Journal of the Korean Vacuum Society
Vol. 6, No. 2, May 1997, pp. 114~121

펄스레이저증착에 의한 투명전도성 산화주석 박막

윤천호 · 박성진 · 이규왕

명지대학교 화학과

(1996년 10월 4일 접수)

The transparent and conducting tin oxide thin films by the pulse laser deposition

C. Yoon, S.-J. Park and K.-W. Lee

Department of Chemistry, Myongji University, Yongin, Kyonggi-do 449-728, Korea

(Received October 4, 1996)

요 약 – 투명전도성 산화주석 박막이 펄스레이저증착에 의하여 파이렉스유리 기판상에 제조되었다. 진공, O_2, 및 $Sn(CH_3)_4$ 분위기에서 Nd-YAG 레이저 빛살이 다결정 SnO_2 타겟을 융제하여 실온에서 기판상에 박막을 증착시키고, 증착된 막을 230, 420, 및 610°C에서 각각 2시간 동안 공기중에서 열처리하였다. 박막의 특성이 UV-VIS-NIR 분광법와 X-선 회절법에 의하여 조사되고, 전기적 성질이 촉심식법으로 구해진 막의 두께와 함께 사점탐침법에 의하여 측정되었다. $Sn(CH_3)_4$이 존재할 때 SnO_2 상들이 실온에서조차 성장되는 것이 관찰되었다. 이는 레이저 융제 동안 발생된 마이크로플라즈마가 전구물질분자의 분해에 중요한 역할을 함을 시사한다.

Abstract – The transparent conducting thin films of tin oxides were prepared on pyrex glass substrates by the pulse laser deposition. In the atmospheres of vacuum, O_2, and $Sn(CH_3)_4$ a polycrystalline SnO_2 target was ablated by Nd-YAG laser beam to deposit thin films on the substrates at room temperature, and as-deposited films were subsequently heat-treated in the air for 2 h at 230, 420 and 610°C, respectively. The characteristics of the thin films were examined by UV-VIS-NIR spectrometry and X-ray diffractometry, and the electrical properties were measured by four-point probe method along with film thickness monitored by the stylus method. It was observed that in the presence of $Sn(CH_3)_4$, SnO_2 phases were grown even at room temperature. This suggests that the microplasma produced during the laser ablation plays an important role in the dissociation of precursor molecules.

1. 서 론

투명전도체는 가시선 영역에서 높은 광학적 투과도와 높은 전기적 전도도란 두 가지 성질을 동시에 지닌 물질이다. 금속과 유전체 사이에 위치한 물질들은 투명전도체로 알려진 관심있는 물질군을 구성한다. 전자기이론에 의하면 광자는 높은 밀도의 전하운반자에 의해 강하게 흡수되기 때문에 높은 전기적 전도도와 광학적 투과도는 상호배타적인 성질을 보여준다. 광학적 투과도와 전기적 전도도를 분리하여 생각할 때 이들 각각의 특성이 양호한 물질은 다양하나 두 가지 특성들을 동시에 지닌 물질은 희귀하며 지금까지 연구개발된 투명전도체는 이 두 가지 성질이 잘 절충된 것으로 알려져 왔다. 실용적인 측면에서 Zn, Cd, In 및 Sn의 산화물과 불순물이 혼입된 산화물 등이 투명전도체로 주로 이용되어 왔다. 이들은 가시선 및 근적외선 영역에서의 높은 광투과도와 적외선 영역에서의 높은 반사도를 보여주며 비교적 높은 전기적전도도를 나타내는 반도체 산화물이다.

양질의 투명전도성 무기물질을 제조하는 유일한 방법은 3 eV 이상의 넓은 띠간격 산화물에 비화학양론성과 적절한 불순물을 조절하여 도입함으로써 전자축퇴를 형성시키는 것이다. 이러한 조건에 도달하기 위하여, 다양한 증착기술에 의하여 몇몇 금속의 산화물과 이들의 합

금이 박막의 형태로 제조되어 왔다[1-3]. 박막의 특성은 증착조건, 불순물의 혼입, 열처리과정 등에 강하게 의존한다. 이들 중에서 산화주석 박막은 전기적 및 광학적 성질, 기계적 강도, 화학적 안정성, 산화에 대한 저항, 접착력, 열안정성 등이 우수하여 태양전지의 전극, 기체 감지기, 마이크로전자공학의 혼성회로 등에 사용된다. 투명전도성 박막에 기초한 능동형 및 수동형 소자의 응용이 확대됨에 따라 이들 박막의 전기적 및 광학적 성질을 깊이 이해하고 이들의 특성을 개선할 필요성이 부단히 요구되어 왔다[4].

최근에 레이저 빛살을 사용하여 박막을 제조하려는 연구가 활발히 진행되고 있다. 일반적으로 레이저증착의 고유한 양상은 낮은 공정온도, 제한된 분해생성물, 공간적으로 선택적인 증착 등이다. 레이저에 의한 박막의 증착은 전구물질의 광분해와 연속적 반응과 응축, 기판표면의 국부적인 가열과 이에 따른 동일지점에서의 열분해, 및 기판에 인접한 타겟물질의 레이저 融除(ablation)를 통하여 일어난다. 근래에 이러한 레이저증착기술에 의하여 산화주석 박막이 제조되어 왔다. 예컨대, Godbole 등 [5]과 Lal 등 [6]은 각각 루비 레이저(λ=694 nm, 펄스폭 30 ns, 에너지밀도 20 J/cm^2)와 KrF excimer 레이저 (λ=248 nm, 펄스폭 20 ns, 에너지밀도 2.0 J/cm^2)로 SnO_2 타겟을 기판온도, 산소분압, 외부전기장 등 다양한 증착조건에서 증발시켜 산화주석 박막을 제조했다. 2×10^{-2} Ωcm의 최소비저항, 90%의 최대 투과도, ≥1.9의 굴절률 및 4.0 eV의 띠간격을 보여주는 균일한 산화주석 박막을 얻었다. 이들은 기판을 고온에서 가열하면서 막을 증착시켰으며 전구물질을 사용하지 않았다. Dai, Su 및 Chuu [7]는 Nd 유리 레이저 (λ=1064 nm, 펄스폭 300 μs, 에너지밀도 2 J/cm^2)로 SnO_2 타겟을 증발시켜 가열되지 않은 다결정 기판상에 주석산화막을 제조했다. 이들은 3×10^{-3} Ωcm의 최소 비저항, 75%의 최대 투과도(400 nm < λ < 7000 nm), 0.2 μm의 입자크기 및 (200)과 (111) 방향성을 보여주는 산화주석 박막을 얻었다. 특히 증착중 산소의 유입 없이 타겟의 조성과 동일한 산화주석 박막을 제조할 수 있었다. 대부분의 증착조건에서 레이저-타겟 상호작용은 융제를 일으켜 입자형성과 저질의 박막이 얻어진다. 그러나 이들은 타겟으로부터 융제를 피하고 원자빔의 형성을 촉진시키는 레이저 파라미터를 설정함으로써 단원자층의 제어도를 지닌 MBE(molecular beam epitaxy)에 필적할만한 양질의 박막을 얻을 수 있다고 주장하였다. 이 방법에서 에너지 밀도는 물론 펄스폭을 동시에 조절함으로써 온화한 조건에서 레이저 융제를 최소화하고 증발을 최대화하여 원자빔의 형성이 가능하였을 것이다. 본 연구에서는 산화주석 투명전도성 박막을 제조하기 위하여 Q-switched Nd-YAG 레이저를 이용하였다. 사용된 레이저의 펄스폭이 과도하게 좁아 원자빔이 형성되어 증발하는 대신 융제가 주로 일어날 것이다. 진공, O_2, 및 $Sn(CH_3)_4$ 분위기에서 고에너지밀도의 펄스레이저 빛살이 다결정 SnO_2 타겟을 융제하여 실온에서 기판상에 박막을 증착시킨 후 공기중에서 열처리하였다. 레이저의 특성이 레이저와 물질의 상호작용에 민감한 영향을 미치며, 레이저 융제가 일어나는 동안 발생된 마이크로플라즈마가 전구물질의 분해에 매우 흥미로운 역할을 하는 것으로 관찰되었다.

2. 실험방법

전구물질로서 순도가 99%인 $Sn(CH_3)_4$ (Aldrich Chemical)을 사용하였다. 이 유기금속화합물(녹는점 -55°C, 끓는점 75°C)은 공기중에서 화학적으로 안정하고 상온에서 휘발성(약 110 torr)이 높으며 열분해온도(약 400°C)가 비교적 낮고 부반응에 의한 생성물이 단순하며 부반응 생성물의 높은 휘발성으로 인해 쉽게 제거될 수 있다는 점에서 화학증착용 전구물질로서의 장점을 고루 지니고 있다. 순도가 99.9%인 산화주석 원반(ESPI)을 스퍼터링 타겟(두께 0.25", 직경 1")으로 사용하였다. 반응기체로 순도가 99.9%인 산소(동진무역종합가스)를 사용하였다. 증착될 현미경용 슬라이드(Corning, 7740 파이렉스) 기판은 Sanon 등 [8]의 초음파세척법을 따라 전처리되었다.

초고진공부품을 조합하여 제작된 펄스레이저증착 장치가 사용되었다[9]. 시료지지대를 사용하여 파이렉스 유리 기판이 레이저 빛살, $Sn(CH_3)_4$ 흐름, SnO_2 타겟면의 방향에 대하여 각각 45°의 각도로 유지되도록 위치시켰다. 터보분자펌프(Osaka Vacuum, Model TF160CA)로 반응기의 압력이 약 5×10^{-6} torr 이하가 되도록 배기하고, 질량유속조절기(Sierra Instrument, Model 840 Mark III)로 $Sn(CH_3)_4$과 산소의 흐름속도를 각각 조절한 후 Nd-YAG 레이저(Continuum, Model NY61-30)에서 방출되는 1064 nm의 빛살이 파이렉스 유리 기판의 중앙을 거쳐 산화주석 타겟의 가장자리 부근에 입사하도록 빛살의 방향을 조정하였다. 산화주석 타겟을 약 30 rpm의 속도로 회

전시켜 빛살이 타겟의 가장자리에 균일하게 도달하도록 했다. 레이저 빛살의 세기는 레이저 출력계(Molectron Detector, Model PowerMAX5100)에 의해 측정되어 원하는 강도로 조절되었다. 마이크로플라즈마의 영향을 이해하기 위하여 Q-switched Nd-YAG 레이저에너지를 5~80 mJ(펄스출력밀도 2×10^{6}~1×10^{8} W/cm^2)로 변화시켜 산화주석 박막의 광학적 투과도, 전기적 전도도, 증착속도, 박막의 결정구조 등에 미치는 영향을 살펴보았다. 육안으로 관찰하여 플라즈마가 발생되기에 필요한 레이저 에너지는 15~30 mJ로 추정되었고 이러한 점을 염두에 두어 대부분의 펄스레이저증착에서 50 mJ의 레이저에너지를 사용하였다. Table 1은 산화주석 박막을 제조하기 위한 Q-switched Nd-YAG 레이저의 특성을 보여준다.

다양한 증착분위기에서 산화주석 박막을 제조하고 이들의 광학적 투과도와 전기적 전도도를 향상시키기 위하여 증착이 완료된 후 반응기로부터 파이렉스 유리 기판을 꺼내어 고온로에서 열처리하였다. 고온로는 외경 1"의 튜브를 통해 공기에 노출된 상태로 유지되며 제조된 박막을 230, 420, 610°C에서 각각 2시간씩 산화시켰다.

제조된 산화주석 박막의 광학적 투과도를 측정하기 위하여 UV-VIS-NIR(Shimadzu, Model UV-3100) 분광기를 사용하였다. 공기중에서 바탕선을 보정한 후 시료부에 박막이 증착된 기판을 부착하여 190~3000 nm 범위에서 투과도를 측정하였다. 따라서 측정된 투과도 스펙트럼에서 기판자체에 의한 흡수나 반사는 보정되지 않았다. 사단자법으로 제조된 박막의 전기적 저항을 측정하였다. 기판상에 증착된 박막의 두께를 측정하기 위하여 촉침식 박막두께 측정장치인 Stylus(Kosaka Laboratory, Model ET-10)를 사용하였다. 박막의 두께를 구하기 위하여 증착전 기판 위에 다른 현미경용 슬라이드를 기판의 모퉁이에 포개어 놓고 증착이 완료된 후 증착된 부분과 증착되지 않는 부분의 높이의 차이를 측정하였다. X-선 회절기 (Philips, Model PW 1825/00)로 제조된 산화주석 박막의 결정구조와 분포를 측정하였다.

Table 1. Characteristics of Q-switched Nd-YAG laser for preparing tin oxide thin films.

Repetition rate	10 Hz
Energy	5~80 mJ at 1064 nm
Pulse power density	5×10^{6}~1×10^{8} W/cm^2
Pulse width	7~9 ns
Line width	1.0 cm^{-1}

3. 결과 및 고찰

3.1 산화주석 박막의 특성

SnO_2와 $Sn(CH_3)_4$을 타겟과 전구물질로 각각 사용하여 레이저에 의한 물리적·화학적 증착이 동시에 일어나게 하여 실온에서 파이렉스 유리 기판상에 산화주석 박막을 제조하였다. 증착된 박막은 Sn_3O_4상 고유의 거무스름한 갈색을 띠었다. 레이저 빛살이 지나간 지점을 중심으로 동심원의 무늬가 나타났다. 박막의 중심으로부터의 거리에 따라 박막의 두께가 불균일한 분포(0.1~0.5 μm)를 보여주었다. 이는 기판이 타겟에 근접하여 있기 때문이며, 이들 사이의 거리를 증가시킴에 따라 박막의 두께가 균일하게 되었다. 실온에서 투명전도성 산화주석 박막을 증착시킬 가능성을 타진하기 위하여 실온에서 펄스레이저증착을 시도하였다. 그러나 이와 같이 증착된 박막은 적기적 저항이 상당히 크므로 공기중에서 열처리하는 단계가 요구되었다. 기판의 온도는 박막층에서 여러 화학종의 확산속도에 영향을 주어 박막의 증착속도와 박막의 특성과 밀접한 관계에 있다. 양호한 전기적 및 광학적 성질을 지닌 박막을 얻기 위하여 적합한 열처리 온도와 시간을 찾아내고자 했다. 열처리를 시작한 후 수십 분 동안에 박막의 특성변화가 급격히 일어나므로 제조된 박막을 230, 420, 610°C에서 각각 2시간씩 열처리하였다.

투명전도성 산화주석 박막은 n-형 반도체로서 박막성장 및 열처리 동안 일어나는 산소의 결핍이 박막의 전기적 성질을 주로 지배하는 것으로 보고되었다[1-3]. 실온에서 증착된 박막과 230°C에서 열처리된 박막의 비저항은 증착조건에 관계없이 매우 높으며 420°C에서 열처리하면 0.1 Ωcm 범위로 감소하며 610°C에서 열처리하면 10^{-2}~10^{-3} Ωcm 범위로 더욱 감소했다. 특히 $Sn(CH_3)_4$의 존재하에서 증착된 박막은 비교적 낮은 열처리온도에서도 낮은 전기적 비저항을 보여주었다. 최적의 증착조건에서 펄스레이저증착에 의하여 제조된 박막의 최소 비저항과 최대 가시선투과도는 각각 ~10^{-3} Ωcm와 ~70%에 도달하였다. 이는 새로운 증착방법의 출발점으로 흥미로운 결과이며 복잡한 실험변수를 제어하여 막의 물성을 더욱 향상시킬 수 있을 것으로 기대된다.

가시선과 근적외선 영역에서의 투과도는 반사율과 흡광도 자료와 함께 투명전도성 박막을 응용할 때 반드시 고려하여야 할 특성이다. Fig. 1~3은 실온에서 증착된 산화주석 박막과 공기중 230, 420, 610°C에서 각각 2시

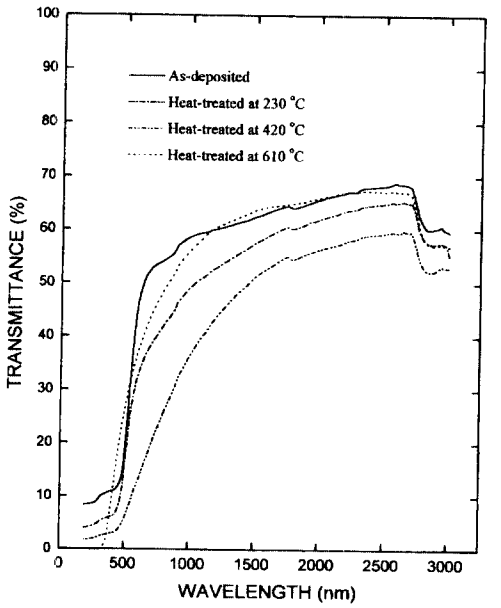

Fig. 1. Transmittance versus wavelength curves for tin oxide thin films as-deposited and heat-treated in the air for 2 h. The films were deposited by focusing laser beam onto SnO_2 target in vacuum.

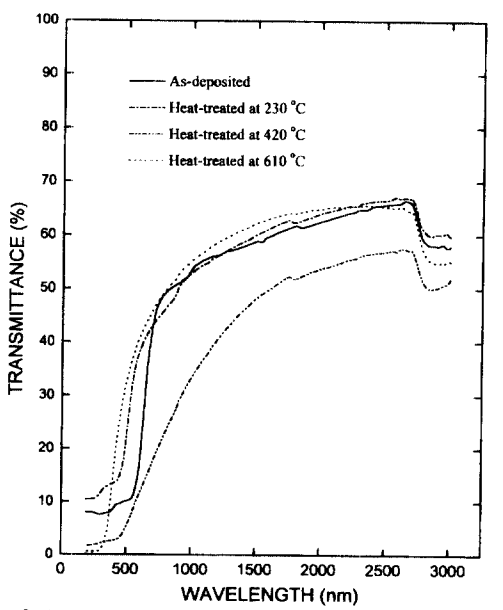

Fig. 2. Transmittance versus wavelength curves for tin oxide thin films as-deposited and heat-treated in the air for 2 h. The films were deposited by focusing laser beam onto SnO_2 target in 1×10^{-3} torr O_2.

간씩 열처리된 산화주석 박막에 대한 투과도 대 파장 곡선을 보여준다. 막은 2×10^{-6} torr의 진공(Fig. 1), $1.0\times$

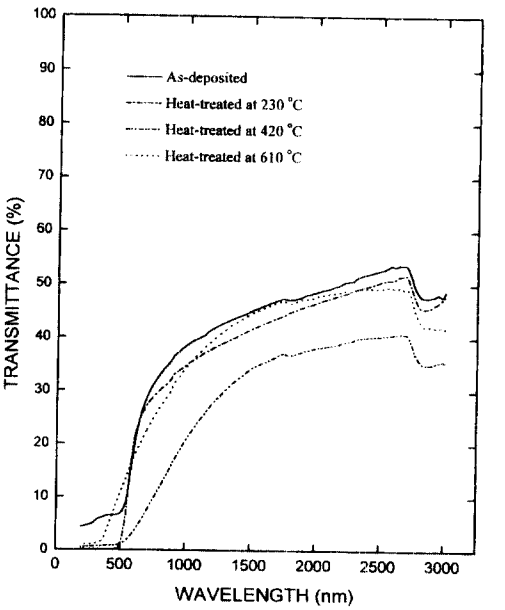

Fig. 3. Transmittance versus wavelength curves for tin oxide thin films as-deposited and heat-treated in the air for 2 h. The films were deposited by focusing laser beam onto SnO_2 target in 1×10^{-3} torr $Sn(CH_3)_4$.

10^{-3} torr O_2(Fig. 2), 및 1.0×10^{-3} torr $Sn(CH_3)_4$ (Fig. 3)의 증착분위기에서 SnO_2 타겟 위에 레이저 빛살을 집속시킴으로써 증착되었다. 파장이 증가함에 따라 투과도가 거의 일정하거나 완만하게 증가한다. 증착분위기에 관계 없이 실온에서 증착된 박막을 고온로에서 열처리하면 온도가 증가함에 따라 투과도가 전반적으로 감소하다가 고온에서 증가하는 경향을 보여준다. 한편 실온에서 증착된 박막과 230과 420°C에서 열처리된 박막은 자외선 흡수끝(absorption edge)이 약 500 nm에서 나타나는 반면 610°C에서 열처리된 박막은 약 350 nm로 이동한다. 이러한 현상은 n-형 반도체인 SnO_2에서 흔히 관찰되므로 610°C에서 열처리된 박막이 주로 결정성 SnO_2 상으로 존재함을 뒷받침한다. 실온에서 증착된 박막 혹은 동일한 온도에서 열처리된 박막들을 증착분위기의 측면에서 비교하면 진공과 산소에서 제조된 박막은 $Sn(CH_3)_4$에서 제조된 박막보다 투과도가 높다. 한편 이들의 전기적 전도도는 정성적으로 이와 정반대의 경향을 나타내었다. 이는 광학적 투과도와 전기적 전도도를 연관시켜 해석하는 전자기이론에 의하여 설명된다[10].

Fig. 4는 실온에서 증착된 산화주석 박막의 X-선회절(XRD) 스펙트럼을 보여준다. 막은 2×10^{-6} torr의 진공,

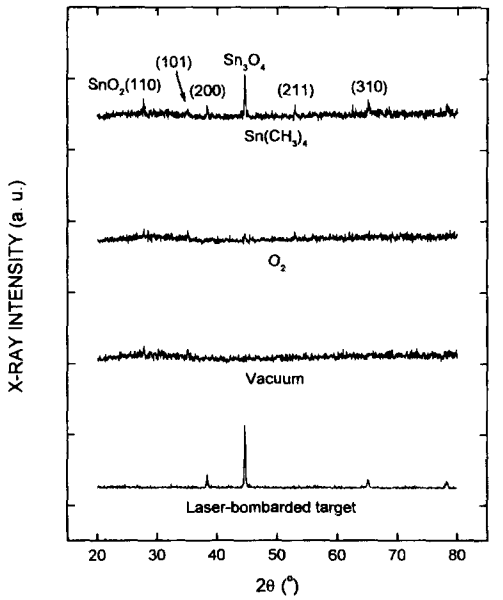

Fig. 4. XRD spectra of as-deposited tin oxide thin films. The films were deposited by focusing laser beam onto SnO_2 target in different conditions above.

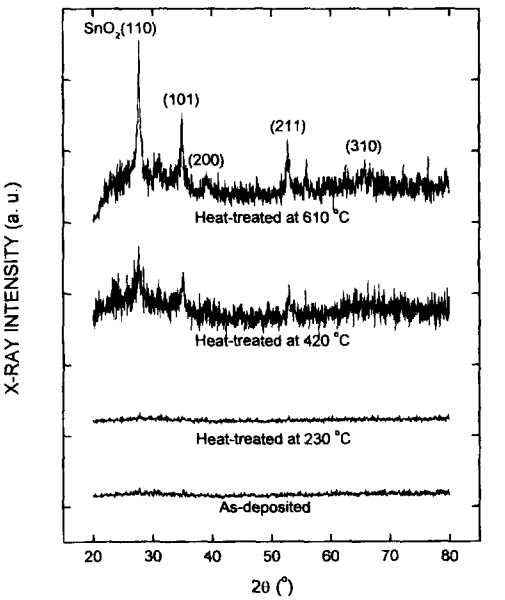

Fig. 5. XRD spectra of tin oxide thin films as-deposited and heat-treated in the air for 2 h. The films were deposited by focusing laser beam onto SnO_2 target in vacuum.

1.0×10^{-3} torr O_2, 및 1.0×10^{-3} torr $Sn(CH_3)_4$의 증착분위기에서 SnO_2 타겟 위에 레이저 빛살을 집속시킴으로써 증착되었다. 결정구조를 밝히기 위해 XRD 스펙트럼에 나타난 회절 패턴을 JCPDS의 분말회절파일모음과 비교하여 분석하였다[11]. Fig. 4에 SnO_2의 대표적인 결정면들과 Sn_3O_4 상을 표시하였다. 레이저 빛살에 충돌된 타겟의 표면층에서(200), (310) 등의 정사면체 금홍석(rutile) 구조의 SnO_2 상과 강한 Sn_3O_4 상이 관찰되었다. 레이저 펄스를 쪼이기 전에는 타겟이 백색이었으나 레이저 펄스를 쪼인 후에는 SnO_2 일부가 환원되어 Sn_3O_4 고유의 검은 갈색으로 변했으며 XRD 스펙트럼에서 강한 Sn_3O_4 회절신호가 나타났다. 실온에서 증착된 박막의 XRD 스펙트럼에서 회절봉우리 강도는 전반적으로 미약하며, 증착분위기에 따라 존재하는 상의 종류와 조성이 민감하게 변했다. 진공과 산소 분위기에서 증착된 박막의 XRD 스펙트럼은 회절봉우리 대신에 상당히 넓은 분포의 띠모양을 보여주었다. 관찰된 넓은 분포의 띠모양은 막의 결정화도가 상당히 낮거나 박막의 두께가 매우 얇거나 여러 가지 상들이 공존하는 경우에 흔히 관찰된다. SnO_2 타겟에서 증발된 화학종이 온도가 낮은 기판에 직접적으로 충돌하여 증착되므로 주로 비결정 상태로 존재할 가능성이 높다. 따라서 박막에 Sn, α-Sn, β-Sn, SnO, α-SnO, β-SnO, Sn_3O_4, Sn_2O_3, SnO_2 등의 상들이 공존할 수 있다. 주석산화물은 펄스레이저에 의해 가열될 때 기체상태로 분해되고 낮은 기판온도에서 주로 복잡한 다결정 아산화물(suboxide) 상태로 존재할 것이다. 일반적으로 금속의 산화물 타겟을 전자충돌이나 레이저로 가열하면 타겟으로부터 기판으로 화학종이 이동할 때 산소를 잃게 된다[7]. 보다 높은 기판온도와 산소분압에서 조차도 산소가 결핍된 산화물이 박막에 존재하였으며, 따라서 기판에 도달한 후에 산소를 잃을 가능성은 배제된다. 실온에서 증착된 박막들은 모든 증착분위기에서 상당히 큰 비저항값을 나타냈다. 일반적으로 여러 가지의 주석금속 및 주석의 아산화물 상이 동시에 존재하는 산화주석 박막의 전기적 전도도는 상당히 낮은 것으로 알려져 있다[12]. 이들을 종합하여 보면 실온에서 증착된 박막은 SnO_2 이외의 주석 아산화물들이 결정화도가 매우 낮은 상태로 공존하고 있다고 여겨진다.

$Sn(CH_3)_4$ 분위기에서 실온에서 증착된 박막의 XRD 스펙트럼은 결정성 주석산화물에 해당하는 회절봉우리를 나타내었다. (110), (101), (200), (211), (310) 등의 SnO_2 상들과 Sn_3O_4가 산화주석 박막의 주요한 상으로

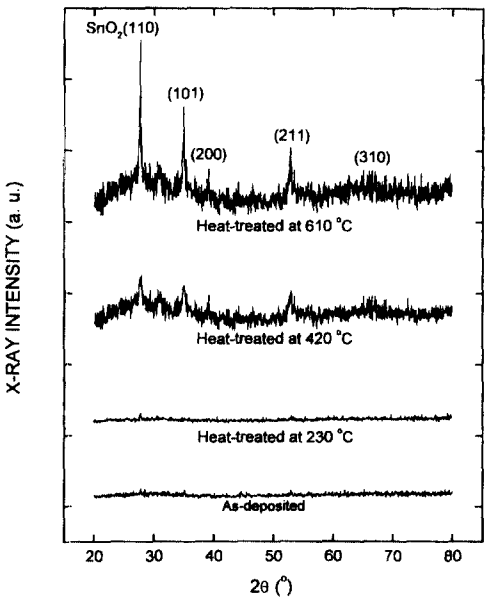

Fig. 6. XRD spectra of tin oxide thin films as-deposited and heat-treated in the air for 2 h. The films were deposited by focusing laser beam onto SnO_2 target in 1×10^{-3} torr O_2.

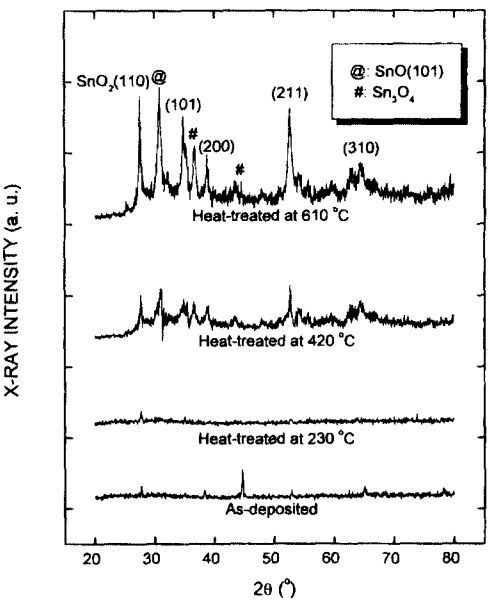

Fig. 7. XRD spectra of tin oxide thin films as-deposited and heat-treated in the ari for 2 h. The films were deposited by focusing laser beam onto SnO_2 target in 1×10^{-3} torr $Sn(CH_3)_4$.

존재함을 알 수 있다. SnO_2 타겟을 제거하고 1064 nm의 레이저 빛살을 $Sn(CH_3)_4$ 분위기에서 장시간 조사하여도 주석산화물의 화학증착은 전혀 관찰되지 않았다. 이는 1064 nm에서 $Sn(CH_3)_4$의 흡수단면적이 극히 작으므로 레이저 빛살에 의하여 광분해반응이 일어나지 않기 때문이다. 따라서 레이저에 의한 융제과정 동안 발생된 마이크로플라즈마는 전구물질의 분해에 중요한 역할을 했음을 시사한다. 이러한 결과로서 1×10^{-3} torr $Sn(CH_3)_4$ 분위기에서 증착된 박막은 다른 조건에서 증착된 막보다 결정화도가 높았으며 비교적 낮은 열처리온도에서도 전기적 비저항이 상당히 낮았다.

Fig. 5~7은 실온에서 증착된 산화주석 박막과 공기중 230, 420, 610°C에서 각각 2시간씩 열처리된 산화주석 박막의 XRD 스펙트럼을 보여준다. 막은 2×10^{-6} torr의 진공(Fig. 5), 1.0×10^{-3} torr O_2(Fig. 6), 및 1.0×10^{-3} torr $Sn(CH_3)_4$ (Fig. 7)의 증착분위기에서 SnO_2 타겟 위에 레이저 빛살을 집속시킴으로써 증착되었다. 실온에서 증착된 산화주석 박막과 공기중 230°C에서 2시간 열처리된 산화주석 박막은 $Sn(CH_3)_4$ 분위기에서 증착된 경우를 제외하고는 회절봉우리 대신에 상당히 넓은 분포의 띠모양을 보여주었다. 420와 610°C에서 각각 2시간씩 열처리된 산화주석 박막에서는 회절봉우리의 넓이가 좁아지고 XRD 스펙트럼에서 회절강도가 증가되었다. 이는 막의 결정화도가 상당히 진행되어 아산화물들이 산화되어 SnO_2 상으로 변화되었음을 의미한다. $Sn(CH_3)_4$ 분위기에서 증착된 박막은 낮은 열처리온도에서도 SnO_2의 결정면들이 보다 다양하게 형성되었고 회절봉우리의 신호/잡음 비가 높았다. 한편 610°C에서 2시간 열처리된 산화주석 박막에서는 SnO(101)와 Sn_3O_4 상도 관찰되었다. XRD 스펙트럼에서 관찰된 SnO_2 회절봉우리의 강도가 증가함에 따라 박막의 전기적 비저항은 감소하는 경향을 보였다.

3.2 펄스레이저증착에 미치는 레이저 파라미터의 영향

Q-switched Nd-YAG 레이저에서 발생된 1064 nm의 에너지 광자가 타겟 SnO_2 및 전구물질 $Sn(CH_3)_4$과 상호작용할 때 어떠한 물리화학적 변화가 수반되는가를 우선적으로 고려하여야 할 것이다. 광분해 (photolysis)는 기체상태 분자가 양자를 흡수함으로써 직접 일어나는데, $Sn(CH_3)_4$의 광흡수단면적은 약 250 nm 이하에서 커지므로 1064 nm의 레이저 빛살에 의해 전구물질이 분해될 가능성은 희박하다. 한편 본 실험에 사용된 Q-

switched Nd-YAG 레이저는 펄스의 지속시간이 약 8 ns로 매우 짧아 전구물질을 열분해시키기 충분한 정류상태의 온도로 기판을 가열하는 것이 불가능할 것이다. 펄스출력밀도를 증가시키면 기판의 표면온도가 순간적으로 상승되더라도 레이저 빛살이 도달한 지점에서 기판 자체가 손상되거나, 만일 박막이 한 펄스에 의하여 증착되었을 지라도 증착된 박막이 다음 펄스에 의하여 제거될 것이다. 이는 레이저 파라미터가 증착과정에 얼마나 민감한 영향을 미치는가를 예시한다. Esrom과 Wahl[13]은 표면에서 열전달 메카니즘을 특성화하는 무차원의 파라미터를 정의하여 LCVD(laser chemical vapor deposition)를 위한 모형을 제안하였다. 이 모형의 목적은 LCVD 동안에 일어나는 여러 과정 사이의 상승작용을 이해함으로써 증착속도를 극대화하도록 기술을 평가하는 것이다. 위에서 언급한 전구물질, 기판, 레이저 파라미터의 변화에 따른 투명전도성 박막의 특성을 Esrom과 Wahl의 모형에 의하여 개략적으로 분석하였다. 수 ns 펄스폭의 Q-switched Nd-YAG 레이저 빛살을 사용하여 순수한 열적과정에 의하여 $Sn(CH_3)_4$ 등의 전구물질로부터 파이렉스 유리 기판상에 산화주석 박막을 증착시키는 것이 불가능한 것으로 평가되었으며 이는 실험을 통하여 확인되었다. 따라서 열분해에 의한 증착을 일으키기 위하여 수 μs의 펄스폭을 가진 레이저 빛살이 사용되어야 하며 연속레이저를 사용하는 것이 바람직할 것이다.

레이저 파라미터가 박막의 증착과정과 박막의 특성에 미치는 영향은 지대한 것으로 관찰되었다. 레이저증착과정을 최적화하기 위하여 레이저와 물질의 상호작용에 대한 이해는 매우 긴요함에도 불구하고 아직 초보적인 단계에 머무르고 있다. 일반적으로 레이저의 에너지밀도가 이들 상호작용에 가장 중요한 파라미터이며 네 영역으로 구분하여 설명된다. 즉 10^4 W/cm^2 이하의 펄스출력밀도에서는 단순한 레이저 가열이 일어난다. $10^4 \sim 10^6$ W/cm^{2}에서는 증기압이 낮은 성분의 선별적인 끓음과 동시에 표면의 융해가 진행된다. $10^6 \sim 10^8$ W/cm^{2}에서는 시료의 레이저 증발이 일어난다. 10^9 W/cm^2 이상에서는 시료 성분의 100% 이온화로 거의 균일한 원자화가 진행된다. 사용된 레이저의 에너지밀도는 $5\times10^6 \sim 1\times10^8$ W/cm^2 범위이므로 시료의 레이저 증발 혹은 융제가 주로 일어났을 것이다. 한편 이러한 조건에서 SnO_2 타겟 근처에서 마이크로플라즈마가 발생하여 붉고 푸르스름한 플라즈마 기체가 반응기의 유리창을 통하여 관찰되었다. 약 2×10^{-6} torr의 압력에서 펄스레이저에 의하여 마이크로플라즈마가 주기적으로 생성될 때 이온게이지의 압력이 5~10배 정도 증가했다.

Table 1과 유사한 레이저 파라미터에서의 펄스레이저 증착은 기판에 인접한 타겟의 레이저 융제 동안 발생한 플라즈마에 자체에 의하여 주로 일어날 것이다. $Sn(CH_3)_4$ 분위기에서 산화주석 박막의 전기적 광학적 특성은 물론 주석산화물의 결정화도가 진공 및 산소 분위기에서의 결과와 판이하다. 이는 플라즈마 자체에 의한 증착 이외에 제 2의 반응경로가 존재함을 암시한다. 한편 레이저 광자의 흡수에 의한 $Sn(CH_3)_4$의 직접적인 광분해 반응은 배제된다. 따라서 이러한 실험적 결과는 $Sn(CH_3)_4$이 레이저 융제가 일어나는 동안 발생한 마이크로플라즈마에 의해 활성화되어 해리되었을 가능성을 지지한다. 순간적 에너지밀도가 큰 펄스레이저 빛살이 타겟을 충돌하면 발생된 증기상이 역브렘스탈룽(inverse Bremmstrahlung)에 의하여 레이저 에너지를 흡수한 결과로써 증발부위 근처의 증기에서 고밀도고온의 플라즈마가 생성된다고 보고되었다[14]. 레이저와 SnO_2 타겟의 상호작용에 의하여 레이저에 의한 융제과정 동안 고에너지의 마이크로플라즈마의 발생이 수반되었으며, 이는 종래의 플라즈마화학증착에서와 유사하게 전구물질의 분해에 중요한 역할을 하였을 것이다.

4. 결 론

투명전도성 산화주석 박막을 제조하기 위하여 펄스레이저증착이 시도되었다. 진공, O_2, 및 $Sn(CH_3)_4$의 증착분위기에서 가열되지 않은 파이렉스 유리 기판상에 다결정 SnO_2 타겟을 레이저로 융제로 증착된 박막을 공기중에서 열처리하여 산화주석 박막을 제조하였다. $Sn(CH_3)_4$의 존재하에서 SnO_2 상이 실온에서조차 성장되었으며, 박막의 전기적 및 광학적 특성과 결정구조가 다른 증착분위기에서 증착된 박막과 비교하여 상당한 차이점을 보였다. 이는 레이저 융제 동안 발생된 마이크로플라즈마가 전구물질분자의 해리를 활성화시킴을 암시한다.

본 연구는 다양한 성질의 투명전도성 산화주석 박막을 제조하는 유망한 증착기술로서 펄스레이저증착의 가능성을 제시한다. 특히 투명전도체에 기초한 능동형 및 수동형 소자의 輕薄短小化 경향이 두드러짐에 따라 레이저와 물질의 상호작용과 관련된 표면화학을 이해하고, 펄스레이저증착 과정에 대한 상세한 메카니즘을 규

명하며, 나아가 투명전도성 박막의 광학적 전기적 성질을 개선하기 위한 새로운 제조기술을 확립하는 후속연구가 기대된다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단 목적기초연구 핵심전문연구(과제번호: KOSEF 941-0300-033-1) 지원에 의하여 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Z. M. Jarzebski, *Phys. Stat. Sol.* **A71**, 13 (1982).
2. K. L. Chopra, S. Major and D. K. Pandya, *Thin Solid Films*, **102**, 1 (1983).
3. H. Prakash, *Prog. Cryst. Growth Charact.* **6**, 371 (1983).
4. P. Chatterjee, *J. Appl. Phys.* **79**, 7339 (1996).
5. V. P. Godbole, R. D. Vispute, S. M. Chaudhari, S. M. Kanetkar and S. B. Ogale, *J. Mater. Res.* **5**, 372 (1990).
6. R. Lal, R. Grover, R. D. Vispute, R. Viswanathan, V. P. Godbole and S. B. Ogale, *Thin Solid Films*, **206**, 88 (1991).
7. C. M. Dai, C. S. Su and D. S. Chuu, *J. Appl. Phys. Lett.* **57**, 1879 (1990).
8. G. Sanon, R. Rup and A. Mansingh, *Thin Solid Films*, **190**, 287 (1990).
9. 윤천호, 한국과학재단연구보고서(941-0300-033-1), 1995.
10. M. Ohring, *The Materials Science of Thin Films* (Academic Press, San Diego, California, 1991).
11. *Powder Diffraction File*, ed. W. F. McClune (JCPDS International Center for Diffraction Data, Pennsylvania, 1980).
12. H. Enoki, K. Yamamori and J. Echigoya, *J. Mater. Sci. Lett.* **10**, 970 (1991).
13. H. Esrom and G. Wahl, "Modeling of Laser CVD", Proceedings of 6th European Conference on Chemical Vapor Deposition (Jerusalem, Israel, 1987) p. 367.
14. H. Sankur, *Thin Solid Film*, **218**, 161 (1992).