

엑시머 레이저를 이용한 산화 바나듐 박막의 상변화 유도에 관한 연구

김상곤* · 김도훈* · 이제훈** · 신동식** · 문성욱*** · 강호관***

*연세대학교 금속시스템공학과

**한국기계연구원

**한국과학기술연구원

A study on the phase transformation inducement of vanadium oxide thin film by excimer laser

S.-G. Kim*, T.-H. Kim*, J.-H. Lee**, D.-S. Shin**, S. Moon** and H.-K. Kang***

*Dept. of Metallurgical System Engineering, Yonsei University

**KIMM

***KIST

1. 서 론

적외선 감지 소자층 재료로서의 산화 바나듐 박막은 상온에서의 작동 용이성 및 CMOS 공정과의 호환성 때문에 현재 마이크로 볼로미터에 소자 재료로서 쓰이고 있다. 그러나 복잡한 산화물계의 형성으로 원하는 박막을 증착하기가 어렵다는 단점을 가지고 있다. 이러한 문제점들을 해결하기 위해 박막의 어닐링을 통한 상변화 가능성을 생각해 볼 수 있다. 박막 제조시, 실리콘 웨이퍼 기판을 직접 가열하여 반응 온도를 올려 주는 열처리 방법, 관상로를 이용한 산소 열처리, RTA(Rapid Thermal Annealing), ELA(Excimer Laser Annealing) 등이 그러한 예이며, 이 중에서 엑시머 레이저를 이용한 어닐링 방법은 현 디스플레이 산업에서 각광 받고 있는 분야이며, 한 예로, TFT-LCD(초박형 액정소자)공정 중 다결정 실리콘을 형성시키기 위한 어닐링 공정으로 실제 산업에서 쓰이고 있다. 이

러한 가능성을 바탕으로 엑시머 레이저의 장점인 저온 공정화 및 고정밀 열처리 등을 응용하여, 본 연구에 적용해 보았다. 본 연구에서는 비교적 안정적인 상의 제조가 가능한 산화 바나듐(V_2O_5)층을 스퍼터링법에 의해 증착을 한 뒤, 다른 열처리 방법과는 달리 실리콘 웨이퍼 상에 증착된 그 상태로 엑시머 레이저 어닐링을 실시할 수 있게 하여, 상당한 공정수의 감소를 가져올 수 있도록 하였다¹⁻³⁾.

2. 실험 방법

P형 Si(100) wafer 위에 PECVD를 이용하여 질화막($SiNx$)을 증착한다. 질화막의 용도는 절연층으로서의 역할 뿐만 아니라 적외선 센서 소자의 열적 고립구조를 만들기 위해 증착한다. 증착에 사용된 가스의 종류는 SiH_4 , NH_3 , He이며, MFC(Mass Flow Controller)를 이용해 각각 200, 2.5, 700sccm(square cubic centimeter

per minute)씩 주입했다. 플라즈마의 파워는 50W이며, 분당 100Å의 속도로 30분간 3000 Å의 질화규소막을 증착하였다.

질화규소막을 증착한 상태에서 RF 반응성 스퍼터링법을 이용하여 산화 바나듐(V₂O₅) 박막을 증착한다. Ar과 O₂의 비율을 1:1로 유지하며 6mtorr 압력하에서 350W의 RF를 이용하여, 분당 50Å의 속도로 12분간 600Å의 박막을 증착하였다. 엑시머 레이저 어닐링을 위해, 제작된 시편을 1×1(cm²) 형태로 자른다. 레이저 조절 변수인 출력, 투과도, 주파수, 주사 속도를 고려하여 적당한 어닐링 조건을 찾아 엑시머 레이저 어닐링을 실시하였다. 실험에 사용된 엑시머 레이저는 기체 매질인 KrF를 사용한 248nm 파장대의 레이저이며, 어닐링 이후에는 박막 특성 분석을 위하여, TCR, XRD, XPS, SEM, AES, AFM 등의 분석을 실시하였다. Fig. 1에서는 엑시머 레이저 어닐링을 위해 제

작된 시편의 모습을 나타내고 있으며, Fig. 2에서는 어닐링 모식도를 나타내고 있다.

3. 실험 결과 및 토의

주사 속도 및 주파수 등을 고려하여 단위 면적당 주입된 레이저의 에너지량을 Table 1.에서 계산해 보았다. 이 계산을 바탕으로 에너지량과 전기적 특성인 TCR(Temperature Coefficient of Resistance) 간의 상관 관계를 Fig. 3에서 그래프화 해보았다. TCR이란, 온도에 따라 변화하는 저항값을 측정한 것으로서, 상온 저항을

Table. 1 The condition of ELA

	P(ml)	T(%)	F(hz)	Scanning (mm/s)	TCR (-%)	총에너지량 (W/cm ²)
S1	10	60	10	1.0	1.1	0.83
S2			30		2	7.11
S3			50		2.8	19.55
S4			70		2.2	38.14
S5			90		1.5	62.9
S6			10	1.5	1	0.38
S7			30		1.7	3.2
S8			50		2.3	8.75
S9			70		2.7	17.05
S10			90		2.9	28.08
S11			2.0	10	1.4	0.22
S12				30	1.6	1.82
S13				50	1.8	4.96
S14				70	2	9.64
S15				90	2.5	15.86

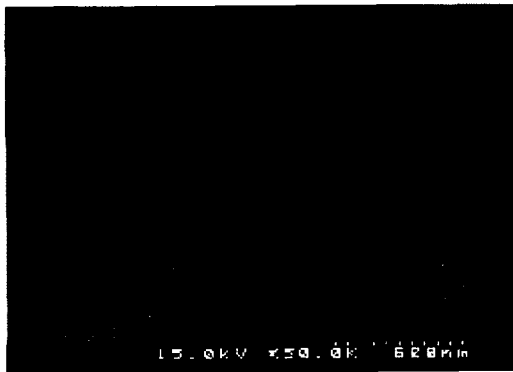


Fig. 1 A cross-section of thin film before ELA

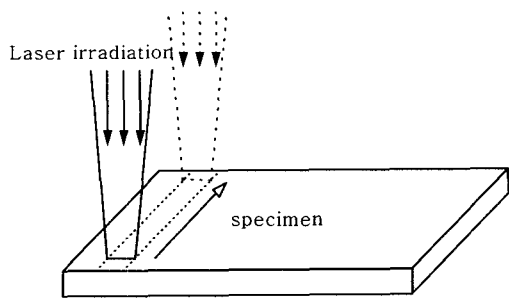


Fig. 2 Schematic diagram of ELA

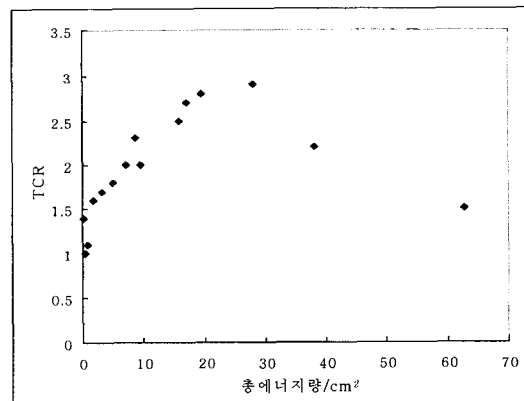


Fig. 3 The relation of total energy/cm² and TCR

18℃로 잡고, 43℃까지의 구간을 5℃로 나누어 측정하였다. Fig. 3으로 보아 30W/cm² 근처에서 가장 좋은 전기적 특성을 보이는 것을 알 수 있었다. 이는 약 30W/cm² 값이 임계값 임을 보여주는 것으로서, 변수들의 조합을 통해서 30W/cm²을 얻을 수 있다면 가장 좋은 전기적 특성을 얻을 수 있을 것으로 사료된다. 이는 주사 조건이 다르더라도 비슷한 TCR값을 보이는 시편의 에너지량 역시 비슷함을 보여주고 있기 때문이다. 분석의 변별력을 위해 가장 좋은 전기적 특성을 보이는 시편을 골라, 레이저 어닐링 전후의 특성 분석을 실시해 보았다.

Fig. 4는 엑시머 레이저 어닐링 전후의 SEM (Scanning Electron Microscopy) 및 AFM (Atomic Force Microscopy) 분석의 모습이다⁴⁾. 그림에서처럼 어닐링 후 훨씬 표면이 부드러워진 것을 알 수 있다. 이는 전체적인 전기적 특성 측정에 유리하게 작용할 것이다. Fig. 5는 엑시머 레이저 어닐링 전후의 XRD(X-Ray Diffraction) 분석 모습이다. 어닐링 후 V₂O₃, VO₂ 등의 상이 새로 생성되었음을 알 수 있다. 생성된 V₂O₃ 상은 상온 저항을 낮추는데 많은 기여를 했으며, VO₂ 상의 생성은 TCR 값을 높이는데 기여를 했을 것으로 사료된다. Fig. 6은 XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy) 분석을 실시한

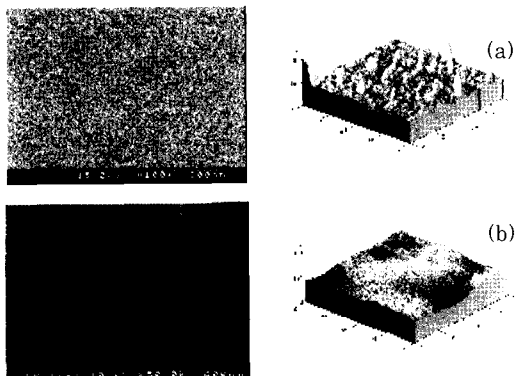


Fig. 4 SEM and AFM images ((a) : before ELA, (b) : after ELA)

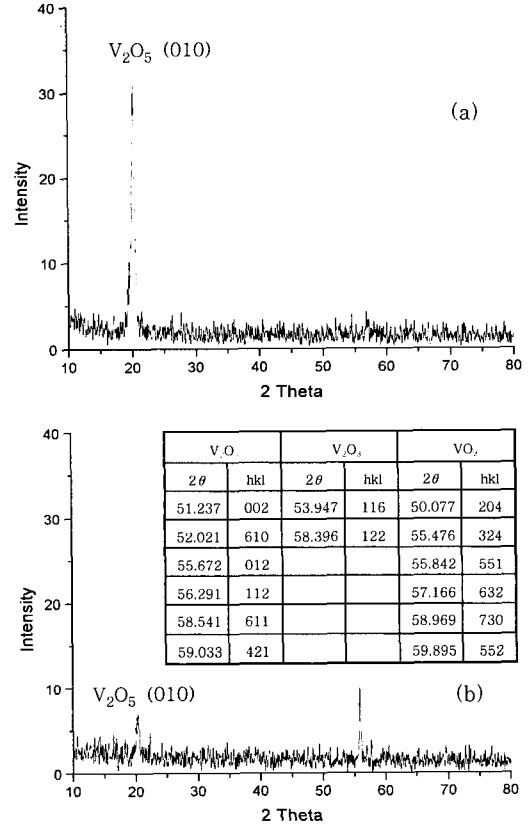


Fig. 5 The results of XRD ((a) : before ELA, (b) : after ELA)

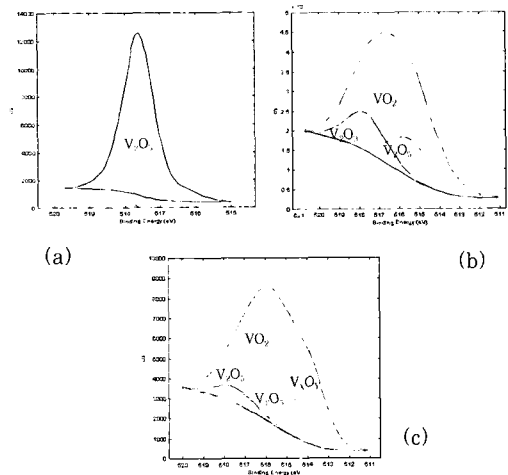
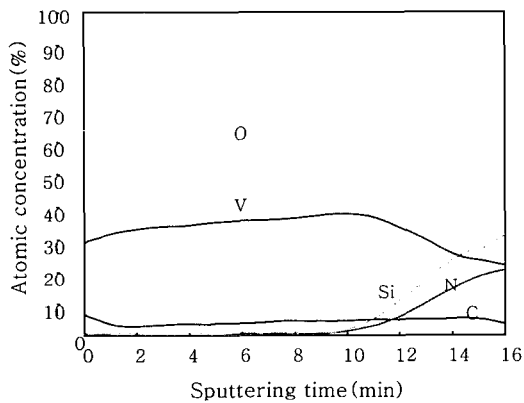
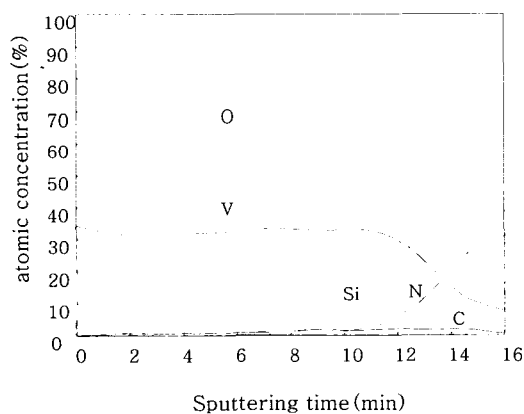


Fig. 6 The results of XPS ((a) : before ELA, (b) : after ELA, (c) : after ELA (depth :300Å))

결과이다. XRD 분석에서도 관찰되었던 V_2O_3 , VO_2 등의 상을 재차 관찰할 수 있었으며, 특히 어닐링 후 박막의 깊이 방향으로 300Å 지점에서의 XPS 분석에서도 유사한 성질을 관찰할 수 있었다⁵⁾. Fig. 7은 AES(Auger Electron Spectroscopy) 분석을 실시한 그래프이다. 분당 81Å 정도의 Ar^+ 스퍼터링 시간을 가지고 분석을 했으며, 엑시머 레이저 어닐링 이후의 박막이 깊이 방향으로의 안정된 모습을 보여주고 있다. 즉, 깊이 방향으로의 성분 양에 큰 변화가 없으므로 안정적인 박막 상태를 유지하고 있음을 알 수 있다^{6,7)}.



(a)



(b)

Fig. 7 The results of AES ((a) : before ELA, (b) : after ELA)

4. 결 론

단위 면적당 30W 근처의 값에서 가장 좋은 전기적 특성 (상온 저항 : 8kΩ, TCR : 2.9%) 을 보였으며, 이는 기존의 2.5% 이하 TCR 값 과 상온 저항 수십 kΩ 대의 재료에 비해 상당히 향상된 것으로 사료된다. 이런 향상의 원인은 레이저 어닐링 후, V_2O_3 , VO_2 등의 혼합상 생성으로 인해 전기적 특성이 높아진 것으로 여겨진다.

표면 관찰 결과, 레이저 어닐링 전의 모습은 스퍼터링으로 인한 박막 증착 때문에 매우 거친 표면이었으나, 어닐링 후에는 보다 부드러운 표면의 모습을 보이고 있다. 이러한 표면의 거칠기 변화는 박막 전체의 저항 측정에 많은 영향을 끼쳤을 것으로 여겨진다.

AES 분석 및 XPS 분석을 통하여 깊이에 따른 조성의 변화를 관찰한 결과, 비교적 안정적인 깊이 방향의 상변화를 얻을 수 있었으며, 표면만의 상변화가 아닌 처음에 증착된 박막 전체에 걸쳐 어닐링의 영향이 있었음을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

1. E.L. Dereniak "infrared detectors and systems", John Wiley & Sons, Inc.(1994)
2. Paul W. Kruse, David D. Skatrud "Uncooled Infrared Imaging Arrays and Systems" Semiconductors and semimetals, Vol. 47, Academic press, (1997)
3. M. A. Gallo, D. S. Willits, R. A. Lubke, E. C. Thiede "Low cost uncooled IR sensor for battlefield surveillance", SPIE Vol. 2020 infrared Technology, pp.351-362, (1993)
4. Y. F. Chong, et al, "Study for the morphological modifications induced by laser annealing of preamorphized silicon", Surface Review and letters, Vol. 8, No. 5, pp.441-445, (2001)
5. M. Ghanashyam Krishna, et. al. "X-ray photoelectron spectroscopy and spectral

- transmittance study of stoichiometry in sputtered vanadium oxide films", Thin solid films, Vol. 312, pp.116-122 (1998)
6. Jingzhong Cui, et. al, "Structure characterization of vanadium oxide thin films prepared by magnetron sputtering methods", Applied surface science, Vol. 133, pp. 225-229 (1998)
 7. E. Cazzanelli, et al, "Raman and XPS characterization of vanadium oxide thin films deposited by reactive RF sputtering", Solar energy materials and solar cell, Vol. 56, pp.249-258, (1999)