

【論文】

C V D 方法에 의한 SnO₂/n-Si 太陽電池의 製作

SnO₂/n-Si Solar Cell Fabricated by the CVD Method

盧景錫* 孫鍊圭** 李東憲***
Kyung-Suk Noh Yeon-Kyu Sohn Dong-Heon Lee

ABSTRACT

SnO₂ thin films have been deposited on the pyrex glasses and silicon wafers by CVD method. Tin oxide films had a good transmittance above 80% in the visible region and the lowest sheet resistance at 520°C. When the ratio of SbCl₃ was 2wt %. The optimum conditions were obtained at the oxidation time of 3 minutes in the case that Voc and Jsc were 0.40V and 33.5 mA/cm² respectively and the corresponding conversion efficiency was 6.07%.

I. 서론

SnO₂ 박막은 1931년 Littleton이 발견한 이래 전기전도성이 우수하며 화학적으로 안정되고 가시광선에서 대부분의 파장이 투과되어 투명전도막으로 매우 적합하다는 사실이 발견된 이래로 Solar cell^{5),8),9),10)}, Gas sensor³⁾, Electroluminescence (E. L.)과 Memory effect 등의 다양한 응용성이 발견되어 여러 사람들에 의하여 보고되고 있다.^{1~4)}

SnO₂ 박막의 형성방법은 ① 진공증착법⁷⁾ ② Sputter 법 ③ Spray 법 ④ CVD (Chemical Vapor Deposition) 법^{5),6)} 등이 있으

나 진공증착법이나 Sputter 방법에는 고가의 장치가 필요하므로 본 연구에서는 가격이 저렴하고 제작방법이 비교적 용이한 CVD 장치를 개량하고 불순물을 첨가하여 박막을 제작하였으며 그 결정구조 및 광학적인 특성을 조사하고 Si에 접합한 SIS형 태양전지를 제작하여 효율 6.07%의 효율을 얻었다. 따라서 그 제작방법과 전기적, 광학적 특성을 조사하였다.

II. 실험

2-1 장치의 제작

SnO₂ 박막을 제작하기 위하여 제작한 CVD 장치의 구성도는 Fig.1과 같다.

반응로는 pyrex 유리로 만든 직경 20 cm, 높이 36 cm이고, 반응실 내부를 볼 수 있도록 하였으며, 가열판은 내화벽돌에 1 kW 니크롬선을

* 정회원: 안동대학 물리학과
** 안동대학 물리학과
*** 한국전력공사 고리원자력본부

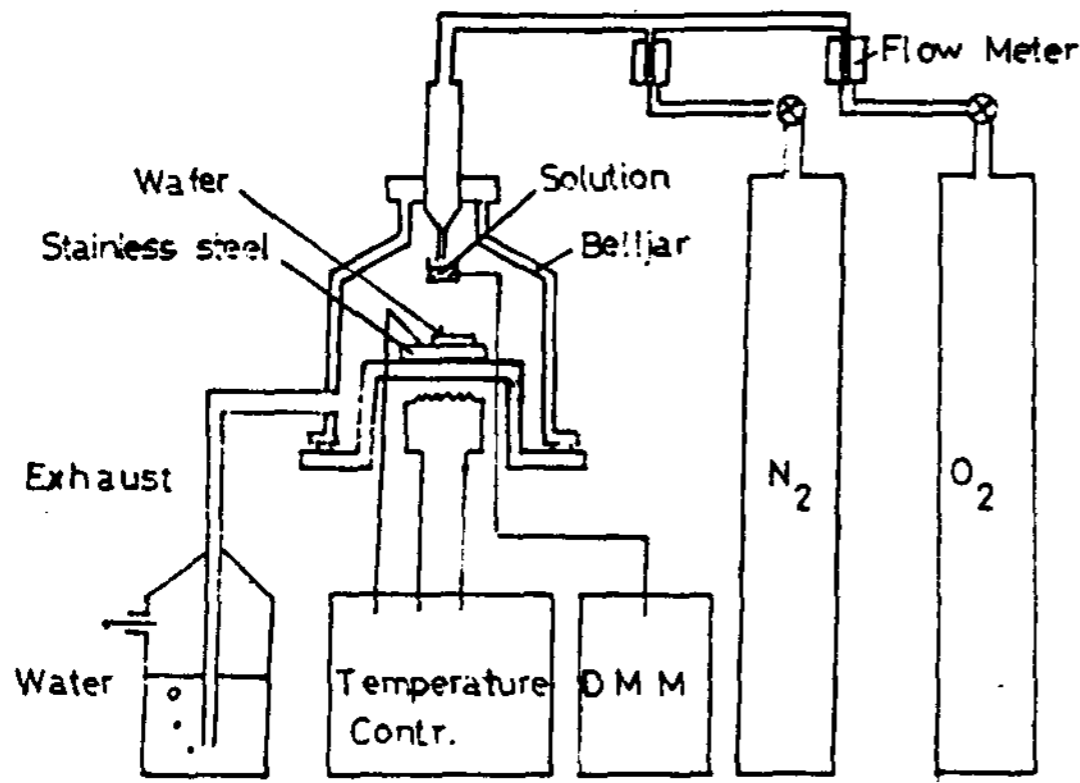


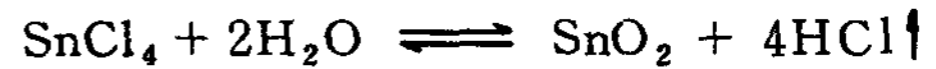
Fig. 1 Schematic diagram of C V D apparatus

감아 스테인레스판을 가열하도록 하였다. 스테인레스판위에 pyrex 유리기판과 Si wafer 를 놓고 열전대를 접촉시켜 자동온도조절장치로 온도를 조절하였으며, 용액은 가열판에서 발생한 예열로 온도가 120°C에서 승화되고 aspirator 를 사용하여 반응로 내부의 압력을 강하시켜 공기를 반응로 하단으로 강제순환시켜 기판위에 SnO₂ 박막을 형성시켰다. 그리고, 기판의 온도 500°C에서 wafer 위에 산소와 질소를 각각 200 sccm으로 흘리면서 산화막을 형성시킨 후 SnO₂ 박막을 형성시켰다. 이때 박막의 증착속도는 solution 의 온도를 조절하였고, 반응로 내부 압력을 aspirator 의 수압 세기를 변화하여 조절하였다.

2-2. SnO₂ 박막의 제작

기판은 pyrex glass 와 Si wafer 를 표준세척법으로 세척한후에 선별하여 선택하였다. 기판을 가열판 위에 올려놓고 기판의 온도가 일정하게 유지되면 SnCl₄ · xH₂O 시약과 불순물을 혼합하여 belljar 속에 넣어 예열에 의해서 용액의 온도가 120°C에서 승화된다. 이때 aspirator 의 수압을 조절하면 기판의 표면에서 반응하여 SnO₂ 박막이 형성되고 일부는 aspirator 를 통하여 물에 희석된다. 이때 불순물은 SbCl₃ 를 중량비로 넣어 반응시켰으며,

박막의 두께는 간섭색의 색깔로 구별하고 동일한 색깔에 도달될때 기판을 belljar 에서 꺼내어 측정하였다. 이때 SnO₂ 박막의 생성반응은 다음과 같은 반응식으로 추측된다.



2-3 태양전지의 제작

실험에 사용된 Si 기판은 p가 도핑되고 비저항이 2~3 Ω · cm, 결정구조가 (1.1.1) 면인 n형 Si wafer 를 사용하였다. Si wafer 를 표준세척법으로 처리하고 기판의 온도가 520°C에 도달되면 wafer 를 얹고 산소를 200 sccm로 흘리면서 3분동안 산화막을 성장시킨후 SnCl₄ · 4H₂O 시약을 승화시켜 막을 형성시켰다. 막의 두께는 투명한 반응로의 내부를 보면서 간섭색이 blue violet 될 때까지 성장시켰다.

전극을 증착하기 전에 Si 기판에 형성된 SnO₂ 막을 뒷면과의 접촉을 방지하기 위하여 락카칠로 보호막을 형성한 다음 Zn분말과 묽은

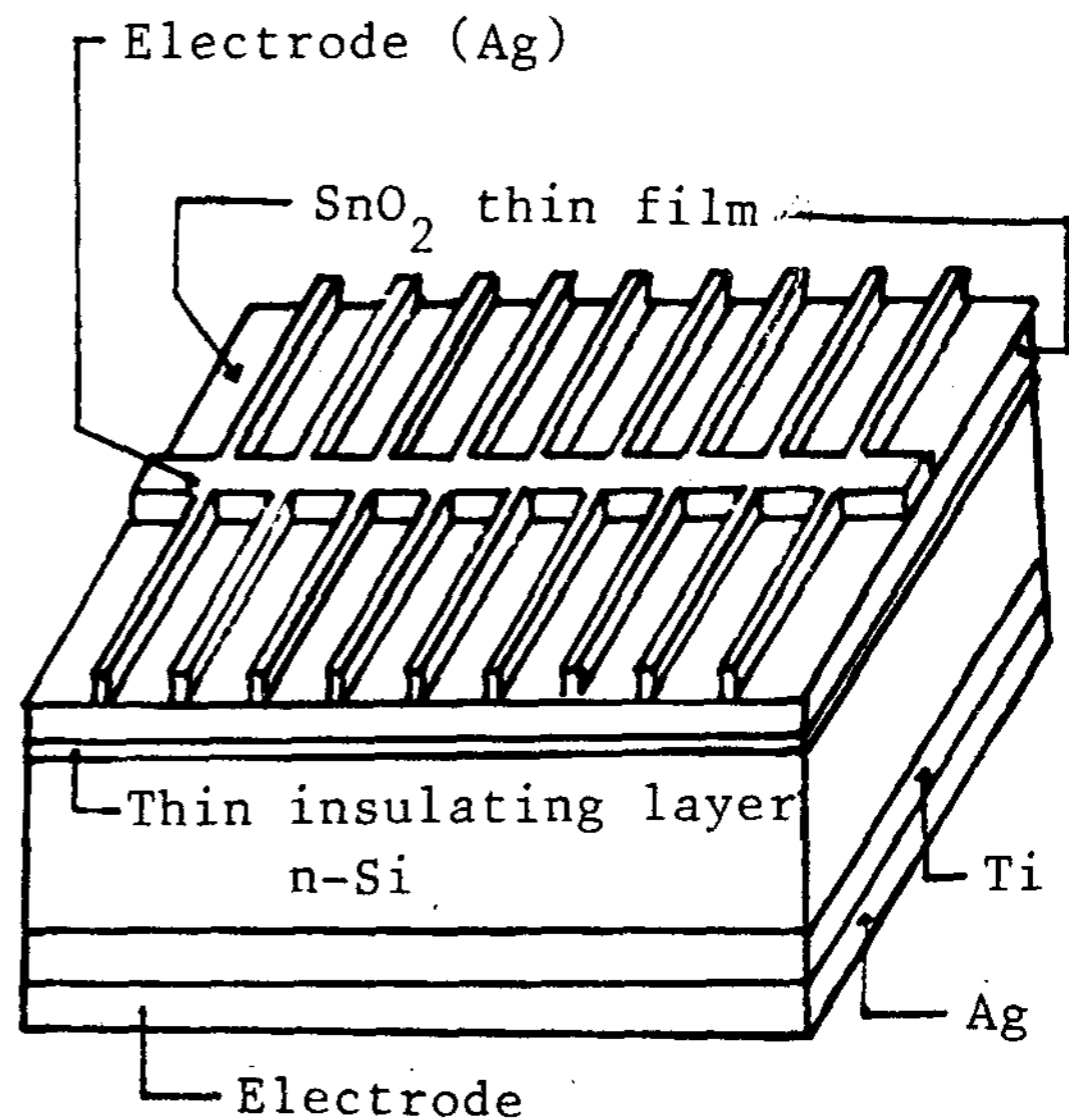


Fig. 2 Schematic diagram of the SnO₂/n-Si S.I.S. solar cell

염산으로 발생기에서 수소를 생성시켜 가장자리
의 SnO₂ 막을 제거하였다. 그리고 산화막은
10%의 HF 용액으로 1분간 etching하여 제
거한 후 세척하였다.

태양전지는 Fig. 2와 같이 제작하였으며 뒷
면전극은 700 ~ 800 Å의 Ti를 증착시켜
ohmic contact 성를 향상시킨 후 Ag를 1000
Å 정도 증착하였다.

2-4 측정 장치 및 방법

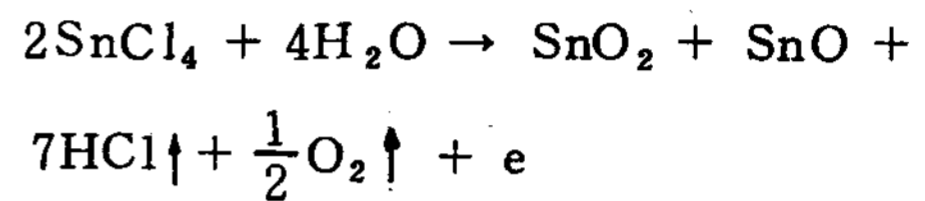
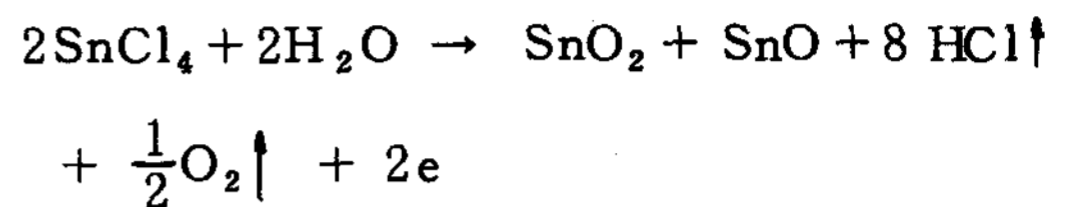
제작한 SnO₂ 막의 광투과율 측정은 spect-
rophotometer (Shimatsu MPS 50 L)를
사용하였으며 결정구조를 조사하기 위하여 XRD
(JOEL, DX-GERP powder)를 사용하였
다. X-ray source는 Cu-Kα이고, filter
는 Ni이었으며 가속전압과 전류는 30KV/
15mA 였다. 박막의 면저항은 DMM(Keith-
ley 176)을 사용하여 측정하였다. 제작된 태
양전지의 I-V 특성은 curve tracer와 dig-
ital electrometer(Keithley 602)를 사
용하였으며 분광특성은 spectrophotometer
(PERKIN ELMER JUNIOR III)를 사용하
여 350 ~ 2,500nm의 파장영역에서 전류를 측
정하였다. 또한 junction capacitance는
Automatic Capacitance Bridge (HEWL-
ETT PACKARD 4270 A)를 사용하여 1
MHz에서 측정하였고 태양전지의 출력특성은
tungsten lamp를 광원으로하여 AM1 상태에
서 측정하였다.

III. 결과 및 고찰

SnO₂ 박막은 rutile 구조를 하고있는 단위
세포에 6개의 원자가 포함되어 2개의 tin과
4개의 산소 원자로 구성되어 있다. 그리고 격자
상수는 a=b=4.737 Å, c=3.185 Å 으로
c/a의 비가 약 0.673 으로서 O²⁻의 ion 반지
름은 1.4 Å, Sn⁴⁺의 ion 반지름은 0.71 Å
으로 밝혀져있으며, 일반적으로 불순물을

포함하지 않을 때는 n형의 wide-band gap
반도체에서 그 energy gap의 E_g=3.5
eV 이상이며 높은 전도성은 일부 산소원자의
결함과 잉여 chlorine 이온이 잔존하는데 있
는 것으로 추측된다.

화학반응식은 다음과 같다.¹⁾



CVD 방법에 의한 SnO₂ 박막 제작은 기판
의 온도와 불순물의 량, carrier gas의 종류
와 압력, 그리고 증착속도등에 따라서 박막의
균일성이나 전기적, 광학적 성질이 달라진다.⁶⁾

Fig. 3은 SnO₂ 박막의 제작시 기판의 온도
를 300 ~ 550 °C까지 변화시키면서 제작한 결
과 기판의 온도가 520 °C에서 면저항이 18 Ω/
□로 가장 낮게 나타났다.

불순물의 함량에 따른 전기전도도의 변화는
Fig. 4에서 나타난 바와 같이 SbCl₃를 2wt %
까지는 면저항이 점차적으로 감소되고 있으며
그 이상에서는 증가되었다.

SnO₂ 박막의 광투과성은 spectro photo
meter로 측정하여 본 결과 Fig. 5에서는 가
시광선영역에서 80%이상의 좋은 투과율을 보
여주고 있으며, Fig. 6에서는 장파장에서도 좋
은 투과율을 보여주고 있다는 것을 알 수 있다.

Fig. 7은 기판의 온도가 520 °C, dopant 중
량비가 3wt %인 SnO₂ 박막을 시료로 하여
XRD를 사용하여 측정한 X-ray 회절도를 나
타내고 있다. 측정결과에 나타난 바에 의하면
SnO₂ 박막은 [110], [101], [200], [211]
[301]의 Miller 지수를 가진 다결정질로써
격자상수가 4.8 Å 인 tetragonal system을
나타내고 있으며 안정된 결정구조를 가지고 있

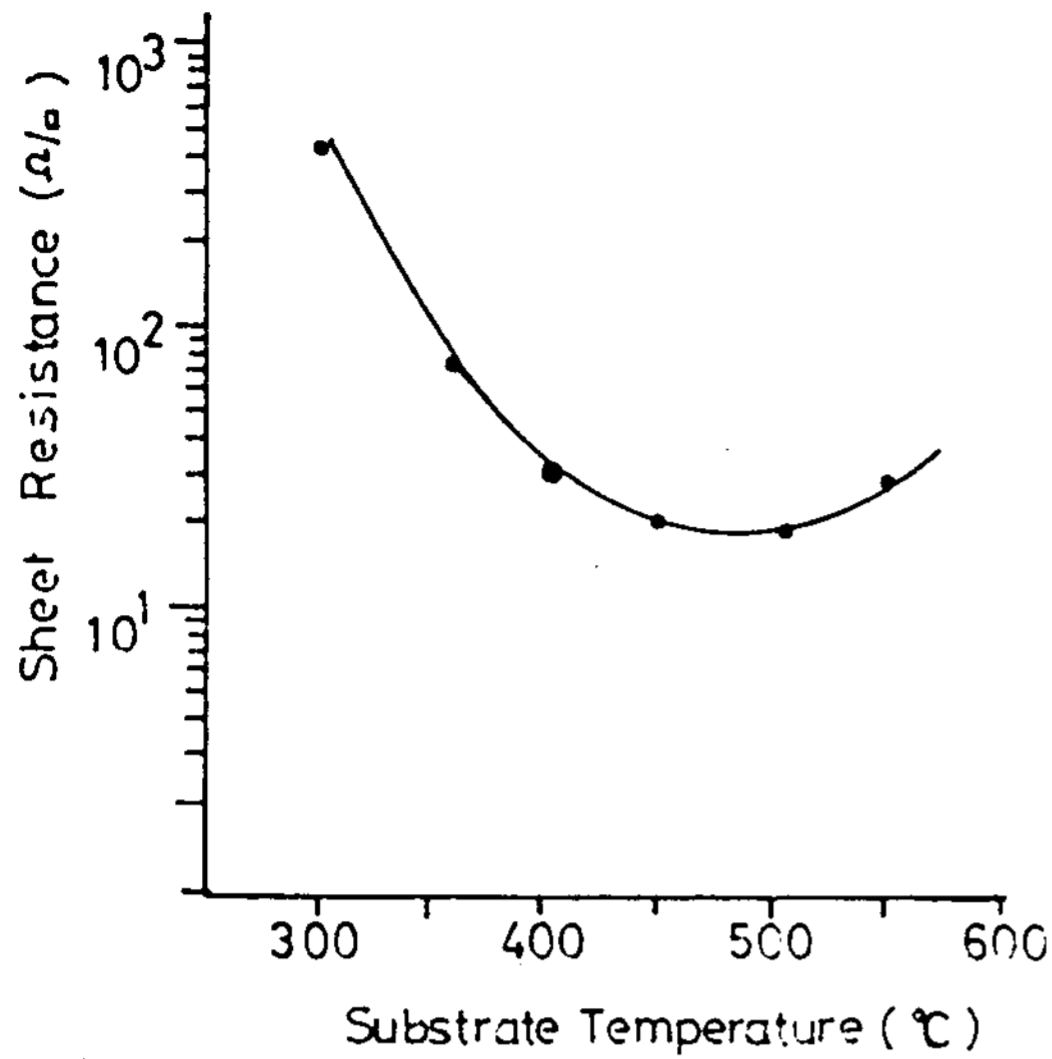


Fig. 3 Sheet resistance V.S. substrate temperatures

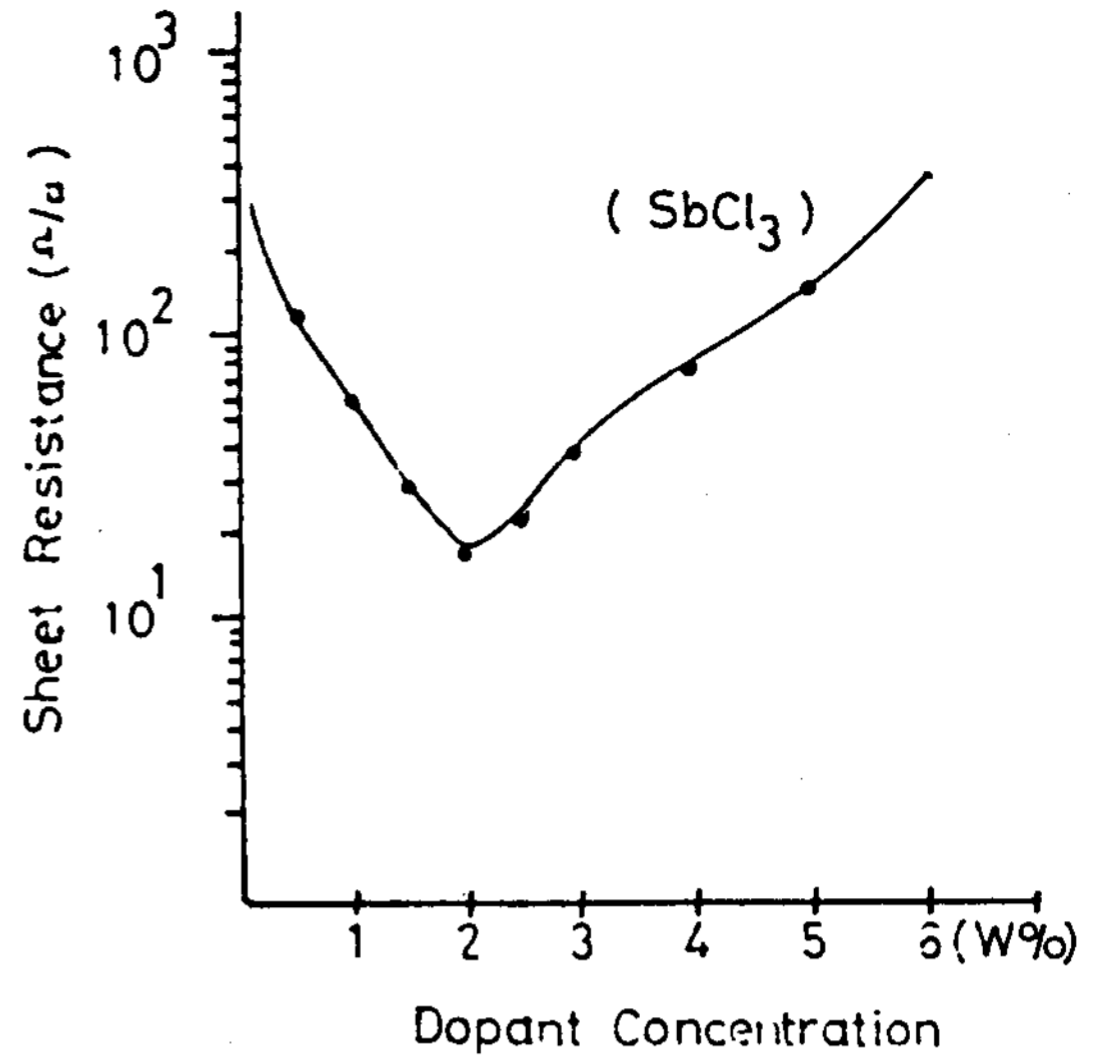


Fig. 4 Sheet resistance V.S. doping weight concentration in solution

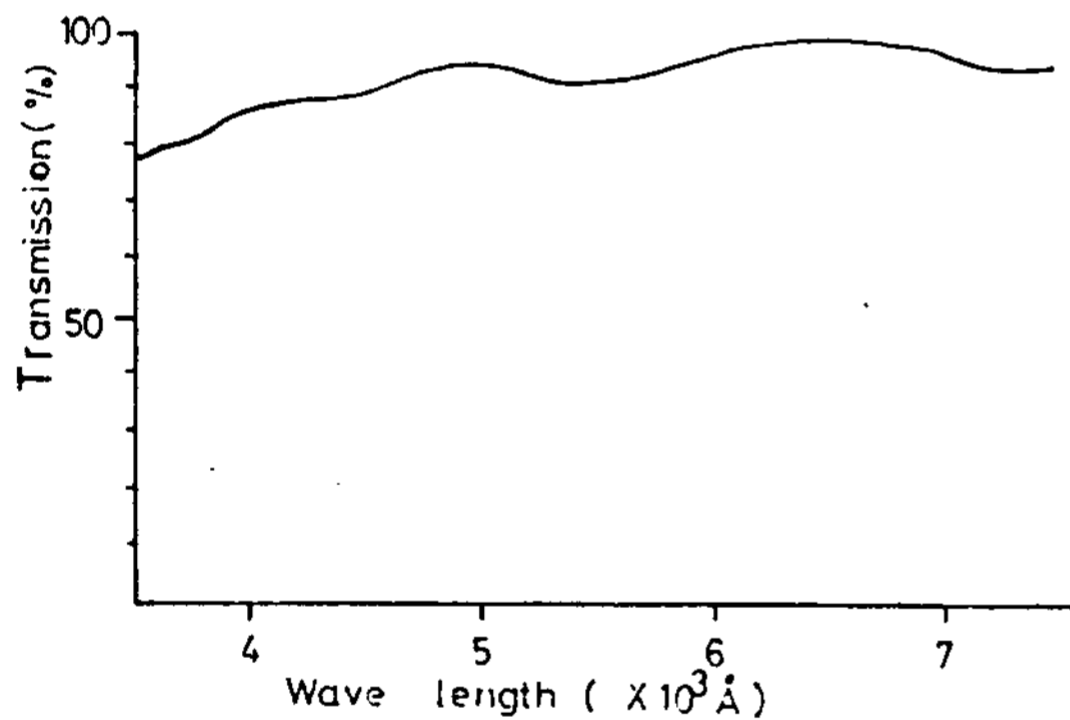


Fig. 5 Transmission spectra at room temperature on SnO₂ film

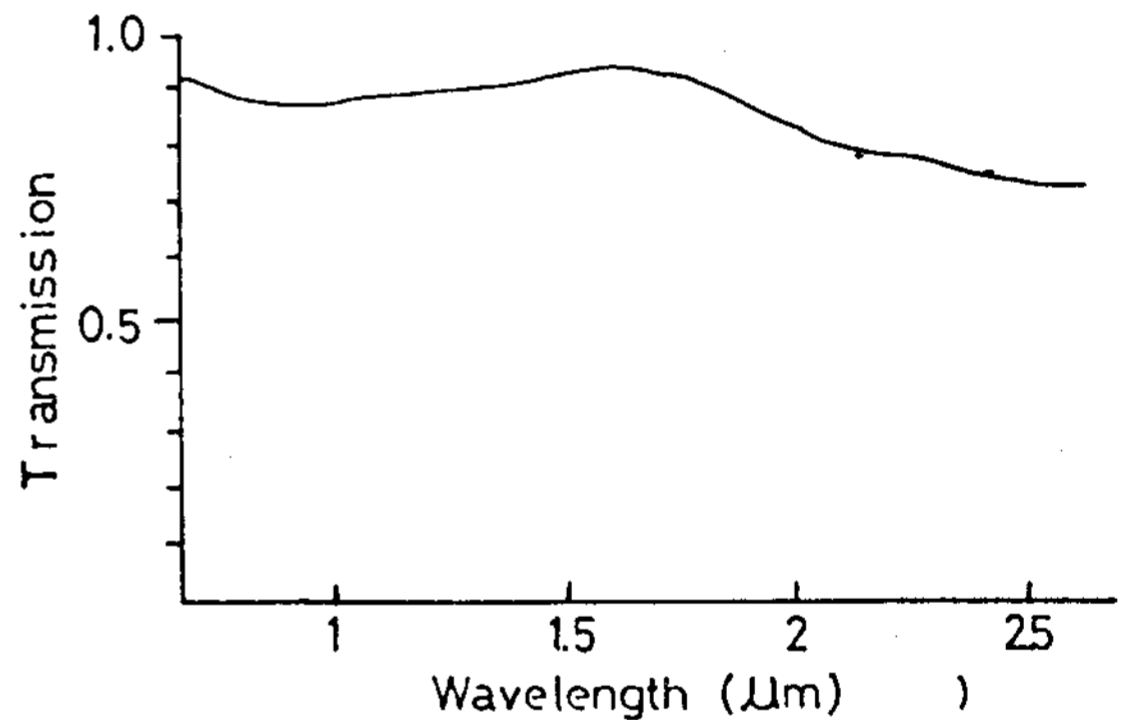


Fig. 6 Transmission V.S. wavelength of light for SnO₂ thin films in infrared region

음을 알 수 있다.⁴⁾

그리고 SnO₂ film의 sheet 저항이 낮은 것은 결정이 잘 성장하여 粒界산란이 적음을 볼 수 있었고 uniformity는 아주 우수한 결과를 얻었다.

SnO₂ 박막의 성장을 조사하기 위해 표면과 단면을 전자현미경으로 조사한 사진이 Fig. 8 과 Fig. 9으로 약 10,000배로 확대한 사진이다. SEM으로 볼 때 0.1~0.2 μm 크기의

grain size를 볼 수 있었으며 520 °C에서 성장시킨 것이 grain size가 커져 비저항은 작아진다는 것을 알 수 있다. 결국 SnO₂ film의 비저항은 grain size에 영향을 받는다고 생각되며 grain boundary를 크게하는 제작조건이 비저항을 적게하는 결과를 나타내었다. 이는 grain size가 커짐에 따라 grain boundary scattering의 감소에 원인이 있는 것으로 생각된다.⁸⁾ 그리고 Sn과 O원소의 조성비

충실도를 나타내며, 이는

$$FF = \frac{P_{max}}{V_{oc} \cdot I_{sc}} = \frac{V_m \cdot I_m}{V_{oc} \cdot I_{sc}}$$

에 의해 계산된다.^{9~14)} Fig.10는 산화막을 3분간 산화시킨 태양전지로 $V_{oc} = 0.40 V$, $I_{sc} = 33.5mA$, $FF = 0.453$ Area = $1.0 cm^2$ 로서 효율이 $\eta = 6.07\%$ 로 나타났다.

Fig.11는 입사광의 파장에 따른 광전류의 spectral response를 나타내고 있으며 광전류의 크기는 최대치를 1로 규격화시켰다. 응답은 $5000 \text{ \AA} \sim 9000 \text{ \AA}$ 의 넓은 파장영역에서 반응하였고 가장 민감한 파장은 6000 \AA 에서 최대치를 보이고있으며 p-n접합 태양전지와 비교할때 단파장 영역에서 분광 감응도가 증가함을 알 수 있다.

Fig.12는 상온에서 junction capacitance를 측정하여 그 바이어스전압V에 따르는 $1/C^2$ 변화를 표시한 것이다. C^2-V 의 관계는 좋은 직선성을 나타내었으며 그 기울기는 산화막 5분과 2분에서 각각 3.7×10^{18} , 3.3×10^{18} 이었다. 이 기울기와 비유전율 (ϵ_s)의 값 11.7

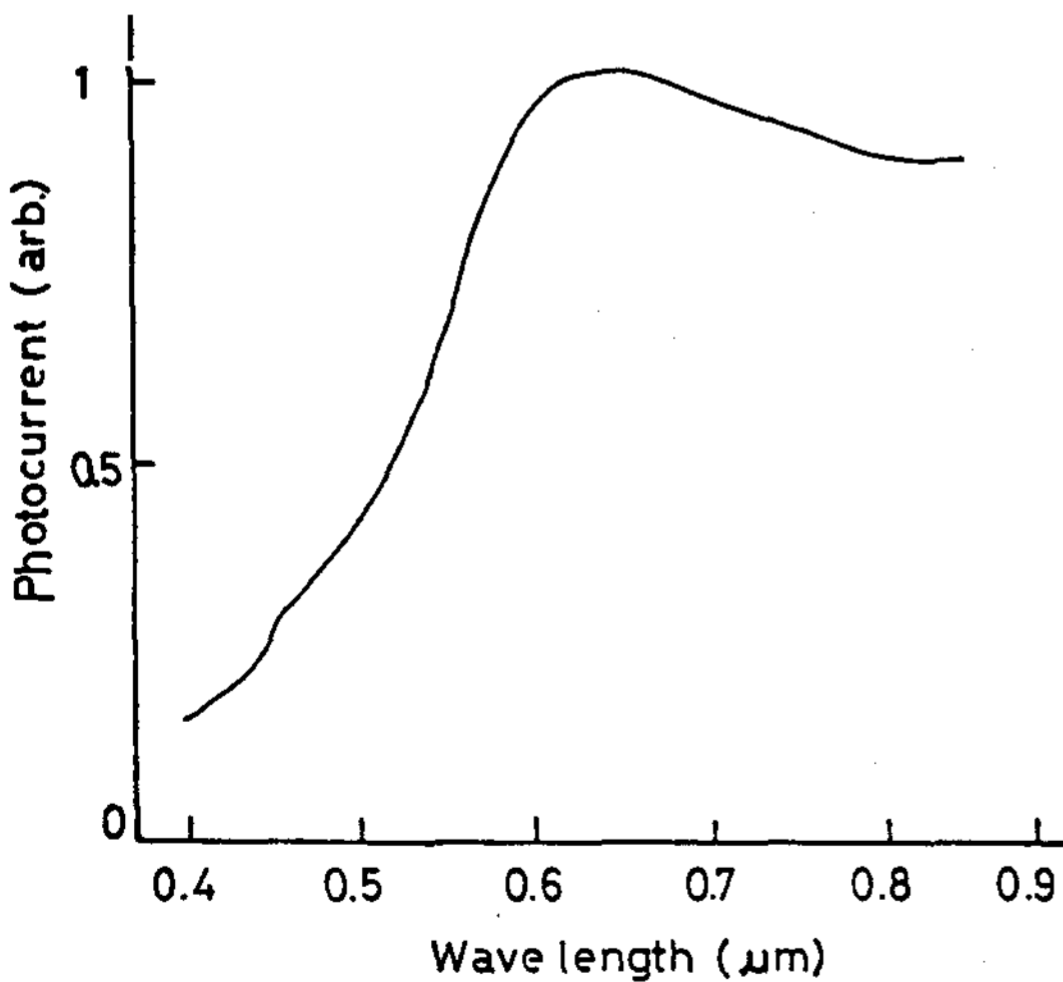


Fig. 11 Photospectral response of SIS type $SnO_2/n-Si$ solar cell

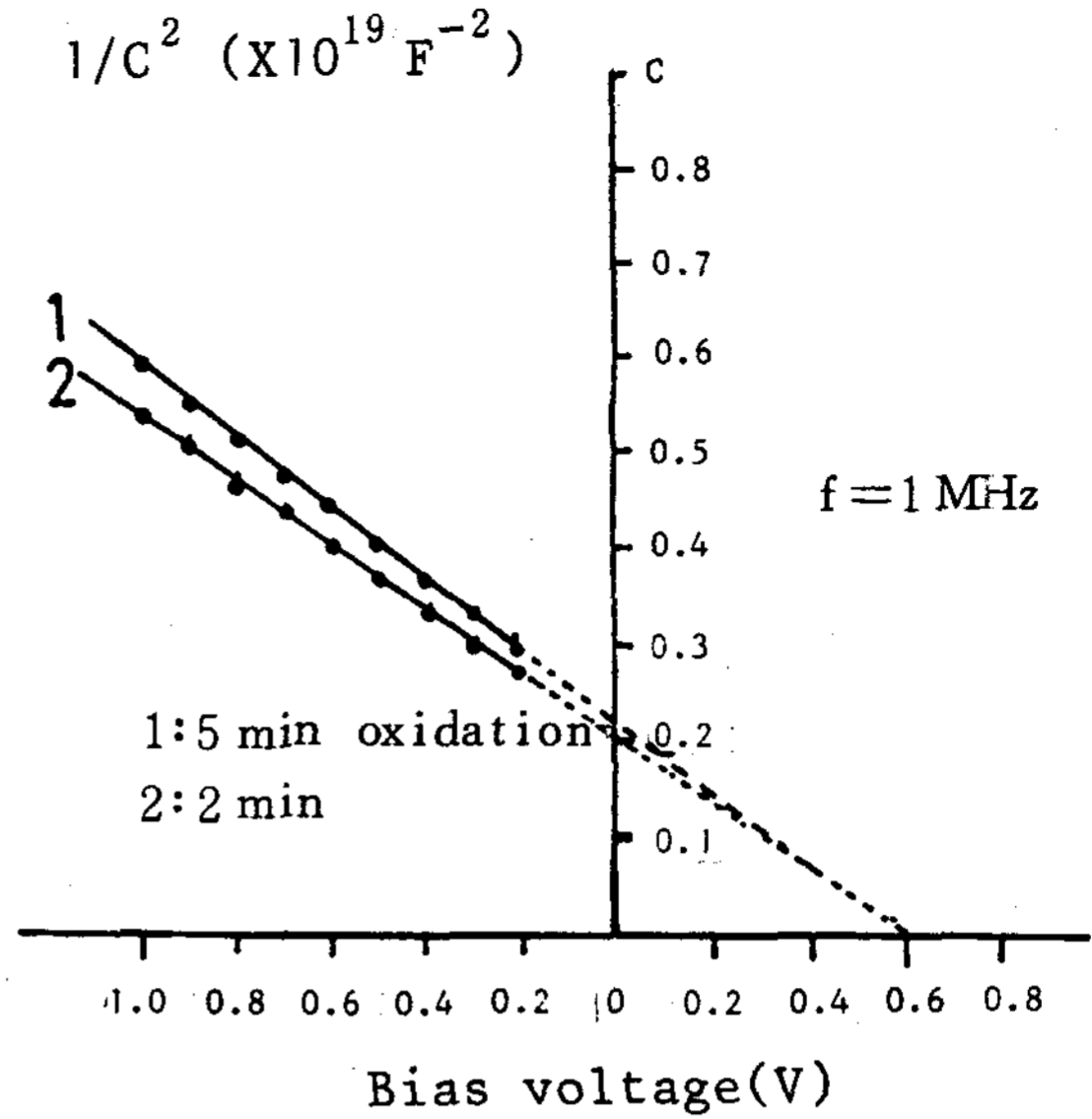


Fig. 12 C-V plots of $SnO_2/n-Si$ SIS cells at various O_2 flow time

를 써서 donor 밀도 (N_D)의 값을,

$$C = A \left(\frac{\epsilon \epsilon_0 \epsilon_s N_D}{2} \right)^{1/2} (V_D - V)^{-1/2}$$

식에서 계산하면 $2.3 \times 10^{15} cm^{-3}$ 가 된다.¹³⁾ 전압 축과의 교점은 확산전위로 $0.60V$ 였다.

IV. 결 론

CVD장치를 제작하여 SnO_2 박막을 제작하고 그 최적조건은 기판온도 $520^\circ C$ 에서 면저항이 가장 낮았으며 불순물 $SbCl_3$ 2wt% 일때 가장 우수한 박막을 얻을 수 있었다. 박막의 구조는 tetragonal 구조를 가진 안정된 결정구조를 가지고 있었으며 가시광선 영역에서 80% 이상의 광투과율을 보였다.

SnO_2 박막으로 SIS형 태양전지를 제작할 때 산화막의 시간 3분일때 최대 효율은 6.07%이었고 $V_{oc} = 0.40V$, $I_{sc} = 33.5 mA$, $FF = 0.453$, Area = $1.0 cm^2$ 을 제작하였다.

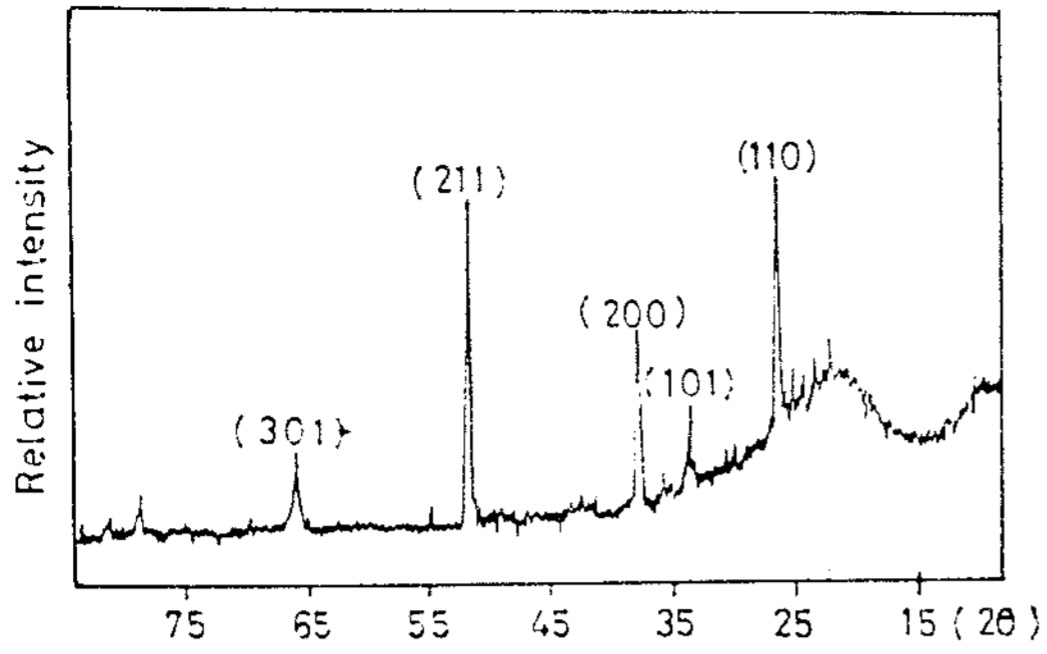


Fig. 7 X-ray diffraction pattern of SnO₂ thin film

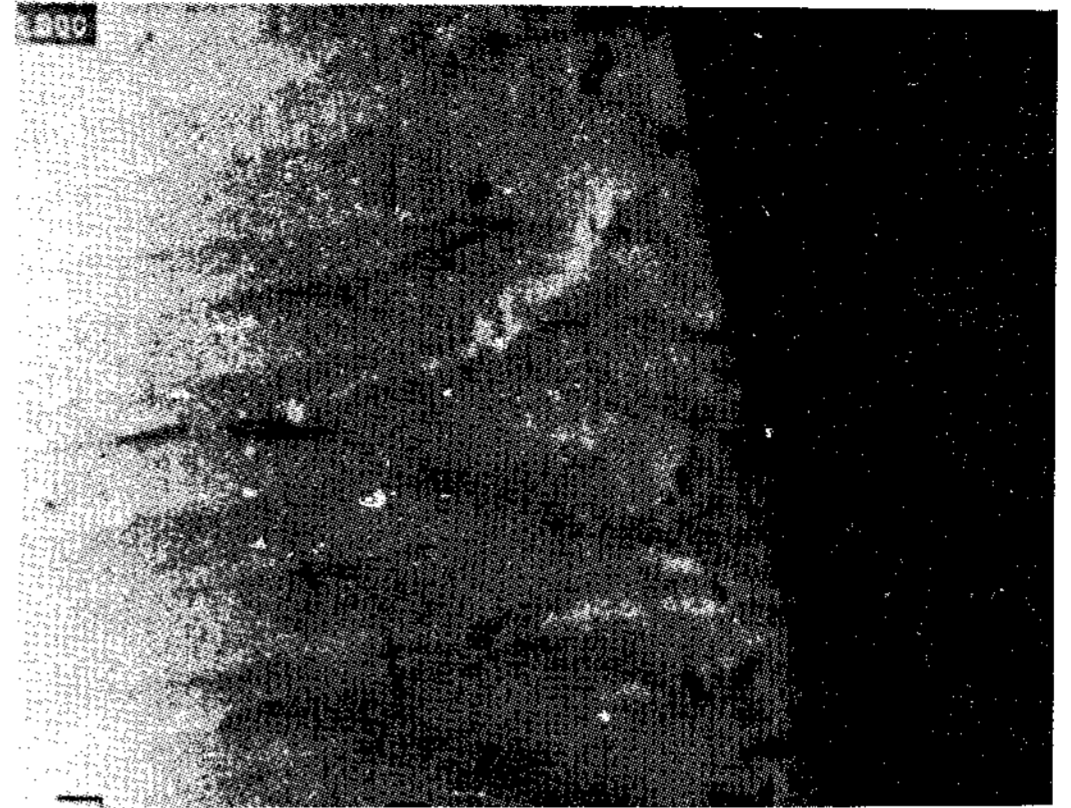


Fig. 9 SEM photographs of vertical cross section of SnO₂ film deposited by C.V.D.

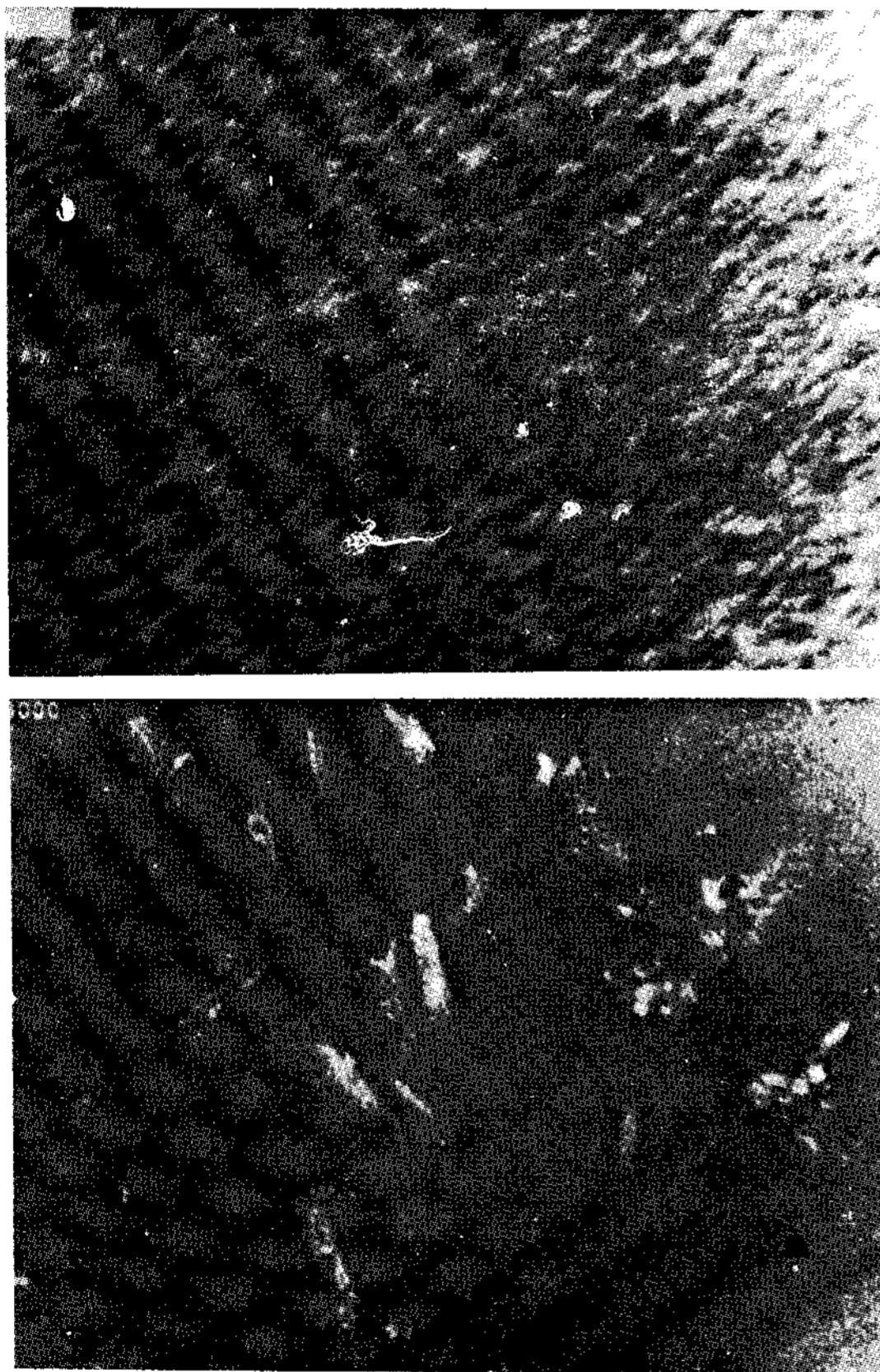


Fig. 8 SEM photographs of SnO₂ film deposited by C.V.D.

는 1:2로 결정이 stoichiometric 하지 않다고 생각되어지며^{1,2)} 이 차이에 관한 연구는 계속되어져야 할 것으로 사료되어진다.

태양전지의 광전변환 효율은 단위시간에 입사

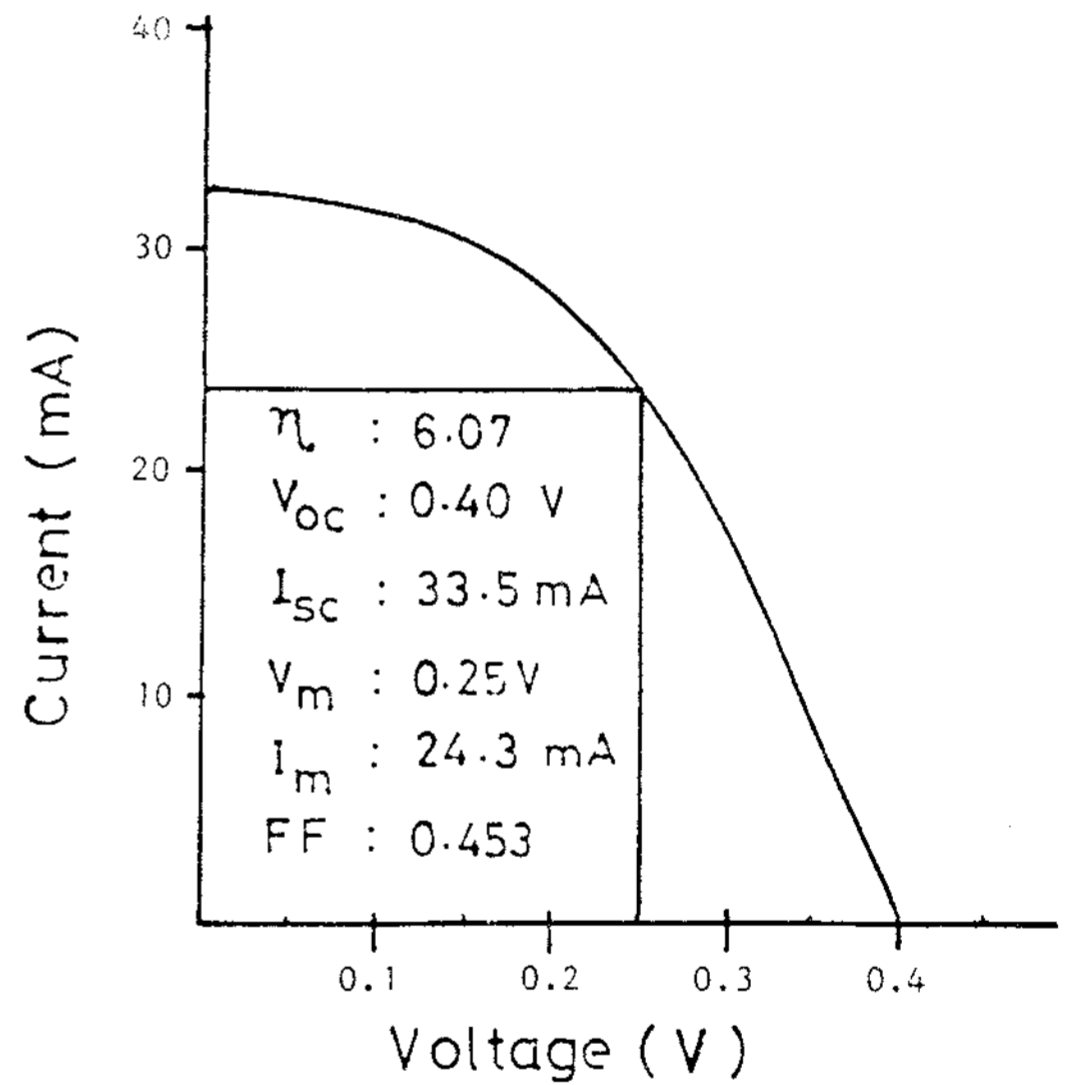


Fig. 10 Power curve for SnO₂/n-Si cell under AM1 simulated sunlight of 98 mW/cm²

한 태양광에너지와 이에 의해 발생하는 태양전지의 최대전력과의 비로 나타낸다. 즉,

$$\eta = \frac{P_{\max}}{P_{\text{in}}} = \frac{V_m \cdot I_m}{P_{\text{in}}} = \frac{FF \cdot V_{oc} \cdot I_{sc}}{P_{\text{in}}}$$

로 정의 되며 P_{in}는 입사되는 태양광의 에너지이다. 또 FF(fill factor)는 태양전지의

REFERENCES

1. Z.M. Jarzebski, et al., "Physical Properties of SnO₂ Materials", J. Electrochem. Soc. Vol. 123, No. 7, pp. 199C-205C, 1976.
2. Shanth, E.V., et al., "Electrical and Optical Properties of Undoped and Antimony Doped Tin oxide Films", J. Appl. Phys. Vol. 51 (12), pp. 6243-6251, 1980.
3. Masayoshi Nitta, et al., "Propane Gas Detector Using SnO₂ Doped with Nb, V, Ti, or Mo", J. Electrochem. Soc. Vol. 125, No. 10, pp. 1676-1679, 1978.
4. Yoshio Furuya, et al., "Growth of SnO₂ Single Crystals by Vapour-phase Reaction", Jpn. J. Appl. Phys, Vol. 20, No. 4, 1981.
5. Hideyuki, Takakura, et al., "Low Cost High-Efficiency SnO₂/n⁺ - P Si Heteroface Solar Cell", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 18, pp. 123-128, 1979.
6. Kyung-Suk Noh, et al., "ITO/n - Si SIS Solar Cell Fabricated by CVD Method Using Ultrasonic Stirrer", New Physics. Vol. 23 (1), pp. 56-62, 1983.
7. Noh Kyung Suk, et al., "Fabrication and Characteristics of Ta₂O₅/Al/SiO₂/P-Si MIS Solar Cells", J. Solar Energy Soc. of Korea, Vol. 6 (2) pp. 70 -75, 1986.
8. Hideyuki Takakura, et al., "Paint-on-diffusant SnO₂/n⁺ - P Si Heteroface Solar Cell", Jap. J, Appl. Phys., Vol. 19, pp. 61-65, 1979.
9. T. Rodriguez, et al., "An anomalous photo current in SnO₂ - Si heterojunction solar cells", J. Appl. Phys., Vol. 50, No. (9), pp. 6011-6013, 1979.
10. Wiliamg, Thompson, et al., "Intensity Effects in SnO₂ - Si Heterojunction Solar Cells", IEEE Trans. on Electron devices, Vol. ED 24, No. 4, pp. 463-467, 1977.
11. H. Paul Maruska, et al., "Interfacial Stability of SnO₂/n - Si and In₂O₃: Sn/n - Si hetero junction Solar Cells", J. Appl. Phys., Vol. 54, No. 5, pp. 2489-2494, 1983.
12. J. Shewchun, et al., "MIS and SIS Solar Cells", IEEE Trans. on Electron Devices, Vol. Ed-27, No. 4, pp. 705-716, 1980.
13. Kyung-Suk Noh, et al., "Fabrication and Properties of Al/P - Si MIS Solar Cells", Thes. Cell., of Andong Nat. Univ., Vol. 9, pp. 293-303, 1987.
14. J. Shewchun, et al., "The Operation of the SIS Solar Cell: Theory", J. Appl. Physics, Vol. 49, No. 2, pp. 855-864, 1978.