치는 기판온도의 영향을 나타낸 것이다. 기판을 가열하지 않은 경우, 비저항은 $14.3 \Omega\text{-cm}$ 의 높은 값을 가졌으나, 기판온도 증가에 따라 비저항은 크게 감소하여 250°C 의 기판온도에서 증착된 시편의 경우, $5 \times 10^{-3} \Omega\text{-cm}$ 정도의 비저항을 나타내었다. 일반적으로 도핑되지 않은 SnO_2 박막은 이러한 온도 범위에서 기판 온도가 증가할 때 산소 공공(oxygen vacancy)의 농도 감소로 인해 비저항이 증가하는 현상이 발생하지만, 불소(fluorine) 도핑된 막이나 안티모니(antimony) 도핑된 SnO_2 막의 경우, 불소와 안티모니의 치환 반응이 더 큰 효과로 작용하기 때문에 오히려 박막의 비저항은 감소한다. 그림 6에서 기판 온도에 증가에 따라 캐리어 농도 및 이동도가 증가하므로 기판 온도에 따른 비저항의 감소는 Sn 격자 위치에 치환되는 Sb^{5+} 이온 농도 증가에 따른 캐리어 농도 증가[16]와 결정성의 향상으로 인한 이동도의 증가와 때문임을 알 수 있다. 그러나 150°C 이상의 기판 온도에서는 이동도보다는 전자 농도의 증가로 인해 비저항이 감소함을 볼 수 있다. 이것은 $150\sim250^\circ\text{C}$ 의 온도 범위에서 기판 온도의 증가가 박막의 결정성 향상에 크게 도움이 되지 않음을 의미한다.

그림 7은 유리 기판 상에 증착한 $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ 박막을 공기 중에서 열처리 후 측정한 XRD pattern을 나타낸 것이다. 이때 아르곤과 산소 가스 비는 70:30, 기판 온도는 200°C 로 고정시켜 시편을 제조하였다. 열처리하지 않은 시편의 경우, SnO_2 tetragonal

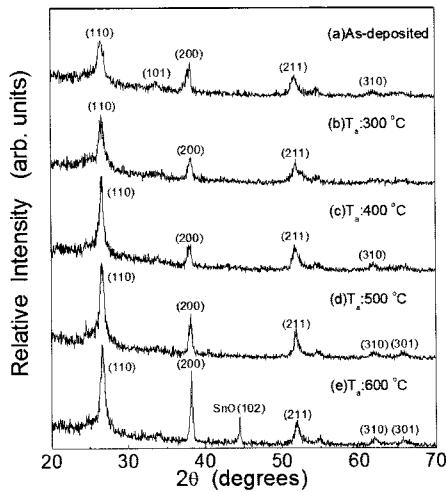


그림 7. 유리 기판 위에 증착된 $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ 박막의 열처리 온도에 따른 XRD 패턴.

Fig. 7. XRD patterns of $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ films annealed at various temperatures. The substrate were the glass.

phase의 (110), (101), (211) 및 (310) 면에 해당하는 peak이 관찰되었다. 공기 중에서 열처리함에 따라 결정 구조에는 큰 변화 없이 (110) 및 (211) 면 peak의 세기가 증가하며, 특히 열처리 온도가 높아짐에 따라 (211)면에 대응하는 peak 세기가 크게 증가함을 볼 수 있다. 이는 상대적으로 (110)면 방향으로의 우선 방위의 정도가 감소함을 의미한다. 또한 열처리 온도가 600°C 인 경우, 열처리하지 않은 시편 및 그 이하의 열처리 온도에서는 관찰되지 않았던 SnO phase의 (102) 면 peak이 나타나는데, 그림 10에서 관찰되는 비저항의 증가는 이러한 SnO phase의 생성 때문인 것으로 사료된다. 이러한 결과들로부터 $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ 박막을 공기 중에서 열처리함에 따라 결정성은 향상되지만 열처리 온도가 증가함에 따라 (110) 면으로의 우선 방위가 감소하며, 지나치게 높은 열처리 온도의 경우, 막의 전기 전도도를 저하시키는 SnO phase에 해당하는 peak이 생성됨을 알 수 있다.

그림 8은 유리 및 석영 기판 위에 증착된 $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ 박막의 열처리 온도에 따른 광투과율을 나타낸 것이다. 그림에서 볼 수 있듯이, 기판 종류 및 열처리에 관계없이 모든 시편은 $400\sim800\text{ nm}$ 파장 영역에서 평균 80 % 이상의 광투과율을 나타내었다. 열처리 온도가 증가함에 따라 두 종류의 기판에서 모두 광투과율이 약간 증가하였다. 이러한 투과율

의 증가는 열처리에 의해 $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ 박막의 결정성이 향상되기 때문으로 판단된다. 그러나 가시광 영역에서의 투과율 증가와는 반대로 극적외선 영역에서의 투과율은 열처리에 의해 감소함을 알 수 있다. 또한 석영 기판에 증착된 $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ 박막은 열처리 온도가 증가할수록 흡수단(absorption edge)이 단파장 영역으로 이동하는데, 이는 에너지 밴드갭의 증가를 의미한다. 한편, 유리 기판의 경우 600 °C, 석영 기판은 700 °C 이상의 온도에서 열처리된 시편의 투과율은 나빠지는데, 지나치게 높은 열처리 온도에서는 불안정한 SnO phase의 생성으로 인해 투과율 저하되는 것으로 생각된다.

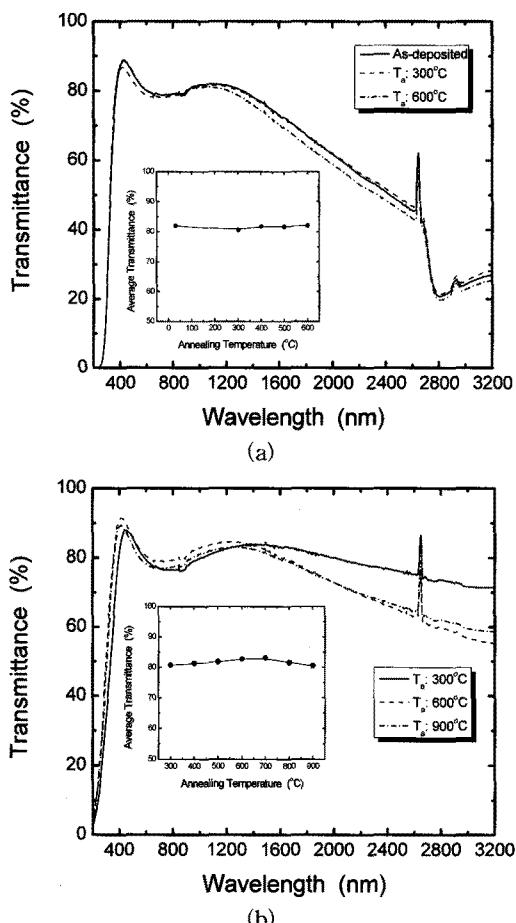


그림 8. 열처리 온도에 따른 $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ 박막의 광 투과율: (a) 유리 기판; (b) 석영 기판.

Fig. 8. Optical transmittance of $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ films annealed at different temperatures: (a) glass substrate; (b) quartz substrate.

그림 9는 유리 기판 위에 증착한 $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ 박막의 열처리 온도에 따른 적외선 영역에서의 반사율을 나타낸 것이다. 보다 높은 온도에서 열처리함에 따라 $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ 박막의 반사율은 증가한다. $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ 박막의 적외선 영역에서의 반사율은 다음 식과 같이 나타낼 수 있다[17].

$$R = 1 - \frac{4\epsilon_0 c_0}{e} \frac{1}{Nd\mu} \quad (1)$$

여기서 R은 반사율, N은 캐리어 농도, d는 박막 두께, 그리고 μ 는 자유 캐리어의 이동도이다. 식 (1)에 따라 반사율은 박막 두께가 일정할 경우, 캐리어 농도와 이동도의 곱, 즉 비저항에 따라 증가함을 알 수 있다. 따라서 열처리에 따른 반사율의 증가는 $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ 박막의 비저항의 감소 때문인 것으로 판단된다. 그러나 600 °C 이상의 온도에서는 오히려 반사율이 감소하는 것으로 조사되었다.

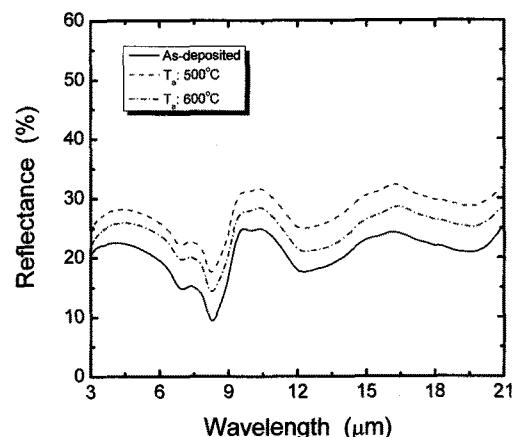


그림 9. 열처리 온도에 따른 $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ 박막의 적외선 영역에서의 반사율.

Fig. 9. IR reflectance of $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ films deposited on glass substrate as a function of annealing temperature.

그림 10은 열처리 온도에 따른 $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ 박막의 비저항 변화를 나타낸 것이다. 열처리 전 유리 기판에 증착된 $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ 박막의 비저항 값은 6.2×10^{-3} $\Omega \cdot \text{cm}$ 로 알루미나 기판에 증착된 박막의 8.2×10^{-3} $\Omega \cdot \text{cm}$ 보다 약간 작은 값을 가진다. 이러한 비저항의 차이는 사용된 기판의 표면 거칠기 차이로 인

해 그 위에 층착되는 박막의 표면 거칠기가 알루미나 기판 쪽이 훨씬 크기 때문에 생각된다. 기판 종류에 관계없이 열처리 온도 증가에 따라 초기에는 $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ 박막의 비저항이 다소 증가하는 경향을 나타내었다. 열처리에 따른 이러한 비저항의 증가는 산소 공급 수의 감소에 따라 캐리어 농도가 작아지기 때문으로 판단된다. 열처리 온도를 증가시킴에 따라 비저항은 감소하여 유리 기판인 경우 500 °C, 알루미나 기판인 경우 600 °C의 온도에서 최소 값인 $2.2 \times 10^{-3} \Omega\text{-cm}$ 과 $5.6 \times 10^{-3} \Omega\text{-cm}$ 을 나타내었다. 한편, 열처리 온도를 더욱 높임에 따라 $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ 박막의 비저항은 다시 커지는데, 이러한 비저항의 증가는 그림 7의 XRD 실험결과에서 볼 수 있듯이 높은 열처리 온도에서 관찰되는 불안정한 SnO phase의 생성 때문인 것으로 판단된다.

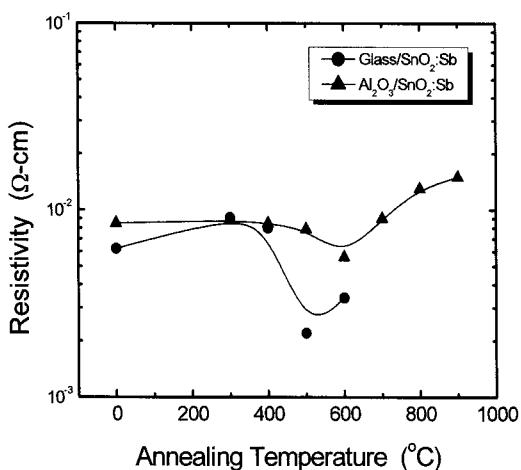


그림 10. 열처리 온도에 따른 $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ 박막의 전기 비저항 변화.

Fig. 10. Electrical resistivity of $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ films annealed at different annealing temperatures.

4. 결론

본 논문에서는 태양전지의 전면 전극 및 후면 반사기로 사용될 수 있는 $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ 박막을 d.c. 마그네트론 스퍼터링법에 의해 제조하였다. $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ 박막의 전기적, 광학적 특성은 산소 분압 및 기판 온도, 열처리 등과 같은 제조 조건에 따라 크게 변

화되기 때문에 이를 조건에 따른 박막의 물성 변화를 조사하였다.

산소 가스 주입에 따라 $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ 박막의 결정성 향상으로 인해 광투과율 및 밴드 갭은 증가하였으나, 30 % 이상의 산소 가스 비에서는 오히려 광투과율이 감소하였다. 전기 비저항은 또한 산소 가스 주입에 따라 감소하여 30 %에서 최소 값을 나타내었다. 이러한 결과들로부터 우수한 전기적, 광학적 특성을 갖는 $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ 박막을 제조하기 위해서는 적절한 양의 산소 가스의 주입이 필요함을 알 수 있었다. 한편, 기판 온도가 높아짐에 따라 $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ 박막의 전기 전도도 및 광투과율 또한 향상되었다. 제조된 $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ 박막을 공기 중에서 열처리함에 따라 (110)면 방향으로의 우선 방위의 정도가 감소하였고, 열처리 온도가 600 °C인 경우, 열처리하지 않은 시편 및 그 이하의 열처리 온도에서는 관찰되지 않았던 SnO phase의 (102)면 peak이 나타나 박막의 전기적, 광학적 특성이 저하됨을 알 수 있었다.

참고 문헌

- [1] T. Minami, S. Takata, H. Sato, and H. Sonohara, "Properties of transparent zinc-stannate conducting films prepared by radio frequency magnetron sputtering", *J. Vac. Sci. Technol. A*, Vol. 13, p. 1095, 1995.
- [2] J. Sanz Maudes and T. Rodriguez, "Sprayed SnO_2 films: Growth mechanism and film structure characterization", *Thin Solid Films*, Vol. 69, p. 183, 1980.
- [3] S. Shanthi, C. Subramanian, and P. Ramasamy, "Growth and characterization of antimony doped tin oxide thin films", *J. Crystal Growth*, Vol. 197, p. 858, 1999.
- [4] K. Y. Rajpure, M. N. Kusumade, Michael N. Neumann-Spallart, and C. H. Bhosale, "Effect of Sb doping on properties of conductive spray deposited SnO_2 thin films", *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 64, p. 184, 2000.
- [5] D. H. Zhang, H. L. Ma, S. Z. Win, S. Y. Li, and Y. P. Chen, "Electrical and optical properties of F-doped textured SnO_2 films

- deposited by APCVD", Solar Energy Materials and Solar Cells, Vol. 40, p. 371, 1996.
- [6] H. L. Ma, D. H. Zhang, Y. P. Chen, S. Y. Li, J. Ma, and F. J. Zong, "Large scale fluorine doped textured transparent conducting SnO₂ films deposited by atmospheric pressure chemical vapour deposition", Thin Solid Films, Vol. 298, p. 151, 1997.
- [7] K.-S. Kim, S.-Y. Yoon, W.-J. Lee, and K. H. Kim, "Surface morphologies and electrical properties of antimony-doped tin oxide films deposited by plasma-enhanced chemical vapor deposition", Surface and Coatings Technology, Vol. 138, p. 229, 2001.
- [8] 정진, 최승평, 신동찬, 구재본, 송호준, 박진성, "열 CVD법으로 증착된 SnO₂ 박막의 미세구조와 전기적 특성", 전기전자재료학회논문지, 16권, 5호, p. 441, 2003.
- [9] E. Kh. Shokr, M. M. Wakkad, H. A. Abd El-Ghanny, and H. M. Ali, "Sb-doping effects on optical and electrical parameters of SnO₂ films", J. Physics and Chemistry of Solids, Vol. 61, p. 75, 2000.
- [10] 신성호, 김현후, "산화물 Target의 RF 마그네틱스파터링에 의한 비손상 SnO₂ 박막의 제조", 전기전자재료학회논문지, 9권, 5호, p. 490, 1996.
- [11] J. Ma, X. Hao, H. Ma, X. Xu, Y. Yang, S. Huang, D. Zhang, and C. Cheng, "RF magnetron sputtering SnO₂:Sb films deposited on organic substrates", Solid State Communications, Vol. 121, p. 345, 2002.
- [12] M. A. Gubbins, V. Casey, and S. B. Newcomb, "Nanostructural characterisation of SnO₂ thin films prepared by reactive r.f. magnetron sputtering of tin", Thin Solid Films, Vol. 405, p. 270, 2002.
- [13] A. Rohatgi and S. Narasimha, "Design, fabrication, and analysis of greater than 18 % efficient multicrystalline silicon solar cells", Solar Energy Materials and Solar Cells, Vol. 48, p. 187, 1997.
- [14] J.-H. Lee, "Effects of oxygen concentration on the properties of sputtered SnO₂:Sb films deposited at low temperature", Thin Solid Films, Vol. 516, p. 1386, 2008.
- [15] F. Wooten, "Optical Properties of Solids", Academic Press Inc., p. 45, 1972.
- [16] A. F. Carroll and L. H. Slack, "Effects of additions to SnO₂ thin films", J. Electrochem. Soc., Vol. 123, p. 1889, 1976.
- [17] G. Frank, E. Kauer, and H. Köstlin, "Transparent heat-reflecting coatings based on highly doped semiconductors", Thin Solid Films, Vol. 77, p. 107, 1981.