Electrical and Optical Properties of Sb-doped SnO₂ Thin Films Fabricated by Pulsed Laser Deposition

Ki-Sun Jang¹, Jung-Woo Lee, Joongwon Kim, and Sang-Im Yoo[†]

Department of Materials Science & Engineering, Research Institute of Advanced Materials (RIAM), Seoul National University, Seoul 151-744, Korea

(Received December 12, 2013; Revised January 17, 2014; Accepted January 20, 2014)

펄스레이저 공정으로 제조한 Sb가 도핑된 SnO₂ 박막의 전기적 및 광학적 특성

장기선¹ · 이정우 · 김중원 · 유상임[†]

서울대학교 공과대학 재료공학부 및 신소재공동연구소

(2013년 12월 12일 접수 ; 2014년 1월 17일 수정 ; 2014년 1월 20일 채택)

ABSTRACT

We fabricated undoped and Sb-doped SnO₂ thin films on glass substrates by a pulsed laser deposition (PLD) process. Undoped and 2 - 8 wt% Sb₂O₃-doped SnO₂ targets with a high density level of ~90% were prepared by the spark plasma sintering (SPS) process. Initially, the effects of the deposition temperature on undoped SnO₂ thin films were investigated in the region of 100 - 600°C. While the undoped SnO₂ film exhibited the lowest resistivity of $1.20 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ at 200°C due to the highest carrier concentration generated by the oxygen vacancies, 2 wt% Sb-doped SnO₂ film exhibited the lowest resistivity value of $5.43 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$, the highest average transmittance of 85.8%, and the highest figure of merit of $1202 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ at 400°C among all of the doped films. These results imply that 2 wt% Sb₂O₃ is an optimum doping content close to the solubility limit of Sb³⁺ substitution for the Sn⁴⁺ sites of SnO₂.

Key words : Electrical properties, Optical materials/properties, Tin/tin compounds, Thin films, Resistivity

1. 서 론

최근 재료의 광학적 성질과 전기·전자적 성질과의 상호 관계를 이용한 디스플레이, 태양전지 등의 소자들이 상용화됨에 따라, 각각의 소자들에 적합한 광투과성과 전기전도성이 우수한 투명전극재료에 대한 연구개발이 활발하게 진행되고 있다. 투명전극재료로 사용되기 위해서는 $\sim 10^3 \text{ Siemens/cm}$ ($= \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) 이상의 높은 전기 전도도를 가져야하며 동시에 가시광선영역 (400 - 800 nm)에서 80% 정도의 높은 광투과율 (transmittance)을 나타내야 한다. 더불어 자외선 영역의 빛은 모두 투과시키고 적외선 영역에 대해서는 높은 반사율을 나타내야 하므로 3.5 eV 정도의 광학적 밴드갭 (optical bandgap)을 갖는 재료가 요

구된다. 이러한 특성을 나타내는 대표적인 재료로는 투명 전도성산화물 (transparent conducting oxide: TCO)이 있으며, 현재 이러한 소재의 성능 향상과 더불어 제조비용 절감을 위한 연구가 활발히 진행되고 있다.¹⁾

TCO의 대표적 소재로는 SnO₂, ZnO, In₂O₃ 등이 널리 알려져 있다.²⁻⁴⁾ 이 중 광학적 투과율을 고려한 전기전도도 측면에서 Sn이 첨가된 In₂O₃ (Sn-doped In₂O₃: ITO) 박막이 가장 우수하다고 알려져 있으나, 이 ITO 박막은 산이나 염기에 의해 쉽게 부식되고 기계적 강도도 약할 뿐만 아니라, 주성분을 이루는 인듐이 고가라는 단점이 있다. 따라서 ITO를 대체할만한 TCO 물질을 찾는 연구가 지속되고 있으며, 이 중 널리 알려진 Al로 도핑된 ZnO(AZO) 박막의 경우, ITO에 비하여 제조원가가 저렴하고, 최적화된 공정조건에서 ITO 박막에 근접하는 우수한 광학적 및 전기적 특성을 나타내지만, 역시 산·염기에 취약하고 기계적 성질이 우수하지 못한 단점이 있다.^{5,6)} 이에 반해 SnO₂ 박막은 가시광선 영역에서의 평균 광투과율이 85% 이상이 되며 내산, 내염기성 및 기계적 성질이 우수할 뿐만 아니라, 제조원가도 저렴하여 대량생산에

[†]Corresponding author : Sang-Im Yoo

E-mail : siyoo@snu.ac.kr

Tel : +82-2-880-5720 Fax : +82-2-887-6388

¹Current address: 삼성 디스플레이 CAE 팀

경기도 용인시 기흥구 삼성 2로 95 (446-711)

적합한 장점을 갖고 있지만, ITO나 AZO 박막에 비해 전기전도도가 10분의 1 정도인 $10^2 \sim 10^3$ Siemens/cm의 영역에 머물고 있으므로,^{7,8)} 실용화를 위해서는 전기전도도의 획기적 향상이 요구된다.

SnO_2 박막은 화학증착법 (chemical vapor deposition: CVD),^{7,9,10)} 스프레이 열분해법 (spray pyrolysis),^{11,12)} 스퍼터링 (sputtering),¹³⁾ 졸-겔법 (sol-gel method),¹⁴⁾ 펄스레이저 증착법 (pulsed laser deposition: PLD)^{15,16)} 등의 여러 방법으로 제조되어 왔다. 이 중 PLD법의 경우, 다른 물리증착법 (physical vapor deposition: PVD)에 비해 낮은 온도에서 증착이 가능하며, 조성 제어가 수월하고, 또한 표면이 매끄러운 박막의 증착이 가능하기 때문에 우수한 특성의 막을 제조하는데 유리하다. 하지만 SnO_2 가 난소결성 소재로서 치밀한 타겟 제조가 매우 어려워, 공기 중 고상반응법으로 SnO_2 를 소결할 경우, 소결 도중의 Sn 원소 휘발과 비정상입성장 및 SnO_2 분말 표면에 흡착되어 있는 불순물에 의해서 치밀화가 저해되어¹⁷⁾ 통상적으로 이론밀도의 $\sim 60\%$ 밖에 얻을 수 없다. 본 연구에서는 이러한 문제점을 극복하고자 통전활성소결 (spark plasma sintering: SPS)법을 사용하여 고밀도의 세라믹 타겟을 제조하고자 하였으며, 이를 사용하여 우수한 전기·광학적 특성의 Sb가 도핑된 SnO_2 투명전극박막을 제조하고자 하였다. 이러한 목적으로 본 연구에서는 증착온도 200°C 및 400°C에서 Sb_2O_3 를 8 wt%까지 도핑한 SnO_2 타겟들을 사용하여 PLD법으로 박막을 제조한 후, 증착 온도 및 Sb 도핑 양이 박막의 미세 구조와 전기·광학적 성질에 미치는 영향을 체계적으로 규명하고자 하였다.

2. 실험 방법

2.1. 타겟 제조

순도 99.9%인 SnO_2 와 Sb_2O_3 (Sigma-Aldrich) 원료 분말을 사용하여 SnO_2 대비 Sb_2O_3 무게비가 각각 0 (undoped), 2, 4, 6, 8 wt%가 되도록 측량하여 혼합하였다. 이러한 혼합 분말을 지르코니아 볼 (zirconia ball)을 넣은 폴리에틸렌 용기에 동일한 양의 에탄올과 함께 혼합한 후 24시간 동안 볼 밀링 (ball-milling) 하였고, 이후 혼합된 슬러리 (slurry)를 가열판 위에서 교반하여 용매를 휘발시킨 후, 건조된 분말에 대해 분쇄와 여과를 거쳤으며, 이 분말을 SPS 공정으로 타겟을 제조하였다. SPS 공정은 디스크 형상을 가진 1인치 카본 몰드 (carbon mold)에 분말을 채운 후 이를 SPS 장치에 넣고 925°C, 30 Mpa, 30분의 조건으로 소결을 진행하였으며, 그 결과 90% 이상의 소결밀도를 갖는 고밀도 타겟을 얻을 수 있었다.

2.2. PLD법을 이용한 SnO_2 박막의 증착

SnO_2 박막은 유리 기판 (fused silica substrate, MTI Co.)

위에 Nd:YAG 레이저를 이용한 PLD법으로 증착하였다. 챔버 (chamber) 밖에서 2개의 반사경을 통해서 반사되고 렌즈에 의해 집속된 타원형 레이저 스팟 (spot)의 에너지 밀도는 2.0 J/cm^2 이었으며, 10 Hz의 반복률 (repetition rate)로 증착하였다. 또한 타겟과 기판 사이의 거리 (D_{TS})는 6 cm로 고정되었고, O_2 가스를 이용하여 50 mTorr의 분압에서 실험이 진행되었다. 각 조건에서 증착 시간은 10 분으로 유지되었다. 먼저 도핑되지 않은 SnO_2 타겟을 이용하여 100, 200, 400, 600°C까지 박막을 증착하여 특성을 평가하였고, 그 후에 Sb_2O_3 이 각각 2, 4, 6, 8 wt% 도핑되어있는 타겟을 사용하여 증착온도 200, 400°C에서 박막을 증착하였다.

증착된 SnO_2 박막의 결정성을 파악하기 위하여 CuK_α 를 이용한 X-ray 회절장치 (X-ray diffractometer, Bruker Miller Co., D8-Advance)를 사용하였다. 박막 시편들의 미세구조는 FE-SEM (Field Emission Scanning Electron Microscopy, JEOL, JSM-6330F)으로 관찰하였으며, 또한 시편의 단면을 관찰하여 증착한 박막의 두께를 측정하였다. 전기적 특성을 측정하기 위해서는 Hall 측정 장비 (Hall effect measurement system, Ecopia, HEM-3000)를 사용하였으며, 이를 통해 캐리어 농도, 이동도 및 비저항 값을 확인하였다. 광학적 특성을 확인하기 위해서는 UV (ultra-violet) 분광기 (UV-Spectrometer, Varian, Cary 5000)로 투과율을 측정하였으며, 이를 분석하여 가시광선 영역 (400~800 nm)에서의 평균투과율 (average transmittance) 및 광학적 밴드 갭을 산출하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 기판 온도(T_s)가 순수한 SnO_2 박막에 미치는 영향

먼저 증착 시 기판온도가 도핑되지 않은 순수한 SnO_2 박막에 미치는 영향을 알아보기 위하여, 증착 온도를 100°C부터 600°C까지 변화시켰으며, 이에 대한 박막의 XRD 회절패턴을 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1에서 알 수 있듯이, 증착온도 200°C까지는 peak이 형성되지 않는 비정질 박막이 형성되었고, 400°C 이상에서는 결정질 박막이 형성되어 SnO_2 의 (101) peak이 나타나기 시작하며, 600°C에서는 SnO_2 의 (101), (200), (211) 면에서 회절된 peak들이 관찰된다. 본 논문에서 나타내지는 않았지만, MgO (001) 및 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (0001)와 같은 단결정 기판 위에서도 300~400°C 사이에서 SnO_2 박막이 결정화 되는 것을 알 수 있었는데, 이와 유사한 결과라고 할 수 있다.¹⁸⁾

Fig. 2는 각 박막의 미세구조를 FE-SEM을 이용해서 관찰한 결과이다. 100°C에서 증착한 경우, 다른 온도에서 증착한 경우와 비교하여 볼 때 좀 더 거친 표면을 가지고 있음을 확인할 수 있었으며, 200°C 이상에서는 큰 차이점을 확인할 수 없었다. XRD 결과로부터 400°C 이상의 온도에서 결정화가 진행됨을 확인하였으나, 각각의 결정립

Fig. 1. XRD patterns of undoped SnO₂ films deposited at (a) 100°C, (b) 200°C, (c) 400°C, and (d) 600°C.

Fig. 2. Surface morphologies of undoped SnO₂ films deposited at (a) 100°C, (b) 200°C, (c) 400°C, and (d) 600°C.

을 SEM 사진 상에서 구분하기는 힘들었다. XRD 결과로부터, 아래의 Scherrer's formula¹⁹⁾

$$\tau = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

(τ : 입계의 평균 크기, K : shape factor (통상 0.9),
 λ : 0.154056 nm(CuK _{α}), β : XRD peak의 반치폭 (FWHM), θ : 브래그 각)

를 통해 SnO₂ (101) peak를 이용하여 산출한 평균 결정립의 크기는 600°C에서 증착한 경우 약 33 nm으로, 이를 분석하기 위해서는 TEM등의 추가적인 분석이 필요할 것으로 생각된다. 또한 직접 나타내지는 않았지만, FE-SEM으로 측정한 박막의 두께는 약 270 nm이었다.

다음으로 도핑되지 않은 SnO₂ 박막의 전기적 특성을

Fig. 3. Resistivity, carrier concentration and mobility of undoped SnO₂ films deposited at 100 - 600°C.

Fig. 3에 나타내었다. 비저항의 경우 200°C에서 가장 낮은 값을 나타내고 있는데, 이는 높은 캐리어 농도 및 이동도에 기인한다고 볼 수 있다. 도핑되지 않은 SnO₂에서 전하 수송에 가장 큰 비중을 차지하고 있는 것은 전자인데, 비화학량론적 (nonstoichiometry) 조성을 가지는 SnO_{2-x}로 인해서 산소 결함 (oxygen vacancy)이 발생하면서 잉여전자가 생성되어 이것이 캐리어 농도를 증가시키는 것으로 여겨진다. 증착 온도가 높아질 경우 이러한 산소결핍 양이 줄어들음으로 인하여 낮은 캐리어 농도를 가지는 것으로 사료된다. 이동도의 경우 100°C에서 증착된 경우 매우 작은 값 (0.16 cm²/V·s)을 나타내고, 200°C에서 증착할 시 3.52 cm²/V·s로 크게 증가하여 이후 400°C에서 최대값 (4.49 cm²/V·s)을 가지며, 600°C에서는 다소 감소된 값을 나타낸다. 100°C에서 낮은 이동도를 보이는 것은 물질이 비정질 (amorphous)이기 때문으로 생각되며, 200°C에서는 XRD 측정 상에서 100°C의 경우와 차이가 나타나지 않았지만, 근접한 원자들 간의 결합력에 변화가 있기 때문으로 생각된다. 하지만 더 높은 결정성을 보이는 600°C 증착조건에서 오히려 다소 감소함을 확인할 수 있었는데, 이러한 결정성과 이동도 간의 상관관계를 명확히 이해하기 위해서는 추가적인 연구가 필요하다.

Fig. 4는 도핑되지 않은 SnO₂ 박막의 광학적 투과율을 보여주고 있다. 400 - 800 nm 대역의 투과율을 가지고 계산한 평균 광투과율(Fig. 4의 inset)을 볼 때, 100°C에서 증착한 경우 가장 높은 평균 광투과율을 보이며, 증착온도가 증가함에 따라 감소하여 400°C에서 최소값을 보인 후 600°C에서 다시 상승하는 양상을 보인다. 100 - 600°C의 증착온도 범위 내에서 모두 80% 이상의 높은 평균투과율을 나타낼 수 있었다.

3.2. Sb₂O₃ 도핑이 SnO₂ 박막에 미치는 영향

앞선 실험에서 도핑하지 않은 SnO₂ 박막이 가장 낮은 비저항 값을 나타낸 증착온도 200°C와 가장 높은 이동도

Fig. 4. Optical transmittance of undoped SnO_2 films deposited at 100 - 600°C (Inset: the average transmittance of the SnO_2 films in the wavelength region of 400 - 800 nm).

Fig. 5. XRD patterns of undoped and 2 - 8 wt% Sb_2O_3 -doped SnO_2 films deposited at (a) 200°C and (b) 400°C.

값을 나타낸 400°C에서 Sb_2O_3 도핑 양을 2 - 8 wt%까지 변화시키며 실험을 진행하였으며, 이렇게 제조된 SnO_2 박막의 XRD 패턴 결과가 Fig. 5에 나타나 있다. Fig. 5(a)에

Fig. 6. Resistivity, carrier concentration and mobility of undoped and 2 - 8 wt% Sb_2O_3 -doped SnO_2 films deposited at (a) 200°C and (b) 400°C.

서 알 수 있듯이, 200°C에서 증착된 박막의 경우 Sb_2O_3 도핑 양과 관계없이 비정질 구조를 가짐을 알 수 있다. 반면 400°C에서 증착된 경우 SnO_2 (101) 및 (211) peak들이 관찰되는 것으로 보아 결정성을 가짐을 알 수 있었고, Sb_2O_3 도핑 양이 결정성에는 거의 영향을 미치지 않는 것을 확인할 수 있었다 (Fig. 5(b)).

Fig. 6에서는 200°C 및 400°C에서 증착된 Sb-doped SnO_2 박막의 전기적 특성을 나타내고 있다. 200°C에서 증착했을 경우 Fig. 6(a)에서 보는바와 같이 Sb_2O_3 를 도핑하였음에도 불구하고 비저항 값이 오히려 증가하는 경향을 확인할 수 있다. 이는 캐리어 농도 및 이동도가 도핑 양이 증가할수록 감소하기 때문이다. 캐리어 농도가 도핑 시에도 오히려 감소하는 원인은, Sb_2O_3 이 첨가될 때 200°C의 경우에는 비정질 박막이 얻어지기 때문에, Sb^{5+} 이 Sn^{4+} 자리에 치환이 일어나기 어렵고, 따라서 결합에 참여하지 않는 여분의 전자 발생이 어렵기 때문인 것으로 사료된다. 오히려 Sn^{4+} 자리를 Sb^{3+} 가 치환하여 undoped SnO_2 에서 산소결핍으로 발생한 잉여전자를 일부 상쇄시켜 캐리어 농도가 낮아졌기 때문이라고 생각되며, 또한 전자의 진행 시 결함 (defect)으로 작용하게 되어 전하의 이동도도 감소시키게 되는 것으로 사료된다. 이와는 달리

Fig. 7. Optical transmittance of undoped and 2 - 8 wt% Sb₂O₃-doped SnO₂ films deposited at (a) 200°C, (b) 400°C, and (c) The average transmittance of undoped and 2 - 8 wt% Sb₂O₃-doped SnO₂ films deposited at 200°C and 400°C.

400°C에서 증착했을 경우 Fig. 6(b)에서 보는바와 같이 캐리어 농도의 급격한 상승이 일어나게 된다. 이러한 캐리어 농도 증가는 Sn⁴⁺ 자리에 치환된 Sb가 Sb⁵⁺를 형성하여, 이를 통해 여분의 자유전자를 추가적으로 제공하기 때문으로 생각한다. 하지만 2 wt% 이후로는 캐리어 농도의 변화가 거의 없는 것을 알 수 있는데, 본 증착 조건에서는 Sb₂O₃가 도핑되는 양의 상한이 2 wt%라고 생각되며, 이후의 첨가되는 Sb는 오히려 전자의 진행에 산란점으로 작용하여 이동도를 감소시키는 것으로 보인다. 따라서 400°C의 증착온도로 Sb₂O₃가 2 wt% 도핑된 SnO₂ 박막에서 가장 좋은 전기적 특성을 얻을 수 있었으며, 이때 비저항, 캐리어 농도 및 이동도 값은 각각 $5.43 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$, $2.08 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, $5.53 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 이었다.

다음으로 Sb-doped SnO₂ 박막의 광학적 특성을 살펴보면, 우선 파장에 따른 SnO₂ 박막의 광투과율 결과가 Fig. 7(a), (b)에 나타나 있다. 200°C에서와 달리, 400°C에서 증착했을 경우 도핑한 박막에서 흡수문턱 (absorption edge)이 단파장 쪽으로 이동하는 것을 확인할 수 있었는

데, 이 결과는 반도체가 축퇴 (degenerate)되어 있을 경우 흡수문턱이 단파장 쪽으로 이동한다는 Moss-Burstein의 이론과 잘 부합한다.²⁰⁾ 또한 각 공정 조건에 따른 평균 광투과율을 Fig. 7(c)에서 알 수 있는데, 400°C에서 증착한 8 wt%의 Sb₂O₃가 첨가된 경우를 제외하고는 모두 80% 이상의 높은 평균 광투과율을 가짐을 확인할 수 있었다. 또한 투과율로부터 흡수계수 α 를 다음과 같은 식²¹⁾을 통해 구할 수 있다.

$$\alpha = \frac{\ln T}{d} \quad (2)$$

(T : 박막의 광투과율, d : 박막의 두께)

이 때, 흡수문턱은 다음의 식²²⁾으로 표현된다.

$$\alpha h\nu = C(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (3)$$

(C : 상수, E_g : 광학 밴드갭)

따라서 $(\alpha h\nu)^2$ vs. $h\nu$ plot에서 선형적인 구간을 외삽하여 얻은 $h\nu$ 축의 절편 값으로부터 광학 밴드갭을 구할 수

Fig. 8. The $(\alpha h\nu)^2$ vs. $h\nu$ curves for undoped and 2 - 8 wt% Sb_2O_3 -doped SnO_2 films deposited at (a) 200°C and (b) 400°C. (c) Optical band gaps of undoped and 2 - 8 wt% Sb_2O_3 -doped SnO_2 films deposited at 200°C and 400°C.

있게 된다. 이렇게 표현한 Sb가 도핑된 SnO_2 박막의 $(\alpha h\nu)^2$ vs. $h\nu$ plot 및 광학 밴드갭이 Fig. 8에 나타나 있다. Fig. 8(c)에서 살펴보면, 먼저 200°C에서 증착할 경우 도핑 양에 관계없이 거의 일정한 광학적 밴드갭을 갖는 것을 알 수 있다. 이를 Fig. 6에서 나타낸 전기적 특성과 비교하면, 먼저 200°C 증착의 경우 Fig. 6(a)에서 나타낸 바와 같이 도핑 양이 많아질수록 오히려 캐리어 농도가 다소 낮아지는 것을 알 수 있다. 이처럼 도핑이 효과적으로 일어나지 않기 때문에 가전자대 (valence band) 및 전도대 (conduction band)에서의 전자의 에너지 상태에 큰 변화가 없고, 따라서 광학적 밴드갭 역시 거의 동일하게 측정된다. 반면에 400°C에서 증착할 경우 순수한 SnO_2 박막과 비교하여 도핑한 경우 약 0.3 eV 정도 큰 광학 밴드갭을 가짐을 알 수 있는데, 이는 Fig. 6(b)에서 보였듯이 400°C 증착의 경우 캐리어 농도가 도핑 시에 급격히 증가하며, 이렇게 증가된 캐리어들이 전도대의 하부를 채우고 있기 때문에 광학적 밴드갭이 증가한 것으로 사료된다.

또한 박막의 전기-광학적 특성을 아울러 고려하는 지표

로 figure of merit (FOM)이란 값을 상정하는데, 이러한 FOM은 다음의 식으로 나타낼 수 있다.²³⁾

$$FOM = \frac{I}{\rho \ln T} \quad (4)$$

(ρ : 비저항, T : 평균 투과율)

Fig. 9에서는 Sb가 도핑된 SnO_2 박막의 도핑 양과 증착 온도에 따른 FOM 값을 나타내었다. 200°C 증착의 경우 도핑하지 않은 상태에서, 400°C 증착의 경우 2 wt% Sb_2O_3 도핑 되었을 때 각각 $484 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, $1202 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 의 가장 높은 FOM 값을 얻을 수 있었다.

4. 결 론

SPS법으로 고밀도 SnO_2 타겟을 제조하여 순수한 SnO_2 박막과 Sb가 도핑된 SnO_2 박막의 전기-광학적 특성을 각각의 증착 조건하에서 체계적으로 규명하였다. 먼저, 순수한 SnO_2 박막의 경우 증착온도 100 - 600°C에서 제조한

Fig. 9. Figure of merit for undoped and 2 - 8 wt% Sb₂O₃-doped SnO₂ films deposited at 200°C and 400°C.

결과, 200°C에서 증착한 박막이 가장 낮은 비저항 값을 나타냈다. 이는 산소 결핍으로 인해 발생하는 잉여전자가 캐리어 농도에 크게 기여하며, 더 높은 온도에서는 효과적으로 잉여전자가 발생하지 못하기 때문이라고 생각된다. 한편, Sb이 도핑된 SnO₂ 박막의 경우 200°C 및 400°C의 증착온도에서 2 - 8 wt% Sb₂O₃ 도핑 양을 변화시켜 박막을 제조하였다. 200°C의 경우, 도핑 양이 증가할수록 비저항 값은 다소 상승하는 결과를 나타내었는데, 그 이유는 Sn⁴⁺ 자리를 Sb가 Sb³⁺로 치환하기 때문으로 생각된다. 이와 달리, 400°C에서 증착할 경우 도핑한 박막에서 비저항이 낮아지는 것을 확인 할 수 있었는데, 이는 도핑에 의하여 Sn⁴⁺ 자리가 Sb⁵⁺로 치환되며 캐리어 농도가 급격히 증가하기 때문으로 사료된다. 이 때 가장 우수한 전기적 특성은 2 wt% Sb₂O₃-doped SnO₂ 박막에서 얻을 수 있었으며, 비저항, 캐리어 농도 및 이동도 값은 각각 $5.43 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$, $2.08 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$, $5.53 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 을 나타내었다. 2 wt% Sb₂O₃가 최적의 도핑 양이 된 이유는 이 PLD 증착조건에서 Sb⁵⁺가 Sn⁴⁺를 치환할 수 있는 고용한계에 근접하기 때문으로 사료된다. 또한 증착온도 400°C, 8 wt% Sb₂O₃-doped SnO₂ 박막을 제외하고는 가시광선 영역에서 모두 80% 이상의 우수한 투과율을 나타내었으며, 광학적 밴드갭 분석을 통해 Sb₂O₃ 도핑의 경우 400°C 증착 시 캐리어 농도가 증가하여 광학적 밴드갭이 크게 증가함을 알 수 있었다. 향후 보다 최적화된 공정조건을 탐색한다면 전기전도도가 더욱 개선 될 것으로 사료되므로, Sb가 도핑된 SnO₂도 값비싼 ITO를 대체할 수 있는 유력한 재료가 될 것으로 여겨진다.

REFERENCES

1. K. L. Chopra, S. Major, and K. K. Pandya, "Transparent

Conductor," *Thin Solid Films*, **102** [1] 1-46 (1983).
 2. T. Minami, "Transparent Conducting Oxide Semiconductors for Transparent Electrodes," *Semicond. Sci. Technol.*, **20** [4] 35-44 (2005).
 3. T. Minami, "New n-type Transparent Conducting Oxides," *MRS Bull.*, **25** [8] 38-44 (2000).
 4. E. Fortunato, D. Gineley, H. Hosono, and D. C. Paine, "Transparent Conducting Oxides for Photovoltaics," *MRS Bull.*, **32** [32] 242-47 (2007).
 5. T. J. Coutts, D. L. Young, X. Li, W. P. Mulligan, and X. Wu, "Search for Improved Transparent Conducting Oxides: A Fundamental Investigation of CdO, Cd₂SnO₄, and Zn₂SnO₄," *J. Vac. Sci. Technol. A*, **18** [6] 2646-60 (2000).
 6. H. D. Waal and F. Simons, "Tin Oxide Coatings : Physical Properties and Application," *Thin Solid Films*, **77** [1-3] 253-58 (1981).
 7. Z. G. Ji, Z. J. He, Y. L. Song, K. Liu, and Y. Xiang, "A Novel Transparent pn+ Junction Based on Indium Tin Oxides," *Thin Solid Films*, **460** [1-2] 324-26 (2004).
 8. C. Korber, P. Agoston, and A. Klein, "Surface and Bulk Properties of Sputter Deposited Undoped and Sb-doped SnO₂ Thin Films," *Sens. Actuators, B*, **139** [2] 665-72 (2009).
 9. P. Nelli, G. Faglia, G. Sberveglieri, E. Cereda, G. Gabetta, A. Dieguez, A. Romano-Rodriguez, and J. R. Morante, "The Aging Effect on SnO₂-Au Thin Film Sensors: Electrical and Structural Characterization," *Thin Solid Films*, **371** [1-2] 249-53 (2000).
 10. J. Proscia and R. G. Gordon, "Properties of Fluorine-doped Tin Oxide Films Produced by Atmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition from Tetramethyltin, Bromotrifluoromethane and Oxygen," *Thin Solid Films*, **214** [2] 175-87 (1992).
 11. K. Y. Rajpure, M. N. Kusumade, M. N. Neumann-Spallart, and C. H. Bhosale, "Effect of Sb Doping on Properties of Conductive Spray Deposited SnO₂ Thin Films," *Mater. Chem. Phys.*, **64** [3] 184-88 (2000).
 12. S. Shanthi, C. Subramanian, and P. Ramasamy, "Growth and Characterization of Antimony Doped Tin Oxide Thin Films," *J. Cryst. Growth*, **197** [4] 858-64 (1999).
 13. Y. H. Wang, J. Ma, J. Feng, X. H. Yu, and H. L. Ma, "Structural and Photoluminescence Characters of SnO₂:Sb Films Deposited by RF Magnetron Sputtering," *J. Lumin.*, **114** [1] 71-76 (2005).
 14. C. Terrier, J. P. Chatelon, and J. A. Roger, "Electrical and Optical Properties of Sb:SnO₂ Thin Films Obtained by Sol-gel Method," *Thin Solid Films*, **295** [1-2] 95-100 (1997).
 15. H. Kim and A. Pique, "Transparent Conducting Sb-doped SnO₂ Thin Films Grown by Pulsed-laser Deposition," *Appl. Phys. Lett.*, **84** [2] 218-20 (2004).
 16. S. Yu, L. Ding, C. Xue, L. Chen, and W. F. Zhang, "Transparent Conducting Sb-doped SnO₂ Thin Films Grown by Pulsed Laser Deposition," *J. Non-Cryst. Solids*, **358** [23] 3137-40 (2012).
 17. E. R. Leite, J. A. Cerri, E. Longo, J. A. Varela, and C. A. Paskocima, "Sintering of Ultrafine Undoped SnO₂ Powder," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **21** [5] 669-75 (2001).

18. K. S. Jang, "Transparent Conducting Sb-doped SnO₂ Thin Films Grown by Pulsed Laser Deposition (*in Korean*)," Master Thesis, Seoul National University, Seoul, 2010.
19. P. Scherrer, "Bestimmung der Grösse und der Inneren Struktur von Kolloidteilchen Mittels Röntgenstrahlen (*in German*)," Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, Mathematisch-Physikalische Klasse, **2** 98-100 (1918).
20. X. Feng, J. Ma, F. Yang, F. Ji, F. Zong, C. Luan, and H. Ma "Transparent Conducting SnO₂:Sb Epitaxial Films Prepared on α -Al₂O₃ (0001) by MOCVD," *Mater. Lett.*, **62** [12-13] 1779-81 (2008).
21. T. P. Rao and M. C. Santhoshkumar, "Effect of Thickness on Structural, Optical and Electrical Properties of Nanostructured ZnO Thin Films by Spray Pyrolysis," *Appl. Surf. Sci.*, **255** [8] 4579-84 (2009).
22. S. S. Lin and J. L. Huang, "Effect of Thickness on the Structural and Optical Properties of ZnO Films by r.f. Magnetron Sputtering," *Surf. Coat. Tech.*, **185** [2-3] 222-27 (2004).
23. R. E. I. Schropp and A. Madan, "Properties of Conductive Zinc-oxide Films for Transparent Electrode Applications Prepared by rf Magnetron Sputtering," *J. Appl. Phys.*, **66** [5] 2027-31 (1989).