

## PLD법으로 제조된 $\text{CuSb}_2\text{O}_6\text{-SnO}_2$ 박막의 전기·광학적 특성

이재종, 변승현, 이희영\*, 허영우, 이준형, 김정주\*\*  
 영남대학교 무기재료공학과\*, 경북대학교 신소재공학부\*\*

### Preparation and Properties of $\text{CuSb}_2\text{O}_6$ -doped $\text{SnO}_2$ Thin Films by Pulsed Laser Deposition

Chae-Jong LEE, Seung-Hyun BYUN, Hee Young LEE\*, Young Woo HEO, Joon-Hyung LEE, Jeong-Joo KIM\*\*  
 Yeungnam University\*, Kyungpook National University.\*\*

**Abstract :** Effect of co-doping on optical and electrical properties of  $\text{SnO}_2$  based thin films were studied.  $\text{SnO}_2$  ceramic targets with up to 50mol%  $\text{CuSb}_2\text{O}_6$  were prepared by sintering mixed-oxide compact in the temperature range of 1100 $^{\circ}\text{C}$ ~1300 $^{\circ}\text{C}$  in air. Thin films were then deposited onto glass substrates by pulsed laser deposition where substrate temperature was maintained in the range of 500~650 $^{\circ}\text{C}$  with oxygen pressure of 3m~7.5mTorr and energy density of 1 Jcm $^{-2}$ . It was found that with the increase amount of dopant, the electrical properties of thin films tended to improve with the smallest resistivity value obtained at about 8 mol% doping. Further increase, however, usually impaired the optical transmission in the visible range.

**Key Words :**  $\text{SnO}_2$  Thin films, Co-doping, PLD

#### 1. 서 론

투명전도성 산화막은 태양전지, LCD, PDP 등의 상부 전극, 정밀박막저항기, 가스센서, 공구의 내마모 코팅 등 여러 분야에 응용되고 있다.

$\text{SnO}_2$ 계 박막의 경우 제조원가가 ITO에 비하여 월등히 저렴한 점과 내화특성과 내마모성이 우수하면서도, 투명전도성 산화막이 만족하여야 할 조건 중 하나인 가시광 영역에서의 광투과율이 평균 85%이상으로 좋다는 점으로 인하여 ITO를 대체할 재료로 주목을 받았지만 비저항 값이 순수한  $\text{SnO}_2$  박막의 경우  $10^{-2} \sim 10^{-1}\Omega\text{cm}$  정도로 높다는 점이 문제점으로 남아있다.

이에 본 연구에서는  $\text{SnO}_2\text{-CuSb}_2\text{O}_6$ 박막을 제조하여 투명전극으로서의 전기적 특성을 향상하고자 한다. 주석산화물( $\text{SnO}_2$ )에 Sb뿐만 아니라, Cu를 함께 도핑하여 높은 밀도의 소결체를 만들고, PLD법으로 박막제조하여 전기, 광학적 특성을 조사하였다.

#### 2. 실험

PLD용 타겟을 위한 제조공정은 일반적인 산화물 혼합방법을 따랐으며 출발원료는 시약급의  $\text{SnO}_2$ (Aldrich, 99.9%),  $\text{CuO}$ (고순도 화학, 99.9%) 그리고  $\text{Sb}_2\text{O}_5$ (고순도 화학 99.9%)였다.

먼저  $\text{CuSb}_2\text{O}_6$ 를 합성하기 위해 칭량된 원료분체  $\text{CuO}$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_5$ (50:50mol%)를 플라 에틸렌 병에 지르코니아 볼과 함께 에틸 알코올을 용매로 하여 24시간동안 습식으로 혼합 및 분쇄하였다. 이때 원료분체:볼:에틸 알코올의 부피비를 1:1:2로 하였다. 혼합된 원료분체는 85 $^{\circ}\text{C}$ 에서 24시간 동안 충분히 건조한 다음 180 $\mu\text{m}$ 체로 조립하여 700 $^{\circ}\text{C}$ 에서 2시간 동안 하소하였다.

하소가 끝난  $\text{CuSb}_2\text{O}_6$ 분말을  $\text{SnO}_2$ 분말에 최고 50%까지 여러 조성으로 위와 같은 방법으로 혼합한 후, 20mm $\phi$ 를 드릴 이요하여 원통형으로 가성형 한 후 200MPa로 냉간 정수압 성형(Cold Isostatic Pressur: : CIP)하였다. 성형한 시편을 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 의 속도로 승온시켜 소결온도를 변화시키면서(1100~1300 $^{\circ}\text{C}$ ) Air 분위기에서 3시간 동안 소결하였으며 냉각은 로빙하였다.

투명전도성박막은 완성된  $\text{SnO}_2\text{:CuSb}_2\text{O}_6$ 소결체를 타겟으로 하여 Pulsed Nd:YAG Laser(355nm)를 이용하여 glass 기판 위에 성막하였다. 증착시 조건은 표.1 과 같다.

표.1 PLD을 이용한 박막증착 조건

Target	$\text{SnO}_2\text{:CuSb}_2\text{O}_6$	Substrate	Glass(eagle)
Base pressure	$5 \times 10^{-6}$ Torr	Partial O $_2$	3m~7.5mTorr
Energy density	1J/cm $^2$	Frequency	5Hz
Distance	6cm	Substrate Temp.	500~650 $^{\circ}\text{C}$

#### 3. 결과 및 고찰

그림 1은  $\text{CuSb}_2\text{O}_6$  첨가량에 따른  $\text{SnO}_2$  세라믹소결체의 밀도와 질량의 변화이다. 가장 높은 밀도를 가지는 소결체는  $\text{CuSb}_2\text{O}_6$ 가 8% 도핑 되었을 얻어졌다. 이는 FE-SEM을 이용한 표면미세구조 분석결과로 나타난 pore 와 grain size등을 통해서도 확인할 수 있었는데, 높은 밀

도의 타겟을 이용하여 올린 박막이 치밀한 막질을 유도하여 전기적 특성을 높이는 것으로 보여 진다.

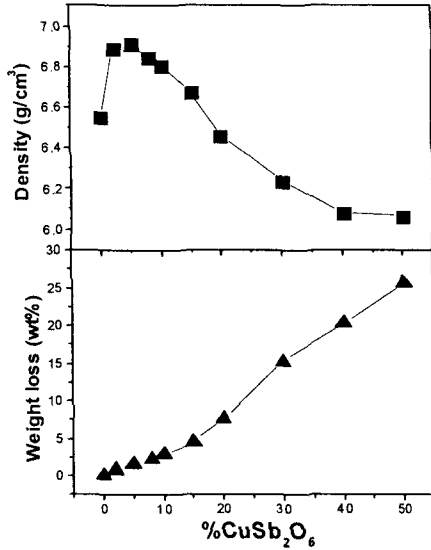


그림 1. CuSb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> 첨가량에 따른 세라믹 소결체의 밀도와 질량의 변화

그림 2는 도핑량을 달리하여 소결한 타겟을 이용하여 증착한 SnO<sub>2</sub>박막의 XRD 패턴인데 10mol%이상 첨가 되었을 때는 CuSb<sub>4</sub>O<sub>4.5</sub>상이 발생하여 8%정도가 고용한계임을 보여주고 있다.

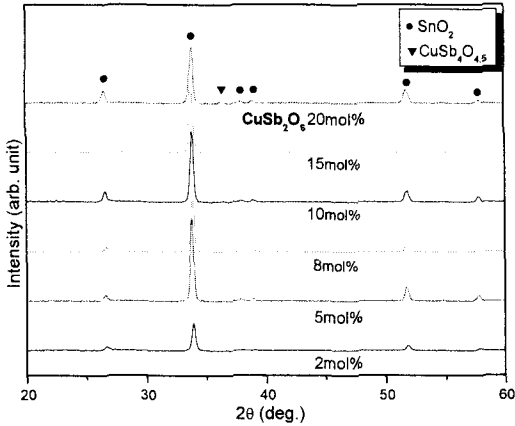


그림 2. 도핑량에 따른 박막의 XRD Patterns.

박막의 Hall data(그림3)에서 볼 수 있듯이 도핑량이 증가함에 따라 Mobility는 점차 감소하지만 비저항은 고용한계 이전까지 증가하는 캐리어 농도의 영향을 더 크게 받는다는 것을 알 수 있다.

박막의 투광성은 도핑량이 적을수록 이에 비례하여 높게 나타나지만 그림4에서 보여 지듯 투명전극으로 사용될 만큼 높지는 않았다.

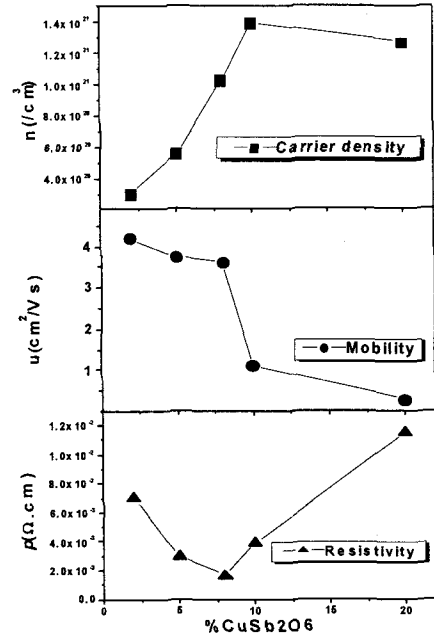


그림 3. 도핑량에 따른 박막의 Hall Data

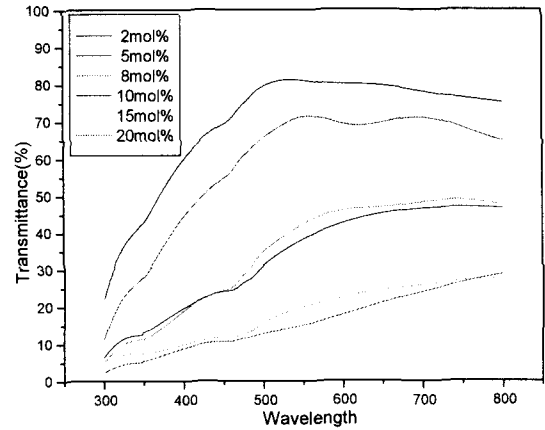


그림 4. 박막의 Optical Transmission Spectra

#### 4. 결론

본 연구에서는 높은 전도성을 가지는 박막의 제조에 용이하도록 치밀한 미세구조를 갖는 CuSb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>가 첨가된 SnO<sub>2</sub>계 소결체 target을 제조하여 PLD법으로 SnO<sub>2</sub>계 박막을 증착하였다. 가장 낮은 저항을 가지는 박막은 CuSb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>를 8% 도핑하여 소결한 SnO<sub>2</sub> 타겟으로 기판온도 625°C, 산소분압 6mTorr에의 조건으로 증착했을 때 얻어졌다.

#### 참고 문헌

- [1]. P.Y. Liua, J.F. Chen, W.D. Sun, Vacuum, 76, 7-11 (2004).
- [2]. I.Saadeddin, H.S. Hilal, B. Pecquenard, J. Marcus, A. Mansouri, C. Labrugere, M.A. Subramanian, G. Campet, Solid State Sciences 8, 7-13 (2006).