

# 海外科學技術

トヨ

## 編 輯 部

### 技术创新

- ◇開放사이클形 海洋溫度差發電의 提案
- ◇熱層을 形成하는 太陽熱受熱液
- ◇水電池에 의한 에너지의 貯藏
- ◇세라믹鋼
- ◇2,000°F까지 使用할 수 있는 耐熱合金
- ◇低溫化學蒸着法에 의한 集積回路用글라스의 安定化膜
- ◇英國郵便公社에 의한 高速警報서비스

### 開放사이클形 海洋溫度差發電의 提案

從來부터 開發되어 온 海洋溫度差發電의 大部分은 密閉사이클시스템으로서 作動流體와 암모니아가 多數包含되어 있었다.

그러나 1979年 OTEC(海洋溫度差發電) 會議와 第14回 IECEC(에너지 變換에 관한 連合學會)에서 發表된開放사이클은 상당한 技術的改良이 加하여졌다.

즉開放사이클은 從來 密閉사이클인 경우와 같이 作動流體가 시스템내를 循環하는 것이 아니고 凝縮機에서 液體가 된 作動流體는 시스템으로부터 海中으로 放出되는 것이다.

Carnegie-Mellon 大學의 氣泡式 OTEC시스템에서는 960ft의 실린더中에 氣泡가 上昇해서 20°C의 溫度差를 實現하는 것으로서 發電機의 驅動은 凝縮水로부터 水壓頭어빈을 動作시켜서 行한다.

본 氣泡式 OTEC시스템變形은 Los Angeles의 California大學에서 提案한 것으로서 mist-lift라고 稱한다. 이것은 高さ 200m의 同心形파이프를 利用함과 同時に 파이프中 垂直通路로부터 霧를 上昇시킨 것으로서 特徵은 시스템에 있어서 相分離를 行할 수 없는 것이다. 그러나 問題點은 信賴性 있는 低費用의 霧發生用 노즐의 開發에 있다.

第3의 OTEC시스템은 Westinghouse社에 의하여 提案된 것으로서 溫暖한 海水의 表面層을 利用하는 低溫 플래쉬方法이다.

同社의 開發擔當者는 氣泡式 mist-lift式 등 소위 開發사이클의 OTEC시스템과 比較하면 가장 實用에 가깝다고 한다. 그러나 이것은 密閉사이클로서 必要한 高費用의 大型 热交換器가 不必要하며 热供給은 플래쉬蒸發器로서 行한다.

또한 現在까지 開放사이클의 OTEC시스템에 難點으로 存在하고 있는 低壓 大型터빈에 대해서는 輕量의 유리 纖維를 使用함으로서 터빈 直徑 100ft, 블레이드길이 40ft, 回轉數 200rpm 및 效率 80%라고 하는高性能터빈을 完成했으나 未凝縮ガス의 排氣판이 問題로 남아있다.

OTEC에 適合한 Hawaii의 코스트試算에서 30년의壽命을 갖는 OTEC시스템과 火力發電의 코스트를比較한結果前者는 3.53cent/kwh이고 後者は 5.33cent/kwh이었다. (chem Eng news 57.33.1980)

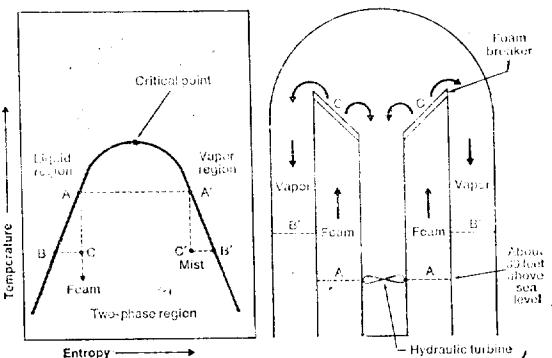


그림 1. OTEC設計에 의한 氣泡式發電

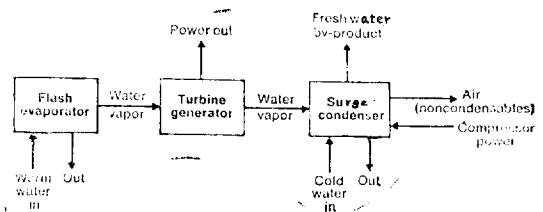


그림 2. Westinghouse프로세스에 의한 低溫플래쉬

## ■ 热層을 形成하는 太陽熱受熱液

美國 Loveland Industries社의 Peterson氏가 發明한 太陽熱受熱液은 水中에 코로이드狀크기의 카아본불랙微粒子와 치킨드-롭을 懸濁시킨 것으로서 Black Solar Liquid라는 이름으로 特許出願中에 있으며 本液體는 透明한 太陽熱受熱器를 使用하고 있다.

普通 黑色吸收背板은 太陽에너지 를捕捉하는데 使用되며 背板에 附着된 管內를 흐르는 液體를 加熱한다.

그러나 背板이 昇溫함에 따라서 受熱效率은 低下되나 만약 受熱器에 들어간 液體가 더워지면 주 蓄熱 맹크內의 液體가 热層化하지 않는 경우와 같이 시스템全體의 效率은再次 低下된다.

發明된 黑色液體는 有効適切하게 吸收背板을 內藏하고 있으며 透明受熱器에 使用되는데 普通 平板形 受熱器보다 受熱能力이 크다.

또한 水베이스形 친킨드로밍液은 펌프를 利用하면 容易하게 흐르나 靜止하고 있을 때는 热的으로 固體와 같이 亂舞한다.

그리고 靜止時 热傳達의 支配的 樣式은 對流보다는 오히려 傳導로이며 水베이스形 친킨드로밍液으로 充滿된 蓄熱 맹크內에서 對流의 흐름이 存在하지 않으므로 热層이 發生된다.

맹크內 成層液의 高溫層으로부터 펌프로서 高溫水를 取하고 热交換器를 通해서 住宅暖房等에 친킨드로밍液이 使用되는데 이 것은 맹크內의 低溫層에 돌려보낸 後再次 受熱器에 들어간다.

本液體는 普通 平板形 受熱器에 使用될 경우 카본불랙을 除去하여 热層化를 發生치 않는 半透明한 친킨드로밍液이 된다.

Black Solar Liquid는 凝固點이  $-50^{\circ}\text{F}$ 로서 热容量이 거의 물과 同等하며 入射太陽스펙트럼의 100%을吸收한다. 또한 热勾配의 程度는 2, 3in로서  $60^{\circ}\text{F}$ 의 温度差를 얻을 수 있다. (Design News 35, 18, 79)

## ■ 水電池에 의한 에너지의 貯藏

파크時以外의 低廉한 電力を 水의 電解에 依해서 水

素와 酸素의 製造에 使用할 수 있으며 파크時에는 逆過程으로 發電을 行한다.

Battelle Memorial Institute의 Columbus研究所에서는 經濟的, 技術的으로 可能性이 있으며 發電所에 適合한 電池의 特性設計를 行하였다. 즉 水電池는 直流에너지와 化學的 에너지의 可逆變換을 行하는 電池集合體, 壓縮器와 配管 및 電壓調整器로 構成되어 있다.

코스트의 解釋은 파크電力과 中間期電力의 需要에 대하여 從來의 燃料電池에匹敵하다는 것을 表示하였으며 化石燃料의 價格上昇은 이 系를 再次 有利하게 하였다.

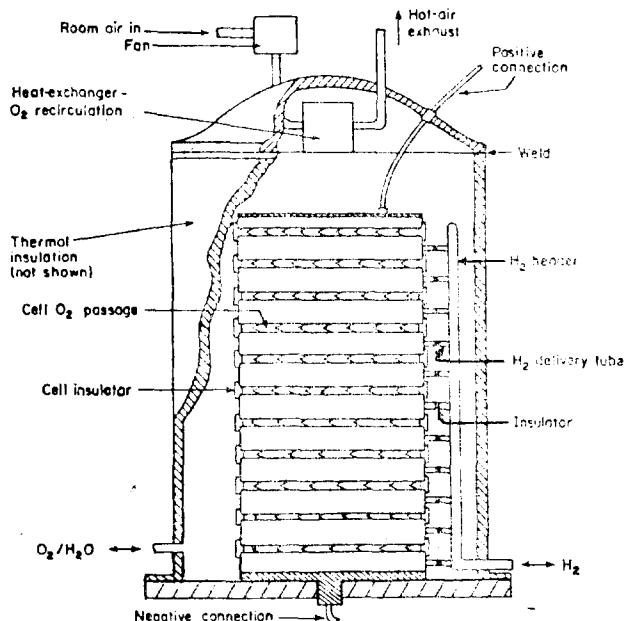


그림 3. 水電池의 動作圖

水電池의 壽命은 最低 5年으로 期待되나 高信賴性을 나타내며 본 技術은 특히 原子力發電所에 應用할 수 있다고 생각된다. (Electrical Review 205, 10, 1980)

## ■ 세라믹鋼

2酸化자르코늄(지르코니아)에는 3種類의 結晶變態 즉 單斜晶系, 正方晶系 및 立方晶系가 存在하여 이 中에서 單斜晶系와 正方晶系間의 轉移가 큰 體積變化를 同伴하기 때문에 지르코니아를 純粹한 狀態에서 耐火構造材料로서 利用하는 것은 不可能하다.

이와 같은 崩壞를 隨伴하는 相變化는 立方晶系에 完

表 1. 石灰으로서 지르코니아를 부분의으로 安定化시킨 相의 内容과 強度에 미치는 表面狀態의 影響

	Transverse rupture stress ( $\pm$ s.d.) (MPa)	FWHM (111 cubic peak) ( $\theta$ )	% monoclinic at surface ([111] peaks)	% tetragonal at surface ([400] peaks)
As-fired	Not determined	0.22°	0	53
Diamond ground	600±11	0.46°	17	36
Ground and polished	490±30	0.35°	9-12	41
Ground and annealed for 1 h at 850°C	500	0.36°	16	37

全히 安定化시키므로서 抑制할 수 있으나 部分의으로 安定化시킨 多相系로 함으로써 機械的 性質이 再次改善된다.

또한 部分의으로 安定化시킨 지르코니아中에서도 특히 準安定正方晶系相을 立方晶系相中에 分散시킨 多相系지르코니아가 매우 높은 強度를 갖는다는 것이 發見되었다.

單斜晶系와 正方晶系間의 相轉移는 마르텐사이트形으로서 正方晶系相을 急冷法으로 室溫에서 中止시키는 것은 不可能하나 準安定正方晶系相은 粒子直徑이 100 nm정도 이하이면 室溫에서도 存在하게 된다.

이외한 原理에 의하여 調製한 CaO의 部分安定化지르코니아는 450 MPa의 屈曲破壊強度를 갖는데 이것은 酸化物 세라믹中에서 가장 높은 強度를 屬한다.

이와같은 지르코니아를 主體로 한 合金系는 3種類의 變態, 마르텐사이트形 轉移 및 準安定相 등의 存在로서 鐵을 主體로 한 系와 많은 類似性을 갖고 있다.

그리고 鐵系에 있어서 매우 相異한 性質을 갖는 廣範圍한 材料를 製作할 수 있다면 高强度를 갖는 지르코니아도 지르코니아系 세라믹에 있어서 開發初期의 成果에 不過하다고 思料되나 開發可能性에서 考慮나면 部分安定化지르코니아는 鋼과 비슷한 세라믹에도 存在한다고 判斷된다. (Nature 258, 5537, 1979)

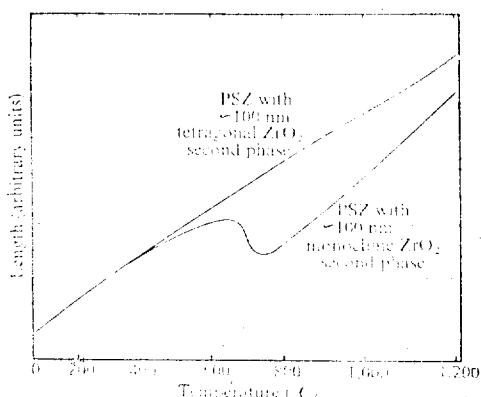


그림 4. 膨脹計로서 追蹤한 部分의 安定化形 지르코니아

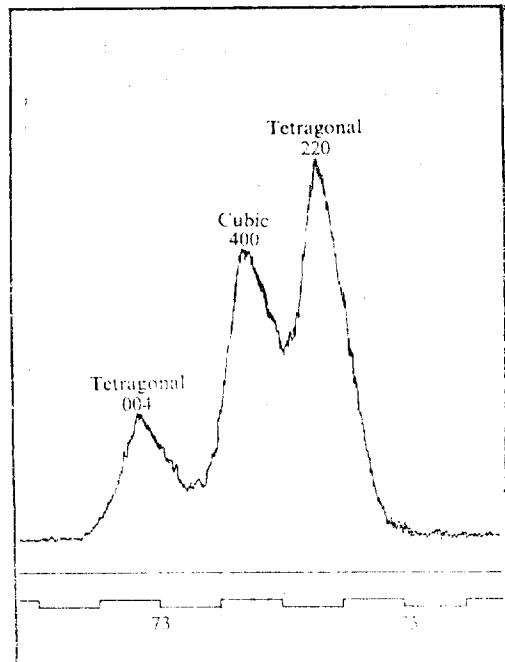


그림 5. X線回折計의 追跡

### ■ 2000°F까지 使用할 수 있는 耐熱合金

美國 Cabot社에서는 Haynes Development合金 556을 開發했다. 본 合金은 酸化에 強하며 2000°F(1366k)까지의 溫度에서도 그리고 應力を 印加하였을 때도 疲勞에 대하여 强韌함을 나타냈다.

合金의 組成은 Ni20, CO20, Cr22, MO3, W2.5, MN1.5, Nb+Ta1.0, Ta0.9, Si0.4, Al0.3, N0.2, C0.1, Nb0.1, Zr0.02 및 殘部는 Fe로 되어 있다. 또한 La와 Ta를 含有하고 있으므로 酸化에 強하여 2000°F에 100時間 露出하여도 材料損失은 0.0127mm를 不過하다.

그리고 N와 C의 含有量은 嚴格히 制御하므로 疲勞

表 2. Developmental Alloy 556의 機械的 特性

Form		Temp, F (K)	Ult ten str, 1000psi (MPa)	Yld str, 0.2%, 1000psi (MPa)	Elong in 2 in., %
Sheet,	Room	118,400 (816)	58,100 (400)	58	
0.180 in. (4.57mm)	1000 (811)	94,300 (650)	34,600 (238)	69	
	1600 (1144)	48,600 (335)	29,800 (205)	50	
	2000 (1366)	11,900 (82)	7,300 (50)	61	
Sheet,	Room	119,000 (820)	57,900 (399)	53	
0.090 in. (2.28mm)	1000 (811)	97,300 (671)	35,400 (244)	63	
	1600 (1144)	43,300 (298)	28,300 (195)	49	
	2000 (1366)	11,200 (77)	7,000 (48)	43	
Sheet	Room	119,000 (820)	56,500 (389)	52	
0.050 in. (1.27mm)	1000 (811)	97,000 (669)	35,100 (242)	58	
	1600 (1144)	45,000 (31)	27,800 (191)	45	
	2000 (1366)	14,100 (97)	7,200 (49)	34	
Sheet	Room	116,000 (800)	51,100 (352)	55	
0.032 in. (0.81mm)	1000 (811)	94,700 (653)	32,400 (223)	63	
	1600 (1144)	42,000 (289)	26,900 (185)	40	
	2000 (1366)	16,800 (116)	8,500 (59)	39	
Sheet,	Room	121,600 (838)	58,900 (406)	51	
0.019 in. (0.48mm)	1000 (81)	96,600 (666)	38,900 (268)	54	
	1600 (1144)	37,600 (259)	22,700 (156)	33	
	2000 (1366)	14,500 (100)	7,400 (51)	34	

aMaterial heated to 2150F(1450 K) and rapid cooled

表 3. Developmental Alloy 556의 組成

Element	%
Nickel	20.00
Cobalt	20.00
Chromium	22.00
Molybdenum	3.0
Tungsten	2.5
Manganese	1.5
Columbium & tantalum	1.0
Tantalum	0.9
Silicon	0.4
Aluminum	0.3
Nitrogen	0.20
Carbon	0.10
Columbium	0.1
Zirconium	0.02
Iron	bal

表 4. Ni—Cr—E合金의 特性

Density, Ib/cu in. (kg/cu m)	0.291 (807C)
Melting point, F (K)	1950(1338)
Coef of ther exp, $10^{-6}$ in./in./F (m/m/K)	
700-200F (294-366K)	7.1(12.78)
70-600F (294-588K)	7.7(13.86)
70-1000F (294-811K)	8.1(14.58)
70-1400F (294-1033K)	8.7(15.66)
Ten str, 1000psi (MPa)	77(531)
Ult comp str, avg, 1000psi (MPa)	275 (1896)
Elong, %	1
Charpy V-notch str, ft-lb(J)	1 (1.356)
Hardness, Rockwell, Rc	42-52
Modulus of elast, $10^6$ psi ( $10^5$ MPa)	21.3 1.47

이 強하며 热間疲勞에 의한 龟裂이 發生하지 않는다.  
 本 合金의 機械的 性質은 AMS5532—E와 AMS5794—A의 規定에 對應되며 熔接과 加工의 問題가 없고 從來의 方法으로서 切削, 錫造 및 冷間成形을 行할 수 있다. 標準熱處理는 2150F에서 急冷 또는 水冷으로 한다. <Material Engineering 86, 6, 1980>

## ■ 低温化學蒸看法에 의한 集積回路用 글라스의 安定化膜

美國 RCA研究所의 Werner Kern氏는 化學蒸着(CVD)法을 利用해서 金屬化集積回路의  $\text{SiO}_2$  글라스被覆이나 磷硅酸鹽安定化膜을 製造하는 系를 說明하였다.

CVD法은 氣體 또는 蒸氣를 化學的으로 反應시키고 基板表面上에 固體反應物을 形成시키는 것이다. 最近 集積回路의 大部分은 알루미늄으로 金屬化되어 있으며 表面의 安定化글라스의 工程은 Al-Si共融溫度인  $577^{\circ}\text{C}$  以下에서 行할 必要가 있으나 CVD法은 誘電膜을  $300\sim 500^{\circ}\text{C}$ 의 低溫에서 蒸着시키므로 集積回路의 表面글라스安定化에 適合하다.

當初 安定化글라스로서 글라스狀  $\text{SiO}_2$ 가 CVD法으로 製作되었으나 有効한 保護膜으로 하기 위하여 알루미늄 金屬化와는 相反되는  $\text{SiO}_2$ 厚膜이 必要하므로 이結果 酸化膜에 龜裂이 發生되어 素子의 信賴性이 損傷되는 것이다. 現在에는 이에 代身으로 歪曲이 적은 2元 硅酸鹽글라스, 특히 磷硅酸鹽글라스(PSG)가 使用되며 PSG는 또한 알카리이온을 ケ터하는 性質이 있어 MOS集積回路에는 特히 有効하다.

CVD法에서 磷은 포스핀과 酸素의 反應으로서 五酸

化磷의 形態로서 酸化膜에 混合되어 PSG를 形成한다.

그리고 蒸着膜의 特性을 左右하는 CVD의 파라미터는 蒸着基板溫度( $325\sim 450^{\circ}\text{C}$ ), 酸素-水素化合物( $\text{SiH}_4$ ,  $\text{PH}_3$ )比, 水素化物流速, 實한-포스핀(水素化磷)比, 稀釋用 氮素流速, 反應室의 形狀이나 가스入出力孔配置, 反應室 또는 가스分配器의 壁溫, CVD系의 清浮이나 가스純度, 基板表面의 性質이나 清浮 및 基板表面形狀 등이 있으나 PSG成分과 膜質을 決定하는 重要的 要素는 前者の 4個이다.

例를 들면 PSG膜의 固有歪曲은 실란에 대해서 포스핀量을 增加시키든가 蒸着溫度를 上昇시키므로서 크게 減少시킬 수 있으나 磷含有量은 포스핀比의 增加와 더불어 크게 增加하고 蒸着溫度의 上昇과 더불어 크게 減少한다.

蒸着速度는 포스핀比를 어느 欲以上으로 增加시키면 크게 增加하고 酸素比가 適當한 範圍에서는 一定하게維持할 수 있다.

PSG와  $\text{SiO}_2$ 膜의 組合으로도 CVD法을 容易하게 行할 수 있어 單一膜과는 다른 利點을 얻을 수 있다. 例를 들면 두께  $0.6\sim 1.5\mu\text{m}$ 의 主 PSG膜上에  $\text{SiO}_2$ 薄膜( $1000\text{\AA}$ )을 CVD法으로 蒸着시키므로서 포트레지스트의 粘着性이 良好하게 되며 工業的으로 使用되는 PSG膜中의 磷成分은 普通  $2\sim 5\text{wt\%}$ 가 된다.

CVD反應器의 形은 가스流의 狀態와 動作原理로서 다음과 같이 分類된다.

表 5. IC受動態化被覆層의 機能的仕様

1. Mechanical and chemical protection for metallization interconnects
2. Diffusion barrier or gettering agent for ionic contaminants and other external impurities
3. Good adherence to metallization and primary passivating layers
4. Low stress from all causes.
5. Good chemical and physical stability
6. Low defect density
7. Inertness toward metallization and other structural device components
8. High dielectric strength and electrical resistance
9. Low dissipation factor
10. Low mobile or trapped charge density
11. Isolation of electrical charge effects external to semiconductor
12. Sufficiently matching thermal expansion with device component materials
13. Reduce or maintain semiconductor surface state density
14. Moderately high dielectric constant to contain junction fringing field
15. Ease of preparation and subsequent processing
16. Ease of formability into patterns by photolithography and etching
17. Compatibility with plastic encapsulating materials

表 6. IC글라스 受動態化의 長點

1. Gettering or immobilizing of harmful alkali ions (in the case of PSG ions)
2. Decreasing instabilities due to surface ionic drifts or horizontal surface-ion migration
3. Protection against metal corrosion
4. Suppression of electromigration susceptibility
5. Suppression of defect formation in aluminum metallization
6. Reducing penetration of moisture, gases, and chemical species from the outside, including components from the plastic encapsulating material forming the package
7. Quenching of fast states to lower leakage currents
8. Improved protection against high-energy electromagnetic radiation
9. Mechanical scratch protection during wafer and dice processing
10. Prevention of shorts from loose conducting particles in hermetic packages
11. Added reliability safety-margin for hermetic ICs developing leaks
12. Compatibility with many types of thin-film resistors used on ICs
13. Other benefits including general increase in device reliability and yield due to decreased failure-rate and susceptibility to electrical instabilities

表 7. 受動態化被覆層의 試作을 위한 CVD技術의 長短點

## \* 長 点

1. Low deposition temperature
2. High chemical purity of deposited layers
3. Wide choice of compositions
4. Ease of preparing a variety of layered structures
5. Desirable physical and chemical film properties
6. Ease of thickness control
7. Good uniformity of film thickness and composition
8. Good adherence to oxides and aluminum
9. High-resolution patterns can be readily formed in layers by photolithography
10. Economical and practicable on a production scale
11. Process can be automated

## \* 短 点

1. Particulate impurities from the reaction are formed and must be minimized
2. Toxicity of reactants requires safety measures
3. Accurate control of gas flows and deposition temperatures are needed

첫째, 水平管變流反應器

둘째, 回轉垂直 배치形 反應器

세자, 廣面積의 溝孔形 分配器板을 通해서 미리 混合시킨 가스流를 供給하는 連續反應器

네째, 薄層流의 노즐로부터 基板에 垂直인 窒素希釋酸素와 氮素化合物가스流를 別度로 供給하는 連續反應器 등이다.

回轉垂直反應器는 基板웨이퍼를 抵抗加熱器上の 回

轉板에 設置한 것으로서 回轉速度는 67pm/min이며 RCA研究所에서 研究用으로 試作한 것이다.

이것은 热과 氣體運動의 平均化效果에 의하여 最高의 均質蒸着膜을 얻을 수 있다. 例를 들면 窒素稀釋 가스流를 正確히 平衡으로 維持한다면 5cm徑의 웨이퍼를 5枚에 同時に 被覆시켜서  $\pm 2\%$  以內의 均一한 厚膜을 얻을 수 있다.

또한 蒸着速度도 크게 變化하여 最高 1μm/min까지

表 8. PSG(phosphosilicate glass)膜을 위한重要한  
CVD 파라미터의 效果

DIRECTION OF ARROWS INDICATES RELATIVE INCREASE OR DECREASE  
↗ STRONG, ↘ SLIGHT, —— NONE

CVD PARAMETERS	EFFECTS OF CHANGES		
	DEPOSITION RATE	PHOSPHORUS CONTENT	ELIMINATED GASES
HYDROGEN FLOW RATE $\frac{\text{SiH}_4 + \text{PH}_3}{\text{Time}}$	↗	—	↗
HYDROGEN RATIO $\frac{\text{PH}_3}{\text{SiH}_4}$	↘	↗	↘
OXYGEN RATIO $\frac{\text{O}_2}{\text{SiH}_4 + \text{PH}_3}$	↗	↗	↗
DEPOSITION TEMPERATURE $\frac{^{\circ}\text{C}}{\text{Time}}$	↖	↘	↘
DEUTERIUM GAS FLOW RATE $\frac{\text{D}_2}{\text{Time}}$	↗	—	—

B: HIGH, D: LOW OXYGEN RATIO

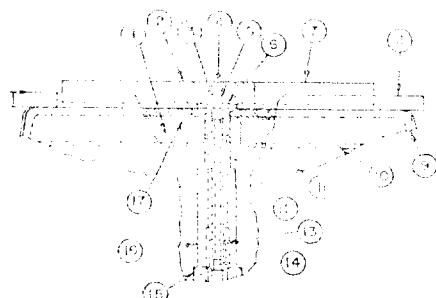


그림 6. 回轉形 CVD反應器의 構造圖

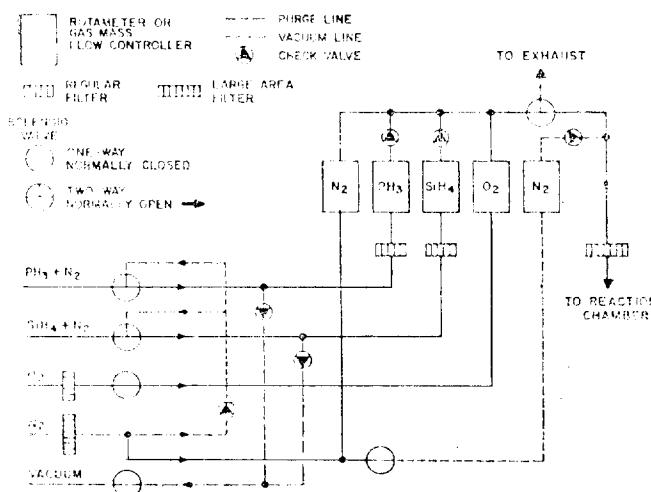


그림 7.  $\text{SiO}_2$ 의 CVD와 PSG膜을 위한自動化gas flow 및 测定시스템

可能한데 이러한 形態의 反應器는 가스成分의 變化에 由로 傾斜形 界面를 갖는 PSG와  $\text{SiO}_2$ 의 2層膜을 製作하는데는 매우 適切하다.

한편 連續反應器의 形은 大量生產에 適合하여 基板

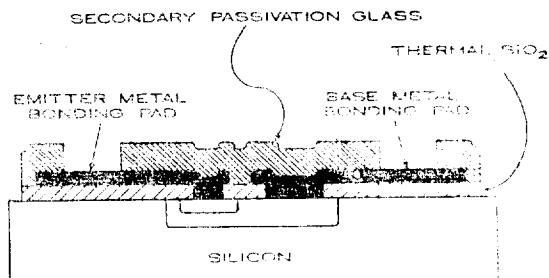


그림 5. CVD被覆에 의한 代表的인 雙極 IC의 斷面積

1. Heater assembly with cut out clearance hole for shaft.
2. Aluminum alloy rotating disc (1.5cm × 21cm)
3. Centering insert of ceramic support pedestal.
4. Centering recess on both sides of disc.
5. Bushing.
6. Ceramic support pedestal and sleeve drive.
7. Surface of rotating disc for substrates.
8. Transite reaction chamber support plate.
9. Pyroceram hotplate top.
10. Backing plate.
11. Output for heating element.
12. Steel tubing centering shaft.
13. Boston sleeve coupling (#GR4)
14. Hexagonal socket heat cap screw.
15. Thrust bearing (Aetna F-1)
16. Stainless steel sleeve drive to motor shaft.
17. Mica insulation with cut out clearance hole for shaft.

웨이퍼는 一定한 速度로서 反應器中을 通過한다. 溝孔附着形 가스分配器板은 缺陷이 없는 透明글라스膜을 만들기 위하여 異種成分으로 된 氣相核形成을 容易하게 行하는데 使用된다.

그늘形의 受應器는 膜의 蒸着率이 크나 膜中의 不純物濃度는 매우 낮으며 6.3cm의 移動速度로서  $\pm 5\%$ 의 均一한 厚膜을 얻을 수 있다.

(Solid State Technology 1980)

### 英國郵便公社에 의한 高速警報서비스

英國郵便公社(BPO)는 Alarms-by-carrier (a.b.c)라고 부르는 警報서비스 시스템

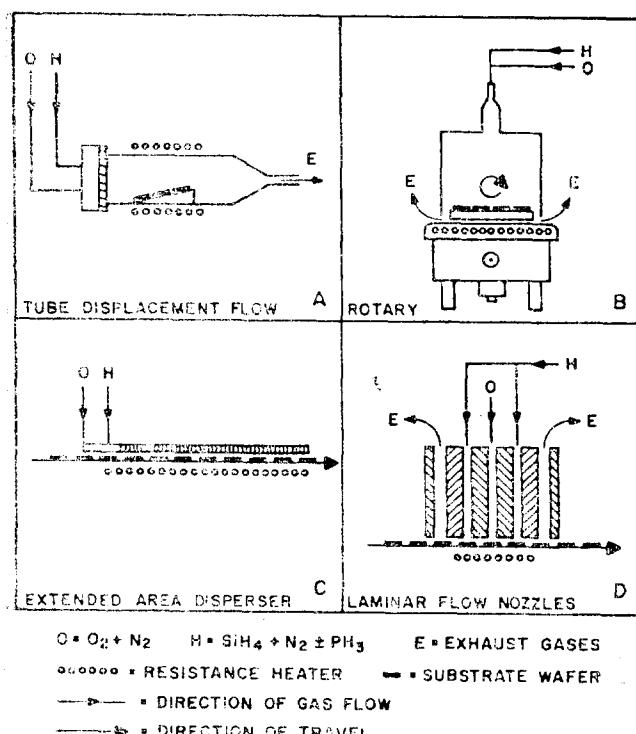


그림 8. 受動態化被覆層을 形成하기 위한 CVD 反應器

을 開發했는지 이것을 East Anglia地方의 Ipswich와 Norwich에 設置했다.

電話加入者線에 接續된 警報用 버튼을 누르면 警察과 消防署의 緊急서버스側御室의 텔리타이프라이터에 求助를 알리는 情報가 出力되어 나온다. 한편 이와 同時に 警報음이 울려 램프가 點滅된다.

警報信號는 警報버튼을 누른 加入者가 電話中에 있어도 通話에 妨害를 주지 않고同一加入者線上에서 傳達된다. 이 때문에 加入者室內裝置는 壁掛形의 플라스틱箱子에 병은 搬送波送信裝置로 되어 있다. 그리고 本裝置는 10V, 225mAh의 니켈-카드뮴 電池로서 動作하여 電池의 充電은 加入者線을 通해서 行하여진다. 서비스料金은 1回間 2파운드로서 警報의 種類를 增加시킬 때에는 個別로 加入者線을 引込시켜야하므로 高價格가 되어 한개의 alarms-by-carrier網으로 13,000以上의 加入者를 取扱할 수 있다.

(Electrical Review 205.79)