

화학증착법에 의해 제조된 Sb-doped SnO₂ 박막의 전기적 및 광학적 특성

이수원 · 김광호

부산대학교 무기재료공학과
(1992년 2월 21일 접수)

Electrical and Optical Properties of Sb-doped SnO₂ Films Prepared by Chemical Vapor Deposition

Su-Weon Lee and Kwang-Ho Kim

Dept. of Inorganic Materials Engineering, Pusan National University
(Received February 21, 1992)

요 약

SnCl₄와 SbCl₅ 증기를 동시에 가수분해시키는 화학증착법에 의해 Sb-doped SnO₂ 박막을 Corning glass 7059 기판위에 제조하였다. 증착온도 500°C 및 input-gas ratio, [P_{SbCl₅}/P_{SnCl₄}]값이 0.05일 때 가시광선영역에서의 평균 광학적 투과도가 85% 이상을 유지하면서 $\sim 6 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ 의 낮은 전기비저항을 갖는 박막을 얻을 수 있었다. Sb의 doping이 작을 경우 광학적 투과도를 잃지 않으면서 박막의 전기전도도는 carrier 전자농도의 증가에 기인하여 점차 증가하였다. 그러나 Sb의 doping량이 과다하게 될 때 박막의 결정성, 광학적 투과도 및 전기전도도의 성질들이 크게 저하되었다.

ABSTRACT

Sb-doped SnO₂ films were formed on Corning glass 7059 substrate by chemical vapor deposition using simultaneous hydrolysis of SnCl₄ and SbCl₅. Fairly good transparent conducting film with a low resistivity of $\sim 6 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ and high average optical transparency above $\sim 85\%$ in the range of visible light was obtained at the deposition condition of 500°C and input-gas ratio, [P_{SbCl₅}/P_{SnCl₄}] of 0.05. Film conductivity was improved without losing optical transparency at light doping of Sb and found to be due to the increase of electron concentration. However, high doping of Sb into SnO₂ film largely deteriorated conductivity, optical transparency and crystallinity of the film.

I. 서 론

근래에 광과 전기적 성질의 상호관계를 이용한 태양 전지, display소자, imaging tube 등의 다양한 optoelectronic 응용소자들의 개발이 가속화됨에 따라 각 전자소자들에 요구되는 우수한 투명전극재료의 필요성이 대두되고 있다. 이러한 optoelectronic 응용에 사용되는 투명전극재료는 광학적 투과도 및 전기전도도가 동시에 높아야 하기 때문에 이들 성질과 경제성을 향상시키기 위해 많은 연구가 진행되어 왔다¹⁾.

SnO₂ 박막은 3.5 eV 이상의 넓은 optical band gap을 갖는 n-type 반도체²⁾로서 optical spectrum 영역에서 투명하며 높은 전기전도성을 가지므로 투명전극재료,

LED(Light Emitting Diode), heterojunction solar cell, transparent heating element 뿐만 아니라 반도체 가스 센서 등에도 널리 사용⁴⁻⁶⁾되고 있는 중요한 소재이다. SnO₂의 전기전도성은 tin과 oxygen 사이의 nonstoichiometry에 기인²⁾하는데 실제로 nonstoichiometry를 이용하여 전기전도성을 정확히 제어한다는 것이 매우 어렵다. 그러나 여기에 적절한 dopant를 첨가하면 controlled valency 기구⁷⁾를 통해 전기전도성을 비교적 정확히 조절할 수 있을 뿐만 아니라 높은 광학적 투과도를 유지하면서도 전기전도성을 더 높일 수 있게 되어 보다 우수한 투명전극재료로서의 활용이 기대되어진다. Dopant로서는 P, Sb, As, F, Cl 등이 사용되어 많은 연구들이 진행되어 왔는데⁸⁾ 이 중 Sb가 가장 대표적인 dopant로 사용되고

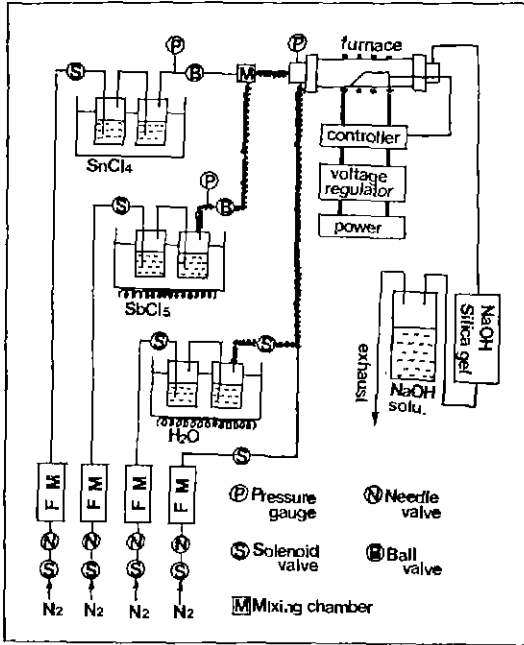


Fig. 1. Schematic diagram of the experimental apparatus for chemical vapor deposition.

있으며 5족원소인 Sb를 SnO₂에 doping시키면 film에 donor electron을 제공하여 전기비저항을 감소시킨다고 알려져 있다.

본 연구에서는 SnO₂ 박막의 전기전도도를 더욱 개선시키기 위하여 SnO₂에 Sb를 doping하여 antimony-doped SnO₂(ATO : Antimony-doped Tin Oxide) 박막을 제조하였고 Sb doping량에 따른 ATO 박막의 전기적, 광학적 특성을 조사하였다. 또한 높은 전기전도도 및 광학적 투과도를 얻을 수 있는 최적 조건을 찾고자 하였으며 이를 통하여 우수한 optoelectronic 소자로의 응용가능성을 조사하고자 하였다.

2. 실험방법

ATO 박막을 제조하기 위하여 본 연구에서 사용된 증착장치의 모식도를 Fig. 1에 나타내었다. 사용된 로(furnace)는 수평저항로로서 반응관은 내경 30 mm, 길이가 60 cm인 투명한 석영 원통관을 사용하였다. 반응관의 내부 중앙부에 알루미늄으로 된 susceptor를 설치하였고 여기에 부착된 K-type 열전대를 이용하여 유속에 따라 보정된 증착온도로써 시편의 온도를 조절하였다. 기판재료로서 Corning glass 7059를 사용하였으며 source 물질로서는 각각 SnCl₄, SbCl₅ 그리고 H₂O를 사용

하였다. 이때 SnCl₄ bubbler는 0°C에서, SbCl₅와 H₂O bubbler는 35°C로 각각 유지되었으며 SbCl₅와 H₂O vapor가 통과하는 모든 경로는 60°C 이상으로 가열하여 응축을 방지하였다. 증착실험을 위해 적당한 크기(2 cm×2 cm)로 절단된 Corning glass 7059 기판을 trichloroethylene, acetone 및 alcohol 순으로 초음파 세척 후 반응관에 장입하였고 99.99% 순도의 N₂ gas로서 반응관 내부를 여러번 purging한 다음 정해진 온도까지 기판을 가열하였다. 기판온도가 증착온도에 도달하면 H₂O 증기를 반응관으로 유입시킨 후 SnCl₄와 SbCl₅의 증기를 혼합시킨 gas를 반응관 내부로 유입시켜 증착반응을 시작하였다. 증착이 끝나면 각 source의 유입을 중단하고 반응관 내부에 남아있는 기체의 반응생성물을 제거하기 위해 N₂ gas로 purging한 후 로냉시켰다. 본 연구에서 사용된 증착 반응변수의 범위는 다음과 같다. 먼저 반응가스 분압의 범위는 기존의 undoped SnO₂ 화학증착에 관한 연구로부터¹⁾ 박막의 균질성(uniformity) 및 물성이 비교적 양호하였던 증착조건(유속, 11 cm/sec; P_{SnCl₄}, 1×10⁻⁴ atm; P_{H₂O}, 1.3×10⁻³ atm; 총압력, 1 atm)에서 SbCl₅의 반응 분압을 0에서 1×10⁻⁴ atm까지 변화시켰다. 증착온도의 범위는 300°C에서 600°C까지 변화시켰다.

증착층의 두께는 Ellipsometer와 Stylus(α-STEP)를 이용하여 측정하였다. α-STEP 측정을 위해서 증착층의 일부를 Zn powder와 20% HCl 용액으로 etching시켜 기판과 증착층간의 step을 만들어주어 그 높이를 측정하였다. 증착된 film의 결정 조직 및 격자 상수를 조사하기 위해 X선 회절기(CuKα)를 사용하였다. 결정 격자 상수는 박막의 여러 회절면으로부터 최소 자승법을 이용하여 구하였는데 이를 위하여 computer program이 사용되었다. 박막의 표면형상 관찰을 위해 주사전자현미경(SEM)을 사용하였다. 또한 증착된 박막의 전기비저항을 조사하기 위해 4-point probe 방법을 사용하였고, 이러한 전기비저항에 대한 carrier 농도와 mobility의 관계를 조사하기 위하여 3 K Gauss의 자장하에서 Van der Pauw법을 사용하여 상온에서 Hall 측정을 행하였다. 이때 전극물질로서 indium을 사용하였고, Pt wire를 연결하여 ohmic 접촉됨을 확인한 후 측정을 행하였다. 박막의 광학적 투과도 조사를 위해서 300~800 nm의 파장영역에서 double beam을 사용하는 UV-VIS spectrophotometer를 사용하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. ATO film의 구조적 특성

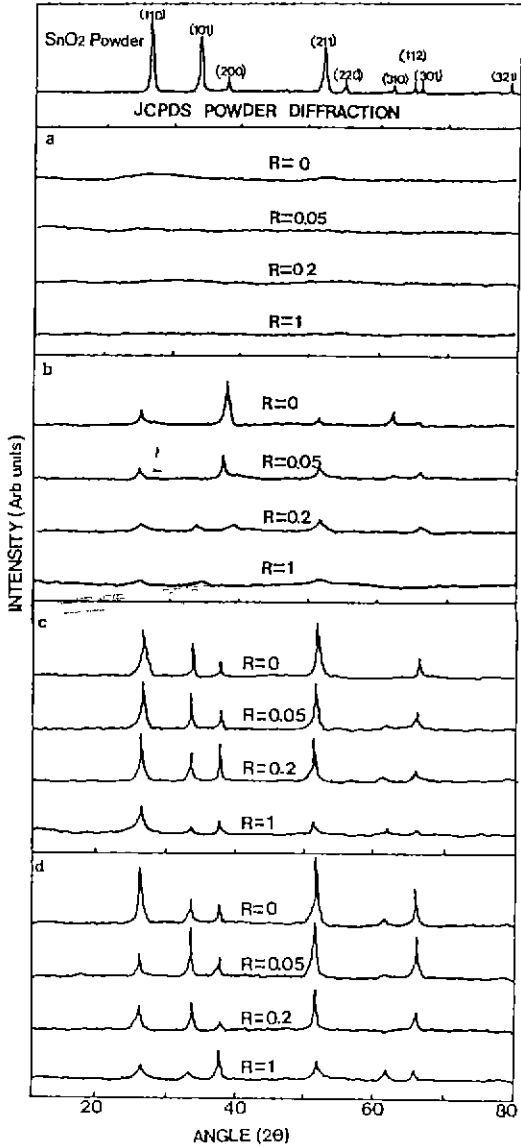


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of the films deposited at each temperature with various input-gas ratios, $R[P_{SbCl_5}/P_{SnCl_4}]$. (a) 300°C (b) 400°C (c) 500°C (d) 600°C

Fig. 2(a)~(d)는 300, 400, 500°C, 그리고 600°C의 각 증착온도에서 input-gas ratio, $R(=[P_{SbCl_5}/P_{SnCl_4}])$ 값의 변화에 따른 X-선 회절 pattern을 나타낸 것이다. Fig. 2의 X선 분석에 사용된 박막들은 모두 0.35 μm의 유사한 두께를 갖도록 준비되었다. Fig. 2(a)~(d)의 X선 회절 분석 결과들로부터 300°C에서 증착된 film을 비정질 상태에 가까우며 증착온도가 400°C 이상인 film을 모두 tet-

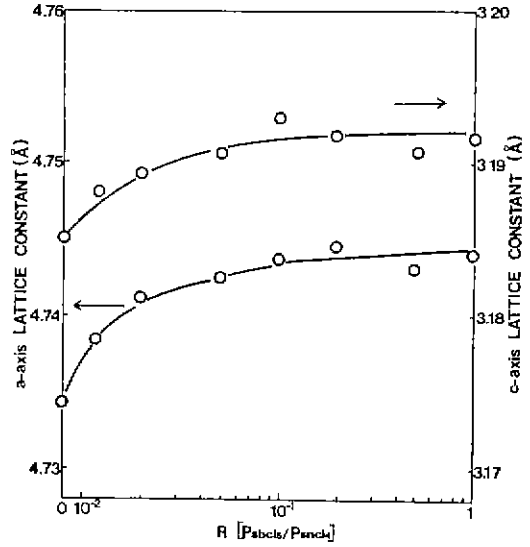


Fig. 3. Lattice constants of ATO films as a function of input-gas ratio, $R[P_{SbCl_5}/P_{SnCl_4}]$ (Deposition temperature, 500°C).

ragonal rutile 형태의 다결정질 SnO₂ 구조를 바탕으로 하고 있음을 나타낸다. 400°C에서 증착된 film은 R값이 증가함에 따라 peak 강도의 상당한 감소가 관찰되고 있다. 또한 500, 600°C에서 증착된 film들도 R값이 증가함에 따라 전반적인 peak 강도의 감소가 관찰되고 있다. 한편 증착된 박막의 우선 배향(preferred orientation)을 나타내는 각 결정면의 상대적 peak 강도비는 각 증착 온도에서, 그리고 R값과 함께 다소 변화되는 것을 알 수 있다. Fig. 2의 결과로부터 SnO₂ 결정에 대한 Sb의 doping은 박막의 우선 배향 성장에 영향을 주며 회절 peak 강도를 감소시킴을 알 수 있다. Sb의 doping에 따른 SnO₂ 박막의 구조적인 변화에 대해서 Rohatgi⁹⁾ 등은 film의 성장시 결정 방향의 변화를 보고한 바 있고, Carroll¹⁰⁾은 Sb를 다량 첨가시 film의 결정성 상실을 주장한 바 있다.

본 연구의 실험조건에서도 관찰된 Fig. 2의 결과와 같은 Sb doping에 따른 X선 회절 강도의 감소 원인은 다음과 같은 두가지 경우로서 설명되어질 수 있다. 첫째 Sb의 doping에 따라 SnO₂ 결정내에 Sb가 고용되어 격자내에 disorder를 증가시킴으로써 결정성의 감소를 일으키는 경우이다. Fig. 3에 R값의 증가에 따른 SnO₂ 결정의 격자상수값의 변화를 나타내었다. 초기 R값이 증가함에 따라 SnO₂ 결정의 a축 및 c축 격자상수는 증가하다가 R값이 대략 0.1 이상부터는 거의 한계값에 도달함을 보여준다. 초기 R값의 증가에 따른 격자상수의

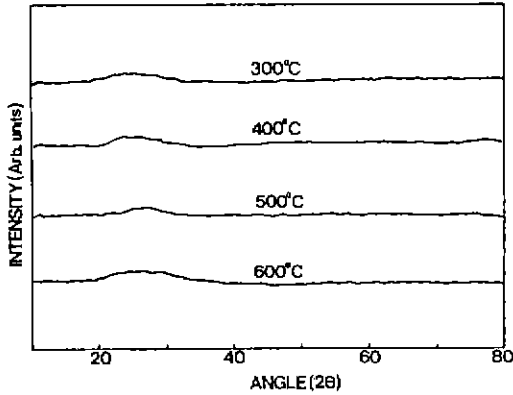


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of antimony oxide films deposited at various temperatures (P_{SbCl_5} , 1×10^{-4} atm; P_{SnCl_4} , 0).

증가는 Sb가 SnO₂ 격자내로 고용되어지기 때문으로 볼 수 있으며 그 이상의 R값에서 한계값을 보이는 것으로부터 과잉 doping될 경우 더 이상 고용되지 못하고 SnO₂ 상과 함께 석출될 것으로 예상할 수 있다. 두번째는 Sb의 doping이 증가함에 따라 SnO₂상과 더불어 antimony oxide 형태의 제 2상으로 동시 증착되어지는 경우이다. 본 연구에서 다량의 Sb가 doping되더라도 고용도 한계에 따른 antimony oxide와 같은 새로운 상의 생성은 Fig. 2의 X선 회절분석으로부터는 관찰되지 않는다. Fig. 4에 SnCl₄ source를 제외하고 SbCl₅ source만을 가수분해시켜 같은 증착온도 범위에서 증착시킨 후 증착된 antimony oxide 박막에 대해 X선 회절분석을 한 결과를 나타내었다. Fig. 4의 결과는 증착온도 범위인 300°C부터 600°C 사이에서 증착된 antimony oxide 박막은 SnO₂상과 달리 모두 비정질 상태로 증착되어짐을 보여준다. 또한 Fig. 2의 박막들이나 Fig. 4의 antimony oxide 박막을 700°C에서 장시간 열처리하여도 X선 회절 peak의 변화를 거의 볼 수 없었다. 이로부터 SnO₂ 박막내에 제 2상으로 동시 증착되는 antimony oxide도 비정질일 것으로 추측되어지나 X선 분석은 제 2상이 수% 이내일 경우 혹은 제 2상이 아주 작은 microcrystal일 경우 측정한계 밖에 있으므로 다른 분석들이 수반되어야 하며 추후에 연구되어야 할 부분이라고 생각한다. 이러한 추측으로부터 다량의 Sb doping에 따른 X선 회절 강도의 감소는 Fig. 4와 같은 antimony oxide상이 상당량 동시 증착되어 SnO₂ 결정과 혼재되어 있기 때문이라고 설명될 수 있다. Fig. 5에 R값의 변화에 따른 증착층의 표면 형상을 나타내었다. Fig. 5(a)의 순수 SnO₂ 박막의 표면 형상은 facet을 가진 grain들로 구성된 것에 반해 Sb가 doping된

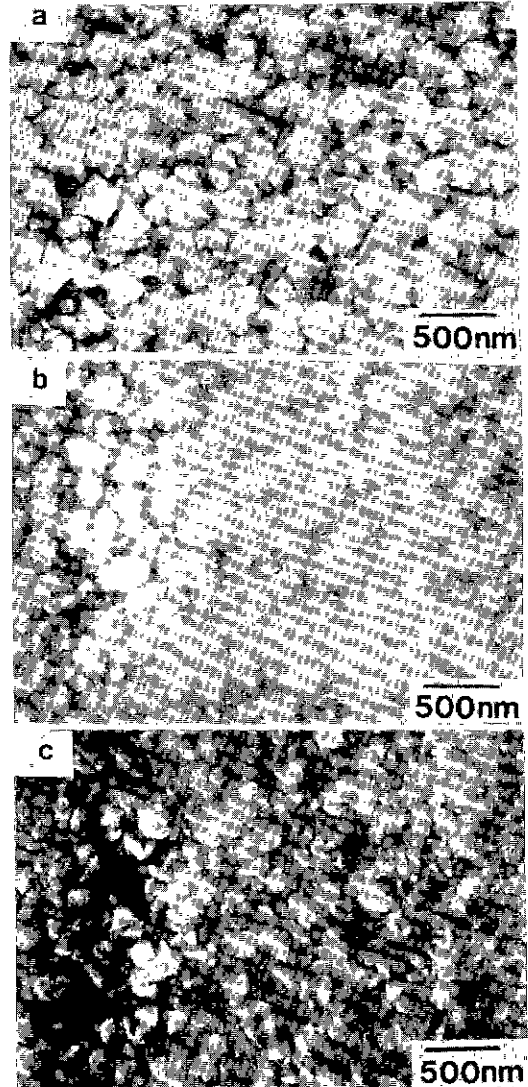


Fig. 5. Surface morphologies of the films deposited at various input gas ratios, $R[P_{\text{SbCl}_5}/P_{\text{SnCl}_4}]$ (Deposition temperature, 500°C).

(a) $R=0$ (b) $R=0.05$ (c) $R=0.1$

경우 이런 facet들은 붕괴되어짐을 볼 수 있다. Fig. 2 및 Fig. 5의 결과를 종합하여 고찰할 때 Sb의 doping은 점차 SnO₂의 결정화 경향을 감소시키는 것으로 판단된다.

3.2. ATO film의 전기적 특성

Fig. 6에 각 증착온도에서 R값에 따라 증착된 ATO 박막들의 전기비저항을 나타내었다. 300°C를 제외한 그 이상의 모든 증착온도에서는 R값, 즉, input SbCl₅의 농도가 증가함에 따라 점차적으로 비저항이 감소하다가

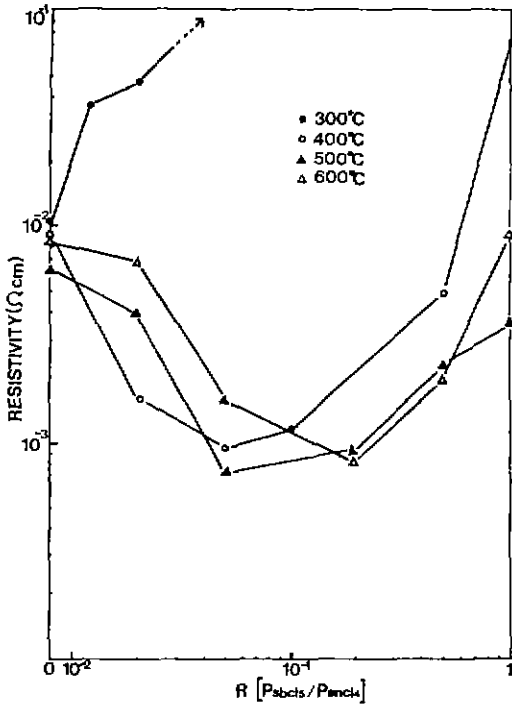


Fig. 6. Resistivities of the films deposited at various deposition temperatures as a function of input-gas ratio, R [P_{SbCl₅}/P_{SnCl₄}].

다시 증가됨을 알 수 있다. 전기비저항은 carrier 농도와 mobility에 관련된 값이므로 실제 영향을 주는 주된 인자가 무엇인지 조사하기 위하여 400°C 및 500°C에서 증착된 ATO 박막에 대하여 Hall 측정을 한 결과를 Fig. 7 및 Fig. 8에 나타내었다. Fig. 7에서 R값이 증가함에 따라 전기비저항은 점차 감소하여 R값이 0.05 근처에서 최소를 보이다가 그 이후 R값의 증가와 함께 급격히 증가하고 있다. 초기 비저항의 감소는 전자 이동도보다는 전자농도의 큰 증가에 기인됨을 알 수 있다. 이 경우 R값의 증가에 따른 전자농도의 증가는 SnO₂ 결정의 energy band gap내에 Sb impurity에 기인한 localized states가 만들어짐으로써 상온에서 donor electron을 제공하기 때문에 해석된다. 한편 R값이 ~0.05 이상 증가될 경우 비저항의 급격한 증가는 전자이동도의 감소 뿐 아니라 전자농도의 감소 효과가 중첩되기 때문인 것으로 나타나고 있다. R값이 더욱 증가할 때, 즉, 다량의 Sb doping시 전자농도의 감소 현상은 Fig. 2의 결과처럼 SnO₂의 결정성을 파괴하여 점차 비정질 상태로 만들어 주기 때문으로 생각된다. 이 경우 band gap내에 donor 뿐 아니라 acceptor 에너지 준위 등의 다양한 준위가 만들

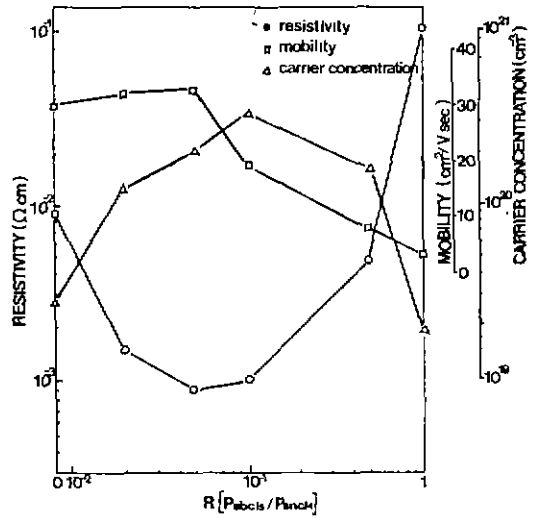


Fig. 7. Resistivity, carrier concentration and mobility of the films as a function of input-gas ratio, R [P_{SbCl₅}/P_{SnCl₄}] (Deposition temperature, 400°C).

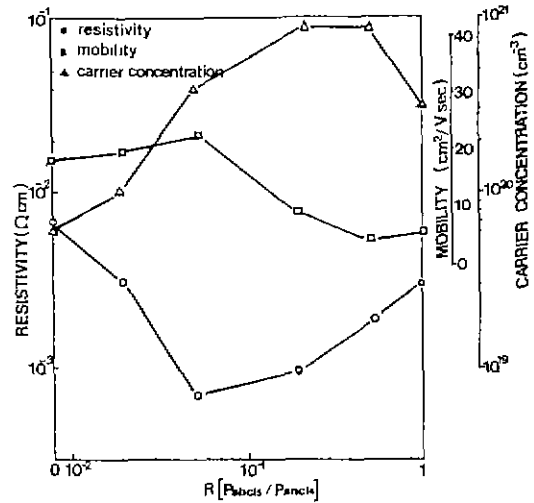


Fig. 8. Resistivity, carrier concentration and mobility of the films as a function of input-gas ratio, R [P_{SbCl₅}/P_{SnCl₄}] (Deposition temperature, 500°C).

어짐으로써¹¹⁾ 서로 상쇄되어 intrinsic type의 반도체로 진행되기 때문으로 생각된다. 뿐만 아니라 Sb의 과다 doping시 고용한계를 넘어 제 2상으로 antimony oxide가 석출되기 때문으로 생각된다. 참고적으로 본 연구에서 증착된 Fig. 4와 같은 antimony oxide상은 상온에서 절연체에 가까운 상태였다. 한편 R값의 증가에 따른 전자 이동도의 급격한 감소는 doping이 증가함에 따라 SnO₂ 결정내의 disorder가 증가하여 scattering이나 trapping의

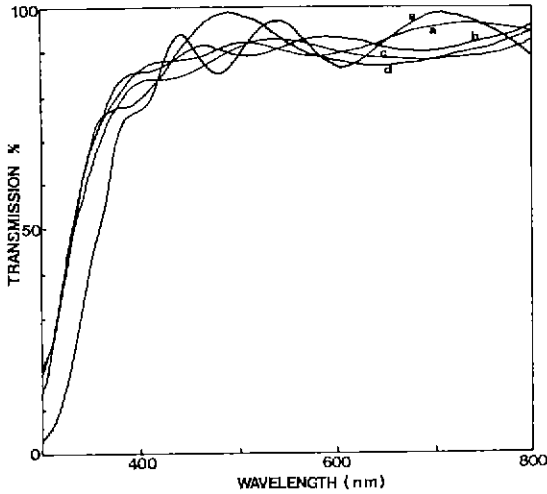


Fig. 9. Transmission spectra of the films deposited at 300°C with various input-gas ratios, $R[P_{SbCl_5}/P_{SnCl_4}]$.
(a) $R=0$ (b) $R=0.02$ (c) $R=0.1$ (d) $R=0.5$
(e) $R=1$

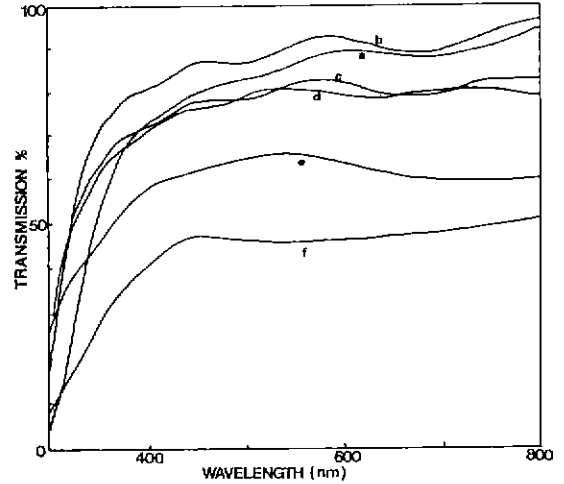


Fig. 10. Transmission spectra of the films deposited at 400°C with various input-gas ratios, $R[P_{SbCl_5}/P_{SnCl_4}]$.
(a) $R=0$ (b) $R=0.02$ (c) $R=0.05$ (d) $R=0.1$
(e) $R=0.5$ (f) $R=1$

민도가 높아지는 것파도 관련되었으나 이것보다는 기존에 설명된 바와 같이 antimony oxide의 제 2상이 동시에 석출됨으로서 계면에서의 산란 효과가 지배적이기 때문으로 생각된다.

Fig. 6에서 300°C에서 증착된 박막의 비저항 결과는 다른 증착온도의 결과와 상이한데 doping이 진행됨에 따라 비저항은 최소값없이 급격한 증가를 보인다. 이것은 비정질상인 SnO_2 구조속으로 antimony가 doping됨에 따라 film의 disorder를 더욱 증가시켜 mobility를 크게 감소시키는데 기인한다고 생각된다.

3.3. ATO film의 광학적 특성

3.3.1. ATO 박막의 광학적 투과도

Fig. 9, Fig. 10 및 Fig. 11에 Corning 7059 glass 기판 위에 유사한 두께로 300, 400 및 500°C에서 증착된 film들의 300~800 nm 파장에서의 광학적 투과도를 R 값의 변화에 따라 나타내었다. Reference로서 증착되지 않은 Corning 7059 glass를 사용하였으므로 본 투과도는 film 자체만의 투과도이다 박막의 광학적 투과도는 대부분 평균 80~90%의 높은 값을 나타내고 있다. Fig. 10 및 Fig. 11에서 Sb doping이 진행됨에 따라 초기에는 높은 평균 광학적 투과도를 유지하고 있으나 R값이 0.5 이상일 때는 급격한 투과도의 저하가 나타나고 있다. 이것은 SnO_2 결정의 에너지 band gap내에 Sb의 과다

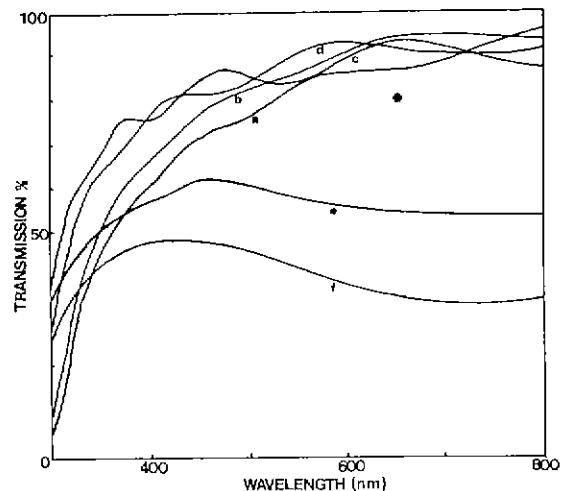


Fig. 11. Transmission spectra of the films deposited at 500°C with various input-gas ratios, $R[P_{SbCl_5}/P_{SnCl_4}]$.
(a) $R=0$ (b) $R=0.02$ (c) $R=0.05$ (d) $R=0.1$
(e) $R=0.5$ (f) $R=1$

doping에 따른 disorder의 급격한 증가로 인해 여러가지 에너지 준위들이 형성되어 광흡수가 일어날 뿐 아니라 이러한 disorder에서 photon의 산란¹¹⁾이 일어나기 때문으로 설명할 수 있다. 한편으로는 R값이 증가될 때 제 2 상으로 동시에 증착되는 antimony oxide와 SnO_2 결정 사

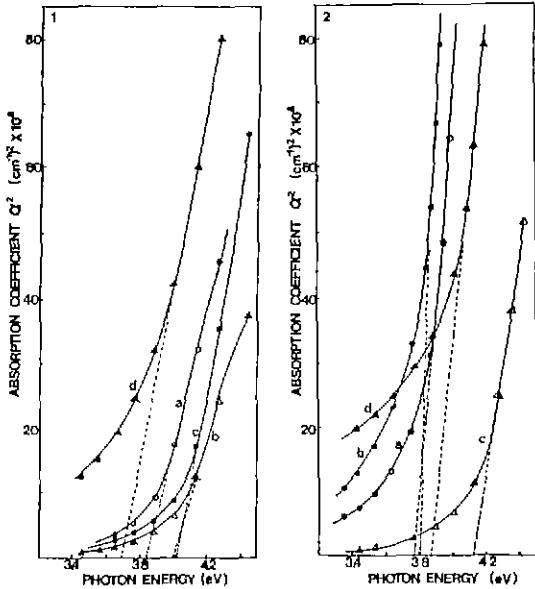


Fig. 12. α^2 vs. photon energy for films of various input-gas ratios, $R[P_{\text{SnCl}_4}/P_{\text{SnCl}_2}]$.
 1) Deposition temp., 400°C; (a) $R=0$ (b) $R=0.05$ (c) $R=0.1$ (d) $R=1$
 2) Deposition temp., 500°C; (a) $R=0$ (b) $R=0.02$ (c) $R=0.05$ (d) $R=1$

이의 계면에서의 photon의 산란에 기인된다고 예상된다. 그러나 300°C에서 증착된 film의 경우 Sb doping에 따른 투과도의 변화는 거의 관찰되지 않고 있는데 이것은 400°C 이상의 온도에서 증착된 film들과 상이한 양상을 보이고 있다. 300°C에서 증착된 film들은 Fig. 2의 X-선 결과에서 볼 수 있듯이 amorphous 구조를 하고 있다. 따라서 박막내에 photon의 산란원인이 되는 계면들이 존재하지 않으므로 400, 500°C에서 증착된 박막의 경우와 같이 Sb과다 doping시 나타나는 투과도의 급격한 저하 현상은 나타나지 않는다고 생각된다.

3.3.2. ATO 박막의 optical band gap

Fig. 10과 Fig. 11에서 파장이 400 nm 이하의 UV spectrum 영역에서는 투과도가 급격히 감소하는 흡수단이 나타난다. 이것은 그 파장에 해당하는 photon 에너지를 물질이 흡수하기 때문이며 band gap의 구조와 크기에 의존한다. Fig. 10 및 Fig. 11과 같은 광투과도 실험으로부터 급격한 광흡수가 일어나는 파장영역에서 흡수계수 α 를 계산하고 그것과 photon 에너지와의 관계로부터 film의 optical energy band gap, E_{opt} 을 구할 수 있다. 흡수계수 α 는 film의 반사율이 작다고(5% 이내) 가정할 때 다음과 같은 간단한 식을 이용하여 계산할 수 있다¹²⁾.

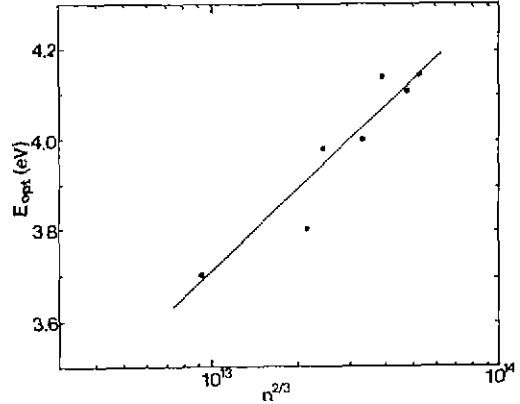


Fig. 13. Dependence of the optical band gap, E_{opt} on the carrier concentration, $n^{2/3}$.

$$\alpha = 1/d \ln(1/T) \quad (1)$$

여기서, d 는 박막의 두께이고 T 는 UV-spectrum에서 구할 수 있는 transmission이다. 또한 SnO₂ 결정에서는 photon이 직접전이(direct transition)한다고 알려져 있으므로 다음과 같은 식¹³⁾을 이용하여 optical energy band gap, E_{opt} 를 구할 수 있다.

$$\alpha^2 = B(h\nu - E_{opt}) \quad (2)$$

여기서 α 는 흡수 계수, B 는 상수, $h\nu$ 는 photon energy 그리고 E_{opt} 은 optical energy band gap을 나타낸다. Fig. 12에 Fig. 10 및 Fig. 11의 결과로부터 구한 α^2 값을 $h\nu$ 에 대하여 plot한 것을 나타내었다. 식 (2)로부터 α^2 과 $h\nu$ 사이에는 직선관계를 만족하므로 Fig. 12의 plot들에서 직선 영역을 나타내는 곳을 α^2 이 0이 되는 곳까지 외삽시켜 E_{opt} 를 구하였다.

Fig. 12의 결과에서 doping이 진행됨에 따라 E_{opt} 이 증가하는 양상을 보이다가 다량의 doping시 오히려 E_{opt} 이 감소하고 있다 이것은 Burstein-Moss shift라는 현상에 의해 설명될 수 있다¹⁴⁾. 이 shift는 carrier 농도와 E_{opt} 사이의 관계를 나타내는 것으로 다음과 같은 식으로 표현되어진다¹⁵⁾.

$$E_{opt} = E_g + (h^2/8m^*) (3/\pi)^{2/3} n^{2/3} \quad (3)$$

여기서 E_g 는 intrinsic band gap을 나타내고 m^* 는 carrier의 effective mass이다. Burstein-Moss shift 현상은 degenerate된 반도체에서 conduction 전자의 농도가 증가할 때 conduction band bottom 근처에 허용된 준위보다 더 높은 에너지 준위로 전자가 점유되어 band gap을 높여준다고 설명되고 있다. 본 연구에서 증착된

Table 1. Figure of Merit, Φ of Various Films

Deposition Temp (°C)	Input gas ratio R[P _{SbCl₅} /P _{SnCl₄}]	Sheet resistance R _{sh} (Ω/□)	T _{av} T ₆₀₀ [%]		Φ _{av}	Φ ₆₀₀ [Ω ⁻¹ × 10 ⁻³]
			T _{av}	T ₆₀₀		
300	0	495	91.42	89.5	0.82	0.67
300	0.012	1099	90.58	88.9	0.33	0.28
300	0.02	1431	90.35	92.3	0.25	0.31
400	0	194	86.06	89.5	1.15	1.7
400	0.02	44.7	89.38	92.5	7.28	10.26
400	0.05	25	79.94	82.3	4.26	5.7
400	0.1	34.7	78.89	79.5	2.69	2.9
500	0	244	81.98	86.6	0.56	0.99
500	0.02	245	87.07	91.2	1.02	1.62
500	0.05	24	87.61	90	11	14.52
500	0.1	31.3	88.26	92.3	9.16	14.33

film들에 대하여 carrier 농도, $n^{2/3}$ 과 이에 해당하는 optical energy band gap, E_{opt} 을 plot하여 Fig. 13에 나타내었다. Fig. 13에서 carrier 농도가 증가할수록 E_{opt} 은 커짐을 보이고 있으며, Burstein-Moss shift를 비교적 잘 만족하고 있다.

3.4. TCO(Transparent Conducting Oxide) 특성 평가

투명전극재료로서의 응용을 위해서는 전기전도도와 광학적 투과도는 가능한한 모두 높은 것이 요구되므로 이 두 조건들을 동시에 최적화하기 위해 Haacke¹⁶⁾는 TCO로서의 유용성을 결정하기 위한 Figure of Merit, Φ 란 값을 다음과 같이 정의하였다.

$$\Phi = T^{10}/R_{sh} \tag{4}$$

여기서 T는 optical transmission이며 R_{sh} 는 박막의 sheet resistance이다.

Table 1에 본 연구에서 얻어진 박막들에 대하여 Φ 값을 정리하였다. Table 1에서 Φ 값은 400~800 nm 파장 범위의 평균 투과도(T_{av})와 solar cell 응용에 유용한 600 nm의 파장에서의 투과도(T_{600})의 두 가지에 대하여 계산된 결과를 나타내었다. TCO로서의 응용을 위해서는 높은 Φ 값이 요구되는데 Table 1로부터 500°C, R값이 0.05일 때가 이러한 목적을 위한 최적의 증착조건임을 알 수 있었다.

4. 결 론

SnCl₄와 SbCl₅를 동시에 가수분해시키는 화학증착법에 의해 Sb-doped SnO₂ 박막을 제조하였고 전기적 및 광

학적 특성을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. SnO₂에 Sb를 doping함으로써 가시광선 영역에서 85% 이상의 평균 광학적 투과도를 유지하면서도 $\sim 6 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ 의 낮은 비저항을 갖는 박막을 제조할 수 있었는데 이때의 증착조건은 증착온도 500°C, input-gas ratio, [P_{SbCl₅}/P_{SnCl₄}]값이 0.05이었으며 투명전극재료로서의 응용을 위한 본 연구에서의 최적의 증착조건이었다.
2. 400°C 이상의 온도에서 증착되는 ATO 박막들은 tetragonal rutile 구조의 다결정질 SnO₂ 구조를 근간으로 하고 있었으나 Sb의 doping량이 증가될수록 점차 결정성을 상실하였다.
3. Sb의 초기 doping이 진행됨에 따라 carrier 농도의 증가에 기인하여 전기비저항은 점차 감소하였으나 Sb의 과량 doping시 carrier 농도 및 mobility 감소로 인해 박막의 전기비저항은 크게 증가하였다.
4. 다량의 Sb doping시 400°C 이상의 온도에서 증착된 박막의 광학적 투과도는 급격히 감소하였다.
5. ATO 박막의 optical energy band gap은 3.7~4.1 eV 범위의 값을 가졌으며 carrier 농도에 따라 증가하였다.

REFERENCES

1. K.L. Chopra, S. Major and D.K. Pandya, "Transparent Conductors," *Thin Solid Films*, **102**, 1 (1983).
2. J.M. Jarzebski and J.P. Marton, "Physical Properties of SnO₂ Materials," *J. Electrochem. Soc.*, **123**(7), 199 (1976).
3. B. Kalbskopf, "Continuous Chemical Vapor Deposition of Tin Oxide," *Thin Solid Films*, **77**, 65 (1981).
4. G.B. Bhagavat and K.B. Sundaram, "Electrical and

- Photovoltaic Properties of Tin Oxide-Silicon Hetero-Junctions," *Thin Solid Films*, **63**, 197 (1979).
5. A.K. Ghosh, C. Fishman and T. Feng, "Theoretical Efficiency of SnO₂/Si Solar Cells," *J Appl. Phys*, **50**(5), 3454 (1979).
 6. A. De and S. Ray, "A Study of the Structural and Electronic Properties of Magnetron sputtered Tin Oxide Films," *J Phys. D Appl. Phys.*, **24**, 719 (1991).
 7. C.A. Vincent, "The Nature of Semiconductivity in Polycrystalline Tin Oxide," *J. Electrochem. Soc.*, **119**(4), 515 (1972).
 8. Y.I. Kim and K.H. Kim, "Preparation of SnO₂ Thin Films by Chemical Vapor Deposition Using Hydrolysis of SnCl₄ and Gas Sensing Characteristics of the Film," *J. Kor. Inst. Surf. Engg.*, **23**(2), 18 (1990).
 9. A. Rohatgi, T.R. Viverito and L.H. Slack, "Electrical and Optical Properties of Tin Oxide Films," *J. Am. Cer. Soc.*, **57**(6), 278 (1974).
 10. A.I. Carroll and L.H. Slack, "Effects of Additions to SnO₂ Thin Films," *J. Electrochem. Soc.*, **123**(12), 1889 (1976).
 11. N.S. Murty and S.R. Jawalekar, "Characterization of antimony-Doped tin Oxide Films for Solar Cell Applications," *Thin Solid Films*, **108**, 277 (1983).
 12. W. Spence, "The UV Absorption Edge of Tin Oxide Thin Films," *J. Appl. Phys*, **38**(5), 3767 (1967).
 13. R. Summitt, J.A. Marley and N.F. Borrelli, "The Ultra-violet Absorption Edge of Stannic Oxide," *J. Phys. Chem. Solids*, **25**, 1465 (1964).
 14. E. Burstein, "Anomalous Optical Absorption Limit in InSb," *Phys Rev.*, **93**, 632 (1953).
 15. S. Kulaszewicz, W. Jarmoc, I. Lasocka, Z. Lasocki and K. Turowska, "Studies of the Hall Effect in Thin SnO₂:Sb and In₂O₃:Sn Films Obtained by the Hydrolysis Method," *Thin Solid Films*, **117**, 157 (1984).
 16. G. Haacke, "New Figure of Merit for Transparent Conductors," *J. Appl. Phys.*, **47**(9), 4086 (1976).